



Allgemeine Hinweise



Benutzen Sie nur den ausgehändigten Stift und einen nicht programmierbaren Taschenrechner.

Das Aufgabenheft umfasst **65 Seiten**, die allgemeinen Hinweise nicht mitgerechnet.

Die Klausur besteht aus **9 Aufgaben**.

Sie haben zur Lösung der Aufgaben **5 Stunden** Zeit.

Beginnen Sie erst beim **START**-Signal.

Alle Ergebnisse müssen in die vorgesehenen Kästchen auf den **Antwortblättern** eingetragen werden. Verwenden Sie bei Bedarf die Rückseiten der Aufgabenblätter als Schmierpapier. Bedenken Sie, dass Antworten außerhalb der Kästchen nicht gewertet werden.

Schreiben Sie relevante Berechnungen in die vorgesehenen Kästchen. Volle Punktzahl erhalten Sie selbst für korrekte Resultate nur, wenn Ihre Berechnungen nachvollziehbar sind.

Die Aufsicht wird Sie darauf aufmerksam machen, wenn noch **30 Minuten** Arbeitszeit verbleiben.

Sie müssen Ihre Arbeit beim **STOP**-Signal sofort beenden. Andernfalls wird Ihre Arbeit nicht gewertet.

Die offizielle englische Version der Prüfung kann von Ihnen angefragt werden, sofern Sie Unklarheiten erkennen.

Sie dürfen Ihren Arbeitsplatz ohne Erlaubnis nicht verlassen. Falls Sie auf technische Unterstützung (kaputter Taschenrechner) angewiesen sind oder die Toilette aufzusuchen müssen, heben Sie Ihre Hand. Eine Aufsicht wird sich um Sie kümmern.

VIEL ERFOLG!



Aufgaben & Punkteverteilung

Aufgabe	Titel	Punkte	% Gesamtpunkte
1	Zwei Schönheiten der Türkei: die Van-Katze und die 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 β -Carotin	100	14
6	Thermodynamik auf einer interstellaren Reise	80	12
7	Phthalocyanine	85	12
8	Borverbindungen und Wasserstoffspeicherung	58	14
9	Gehaltsbestimmung von Schwermetallionen	100	12
	Gesamt	641	100

Theory IChO 2020



GO-3

German (Germany)

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 Gleichungen

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 im Vakuum	$c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$
Plancksches Wirkungsquantum	$h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
Faraday-Konstante	$F = 9,6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Ruhemasse eines Elektrons	$m_e = 9,10938215 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Standarddruck	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Normdruck	$p_{\text{atm}} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$
Nullpunkt der Celsius-Skala	273,15 K
1 Picometer (pm)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
1 Nanometer (nm)	10^{-9} m
1 Elektronenvolt (eV)	$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
1 Kalorie (cal)	$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$
Atomare Masseneinheit (u)	$1 \text{ u} = 1,66053904 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Elementarladung e	$e = 1,602176634 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Ideales Gasgesetz	$pV = nRT$



Physikalische Konstanten und Gleichungen

Enthalpie	$H = U + pV$
Gibbs'sche freie Energie	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{\text{Zelle}}^0$
Entropieänderung	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, wobei q_{rev} die Wärme des reversiblen Prozesses ist
Entropieänderung für isotherme Ausdehnung eines idealen Gases	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$
Nernst-Gleichung	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$
Energie eines Photons	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Integrierte 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	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Geradengleichung	$y = mx + n$
Lambert-Beersches Gesetz	$A = \varepsilon \cdot c \cdot d$

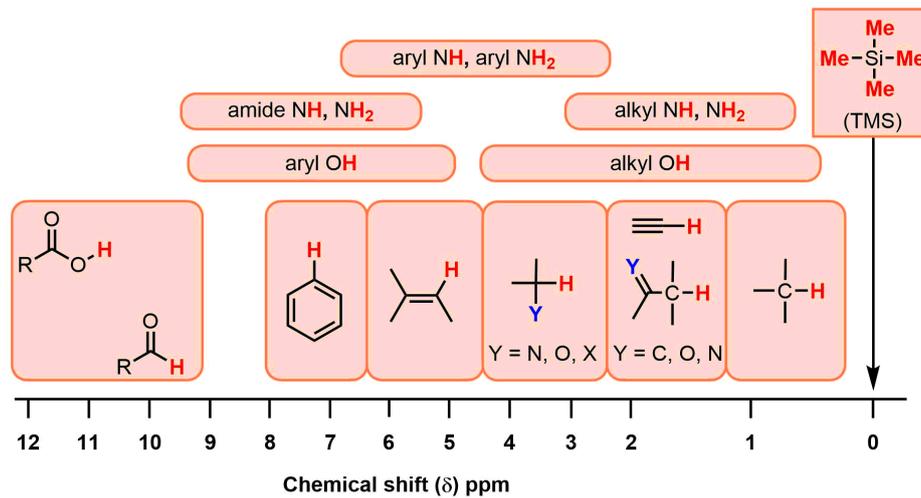


Periodensystem der Elemente

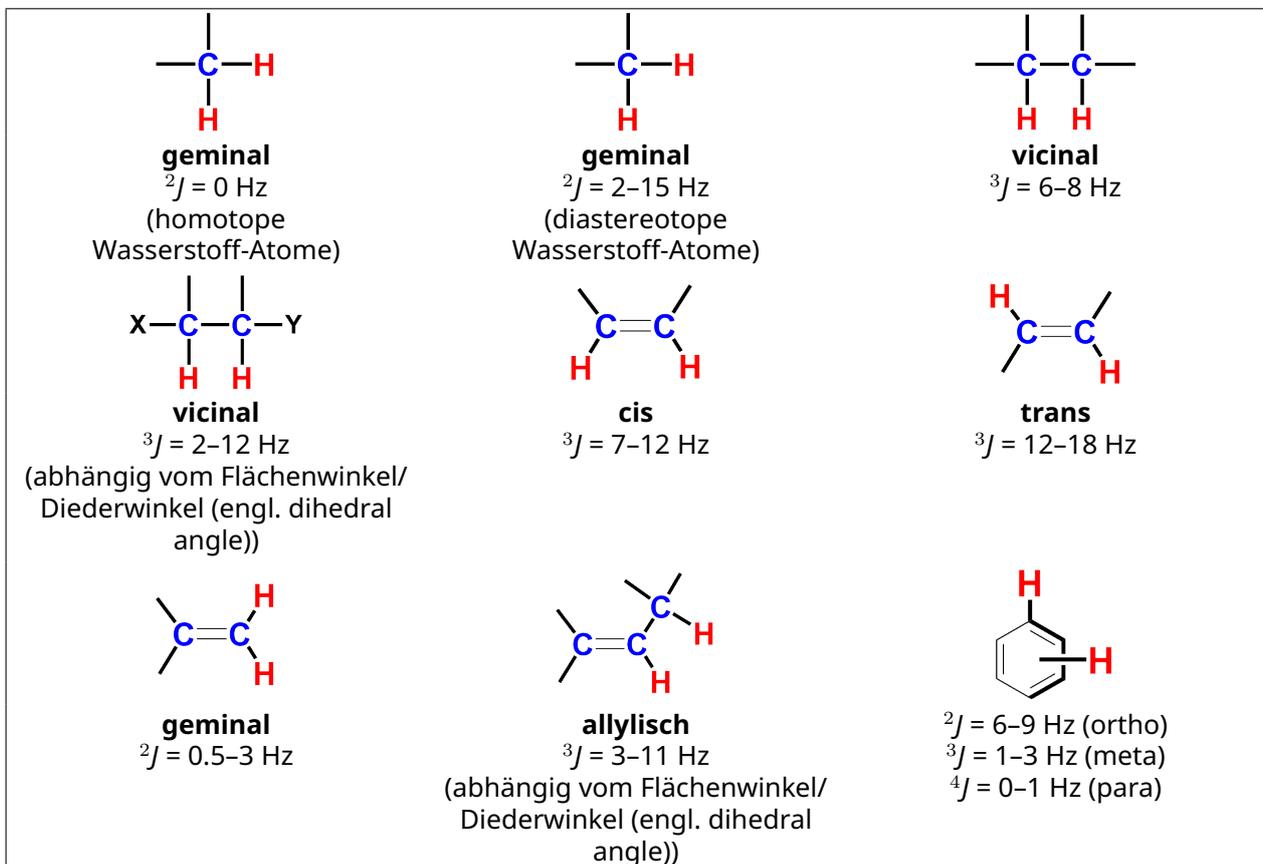
1																		18																																																																																																																																																																																																																																																																																	
1 H 1.008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

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



Chemische Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

Typische Kopplungskonstanten





Chemische Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum

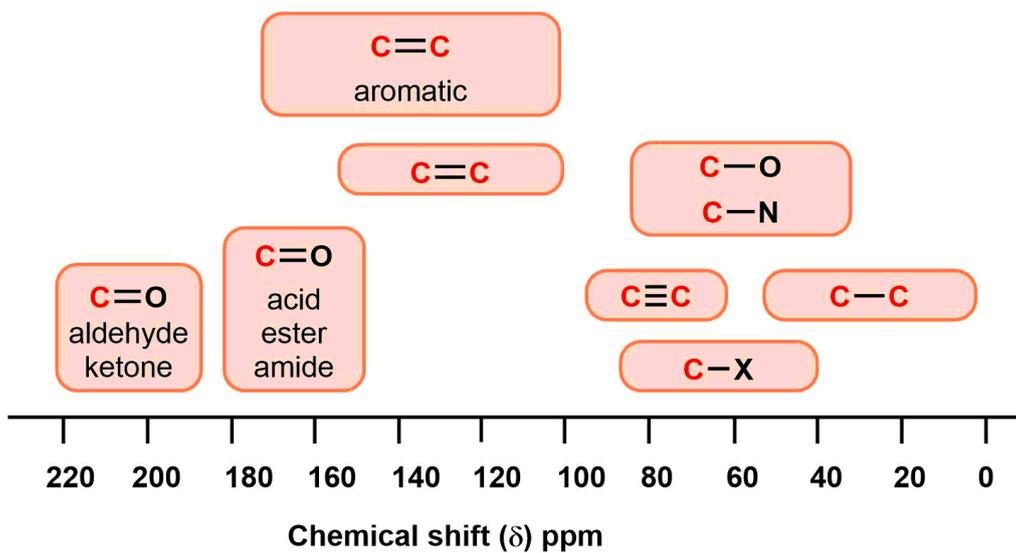




Tabelle der IR-Absorptionsfrequenzen

Funktionelle Gruppe	Art der Schwingung	Bereich der Absorptionsfrequenz (cm ⁻¹)	Intensität
Alkohol			
O-H	Streckschwingung, Wasserstoff-Brückenbindung	3600–3200	stark, breit
	Streckschwingung, frei	3700–3500	stark, scharf
C-O	Streckschwingung	1150–1050	stark
Alkan			
C-H	Streckschwingung	3000–2850	stark
	Deformation	1480–1350	unterschiedlich stark bis schwach
Alkene			
=C-H	Streckschwingung	3100–3010	mittel
	Deformation	1000–675	stark
C=C	Streckschwingung	1680–1620	unterschiedlich stark bis schwach
Halogenalkan			
C-F	Streckschwingung	1400–1000	stark
C-Cl	Streckschwingung	800–600	stark
C-Br	Streckschwingung	600–500	stark
C-I	Streckschwingung	500	stark
Alkin			
C-H	Streckschwingung	3300	stark, scharf
C≡C	Streckschwingung	2260–2100	unterschiedlich stark bis schwach, bei symmetrischen Alkinen nicht sichtbar



