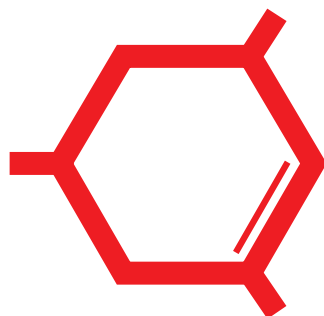




49. Österreichische Chemieolympiade Bundeswettbewerb

Theoretischer Teil 24. Mai 2023

.....
Name

	rp _{max}
1 Anwendungen von Lithium	8
2 Sauerstoff-Chlor-Verbindungen	4
3 Anorganik ? Ja!	8
4 Thermodynamisches zu NO _x	7,5
5 Kupfer-64	12
6 Zur Struktur von Uronsäuren	2,5
7 Analgetisch bis komatös	11
8 Woodward und seine Grenzorbitale	7
	60

Aufgabe 1 (W. Faber)

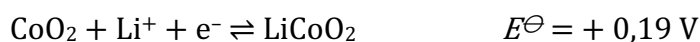
8 Punkte

Anwendungen von Lithium

A. Lithium-Akkumulatoren

Bei technisch verwendeten Lithium¹-Akkumulatoren besteht die negative Elektrode üblicherweise aus Lithium, das in einer Graphit-Struktur eingelagert ist. Die positive Elektrode kann aus unterschiedlichen Materialien bestehen. Bei Lithium-Ionen-Akkus wird sie meist aus Lithium-Cobalt(III)-oxid gebildet, beim Lithium-Eisenphosphat-Akku besteht die positive Elektrode aus Lithium-Eisen(II)-phosphat.

Beteiligte Reaktionen:



1.1 Geben Sie die Gesamtreaktionsgleichung für die Entladung eines Lithium-Eisenphosphat-Akkus und die Standardpotentialdifferenz für diese Reaktion an.

Der Lithium-Eisenphosphat-Akku erreicht in der Praxis eine Energiedichte von maximal 160 Wh/kg.

1.2 Berechnen Sie, wie viel Prozent der theoretisch möglichen maximalen Energiedichte damit erreicht wurden. Gehen Sie bei dieser Berechnung von einem Wert $n = 6$ aus.

¹ von griech. λιθος – der Stein

Für die Herstellung eines Lithium-Eisenphosphat-Akkus wird unter anderem eine Aluminium-Trägerfolie verwendet, auf der einseitig eine dünne Schicht Lithium-Eisen(II)-phosphat aufgebracht ist. Die Trägerfolie hat eine Dicke von $15,0\ \mu\text{m}$, die Lithium-Eisen(II)-phosphat-Schicht eine Dicke von $68,0\ \mu\text{m}$. Die Reinheit des verwendeten Lithium-Eisen(II)-phosphats beträgt 93%, die Dichte $1765\ \text{kgm}^{-3}$. Die Folie hat ein Format von $241\ \text{mm} \times 200\ \text{mm}$.

1.3 Berechnen Sie die maximale Kapazität einer solchen Folie in Milliamperestunden mAh.

B. Lithiumcarbonat

Lithiumcarbonat ($M = 73,89\ \text{gmol}^{-1}$) ist deutlich schlechter löslich als die Carbonate der anderen Alkalimetalle. Bei $20,0^\circ\text{C}$ beträgt die Löslichkeit $13,3\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, bei 100°C $7,2\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.4 Berechnen Sie die molare Lösungsenthalpie von Lithiumcarbonat. Gehen Sie davon aus, dass diese im betrachteten Temperaturintervall konstant ist.

C. Lithiumhydroxid

Beim Apollo-Raumfahrtprogramm wurde Lithiumhydroxid zur Entfernung von Kohlenstoffdioxid aus der Atemluft eingesetzt.

1.5 Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Lithiumhydroxid mit Kohlenstoffdioxid an.

1.6 Berechnen Sie das maximale Volumen an Kohlenstoffdioxid-Gas, das von 1,00 g reinem Lithiumhydroxid bei 25°C und 1,00 bar Druck gebunden werden kann.

Mit dem Kohlenstoffdioxid der Luft reagiert Lithiumhydroxid ebenfalls langsam zu Lithiumcarbonat. Dessen Reinheit kann titrimetrisch bestimmt werden. Dazu titriert man zunächst mit HCl und Methylorange, wobei sowohl Lithiumhydroxid als auch Lithiumcarbonat reagieren. In einer zweiten Titration wird zunächst ein Überschuss an Bariumchlorid zugegeben, um das Carbonat auszufällen. Dann wird erneut mit HCl das Hydroxid titriert, diesmal aber Phenolphthalein als Indikator verwendet.

Die Probe ist eine Mischung aus Lithiumhydroxid und Lithiumcarbonat. Davon werden zur Herstellung einer Stammlösung 2,500 g in einen 500 mL-Messkolben überführt, in Wasser gelöst, aufgefüllt und homogenisiert. Dann werden 25,00 mL dieser Stammlösung mit HCl ($0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) und Methylorange titriert, wobei der Verbrauch bis zum Äquivalenzpunkt 48,5 mL beträgt. Weitere 25,00 mL der Stammlösung werden so lange mit Bariumchlorid versetzt, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Bei der nun folgenden Titration mit HCl ($0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) und Phenolphthalein als Indikator ergibt sich ein Verbrauch von 41,7 mL.

1.7 Berechnen Sie die Massen an Lithiumhydroxid und Lithiumcarbonat in der Probe.

Um die Genauigkeit dieser Titrationsmethode abschätzen zu können, sollen Sie nun eine Berechnung durchführen.

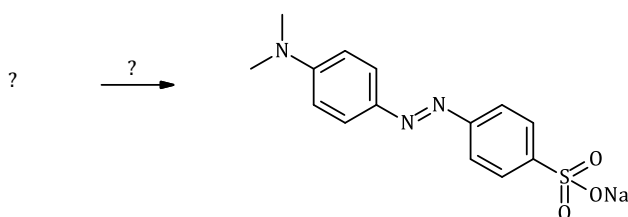
Gehen Sie in den 25,00 mL Probelösung von einer Carbonat-Konzentration von $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ aus. Es werden 3,00 mL einer Bariumchlorid-Lösung mit einer Konzentration von $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ hinzugefügt. Das Löslichkeitsprodukt von Bariumcarbonat beträgt $2,58 \cdot 10^{-9}$.

1.8 Berechnen Sie die Konzentration an Carbonationen in der Lösung nach der Zugabe des Bariumchlorids.

Eine zweite Titrationsmethode für die gegebene Mischung nützt ebenfalls zunächst eine Titration mit HCl und Methylorange als Indikator. Die zweite Titration erfolgt hier allerdings mit HCl und einem Indikator, der seinen Umschlagspunkt bei einem pH-Wert von 8,2 hat.

1.9 Geben Sie die Ionengleichung für die Reaktion des Carbonat-Ions bei der zweiten Titration an.

Der Indikator Methylorange ist synthetisch durch eine Azokupplung zugänglich:



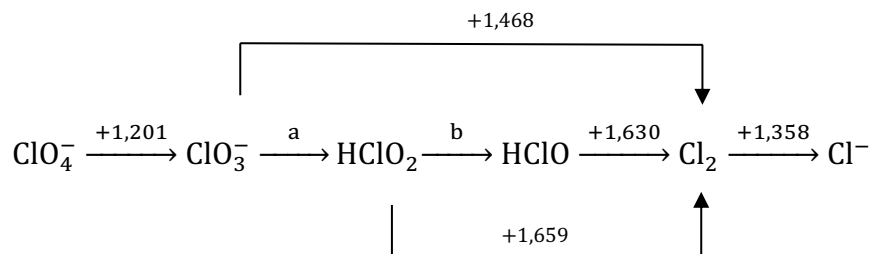
1.10 Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der Edukte und die Summenformeln der Reagenzien, welche zu diesem Indikator führen. Benennen Sie den vorliegenden Reaktionstyp.

