



## Allgemeine Hinweise



- Schreiben Sie nur mit Kugelschreiber oder Füllfeder. Verwenden Sie nur einen nicht-programmierbaren Taschenrechner.
- Das Aufgabenheft umfasst 63 Seiten, die Allgemeinen Hinweise nicht mitgerechnet.
- Die Prüfung hat **9 Aufgaben**.
- Sie haben **5 Stunden** zur Lösung der Aufgaben.
- Beginnen Sie erst beim **START**-Signal.
- Alle Ergebnisse müssen mit Kugelschreiber/Füllfeder in die vorgesehenen Kästchen auf den **Antwortblättern** geschrieben werden. Verwenden Sie die Rückseiten der Angabeblätter als Konzeptpapier. Bedenken Sie, dass Antworten außerhalb der Kästchen nicht gewertet werden.
- Schreiben Sie, wo es nötig ist, relevante Berechnungen in die vorgesehenen Kästchen. Volle Punktezahl erhalten Sie auch für korrekte Resultate nur, wenn Sie Ihre Berechnungen zeigen.
- Die Aufsicht wird **30 Minuten** vor dem STOP-Signal einen entsprechenden Hinweis geben.
- Sie müssen Ihre Arbeit beim **STOP**-Signal beenden, falls Sie das nicht tun, wird Ihre Arbeit nicht gewertet.
- Die offizielle Englische Version kann lediglich zur Klarstellung angefordert werden.
- Sie dürfen den Arbeitsplatz nicht ohne Erlaubnis verlassen. Wenn Sie Hilfe brauchen (Taschenrechner kaputt, Klo-Bedarf...), geben Sie ein Handzeichen und warten Sie bis die Aufsicht bei Ihnen ist.

Gutes Gelingen!



Die Aufgaben und ihre Punktwertung

| Aufgabe Nr. | Titel   | Max. Punkte | % der Gesamtpunkte |
|-------------|---|-------------|--------------------|
| 1           | Zwei Schönheiten der Türkei: Van Katze und Ankara Katze | 24          | 8                  |
| 2           | Die Geschichte eines reaktiven Intermediats             | 77          | 10                 |
| 3           | (±)-Coerulescin   | 51          | 8                  |
| 4           | Symmetrie zählt!  | 66          | 10                 |
| 5           | Konya, Karotten und $\beta$ -Carotin                    | 100         | 14                 |
| 6           | Thermodynamik auf einer interstellaren Reise            | 80          | 12                 |
| 7           | Phthalocyanine  | 85          | 12                 |
| 8           | Borverbindungen und Wasserstoffspeicherung              | 58          | 14                 |
| 9           | Quantitative Bestimmung von Schwermetallionen           | 100         | 12                 |
|             | <b>Gesamt</b>   |             | <b>100</b>         |

# Theory IChO 2020



# GO-3

German (Ö) (Austria)

## Autoren

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*

## Editor

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



## Physikalische Konstanten und Formeln

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| Avogadro-Konstante                 | $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  |
| Boltzmann-Konstante                | $k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  |
| Universelle Gaskonstante           | $R = 8,3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm LK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ |
| Lichtgeschwindigkeit               | $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$  |
| Plancksches Wirkungsquantum        | $h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$   |
| Faradaykonstante                   | $F = 9,6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$   |
| Elektronenmasse                    | $m_e = 9,1093 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$   |
| Standarddruck                      | $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  |
| Atmosphärendruck                   | $p_{\text{atm}} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$       |
| Nullpunkt der Celsiuskala          | 273,15 K   |
| 1 Picometer (pm)                   | $10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$                                     |
| 1 Nanometer (nm)                   | $10^{-9} \text{ m}$  |
|                                    | $1 \text{ eV} = 1,6021 \times 10^{-19} \text{ J}$  |
|                                    | $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$  |
|                                    | $1 \text{ amu} = 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$  |
| Elektrische Ladung eines Elektrons | $1,6021 \times 10^{-19} \text{ C}$   |
| Idealgasgleichung                  | $pV = nRT$   |



## Physikalische Konstanten und Formeln

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| Enthalpie                          | $H = U + pV$  |
| Gibbs-Energie                      | $G = H - TS$  |
|                                    | $\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$  |
|                                    | $\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$                                      |
| Entropieänderung                   | $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}, \dots q_{rev}$ Wärme beim reversiblen Prozesses  |
| Entropieänderung                   | $\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ ... für isotherme Expansion eines id. Gases |
| Nernst-Gleichung                   | $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$                            |
| Energie eines Photons              | $E = \frac{hc}{\lambda}$  |
| Integrale Geschwindigkeitsgesetze  |   |
| Nullte Ordnung                     | $[A] = [A]_0 - kt$  |
| Erste Ordnung                      | $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$  |
| Zweite Ordnung                     | $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$  |
| Arrhenius-Gleichung                | $k = Ae^{-E_a/RT}$  |
| Gleichung für eine Kalibriergerade | $y = mx + n$  |
| Lambert-Beer-Gesetz                | $A = \epsilon lc$   |



## Periodensystem der Elemente

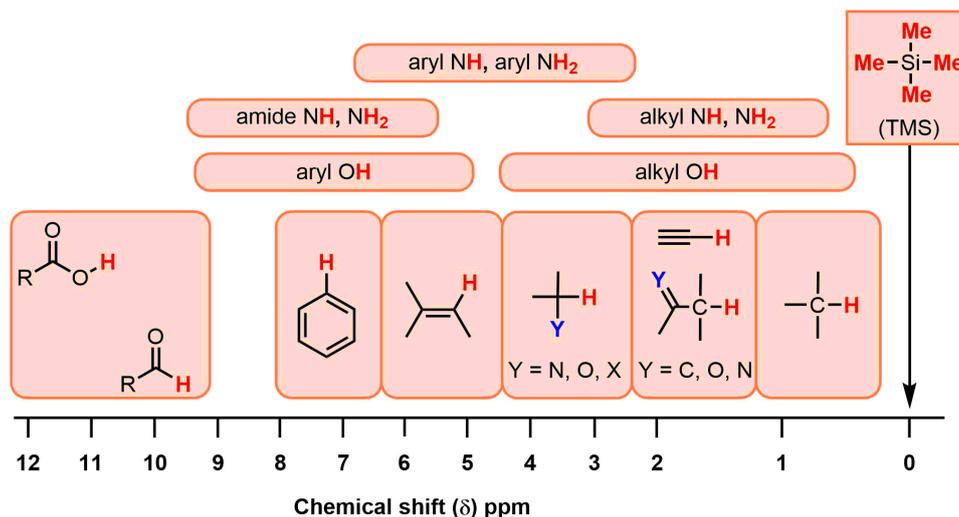
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |        |                 |                 |                 |                 |                 |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|---------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|------------------|
| 1                 |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 18     |                 |                 |                 |                 |                 |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |
| 1<br>H<br>1.008   | 2                 |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 13     |                 |                 |                 |                 |                 |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 14            |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 15 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 16 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 17 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 2<br>He<br>4.003 |
| atomic number     |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | Symbol |                 |                 |                 |                 |                 |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | atomic weight |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |
| 3<br>Li<br>6.94   | 4<br>Be<br>9.01   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |        | 5<br>B<br>10.81 | 6<br>C<br>12.01 | 7<br>N<br>14.01 | 8<br>O<br>16.00 | 9<br>F<br>19.00 | 10<br>Ne<br>20.18 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |
| 11<br>Na<br>22.99 | 12<br>Mg<br>24.31 | 3                 | 4                 | 5                 | 6                 | 7                 | 8                 | 9                 | 10                | 11                | 12                | 13<br>Al<br>26.98 | 14<br>Si<br>28.09 | 15<br>P<br>30.97  | 16<br>S<br>32.06  | 17<br>Cl<br>35.45 | 18<br>Ar<br>39.95 |        |                 |                 |                 |                 |                 |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |
| 19<br>K<br>39.10  | 20<br>Ca<br>40.08 | 21<br>Sc<br>44.96 | 22<br>Ti<br>47.87 | 23<br>V<br>50.94  | 24<br>Cr<br>52.00 | 25<br>Mn<br>54.94 | 26<br>Fe<br>55.85 | 27<br>Co<br>58.93 | 28<br>Ni<br>58.69 | 29<br>Cu<br>63.55 | 30<br>Zn<br>65.38 | 31<br>Ga<br>69.72 | 32<br>Ge<br>72.63 | 33<br>As<br>74.92 | 34<br>Se<br>78.97 | 35<br>Br<br>79.90 | 36<br>Kr<br>83.80 |        |                 |                 |                 |                 |                 |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |
| 37<br>Rb<br>85.47 | 38<br>Sr<br>87.62 | 39<br>Y<br>88.91  | 40<br>Zr<br>91.22 | 41<br>Nb<br>92.91 | 42<br>Mo<br>95.95 | 43<br>Tc<br>-     | 44<br>Ru<br>101.1 | 45<br>Rh<br>102.9 | 46<br>Pd<br>106.4 | 47<br>Ag<br>107.9 | 48<br>Cd<br>112.4 | 49<br>In<br>114.8 | 50<br>Sn<br>118.7 | 51<br>Sb<br>121.8 | 52<br>Te<br>127.6 | 53<br>I<br>126.9  | 54<br>Xe<br>131.3 |        |                 |                 |                 |                 |                 |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |
| 55<br>Cs<br>132.9 | 56<br>Ba<br>137.3 | 57-71             | 72<br>Hf<br>178.5 | 73<br>Ta<br>180.9 | 74<br>W<br>183.8  | 75<br>Re<br>186.2 | 76<br>Os<br>190.2 | 77<br>Ir<br>192.2 | 78<br>Pt<br>195.1 | 79<br>Au<br>197.0 | 80<br>Hg<br>200.6 | 81<br>Tl<br>204.4 | 82<br>Pb<br>207.2 | 83<br>Bi<br>209.0 | 84<br>Po<br>-     | 85<br>At<br>-     | 86<br>Rn<br>-     |        |                 |                 |                 |                 |                 |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |
| 87<br>Fr<br>-     | 88<br>Ra<br>-     | 89-103            | 104<br>Rf<br>-    | 105<br>Db<br>-    | 106<br>Sg<br>-    | 107<br>Bh<br>-    | 108<br>Hs<br>-    | 109<br>Mt<br>-    | 110<br>Ds<br>-    | 111<br>Rg<br>-    | 112<br>Cn<br>-    | 113<br>Nh<br>-    | 114<br>Fl<br>-    | 115<br>Mc<br>-    | 116<br>Lv<br>-    | 117<br>Ts<br>-    | 118<br>Og<br>-    |        |                 |                 |                 |                 |                 |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |

|                   |                   |                   |                   |               |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 57<br>La<br>138.9 | 58<br>Ce<br>140.1 | 59<br>Pr<br>140.9 | 60<br>Nd<br>144.2 | 61<br>Pm<br>- | 62<br>Sm<br>150.4 | 63<br>Eu<br>152.0 | 64<br>Gd<br>157.3 | 65<br>Tb<br>158.9 | 66<br>Dy<br>162.5 | 67<br>Ho<br>164.9 | 68<br>Er<br>167.3 | 69<br>Tm<br>168.9 | 70<br>Yb<br>173.0 | 71<br>Lu<br>175.0 |
| 89<br>Ac<br>-     | 90<br>Th<br>232.0 | 91<br>Pa<br>231.0 | 92<br>U<br>238.0  | 93<br>Np<br>- | 94<br>Pu<br>-     | 95<br>Am<br>-     | 96<br>Cm<br>-     | 97<br>Bk<br>-     | 98<br>Cf<br>-     | 99<br>Es<br>-     | 100<br>Fm<br>-    | 101<br>Md<br>-    | 102<br>No<br>-    | 103<br>Lr<br>-    |

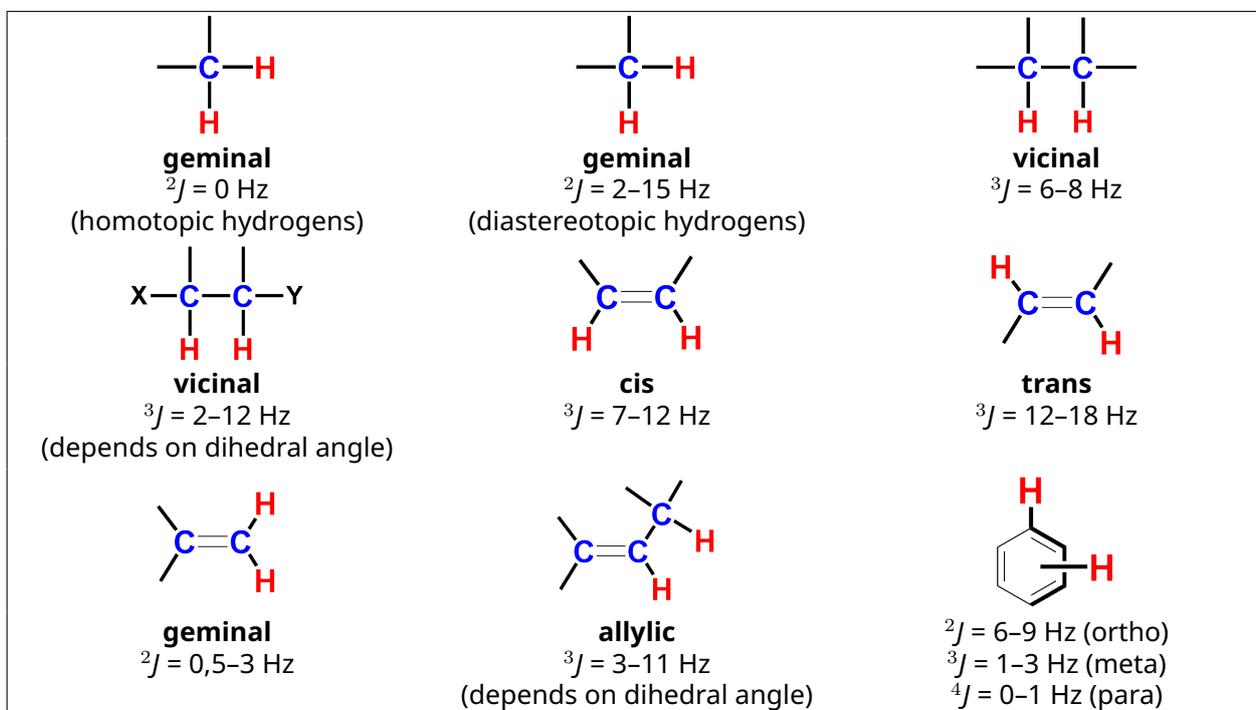


Copyright © 2018 International Union of Pure and Applied Chemistry

Reproduced by permission of the International Union of Pure and Applied Chemistry