Tabelle der IR-Absorptionsfrequenzen

Amin			
N-H	Streckschwingung	3500-3300	mittel (primäre Amine haben zwei Banden, sekundäre haben eine Bande, oft sehr schwach)
C-N	Streckschwingung	1360-1080	mittel bis schwach
N-H	Deformation	1600	mittel
Aromat			
C-H	Streckschwingung	3100-3000	mittel
C=C	Streckschwingung	1600-1400	mittel bis schwach, viele Banden
Carbonylgruppe			
C=O	Streckschwingung	1820-1670	stark
Carbonsäure			
C=O	Streckschwingung	1725-1700	stark
O-H	Streckschwingung	3300-2500	stark, sehr breit
C-O	Streckschwingung	1320-1210	stark
Aldehyd			
C=O	Streckschwingung	1740-1720	stark
C-H	Streckschwingung	2850-2820 & 2750-2720	mittel, zwei Banden
Amid			
C=O	Streckschwingung	1690-1640	stark
N-H	Streckschwingung	3500-3100	unsubstituierte Verbindungen haben zwei Banden
	Deformation	1640-1550	

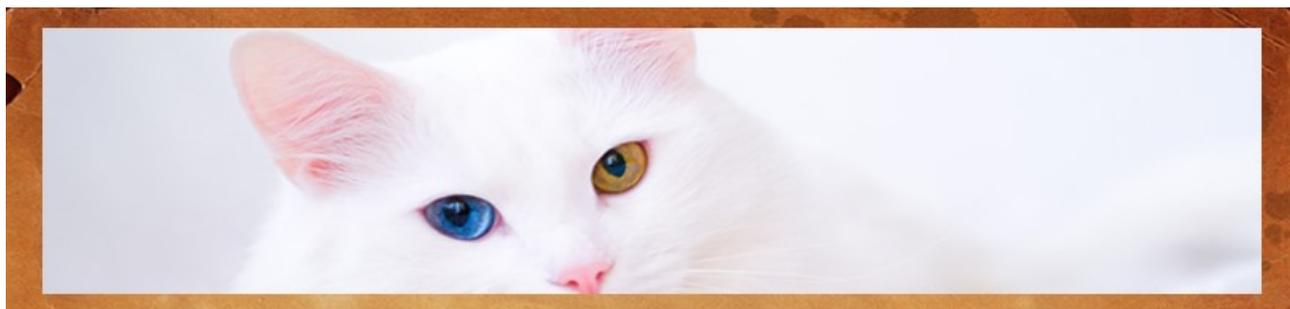


Tabelle der IR-Absorptionsfrequenzen

Anhydrid			
C=O	Streckschwingung	1830-1800 & 1775-1740	zwei Banden
Ester			
C=O	Streckschwingung	1750-1735	stark
C-O	Streckschwingung	1300-1000	zwei oder mehr Banden
Keton			
acyclisch	Streckschwingung	1725-1705	stark
cyclisch	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
α, β -ungesättigt	Streckschwingung	1685-1665	stark
Konjugation verschiebt Absorptionsfrequenzen zu niedrigeren Wellenzahlen			
Arylketon	Streckschwingung	1700-1680	stark
Ether			
C-O	Streckschwingung	1300-1000 (1150-1070)	stark
Nitril			
C \equiv N	Streckschwingung	2260-2210	mittel
Nitrogruppe			
N-O	Streckschwingung	1560-1515 & 1385-1345	stark, 2 Banden



Zwei Schönheiten der Türkei: die Van-Katze und die Ankara-Katze



Die Van-Katze ist die schönste und eine reinrassige Katze, die nur am im Vansee-Becken lebt. Eine andere endemische Katzenrasse ist die Ankara-Katze. Sie wird auch als Angorakatze bezeichnet. Deren wichtigstes Merkmal sind zwei verschiedenen Augenfarben.

Van cat



Ankara cat



Nepeta cataria (catnip)

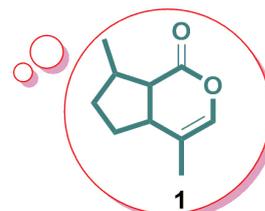


Genau wie Menschen können auch Katzen manchmal gestresst und wütend sein. So wie Melatonin Menschen glücklich machen kann, ermöglicht ein Naturprodukt die Reduktion von Stress und die Entstehung von Glücksgefühlen bei Katzen. Nepetalacton ist eine organische Verbindung, die aus der Katzenminze (*Nepeta cataria*) isoliert wurde und als Katzenlockstoff wirkt. Nepetalacton ist ein bicyclisches Monoterpene mit zehn Kohlenstoffatomen, das von Isopren mit zwei kondensierten Ringen abgeleitet ist: einem Cyclopentan und einem Lacton.

Cat eating catnip in the garden



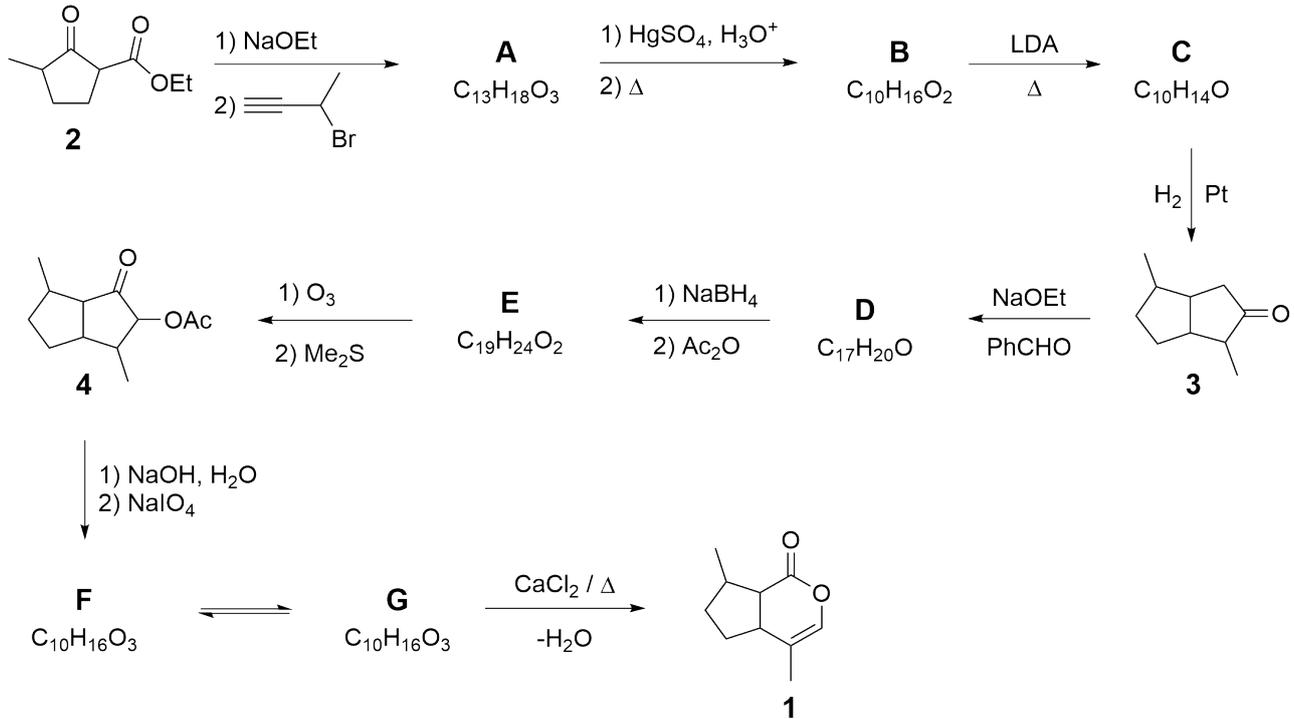
Cat's dream



Nepetalactone



Totalsynthese von Nepetalacton:



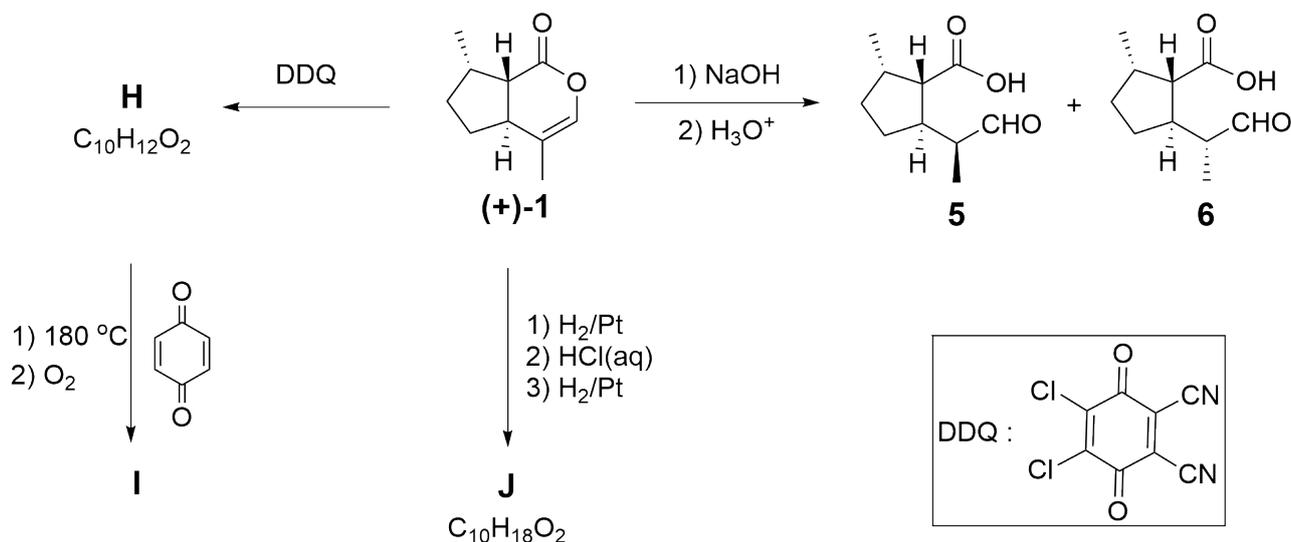
1.1 Das obige Schema zeigt die Totalsynthese von Nepetalacton. **Zeichnen** Sie die Strukturformeln von **A-G** ohne Berücksichtigung der Stereochemie. 14.0pt

Hinweise:

- Verbindung **A** hat im IR-Spektrum eine starke und scharfe Bande bei 3300 cm⁻¹.
- **A**, **B** and **F** sind monocyclisch, während **C**, **D**, **E** und **G** bicyclische Verbindungen sind.
- **F** hat ein Dublett bei ~ 9,8 ppm im ¹H-NMR-Spektrum.



Reaktionen von Nepetalacton:



Das obige Schema beinhaltet einige Reaktionen eines enantiomerenreinen Isomers von Nepetalacton **1**. Drei der Reaktionsprodukte (**5**, **6** und **J**) werden als industrielle Insektizide verwendet.

- 1.2** Welche der folgenden Aussage(n) ist / sind für die Beziehung zwischen **5** und **6** zutreffend? Kreuzen Sie das/die Kästchen neben der/den richtigen Antwort(e)n im Antwortbogen an. 4.0pt

Die Reaktion von **1** mit DDQ lässt die hoch-konjugierte Verbindung **H** entstehen. Die thermische Reaktion von Verbindung **H** mit *p*-Quinon bildet Verbindung **I** mit einer molaren Masse 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 O_2) statt und im Laufe der Reaktion bildet sich ein bekanntes Gas.
- J** hat im IR-Spektrum eine starke und sehr breite Bande zwischen 3300 und 2500 cm^{-1} .



