

51. Österreichische Chemieolympiade Bundeswettbewerb

Theoretischer Teil 26. Mai 2025

.....
Name

	Γ_{\max}
1 Radioaktiv bis Anorganisch	5
2 <i>Χρῶμα</i>	7
3 Titration nach Mohr	7
4 Biochemie und organische Synthesen	12
5 Biosynthese von Fettsäuren	4
6 Kinetik ABC	4
7 Kupfer(II)-Aminosäure-Komplexe	9
8 Brom in physikalisch chemischer Betrachtung	12
	60

Aufgabe 1 (I. Stadler-Ulitsch)

5 Punkte

Radioaktiv bis Anorganisch

A. Rundum Radon

Radon ist ein unsichtbares, geruchloses, radioaktives Edelgas. Die Atemluft im Freien, in Wohnungen und besonders in Erdhöhlen enthält ein Gemisch aus Radon und seinen Zerfallsprodukten. So trägt Radon zur natürlichen Strahlenbelastung des Menschen bei und ist wegen seiner kurzlebigen Zerfallsprodukte für ungefähr 10 % aller Bronchialkarzinome verantwortlich.

Entscheidend ist dabei das Radonnuklid Rn-222. Es entsteht durch α -Zerfall aus einem Mutterkern, zerfällt mit einer Halbwertszeit von 3,8 Tagen und nach etlichen Zerfällen bildet sich schließlich Blei-206.

1.1 Geben Sie die Anzahlen der α - und β -Zerfälle zwischen Rn-222 und Blei-206 an.	
α -Zerfälle	β -Zerfälle
1.2 Schreiben Sie die Gleichung für die Entstehung von Rn-222 aus seinem Mutterkern auf.	
1.3 Berechnen Sie die Masse des ^{222}Rn -Atoms, dessen Kernbindungsenergie 1714 MeV beträgt. Machen Sie Ihre Angabe in u auf 3 Nachkommastellen und zeigen Sie, welche Werte bzw. Konstanten Sie zu Grunde legen.	

In einer Wohnung ergab sich aufgrund der ^{222}Rn -Konzentration eine Aktivität von $A = 50 \text{ Bq}$ pro Kubikmeter Raumluft.

1.4 Berechnen Sie die Anzahl der ^{222}Rn -Atome in einem Kubikmeter Raumluft.

Polonium-210 gehört ebenfalls zur Uran-Radium-Reihe und stellt das eigentliche gesundheitliche Problem dar. Es hat eine Halbwertszeit von 138,4 Tagen.

1.5 Berechnen Sie, wie lange es dauert, bis 85,5 % einer vorhandenen Menge ^{210}Po zerfallen sind.

B. Anorganisches aus Periode 4

Eine wichtige Legierung von **Gallium** mit einem Element aus einer Nebengruppe (Elektronenkonfiguration ... $d^3...s^2$) hat eine Molmasse von 222,54 g/mol und wird als Supraleiter mit einer Sprungtemperatur von 16,8 K genutzt.

1.6 Geben Sie die Summenformel der Legierung an.

Die Möglichkeit, mit Hydridgasphasenepitaxie GaN-Kristalle hoher Qualität zu fertigen, führte in den 1990er Jahren zu den ersten kommerziellen, blauen LEDs. Galliumnitrid kann im Labor bei 1050 °C aus Gallium und Ammoniak hergestellt werden.

1.7 Geben Sie eine abgestimmte Gleichung für diese Herstellung von GaN an.

Germanium wurde 1886 vom deutschen Chemiker Clemens Winkler entdeckt, dem zuerst der Fehlbetrag von 6,44 % (m/m) der bis dahin gefundenen Bestandteile des Argyrodit aufgefallen war. Wie der Name vermuten lässt, enthält Argyrodit Silber sowie ein weiteres Element – jedoch nicht Blei – im Verhältnis 4 : 3.

1.8 Geben Sie die Molmasse von Argyrodit an.

1.9 Geben Sie die Summenformel von Argyrodit an und zeigen Sie durch Berechnung die Übereinstimmung mit den Angaben.

--

Germanium(IV)-fluorid reagiert mit Wasser zu Germanium(IV)-oxid und Hexafluorogermaniumsäure, in der das Germanium seine Oxidationsstufe beibehält.

1.10 Schreiben Sie die abgestimmte Gleichung für diese Reaktion an.

--

Lässt man hingegen **Arsen(III)**-oxid mit Wasser reagieren, erhält man die dreiprotonige Arsenige Säure. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung derselben, erhält man die gelbe Arsenblende (246 g/mol), eine zitronengelbe Verbindung, die bei 170 °C in eine rote Modifikation übergeht, die bereits weit unterhalb ihres Siedepunktes sublimiert, wobei in der Gasphase Dimere vorliegen.

1.11 Schreiben Sie die abgestimmte Gleichung für die Bildung der Arsenigen Säure an.

--

1.12 Schreiben Sie die abgestimmte Gleichung für die Herstellung Gelber Arsenblende an.

--

1.13 Schreiben Sie die Formel der Moleküle in der Gasphase der roten Modifikation an.

--

C. Zum Schluss ein Vergleich

1.14 Welches der drei besprochenen Elemente...

- | | | | |
|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| ... hat die größte 1. Ionisierungsenergie? | <input type="checkbox"/> Ga | <input type="checkbox"/> Ge | <input type="checkbox"/> As |
| ... hat den größten Atomradius? | <input type="checkbox"/> Ga | <input type="checkbox"/> Ge | <input type="checkbox"/> As |
| ... hat den stärksten Metallcharakter | <input type="checkbox"/> Ga | <input type="checkbox"/> Ge | <input type="checkbox"/> As |
| ... hat die ersten sieben Ionisierungsenergien (eV) | | | |
| 6 – 21 – 31 – 63 – 86 – 113 – 141 | <input type="checkbox"/> Ga | <input type="checkbox"/> Ge | <input type="checkbox"/> As |

Aufgabe 2 (N. Langer)

7 Punkte

Χρῶμα

Chrom hat eine Dichte von $\rho = 7,14 \text{ g/cm}^3$. Der Atomradius beträgt $1,25 \text{ \AA}$. Chrom kristallisiert in einem regulären kubischen System – raumzentriert oder flächenzentriert.

2.1 Stellen Sie durch nachvollziehbare Berechnung fest, in welchem der beiden Gitter Chrom kristallisiert.

Rasierklingen werden aus einer Eisen-Chrom-Legierung hergestellt. 0,1331 g so einer Klinge wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, wobei sich Eisen(II)- und Chrom(III)-ionen bildeten. In der entstandenen Lösung wurde das Eisen durch Titration mit Permanganatlösung ($c = 0,0205 \text{ mol/L}$) titriert. Verbrauch $20,08 \text{ cm}^3$. Die Chrom-Ionen reagierten bei diesen Bedingungen nicht.

2.2 Geben Sie abgestimmte, indizierte (Ionen)gleichungen für das Auflösen von Eisen, von Chrom sowie für die Titrationsreaktion an.

2.3 Berechnen Sie die Massenanteile von Eisen und Chrom in der Legierung.

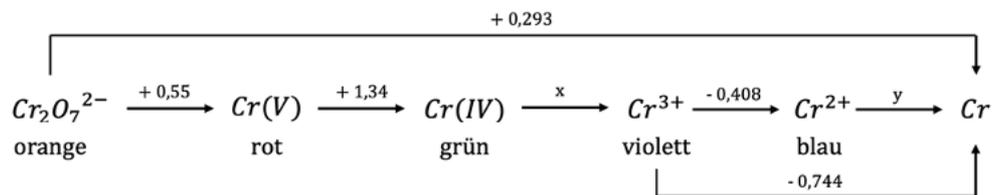
Überzüge aus metallischem Chrom können durch Elektrolyse angefertigt werden. Ein Elektrolysegefäß wurde mit 100 L Lösung gefüllt, die 230 g/L „wasserfreie Chromsäure“ (CrO_3) enthielt. Dann wurde bei einer Stromstärke von 1500 A 10 Stunden lang elektrolysiert. Die verchromten Gegenstände bildeten die Kathode, die Anode veränderte sich nicht. Die Massenzunahme an der Kathode betrug 670 g, außerdem entstanden an Kathode und Anode Gase.

2.4 Geben Sie die Formeln der entstandenen Gase an.

Kathode: Anode:

2.5 Berechnen Sie die prozentuale Stromausbeute für den beschriebenen Vorgang

Verbindungen bzw. Ionen von Chrom zeigen vielfarbiges Erscheinungsbild ($\chi\rho\omega\mu\alpha$ – Farbe). Die Standardreduktionspotentiale lassen sich übersichtlich in einem Latimer Diagramm darstellen (alle Angaben beziehen sich auf pH = 0):



2.6 Berechnen Sie unter Verwendung des Diagramms x und y .

In der analytischen Chemie wird oft das Redoxsystem Dichromat/Chrom(III) ($E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = +1,33 \text{ V}$) eingesetzt.

2.7 Berechnen Sie die **Veränderung** des Potentials bei Erhöhung des pH Wertes um 1 ($T = 298 \text{ K}$), wenn dabei die Chromspezies-Konzentrationen konstant bleiben.

In der Komplexchemie sind zahlreiche Chrom Komplexe bekannt, wie zum Beispiel $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, welches Licht mit $\lambda = 376 \text{ nm}$ absorbiert.