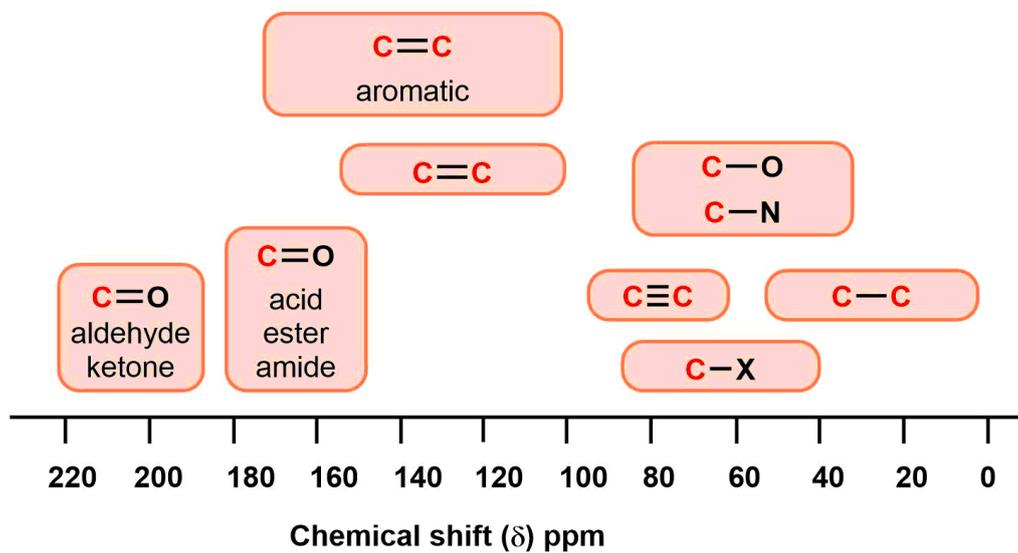
<sup>1</sup>H-NMR Verschiebungen

## Typische Kopplungskonstanten





## <sup>13</sup>C-NMR Verschiebungen





## Tabelle mit IR - Absorptionsfrequenzen

| Funktionelle Gruppe    | Schwingungsmodus                         | Bereich der Absorptionsfrequenz (cm <sup>-1</sup> ) | Intensität                                    |
|------------------------|--|---|---|
| <b>Alkohol</b>         |  |   |   |
| O-H                    | (Streckschwingung, wasserstoffverbrückt) | 3600–3200   | stark, verbreitert                            |
|                        | (Streckschwingung, frei)                 | 3700–3500   | stark, schmal                                 |
| C-O                    | (Streckschwingung)                       | 1150–1050   | stark   |
| <b>Alkan</b>           |  |   |   |
| C-H                    | (Streckschwingung)                       | 3000–2850   | stark   |
|                        | (Beugeschwingung)                        | 1480–1350   | variabel                                      |
| <b>Alken</b>           |  |   |   |
| =C-H                   | (Streckschwingung)                       | 3100–3010   | mittel  |
|                        | (Beugeschwingung)                        | 1000–675  | stark   |
| C=C                    | (Streckschwingung)                       | 1680–1620   | variabel                                      |
| <b>Alkylhalogenide</b> |  |   |   |
| C-F                    | (Streckschwingung)                       | 1400–1000   | stark   |
| C-Cl                   | (Streckschwingung)                       | 800–600   | stark   |
| C-Br                   | (Streckschwingung)                       | 600–500   | stark   |
| C-I                    | (Streckschwingung)                       | 500   | stark   |
| <b>Alkin</b>           |  |   |   |
| C-H                    | (Streckschwingung)                       | 3300  | stark, schmall                                |
| C≡C                    | (Streckschwingung)                       | 2260–2100   | variabel, IR-inaktiv in symmetrischen Alkinen |



## Tabelle mit IR - Absorptionsfrequenzen

|                       |                    |                       |   |
|-----------------------|--------------------|-----------------------|---|
| <b>Amin</b>           |                    |                       |   |
| N-H                   | (Streckschwingung) | 3500-3300             | mittel (primäre Amine zeigen zwei Banden; sekundäre Amine haben eine Bande, oft sehr schwach) |
| C-N                   | (Streckschwingung) | 1360-1080             | mittel-schwach  |
| N-H                   | (Beugeschwingung)  | 1600                  | mittel  |
| <b>Aromat</b>         |                    |                       |   |
| C-H                   | (Streckschwingung) | 3100-3000             | mittel  |
| C=C                   | (Streckschwingung) | 1600-1400             | mittel-schwach, mehrere Banden  |
| <b>Carbonylgruppe</b> |                    |                       |   |
| C=O                   | (Streckschwingung) | 1820-1670             | stark   |
| <b>Säuregruppe</b>    |                    |                       |   |
| C=O                   | (Streckschwingung) | 1725-1700             | stark   |
| O-H                   | (Streckschwingung) | 3300-2500             | stark, stark verbreitert  |
| C-O                   | (Streckschwingung) | 1320-1210             | stark   |
| <b>Aldehyd</b>        |                    |                       |   |
| C=O                   | (Streckschwingung) | 1740-1720             | stark   |
| C-H                   | (Streckschwingung) | 2850-2820 & 2750-2720 | mittel, zwei Banden   |
| <b>Amid</b>           |                    |                       |   |
| C=O                   | (Streckschwingung) | 1690-1640             | stark   |
| N-H                   | (Streckschwingung) | 3500-3100             | nicht-substituierte Amide haben zwei Banden   |
|                       | (Beugeschwingung)  | 1640-1550             |   |



## Tabelle mit IR - Absorptionsfrequenzen

|  |                    |                       |                          |
|--|--------------------|-----------------------|--------------------------|
| <b>Anhydrid</b>  |                    |                       |                          |
| C=O  | (Streckschwingung) | 1830-1800 & 1775-1740 | zwei Banden              |
| <b>Ester</b>   |                    |                       |                          |
| C=O  | (Streckschwingung) | 1750-1735             |                          |
| C-O  | (Streckschwingung) | 1300-1000             | zwei oder mehrere Banden |
| <b>Keton</b>   |                    |                       |                          |
| acyclic  | (Streckschwingung) | 1725-1705             | stark                    |
| cyclic   | (Streckschwingung) | 3-gliedrig - 1850     | stark                    |
|  | (Streckschwingung) | 4-gliedrig- 1780      | stark                    |
|  | (Streckschwingung) | 5-gliedrig- 1745      | stark                    |
|  | (Streckschwingung) | 6-gliedrig- 1715      | stark                    |
|  | (Streckschwingung) | 7-gliedrig- 1705      | stark                    |
| $\alpha, \beta$ -ungesättigt   | (Streckschwingung) | 1685-1665             | stark                    |
| Konjugation verschiebt Absorptionsfrequenzen zu niedrigeren Wellenzahlen |                    |                       |                          |
| Arylketone   | (Streckschwingung) | 1700-1680             | stark                    |
| <b>Ether</b>   |                    |                       |                          |
| C-O  | (Streckschwingung) | 1300-1000 (1150-1070) | stark                    |
| <b>Nitril</b>  |                    |                       |                          |
| C $\equiv$ N   | (Streckschwingung) | 2260-2210             | mittel                   |
| <b>Nitrogruppe</b>   |                    |                       |                          |
| N-O  | (Streckschwingung) | 1560-1515 & 1385-1345 | stark, zwei Banden       |



## Zwei Schönheiten der Türkei: Van Katze und Ankara Katze



Die schönste Katze, die Van-Katze ist eine reinrassige Katze, die nur im Vansee-Becken lebt. Eine andere endemische Katzenrasse ist die Ankara-Katze. Sie werden als Angorakatzen bezeichnet. Ihr wichtigstes Merkmal sind die zwei verschiedenen Augenfarben.

Van cat



Ankara cat



*Nepeta cataria* (catnip)

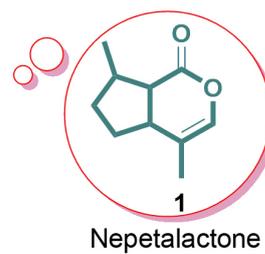


Genau wie Menschen können auch Katzen manchmal gestresst und wütend sein. So wie Menschen durch Melatonin glücklich gemacht werden können, kann der Stress von Katzen reduziert werden und ein Naturprodukt kann bei ihnen Glücksgefühle bewirken. Nepetalacton ist eine organische Verbindung, die aus der Katzenminze (*Nepeta cataria*) isoliert wurde und als Katzenlockstoff wirkt. Nepetalacton ist ein bicyclisches Monoterpen mit zehn Kohlenstoffatomen, das von Isopren mit zwei kondensierten Ringen abgeleitet ist: einem Cyclopentan und einem Lacton.

Cat eating catnip in the garden

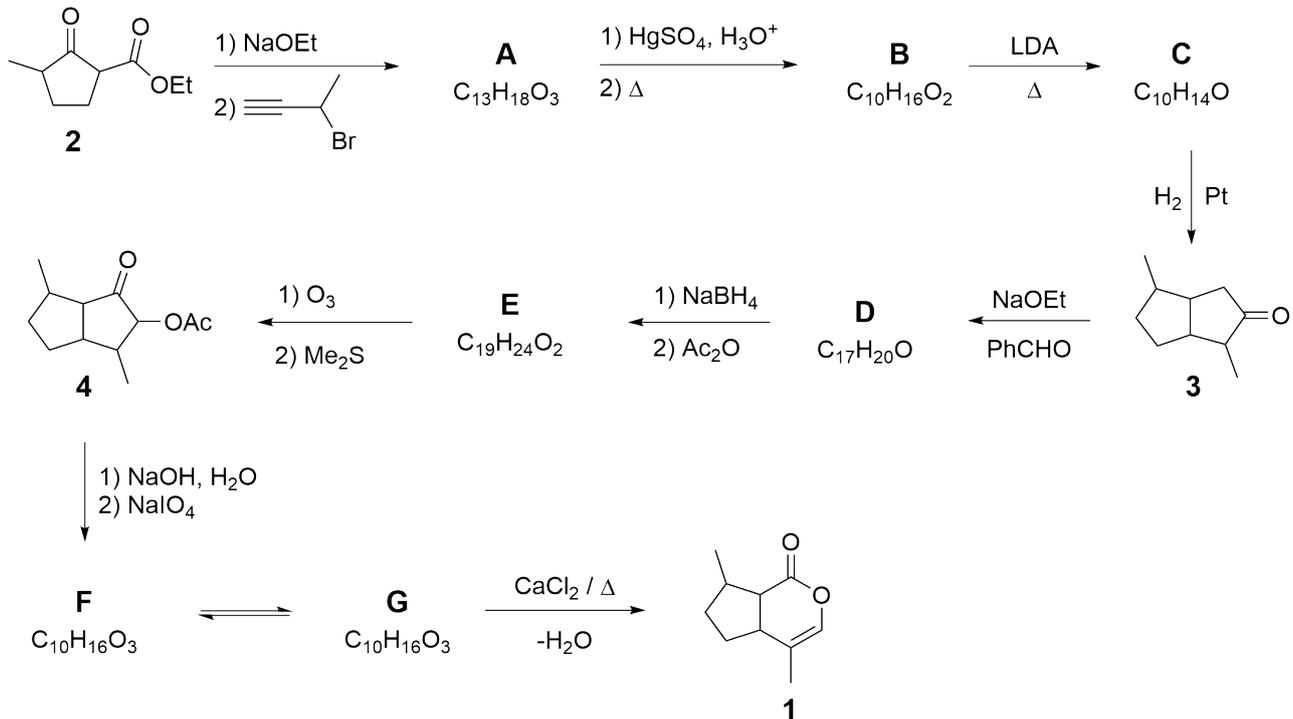


Cat's dream





## Totalsynthese von Nepetalacton:



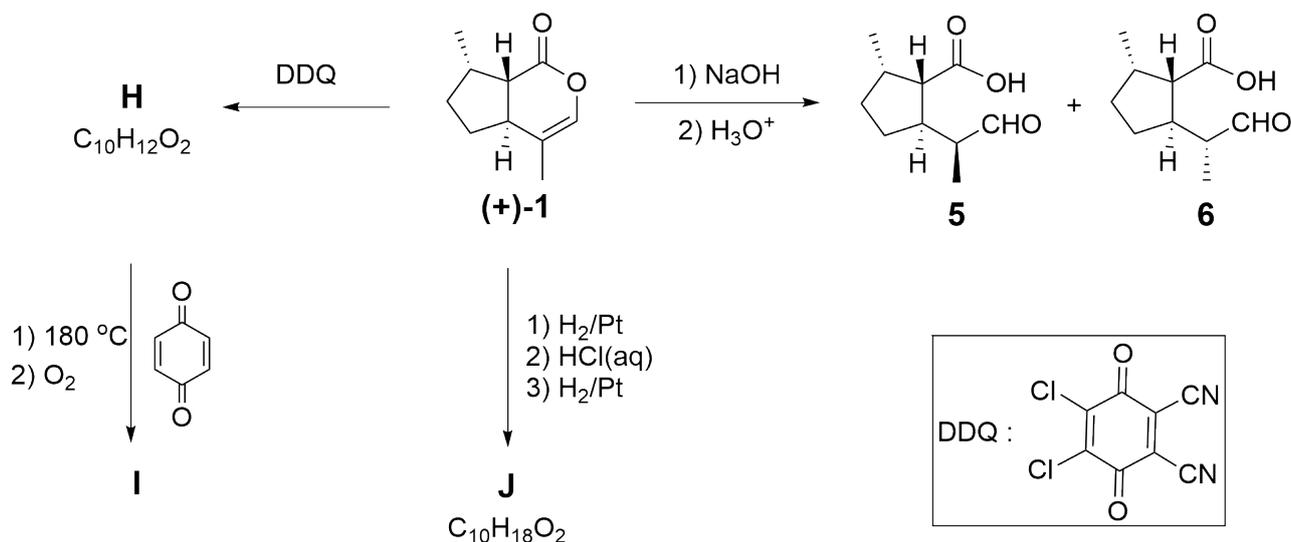
**1.1** Das obige Schema zeigt die Totalsynthese von Nepetalacton. **Zeichnen** Sie die Strukturformeln von **A-G** ohne Berücksichtigung der Stereochemie. 14.0pt

**Hinweise:**

- Verbindung **A** hat eine starke und scharfe Bande bei 3300 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum.
- **A**, **B** and **F** sind monocyclisch, während **C**, **D**, **E** und **G** bicyclische Verbindungen sind.
- **F** zeigt ein Dublett bei ~ 9.8 ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.



## Reaktionen von Nepetalacton:



Das obige Schema zeigt einige Reaktionen vom enantiomerenreinen Isomer Nepetalacton **1**. Drei der Reaktionsprodukte (**5**, **6** und **J**) werden in der Industrie als Insektizide verwendet.

- 1.2** Welche der folgenden Aussagen ist/sind für die Beziehung zwischen **5** und **6** zutreffend? Kreuzen Sie die richtige/n Antwort/en im Antwortblatt an. 4.0pt

Die Reaktion von **1** mit DDQ lässt die hoch-konjugierte Verbindung **H** entstehen. Die thermische Reaktion von Verbindung **H** mit *p*-Chinon (engl. quinone) bildet Verbindung **I** mit einer Molmasse von 226,28 g/mol.

- 1.3** **Zeichnen** Sie die Strukturformeln von **H**, **I** und **J** unter Berücksichtigung der korrekten Stereochemie. 6.0pt

**Hinweise:**

- Während der Bildung von **I** finden aufeinanderfolgende pericyclische Reaktionen und eine Oxidation (aufgrund der Anwesenheit von  $\text{O}_2$ ) statt und während der Reaktion bildet sich ein bekanntes Gas.
- J** hat eine starke und sehr breite Bande zwischen  $3300$  und  $2500 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum.