Zwei Schönheiten der Türkei: die Van-Katze und die Ankara-Katze

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



1.2 (4.0 pt)

- Enantiomere
- Diastereomere
- identisch
- Stereoisomere

1.3 (6.0 pt)

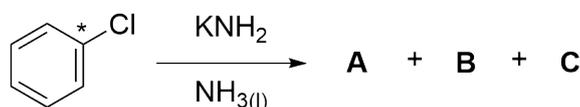
H	I
J	



Die Geschichte eines reaktiven Intermediats

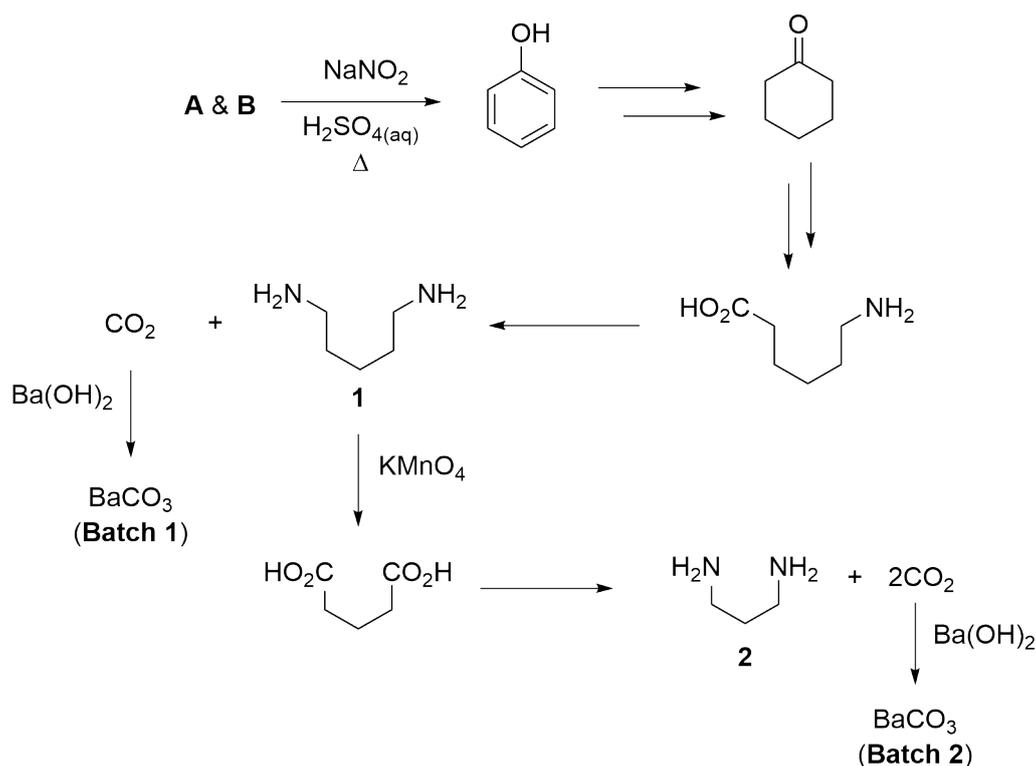
Arine sind eine spezielle Klasse reaktiver Intermediate. Die Existenz von Arinen wurde erstmalig 1953 durch John D. Roberts und seine Kollegen durch einen eleganten Versuch mit gelabelten Atomen nachgewiesen.

Chlorbenzol, das in Position 1 mit radioaktivem ^{14}C gelabelt wurde, wird in dazu mit KNH_2 in flüssigem NH_3 umgesetzt. Dabei werden die isotopischen Isomere **A** und **B** zusammen mit dem anorganischen Salz **C** erhalten. Diese Reaktion läuft über die Bildung eines Arin-Intermediats **D**.



2.1 **Zeichnen** Sie die Strukturen der Verbindungen **A**, **B** und **D**, und **schreiben** Sie die Formel von **C** auf. **Markieren** Sie soweit sinnvoll die Positionen, die ^{14}C -gelabelte Kohlenstoffe enthalten, mit einem Sternchen (*). 7.0pt

Die ^{14}C -gelabelten Produkte lassen sich durch ein Abbau-Experiment analysieren. (Die ^{14}C gelabelten Kohlenstoffe sind in dieser Abbildung nicht dargestellt.) Die Radioaktivität der Intermediate und finalen Produkte wurde untersucht.





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

5.0pt

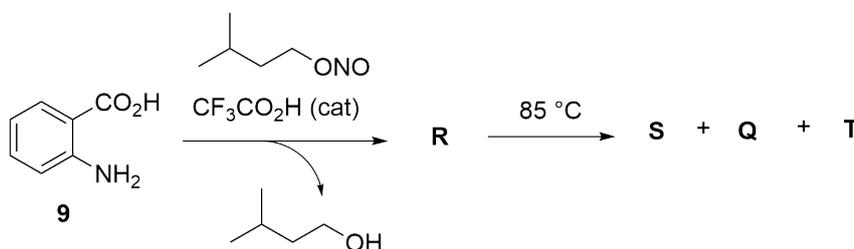
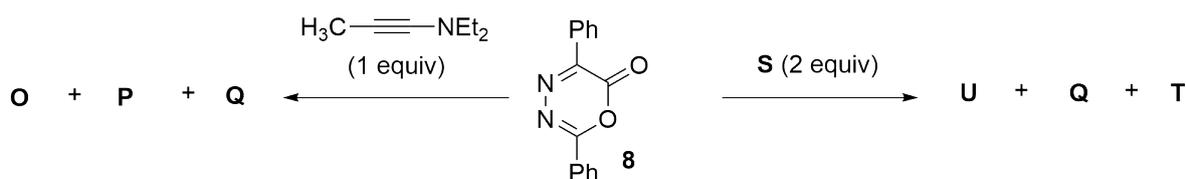
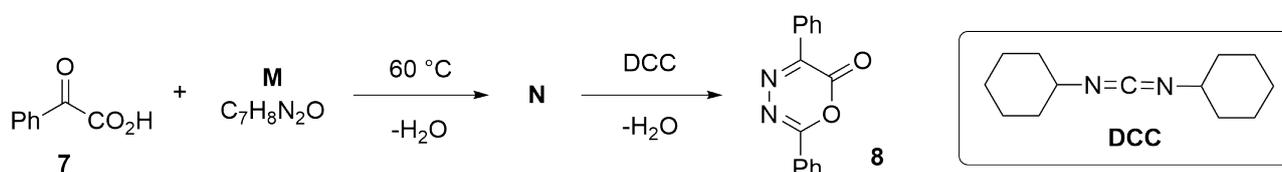
2.6 In der Reaktion aus Aufgabe 2.5 wird CsF zugesetzt. **Kreuzen** Sie auf dem Antwortbogen die korrekten Aussagen zur Funktion des CsF an.

4.0pt

- Der pK_S -Wert von HF und β -Ketoester **6** in Dimethylsulfoxid (DMSO) betragen etwa 15 bzw. 14.

Das Diazapyranderivat **8** ist erwiesenermaßen ein sehr hilfreiches Reagenz für den Aufbau vielfältiger cyclischer Strukturen. Im Folgenden ist die Bildung aus Phenylglyoxylsäure (**7**) und die Nutzung in zwei verschiedenen Reaktionen dargestellt.

- **Q** und **T** sind unter Normalbedingungen 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 zu **U**, **Q**, und **T**.



Hinweis:

equiv= Äquivalent

cat= Katalysator

2.7 **Zeichnen** Sie die Strukturen von **M–U**.

28.0pt

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

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)

Unter Berücksichtigung von A: <ul style="list-style-type: none"><input type="checkbox"/> Verbindung 1<input type="checkbox"/> BaCO₃ (Batch 1)<input type="checkbox"/> Verbindung 2<input type="checkbox"/> BaCO₃ (Batch 2)	Unter Berücksichtigung von B: <ul style="list-style-type: none"><input type="checkbox"/> Verbindung 1<input type="checkbox"/> BaCO₃ (Batch 1)<input type="checkbox"/> Verbindung 2<input type="checkbox"/> BaCO₃ (Batch 2)
--	--



2.3 (8.0 pt)

E	F
G	

2.4 (16.0 pt)

H	I
J	K



2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- F^- hydrolysiert die Trifluormethansulfonatgruppe (O_3SCF_3) von **5**.
- F^- attackiert die $-\text{SiMe}_3$ -Gruppe von **5**.
- F^- reagiert als Base für die Deprotonierung von **6**.
- F^- reagiert als Nucleophil und attackiert den Ester von **6**.



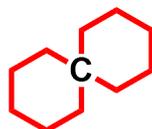
2.7 (28.0 pt)

M	N
O und P	Q
R	S
T	U



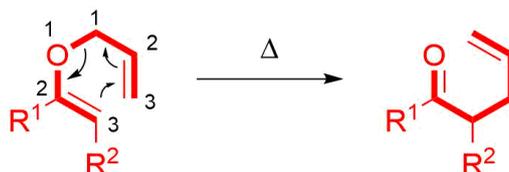
(±)-Coerulescin

Spiro-Verbindungen sind polycyclische organische Verbindungen, deren Ringe durch ein gemeinsames Atom (Spiro-Atom) verbunden sind, siehe Abbildung unten. Das Spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindol]-Ringsystem ist das strukturbildende Gerüst, das in verschiedenen zytostatischen Alkaloiden und synthetischen Stoffen enthalten ist. Coerulescin (**1**) und Horsfilin sind die einfachsten Vertreter dieser Gruppe. Sie weisen umfangreiche biologische Aktivitäten auf und können auf unten gezeigtem Weg synthetisiert werden.



Die Claisen-Umlagerung ist eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung. Sie ist eine wirkungsvolle Reaktion, um Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zu knüpfen. Bei der Reaktion lagert sich der Allyl-Vinylether nach folgender Abbildung thermisch zur ungesättigten Carbonylverbindungen um. Beim Erhitzen von Verbindung **A** erfolgt eine solche Claisen-Umlagerung zur Carbonylverbindung **B**.

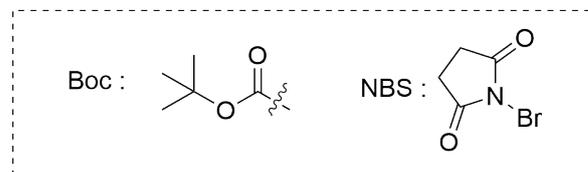
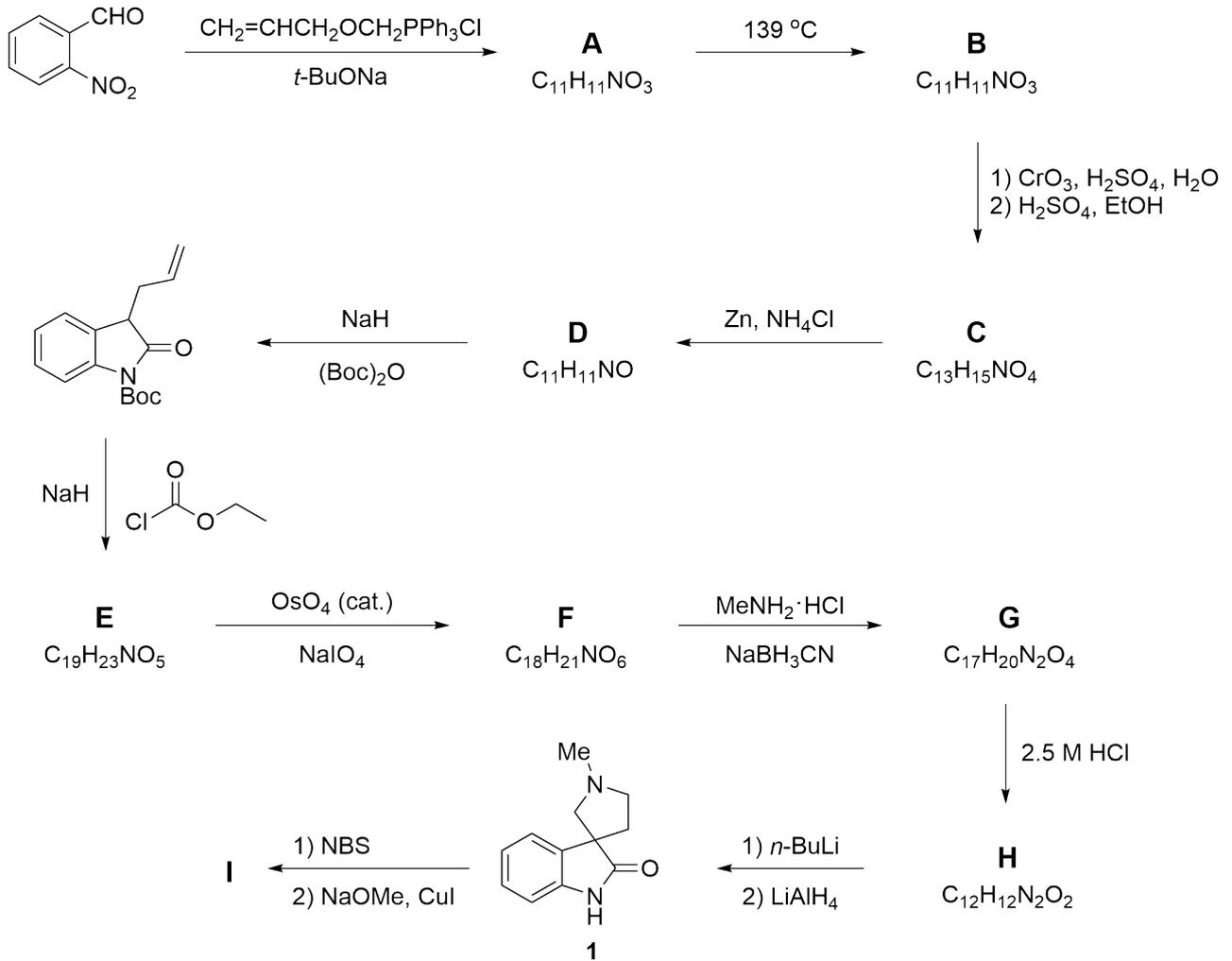
In dieser gesamten Aufgabe dürfen die Antworten ohne Berücksichtigung der Stereochemie angegeben werden.