Aufgabe 2 (W. Faber)

4 Punkte

Sauerstoff-Chlor-Verbindungen

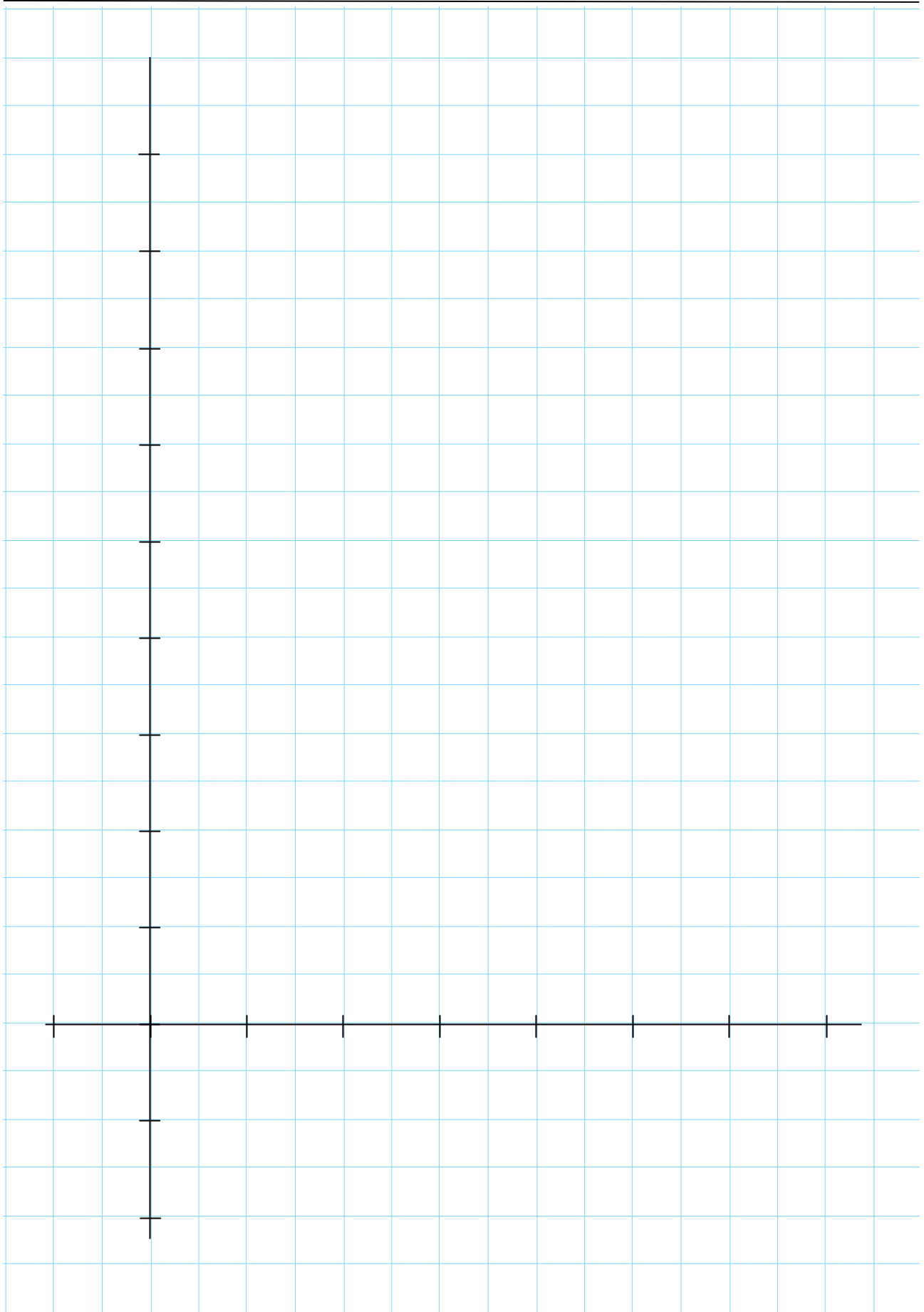
Gegeben ist das Latimer-Diagramm der Sauerstoff-Chlor-Verbindungen bei $\text{pH} = 0$. Alle Spezies sind hier in jender Form angegeben, in der sie bei $\text{pH} = 0$ vorliegen.



2.1 Geben Sie die Werte von a und b an und begründen Sie durch Berechnung.

2.2 Zeichnen Sie auf der folgenden Seite das Frost-Diagramm der Sauerstoff-Chlor-Verbindungen bei $\text{pH} = 0$ und geben Sie hier in der Tabelle die Koordinaten der eingezeichneten Punkte an.

	Koordinate auf der waagrechten Achse	Koordinate auf der senkrechten Achse
Cl^-		
Cl_2		
HClO		
HClO_2		
ClO_3^-		
ClO_4^-		



Eine der gegebenen Sauerstoff-Chlor-Verbindungen neigt bei den gegebenen Bedingungen zur Disproportionierung.

2.3 Geben Sie die Formel dieser Verbindung an.

2.4 Geben Sie eine mögliche, abgestimmte Reaktionsgleichung für diesen Vorgang im sauren Milieu an.

2.5 Berechnen Sie das Reduktionspotential von $\text{ClO}_4^- / \text{ClO}_3^-$ bei $\text{pH} = 14$ und geben Sie die Reaktionsgleichung der Reduktion bei diesem pH-Wert an.

Aufgabe 3 (H. Wachtler)

8 Punkte

Anorganik? Ja!

A. Synthese von Wasserstoff

2,2'-Bipyridin (bpy) ist eine chemische Verbindung aus der Gruppe der Bipyridine mit der Summenformel $C_{10}H_8N_2$. Sie besteht aus zwei Pyridinringen, die jeweils in α -Position miteinander verknüpft sind.

3.1 Zeichnen Sie die Strukturformel von 2,2'-Bipyridin (bpy).

Die Verbindung kann als zweizähniger Chelatligand eingesetzt werden und koordiniert dabei über die Stickstoffatome. Oft wird die Kurzschreibweise bpy oder bipy verwendet. Mit vielen Übergangsmetallen werden stabile Komplexe gebildet. Bei oktaedrischer Komplexgeometrie entstehen zwei Komplexspezies.

Tris(bipyridin)ruthenium(II)-chlorid ist ein Koordinationskomplex mit der Formel $[Ru(bpy)_3]Cl_2$. Bei diesem Polypyridin-Komplex handelt es sich um ein rotes kristallines Salz, das als Hexahydrat erhalten wird, obwohl alle interessanten Eigenschaften auf das Kation $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ zurückzuführen sind, das aufgrund seiner besonderen optischen Eigenschaften viel Aufmerksamkeit erregt hat.

3.2 Zeichnen und benennen Sie die beiden Isomere des Kations $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Benennen Sie die Art der Isomerie.

Tris(bipyridin)ruthenium(II)-chlorid wird durch Behandlung einer wässrigen Lösung von Ruthenium(III)-chlorid mit 2,2'-Bipyridin hergestellt. Bei dieser Umwandlung wird Ru(III) zu Ru(II) reduziert, und in der Regel wird hypophosphorige Säure (H_3PO_2) als Reduktionsmittel zugesetzt.

3.3 Geben Sie zur Synthese von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ eine abgestimmte Ionengleichung an.

Die Photoionisierung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ist der Archetyp einer Klasse von Reaktionen, die eine photochemische Wasserspaltung ermöglichen könnten: Nach der photochemischen Anregung bei **452 nm**, bei der der Metal-to-Ligand-Charge-Transfer-Komplex (MLCT) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{*2+}$ als katalytisches Intermediat entsteht, reagiert das herausgeschlagene Elektron mit H_2O . Der verbleibende Komplex $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ ist thermodynamisch nun in der Lage, Wasser zu oxidieren.

3.4 Beschreiben Sie mit Hilfe von 3 Ionengleichungen den gesamten Vorgang.

3.5 Geben Sie die vollständigen Elektronenkonfigurationen für die Zentralatome an
(a) in $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$
*(b) in $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{*2+}$ (Hinweis: Es handelt sich um einen MLCT Komplex.)*
Schreiben Sie „paramagnetisch“ oder „diamagnetisch“ zu beiden Elektronenkonfigurationen

3.6 Das Standardpotential für die Wasserspaltung ist $\Delta E = +1,23 \text{ V}$. Berechnen Sie die Wellenlänge eines Photons in nm, mit dem die Reaktion gerade noch funktioniert.

3.7 Annahme: Die überschüssige Energie des einfallenden Photons für die obige Reaktion wird nicht in Wärme, sondern in ein Photon umgewandelt. Berechnen Sie die Wellenlänge des „Überschussenergie-Photons“ λ_{ex} in nm.

B. Fluor – Fluorierungsmittel

Bei der Reaktion von Fluorgas mit Natriumhydroxid entstehen Verbindung **A** (OF_2), ein Salz und Wasser (**R1**). In Gegenwart von UV-Licht entstehen aus **A** zwei unterschiedliche Radikale (**R2**), die beim Erwärmen mit jeweils zwei gleichen Radikalen zu **B** und **C** dimerisieren (**R3**). **C** ist ein reaktives Gas, welches mit fast allen Elementen spontan reagiert.