## Zwei Schönheiten der Türkei: Van Katze und Ankara Katze

1.1 (14.0 pt)

|          |          |
|----------|----------|
| <b>A</b> | <b>B</b> |
| <b>C</b> | <b>D</b> |
| <b>E</b> | <b>F</b> |
| <b>G</b> |          |



**1.2** (4.0 pt)

- Enantiomere
- Diastereomere
- identisch
- Stereoisomere

**1.3** (6.0 pt)

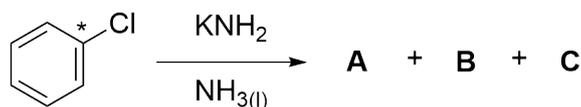
|          |          |
|----------|----------|
| <b>H</b> | <b>I</b> |
| <b>J</b> |          |



## Die Geschichte eines reaktiven Intermediats

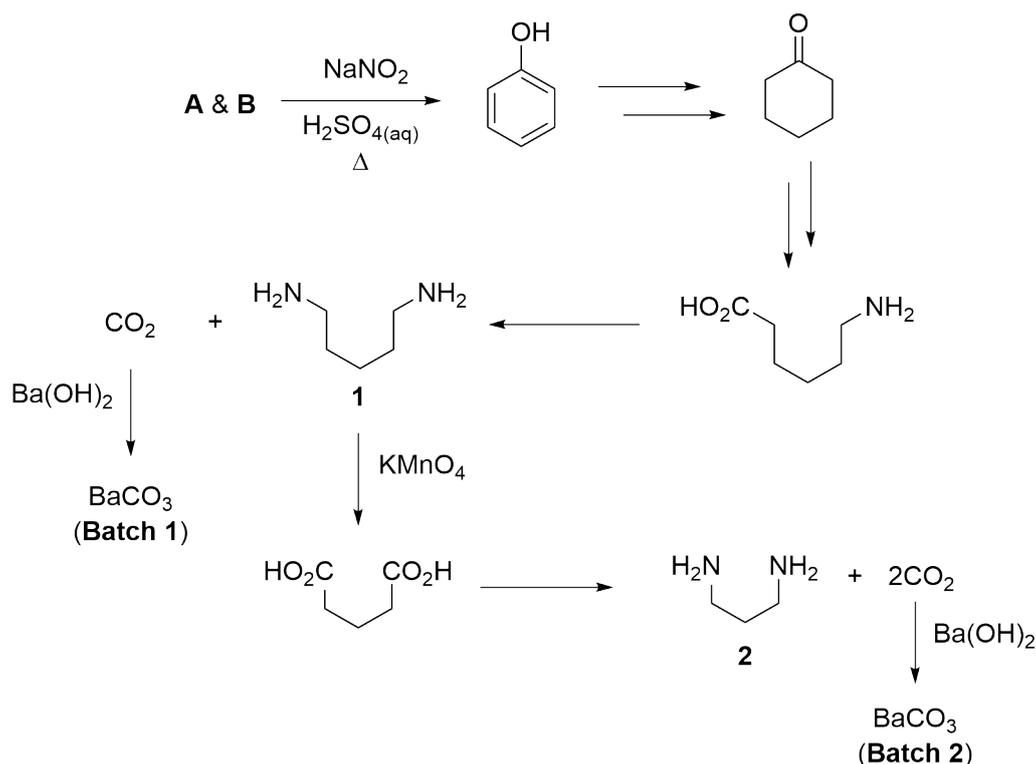
Arine sind eine spezielle Klasse reaktiver Intermediate. Die Existenz von Arinen wurde erstmals 1953 durch John D. Roberts und seine Kollegen in eleganten Versuchen mit isotopenmarkierten Verbindungen nachgewiesen.

In einem solchen Experiment wurde Chlorbenzol, welches in Position 1 mit radioaktivem  $^{14}\text{C}$ -markiert war, mit  $\text{KNH}_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  umgesetzt. Dabei wurden die gleichen Mengen der isotopischen Isomere **A** und **B** sowie das anorganische Salz **C** gebildet. Die Reaktion läuft über die Bildung eines Arin-Intermediates **D**.



- 2.1** **Zeichnen** Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A**, **B** und **D** und **schreiben** Sie die Formel von **C** auf. **Markieren** Sie die Positionen der  $^{14}\text{C}$ -markierten Atome mit einem Sternchen (\*). 7.0pt

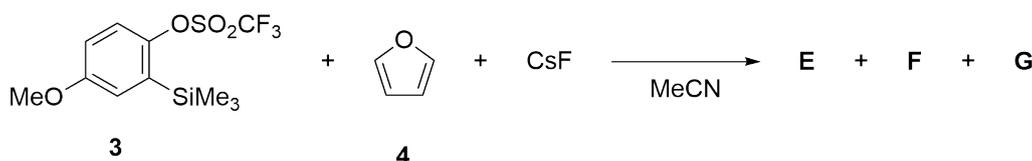
Die  $^{14}\text{C}$ -markierten Produkte wurden in Abbauxperimenten analysiert. Die  $^{14}\text{C}$ -markierten Kohlenstoff-Atome sind in dieser Abbildung nicht dargestellt. Die Radioaktivität der Intermediate und der finalen Produkte wurde untersucht.





**2.2 Kreuzen** Sie am Antwortblatt jene Intermediate und Produkte an, bei denen Sie eine Radioaktivität erwarten. 9.0pt

Kobayashi und Mitarbeiter entwickelten eine Fluorid-induzierte Arin-Darstellungsmethode mit dem Ziel, die Bildung von Arinen zu erleichtern. Das Benzen-Derivat **3** wurde in Gegenwart von CsF mit Furan (**4**) umgesetzt. Dabei bildeten sich **E**, **F** und **G**.



- Die Elementaranalyse von **E** lieferte die Zusammensetzung: 75,8% Kohlenstoff, 5,8% Wasserstoff und 18,4% Sauerstoff.
- **E** besitzt keine mit D<sub>2</sub>O austauschbaren Protonen bei der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie
- **F** ist eine ionische Verbindung

**2.3 Zeichnen** Sie die Strukturformeln von **E**, **F** und **G** (ohne Berücksichtigung der Stereochemie). 8.0pt

In Abwesenheit von Nucleophilen oder Abfangreagenzien können Arine unter geeigneten Bedingungen in [2+2]-artigen Cyclodimerisierungen oder [2+2+2]-artigen Cyclootrimerisierungen reagieren. Wenn **3** mit einem Äquivalent CsF in MeCN umgesetzt wird, bildet sich ein Arinderivat. Dieses kann im Allgemeinen vier verschiedene Di- und Trimerisierungsprodukte (**H-K**) bilden.

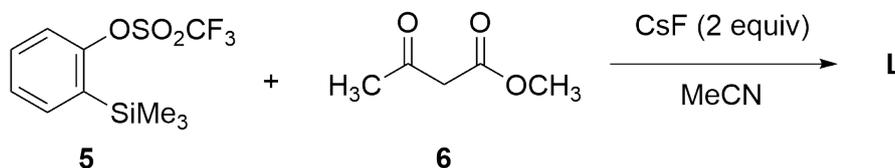
- **H** hat zwei Symmetrieebenen
- **I** weist 21 Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum auf.
- **I** und **J** weisen beide ein m/z von 318,1 in ihren Massenspektren auf.

**2.4 Zeichnen** Sie die Strukturformeln von **H-K**. 16pt

Bei Umsetzung von **5** mit dem  $\beta$ -Ketoester **6** in Gegenwart von 2 Äquivalenten CsF bei 80 °C wird **L** als Hauptprodukt gebildet.

Die <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR Daten von **L** in CDCl<sub>3</sub>, sind im Folgenden angegeben:

- <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  7,79 (dd,  $J = 7,6, 1,5$  Hz, 1H), 7,47–7,33 (m, 2H), 7,25–7,20 (m, 1H), 3,91 (s, 2H), 3,66 (s, 3H), 2,56 (s, 3H) ppm.
- <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  201,3, 172,0, 137,1, 134,4, 132,8, 132,1, 130,1, 127,5, 51,9, 40,2, 28,8 ppm.





2.5 Zeichnen Sie die Strukturformel von **L**.

5.0pt

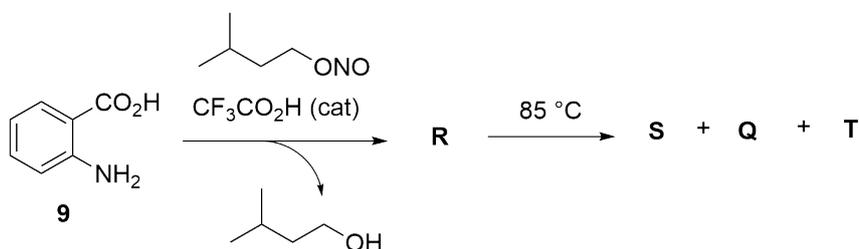
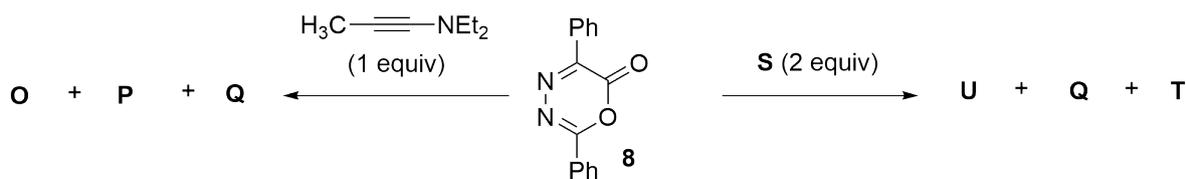
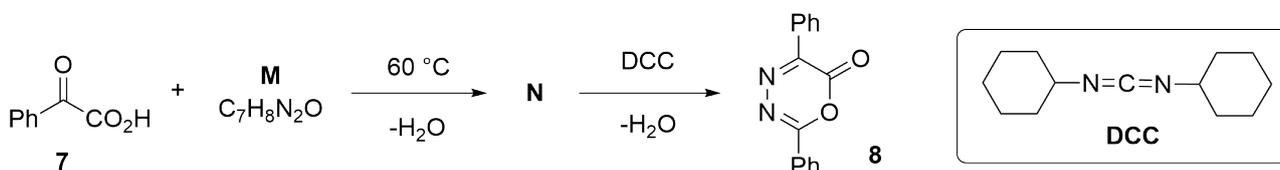
2.6 In der Reaktion in Aufgabe 2.5 wird CsF zugesetzt. **Kreuzen** Sie auf Ihrem Antwortblatt die korrekte(n) Aussage(n) zur Funktion von CsF an.

4.0pt

- Die  $pK_a$ -Werte von HF und dem  $\beta$ -Ketoester **6** in Dimethylsulfoxid (DMSO) betragen etwa 15 bzw. 14.

Das Diazapyranderivat **8** ist ein sehr hilfreiches Reagenz für den Aufbau verschiedener cyclischer Strukturen. Im Folgenden ist seine Bildung aus Phenylglyoxyssäure (**7**) und seine Verwendung für zwei verschiedene Reaktionen gezeigt.

- **Q** und **T** sind bei Standardbedingungen Gase.
- **O** und **P** sind Konstitutionsisomere.
- **Q** besitzt keine Signale im IR-Spektrum.
- Wird 1 mol **R** auf 85 °C erhitzt, bildet sich 1 mol des reaktiven Intermediats **S**.
- Die Reaktion von **8** mit zwei Äquivalenten **S** führt zur Bildung von **U**, **Q** und **T**.



Hinweis:

equiv = Äquivalent

cat = Katalysator

2.7 **Zeichnen** Sie die Strukturformeln von **M-U**.

28.0pt

**Die Geschichte eines reaktiven Intermediats****2.1** (7.0 pt)

|          |          |
|----------|----------|
| <b>A</b> | <b>B</b> |
| <b>C</b> | <b>D</b> |

**2.2** (9.0 pt)

|  |  |
|--|--|
| ausschließlich <b>A</b> wird betrachtet:                     | ausschließlich <b>B</b> wird betrachtet:                     |
| <input type="checkbox"/> Verbindung <b>1</b>                 | <input type="checkbox"/> Verbindung <b>1</b>                 |
| <input type="checkbox"/> BaCO <sub>3</sub> (Batch <b>1</b> ) | <input type="checkbox"/> BaCO <sub>3</sub> (Batch <b>1</b> ) |
| <input type="checkbox"/> Verbindung <b>2</b>                 | <input type="checkbox"/> Verbindung <b>2</b>                 |
| <input type="checkbox"/> BaCO <sub>3</sub> (Batch <b>2</b> ) | <input type="checkbox"/> BaCO <sub>3</sub> (Batch <b>2</b> ) |



**2.3** (8.0 pt)

|          |          |
|----------|----------|
| <b>E</b> | <b>F</b> |
| <b>G</b> |          |

**2.4** (16.0 pt)

|          |          |
|----------|----------|
| <b>H</b> | <b>I</b> |
| <b>J</b> | <b>K</b> |



2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- $\text{F}^-$  hydrolysiert die Trifluormethansulfonatgruppe ( $\text{O}_3\text{SCF}_3$ ) von **5**.
- $\text{F}^-$  greift die  $-\text{SiMe}_3$ -Gruppe von **5** an.
- $\text{F}^-$  reagiert als Base und deprotoniert **6**.
- $\text{F}^-$  reagiert als Nucleophil und greift den Ester von **6** an.



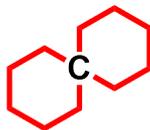
2.7 (28.0 pt)

|                |          |
|----------------|----------|
| <b>M</b>       | <b>N</b> |
| <b>O und P</b> | <b>Q</b> |
| <b>R</b>       | <b>S</b> |
| <b>T</b>       | <b>U</b> |



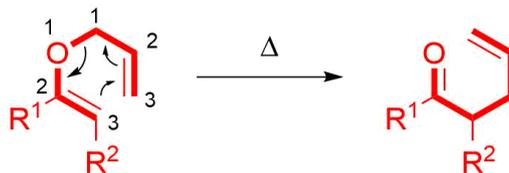
## (±)-Coerulescin

Eine Spiroverbindung ist typischerweise eine cyclische organische Verbindung, deren Ringe durch ein gemeinsames Atom (Spiroatom) verbunden sind, wie in der Abbildung unten gezeigt. Das Spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindol]-Ringsystem ist ein Strukturgerüst, das Bestandteil verschiedener cytostatischer Alkaloide und synthetischer Verbindungen ist. Coerulescin (**1**) und Horsfilin sind die einfachsten Vertreter dieser Unterfamilie. Sie zeigen verschiedene biologische Aktivitäten und können auf dem unten gezeigten Weg synthetisiert werden.



Claisen-Umlagerungen, die [3,3]-sigmatrope Umlagerungen sind, sind wirkungsvolle Reaktionen, bei denen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen neu ausgebildet werden. Dabei wird ein Allyl-Vinyl-Ether thermisch in eine ungesättigte Carbonyl-Verbindung umgewandelt, wie im Schema unten gezeigt wird. Wenn man Verbindung **A** erhitzt, entsteht durch eine Claisen-Umlagerung die Carbonyl-Verbindung **B**.