Q3-2

German (Germany)





- 3.1** **Zeichnen** Sie die Strukturformeln von **A** und **B**. 8.0pt
- **A** ist eine nicht trennbare Mischung aus *cis/trans*-Isomeren.
 - **B** hat eine IR-Absorption bei 1726 cm^{-1} .

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

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

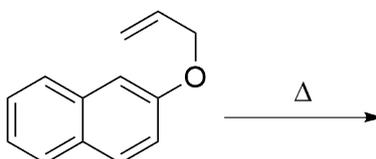
- 3.4** **Zeichnen** Sie die Strukturen von **G** und **H**. Beide haben eine Spirostruktur. 8.0pt

- 3.5** **Zeichnen** Sie die Struktur des Zwischenprodukts, das im Schritt von **H** zu **Coerulestin (1)** bei der Behandlung mit *n*-BuLi auftritt. 5.0pt

Die Behandlung von **Coerulestin** mit N-Bromsuccinimid führt zu einem Bromderivat, das beim Erhitzen mit Natriummethoxid in Gegenwart von Kupfer(I)iodid mit 60% Ausbeute **Horsfilin (I)** ergibt

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

- 3.7** Erhitzen des Allyl-Ethers von 2-Naphthol löst eine sigmatrope Umlagerung aus. **Zeichnen** Sie die Struktur des Hauptprodukts, das sich aus dieser Reaktion isolieren lässt. 5.0pt





(±)-Coerulestin

3.1 (8.0 pt)

A	B
----------	----------

3.2 (16.0 pt)

C	D
E	F



3.3 (4.0 pt)

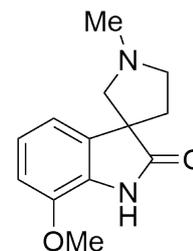
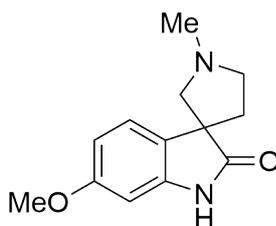
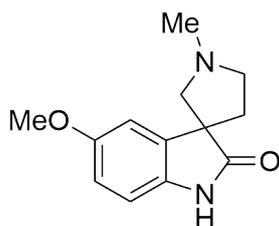
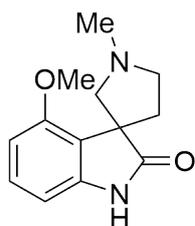
- Iminbildung, Reduktion, Amidbildung
- Amidbildung, Iminbildung, Reduktion
- Reduktion, Amidbildung, Iminbildung

3.4 (8.0 pt)

G

H

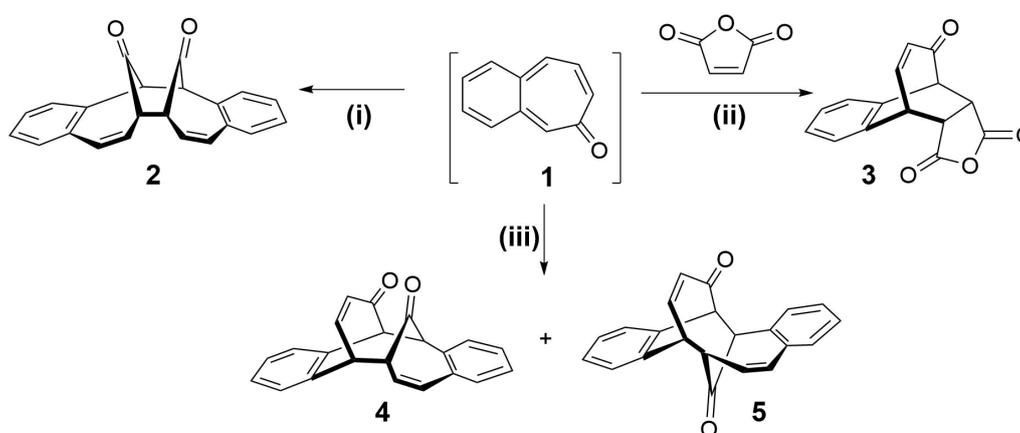
3.5 (5.0 pt)

**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 wurden von Robert B. Woodward und Roald Hoffmann entwickelt. Sie werden zur Erklärung stereochemischer Aspekte und der Aktivierungsenergie pericyclischer Reaktionen verwendet.



Woodward-Hoffmann-Regeln				
Anzahl der Elektronen	Elektrocyclische Reaktionen		Cycloadditionen	
	thermisch (Δ)	photochemisch ($h\nu$)	thermisch (Δ)	photochemisch ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	konrotatorisch (kon)	disrotatorisch	ungünstig	günstig
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	disrotatorisch (dis)	konrotatorisch	günstig	ungünstig

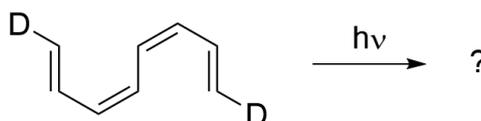
4.1 Füllen Sie die Tabelle für die Reaktionen (i)–(iii) bzw. die Produkte 2 – 5 aus. 12.0pt

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 Benzolring besitzt.

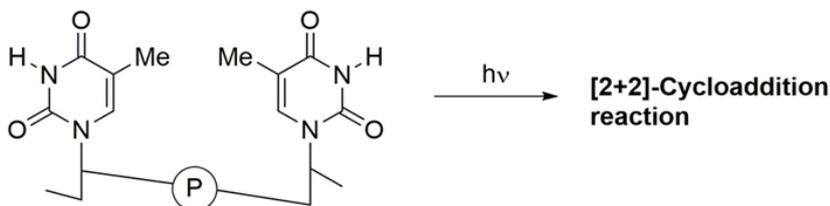
4.2 **Zeichnen** Sie die Strukturen der stabilen Benzotropon-Isomere **A** (mit 6 Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum) und **B** (mit 11 Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum). 6.0pt



- 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



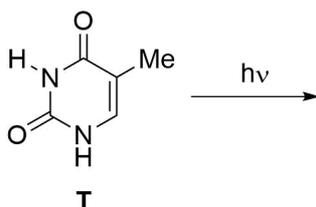
Prof. Dr. Aziz Sancar



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. Diese schädigt die DNA, was letztlich zu Hautkrebs führen kann. Die Forschung von Professor Aziz Sancar konzentrierte sich auf den DNA-Reparaturmechanismus für so entstandene Schäden.

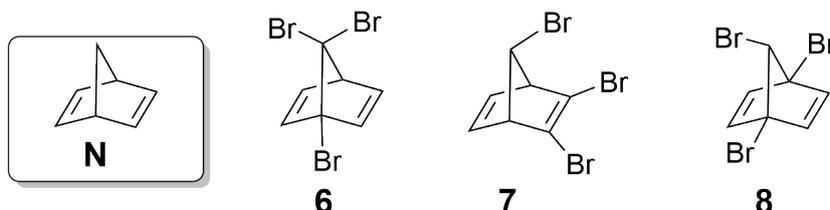
Thymin ist eine der Nucleobasen, die eine solche photochemische Reaktion durch UV-Licht eingehen kann. Nehmen wir an, wir hätten eine Lösung von freiem Thymin, die einer UV-Bestrahlung ausgesetzt wurde.



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



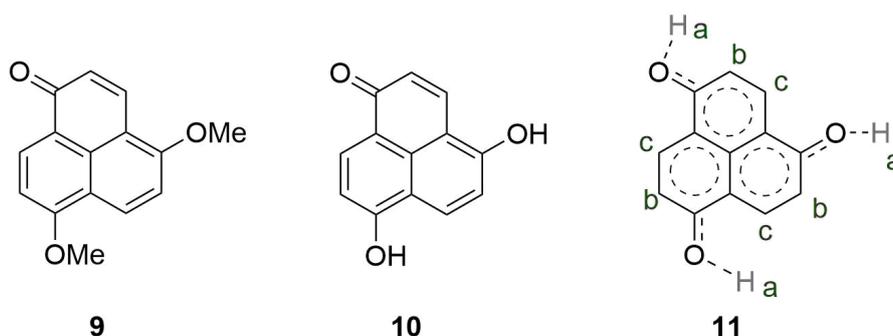
Eine Reihe halogenerter Derivate von Norbornadien (**N**) sind in der Literatur bekannt. Tribromnorbornadien ($C_7H_5Br_3$) besitzt sechs achirale (meso) Isomere. Drei dieser Isomere sind hier als **6**, **7** und **8** gezeigt.



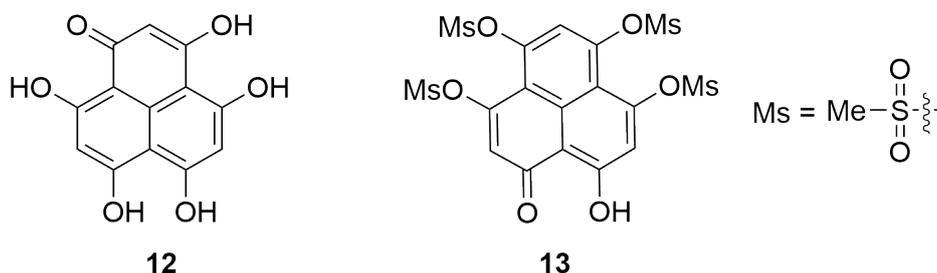
4.5 Wie viele Signale erwarten Sie in den ^{13}C -NMR Spektren der Isomere **6**, **7** und **8**? **Füllen** Sie die Kästchen auf dem Antwortbogen aus. 9.0pt

4.6 **Vervollständigen** Sie die Strukturen der neben **6** – **8** verbleibenden anderen achiralen (meso) Tribromnorbornadienisomere ($C_7H_5Br_3$) (**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. Das Diphenol **10** hingegen hat ein sehr einfaches NMR-Spektrum mit nur drei Arten von Protonen (als a, b und c bezeichnet). Die Struktur **11** begründet dies über eine sinnvoll "gemittelte" Resonanz und Symmetrie.