3.8 Formulieren Sie abgestimmte Reaktionsgleichungen (R1) – (R3).

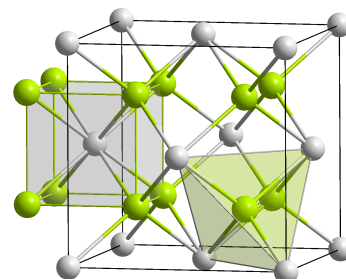
O_2F_2 ist ein sehr starkes Fluorierungsmittel und reagiert mit Neptunium(IV)-oxid unter Oxidation. Dabei entsteht neben der binären Neptunium-Verbindung ausschließlich Sauerstoff.

3.9 Formulieren Sie diese Redoxreaktion unter Angabe aller Oxidationszahlen.

3.10 Welcher der folgenden Vorgänge kommt bei dieser Reaktion vor? Kreuzen Sie an.

- | | |
|--|---|
| ☐ Komproportionierung | ☐ Disproportionierung |
| ☐ Lewis Säure Lewis Base Reaktion | ☐ keinen der genannten |

Neptunium(IV)-oxid weist ein kubisches Kristallgitter auf, es hat die Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 225), die Elementarzelle hat als Gitterkonstante $a = 544 \text{ pm}$, der Strukturtyp ist der CaF_2 -Typ (Fluorit). Die Dichte beträgt $11,10 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.



3.11 Geben Sie die empirische Formel sowie die Formel der Elementarzelle von Neptunium(IV)-oxid an.

3.12 Berechnen Sie aus der Gitterkonstanten und der Dichte von Neptunium(IV)-oxid dessen molare Masse.

Neben Sauerstofffluoriden gibt es eine Reihe von unterschiedlichen Schwefelfluoriden. SF_4 (**D**) und S_2F_2 (**E**) sind instabile Fluoride. **E** kommt in 2 isomeren Formen **E1** und **E2** vor.

*3.13 Zeichnen Sie die Elektronenstrichformeln von **D**, **E1** und **E2** und geben Sie die jeweils die Molekülgeometrie an.*

D**E1****E2**

D ist ein selektives Fluorierungsreagenz. Eine Carbonylgruppe reagiert dabei selektiv zu einer CF_2 -Gruppe.

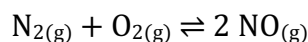
*3.14 Welche Produkte entstehen aus einer Arylcarbonylverbindung (42,879 % C, 0,514 % H, 8,16 % O und der Rest F) mit **D**? Zeichnen Sie die Strukturformeln aller Verbindungen.*

Aufgabe 4 (G. Schellander)

7,5 Punkte

Thermodynamisches zu NO_x

Da der Sauerstoff für Verbrennungsvorgänge meist mit der Luft kommt, gelangt unweigerlich auch Stickstoff in den jeweiligen Verbrennungsraum. Damit aber werden Gleichgewichte zur Bildung von Stickoxiden relevant:

**R1**

Gehen wir im Folgenden davon aus, dass nur NO gebildet wird und keine weiteren Stickoxide entstehen.

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	$S^\circ / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$C_p / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
N _{2(g)}	0,0	191,6	29,1
NO _(g)	91,3	210,8	29,9
O _{2(g)}	0,0	205,2	29,40

Thermodynamische Daten aus dem CRC-Handbook

4.1 Geben Sie für Reaktion **R1** $\Delta_R G^\ominus_{298}$ und K_p (bei 298 K) an.

4.2 Geben Sie $\Delta_f G^\ominus$ von Stickstoff(II)-oxid an.

Nehmen wir im folgenden an, dass $\Delta_R H^\ominus$, und $\Delta_R S^\ominus$ temperaturunabhängig sind. Bekanntlich ist ferner:

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}}^2}{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{N}_2}}$$

4.3 Leiten Sie aus dem Ausdruck für K_p einen Ausdruck her, der p_{NO} als Funktion von T , p_{O_2} , p_{N_2} , $\Delta_R H^\ominus$ und $\Delta_R S^\ominus$ angibt.

4.4 Kreuzen Sie auf Basis Ihrer bisherigen Ergebnisse richtig an:

Mit steigender Temperatur ☐ steigt p_{NO} ☐ sinkt p_{NO}

Der richtig hergeleitete Ausdruck für p_{NO} als Funktion der Temperatur kann in einer linearen Darstellung wiedergegeben werden :



4.5 Geben Sie für diese Graphik die korrekten Ausdrücke an für....

... Beschriftung der Ordinate (y-Achse):

... Beschriftung der Abszisse (x-Achse):

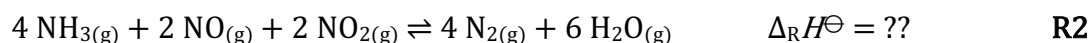
... Steigung der Geraden:

... Ordinatenabschnitt (Abschnitt auf der y-Achse)

Da Stickoxide bekanntermaßen Umweltgifte (und noch einiges andere) sind, versucht man, ihre Emission niedrig zu halten, indem man sie nach der Verbrennung aus dem Abgasstrom entfernt. Dafür kommt als eine Methode die Selektive Katalytische Reduktion (SCR *selective catalytic reduction*) in Frage, bei der Stickstoffmonoxid bei erhöhten Temperaturen mit Ammoniak reagiert und Stickstoff entsteht.

4.6 Geben Sie eine abgestimmte indizierte Gleichung für diese Reaktion an.

Schneller ist die Reaktion, wenn zusätzlich zum Stickstoffmonoxid das Stickstoffdioxid im Abgasstrom enthalten ist. Dafür wird die Reaktion gerne so angeschrieben:



Zusätzlich zu den schon eingangs gegebenen thermodynamischen Daten hier noch einige Reaktionsenthalpien:

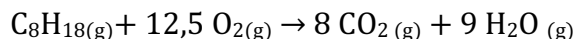


4.7 Berechnen Sie die $\Delta_R H^\ominus$ für **R2 indem Sie einen geeigneten Kreisprozess ansetzen.**

Kommt SCR in Kraftfahrzeugen zum Einsatz, wird der Ammoniak in situ aus einer wässrigen Harnstofflösung (UWS *urea water solution*) erzeugt, indem diese in den Abgasstrom eingespritzt wird, bevor er an den Katalysator gelangt. Dabei verdampft das Wasser, der Harnstoff wird in zwei Schritten zerlegt, wobei im ersten Isocyansäure entsteht.



Machen wir eine chemisch begründete Abschätzung über den Verbrauch von UWS. Gehen wir von einem Kraftstoff mit einer Dichte von 0,731 kg/L aus, der nur aus Oktan bestehen soll, welches im Motor vollständig verbrennen soll:

**R7**

Die Verbrennungsluft bestehe nur aus N_2 (79 % v/v) und O_2 (21 % v/v). Das Auspuffgas bestehe in erster Näherung nur aus $\text{N}_{2(\text{g})}$, $\text{CO}_{2(\text{g})}$ und $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$.

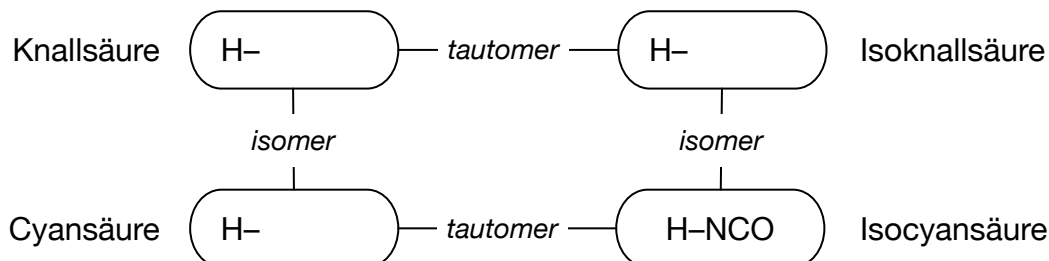
4.8 Berechnen Sie die Stoffmenge dieses Auspuffgases für einen Liter des Treibstoffs.

Nun seien – bei unveränderten Mengen von Stickstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf – 1000 ppm NO_x in dem Abgas, wobei NO und NO_2 in gleichen Stoffmengenanteilen vorliegen sollen. Der Katalysator kann den NO_x -Gehalt um 80% senken und verwendet dazu eine 32% Harnstofflösung (Dichte $1,09 \text{ kgL}^{-1}$).

4.9 Berechnen Sie das Volumen an Harnstofflösung, das man für 1 L des Treibstoffs mindestens braucht. Gehen Sie von stöchiometrischen Ammoniakmengen (Reaktion R2) aus. Vernachlässigen Sie das Volumen des Wasserdampfs aus der Harnstofflösung. Falls Sie bei 4.8 kein Ergebnis erhalten haben, rechnen Sie mit 300 mol Auspuffgas.