**In dieser ganzen Aufgabe können Sie Ihre Antworten ohne Berücksichtigung der Stereochemie geben.**







- 3.1** **Zeichnen** Sie die Strukturformeln von **A** und **B**. 8.0pt
- **A** ist eine nicht auftrennbare Mischung von *E/Z*-Isomeren.
  - **B** zeigt eine IR-Absorptionsbande bei  $1726\text{ cm}^{-1}$ .

- 3.2** **Zeichnen** Sie die Strukturformel von **C**, **D**, **E** und **F**. 16.0pt
- **D** – **F** haben eine bicyclische Struktur.

- 3.3** **Wählen** Sie die korrekte Reaktionsabfolge für die Umwandlung von **F** in **G** aus. 4.0pt

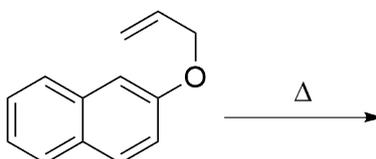
- 3.4** **Zeichnen** Sie die Strukturformeln von **G** und **H**. Beide sind Spiroverbindungen. 8.0pt

- 3.5** **Zeichnen** Sie die Strukturformel des Zwischenprodukts, das im Schritt von **H** → **Coerulescin (1)** bei der Behandlung mit *n*-BuLi gebildet wird. 5.0pt

Die Behandlung von **Coerulescin** mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) ergibt das Bromderivat, das beim Erhitzen mit Natriummethoxid in Gegenwart von CuI das **Horsfilin (I)** mit 60% Ausbeute ergibt.

- 3.6** **Wählen** Sie die korrekte Strukturformel für Verbindung **I** aus, welche mit den folgenden ausgewählten  $^1\text{H-NMR}$ -Daten übereinstimmt:  $\delta$  7,05 (d,  $J = 1,4\text{ Hz}$ , 1H), 6,78 (d,  $J = 8,0\text{ Hz}$ , 1H), 6,72 (dd,  $J = 8,0, 1,4\text{ Hz}$ , 1H) ppm. 5.0pt

- 3.7** Das Erhitzen des Allyl-Ethers von 2-Naphthol initiiert eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung. **Zeichnen** Sie die Strukturformel des Hauptprodukts, das sich aus dieser Reaktion isolieren lässt. 5.0pt





## (±)-Coerulestin

3.1 (8.0 pt)

|          |          |
|----------|----------|
| <b>A</b> | <b>B</b> |
|----------|----------|

3.2 (16.0 pt)

|          |          |
|----------|----------|
| <b>C</b> | <b>D</b> |
| <b>E</b> | <b>F</b> |



**3.3** (4.0 pt)

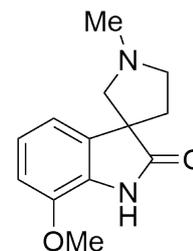
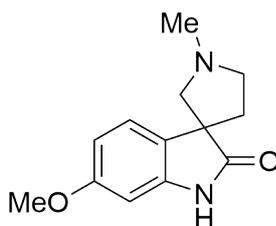
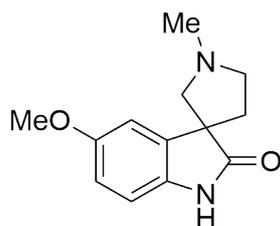
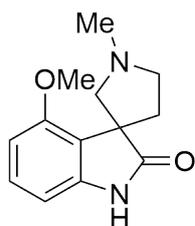
- Iminbildung, dann Reduktion, dann Amidbildung
- Amidbildung, dann Iminbildung, dann Reduktion
- Reduktion, dann Amidbildung, dann Iminbildung

**3.4** (8.0 pt)

**G**

**H**

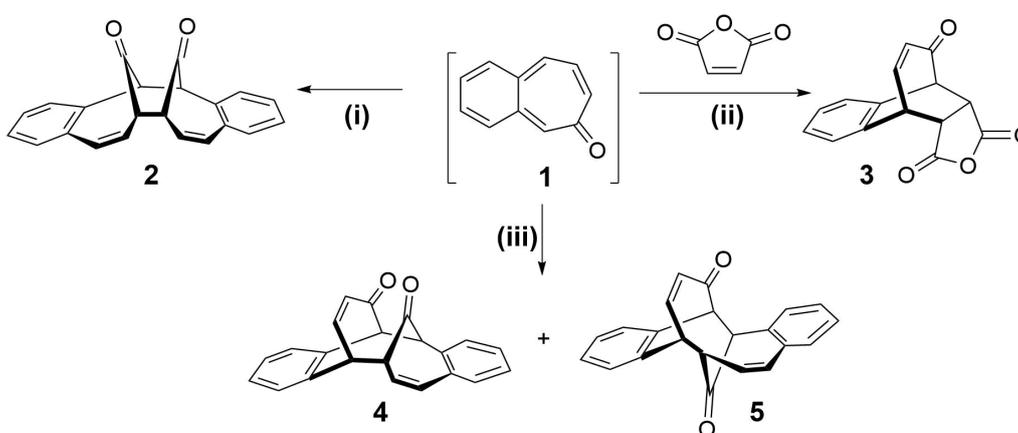
**3.5** (5.0 pt)

**3.6** (5.0 pt)**3.7** (5.0 pt)



## Symmetrie zählt!

Zahlreiche Reaktionen in der organischen Chemie verlaufen über cyclische Übergangszustände und werden als pericyclische Reaktionen klassifiziert. Die Woodward-Hoffmann-Regeln, entwickelt von Robert B. Woodward und Roald Hoffmann, werden zur Erklärung stereochemischer Aspekte und der Aktivierungsenergie pericyclischer Reaktionen verwendet.



| Woodward-Hoffmann-Regeln        |                             |                          |                        |                          |
|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
| Anzahl von Elektronen           | Elektrocyclische Reaktionen |                          | Cycloadditionen        |                          |
|                                 | thermisch ( $\Delta$ )      | photochemisch ( $h\nu$ ) | thermisch ( $\Delta$ ) | photochemisch ( $h\nu$ ) |
| $4n$<br>( $n = 1, 2, \dots$ )   | konrotatorisch (kon)        | disrotatorisch           | ungünstig              | günstig                  |
| $4n+2$<br>( $n = 1, 2, \dots$ ) | disrotatorisch (dis)        | konrotatorisch           | günstig                | ungünstig                |

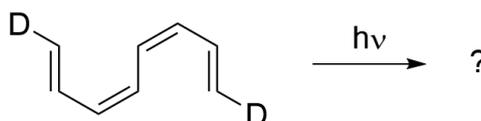
**4.1** Füllen Sie die Tabelle für die Reaktionen (i)–(iii) bzw. die Produkte 2–5 aus. 12.0pt

Es gibt drei mögliche Benzotropon-Isomere. Obwohl zwei davon isoliert wurden, ist das 3,4-Benzotropon (**1**) nicht isoliert worden. Seine Instabilität wird der o-chinoiden Struktur von **1** zugeschrieben, da diese kein Sextett-Elektronensystem im Benzenring besitzt.

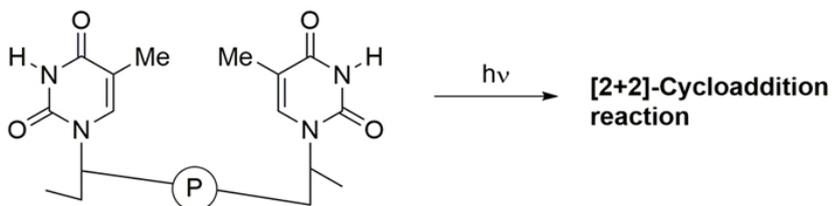
**4.2** Zeichnen Sie die Strukturformeln der stabilen Benzotropon-Isomere **A** (mit 6 Signalen im  $^{13}\text{C-NMR}$ ) und **B** (mit 11 Signalen im  $^{13}\text{C-NMR}$ ). 6.0pt



- 4.3 Wird das folgende Tetraen unter photochemischen Bedingungen umgesetzt, können sich nach den Woodward-Hoffmann-Regeln symmetrie-erlaubte Produkte mit drei verschiedenen Ringgrößen bilden. Kreuzen Sie in jeder Zeile die richtige Struktur an. 6.0pt



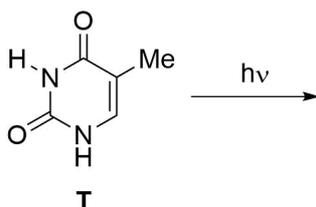
Prof. Dr. Aziz Sancar



Der Nobelpreis für Chemie 2015 wurde gemeinsam an den türkischen Wissenschaftler Aziz Sancar, den schwedischen Wissenschaftler Tomas Lindahl und den amerikanischen Wissenschaftler Paul Modrich für ihre "mechanistischen Studien zur DNA-Reparatur" verliehen.

UV-Licht, das auf die Haut eines Menschen fällt, kann bei Pyrimidinbasen in der DNA eine photochemische [2+2]-Cycloaddition (siehe Abbildung oben) auslösen, die die DNA schädigt, was letztlich zu Hautkrebs führen kann. Die Forschung von Professor Aziz Sancar konzentrierte sich auf den DNA-Reparaturmechanismus für diese Art von Schäden.

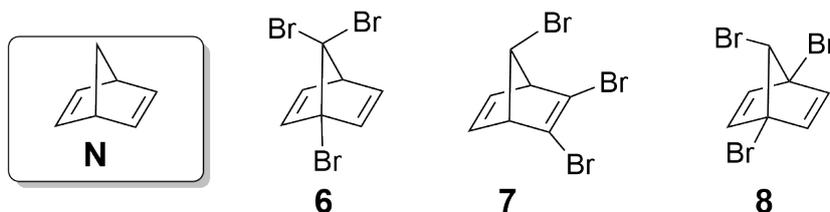
Thymin (**T**) ist eine der Nukleobasen, die eine solche photochemische Reaktion durch UV-Licht eingehen kann. Nehmen wir an, wir hätten eine Lösung von freiem Thymin, die einer UV-Bestrahlung ausgesetzt wurde.



- 4.4 Zeichnen Sie unter Berücksichtigung der korrekten Stereochemie die Strukturformeln aller möglichen Produkte dieser Reaktion zwischen zwei freien Thyminmolekülen (**T**). Kreuzen Sie die chirale/n Verbindung/en ein. Beachten Sie, dass nur C=C-Bindungen an der Reaktion beteiligt sind. 16.0pt



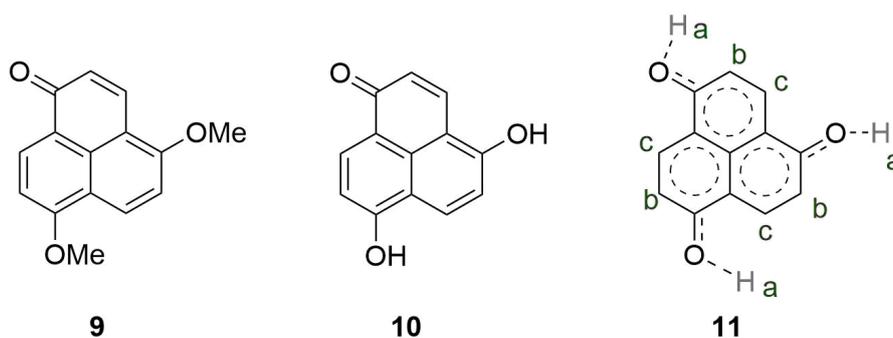
Eine Reihe halogenerter Derivate von Norbornadien (**N**) sind in der Literatur bekannt. Tribromnorbornadien ( $C_7H_5Br_3$ ) besitzt sechs achirale (meso) Isomere. Drei dieser Isomere sind hier als **6**, **7** und **8** gezeigt.



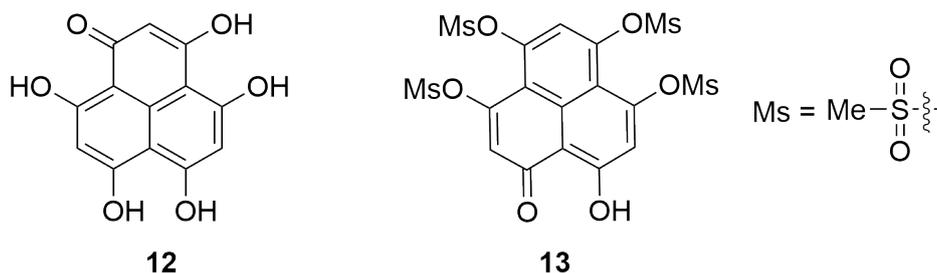
**4.5** Wie viele Signale erwarten Sie in den  $^{13}C$ -NMR Spektren der Isomere **6**, **7** und **8**? Füllen Sie die entsprechenden Kästchen aus. 9.0pt

**4.6** Vervollständigen Sie die Strukturen der neben **6–8** verbleibenden anderen achiralen (meso) Tribromnorbornadienisomere (**C**, **D** und **E**). 9.0pt

Das NMR-Spektrum des Ethers **9** ist komplex. Die zwei MeO-Gruppen sind verschieden, ebenso wie alle Wasserstoffatome an den Ringen. Diphenol **10** hingegen hat ein sehr einfaches NMR-Spektrum mit nur drei Arten von Protonen (als a, b und c bezeichnet). Die vernünftig "gemittelte" Struktur **11** begründet dies mit Resonanz und Symmetrie.