4.7 **Geben Sie an**, wie viele Signale Sie in den ^{13}C - und 1H -NMR Spektren von **12** und **13** erwarten. 8.0pt





Symmetrie zählt!

4.1 (12.0 pt)

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

4.2 (6.0 pt)

A

B



4.3 (6.0 pt)

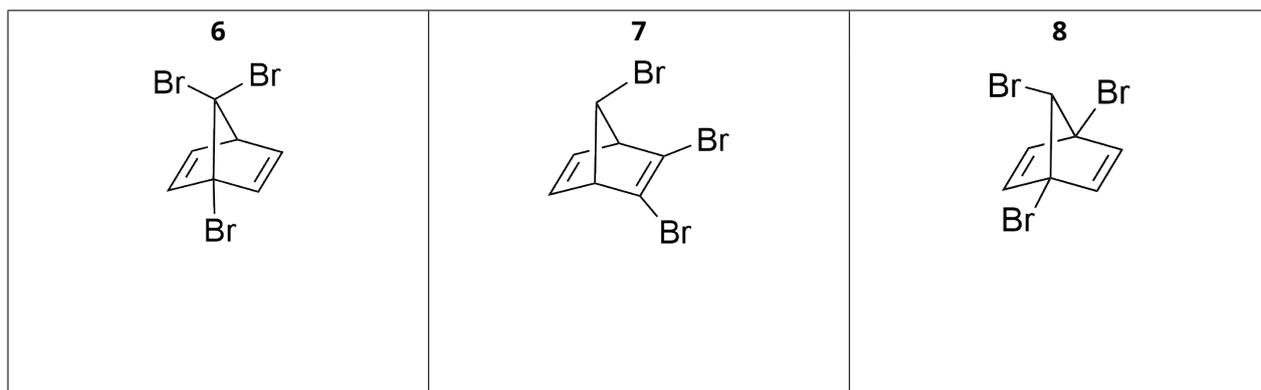
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	

4.4 (16.0 pt)

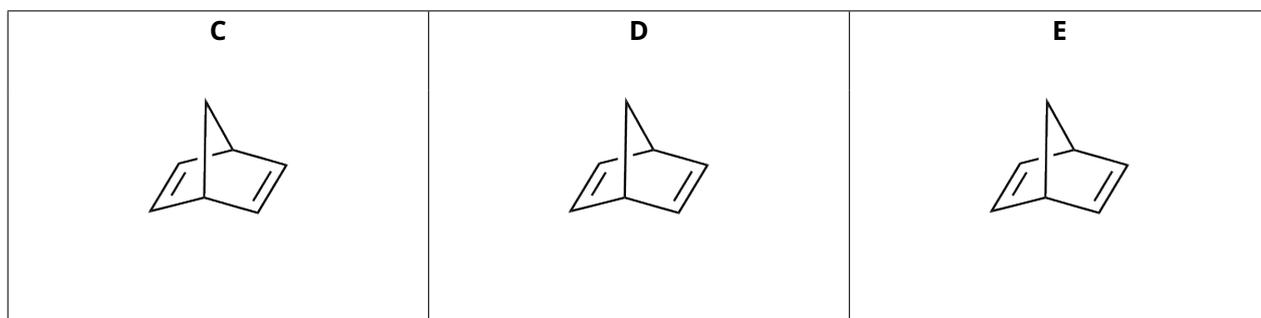
Blank area for the answer to question 4.4.



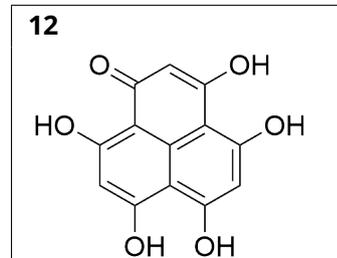
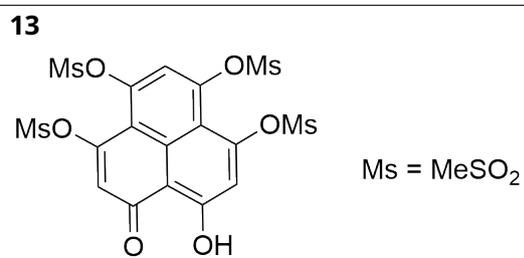
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)

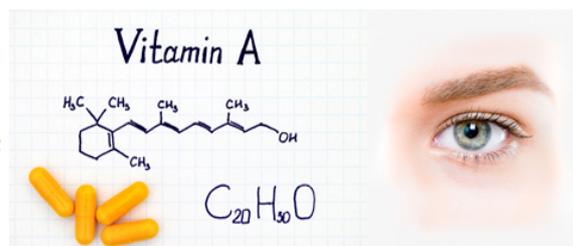


4.7 (8.0 pt)

..... Signale im ^{13}C -NMR..... Signale im ^1H -NMR..... Signale im ^{13}C -NMR..... Signale im ^1H -NMR



Konya, Karotten und β -Carotin



Mevlana (Rumi) war ein bedeutender Mystiker, Gelehrter und Sufi-Dichter, der im 13. Jahrhundert in Konya lebte. Für die Chemie ist Konya insofern von Bedeutung, als dass die Stadt und das Umland 65% der Karottenproduktion des Landes liefern, aus denen wichtige Vitamine (wie das Vitamin A) gewonnen werden können.

Karotten sind eine wichtige Quelle von β -Carotin, welches dem Gemüse seine orange Farbe verleiht. β -Carotin ist ein in Pflanzen natürlich vorkommendes rot-oranges Pigment, und spielt im Stoffwechsel als Provitamin-A-Carotinoid eine wichtige Rolle. Im Körper wird es zu Vitamin A umgesetzt, welches für Wachstum und Entwicklung, das Immunsystem sowie den Sehsinn eine essentielle Rolle spielt.

β -Carotin besitzt ein Polyen-Grundgerüst mit einer Kette aus 22 Kohlenstoffatomen. Diese Kette kann als konjugiertes π -System mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen betrachtet werden. Das experimentell bestimmte Absorptionsmaximum (λ_{max}) liegt bei 455 nm. Wir wollen zunächst annehmen, dass alle Bindungen zwischen C_1 und C_{22} ein konjugiertes π -System bilden. Dieses System besitzt 22 π -Elektronen (Abbildung 1).

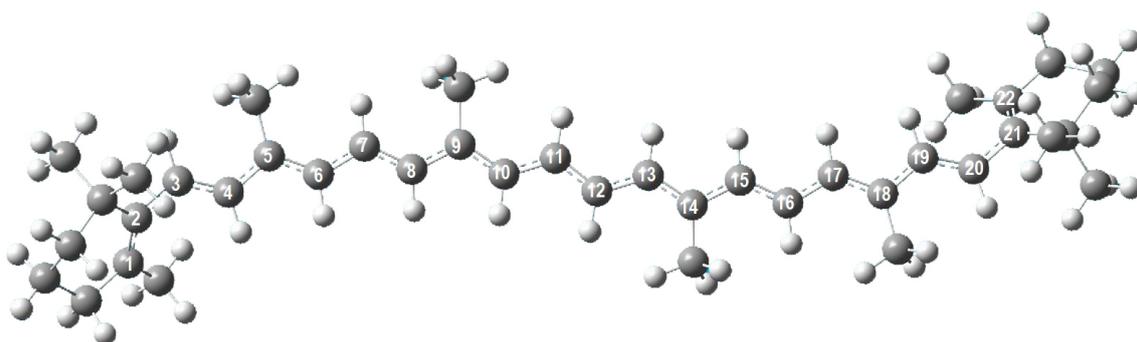


Abbildung 1. Darstellung der Struktur von β -Carotin im Kugel-Stab-Modell. Graue und weiße Kugeln stellen Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffatome dar. Die nummerierten Kohlenstoffatome bezeichnen das lineare, konjugierte π -System des Moleküls.

In erster Näherung bewegen sich die Elektronen in den $C-2p_z$ -Orbitalen, die senkrecht auf der Molekülebene stehen, delokalisiert über das gesamte π -System, ohne dabei miteinander zu interagieren. Sie können somit als unabhängige Teilchen beschrieben werden, die in einem eindimensionalen Kasten (dem Molekül) eingeschlossen sind. Somit lassen sich die π -Elektronen hier mit dem einfachen Modell des **Teilchens in einem eindimensionalen Kasten** beschreiben.



Die Wellenfunktionen sowie die quantisierten Energieniveaus für ein Elektron, das sich in einem eindimensionalen Kasten bewegt, sind durch 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.

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

Für ein Teilchen in einem zweidimensionalen Kasten kann die Wellenfunktion – im Rahmen der Näherung unabhängiger Teilchen – als Produkt der eindimensionalen Wellenfunktionen ausgedrückt werden. Die Energien ergeben sich dann als Summe der 1D-Energien. Für ein Teilchen in einem rechteckigen zweidimensionalen Kasten werden die Energieniveaus beschrieben durch:

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

wobei n_x und n_y die Quantenzahlen des Systems (ganze, positive Zahlen) beschreiben. L_x und L_y sind die Längen des Kastens in x- bzw. y-Richtung.

5.1 Welche beiden der folgenden Aussagen sind korrekt? **Kreuze** genau eine Antwort auf dem Antwortbogen **an**. 13.0pt

Das β -Carotin-Molekül weist eine orangene 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 dies die Realität nicht vollständig beschreibt, wollen wir im Folgenden annehmen, dass das konjugierte π -System im β -Carotin linear ist, und mit dem Modell eines Teilchens im eindimensionalen Kasten beschrieben werden kann (vgl. Abbildung 2). In diesem Fall kann die Länge des Kastens abgeschätzt werden als $L = 1,40 \cdot n_C$ (in Å), wobei n_C die Zahl der Kohlenstoffatome in konjugierten π -System beschreibt.

Nutzen Sie diese Annahmen zum Bearbeiten der Aufgabenteile 5.2–5.6.

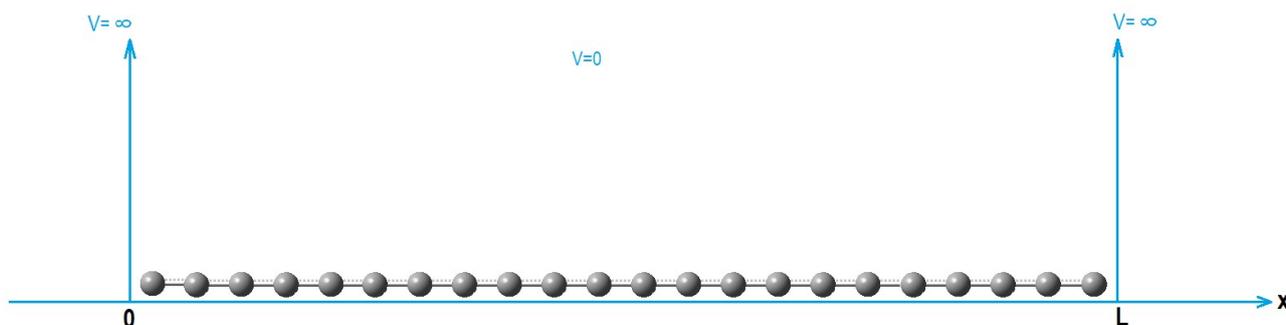


Abbildung 2. Schematische Darstellung des konjugierten π -Systems im β -Carotin als Teilchen in einem eindimensionalen Kasten der Länge L .