Die Bezeichnung Isocyansäure legt einerseits nahe, dass mehrere Isomere dieser Verbindung existieren. Andererseits deutet „Cyan“ auf eine Gemeinsamkeit mit dem Cyanid CN^- hin. Tatsächlich gibt es 4 Isomere, die alle eine CN-Gruppe enthalten. Je zwei von ihnen sind Tautomere. Die Knallsäure enthält eine C-H-Bindung.

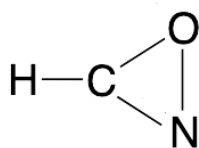
4.10 Füllen Sie die Formeln aus (die von Isocyansäure ist schon angegeben).



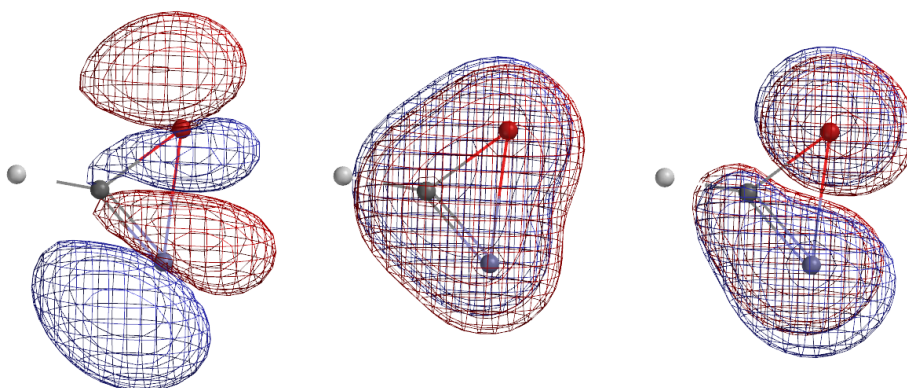
4.11 Zeichnen Sie eine zwei mesomere Elektronenstrichformeln für das Isocyanat-Anion (samt nichtbindender Paare und formaler Ladungen) mit denen klar wird, wie die Umlagerung zwischen Isocyansäure und Cyansäure verlaufen kann.

Auch eine nicht-lineare Anordnung der Atome ist denkbar:

4.12 Vervollständigen Sie die Elektronenstrichformel mit den fehlenden Elektronenpaaren.



4.13 Die Abbildung zeigt drei (berechnete) Molekülorbitale der Struktur. Vergeben Sie die Bezeichnungen „LUMO“, „HOMO“ und „HOMO (-3)“, wobei letztere ein MO meint, das energetisch drei Stufen unter dem HOMO liegt.



Aufgabe 5 (G. Schellander, J. Novacek)

12 Punkte

Kupfer-64

Verwenden Sie in diesem Beispiel für Zahlen über 1000 und unter 0,001 jedenfalls die Gleitkommadarstellung.

Kupfer-64 kann auf verschiedene Arten hergestellt werden. Durch thermische Neutronen in einer (n, γ) -Reaktion, durch schnelle Neutronen in einer (n, p) -Reaktion oder in einem Cyclotron (Beschleuniger für geladene Teilchen) durch eine (p, n) -Reaktion.

5.1 Geben Sie jeweils die Startnuklide an.

____ (n, γ) ^{64}Cu ____ (n, p) ^{64}Cu ____ (p, n) ^{64}Cu

^{64}Cu kann auch aus natürlichem Zink in einem Cyclotron erzeugt werden. Dafür verwendet man eine $(d, 2p)$ -Reaktion. Natürliches Zink besteht aus den stabilen Isotopen ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn mit Anteilen von 49,2%, 27,7%, 4,00%, 18,5%).

5.2 Geben Sie eine abgestimmte Kernreaktionsgleichung (mit allen Ordnungs- und Massenzahlen) für den Vorgang an.

In einem Versuch konnte ein 15 MeV-Deuteronenstrahl (dh. einem Strahl aus $^2\text{H}^+$ - Ionen) eine Ausbeute von $1,195 \cdot 10^7$ Bq/ μAh erzielen. Nehmen wir an, das Zn-Target hätte eine Masse von 5 mg gehabt und 1,00 % des Targets seien tatsächlich vom Deuteronenstrahl getroffen worden. Verwenden Sie die Molmasse von Zn aus dem Periodensystem; Die Zerfallskonstante von ^{64}Cu ist $\lambda = 1,516 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

5.3 Es werden 10^{-5} mol Deuteronen zur Bestrahlung verwendet. Berechnen Sie den Anteil des zur Umwandlung in Frage kommenden Zn-Nuklids, der tatsächlich umgewandelt wurde.

^{64}Cu hat mehrere Zerfallskanäle:

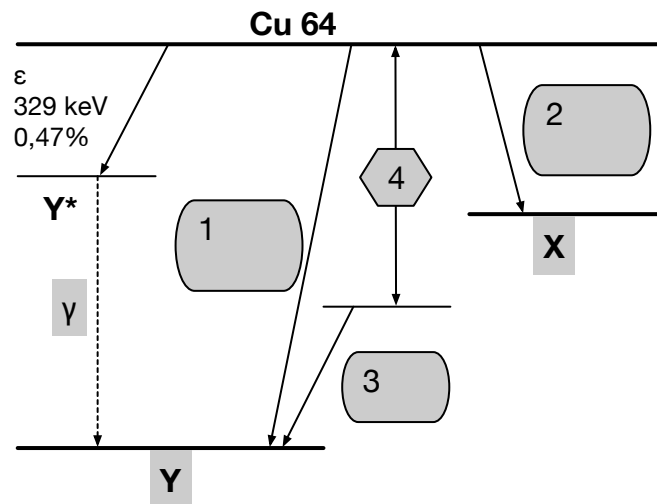
β^- -Zerfall, (38,48 %, $E_{\max, \beta^-} = 579 \text{ keV}$) – Tochternuklid **X**

β^+ -Zerfall (17,52%, $E_{\max, \beta^+}$) – Tochternuklid **Y**

ϵ Elektroneneinfang (329 keV, 0,47%) auf einen angeregten Zustand **Y***

ϵ Elektroneneinfang (1,675 MeV, 43,53%) auf den Grundzustand von **Y**

Das Zerfallsschema führt die Situation vor Augen, einige grau unterlegte Dinge müssen jedoch noch geklärt werden.



5.4 Geben Sie die Nuklide **X** und **Y** an.

5.5 Notieren Sie, was in den Feldern **1**, **2** und **3** stehen muss, orientieren Sie sich dafür am bereits angegebenen ϵ -Zerfall. Berechnen Sie insbesondere die maximale Energie E_{β^+} des β^+ Zerfalls. Vergessen Sie dabei nicht das/die Teilchen, dessen/deren Massenenergie dem Feld **4** entspricht.

Feld 1:

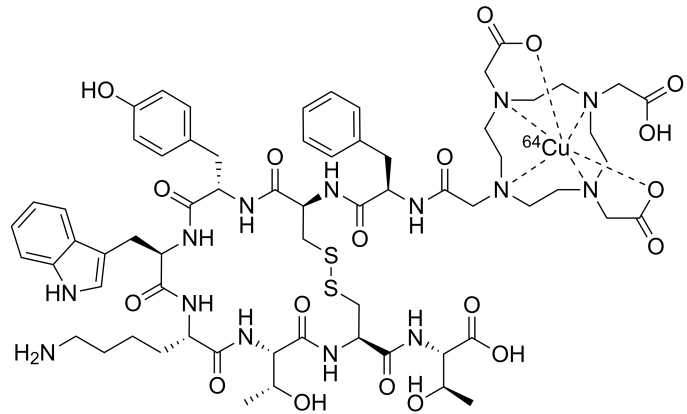
Feld 2:

Feld 3:

$E_{\max, \beta^+} =$

5.6 Geben Sie die Energie des Gammaphotons **gamma** in keV an, das beim Übergang $Y^* \rightarrow Y$ emittiert wird.

Aufgrund der Positronenemission wird ^{64}Cu seit kurzem als radioaktives Pharmakon für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET) verwendet. Dafür wird es von einem mehrzähligen Liganden („DOTA“) gebunden. Der Ligand ist an ein kleines Polypeptid gebunden, das eine Bindung an Somatostatin-Rezeptoren ermöglichen soll.



Ein US-Hersteller macht Angaben über sein Produkt DETECTNET²: Es handelt sich um eine sterile, farblose bis leicht gelbliche Lösung mit einer Gesamtaktivität von 37 MBq mL⁻¹ von ⁶⁴Cu-Dotatate zum auf dem Etikett angegeben Produktionszeitpunkt. Eine Tabelle zeigt den behandelnden Mediziner/innen auch die Abnahme der Aktivität an, denn die Einsetzbarkeit ist natürlich von begrenzter Dauer.