**4.7** Wie viele Signale erwarten Sie in den  $^{13}C$ - und  $^1H$ -NMR-Spektren von **12** und **13**? 8.0pt





## Symmetrie zählt!

4.1 (12.0 pt)

| Reaktion | Produkt | [? + ?] Cycloaddition | $\Delta$ oder $h\nu$ |
|----------|---------|-----------------------|----------------------|
| i        | 2       |                       |                      |
| ii       | 3       |                       |                      |
| iii      | 4       |                       |                      |
|          | 5       |                       |                      |

4.2 (6.0 pt)

| A | B |
|---|---|
|   |   |



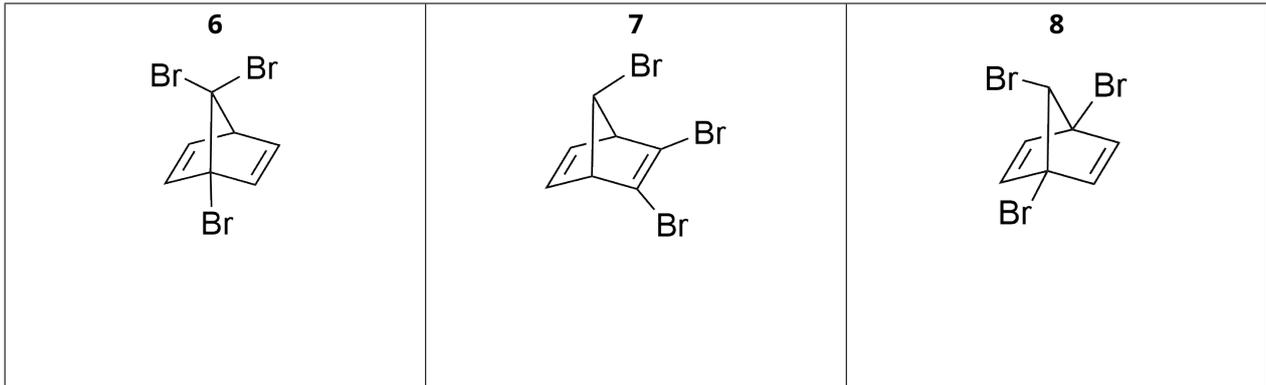
4.3 (6.0 pt)

|                          |  |                          |  |
|--------------------------|--|--------------------------|--|
| <input type="checkbox"/> |  | <input type="checkbox"/> |  |
| <input type="checkbox"/> |  | <input type="checkbox"/> |  |
| <input type="checkbox"/> |  | <input type="checkbox"/> |  |

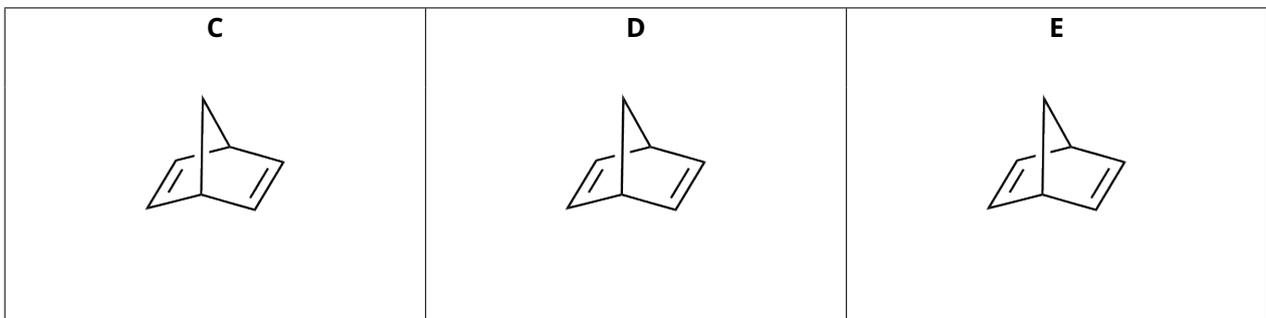
4.4 (16.0 pt)



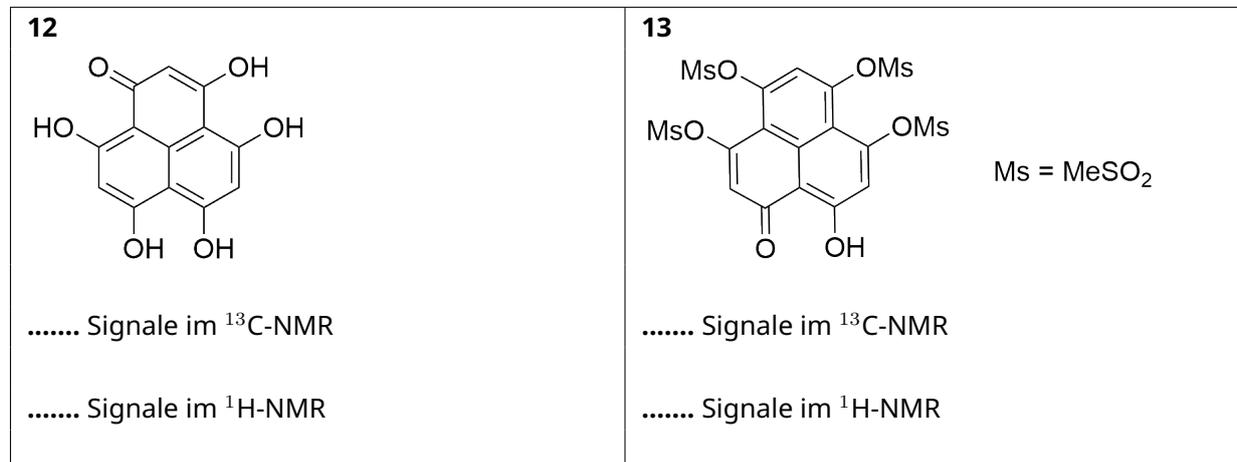
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)

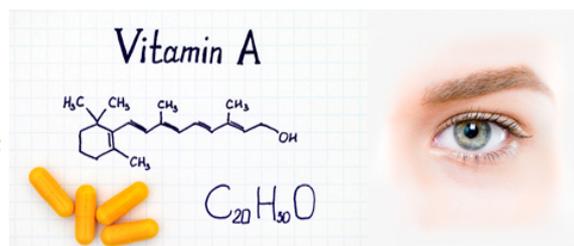


4.7 (8.0 pt)





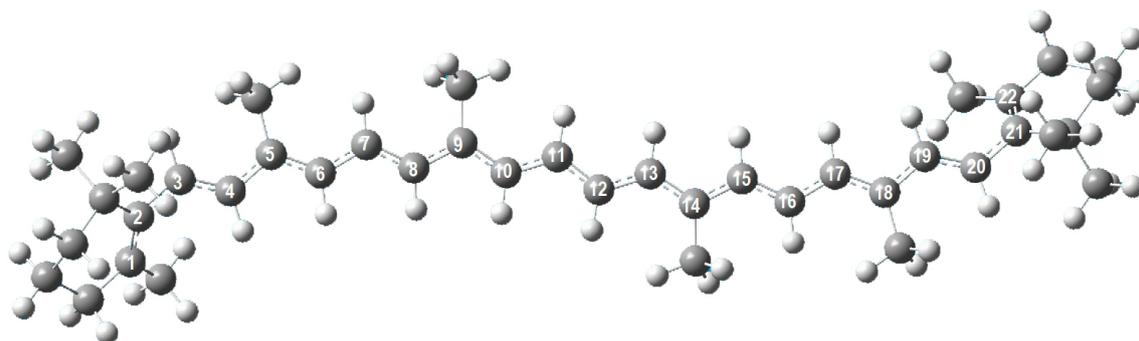
## Konya, Karotten und $\beta$ -Carotin ...



Mevlana (Rumi) war ein bedeutender Mystiker, Gelehrter und Sufi-Dichter, der im 13. Jahrhundert in Konya lebte. Für die Chemie ist Konya indirekt von Bedeutung, denn die Stadt und das Umland liefern 65% der Karottenproduktion des Landes. Aus diesen wird Vitamin A, eines der essentiellen Vitamine, gewonnen.

Die Karotte ist eine wichtige Quelle von  $\beta$ -Carotin, dem sie seine orange Farbe verdankt.  $\beta$ -Carotin ist ein in Pflanzen natürlich vorkommendes rot-oranges Pigment und spielt im Stoffwechsel als Provitamin-A-Carotinoid eine wichtige Rolle. Es wird zu Vitamin A umgesetzt, das essentiell für normales Wachstum und Entwicklung, das Immunsystem sowie den Sehvorgang ist.

$\beta$ -Carotin (Abb. 1) besitzt eine ausgedehnte Polyen-Kette aus 22 C-Atomen. Diese ist ein konjugiertes  $\pi$ -System mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen. Das experimentell bestimmte Absorptionsmaximum ( $\lambda_{max}$ ) liegt bei 455 nm. Wir wollen zunächst annehmen, dass alle Bindungen zwischen  $C_1$  und  $C_{22}$  konjugiert sind. Das System besitzt 22  $\pi$ -Elektronen.



**Abbildung 1.** Kugel-Stab-Darstellung der  $\beta$ -Carotinstruktur. Graue und weiße Kugeln stellen Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffatome dar. Die nummerierten C-Atome bilden das lineare, konjugierte  $\pi$ -System des Moleküls.

In einer groben Näherung bewegen sich die Elektronen aus den  $C-2p_z$ -Orbitalen, die senkrecht zur Molekülebene stehen, im ganzen Molekül ohne gegenseitige Wechselwirkung. Sie sind wie unabhängige Teilchen, sind eingesperrt in ein Molekül und beweglich in einer Dimension entlang der x-Achse. Damit können die  $\pi$ -Elektronen durch das einfachste Modell, das **Teilchen im Potentialkasten**, beschrieben werden.



Die Wellenfunktionen sowie die quantisierten Energieniveaus für ein Elektron, das sich in einem eindimensionalen Kasten mit unendlich hohen Potentialwänden bewegt, sind durch die Gleichungen 1 und 2 gegeben:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (\text{Gl.1})$$

wobei  $n$  die Quantenzahl ( $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$ ) und  $L$  die Länge des Kastens bezeichnen.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (\text{Gl.2})$$

In zwei Dimensionen wird die Wellenfunktion – im Rahmen der Näherung unabhängiger Teilchen – als Produkt der eindimensionalen Wellenfunktionen ausgedrückt. Die Energie ist die Summe eindimensionaler Energien. Die Energieniveaus in einem rechteckigen zweidimensionalen Kasten ergeben sich zu:

$$E_{n_x, n_y} = \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \cdot \frac{h^2}{8m_e} \quad (\text{Gl.3})$$

wobei  $n_x$  und  $n_y$  die (ganzen, positiven) Quantenzahlen und  $L_x$  und  $L_y$  die Längen des Kastens in x- bzw. y-Richtung sind.

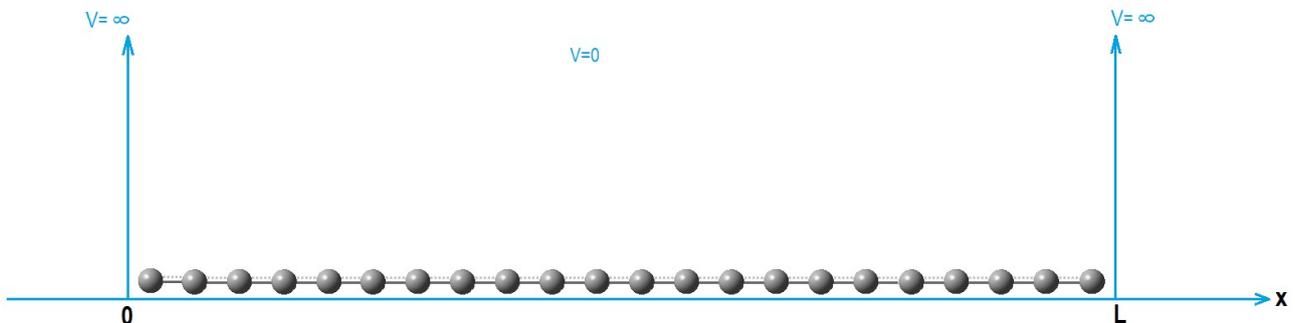
**5.1** Welche beiden der Aussagen sind korrekt? Kreuzen Sie genau eine Antwort auf dem Antwortblatt an. 13.0pt

**Das  $\beta$ -Carotin-Molekül weist eine orange Farbe auf, da...:**

- i) ...es Licht im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbiert.
- ii) ...der HOMO  $\rightarrow$  LUMO-Übergang durch Absorption eines IR-Photons induziert wird.
- iii) ...die Energiedifferenz zwischen dem 22. und dem 23. Energieniveau der Energie eines IR-Photons orangener Wellenlänge entspricht.
- iv) ...es grün-blaues Licht absorbiert und rot-gelbes Licht durchlässt.
- v) ...es im UV-Vis-Bereich absorbiert, weil das Molekül kein Gesamt-Dipolmoment aufweist.

Auch wenn das sehr unrealistisch ist, wollen wir annehmen, dass das konjugierte Segment des Moleküls linear ist und mit dem eindimensionalen Potentialkastenmodell beschrieben werden kann, wie in Abb. 2 gezeigt. In diesem Fall kann die Länge des Kastens genähert werden als  $L = 1,40 \cdot n_C$  (in Å), wobei  $n_C$  die Anzahl der C-Atome im konjugierten Segment ist.

**Verwenden Sie diese Informationen zum Beantworten der Fragen 5.2–5.6.**



**Abbildung 2.** Schematische Darstellung des konjugierten Segments im  $\beta$ -Carotin als Teilchen in einem eindimensionalen Kasten der Länge  $L$ .

**5.2** Berechnen Sie die Energien (in J) der niedrigsten beiden Energieniveaus. 13.0pt

**5.3** Zeichnen Sie die Wellenfunktionen der niedrigsten beiden Energieniveaus. 15.0pt

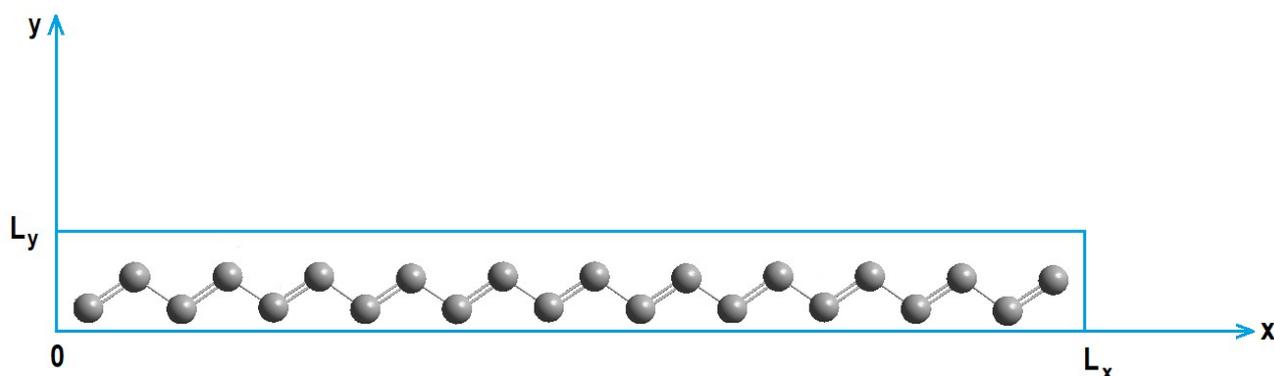
**5.4** Skizzieren Sie ein Energie-Diagramm für alle Zustände bis  $n = 4$ , das deren relativen Abstände zeigt. 8.0pt

**5.5** Berechnen Sie die gesamte  $\pi$ -Energie (in J) des Moleküls. 12.0pt

**5.6** Berechnen Sie die Wellenlänge (in nm), die dem Übergang zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Energieniveau entspricht. 10.0pt



Verwenden Sie das Modell eines Teilchens im zweidimensionalen Kasten zur Beantwortung der Fragen 5.7–5.8.



**Abbildung 3.** Schematische Darstellung der konjugierten C-Atome im  $\beta$ -Carotin in einem zweidimensionalen Kasten.

Wir nehmen nun an, dass das gesamte  $\pi$ -System aus all-*trans*-Doppelbindungen besteht. Die Bewegung der  $\pi$ -Elektronen wird nun mit dem Modell eines Teilchens im zweidimensionalen Kasten der Abmessungen  $L_x = 26.0 \text{ \AA}$  und  $L_y = 3.0 \text{ \AA}$  beschrieben.