5.2	Berechnen Sie die Energien (in J) der niedrigsten beiden Energieniveaus.	13.0pt
5.3	Zeichnen Sie die Wellenfunktionen der niedrigsten beiden Energieniveaus. Achten Sie auf eine vollständige Beschriftung der x-Achse.	15.0pt
5.4	Skizzieren Sie das Energieniveau-Diagramm für alle Zustände bis $n = 4$. Achten Sie dabei auf die korrekten relativen Abstände.	8.0pt
5.5	Berechnen Sie die gesamte π -Energie (in J) des Moleküls.	12.0pt
5.6	Berechnen Sie die Wellenlänge (in nm), bei der der Übergang zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Energieniveau stattfindet.	10.0pt

Nutzen Sie das Modell eines Teilchens im zweidimensionalen Kasten zur Lösung der Aufgabenteile 5.7-5.8.

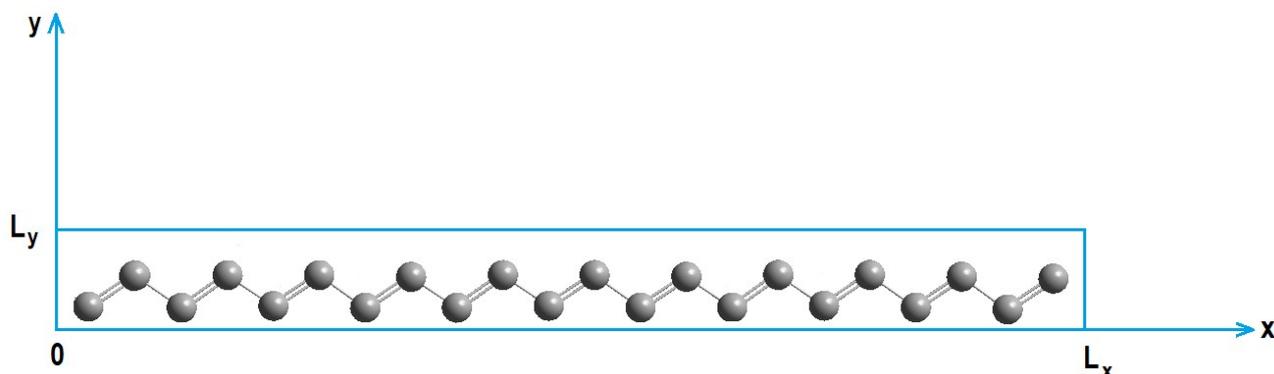


Abbildung 3. Schematische Darstellung der Kohlenstoffatome konjugierten π -Systems im β -Carotin in einem zweidimensionalen Kasten.

Wir nehmen nun an, dass das gesamte π -System aus Doppelbindungen besteht, die alle in *trans*-Geometrie angeordnet sind (Abbildung 3). Die Bewegung der π -Elektronen kann nun mit dem Modell eines Teilchens in einem zweidimensionalen Kasten der Dimension $L_x = 26.0 \text{ \AA}$ und $L_y = 3.0 \text{ \AA}$ beschrieben werden.

5.7	Berechnen Sie die Energien (in J) des höchsten besetzten sowie des niedrigsten unbesetzten Energieniveaus. Berechnen Sie zudem die Wellenlänge (in nm), bei der der Übergang zwischen diesen beiden Energieniveaus stattfindet.	17.0pt
-----	---	--------



- 5.8** **Berechnen** Sie die den Wert für L_x (in Å), der erforderlich wäre, um das experimentell beobachtete Absorptionsmaximum $\lambda_{max} = 455$ nm zu erhalten, wenn L_y auf 3.0 Å fixiert wird. (Nehmen Sie hierfür an, dass die Quantenzahlen von HOMO und LUMO identisch zu Aufgabenteil 5.7 sind.) 12.0pt



Konya, Karotten und β -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)

Rechnung:

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)



5.6 (10.0 pt)

Rechnung:

5.7 (17.0 pt)

Rechnung:



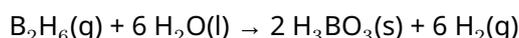
5.8 (12.0 pt)



Thermodynamik auf einer interstellaren Reise

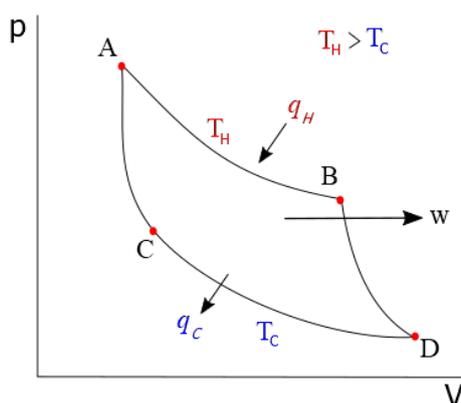
Teil 1

In einem hypothetischen Universum zeigt eine unbekannte Menge von Diboran folgende Reaktion:



Nehmen Sie an, dass in diesem hypothetischen Universum das in dieser Reaktion erhaltene H_3BO_3 bei 300 K vollständig sublimiert vorliegt. Die für die Sublimation nötige Energie wurde durch die Arbeit gewonnen, die **ein Zyklus** einer idealen Wärmekraftmaschine freigesetzt hat. Dabei durchläuft ein Mol eines monoatomaren idealen Gases den Zyklus, der im folgenden Druck-Volumen-Diagramm (p-V-Diagramm) beschrieben wird:

- A → B: isotherme, reversible Ausdehnung, in welcher 250 J durch Wärmeübertragung (q_H) von einer Wärmequelle bei 1000 K (T_H) aufgenommen werden.
- B → D: adiabatische Ausdehnung.
- D → C: isotherme, reversible Kompression bei einer Temperatur von 300 K (T_C), bei der eine Wärmemenge (q_C) in ein kaltes Reservoir abgeführt wird.
- C → A: reversible adiabatische Kompression.

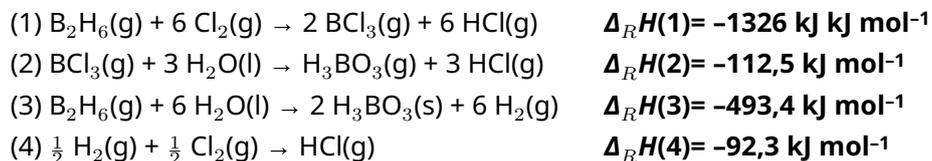


Nach der Wärmeübertragung wird die überschüssige Energie in Form von Arbeit (w) freigesetzt. Weiterhin hängen q_H und q_C folgendermaßen von T_C und T_H ab:

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

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

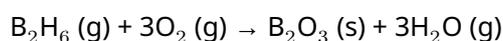
Gegeben sind die Reaktionsenthalpien der folgenden Reaktionen bei 300 K.



- | | | |
|------------|--|--------|
| 6.1 | Berechnen Sie die molare Sublimationsenthalpie (in kJ mol^{-1}) von H_3BO_3 bei 300 K. | 5.0pt |
| 6.2 | Berechnen Sie $\Delta_R U$ (Innere Energie) in kJ mol^{-1} bei 300 K für die oben angegebenen Reaktionen (1), (2), (3) und (4). Betrachten Sie alle gasförmigen Spezies in allen Reaktionen als ideale Gase. | 12.0pt |
| 6.3 | Berechnen Sie die Arbeit ($ w $) in J, die durch die Wärmekraftmaschine freigesetzt wird und die Wärmemenge ($ q_C $) in J, die in das kalte Reservoir abgegeben wird. | 6.0pt |
| 6.4 | Berechnen Sie den Wirkungsgrad der oben beschriebenen Wärmekraftmaschine. | 3.0pt |
| 6.5 | Berechnen Sie die Entropieänderung (ΔS) in J K^{-1} für die Prozesse $A \rightarrow B$ und $D \rightarrow C$ der Wärmekraftmaschine. | 6.0pt |
| 6.6 | Berechnen Sie die Änderung der Freien Enthalpie/Gibbs-Energie (ΔG) in J für die Prozesse $A \rightarrow B$ und $D \rightarrow C$ der Wärmekraftmaschine. | 6.0pt |
| 6.7 | Berechnen Sie das Verhältnis der Drücke zwischen dem Zustand A und dem Zustand B im Zyklus (Standarddruck: 1 bar). | 5.0pt |
| 6.8 | Berechnen Sie die Stoffmenge an $\text{H}_2(\text{g})$ (in mol), die während der Herstellung von Borsäure pro Zyklus freigesetzt wird. | 3.0pt |

Teil 2

Interstellare Reisen können durchgeführt werden, indem Diboran als Raketentreibstoff verwendet wird. Die Reaktionsgleichung der Verbrennung von Diboran ist unten angegeben:



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



	8930 K	9005 K
B ₂ H ₆ (g)	0,38 mol	0,49 mol
H ₂ O (g)	0,20 mol	0,20 mol

Der Partialdruck von O₂ (g) wird auf 1 bar eingestellt 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°) von B₂O₃(s) druckunabhängig ist.
- ...alle gasförmigen Stoffe sich wie ideale Gase verhalten.
- ...alle Stoffe im gleichen Zustand bleiben, d.h. bei allen Temperaturen ohne weitere Zersetzung vor oder nach der Reaktion unverändert vorliegen.

6.9 Berechnen Sie K_p (Gleichgewichtskonstante basierend auf Drücken) bei 8930 K und 9005 K. 8.0pt

6.10 Berechnen Sie $\Delta_R G^\circ$ der Reaktion in kJ mol⁻¹ bei 8930 K und 9005 K. 6.0pt
(Falls Sie K_p nicht bestimmt haben, verwenden Sie K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0,5.)

6.11 Berechnen Sie $\Delta_R G^\circ$ (in kJ mol⁻¹), $\Delta_R H^\circ$ (in kJ mol⁻¹) und $\Delta_R S^\circ$ (in J mol⁻¹K⁻¹) der Verbrennungsreaktion bei 298 K. 6.0pt
(Falls Sie K_p nicht berechnet haben, gehen Sie von K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0,5 aus.)

6.12 Kreuzen Sie die korrekte Antwort an, indem Sie angeben, ob die Verbrennungsreaktion bei den gegebenen Temperaturen T unter Standarddruck (1 bar) spontan ist. 8.0pt

6.13 Berechnen Sie $\Delta_f H$ (in kJ mol⁻¹) und S° (in kJ mol⁻¹ K⁻¹) von H₂O(g), indem Sie die Werte der untenstehenden Tabelle verwenden. ($\Delta_f H$ = Bildungsenthalpie, S° = Standardentropie)
(Falls Sie $\Delta_R H^\circ$ und $\Delta_R S^\circ$ der Verbrennungsreaktion nicht bestimmt haben, verwenden Sie ΔH° = 1000 kJ mol⁻¹, ΔS° = 150 J K⁻¹ mol⁻¹.) 6.0pt

	$\Delta_f H$ (298 K)	S° (298 K)
B ₂ H ₆ (g)	36,40 kJ mol ⁻¹	0,23 kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
O ₂ (g)	0,00 kJ mol ⁻¹	0,16 kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
B ₂ O ₃ (s)	-1273 kJ mol ⁻¹	0,05 kJ mol ⁻¹ K ⁻¹



Thermodynamik auf einer interstellaren Reise

6.1 (5.0 pt)

Rechnung:

6.2 (12.0 pt)

Rechnung:

6.3 (6.0 pt)

Rechnung:



6.4 (3.0 pt)

Rechnung:

6.5 (6.0 pt)

Rechnung:

6.6 (6.0 pt)

Rechnung:



6.7 (5.0 pt)

Rechnung:

6.8 (3.0 pt)

Rechnung:



6.9 (8.0 pt)

Rechnung:



6.10 (6.0 pt)

Rechnung:

6.11 (6.0 pt)

Rechnung:



6.12 (8.0 pt)