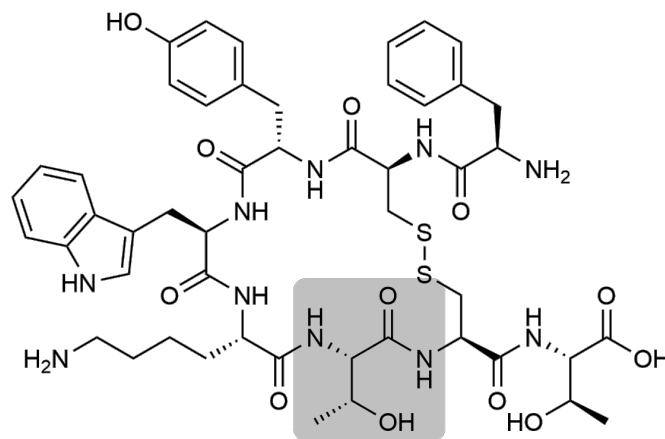
5.7 Berechnen Sie die Anzahl der Positronen, die pro Sekunde pro mL des Präparates 9 Stunden nach Produktionszeitpunkt emittiert werden.

Einem Patienten werden 3 mL des genannten Präparats verabreicht, die PET wird durchgeführt, er darf nach Hause gehen, die Radioaktivität nimmt weiter ab.

5.8 Berechnen Sie die Zeit (in Tagen), nach der die Aktivität im Patienten auf 0,5 % des Anfangswertes zurückgegangen ist. Gehen Sie davon aus, dass in dieser Zeit 7 % des verabreichten ^{64}Cu ausgeschieden werden.

² (<https://dailymed.nlm.nih.gov/dailymed/drugInfo.cfm?setid=f898c8a7-beb7-4318-a8ea-6f058d69342b>, zuletzt aufg. 9.5.2023)

Im Folgenden soll nur das unten gezeigte Peptidgrundgerüst des DOTATATE-Liganden betrachtet werden.



5.9 Aus wie viele Aminosäuren besteht das Peptid?

5.10 Berechnen Sie die Anzahl aller möglichen Stereoisomere dieser Verbindung.

5.11 Natürliche Aminosäuren liegen als L-Aminosäuren vor. Bestimmen Sie, ob es sich bei der grau hinterlegten Aminosäure um eine natürliche Aminosäure handelt, indem Sie die Aminosäure in der Fischerprojektion zeichnen und ihr den entsprechenden Stereodeskriptor D/L zuordnen.

5.12 Kennzeichnen Sie durch Einkreisen alle nicht-natürlichen Aminosäuren in obigem Peptid.

B. Kinetik der Somatostatin-Zersetzung

Das Peptidhormon Somatostatin wird in Wirbeltieren während der Verdauung in der Bauchspeicheldrüse ausgeschüttet und inhibiert die Bildung des Wachstumshormons Somatotropin. Es wurde erstmals 1972/73 von Roger Guillemin aus den Hypothalami von 490 000 Schafen isoliert.

Somatostatin ist indiziert zur Behandlung von verschiedenen Beschwerden im Bereich von Pankreas, Dünndarm und Speiseröhre. Allerdings zersetzt sich das Peptidhormon *in vivo* sehr schnell (im Bereich von Minuten).

Die Zersetzung von Somatostatin wurde unter verschiedenen Lagerbedingungen (Temperatur, pH-Wert, Ionenstärke,...) untersucht. Dabei wurde die Zersetzung in Gegenwart eines Phos-

phatpuffers (pH 7,4) bei Raumtemperatur und einer Anfangskonzentration von $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ gemessen. Nach 10 Tagen hatten sich 24% des Somatostatin zersetzt, und nach 42 Tagen 65%.

5.13 Füllen Sie die untenstehende Tabelle aus und bestimmen Sie rechnerisch ODER grafisch die Reaktionsordnung der Zersetzung.

Zeit	0 Tage	10 Tage	42 Tage
Anteil an zersetztem Somatostatin			
$c(t)$			
$\ln c(t)$			
$1/c(t)$			

5.14 Geben Sie die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion (mit Einheit) an.

5.15 Geben Sie die Halbwertszeit zu Beginn der Reaktion an.

Außerdem wurden bei 23°C und 60°C die folgenden Werte für Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion bestimmt (Einheiten sind nicht angegeben, aber für beide ident!).

$$k(23^\circ\text{C}) = 0,004; k(60^\circ\text{C}) = 0,275$$

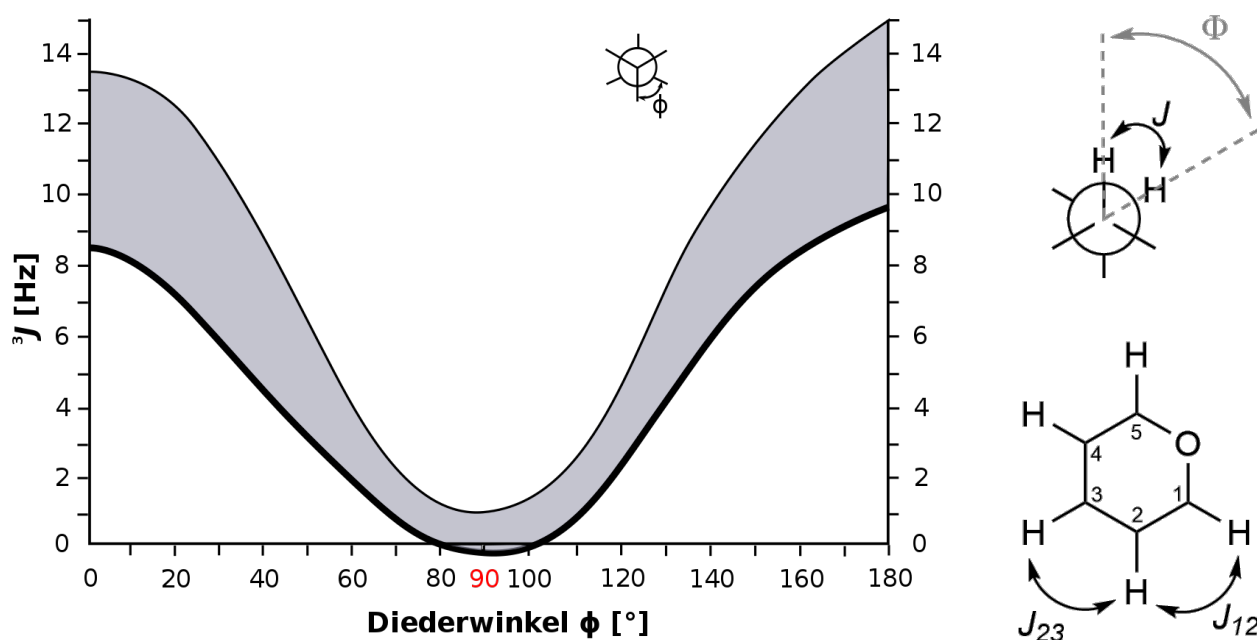
5.16 Berechnen Sie die Aktivierungsenergie der Somatostatin-Zersetzung unter diesen Bedingungen (in kJ/mol).

Zur Struktur von Uronsäuren

A. Absolutkonfiguration der α -L-Iduronsäure

NMR-Spektroskopie ist eine sehr mächtige Methode in der Strukturaufklärung. Aus der Anzahl der Signale, deren chemischen Verschiebungen und deren Kopplungsmuster lässt sich bereits sehr viel über die Struktur einer Verbindung erfahren. Einen weiteren wichtigen Beitrag zur Strukturaufklärung – vor allem bei „starrerem“ Strukturelementen wie z.B. Doppelbindungen oder Ringstrukturen – liefert die Größe der Kopplungskonstante.

Dabei korreliert die Kopplungskonstante der vicinalen Kopplung 3J mit dem Diederwinkel Φ gemäß der in untenstehendem Diagramm gezeigten Karplus-Kurve (benannt nach ihrem Entdecker, dem in Wien geborenen US-amerikanischen Nobelpreisträger Martin Karplus).

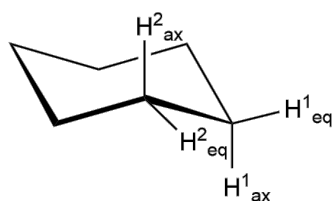


Für mehrere α -O-substituierte L-Iduronsäuren wurden die Kopplungskonstanten gemessen und gemittelt. Dabei wurde festgestellt, dass diese Verbindungen in drei verschiedenen Konformationen, die sich miteinander im Gleichgewicht befinden, vorliegen. Bei zwei dieser Konformationen (genannt 1C_4 und 4C_1) handelt es sich um Sesselkonformationen, während die dritte Konformation (2S_0) eine Twist-Konformation ist.

Für die Konformation 4C_1 wurden folgende Kopplungskonstanten gemessen:

$$J_{12} = 8,0 \text{ Hz}; J_{23} = 9,7 \text{ Hz}, J_{34} = 9,0 \text{ Hz}, J_{45} = 4,8 \text{ Hz}$$

6.1 Bestimmen Sie die unten angegebenen Diederwinkel.

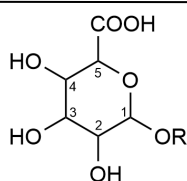


$$\Phi(H^1_{eq}, H^2_{eq}) =$$

$$\Phi(H^1_{eq}, H^2_{ax}) =$$

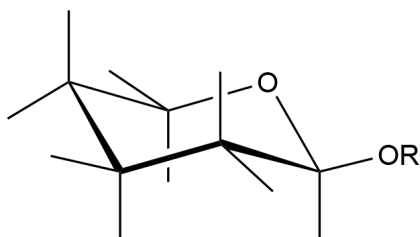
$$\Phi(H^1_{ax}, H^2_{eq}) =$$

$$\Phi(H^1_{ax}, H^2_{ax}) =$$



Eine α -O-substituierte L-Iduronsäure

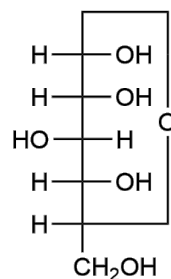
6.2 Vervollständigen Sie die Struktur der 4C_1 -Konformation der α -O-substituierten L-Iduronsäure.



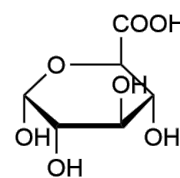
B. Uronsäuren

Uronsäuren entstehen durch Oxidation der primären Hydroxygruppe von Monosacchariden.

Die von der D-Glucose abgeleitete Uronsäure wird als D-Glucuronsäure bezeichnet. Genau wie Saccharide können Uronsäuren offenkettig oder ringförmig vorliegen.



D-Glucose



Uronsäure 3

6.3 Zeichnen Sie die von der D-Glucose abgeleitete D-Glucuronsäure in der Sesselkonfiguration.

6.4 Vergleichen Sie jeweils mit Uronsäure 3 und kreuzen Sie die richtigen Aussagen an:

Bei D-Glucuronsäure und Uronsäure 3 handelt es sich um:

☐ Konformere

☐ Anomere

☐ Enantiomere

☐ Diastereomere

☐ Strukturisomere

Bei α -L-Iduronsäure (R = H) und Uronsäure 3 handelt es sich um:

☐ Konformere

☐ Anomere

☐ Enantiomere

☐ Diastereomere

☐ Strukturisomere

Aufgabe 7 (M. Scherl)

11 Punkte

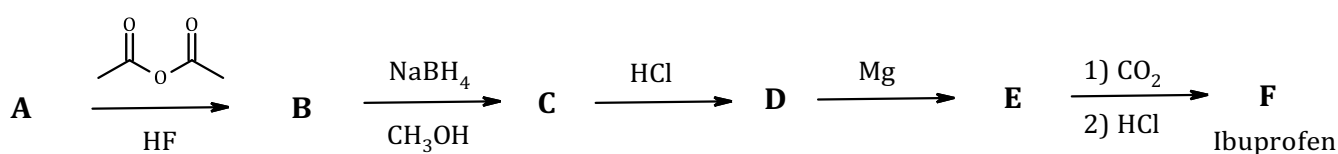
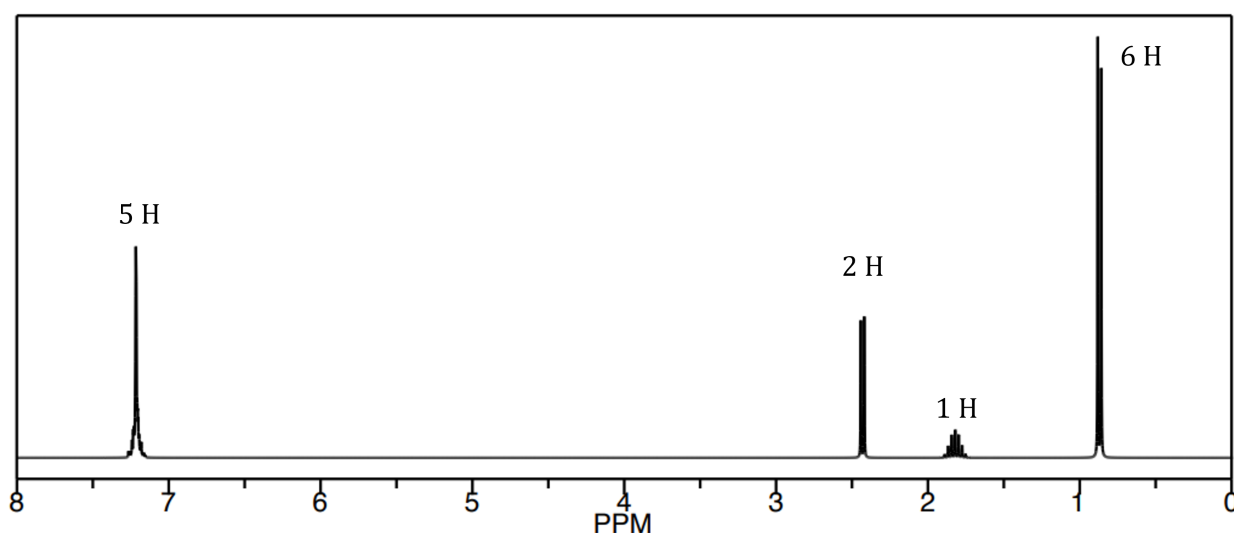
Analgetisch bis komatös

A. Ibuprofen

Medien berichteten im Juli 2022: „In Deutschland kämpfen Apotheken aktuell mit Lieferengpässen bei Medikamenten für Kinder. Es fehlt vor allem an Fiebersäften mit den Wirkstoffen Ibuprofen und Paracetamol.“ Da könnte man doch auf die Idee kommen, auf bewährtes Synthesewissen zurückzugreifen und selbst mit der präparativen Arbeit zu beginnen. In dieser Aufgabe werden Sie sich zumindest am Papier mit der Synthese von Ibuprofen ($C_{13}H_{18}O_2$) beschäftigen.

300 mg der org. Verbindung **A** mit $M < 150 \text{ g mol}^{-1}$ liefern bei der Verbrennung bei 800 K und 101200 Pa 281,90 mg Wasserdampf und 1,467 L Kohlenstoffdioxid.

Von **A** wurde ein ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 aufgenommen.



Die Reaktion von **A** nach **B** kann auch mit $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$ durchgeführt werden.

7.1 Geben Sie die Summenformel von **A** an.

7.2 Ermitteln Sie die Konstitutionsformel von **A** und ordnen Sie die Protonen den chem. Verschiebungen zu, indem Sie jeweils „... ppm“ dazuschreiben.

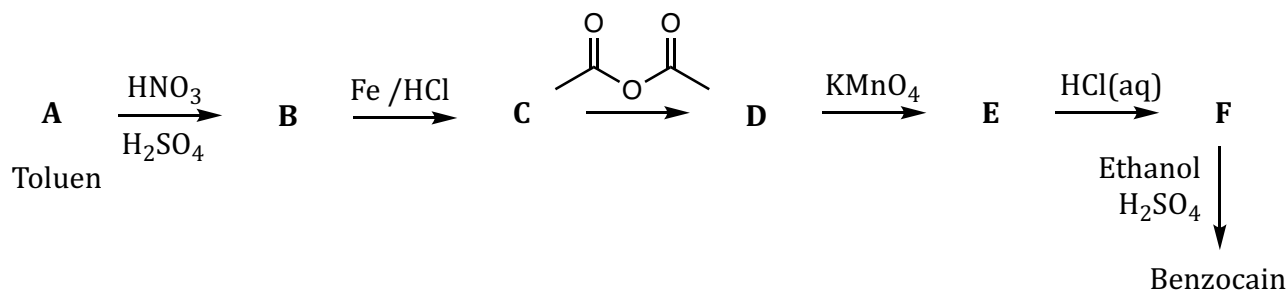
7.3 *Ermitteln Sie die Konstitutionsformeln von **B** - **F**.*

7.4 *Schreiben Sie einen detaillierten Reaktionsmechanismus für die Reaktion **A** → **B** auf.*

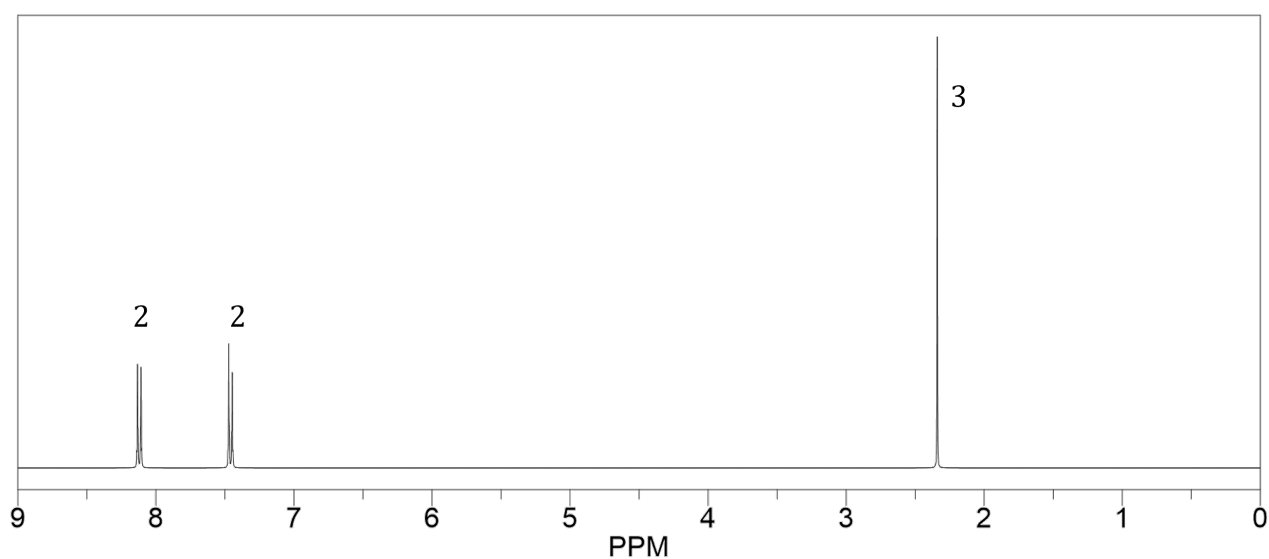
7.5 *Ibuprofen wird als Racemat eingesetzt. Pharmakologisch wirksam ist nur das *S*-Isomer. Das *R*-Isomer wird allerdings im Körper durch eine Isomerase in die wirksame Form umgewandelt. Zeichnen Sie die Konfiguration der pharmakologisch wirksamen Form.*

B. Benzocain

Benzocain gehört zur Wirkstoffgruppe der Lokalanästhetika. Es findet Einsatz in zahlreichen OTC-Präparaten zur Linderung schmerzhafter Beschwerden im Mund- und Rachenbereich. Ein Syntheseweg ausgehend vom Toluol (Methylbenzen) ist hier gezeigt:



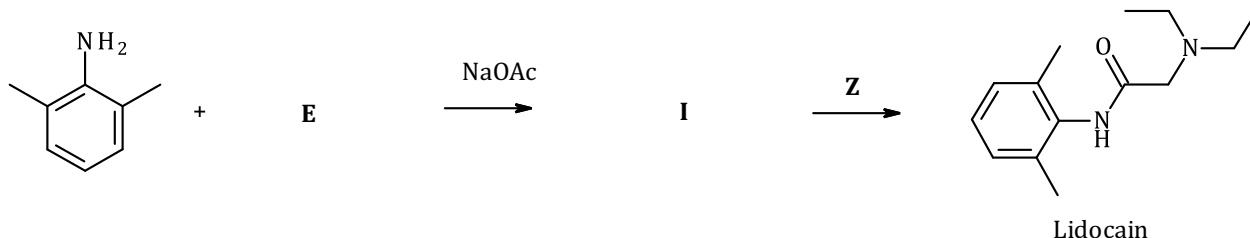
^1H -NMR-Spektrum von **B**



7.6 Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln von **A – F** sowie **Benzocain**.

C. Lidocain

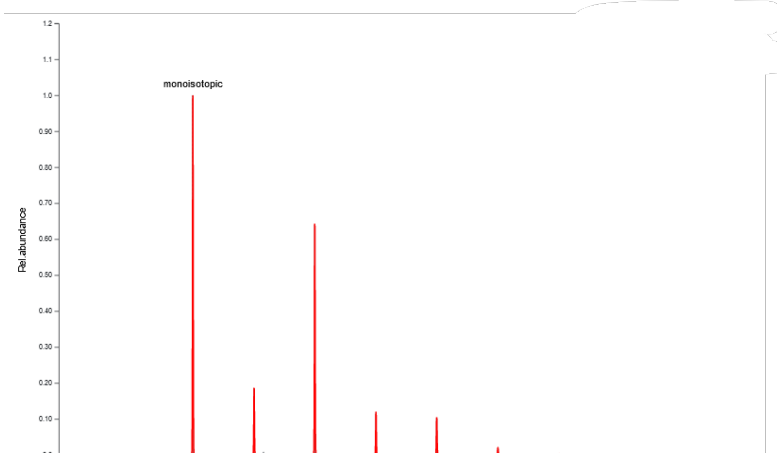
Lidocain gehört ebenfalls zur Wirkstoffgruppe der Lokalanästhetika. Es wirkt lokalanästhetisch, schmerzlindernd, antiarrhythmisch und juckreizlindernd. Die Effekte beruhen auf der Hemmung des Einstroms von Natriumionen in die Neuronen über spannungsabhängige Natriumkanäle.



7.7 Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln von Edukt **E**, Zwischenprodukt **I** und Reagenz **Z**.

D. Sertralin

Das Antidepressivum Sertralin gehört zu den halogenierten organischen Verbindungen. Der Halogenanteil in der Verbindung beträgt 23,15%. Des Weiteren ist bekannt, dass nur eine Art von Halogen in der Verbindung enthalten ist. Gegeben ist außerdem die Isotopenverteilung der Verbindung (der Abstand zwischen zwei Signalpeaks beträgt jeweils 1).



7.8 Welches Halogen ist in der Verbindung enthalten?

7.9 Berechnen Sie die Molmasse der Verbindung.

Während Stoffwechselwege von Drogen verhältnismäßig häufig untersucht werden, ist die Pharmakokinetik weit weniger erforscht. Da es aber durchaus von Bedeutung ist, wie die Drogen im Körper transportiert werden, und vor allem, wie sie dabei den Transport von

anderen Substanzen (seien es körpereigene Stoffe oder Medikamente) beeinflussen, wurde der Transport von verschiedenen Drogen mittels P-Glykoprotein (einem Membranprotein) untersucht. Sertralin gilt dabei als Modellschubstanz (und Referenz) für diesen Transport. Die dabei induzierte Aktivität der ATPase folgt einer Michaelis-Menten-Kinetik.

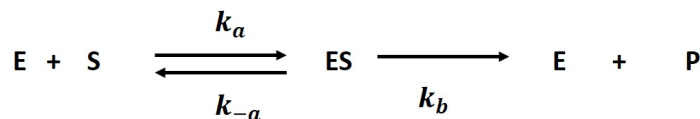
$$v = \frac{v_{\max} \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

Dabei wurde bei $[S] = 2 \mu\text{mol L}^{-1}$ eine Geschwindigkeit von $0,001075 \text{ mol L}^{-1}\text{min}^{-1}$ gemessen, die maximale Geschwindigkeit wurde mit $0,0043 \text{ mol L}^{-1}\text{min}^{-1}$ bestimmt.

7.10 Geben Sie K_M in der richtigen Einheit an.

7.11 Skizzieren Sie ein Diagramm, in dem Sie v gegen $[S]$ auftragen. Es ist nicht erforderlich die Achsen zu skalieren.

Für eine enzymatische Reaktion kann der folgende Mechanismus angenommen werden:



Dabei gilt:

- Für ES kann ein quasistationärer Zustand angenommen werden.
- Das Substrat liegt im Überschuss vor, die Geschwindigkeit der Reaktion entspricht der Geschwindigkeit der Bildung des Produkts.
- Die Gesamtmenge an Enzym $[E]_0$ setzt sich zusammen aus der Menge an freien Enzym und der im Enzym-Substrat-Komplex gebundenen Menge.

7.12 Formulieren Sie die differentiellen Geschwindigkeitsgesetze für $[ES]$ und $[P]$.

7.13 Geben Sie den Ausdruck an, der bei der Annahme eines quasistationären Zustandes null gesetzt wird.

Aufgabe 8 (M. Scherl)

7 Punkte

Woodward und seine Grenzorbitale

Robert B. Woodward war einer der bedeutendsten Naturstoffsynthesechemiker. So entwickelte er in den 1960ern mit A. Eschenmoser (ETH-Zürich) die Synthese von Vitamin B12. Mit R. Hoffmann wandte er der Elektronentheorie auf synthetische Problem an. Gemeinsam erstellten sie die „Woodward-Hoffmann-Regeln“, die Aussagen über Verlauf und Produkte pericyclischer Reaktionen ermöglichen, je nach dem, ob diese thermisch oder photochemisch verlaufen.

A. Ein π -System genauer betrachtet

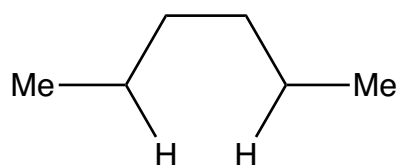
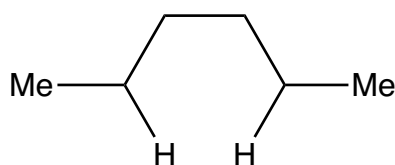
(*E,E*)-Hexa-2,4-dien bildet unter Bestrahlung andere Reaktionsprodukte als thermisch.

8.1 Zeichnen Sie die π -Orbitale von (*E,E*)-Hexa-2,4-dien und ordnen Sie diese nach steigenden Energien (1 = geringste Energie).

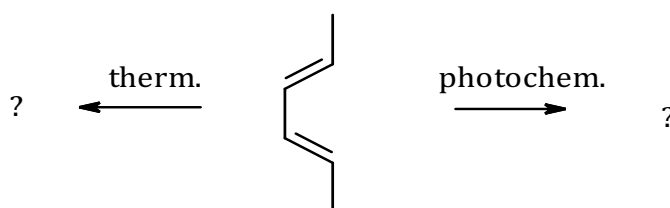
8.2 Zeichnen Sie in die Darstellungen von Hexa-2,4-dien die relevanten π -Orbitale für eine photochemische bzw. thermochemische Reaktion ein. Zeichnen Sie zusätzlich Pfeile ein, die die Rotation der Orbitale zeigen, die zu einer bindenden Orbitalüberlappung führt.

thermisch

photochemisch



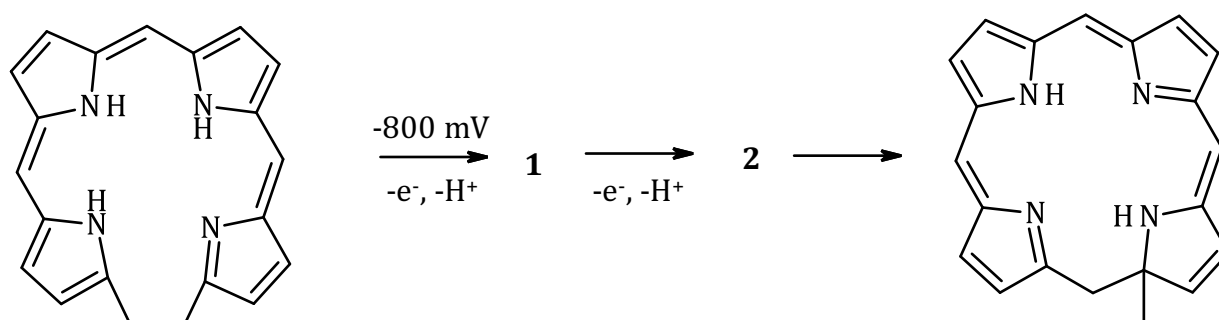
8.3 Schreiben Sie die Konfigurationsformeln für die thermische und photochemische Cyclisierung besagten Hexadiens auf und schreiben Sie die Begriffe dis- bzw. konrotatorisch dazu.



B. Porphyrine

Porphyrine (nach altgriechisch πορφύρα, porphyrá, Purpurfarbstoff) sind Farbstoffe die aus vier Pyrrol-Ringen bestehen, welche durch vier Methingruppen zu einem Gesamtcyclus verknüpft sind. Prominente Vertreter sind Chlorophylle, das Häm (in Enzymen und Hämoglobin) und auch das porphyrinähnliche Corringerüst in Vitamin B12.

1993 schlug Smith einen Mechanismus zur elektrochemischen Synthese von Porphyrinen vor.

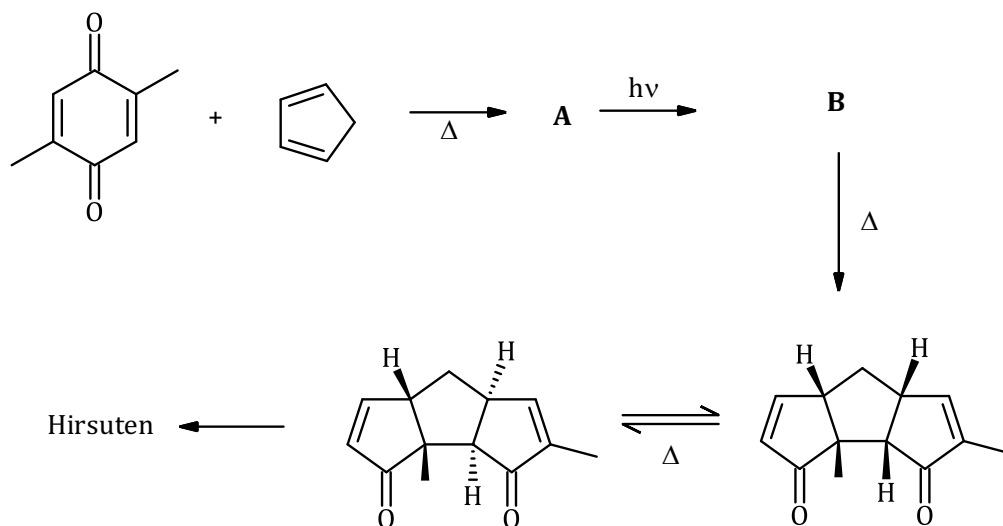


8.4 Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln von **1** und **2**. Zeichnen Sie in die Struktur von **2** Pfeile ein, die diejenigen Elektronenpaarwanderungen zeigen, die zum abgebildeten Produkt führen.

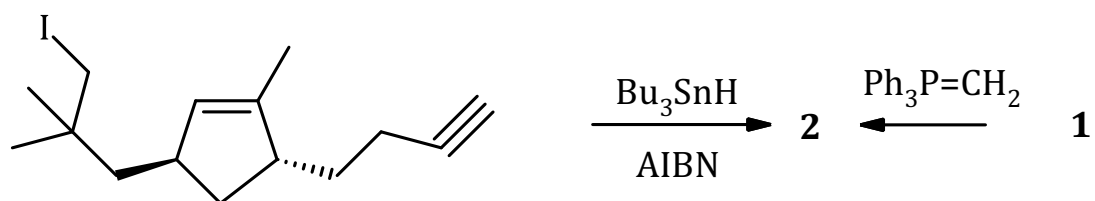
C. Hirsuten als Modellverbindung für Cyclisierungen und pericyclische Reaktionen

Obwohl das Sesquiterpen Hirsuten biologisch inaktiv ist, hat es in der Synthese als Modell für Synthesen gedient (Ringerweiterungen, radikalische Cyclisierungen, Cycloadditionen und verschiedene Umlagerungen). Im Jahr 2002 berichteten Banwell et al. über die Herstellung von Hirsuten aus dem von Toluol abgeleiteten Cyclohexadien-Diol über eine Diels-Alder-Reaktion.

Die hier gezeigte Synthese startet mit einer Di-Oxo-Verbindung.



8.5 Zeichnen Sie die Strukturformeln von **A** und **B** unter Berücksichtigung der Stereochemie.



AIBN: Azoisobutyronitril ($\text{NC}((\text{CH}_3)_2)\text{CN}=\text{NC}((\text{CH}_3)_2)\text{CN}$) Hirsuten enthält wie seine Vorläufersubstanz drei fünfgliedrige Carbocyclen.

8.6 Zeichnen Sie die Strukturformeln von **1** und **2** (Hirsuten) unter Berücksichtigung der Stereochemie. Sollten Sie keine Struktur von **2** erhalten, zeigen Sie die Reaktion mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ mit Hilfe allgemeiner Konstitutionsformeln.

8.7 Zeichnen Sie den Mechanismus der Umwandlung des iodierten Alkenins in **2** (Hirsuten).