**5.7** Berechnen Sie die Energien (in J) des höchsten besetzten sowie des niedrigsten unbesetzten Energieniveaus sowie die Wellenlänge (in nm), die dem Übergang zwischen diesen entspricht. 17.0pt

**5.8** Berechnen Sie für das Molekül den Wert für  $L_x$  (in  $\text{\AA}$ ), der für das experimentell bestimmte  $\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$  erforderlich wäre, wenn  $L_y$  auf  $3.0 \text{ \AA}$  fixiert wird. (Nehmen Sie dabei an, dass die Quantenzahlen von HOMO und LUMO identisch zu Frage 5.7 sind.) 12.0pt



## Konya, Karotten und $\beta$ -Carotin ...

5.1 (13.0 pt)

- |  |                                       |                                      |  |
|--|---------------------------------------|--------------------------------------|--|
| <input type="checkbox"/> a) i und ii   | <input type="checkbox"/> b) i und iii | <input type="checkbox"/> c) i und iv | <input type="checkbox"/> d) i und v    |
| <input type="checkbox"/> e) ii und iii | <input type="checkbox"/> f) ii und iv | <input type="checkbox"/> g) ii und v | <input type="checkbox"/> h) iii und iv |
| <input type="checkbox"/> j) iii und v  | <input type="checkbox"/> k) iv und v  |                                      |  |

5.2 (13.0 pt)

Berechnung:

5.3 (15.0 pt)



**5.4** (8.0 pt)

**5.5** (12.0 pt)



**5.6** (10.0 pt)

Berechnung:

**5.7** (17.0 pt)

Berechnung:



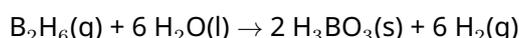
**5.8** (12.0 pt)



## Thermodynamik auf einer interstellaren Reise

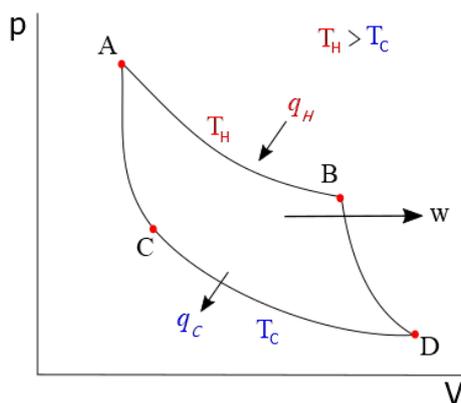
### Teil 1

In einem hypothetischen Universum nimmt eine unbekannte Menge von Diboran an der folgenden Reaktion teil:



In diesem hypothetischen Universum soll nun das in dieser Reaktion erhaltene  $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$  bei 300 K vollständig sublimiert worden sein. Die für die Sublimation nötige Energie wurde durch die Arbeit gewonnen, die in **einem Zyklus** einer idealen Wärmekraftmaschine freigesetzt wurde. In dieser befindet sich ein Mol eines idealen, einatomigen Gases und durchwandert den Kreisprozess, der im untenstehenden Druck ( $p$ ) - Volumen ( $V$ ) - Diagramm beschrieben wird:

- A  $\rightarrow$  B; reversible, isotherme Expansion, in welcher 250 J Wärme ( $q_H$ ) von einer Wärmequelle bei 1000 K ( $T_H$ ) aufgenommen werden.
- B  $\rightarrow$  D; reversible, adiabatische Expansion.
- D  $\rightarrow$  C; reversible, isotherme Kompression bei einer Temperatur von 300 K ( $T_C$ ), bei der eine Wärmemenge ( $q_C$ ) einer Wärmesenke zugeführt wird.
- C  $\rightarrow$  A; reversible, adiabatische Kompression.



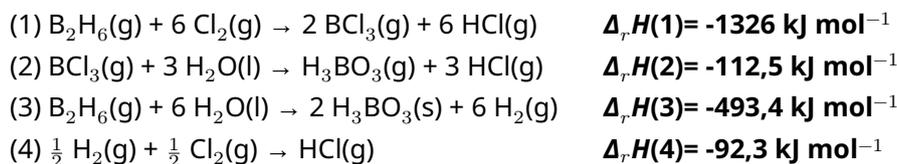
Die nach den Wärmeübertragungen verbleibende Energie wird in Form von Arbeit ( $w$ ) freigesetzt. Außerdem hängen  $q_H$  und  $q_C$  folgendermassen von  $T_C$  und  $T_H$  ab:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

Der Wirkungsgrad des Kreisprozesses wird berechnet, indem die freigesetzte Energie des Zyklus ( $w$ ) durch die aufgenommene Wärmemenge ( $q_H$ ) dividiert wird.



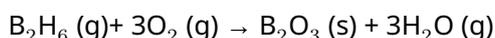
Gegeben sind ferner die Reaktionsenthalpien der folgenden Reaktionen bei 300 K.



|            |   |        |
|------------|---|--------|
| <b>6.1</b> | Berechnen Sie die molare Sublimationsenthalpie (in $\text{kJ mol}^{-1}$ ) von $\text{H}_3\text{BO}_3$ bei 300 K.  | 5.0pt  |
| <b>6.2</b> | Berechnen Sie $\Delta_r U$ (innere Energie) in $\text{kJ mol}^{-1}$ bei 300 K für die Reaktionen (2) und (4) von oben (nehmen Sie ideales Gasverhalten in jeder Reaktion an). | 12.0pt |
| <b>6.3</b> | Berechnen Sie die Arbeit ( $ w $ ) in J, die durch die Wärmekraftmaschine freigesetzt wird, und die Wärmemenge ( $ q_C $ ) in J, die in die Wärmesenke abgegeben wird.        | 6.0pt  |
| <b>6.4</b> | Berechnen Sie den Wirkungsgrad der oben beschriebenen Wärmekraftmaschine.   | 3.0pt  |
| <b>6.5</b> | Berechnen Sie die Entropieänderung ( $\Delta S$ ) in $\text{J K}^{-1}$ für die Prozesse $A \rightarrow B$ und $D \rightarrow C$ der Wärmekraftmaschine.                       | 6.0pt  |
| <b>6.6</b> | Berechnen Sie die Änderung der Gibbs-Energie ( $\Delta G$ ) in J für die Prozesse $A \rightarrow B$ und $D \rightarrow C$ der Wärmekraftmaschine.                             | 6.0pt  |
| <b>6.7</b> | Berechnen Sie das Verhältnis des Drucks bei Punkt A zum Druck bei Punkt B im Kreisprozess (Standarddruck 1 bar).  | 5.0pt  |
| <b>6.8</b> | Berechnen Sie die Menge von $\text{H}_2(\text{g})$ (in Mol), die entsprechend der eingangs gegebenen Gleichung während eines Zyklus der Maschine freigesetzt wird.            | 3.0pt  |

## Teil 2

Interstellare Reisen können durchgeführt werden, indem Diboran als Raketentreibstoff verwendet wird. Die Verbrennung von Diboran erfolgt nach:





Die Verbrennung von Diboran wird versuchsweise in einem geschlossenen Gefäß von 100 L ausgeführt. Die Gleichgewichtsbedingungen wurden bei verschiedenen Temperaturen aufgezeichnet.

|                                   | 8930 K   | 9005 K   |
|-----------------------------------|----------|----------|
| B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g) | 0,38 mol | 0,49 mol |
| H <sub>2</sub> O (g)              | 0,20 mol | 0,20 mol |

Der Partialdruck von O<sub>2</sub> (g) wird bei 1 bar stabilisiert und bei allen Bedingungen konstant gehalten. Nehmen Sie an, dass in diesem hypothetischen Universum:

- $\Delta_r S^\circ$  und  $\Delta_r H^\circ$  temperaturunabhängig sind.
- die molare Standardentropie ( $S^\circ$ ) von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) druckunabhängig ist.
- sich gasförmige Stoffe ideal verhalten.
- alle Stoffe im gleichen Aggregatzustand bleiben, ohne weitere Zersetzung vor oder nach der Reaktion, bei allen möglichen Temperaturen.

**6.9** Berechnen Sie  $K_p$  (Gleichgewichtskonstante mit Partialdrücken) bei 8930 K und 9005 K. 8.0pt

**6.10** Berechnen Sie  $\Delta_r G^\circ$  der Reaktion in kJ mol<sup>-1</sup> bei 8930 K und 9005 K. (Wenn Sie kein  $K_p$  haben, verwenden Sie  $K_p$  (8930 K) = 2,  $K_p$  (9005 K) = 0,5) 6.0pt

**6.11** Berechnen Sie  $\Delta_r G^\circ$  (in kJ mol<sup>-1</sup>),  $\Delta_r H^\circ$  (in kJ mol<sup>-1</sup>), und  $\Delta_r S^\circ$  (in J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) der Verbrennungsreaktion bei 298 K. (Wenn Sie kein  $K_p$  haben, verwenden Sie  $K_p$  (8930 K) = 2,  $K_p$  (9005 K) = 0,5) 6.0pt

**6.12** Kreuzen Sie die korrekte Antwort in der Tabelle an, indem Sie jeweils angeben, ob die Verbrennungsreaktion bei den gegebenen Temperaturen  $T$  unter Standarddruck (1 bar) spontan verläuft. 8.0pt

**6.13** Berechnen Sie  $\Delta_f H$  (in kJ mol<sup>-1</sup>) und  $S^\circ$  (in kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) von H<sub>2</sub>O(g), indem Sie die Werte der unten stehenden Tabelle verwenden. ( $\Delta_f H$  = Bildungsenthalpie,  $S^\circ$  = Standardentropie)  
(Falls Sie  $\Delta_r H^\circ$  und  $\Delta_r S^\circ$  der Verbrennung nicht berechnen konnten, verwenden Sie  $\Delta H^\circ = 1000$  kJ mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\circ = 150$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) 6.0pt

|                                   | $\Delta_f H$ (298 K)       | $S^\circ$ (298 K)                         |
|-----------------------------------|----------------------------|---|
| B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g) | 36,40 kJ mol <sup>-1</sup> | 0,23 kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> |
| O <sub>2</sub> (g)                | 0,00 kJ mol <sup>-1</sup>  | 0,16 kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s) | -1273 kJ mol <sup>-1</sup> | 0,05 kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> |



## Thermodynamik auf einer interstellaren Reise

**6.1** (5.0 pt)

Zeigen Sie Ihre Berechnung:

**6.2** (12.0 pt)

Zeigen Sie Ihre Berechnung:

**6.3** (6.0 pt)

Zeigen Sie Ihre Berechnung:



**6.4** (3.0 pt)

Zeigen Sie Ihre Berechnung:

**6.5** (6.0 pt)

Zeigen Sie Ihre Berechnung:

**6.6** (6.0 pt)

Zeigen Sie Ihre Berechnung:



**6.7** (5.0 pt)

Zeigen Sie Ihre Berechnung:

**6.8** (3.0 pt)

Zeigen Sie Ihre Berechnung:



**6.9** (8.0 pt)

Zeigen Sie Ihre Berechnung:



**6.10** (6.0 pt)

Zeigen Sie Ihre Berechnung:

**6.11** (6.0 pt)

Zeigen Sie Ihre Berechnung:



**6.12** (8.0 pt)

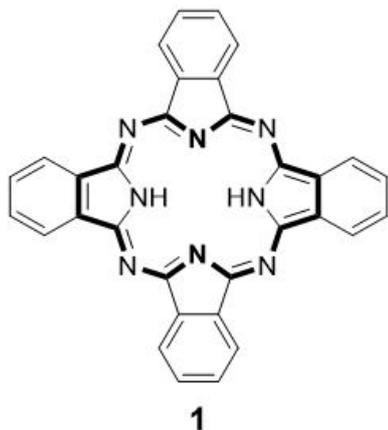
|        | spontan                  | nicht spontan            |
|--------|--------------------------|--------------------------|
| 298 K  | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 8930 K | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 9005 K | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 9100 K | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

**6.13** (6.0 pt)

Zeigen Sie Ihre Berechnung:



## Phthalocyanine

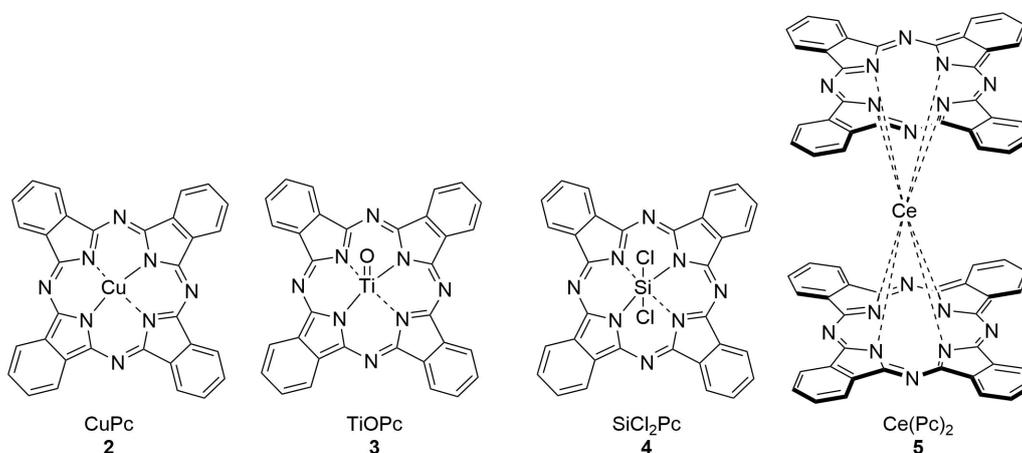


*Emeritus Professor Özer  
Bekaroğlu*

Die Bezeichnung Phthalocyanine (Pc) stammt vom griechischen *naphthas* (Bergöl, Erdöl) und *cyaneos* (schwarzblau). Der türkische Wissenschaftler Özer Bekaroğlu gilt als Pionier der Phthalocyaninchemie in der Türkei.

Metallfreies Phthalocyanin (**1**, H<sub>2</sub>Pc) ist eine große macrocyclische Verbindung mit der Formel (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.

**7.1** Wie viele  $\pi$ -Elektronen befinden sich in der dick gezeichneten Region des H<sub>2</sub>Pc 4.0pt  
Moleküls **1** (oben gezeigt)?