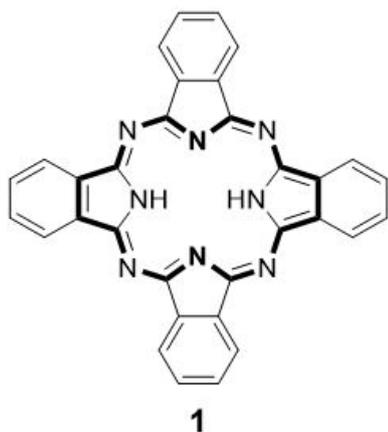
	Spontan	Nicht spontan
298 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8930 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9005 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9100 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

6.13 (6.0 pt)

Rechnung:



Phthalocyanine

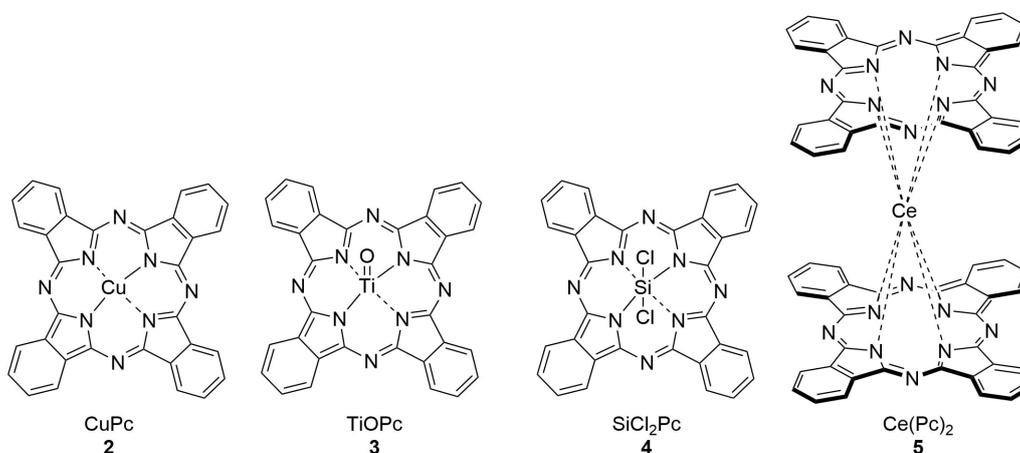


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

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

Metallfreies Phthalocyanin (**1**, H_2Pc) ist eine große makrocyclische Verbindung mit der Formel $(C_8H_4N_2)_4H_2$.

7.1 Wie viele π -Elektronen befinden sich in der fett gezeichneten Region des H_2Pc Moleküls **1** (oben gezeigt)? 4.0pt





Pcs mit einem oder mehreren Metallionen werden Metallo-Phthalocyanine (MPC) genannt. Wie oben gezeigt werden verschiedene Geometrien beobachtet.

7.2 **Vervollständigen** Sie die Tabelle auf dem Antwortbogen mit den Koordinationszahlen der Zentralionen in Verbindungen **2 - 5**. 8.0pt

7.3 **Vervollständigen** Sie die Tabelle auf dem Antwortbogen mit den Oxidationszahlen der Metallatome (Cu, Ti und Ce) in Verbindungen **2, 3 und 5**. 6.0pt

7.4 **Vervollständigen** Sie die Tabelle auf dem Antwortbogen mit den Geometrien der Verbindungen **2 - 5**. 8.0pt

7.5 **Vervollständigen** Sie die Tabelle auf dem Antwortbogen mit den magnetischen Eigenschaften der Verbindungen **2 - 5**. 8.0pt

- Schreiben Sie "**p**" für paramagnetisch und "**d**" für diamagnetisch.

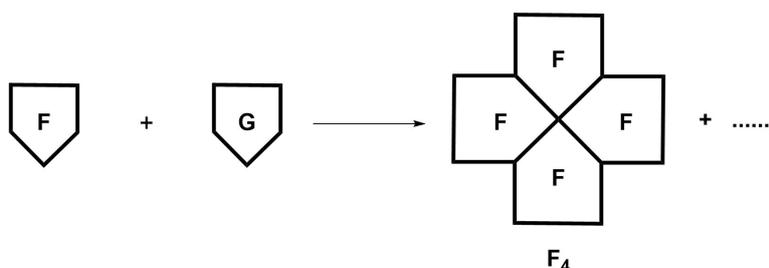
7.6 **Geben** Sie die Elektronenkonfiguration des Si-Ions in Verbindung **4** an. 14.0pt

Geben sie weiterhin alle möglichen Quantenzahlen für 2p-Elektronen in seinem Grundzustand an.

Metallfreies Phthalocyanin (**1**, H₂Pc) 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 ist nicht selektiv. Das Produkt ist daher eine Mischung aller möglichen Isomere.

7.7 **Zeichnen** Sie die möglichen Produkte einer solchen statistischen Cyclisierung von **F** und **G**. Bezeichnen Sie allfällige Stereoisomere mit *cis*- oder *trans*-. 19.0pt

- **F** und **G** stellen zwei verschiedene symmetrische Phthalonitrile dar.
- Eines der Produkte ist das unten gezeigte **F₄**.
- Zeichnen Sie die anderen Produkte in ähnlicher Weise wie **F₄**.



Aufgrund ihrer starken Absorption im sichtbaren Bereich mit hohen molaren Absorptionskoeffizienten werden Pcs als Photosensibilisatoren in der photodynamischen Therapie (PDT) zur Krebsbekämpfung eingesetzt. PDT hat drei essentielle Komponenten: **Photosensibilisator**, Licht und Sauerstoff. Keine da-



von ist für sich genommen schädlich, gemeinsam 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 ist definiert als $2S + 1$
- Sind zwei Spins parallel ($\uparrow\uparrow$), ist $S = 1$. Sind sie antiparallel ($\uparrow\downarrow$), ist $S = 0$

7.8 **Zeichnen** Sie das MO-Diagramm des energieärmsten Singulett-Zustandes von Disauerstoff ($^1\text{O}_2$) und bestimmen Sie die Bindungsordnung.
• Es gibt keine ungepaarten Elektronen in diesem Zustand!

12.0pt

7.9 Mit Licht der Wellenlänge 1270 nm kann Triplett-Sauerstoff zu 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 π -Elektronen in H_2Pc :

7.2 (8.0 pt)

Zentralion	Kupferion	Titanion	Siliziumion	Cerion
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:

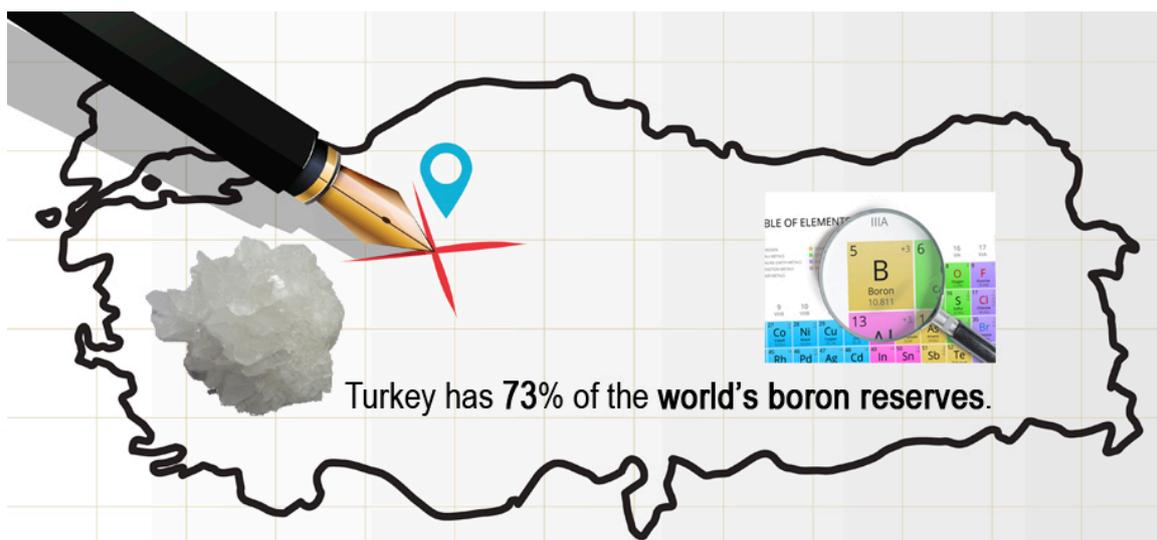
7.9 (6.0 pt)

Berechnung:

Energie = kJ/mol



Borverbindungen und Wasserstoffspeicherung



Natriumborhydrid (NaBH_4) und Amminboran (BNH_6) sind die am besten erforschten 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 abgebaut wird. NaBH_4 kann durch die Reduktion von wasserfreiem Borax mit elementarem Natrium unter hohen Wasserstoffdrücken in der Gegenwart von Siliziumdioxid (Silica) bei 700°C hergestellt werden. Dies ist als Bayer-Prozess bekannt. In diesem Prozess wird der gesamte Wasserstoff in Form von NaBH_4 gespeichert.

Amminboran (BNH_6) kann durch die Reaktion von NaBH_4 mit Ammoniumsulfat in trockenem Tetrahydrofuran (THF) bei 40°C synthetisiert werden (**Hinweis:** Die Synthese von BNH_6 muss im Abzug durchgeführt werden, da unter anderem ein leicht entzündliches Gas als Nebenprodukte entsteht).

Während NaBH_4 eine ionische Verbindung ist, handelt es sich bei Amminboran um ein Lewis-Säure-Base-Addukts.

8.1 Formulieren Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Synthese von NaBH_4 aus wasserfreiem Borax. 3.0pt

8.2 Formulieren Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Synthese von Amminboran aus NaBH_4 . 3.0pt

8.3 Zeichnen Sie die räumliche Struktur des BH_4^- -Ions und des BNH_6 -Moleküls. 4.0pt

8.4 Berechnen Sie den Wasserstoffgehalt von NaBH_4 und 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 1 Mol NaBH_4 bzw. BNH_6 werden 4 bzw. 3 Mol H_2 -Gas freigesetzt. Außerdem entsteht das Metaborat-Anion, welches B-O-Bindungen enthält.

8.5 Formulieren Sie die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen für die Hydrolyse von NaBH_4 und BNH_6 . 4.0pt

Eine der einfachsten, stabilen Borate ist Bortrioxid (B_2O_3). Außerdem können Borate höherer Ordnung, wie z.B. $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, mit cyclischer Struktur und B-O-Bindungen gebildet werden.

Da B_2O_3 sauer reagiert, bildet sich bei Kontakt mit Wasser leicht Borsäure (H_3BO_3). Die Reaktion von B_2O_3 mit Ammoniak bei hohen Drücken und hoher Temperatur hingegen führt zum zweidimensionalen Bornitrid, welches aus planaren graphit-artigen Schichten besteht. In diesen Schichten sind B- und N-Atom abwechselnd angeordnet.

8.6 Formulieren Sie die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen für die Synthese von Borsäure und Bornitrid. 4.0pt

8.7 Zeichnen Sie die räumliche Strukturen 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 (B_2H_6). Viele Borane höherer Ordnung können durch Pyrolyse von Diboran dargestellt werden. Diboran selbst kann durch Metathese eines Bor-Halogenids und einer Hydrid-Quelle hergestellt werden.

8.8 Formulieren Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Synthese von Diboran aus BF_3 und 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

BH_3 (Boran) ist ein instabiles und daher sehr reaktives Molekül. Daher ist es nicht möglich, es als BH_3 unter Standardbedingungen zu isolieren. Durch Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid kann es jedoch durch Bildung von Boran-Carbonyl (BH_3CO) stabilisiert werden. Bei BH_3CO handelt es sich um ein Addukt von Boran. Die Darstellung von BH_3CO spielt bei der Erforschung der Borchemie eine entscheidende Rolle, da so die Existenz des Boran-Moleküls nachgewiesen werden kann.