2.8 Geben Sie den Namen und die Farbe der Verbindung an.

2.9 Berechnen Sie die Ligandenfeldaufspaltung Δ_0 des Komplexes.

Hexaaquachrom(III)komplexe zeigen eine spezielle Art der Strukturisomerie. Löst man wasserfreies Chrom(III)-chlorid, so entsteht zuerst das dunkelgrüne Triaquachrom(III)-chlorid Trihydrat **1**, das in ein grünes Isomeres **2** übergeht, dieses in ein hellblaugrünes **3** und das schließlich in ein violettes **4**. Dabei steigt die elektrische Leitfähigkeit der Lösung.

2.10 Schreiben Sie die Formeln der Verbindungen **1** – **4** an und geben Sie den speziellen Namen dieser Isomerieart an.

1**2****3****4**

Bezeichnung der Isomerie:

Aufgabe 3 (W. Faber)**7 Punkte****Titration nach Mohr**

Die Titration nach Mohr (Carl Friedrich Mohr, 1806 - 1879) ist eine Methode zur Bestimmung der Konzentration von Chlorid- und Bromid-Ionen. Die zu untersuchende Lösung wird mit Silbernitrat-Lösung titriert, wobei sich Silberchlorid- bzw. Silberbromid-Niederschläge bilden. Als Indikator dient Kaliumchromat. Am Äquivalenzpunkt bilden überschüssige Silber-Ionen einen gefärbten Silberchromat-Niederschlag, dessen Bildung den Endpunkt der Titration anzeigt.

Für diese Aufgabe sind die Löslichkeitsprodukte gegeben:

$$K_L(\text{AgBr}) = 5,35 \cdot 10^{-13}$$

$$K_L(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,12 \cdot 10^{-12}$$

$$K_L(\text{AgOH}) = 1,52 \cdot 10^{-8}$$

Zu 50,00 mL einer Probenlösung mit einer Bromid-Ionen-Konzentration von 0,200 mol/L werden 2,00 mL einer K_2CrO_4 -Lösung ($c = 0,3$ mol/L) gegeben, ein pH-Wert von 7,00 wird durch Zugabe eines Puffers eingestellt und es wird auf 100,00 mL aufgefüllt. Diese Lösung wird mit einer Silbernitrat-Lösung ($c = 0,100$ mol/L) titriert.

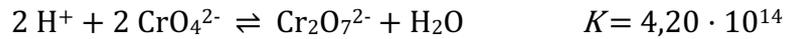
3.1 Berechnen Sie das maximale Volumen an Silbernitrat-Lösung, das zugegeben werden kann, bevor sich der erste Silberbromid-Niederschlag bildet. Da dieses Volumen wohl sehr klein ist, kann die Volumsänderung der Lösung im Titrierkolben bei dieser Berechnung vernachlässigt werden.

Für alle weiteren Teilaufgaben kann man davon ausgehen, dass näherungsweise alle Silberionen mit Bromid-Ionen reagieren, solange die Bromid-Ionen noch nicht verbraucht sind.

3.2 Zunächst werden 60,00 mL der Silbernitrat-Lösung zur Probenlösung zugegeben. Berechnen Sie die Konzentration der Bromid-Ionen in dieser Lösung.

3.3 Bei der Zugabe von 100,05 mL Silbernitrat-Lösung ist der Äquivalenzpunkt gerade überschritten. Berechnen Sie die Konzentration an Silber-Ionen in dieser Lösung. Zeigen Sie dann durch Rechnung, ob sich bereits Ag_2CrO_4 -Niederschlag gebildet hat.

Der pH-Wert muss bei dieser Titration stabil gehalten werden, da in saurer Lösung ein Teil des Chromats in Dichromat umgewandelt wird. Verantwortlich für die pH-Abhängigkeit ist das sogenannte „Chromat-Dichromat-Gleichgewicht“:



Dabei wird Wasser als Lösungsmittel nicht in der Gleichgewichtskonstante berücksichtigt.

3.4 Berechnen Sie, wie viel Prozent des vor der Titration zugegebenen Chromats bei dem pH-Wert von 7,00 vor Beginn der Titration immer noch als Chromat vorliegt.

Zur Erhöhung der relativen Chromat-Konzentration wäre eine Erhöhung des pH-Werts hilfreich, allerdings droht hier die Bildung von Silberhydroxid. Nehmen Sie eine Silber-Ionen-Konzentration von $2,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ an.

3.5 Berechnen Sie, ab welchem pH-Wert mit der Bildung eines Silberhydroxid-Niederschlags zu rechnen wäre.

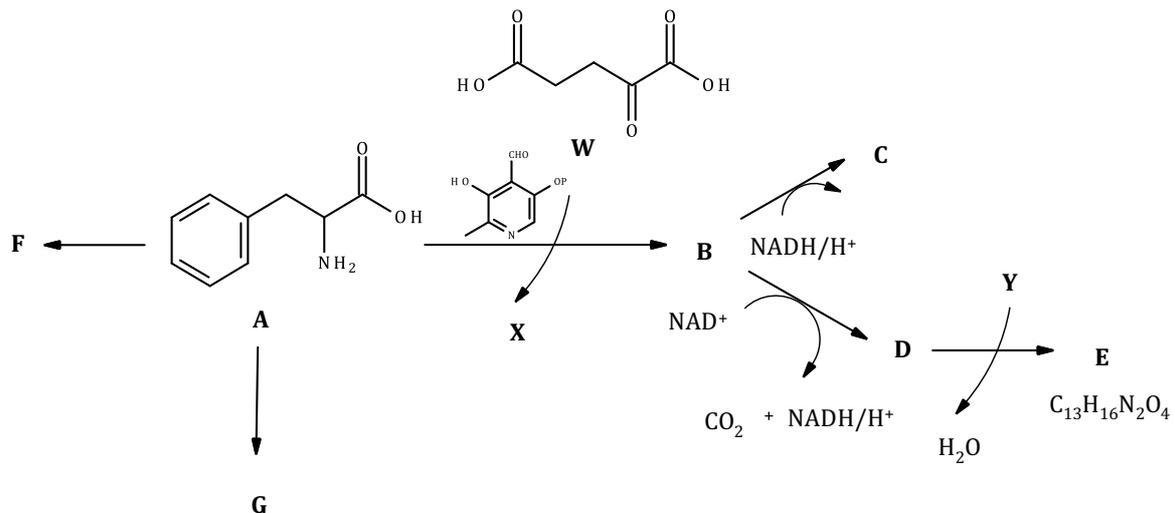
Aufgabe 4 (M. Scherl)

12 Punkte

Biochemie und organische Synthesen

A. Pathobiochemie im Stoffwechsel: Phenylketonurie

Phenylketonurie (PKU) ist eine erbliche Stoffwechselstörung, die die Verarbeitung der Aminosäure Phenylalanin **A** beeinträchtigt. Ohne Behandlung akkumuliert diese im Körper und kann schwere neurologische Schäden verursachen. Durch frühes Screening und eine gezielte Diät lässt sich die Erkrankung jedoch effektiv kontrollieren, sodass Betroffene ein weitgehend normales Leben führen können. Hier einige Stoffwechselffade:



- Die Reaktion **A** \rightarrow **F** wird katalysiert durch eine Decarboxylase
- **F** ist ein Neurotransmitter
- **X** entsteht durch Hydrolyse aus **Y**.
- Für die Reaktion **A** + **W** \rightarrow **B** + **X** werden ein Enzym und ein Vitamin als Cofaktor benötigt.
- **A** \rightarrow **G** (eine kanonische Aminosäure) benötigt als Enzym Phenylalaninhydroxylase.

4.1 Zeichnen Sie die Strukturen von **B**, **G**, **X** und **Y**

4.2 Schreiben Sie zu folgenden Reaktionen die korrekte Enzymklasse auf.

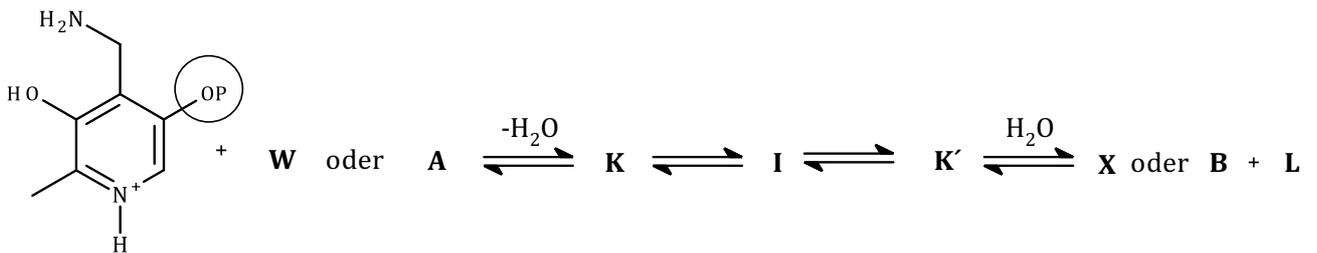
A → F: _____

A → G: _____

B → C: _____

A → B: _____

Die Umwandlung von $A + W \rightarrow B + X$ erfolgt in mehreren Schritten als katalytischer Cyclus, wobei auch diese Reaktionsfolge auftaucht, in der einer der beiden Ausgangsstoffe (Sie müssen entscheiden, welcher) umgesetzt wird:

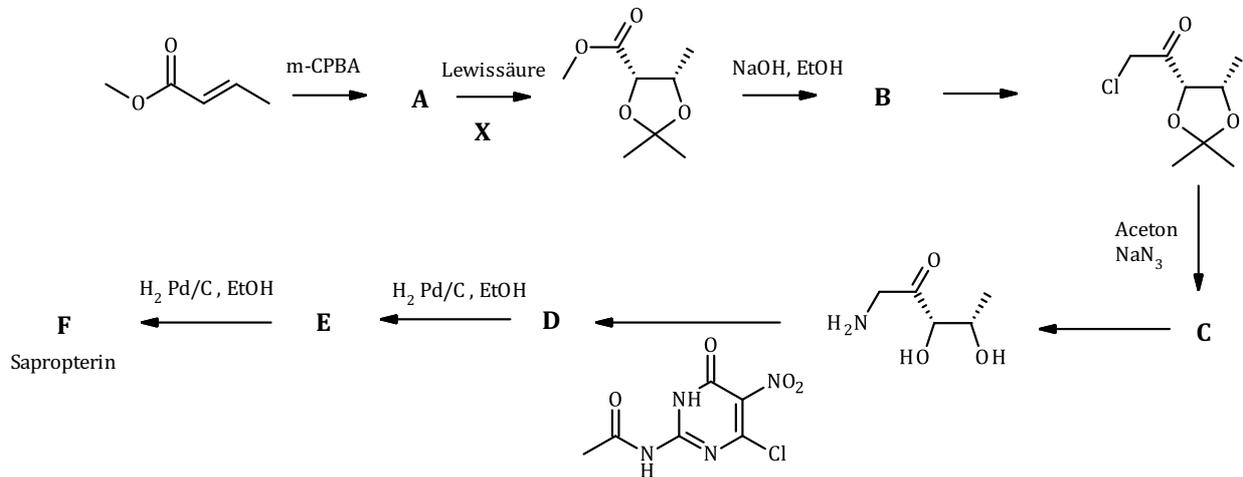


4.3 Benennen Sie die eingekreiste funktionelle Gruppe und zeichnen Sie die vollständige Struktur von „-OP“ bei physiologischem pH-Wert.

4.4 Zeichnen Sie die fehlenden Strukturen K, I, K' und L.

B. Synthese von Sapropterin

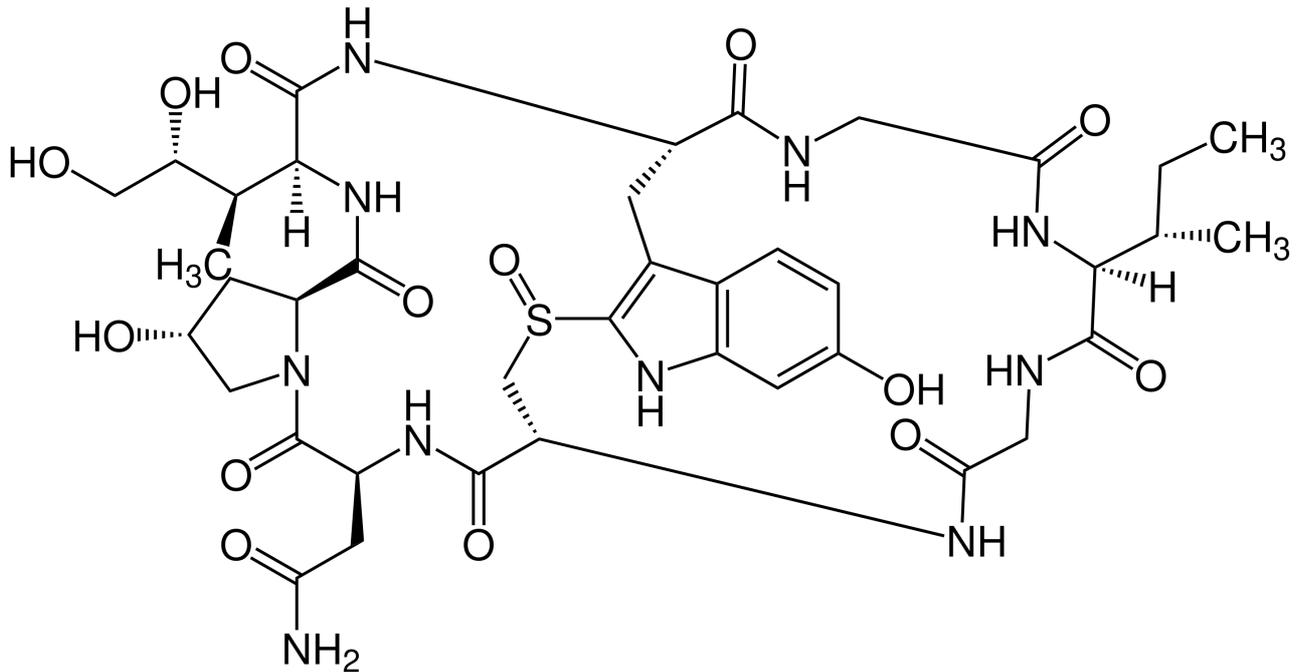
Sapropterin ist ein synthetisches Analogon von Tetrahydrobiopterin, einem wichtigen Co-Faktor für Enzyme, die Phenylalanin abbauen. Es wird zur Behandlung bestimmter Formen der Phenylketonurie (PKU) eingesetzt, bei denen eine Restaktivität der Phenylalaninhydroxylase vorhanden ist. Durch die Einnahme können der Phenylalaninspiegel im Blut gesenkt und die Diätanforderungen für PKU-Patienten möglicherweise erleichtert werden.



- m-CPBA = *meta* Chlorperbenzoesäure
- Bei der Bildung von E bildet sich ein weiterer Heterocyclus.
- Bei der Bildung von F wird die weniger stabile Doppelbindung angegriffen

4.5 Zeichnen Sie die Strukturformeln von A – F sowie des Reagenz X unter Berücksichtigung der Stereochemie.

C. Das Gift des Knollenblätterpilzes - Amanitin



4.6 Kennzeichnen Sie in der gegebenen Struktur alle Peptidbindungen durch Einkreisen. Geben Sie die Anzahl der Aminosäuren im vorliegenden Oligopeptid an.

Anzahl:

4.7 Schreiben Sie zu den kanonischen Aminosäuren im Amanitin deren Namen (3-Buchstaben-Abkürzung).

D. Farnesol – Strukturaufklärung und Synthese

Farnesol wurde um 1905 nach dem Farnese-Akazienbaum (*Vachellia farnesiana*) benannt, da die Substanz in der Essenz von dessen Blüten identifiziert wurde. In diesem Beispiel führen gleich mehrere Wege – Strukturaufklärung und Synthese – zur Struktur des Farnesols.

Strukturaufklärung: Farnesol wurde einer Ozonolyse unterworfen und mit Dimethylsulfid aufgearbeitet. Dabei erhielt man die drei Substanzen **A**, **B** und **C** im Verhältnis 2 : 1 : 1.

Von den drei Substanzen wurden jeweils ein ^1H - und ein ^{13}C -NMR Spektrum in CD_3OD aufgenommen.

A: δ ^1H [ppm]: 9.6, 1H (t, 6.65 Hz); 2.9, 2H (td, 7.41 Hz, 6.65 Hz); 2.7, 2H (t, 7.41 Hz); 2.1, 3H (s).

δ ^{13}C [ppm]: 29.8; 35.6; 37.5; 200.0; 206.5.

B: δ ^1H [ppm]: 2.1, 6H (s)

δ ^{13}C [ppm]: 30.7; 206.7.

C: δ ^1H [ppm]: 9.5, 1H (t, 6.03 Hz); 3.8, 2H (6.03 Hz).

δ ^{13}C [ppm]: 63.9; 201.4.

Zusätzlich wurde Farnesol zur Strukturaufklärung weiteren chemischen Untersuchungen unterworfen:

Reaktion 1: Farnesol reagierte mit 3 Äquivalenten Wasserstoff

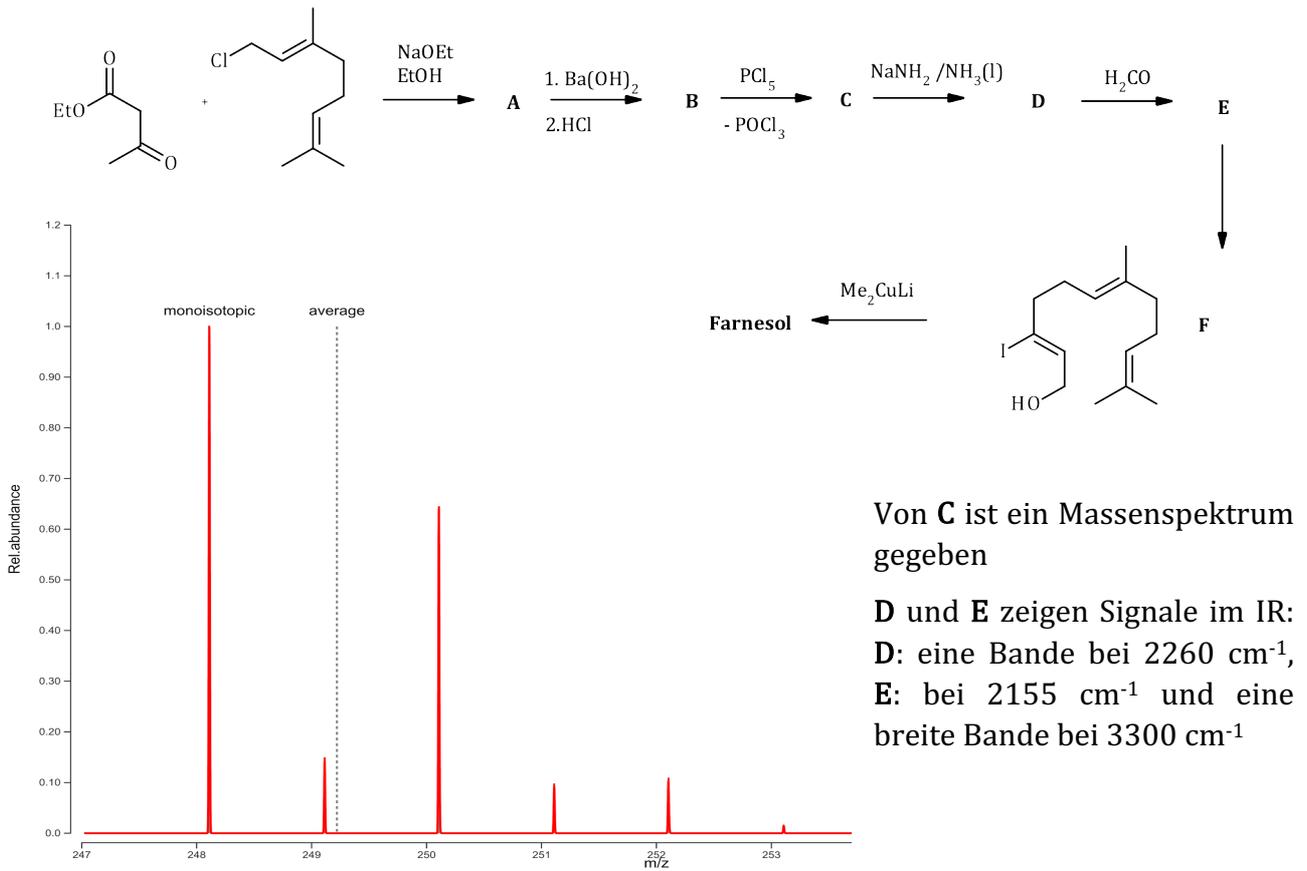
Reaktion 2: Farnesol reagierte mit Ethansäureanhydrid

Reaktionen 3+4: Farnesol reagierte mit Chrom(VI)-oxid und das Produkt mit Hydroxylamin.

4.8 Zeichnen Sie die Strukturen der Ozonolyseprodukte **A**, **B**, **C** auf.

4.9 Zeichnen Sie für **zwei der vier** Reaktionen die Strukturformeln der Reaktionsprodukte und beschriften Sie sie entsprechend mit „Reaktion 1, 2, 3 oder 4“.

Synthese



4.10 Zeichnen Sie die Strukturformeln von **A-F** aus Synthese 1 unter Berücksichtigung der Stereochemie.

4.11 Zeichnen Sie die Strukturformel von Farnesol unter Berücksichtigung der Stereochemie und geben Sie den IUPAC-Namen samt Stereodeskriptoren an.

4.12 Geben Sie die Anzahl an Stereoisomeren von Farnesol an.

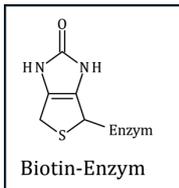
Aufgabe 5 (M. Scherl)

4 Punkte

Biosynthese von Fettsäuren

Die Fettsäurebiosynthese ist ein anaboler Prozess im Cytosol, bei dem Fettsäuren durch schrittweise Verlängerung aus C_2 -Einheiten synthetisiert werden. In Eukaryoten und vielen Bakterien erfolgt die Synthese an einen Multienzymkomplex.

Abkürzungen:	HD	3-Hydroxyacyl-ACP-Dehydratase
AC Acetyl-CoA Carboxylase	KS	β -Ketoacyl-ACP-Synthase
ER Enoyl-ACP-Reduktase	KR	β -Ketoacyl-ACP-Reduktase

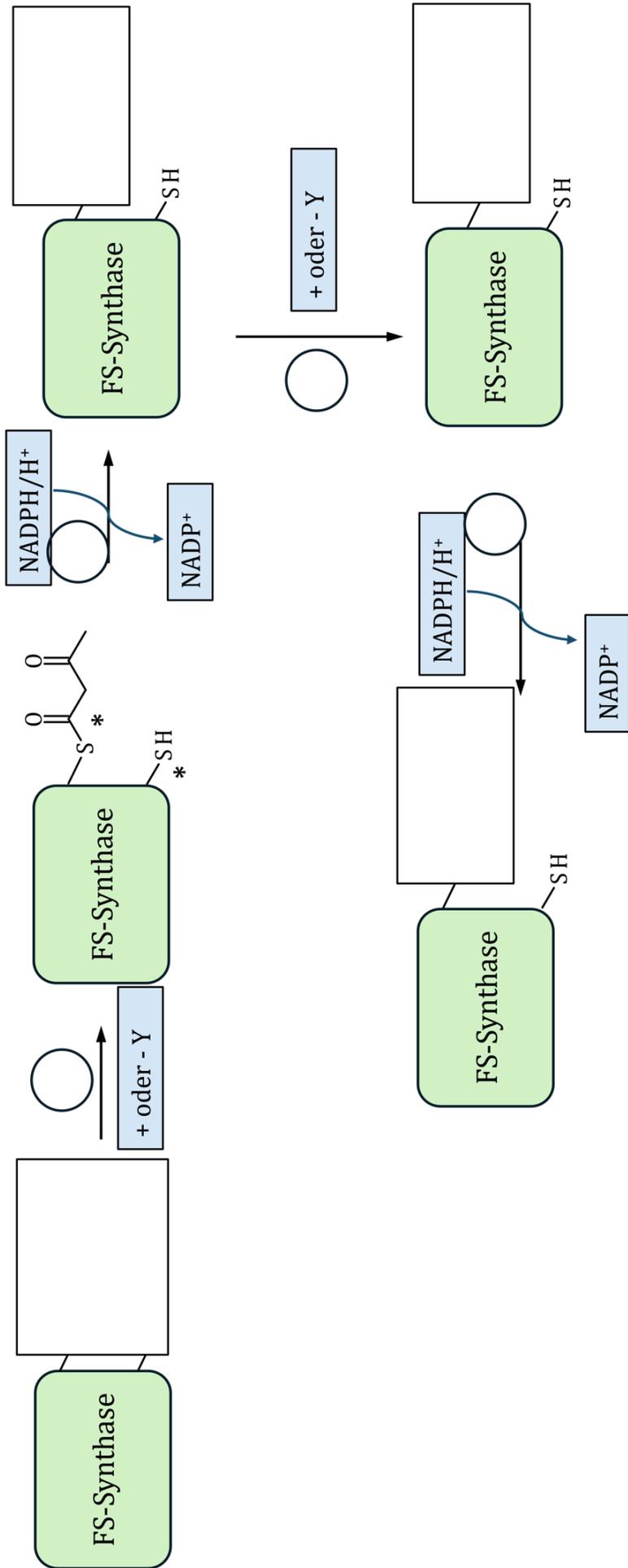


5.1 Schreiben Sie für **A-D** und **Malonyl-CoA** aus den Glg. 1 und 2 wenn möglich Strukturformeln oder adäquate Abkürzungen für komplexe Strukturen.

5.2 Zeichnen bzw. schreiben Sie in die vorgesehenen Kästchen der FS-Synthese (nächste Seite) die Strukturformeln der Zwischenprodukte und die Abkü./Summenformeln der Nebenprodukte. Schreiben Sie in die Kreise bei den Reaktionspfeilen die Abkürzungen für die notwendigen Enzyme

5.3 Benennen Sie die beiden funktionellen Gruppen, welche im FS-Schema mit einem * gekennzeichnet sind.

5.4 Zeichnen Sie die Strukturformel von Palmitinsäure (Hexadecansäure) auf und geben Sie an, wie oft der Cyclus der vorgestellten FS-Biosynthese zu ihrer Herstellung durchlaufen werden muss.



Aufgabe 6 (I. Stadler-Ulitsch)

4 Punkte

Kinetik ABC

Die folgende Reaktion läuft nach einem unbekanntem Mechanismus ab:

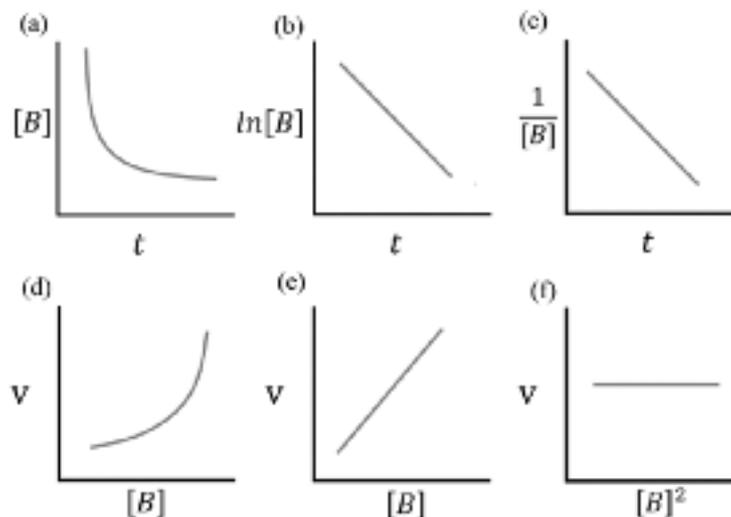


Nehmen wir zuerst an, dass die Reaktion in Bezug auf B in zweiter Ordnung abläuft.

6.1 Wählen Sie durch Ankreuzen unter den folgenden Mechanismen diejenigen aus, die mit dieser Annahme vereinbar wären.

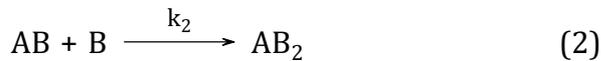
- | | | | | | |
|--------------------------|----------------------------------|---------|--------------------------|----------------------------|---------|
| <input type="checkbox"/> | $A + B \rightarrow AB$ | langsam | <input type="checkbox"/> | $B + B \rightarrow B_2$ | langsam |
| | $AB + B \rightarrow AB_2$ | schnell | | $A + B_2 \rightarrow AB_2$ | schnell |
| <input type="checkbox"/> | $A + A \rightarrow A_2$ | langsam | <input type="checkbox"/> | $A + B \rightarrow AB$ | schnell |
| | $B + B \rightarrow B_2$ | langsam | | $AB + B \rightarrow AB_2$ | langsam |
| | $A_2 + B_2 \rightarrow AB_2 + A$ | langsam | | | |

Gezeigt sind Diagramme, die die Beziehung zwischen $[B]$ und der Zeit t sowie der Reaktionsgeschwindigkeit v und $[B]$ darstellen können.



6.2 Schreiben Sie die Buchstaben (a) – (f) der Diagramme auf, die mit der oben gemachten Annahme übereinstimmen. Nehmen Sie eine konstante Konzentration für $[A]$ an.

In Wirklichkeit verläuft Reaktion **R1** nach folgendem Mechanismus:



6.3 Geben Sie für jede der unten angeführten Bedingungen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt an. Nehmen Sie an, dass $[A]$ und $[B]$ viel größer sind als $[AB]$ und $[AB_2]$.

$k_1 \gg k_{-1}; k_2 \gg k_1$ Schritt 1 Schritt 2 keiner von beiden

$k_1 \gg k_{-1}; k_2 \ll k_1$ Schritt 1 Schritt 2 keiner von beiden

$k_1 \gg k_{-1}; k_2 \cong k_1$ Schritt 1 Schritt 2 keiner von beiden

$k_1 \cong k_{-1}; k_2 \ll k_1$ Schritt 1 Schritt 2 keiner von beiden

Unbekannte Mengen der Reagenzien A und B wurden unter Bedingungen, die die Reaktion 1 begünstigen, zusammen in einen Behälter gegeben. Zum Zeitpunkt $t = t_1$ war die Konzentration des Zwischenprodukts AB konstant geworden, $[AB] = [AB]_{\text{const}}$, und die Konzentration des Reagenz A hatte einen bestimmten Wert erreicht, $[A] = [A]_1$.

6.4 Drücken Sie für den Zeitpunkt t_1 das Verhältnis k_1/k_2 durch $[A]_1$ und $[AB]_{\text{const}}$ aus. Nehmen Sie an, dass $k_1, k_2 \gg k_{-1}$.

Aufgabe 7 (J. Novacek)

9 Punkte

Kupfer(II)-Aminosäure-Komplexe

Kupfer(II)-Ionen bilden mit Aminosäuren (HAS) Komplexe mit der Summenformel $[\text{Cu}(\text{AS})_2(\text{H}_2\text{O})]$. Diese Komplexe kristallisieren üblicherweise als Monohydrat und liegen als verzerrt oktaedrische Komplexe vor. Der Einfachheit halber sollen sie für die folgenden Berechnungen als quadratisch planare Komplexe betrachtet werden und Wasser als Ligand (sofern nicht anders angegeben) ignoriert werden.

A. Analytik von Kupfer(II)-bisglycinat

Bei der Reaktion von Kupfer(II)-acetat mit Glycin entstehen zwei verschiedene Produkte (**Komplex *cis*-I** und ***trans*-I**). Diese können aufgrund der Kupfer(II)-Ionen nicht mittels NMR analysiert werden, weshalb die Standardanalysenmethode für diese Komplexe IR ist. Die dabei erhaltenen Spektren **A** und **B** sind auf der übernächsten Seite gezeigt.

Um die einzelnen Peaks verschiedenen Schwingungen zuordnen zu können, wird die Verbindung mit verschiedenen Isotopen (z.B. ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O ,...) „gelabelt“. Danach wird analysiert, welche Peaks sich dadurch verschoben haben (Anmerkung: Die Kraftkonstante ändert sich dabei nicht signifikant). Dies wurde für die Zuordnung der Signale von Spektrum **B** gemacht.

Um dabei zu bestimmen, wie gut das Labeln funktioniert hat, wurden vom ungelabelten als auch vom ^{18}O -gelabelten **Komplex I** (Kupfer(II)-bisglycinat Monohydrat, $\text{CuC}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$) eine Elementaranalyse gemacht. Der ungelabelte Komplex wies dabei einen Kohlenstoffanteil von 20,9% auf, der ^{18}O -gelabelte Komplex einen Kohlenstoffanteil von 20,2%.

7.1 Berechnen Sie den Anteil der gelabelten Sauerstoffatome im Kupfer(II)-bisglycinat-Monohydrat.

7.2 Welche Art von Bindung ist jeweils für die folgenden Signale im Spektrum **B** verantwortlich?

3255 cm^{-1} :

2955 cm^{-1} :

1574 cm^{-1} :

7.3 Durch Labeln der Sauerstoffatome mit ^{18}O verschieben sich einige Signale signifikant im IR-Spektrum. Kreuzen Sie die richtigen Aussagen an:

Die Schwingung bei 3255 cm^{-1} wird

- zu höherer Wellenzahl verschoben.
- nicht verschoben.
- zu niedrigerer Wellenzahl verschoben.

Die Schwingung bei 2955 cm^{-1} wird

- zu höherer Wellenzahl verschoben.
- nicht verschoben.
- zu niedrigerer Wellenzahl verschoben.

Die Schwingung bei 1574 cm^{-1} wird

- zu höherer Wellenzahl verschoben.
- nicht verschoben.
- zu niedrigerer Wellenzahl verschoben.

Der Peak im Spektrum **B** bei 475 cm^{-1} stammt von einer Cu-N-Schwingung (liegen im Bereich $450\text{--}500\text{ cm}^{-1}$), die behandelt wird wie ein harmonischer Oszillator.

7.4 Berechnen Sie die Kraftkonstante k der Cu-N-Schwingung.

7.5 Ordnen Sie die IR-Spektren **A** und **B** den entsprechenden Komplexen zu und begründen Sie Ihre Zuordnung:

cis-Kupfer(II)-bisglycinat:

trans-Kupfer(II)-bisglycinat:

Begründung:

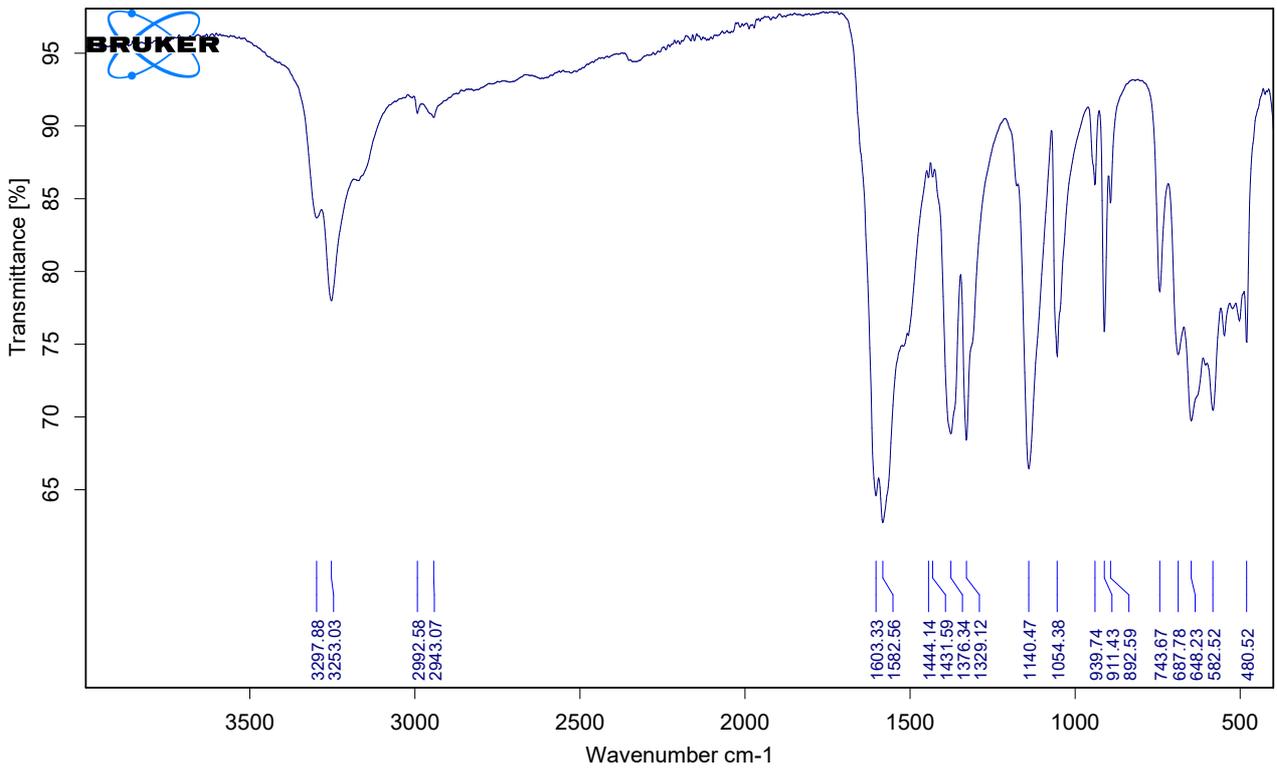


Abbildung 1: Spektrum A

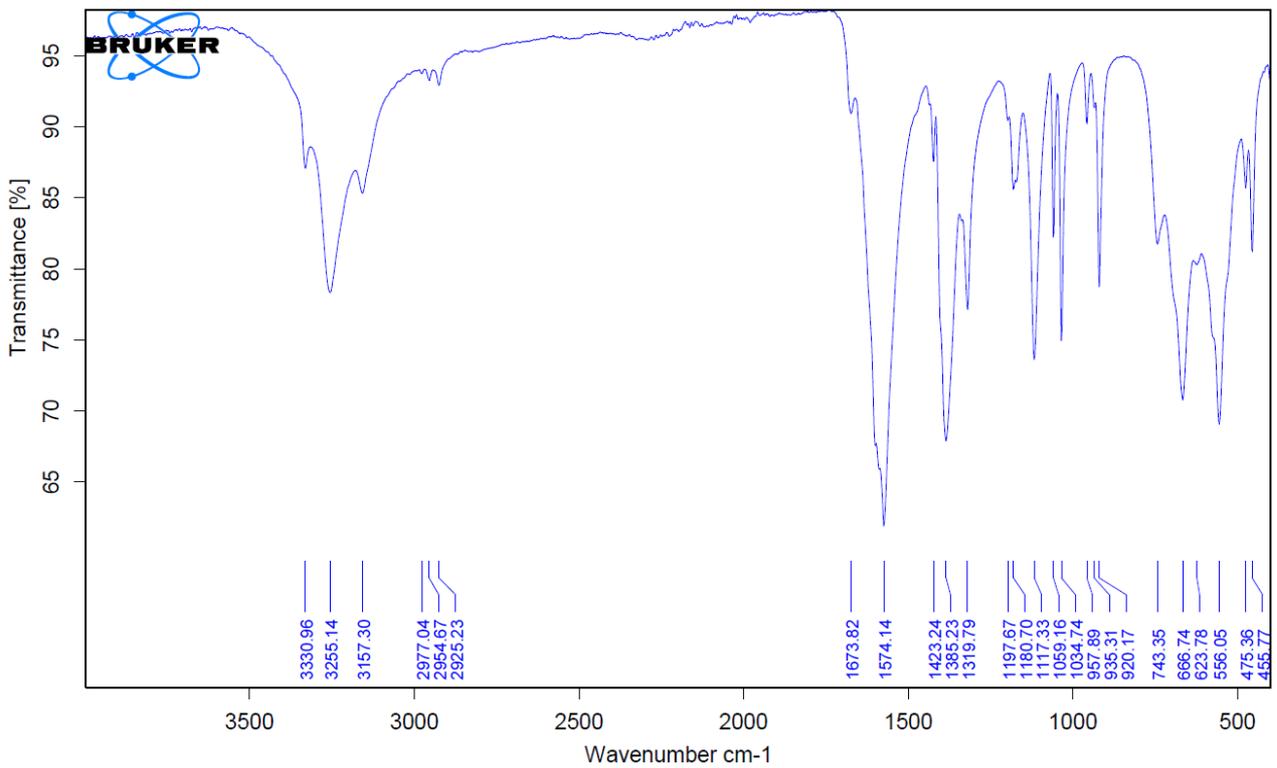


Abbildung 2: Spektrum B

B. Chirale Kupfer(II)-Aminosäure-Komplexe

Die Verwendung von Aminosäuren als Liganden ist nicht nur aufgrund der Bildung von Chelatkomplexen von Vorteil, sondern auch, weil dadurch sehr einfach chirale Komplexe hergestellt werden können – etwa unter Verwendung von Alanin (*(R)*-2-Aminopropansäure), Prolin ($C_5H_9NO_2$), Leucin ($C_6H_{13}NO_2$), Isoleucin ($C_6H_{13}NO_2$) und Phenylalanin ($C_9H_{11}NO_2$).

Einer dieser chiralen Komplexe (**Komplex II**) zeigt folgendes Isotopenmuster im MS:

	M	M+1	M+2	M+3
Intensität	100	12	45	5

Natürliche Isotopenverteilung:

Cu	besitzt 2 natürliche Isotope, Hauptisotop: $A = 63$ u	N	^{14}N : 99,6%, ^{15}N : 0,4%
C	^{12}C : 98,9%, ^{13}C : 1,1%	O, H	können für die folgenden Überlegungen als isotopenrein betrachtet werden

7.6 Schreiben Sie die Nominalmasse des zweiten Kupferisotops auf und berechnen Sie aus obigem Isotopenmuster die Häufigkeit jedes Isotops in %:

7.7 Bestimmen Sie, welche Aminosäure für die Herstellung von **Komplex II** verwendet wurde. Zeigen Sie Ihren Rechenweg/Ihre Argumentation:

- Glycin Alanin Prolin Leucin
 Isoleucin Phenylalanin keine der genannten

Im Folgenden wird die Stereochemie von Kupfer(II)-bisanilin-Komplexen (**Komplex III**) betrachtet.

7.8 Zeichnen Sie (*R*)-2-Aminopropansäure (Alanin) als Skelettformel (mit Stereochemie) sowie in der Fischerprojektion und bestimmen Sie den Stereodeskriptor D/L:

C. Asymmetrische Synthese mit chiralen Kupfer(II)-Komplexen

Die Synthese von chiralen Komplexen mag zwar durchaus für sich interessant und unter Umständen auch anspruchsvoll sein, oft stellt sich aber die Frage nach einer Anwendung. Glücklicherweise haben sich Kupfer-Salze und -Komplexe als äußerst hilfreiche (und günstige) Katalysatoren für verschiedenste Reaktionen erwiesen.

Das einfache Keton **K** soll mittels untenstehenden Reaktionen in Enolate überführt werden. Dabei entstehen je nach verwendeten Reagenzien und Reaktionsbedingungen unterschiedliche Produkte (wobei jeweils ein Hauptisomer und ein Nebenisomer im Verhältnis ~4:1 gebildet werden). Cy = Cyclohexyl



Vom Keton **K** wurden ein $^1\text{H-NMR}$ und ein MS(EI) gemessen:

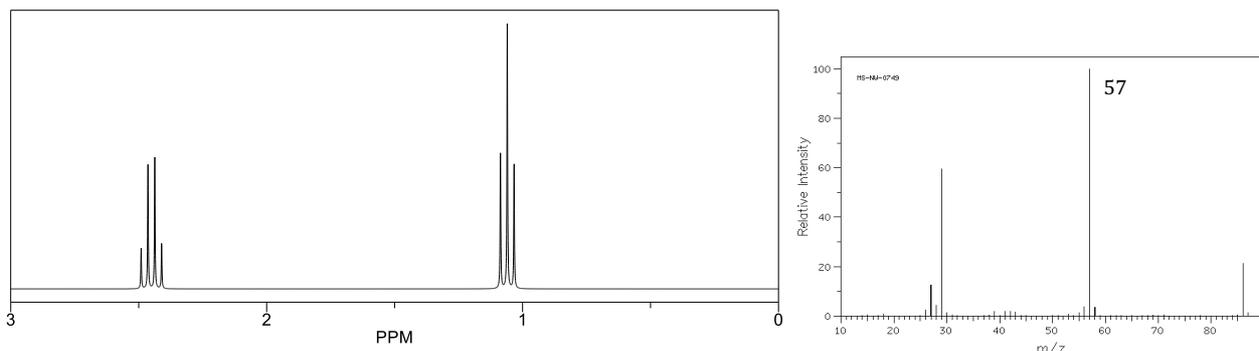
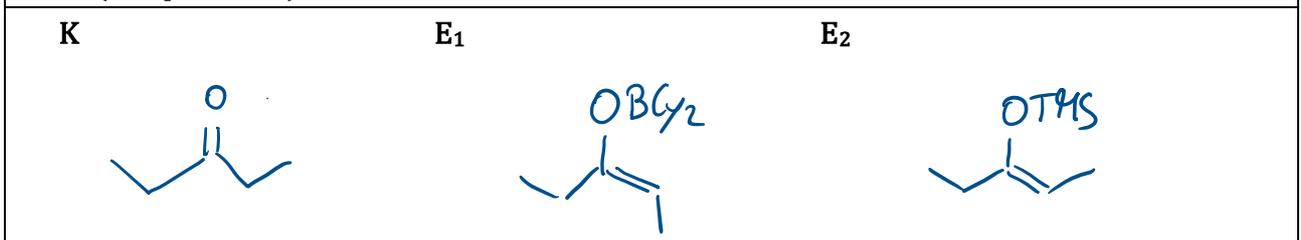


Abbildung 3: NMR- und MS-Spektrum von Keton **K** (keine weiteren Signale vorhanden).

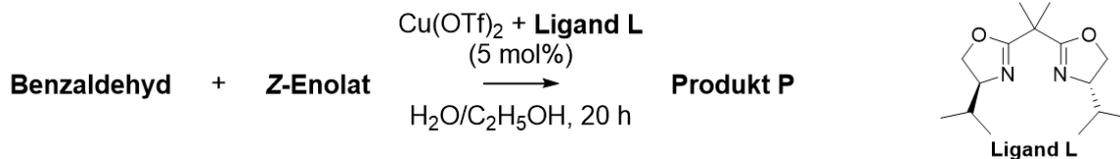
7.9 Zeichnen Sie die Strukturformeln von Keton **K**, Enolat **E₁** (Hauptisomer) und Enolat **E₂** (Hauptisomer).



7.10 Schlagen Sie für Keton **K** einen Fragmentierungsweg, der zum Fragment des Basispeaks führt.



Benzaldehyd wird nun mit dem *Z*-Enolat in der Gegenwart eines chiralen Kupferkomplexes zur Reaktion gebracht. Auch der hier verwendete Ligand **L** wird aus einer proteinogenen Aminosäure synthetisiert.



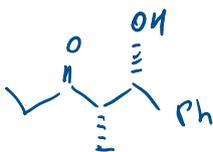
Während diese Reaktionen üblicherweise in wasserfreien aprotischen Lösungsmitteln bei sehr niedrigen Temperaturen (-78°C) durchgeführt werden, zeigte *Kobayashi*, dass durch Wahl eines geeigneten Katalysators die Reaktion sogar in wasserhaltigen Lösungsmitteln (Wasser/Ethanol 1/9) bei relativ hohen Temperature (-15°C bis 0°C) durchgeführt werden kann (zugegebenermaßen mit derzeit noch ausbaufähigen Selektivitäten).

7.11 Welche Aufgabe(n) hat der chirale Kupferkomplex in dieser Reaktion?

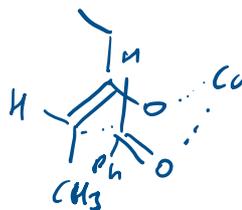
- | | | |
|---|---|--|
| <input type="checkbox"/> Oxidationsmittel | <input type="checkbox"/> Lewis-Säure-Katalysator | <input type="checkbox"/> Nukleophil |
| <input type="checkbox"/> Reduktionsmittel | <input type="checkbox"/> Brønsted-Säure-Katalysator | <input type="checkbox"/> Elektrophil |
| <input type="checkbox"/> Base | <input type="checkbox"/> Phasentransferkatalysator | <input type="checkbox"/> keine der genannten |

7.12 Zeichnen Sie das Hauptprodukt **P** dieser Reaktion mit der richtigen Stereochemie. Der Substituent an der β -Position hat (*S*)-Konfiguration. Skizzieren Sie den Übergangszustand, der zur Bildung des Hauptprodukts **P** in der obigen Reaktion führt.

Hauptprodukt **P**



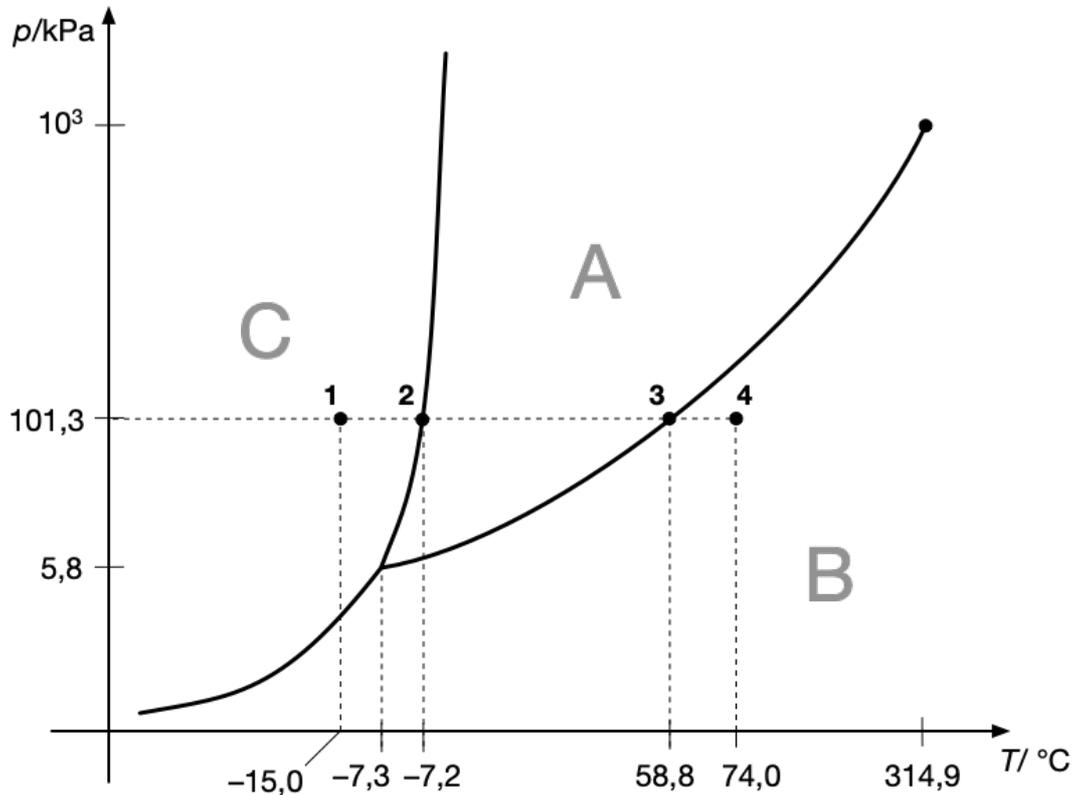
Übergangszustand



Brom in physikalisch chemischer Betrachtung

Die Phasen

Gezeigt ist ein Phasendiagramm von Brom (Br_2), die Achsen sind beschriftet aber nicht maßstäblich, wie Sie unschwer erkennen werden.



Außerdem sind einige thermodynamische Daten bei 298 K gegeben, die sämtlich als temperaturunabhängig gelten sollen:

	$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$C_p / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{Br}_2(\text{s})$		47,4
$\text{Br}_2(\text{l})$	0,00	75,7
$\text{Br}_2(\text{g})$	29,96	36,0

8.1 Ordnen Sie den Feldern A-C die sonst bei Phasendiagrammen üblichen Buchstaben s, l und g richtig zu.

A:

B:

C:

8.2 Brom liegt in allen drei Aggregatzuständen vor, wenn... (kreuzen Sie richtig an)

 $T < -7,3 \text{ °C}; p > 5,8 \text{ kPa}$
 $T = -7,3 \text{ °C}; p = 101,3 \text{ kPa}$
 $T = -7,3 \text{ °C}; p = 57,2 \text{ matm}$
 $T = 7,3 \text{ °C}; p = 58 \text{ kPa}$
 $T = -7,3 \text{ °C}; p = 5,8 \text{ atm}$

Bei 101325 Pa beträgt die Siedetemperatur von Brom 58,8°C (332 K). Bei 328,8 K ist der Dampfdruck um 10 % geringer.

8.3 Berechnen Sie die Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\text{vap}}H^\ominus$. Gehen Sie davon aus, dass diese weder druck- noch temperaturabhängig ist. Wenn Sie hier kein Ergebnis erhalten, verwenden Sie später ggf. $\Delta_{\text{vap}}H^\ominus = 23 \text{ kJ/mol}$.

0,100 mol Br_2 liegen bei Punkt 1 im Phasendiagramm vor und werden nun isobar erwärmt (Isobare 1-2-3-4).

8.4 Skizzieren Sie für diesen Vorgang den Verlauf der Temperatur T gegen q . Die q -Achse hat keine Einheiten, Sie brauchen die Wärmemengen nicht zu berücksichtigen. Beachten Sie jedoch die vorgegebenen Markierungen auf der T -Achse.

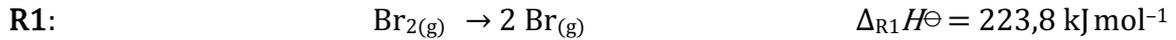


Gesamt muss für die 0,100 mol Br_2 auf dem Weg von 1 nach 4 eine Energie von 4644 J zugeführt werden.

8.5 Berechnen Sie die Schmelzenthalpie $\Delta_{\text{fus}}H^\ominus$ von Br_2 .

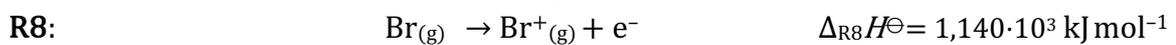
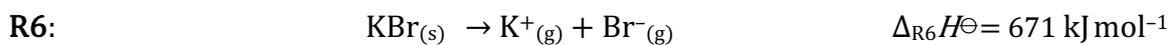
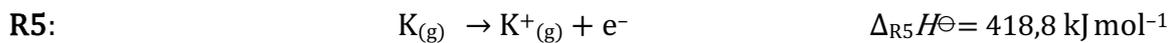
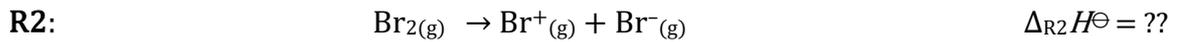
Die Bindungsenergien

Das Brommolekül kann homolytisch gespalten werden:



8.6 Geben Sie die Bildungsenthalpie von $\text{Br}_{(\text{g})}$ in kJ/mol an.

Betrachten wir noch einige andere Vorgänge rund um Brom.



8.7 Die Energieumsätze einiger Vorgänge haben spezielle Namen. Wenn zu den folgenden Namen einer der oben genannten Vorgänge passt, schreiben Sie die Bezeichnung R2...R8 dazu, wenn keiner passt, schreiben Sie X.

Ionisierungsenergie von Kalium _____

Elektronenaffinität von Kalium _____

Bildungsenthalpie von Kaliumbromid _____

Gitterenthalpie von Kaliumbromid _____

Verdampfungsenthalpie von Kalium _____

Sublimationsenthalpie von Brom _____

8.8 Stellen Sie einen geeigneten Kreisprozess auf und berechnen Sie $\Delta_{\text{R7}}H^\ominus$. Machen Sie deutlich, aus welchen Reaktionen (R...) der Kreisprozess gebildet wird und welche Enthalpiewerte Sie für die Berechnung verwenden. Wenn Sie keinen Wert berechnen können, verwenden Sie $\Delta_{\text{R7}}H^\ominus = -300 \text{ kJ/mol}$ für weitere Berechnungen.

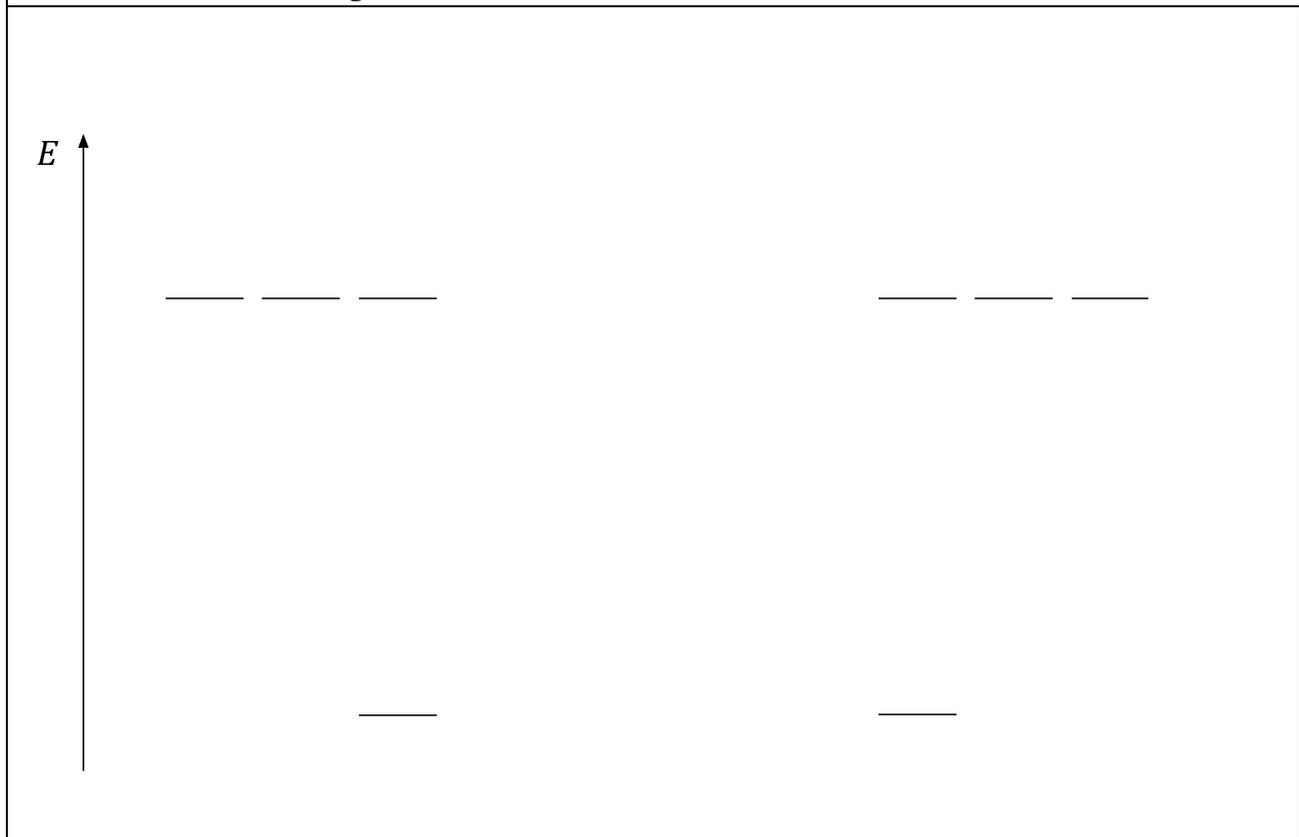
8.9 Verwenden Sie alle bisher angesammelten Informationen, um $\Delta_{R2}H^\ominus$ von **R2**, also die heterolytische Bindungsspaltung von Brom in der Gasphase, zu berechnen. Stellen Sie abermals deutlich dar, welche Enthalpiewerte Sie verwenden.

Die Orbitale

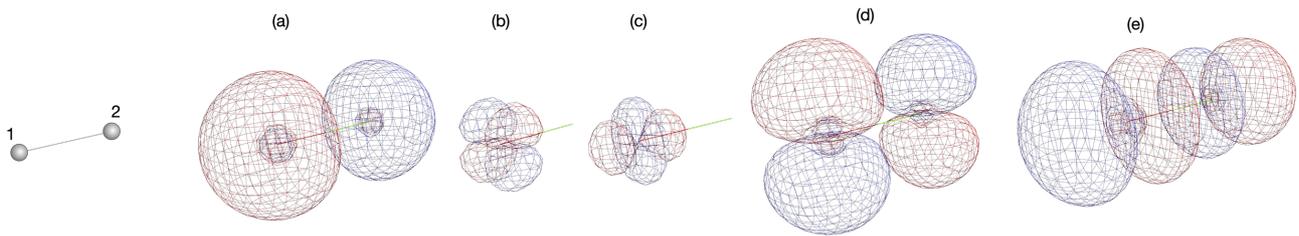
Auch hinsichtlich der Molekülorbitale sind Halogene und Interhalogenverbindungen interessant.

8.10 Zeichnen Sie ein MO-Diagramm für Br_2 . Berücksichtigen Sie nur die *s*- & *p*-Orbitale der Valenzschale. Ihr Diagramm soll enthalten: Beschriftung der AO, MO (mit Bezeichnungen σ , σ^* , π , π^* , Besetzung der MO $\uparrow\downarrow$).

Info: die Reihenfolge von σ - und π -MO ist wie beim N_2 -Molekül, nicht wie beim F_2 .



Im BrCl Molekül finden sich unter den MO auch die unten abgebildeten. Das Molekül ist in allen Abbildungen in derselben Position gezeichnet, die ganz links dargestellt ist. Bis auf das LUMO (e) sind alle abgebildeten MO besetzt.



8.11 Beantworten Sie die folgenden Fragen, indem Sie das richtige ankreuzen.

Welche Abb. stellen σ^* - Orbitale dar? (a) (b) (c) (d) (e)

Welches ist das Chloratom? 1 2

Das LUMO ist ein σ π σ^* π^* MO

Zwei MO sind praktisch nur d-Atomorbitale.

An welchem von ihnen, kann man erkennen, dass die Bindungsachse die z-Achse ist. (a) (b) (c) (d) (e)

Welches andere MO ist ebenfalls ein d-AO? (a) (b) (c) (d) (e)

Ein Student erkundigte sich bei Chat-GPT nach den Ionisierungsenergien für Br, Br₂ und IBr und ihm wurde folgende Kunde zuteil: Es seien drei Ionisationsenergien gefunden worden:

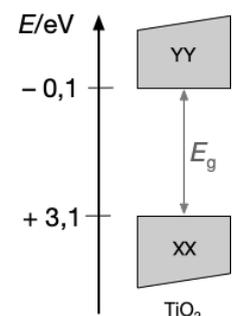
$$IE_1 = 9,85 \text{ eV}, \quad IE_2 = 11,8 \text{ eV}, \quad IE_3 = 10,5 \text{ eV}$$

Zum allertiefsten Bedauern des Systems sei wegen zahlreicher gleichzeitig eintreffender Anfragen zu Fragestellungen der Ethik die Zuordnung der Vergessenheit anheim gefallen und daher könne keine Auskunft gegeben werden, welche Ionisierungsenergie sich auf welche Spezies beziehe.

8.12 Ordnen Sie die Ionisierungsenergien richtig zu, indem Sie Br, Br₂ bzw. IBr dazu schreiben.

IE_1 _____, IE_2 _____, $IE_3 =$ _____

Interessant sind Versuche, Brom (Br₂) auf recht umweltfreundlichem Weg durch photokatalytische Oxidation aus Bromid in saurer Lösung herzustellen. Als Katalysator kann TiO₂ verwendet werden. Ein Ausschnitt aus dessen Bänderstruktur ist rechts dargestellt.

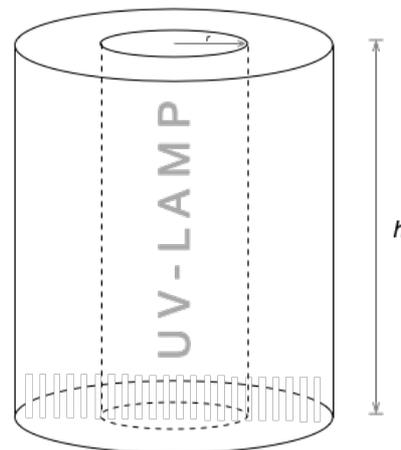


8.13 Ordnen Sie den Bandbezeichnungen die Abkürzungen aus der Grafik zu (XX bzw. YY)

Leitungsband: _____ Valenzband: _____

8.14 Geben Sie die Grenzwellenlänge (cutoff-Wellenlänge) λ_c für TiO_2 in nm an.

In einem Versuch wurden 400 mL einer Lösung ($\alpha(\text{KBr}) = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, $\alpha(\text{HNO}_3) = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$) mit dem Licht einer Quecksilberdampflampe (360 nm) bestrahlt. Die Lampe befand sich im Inneren eines zylindrisch geformten Photoreaktors. Durch die Fläche des inneren Zylinders ($r = 2 \text{ cm}$, $h = 10 \text{ cm}$) strahlte Licht mit einer Intensität 7 mWcm^{-2} in die Lösung, in der 10% der Photonen absorbiert wurden. Nach 5 Stunden Bestrahlungsdauer waren 29% der Bromidionen zu Brom umgesetzt worden.



Der Reaktionsmechanismus ist kompliziert, viele Teilreaktionen über radikalische Zwischenprodukte sind beteiligt. Da auch Sauerstoff eingeblasen wird, kommt in etwa folgende Bruttoreaktion in Betracht:



Die Quantenausbeute ist gegeben als $\Phi = (N_{\text{Produktmoleküle}}) / (N_{\text{absorbierte Photonen}})$

8.15 Berechnen Sie die Quantenausbeute Φ .