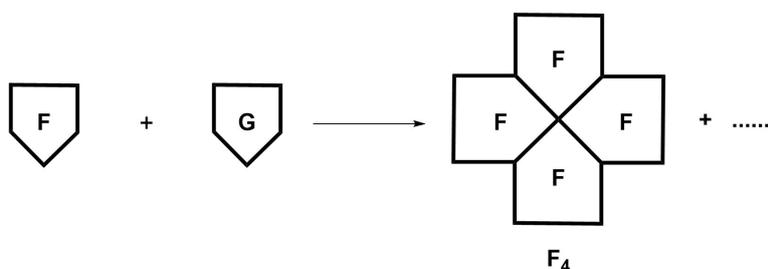


Pcs mit einem oder mehreren Metallionen werden Metallo-Phthalocyanine (MPc) genannt. Man findet verschiedene Geometrien wie oben gezeigt.

|     |  |        |
|-----|--|--------|
| 7.2 | Vervollständigen Sie die Tabelle im Antwortblatt mit den Koordinationszahlen der Zentralionen in <b>2 - 5</b> .  | 8.0pt  |
| 7.3 | Vervollständigen Sie die Tabelle im Antwortblatt mit den Oxidationszahlen der Metallatome (Cu, Ti und Ce) in <b>2, 3</b> bzw. <b>5</b> .   | 6.0pt  |
| 7.4 | Vervollständigen Sie die Tabelle im Antwortblatt mit den Geometrien der Verbindungen <b>2 - 5</b> .  | 8.0pt  |
| 7.5 | Vervollständigen Sie die Tabelle im Antwortblatt mit den magnetischen Eigenschaften der Verbindungen <b>2 - 5</b> .<br>• Schreiben Sie " <b>p</b> " für paramagnetisch und " <b>d</b> " für diamagnetisch. | 8.0pt  |
| 7.6 | Schreiben Sie die Elektronenkonfiguration des Si-Ions in Verbindung <b>4</b> auf. Geben Sie alle möglichen Quantenzahlen für 2p-Elektronen im Grundzustand an.   | 14.0pt |

Metallfreies Phthalocyanin (**1**, H<sub>2</sub>Pc) wird im Allgemeinen durch Cyclotetramerisierung von Phthalonitrilen gebildet. Pcs mit unterschiedlichen Substituenten werden asymmetrisch genannt. Sie können durch statistische Cyclisierung zweier verschiedener Phthalonitrile gebildet werden. Diese Methode hat keine Selektivität. Das Produkt ist daher eine Mischung aller möglichen Isomere.

|     |   |        |
|-----|---|--------|
| 7.7 | Zeichnen Sie die möglichen Produkte einer solchen statistischen Cyclisierung von <b>F</b> und <b>G</b> . Bezeichnen Sie allfällige Stereoisomere mit <i>cis</i> - oder <i>trans</i> -.<br>• <b>F</b> und <b>G</b> stellen zwei verschiedene symmetrische Phthalonitrile dar.<br>• Eines der Produkte ist das unten gezeigte <b>F<sub>4</sub></b> .<br>• Zeichnen Sie die anderen Produkte in ähnlicher Weise wie <b>F<sub>4</sub></b> . | 19.0pt |
|-----|---|--------|



Pcs werden wegen ihrer starken Absorption im sichtbaren Bereich mit hohen molaren Absorptionskoeffizienten als Photosensibilisatoren in der photodynamischen Therapie (PDT) zur Krebsbekämpfung eingesetzt. PDT hat drei essentielle Komponenten: **Photosensibilisator**, Licht und Sauerstoff. Keine davon ist für sich genommen schädlich, zusammen initiieren sie jedoch eine photochemische Reaktion. Diese



führt zur Bildung von zelltoxischem Singulett-Sauerstoff ( $^1\text{O}_2$ ), der Krebszellen zerstören kann.

Multiplizität  $\rightarrow ^1\text{O}_2$

- Die Multiplizität eines Zustandes wird definiert als  $2S + 1$
- Sind zwei Spins parallel ( $\uparrow\uparrow$ ), ist  $S = 1$ . Sind sie antiparallel ( $\uparrow\downarrow$ ), ist  $S = 0$

|            |  |        |
|------------|--|--------|
| <b>7.8</b> | Zeichnen Sie das MO-Diagramm des energieärmsten Singulett-Zustandes von Disauerstoff ( $^1\text{O}_2$ ) und bestimmen Sie die Bindungsordnung. <ul style="list-style-type: none"><li>• Es gibt keine ungepaarten Elektronen in diesem Zustand!</li></ul> | 12.0pt |
|------------|--|--------|

|            |  |       |
|------------|--|-------|
| <b>7.9</b> | Mit Licht der Wellenlänge 1270 nm kann Triplett-Sauerstoff zum Singulett-Sauerstoff angeregt werden. Berechnen Sie die für diesen Vorgang erforderliche Energie in kJ/mol. | 6.0pt |
|------------|--|-------|



## Phthalocyanine

7.1 (4.0 pt)

Anzahl der  $\pi$ -Elektronen in  $H_2Pc$ :

7.2 (8.0 pt)

| Zentralion        | Kupfer-Ion | Titan-Ion | Silizium-Ion | Cer-Ion |
|-------------------|------------|-----------|--------------|---------|
| Koordinationszahl |            |           |              |         |

7.3 (6.0 pt)

| Metall in Verbindung | 2 | 3 | 5 |
|----------------------|---|---|---|
| Oxidationszahl       |   |   |   |

7.4 (8.0 pt)

| Geometrie             | Verbindung |
|-----------------------|------------|
| oktaedrisch           |            |
| quadratisches Prisma  |            |
| quadratisch pyramidal |            |
| quadratisch planar    |            |





7.7 (19.0 pt)

Produkte:



**7.8** (12.0 pt)

MO Diagramm:

Bindungsordnung:

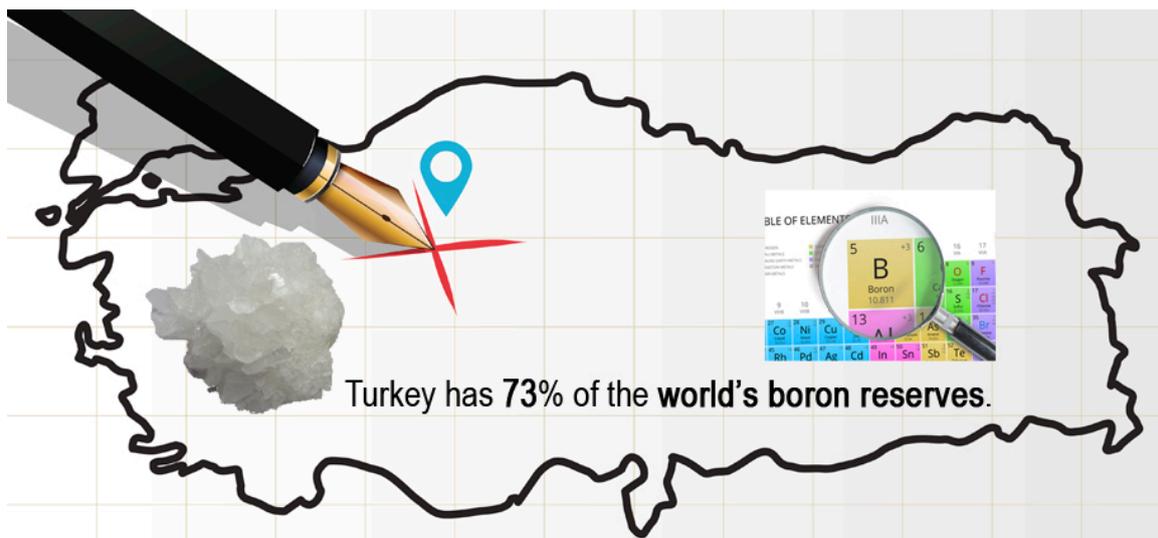
**7.9** (6.0 pt)

Zeigen Sie Ihre Berechnung:

Energie = ..... kJ/mol



## Borverbindungen und Wasserstoffspeicherung



Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ) und Amminboran ( $\text{BNH}_6$ ) sind die am besten erforschten Materialien zur Wasserstoffspeicherung. In dieser Frage geht es um Borchemie und die Verwendung von Borverbindungen als Materialien zur Wasserstoffspeicherung.

Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) ist ein borhaltiges Mineral, das in der Türkei durch die ETI Mining Company produziert wird.  $\text{NaBH}_4$  kann durch die Reduktion von wasserfreiem Borax mit elementarem Natrium und Wasserstoffgas bei hohen Drücken in der Gegenwart von Siliziumdioxid (Silica) bei  $700^\circ\text{C}$  hergestellt werden. Dies ist als Bayer-Prozess bekannt. In diesem Prozess wird der gesamte Wasserstoff in Form von  $\text{NaBH}_4$  gespeichert.

Amminboran ( $\text{BNH}_6$ ) kann durch die Reaktion von  $\text{NaBH}_4$  mit Ammoniumsulfat in wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) bei  $40^\circ\text{C}$  synthetisiert werden (**Hinweis:** Die Synthese von  $\text{BNH}_6$  muss in einem Abzug durchgeführt werden, da ein leicht entzündliches Gas als eines der Nebenprodukte entsteht).

Während  $\text{NaBH}_4$  eine ionische Verbindung ist, handelt es sich bei Amminboran um ein Lewis-Säure-Base-Addukt.

**8.1** Geben Sie eine abgestimmte Gleichung für die Synthese von  $\text{NaBH}_4$  aus wasserfreiem Borax an. 3.0pt

**8.2** Geben Sie eine abgestimmte Gleichung für die Synthese von Amminboran aus  $\text{NaBH}_4$  an. 3.0pt

**8.3** Zeichnen Sie die räumlichen Strukturen des  $\text{BH}_4^-$ -Ions und des  $\text{BNH}_6$ -Moleküls. 4.0pt



- 8.4** Berechnen Sie die Wasserstoffgehalte von  $\text{NaBH}_4$  und  $\text{BNH}_6$  in Massenprozent (wt%). 4.0pt

Der in beiden Verbindungen gespeicherte Wasserstoff kann durch Hydrolyse bei Raumtemperatur in Gegenwart eines geeigneten Katalysators freigesetzt werden. Bei der Hydrolyse von jeweils 1 Mol  $\text{NaBH}_4$  bzw.  $\text{BNH}_6$  werden 4 bzw. 3 Mol  $\text{H}_2$ -Gas freigesetzt. Außerdem entsteht Metaborat, ein Anion, welches B-O-Bindungen enthält.

- 8.5** Geben Sie die abgestimmten Gleichungen für die Hydrolyse von  $\text{NaBH}_4$  und  $\text{BNH}_6$  an. 4.0pt

Eine der einfachsten, stabilen Di-Bor-Verbindungen ist Bortrioxid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Außerdem können Borate höherer Ordnung mit cyclischer Struktur und B-O-Bindungen, wie etwa  $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ , gebildet werden.

Da  $\text{B}_2\text{O}_3$  sauer reagiert, bildet sich bei Kontakt mit Wasser leicht Borsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Die Reaktion von  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit Ammoniak bei hohen Drücken und hoher Temperatur hingegen führt zum zweidimensionalen Bornitrid, welches aus planaren graphit-artigen Schichten besteht, in denen B- und N-Atome abwechselnd angeordnet sind.

- 8.6** Geben Sie abgestimmte Gleichungen für die Synthese von Borsäure und Bornitrid an. 4.0pt

- 8.7** Zeichnen Sie Strukturformeln des  $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ -Ions, von Borsäure sowie einer einzelnen, zweidimensionalen Bornitrid-Schicht. **Hinweis:** Ihre Darstellung der Bornitrid-Schicht muss mindestens 10 Bor-Atome enthalten. 6.0pt

Eine weitere wichtige Klasse der Bor-Verbindungen sind B-H-Verbindungen, die sog. Borane. Das einfachste, stabile Boran ist Diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ). Viele Borane höherer Ordnung können durch Pyrolyse von Diboran dargestellt werden. Diboran selbst kann durch Metathese aus einem Bor-Halogenid und einer Hydrid-Quelle hergestellt werden.

- 8.8** Formulieren Sie eine abgestimmte Gleichung für die Synthese von Diboran aus  $\text{BF}_3$  und  $\text{LiBH}_4$ . **Hinweis:** Bei beiden Produkten handelt es sich um Bor-Verbindungen. 3.0pt

- 8.9** Zeichnen Sie die räumliche Struktur des Diboran-Moleküls. **Hinweis:** Im Diboran-Molekül gibt es keine B-B-Bindung. 2.0pt

$\text{BH}_3$  (Boran) ist ein instabiles und sehr reaktives Molekül. Daher ist es nicht möglich, es unter Standardbedingungen als  $\text{BH}_3$  zu isolieren. Durch Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid kann es jedoch durch Bildung von Boran-Carbonyl ( $\text{BH}_3\text{CO}$ ) stabilisiert werden. Bei  $\text{BH}_3\text{CO}$  handelt es sich um ein Addukt von Boran. Die Darstellung von  $\text{BH}_3\text{CO}$  spielt bei der Erforschung der Borchemie eine wichtige Rolle, da so die Existenz des Boran-Moleküls gezeigt werden kann.

- 8.10** Zeichnen Sie die Lewis-Formel von  $\text{BH}_3\text{CO}$  unter Berücksichtigung von Formalladungen. 3.0pt



- 8.11** Welche der folgenden Aussagen über die C-O-Bindung eines CO-Moleküls bei der Bindungsknüpfung zwischen  $\text{BH}_3$  und CO ist korrekt? Kreuzen Sie die korrekte Aussage auf Ihrem Antwortblatt an. 2.0pt

In Borazin bilden durch Einfach- und Doppelbindungen verbundene B-N-Einheiten eine cyclische Struktur. Samt der daran gebundenen H-Atome ergibt sich die Summenformel  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ . Borazin ist isostrukturell zu Benzen. Borazin kann in einer zweistufigen Synthese dargestellt werden. Zuerst werden symmetrisch trisubstituierte Chlor-Derivate von Borazin ( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ ) durch Reaktion von Ammoniumchlorid und Bortrichlorid hergestellt. Dann wird  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$  mit  $\text{LiBH}_4$  in THF reduziert.

- 8.12** Geben Sie die abgestimmten Gleichungen für die zweistufige Synthese von Borazin ausgehend von Ammoniumchlorid in THF (Tetrahydrofuran) an. **Hinweis:** THF stabilisiert eines der Produkte durch Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts. 4.0pt

- 8.13** Zeichnen Sie Strukturformeln des Borazins und dessen symmetrisch trisubstituierten Chlor-Derivats. 4.0pt

Katalysatoren sind Substanzen, die eine Reaktion beschleunigen, indem sie der Reaktion ermöglichen, einen energetisch günstigeren Pfad zu durchlaufen. Die katalytische Aktivität wird durch die Wechselzahl (engl. *turnover frequency*, TOF) bestimmt. Diese wird als Quotient aus der Stoffmenge des Produkts und der Stoffmenge des Katalysators sowie der Reaktionszeit definiert ( $\text{TOF} = n(\text{Produkt}) / (n(\text{Katalysator}) \cdot t)$ ).

Eine typische Hydrolyse: 100,0 mmol  $\text{BNH}_6$  wurden in 10,0 mL Wasser unter Zugabe von 5,0 mg von CuPt/C (Nanopartikel einer CuPt-Legierung auf Kohle mit 8,2 wt% Pt) als Katalysator hydrolysiert. Dabei bildeten sich innerhalb von 5 Minuten 67,25 mL Wasserstoffgas.

- 8.14** Nehmen Sie an, dass die katalytische Reaktion unter Normalbedingungen (1 atm und 273,15 K) durchgeführt wurde. Berechnen Sie TOF (in  $\text{min}^{-1}$ ) des CuPt/C-Katalysators **nur in Bezug auf Pt-Atome** bei der Hydrolyse von  $\text{BNH}_6$ , indem Sie das dabei gebildete Volumen an Wasserstoff-Gas berücksichtigen. 4.0pt

Nanopartikel einer  $\text{Cu}_x\text{Pt}_y$ -Legierung (die Indizes geben die Stoffmengenanteile der Atome in der Legierung an) wurden mit einer Kristallstrukturanalyse untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle aus Pt-Atomen besteht und die Pt-Atome auf den Flächen durch Cu-Atome ersetzt werden müssen, um die gewünschten Nanopartikel einer  $\text{Cu}_x\text{Pt}_y$ -Legierung zu erhalten. Beantworten Sie die folgenden Fragen auf der Basis dieser Informationen.

- 8.15** Bestimmen Sie die Zusammensetzung der Legierungs-Nanopartikel, indem Sie die Indizes x und y in  $\text{Cu}_x\text{Pt}_y$  ermitteln. 2.0pt

- 8.16** Skizzieren Sie die Struktur der Elementarzelle der  $\text{Cu}_x\text{Pt}_y$ -Nanopartikel, indem Sie die Position der Atome in der Elementarzelle angeben. 2.0pt



- 8.17** Eine andere Legierung hat die Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{Pt}_1$ . Nehmen Sie an, dass diese Legierung auch eine kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle mit einer Kantenlänge von 380 pm aufweist, die Position der Cu- und Pt-Atome jedoch zufällig verteilt ist. Berechnen Sie die Dichte der Legierung in  $\text{g/cm}^3$ . 4.0pt



## Borverbindungen und Wasserstoffspeicherung

**8.1** (3.0 pt)

**8.2** (3.0 pt)

**8.3** (4.0 pt)

**8.4** (4.0 pt)

Berechnung:



**8.5** (4.0 pt)

|  |
|--|
|  |
|--|

**8.6** (4.0 pt)

|  |
|--|
|  |
|--|

**8.7** (6.0 pt)

|               |          |           |
|---------------|----------|-----------|
|               |          |           |
| $B_3O_6^{3-}$ | Borsäure | Bornitrid |



**8.8** (3.0 pt)

---

**8.9** (2.0 pt)

**8.10** (3.0 pt)



**8.11** (2.0 pt)

- Die Bindung wird länger, da eine  $\pi$ -Rückbindung von  $\text{BH}_3$  zu CO vorliegt.
- Die Bindung wird länger, da CO bindende  $\pi$ -Elektronen zum  $\text{BH}_3$  schiebt.
- Die Länge der Bindung ändert sich nicht oder nur geringfügig, da CO seine vorwiegend nicht-bindenden Elektronen zum  $\text{BH}_3$  schiebt.
- Die Bindung wird kürzer, da CO  $\pi^*$  anti-bindende Elektronen zum  $\text{BH}_3$  schiebt.

**8.12** (4.0 pt)

**8.13** (4.0 pt)

Berechnung:

**8.14** (4.0 pt)



---

**8.15** (2.0 pt)

**8.16** (2.0 pt)

**8.17** (4.0 pt)



Berechnung:



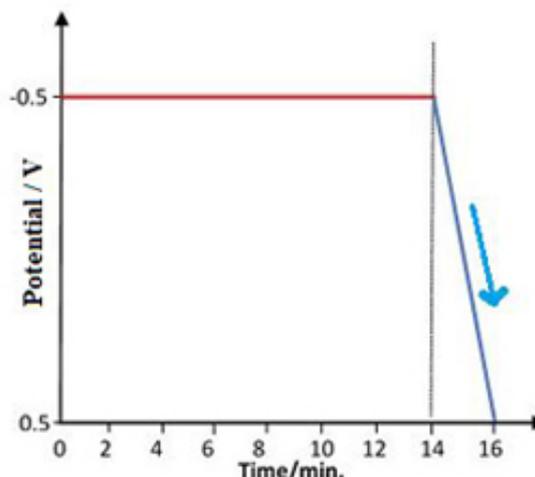
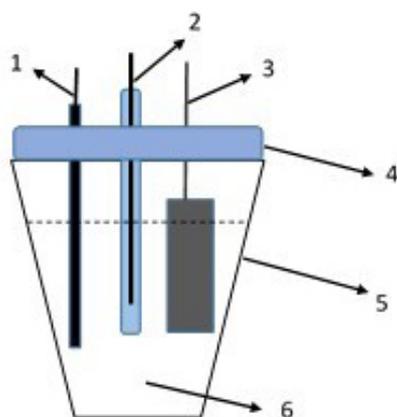
## Quantitative Bestimmung von Schwermetallionen

Für die quantitative Analyse von Schwermetallionen im Abwasserbecken einer Fabrik wurden die folgenden Arbeitsschritte bei 298 K durchgeführt:

**Schritt 1)** An fünf verschiedenen Stellen wurden jeweils 10 mL Proben vom Abwasserbecken entnommen. Diese wurden in einem 100 mL Becherglas vereinigt und anschließend mit einem Magnetrührer 5 Minuten gerührt.

**Schritt 2)** Aus dem 100 mL Becherglas wurde eine Probe von 10 mL entnommen und unter Rühren mit 142 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  versetzt. Diese Lösung wurde in eine 3-Elektroden-Zelle (wie in Abbildung 1.a gezeigt) überführt. In dieser elektrochemischen Zelle dienen ein Pt-Draht als Arbeitselektrode, Ag/AgCl (3 M KCl) als Referenzelektrode und eine Pt-Folie als Gegenelektrode.

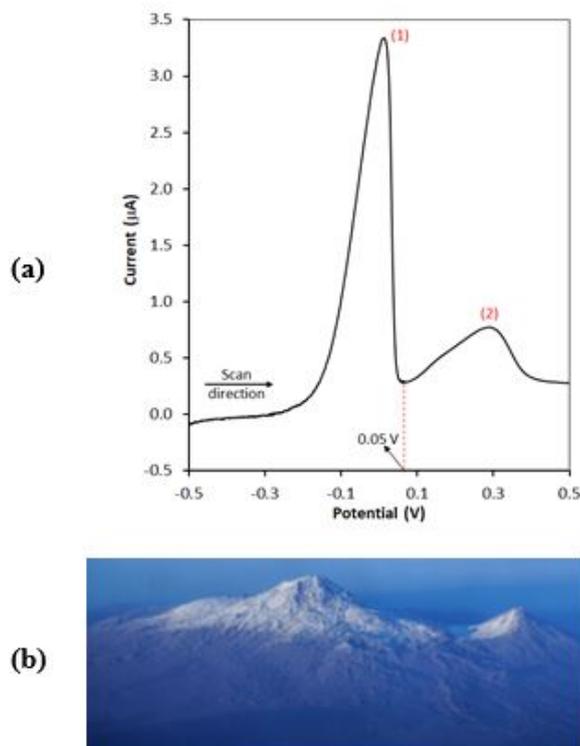
**Schritt 3)** Diese Elektroden wurden mit einem Potentiostaten verbunden. Ein konstantes Potential von  $-0.50$  V gegen Ag/AgCl wurde für 14 Minuten angelegt, wie in Abbildung 1.b (horizontale Linie) gezeigt. Es wird angenommen, dass innerhalb dieser 14 Minuten die erwarteten elektrochemischen Reaktionen vollständig abgelaufen sind.



**Abbildung 1.a** Anordnung der elektrochemischen Zelle; 1) Arbeitselektrode (Pt-Draht), 2) Referenzelektrode (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) Gegenelektrode (Pt-Folie), 4) Deckel der Zelle, 5) elektrochemische Zelle, 6) 10 mL der Probenlösung.

**1.b** Potentialänderung der Arbeitselektrode als Funktion der Zeit. y-Achse: Potential / V gegen Ag/AgCl, x-Achse: Zeit / min.

**Schritt 4)** Die Elektroden wurden mit destilliertem Wasser gereinigt und in eine andere elektrochemische Zelle mit 10 mL einer 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung gegeben. Das Potential wurde von  $-0,50$  nach  $+0,50$  V wie in Abb. 1.b gezeigt variiert (Linie mit negativer Steigung über 2 Minuten). Der gemessene Stromfluss als Funktion der Spannung für diesen Schritt ist in Abb. 2.a gezeigt und erinnert an den *Berg Ararat (Ağrı Dağı)*, den höchsten Berg der Türkei (Abbildung 2.b).



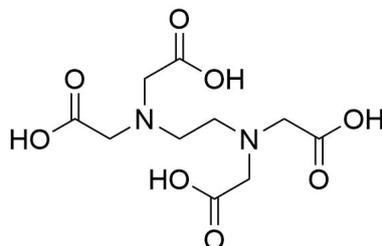
**Abbildung 2.a** Stromfluss während des Potentialscans der Arbeitselektrode in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung nach Konstant-halten auf einem Potential von  $-0.50$  V in 10 mL der Abwasserprobe, wie in Abbildung 1.b (horizontale Linie) zu sehen ist. y-Achse: Strom /  $\mu\text{A}$ , x-Achse: Potential gegen Ag/AgCl / V.

**2.b** Die Spitzen des Großen und Kleinen Ararat.

**Schritt 5)** Eine weitere 10 mL Probe der in *Schritt 1* hergestellten Lösung wurde entnommen und wurde wie in *Schritt 2 und 3* beschrieben in dieser Reihenfolge behandelt. Die Elektroden wurden mit destilliertem Wasser gereinigt und in 10 mL einer 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung platziert. Das Potential der Arbeitselektrode wurde dann für 14 Minuten konstant bei  $+0,05$  V gehalten. Es wird wiederum angenommen, dass innerhalb der 14 Minuten die erwarteten elektrochemischen Reaktionen vollständig abgelaufen sind.

**Schritt 6)** Nach *Schritt 5* wurde die Lösung aus der elektrochemischen Zelle in einem geeigneten Ofen bei  $150$  °C verdampft, bis ein trockener Feststoff erhalten wurde.

**Schritt 7)** Der Feststoff aus *Schritt 6* wurde in 5 mL einer Ethylendiamintetraacetat-Lösung (EDTA,  $\text{H}_4\text{Y}$ ) (Abbildung 3) unter Schütteln gelöst. 1 mL dieser EDTA-Lösung entspricht  $3,85$  mg/mL  $\text{BaCO}_3$ . Der pH-Wert der Lösung wurde dann auf 10,0 eingestellt. Die überschüssige EDTA wurde mit einer  $0,0010$  M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung titriert. Der Umschlag wurde nach Zugabe von  $95,60$  mL der  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung erreicht.

Abbildung 3. Struktur von EDTA ( $H_4Y$ ).

- In einer gesättigten wässrigen  $H_2S$ -Lösung ist die Gleichgewichtskonzentration  $[H_2S] = 0,1 \text{ M}$ .
- $K_{sp}(\text{NiS}) = 4,0 \cdot 10^{-20}$ ;  $K_{sp}(\text{CuS}) = 1,0 \cdot 10^{-36}$
- $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 9,6 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{a2}(\text{HS}^-) = 1,3 \cdot 10^{-14}$

| Reaktion   | $E^\circ / \text{V}$ (bei 298 K) |
|--|----------------------------------|
| $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$ | -0,83                            |
| $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$                                 | -0,24                            |
| $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$                                   | 0,00                             |
| $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$                                 | +0,34                            |
| $\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$                                     | +0,80                            |
| $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4e^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  | +1,23                            |

**9.1** Welche der folgenden Antworten beschreibt die Vorgänge bei Peak 1 und 2 in Abbildung 2.a? **Kreuzen** Sie das Kästchen mit der korrekten Antwort auf dem Antwortblatt an. 5.0pt

**9.2** Welche der folgenden Aussagen trifft zu, wenn das Potential anfänglich bei  $-1,2 \text{ V}$  anstatt von  $-0,5 \text{ V}$  gehalten wird (horizontale Linie in Abbildung 1.b). **Kreuzen** Sie das Kästchen mit der korrekten Antwort auf dem Antwortblatt an. 5.0pt

**9.3** **Berechnen** Sie die Scangeschwindigkeit für die Daten in Abbildung 2.a in  $\text{mV/s}$ . 8.0pt

Das Potential der folgenden Zelle beträgt  $0,437 \text{ V}$ .

$\text{Pt}, \text{H}_2(0,92 \text{ bar}) | \text{HCl}(1,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}), \text{AgCl}(\text{sat}) | \text{Ag}$

**9.4** **Berechnen** Sie das Standardelektrodenpotential ( $\text{V}$ ) der Halbzelle von  $\text{AgCl}(\text{s}) + e^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$  bei  $298 \text{ K}$ . 16.0pt  
*Hinweis:* Sie müssen alle Arbeitsschritte zeigen.



# Q9-4

German (Ö) (Austria)

- |     |  |        |
|-----|--|--------|
| 9.5 | Was ist das Hauptziel von Schritt 5 in dieser Analyse? <b>Kreuzen</b> Sie das Kästchen mit der korrekten Antwort auf Ihrem Antwortblatt an.  | 5.0pt  |
| 9.6 | <b>Schreiben</b> Sie die abgestimmte Ionengleichungen für die Komplexierung und die Rücktitration in <i>Schritt 7</i> auf.   | 6.0pt  |
| 9.7 | <b>Berechnen</b> Sie die $\text{Ni}^{2+}$ -Konzentration in mg/L im Abwasser der Fabrik.<br><i>Hinweis:</i> Sie müssen alle Arbeitsschritte zeigen.  | 25.0pt |
| 9.8 | <b>Berechnen</b> Sie den niedrigsten pH-Wert, um $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen in der Lösung aus <i>Schritt 5</i> nach Sättigung mit $\text{H}_2\text{S}$ -Gas zu fällen. Falls Sie Frage 9.7 nicht lösen konnten, verwenden Sie eine Konzentration von 20 mg/L $\text{Ni}^{2+}$ für diese Frage.<br><i>Hinweis:</i> Sie müssen alle Arbeitsschritte zeigen. | 30.0pt |



## Quantitative Bestimmung von Schwermetallionen

9.1 (5.0 pt)

- Peak 1: elektrochemische Reduktion von Ni / Peak 2: elektrochemische Reduktion von Cu
- Peak 1: elektrochemische Reduktion von Cu / Peak 2: elektrochemische Reduktion von Ni
- Peak 1: elektrochemische Reduktion von Ni / Peak 2: elektrochemische Oxidation von Cu
- Peak 1: elektrochemische Oxidation von Ni / Peak 2: elektrochemische Oxidation von Cu
- Peak 1: elektrochemische Oxidation von Cu / Peak 2: elektrochemische Oxidation von Ni

9.2 (5.0 pt)

- Entwicklung von NO
- Entwicklung von NO<sub>2</sub>
- Entwicklung von Stickstoff
- Entwicklung von Sauerstoff
- Entwicklung von Wasserstoff

9.3 (8.0 pt)

Zeigen Sie Ihre Berechnung:

Scangeschwindigkeit = ..... mV/s



**9.4** (16.0 pt)

Zeigen Sie Ihre Berechnung:

Standardelektrodenpotential = ..... V

**9.5** (5.0 pt)

- Modifikation des Pt-Drahts mit einem Film einer Ni-Cu-Legierung
- Modifikation des Pt-Drahts mit einem Ni-Film
- Elektrochemische Ablösung von Cu und Ni aus dem Cu-Ni-modifizierten Pt-Draht in die Lösung
- Elektrochemische Ablösung von Cu aus dem Cu-Ni-modifizierten Pt-Draht in die Lösung
- Elektrochemische Ablösung von Ni aus dem Cu-Ni-modifizierten Pt-Draht in die Lösung

**9.6** (6.0 pt)

Komplexierung:

Rücktitration:



9.7 (25.0 pt)

Zeigen Sie Ihre Berechnung:

Ni<sup>2+</sup>-Konzentration: ..... mg/L:



**9.8** (30.0 pt)

Zeigen Sie Ihre Berechnung:

Niedrigster pH-Wert: .....