8.10 Zeichnen Sie die Lewis-Formel von BH_3CO unter Berücksichtigung von Formalladungen. 3.0pt

8.11 Welche der Aussagen im Antwortbogen über die C-O-Bindung eines CO-Moleküls bei der Bindungsknüpfung zwischen BH_3 und CO ist korrekt? **Kreuzen** Sie die korrekte Aussage auf Ihrem Antwortbogen **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 $B_3N_3H_6$. Borazin ist isostruktural zu Benzol. Borazin kann in einer zweistufigen Synthese dargestellt werden. Zuerst werden symmetrisch trisubstituierte Chlor-Derivate von Borazin ($B_3N_3H_3Cl_3$) durch Reaktion von Ammoniumchlorid mit Bortrichlorid hergestellt. Dann wird $B_3N_3H_3Cl_3$ mit $LiBH_4$ in THF reduziert.

8.12 Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die zweistufige Synthese von Borazin ausgehend von Ammoniumchlorid in THF (Tetrahydrofuran). **Hinweis:** THF stabilisiert eines der Produkte durch Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukt. 4.0pt

8.13 Zeichnen Sie die räumliche Struktur von Borazin 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 Aktivität eines Katalysators wird durch die Wechselzahl (engl. *turnover frequency*, *TOF*) bestimmt. Diese ist als Quotient aus der Stoffmenge des Reaktionsprodukts sowie dem Produkt der Stoffmenge des Katalysators und der Reaktionszeit definiert ($TOF = n(\text{Produkt})/(n(\text{Katalysator}) \cdot t)$).

100,0 mM BNH_6 wurden in 10,0 mL Wasser unter Zugabe von 5,0 mg 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 Standardbedingungen (1 atm und 273.15 K) durchgeführt wurde und **berechnen** Sie die TOF (in min^{-1}) des CuPt/C-Katalysators **nur in Bezug auf Pt-Atome** bei der Hydrolyse von BNH_6 unter Berücksichtigung des dabei gebildeten Volumens an Wasserstoff-Gas. 4.0pt

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

8.15 Bestimmen Sie die Indizes x und y in Cu_xPt_y . 2.0pt

8.16 Skizzieren Sie die Struktur der Elementarzelle der Cu_xPt_y -Nanopartikel, in dem Sie die Position der Atome in der Elementarzelle angeben. 2.0pt

8.17 Eine andere Legierung hat die Zusammensetzung Cu_2Pt_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 g/cm^3 . 4.0pt



Bor-Verbindungen und Wasserstoffspeicherung

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)



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 π -Rückbindung von BH_3 zu CO vorliegt.
- Die Bindung wird länger, da CO bindende π -Elektronen zum BH_3 schiebt.
- Die Länge der Bindung ändert sich nicht oder nur geringfügig, da CO seine vorwiegend nicht-bindenden Elektronen an BH_3 schiebt.
- Die Bindung wird kürzer, da CO π^* anti-bindende Elektronen an BH_3 schiebt.

8.12 (4.0 pt)

8.13 (4.0 pt)

8.14 (4.0 pt)



8.15 (2.0 pt)

8.16 (2.0 pt)

8.17 (4.0 pt)



A8-6

German (Germany)



Gehaltsbestimmung von Schwermetallionen

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

Schritt 1) An fünf verschiedenen Stellen im Abwasserbecken wurden jeweils 10-mL-Proben genommen. Diese wurden miteinander in einem 100-mL-Becherglas gemischt und daraufhin 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 Na_2SO_4 versetzt. Diese Lösung wurde in eine 3-Elektroden-Zelle, wie in Abbildung 1a 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, wie in Abbildung 1b, gezeigt angelegt (horizontale Linie). Es wird angenommen, dass 14 Minuten ausreichen, um die erwarteten elektrochemischen Reaktionen vollständig ablaufen zu lassen.

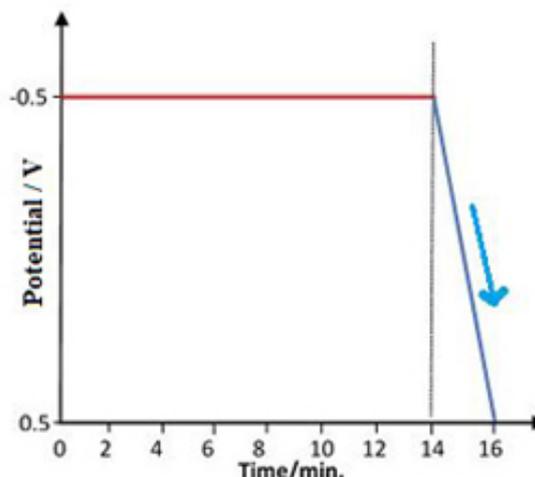
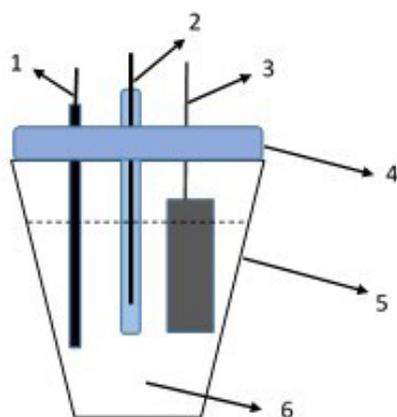


Abbildung 1. a) Anordnung der elektrochemischen Zelle; 1) Arbeitselektrode (Pt-Draht), 2) Referenzelektrode (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) Gegenelektrode (Pt-Folie), 4) Deckel der Zelle, 5) elektrochemische Zelle, 6) 10 mL der Probenlösung. **b)** Potentialänderung der Arbeitselektrode als Funktion der Zeit. y-Achse: Potential gegen Ag/AgCl / V, x-Achse: Zeit / min.

Schritt 4) Die Elektroden wurden mit destilliertem Wasser abgespült und in einer anderen elektrochemischen Zelle mit 10 mL einer 0,1 M H_2SO_4 -Lösung platziert. Das Potential wurde, wie in Abbildung 1b dargestellt, von $-0,50$ nach $+0,50$ V variiert (Line mit negativer Steigung über 2 Minuten). Der gemessene Stromfluss als Funktion der Spannung für diesen Schritt ist in Abbildung 2a gezeigt und erinnert an den Berg Ararat (Ağrı Dağı), den höchsten Berg der Türkei (Abbildung 2.b).

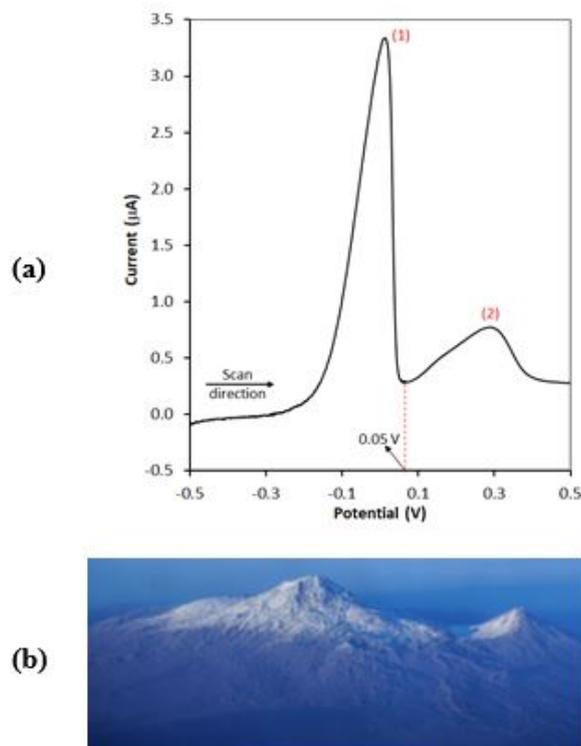


Abbildung 2.a) Stromfluss an der Arbeitselektrode als Funktion eines Potentialscans in 0,1 M H_2SO_4 -Lösung nach Konstanthalten bei einem Potential von $-0,50$ V in 10 mL Abwasserprobe, wie in Abbildung 1b (horizontale Linie) dargestellt. y-Achse: Stromstärke / μA , x-Achse: Potential gegen Ag/AgCl / V. **b)** Ansicht der Gipfel 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 gespült und in 10 mL einer 0,1 M H_2SO_4 -Lösung platziert. Das Potential der Arbeitselektrode wurde dann für 14 Minuten konstant bei $+0,05$ V gehalten. Es wird angenommen, dass 14 Minuten ausreichen, um die erwarteten elektrochemischen Reaktionen vollständig ablaufen zu lassen.

Schritt 6) Nach Vollendung von *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 Ethylendiamintetraessigsäure-Lösung (EDTA, H_4Y , Abbildung 3) unter Schütteln gelöst. 1 mL der genannten EDTA-Lösung entspricht $3,85$ mg/mL BaCO_3 . Die Lösung wurde auf $\text{pH} = 10,0$ eingestellt. Das 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.

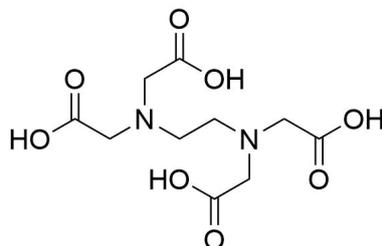


Abbildung 3. Chemische Struktur von EDTA (H_4Y).

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

Reaktion	E° / V (bei 298 K)
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0,83
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0,24
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0,00
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,34
$Ag^+(aq) + 2e^- \rightarrow Ag(s)$	+0,80
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1,23

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

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

9.3 **Berechnen** Sie die Scangeschwindigkeit der Datenpunkte in Abbildung 2b in mV/s bei 298 K. 8.0pt

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

$Pt, H_2(0,2 \text{ bar}) | HCl(1,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}), AgCl(\text{sat}) | Ag$

9.4 **Berechnen** Sie das Standardelektrodenpotential der Halbzelle von $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ bei 298 K. 16.0pt
Hinweis: Alle Arbeitsschritte müssen ausformuliert werden.

9.5 Was ist das Hauptziel von Schritt 5 in dieser Analyse? **Kreuzen** Sie das Kästchen mit der korrekten Antwort auf dem Antwortbogen an. 5.0pt



9.6 **Geben** Sie die ausgeglichene Ionengleichung für die Komplexierung und die Rücktitrationsreaktion in *Schritt 7* an. 6.0pt

9.7 **Berechnen** Sie die Ni^{2+} -Konzentration in mg/L im Abwasser der Fabrik. 25.0pt
Hinweis: Alle Arbeitsschritte müssen angegeben werden.

9.8 **Berechnen** Sie den niedrigsten pH-Wert, um Ni^{2+} -Ionen in der Lösung aus *Schritt 5* nach Sättigung mit H_2S -Gas zu fällen. Falls Sie Frage **9.7** nicht lösen konnten, verwenden Sie eine Konzentration von 20 mg/L Ni^{2+} für diese Frage. 30.0pt
Hinweis: Alle Arbeitsschritte müssen angegeben werden.



Gehaltsbestimmung 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 NO₂
- Entwicklung von Stickstoff
- Entwicklung von Sauerstoff
- Entwicklung von Wasserstoff

9.3 (8.0 pt)

Berechnung:

Scangeschwindigkeit = mV/s



9.4 (16.0 pt)

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
- Elektrochemisches Ablösen von Cu und Ni aus dem Cu-Ni-modifizierten Pt-Draht in die Lösung
- Elektrochemisches Ablösen von Cu aus dem Cu-Ni-modifizierten Pt-Draht in die Lösung
- Elektrochemisches Ablösen von Ni aus dem Cu-Ni-modifizierten Pt-Draht in die Lösung

9.6 (6.0 pt)

Komplexierung:

Rücktitration:



9.7 (25.0 pt)

Berechnung:

Ni²⁺-Konzentration: mg/L:



9.8 (30.0 pt)

Berechnung:

Niedrigster pH-Wert: