

### Allgemeine Anweisungen

- Der Bewerb besteht aus **9 Aufgaben**.
- Sie dürfen beim **START**-Signal mit der Arbeit beginnen und haben **5 Stunden** Zeit.
- Alle Ergebnisse müssen gut lesbar mit Kugelschreiber **in die entsprechenden Antwortfelder auf den Antwortbögen** geschrieben werden. Verwenden Sie die Rückseiten der Angabe als Konzeptpapier. **Antworten außerhalb der Antwortfelder werden nicht bewertet.** Falls der Platz ausgeht, die Fragekarte hochhalten.
- Relevante **Berechnungen** in den jeweiligen Feldern **zeigen!** Volle Punkte nur wenn der Lösungsweg sichtbar ist.
- Bei Multiple-Choice-Fragen gilt: **Wenn Sie Ihre Antwort ändern möchten, malen Sie** das angekreuzte Kästchen vollständig aus und zeichnen Sie **ein neues Kästchen daneben**.
- Verwenden Sie nur den bereitgestellten Stift und Taschenrechner.
- Offizielle englische Version ist auf Anfrage zur Klärung verfügbar
- **30-minütige** Vorwarnung für das **STOP**-Signal erfolgt durch Aufsicht.
- Beim **STOP**-Signal Arbeit **sofort** beenden! Missachtung kann zum Verlust des Theoriebewerbs führen.
- Nach Aufforderung durch die Aufsicht **alle Blätter** zurück in den Umschlag; den **Umschlag nicht zupicken**.
- Kein Verlassen des Arbeitsplatzes ohne Erlaubnis. Wenn Sie Hilfe brauchen, die entsprechende Kommunikationskarte hochhalten.

|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |
| Klopause!                                                                           | Ich habe Fragen oder möchte die offizielle englische Version einsehen.              | Ich möchte Wasser holen, einen Snack essen oder eine Pause machen.                    |

Bedeutungen der Kommunikationskarten.

**Viel Vergnügen!**

## Aufgaben und Bewertung

|   | Titel                                                         | Anga-<br>beseiten | Antwort-<br>seiten | Gesamt-<br>punkte | Prozent   |
|---|---------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-----------|
| 1 | Eine Reise in die Vergangenheit: Die Geheimnisse des Avicenna | 3                 | 5                  | 25                | 7         |
| 2 | Kinetik der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion                     | 4                 | 6                  | 35                | 6         |
| 3 | Einblicke in die retikuläre Chemie                            | 7                 | 5                  | 63                | 7         |
| 4 | Usbekistans nukleare Vergangenheit                            | 3                 | 4                  | 22                | 6         |
| 5 | Cardiolipine                                                  | 3                 | 4                  | 18                | 6         |
| 6 | Kohlenstoff-Nanoringe                                         | 5                 | 6                  | 83                | 7         |
| 7 | Stickstofffixierung                                           | 4                 | 5                  | 54                | 7         |
| 8 | Recycling von Kohlenstoffdioxid                               | 5                 | 7                  | 84                | 7         |
| 9 | Cyclodextrin-Chemie                                           | 4                 | 5                  | 53                | 7         |
|   |                                                               |                   |                    | <b>Gesamt</b>     | <b>60</b> |

## Physikalische Konstanten und Gleichungen

### Konstanten

|                                   |                                                  |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------|
| Avogadro-Konstante                | $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$    |
| Gaskonstante                      | $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$    |
| Faraday-Konstante                 | $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$                 |
| Planck'sches Wirkungsquantum      | $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$          |
| Lichtgeschwindigkeit im Vakuum    | $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$         |
| Elektronenmasse                   | $m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$         |
| Elementarladung                   | $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$            |
| Standarddruck                     | $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$      |
| Ionenprodukt von Wasser bei 25 °C | $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$                     |
| Nullpunkt der Celsius-Skala       | $0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$            |
| Elektronenvolt                    | $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ |
| Watt                              | $1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$               |
| Coulomb                           | $1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$                    |
| Nanometer                         | $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$      |
| Ångström                          | $1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$      |
| Tonne                             | $1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$                |
| Liter                             | $1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$                   |

## Gleichungen

|                                                                                                               |                                                                          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Ideales Gasgesetz                                                                                             | $PV = nRT$                                                               |
| Daltonsches Gesetz                                                                                            | $P_i = x_i P$                                                            |
| Lambert-Beer'sches Gesetz                                                                                     | $A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$                             |
| Energie eines Photons                                                                                         | $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$                                          |
| Wärme und Temperaturänderung                                                                                  | $Q = nC_m \Delta T$                                                      |
| Definition der Gibbs-Energie                                                                                  | $G = H - TS$                                                             |
| Gibbs-Energie und Gleichgewichtskonstante                                                                     | $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$                                           |
| Temperaturabhängigkeit der Enthalpieänderung<br>(bei $\Delta_r C_p = \text{const}$ )                          | $\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_p (T_2 - T_1)$         |
| Temperaturabhängigkeit der Entropieänderung<br>(bei $\Delta_r C_p = \text{const}$ )                           | $\Delta_r S_{T_2} = \Delta_r S_{T_1} + \Delta_r C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ |
| Henderson-Hasselbalch-Gleichung                                                                               | $pH = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]}$                               |
| Mittlere Reaktionsgeschwindigkeit                                                                             | $r = \frac{\Delta c}{\Delta t}$                                          |
| Geschwindigkeitsgesetz                                                                                        | $r = k[A]^x[B]^y$                                                        |
| Arrhenius-Gleichung                                                                                           | $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$                                 |
| Integriertes Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung                                                                | $c = c_0 e^{-kt}$<br>$kt = \ln \frac{c_0}{c}$                            |
| Lebensdauer eines Reaktanden in einer Reaktion 1. Ordnung                                                     | $\tau = \frac{1}{k}$                                                     |
| Integriertes Geschwindigkeitsgesetz n-ter Ordnung<br>( $n \neq 1$ )                                           | $kt = \frac{1}{n-1} (c^{1-n} - c_0^{1-n})$ for $n \neq 1$                |
| Konzentration eines Zwischenprodukts in einer<br>Folgereaktion: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$   | $[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$             |
| Das Verhältnis der Produkte bei konkurrierenden<br>Reaktionen: $A \xrightarrow{k_1} B, A \xrightarrow{k_2} C$ | $\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$                                      |
| Michaelis-Menten-Gleichung                                                                                    | $r_0 = r_{\max} \frac{[S]_0}{K_M + [S]_0}$                               |
| Spezifische Oberfläche                                                                                        | $s = \frac{S}{m}$                                                        |
| Folgen: arithmetisch   geometrisch                                                                            | $a_n = a_1 + d(n-1) \quad   \quad a_n = a_1 q^{n-1}$                     |
| Summe einer geometrischen Folge                                                                               | $\sum_{k=0}^n a_1 q^k = a_1 \frac{q^{n+1} - 1}{q - 1}$                   |
| Volumen einer Kugel mit Radius $r$                                                                            | $V = \frac{4}{3} \pi r^3$                                                |
| Oberfläche einer Kugel mit Radius $r$                                                                         | $S = 4 \pi r^2$                                                          |
| Volumen eines Kegels mit Radius $r$ und Höhe $h$                                                              | $V = \frac{1}{3} \pi r^2 h$                                              |
| Volumen eines Zylinders mit Radius $r$ und Höhe $h$                                                           | $V = \pi r^2 h$                                                          |

Betrachten Sie alle Gase als ideal. Bei Berechnungen von Gleichgewichtskonstanten werden alle Konzentrationen auf die Standardkonzentration von  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  bezogen.

# Theory



58th International  
Chemistry Olympiad  
Uzbekistan 2026

# G0-5

Deutsch (AUT) (Austria)

## Periodensystem der Elemente

|                   |                   |                      |                   |                   |                   |                   |                   |
|-------------------|-------------------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1                 | 2                 | 13                   | 14                | 15                | 16                | 17                | 18                |
| 1<br>H<br>1.008   | 2<br>He<br>4.003  | 5<br>B<br>10.81      | 6<br>C<br>12.01   | 7<br>N<br>14.01   | 8<br>O<br>16.00   | 9<br>F<br>19.00   | 10<br>Ne<br>20.18 |
| 3<br>Li<br>6.94   | 4<br>Be<br>9.01   | 11<br>Na<br>22.99    | 12<br>Mg<br>24.30 | 13<br>Al<br>26.98 | 14<br>Si<br>28.09 | 15<br>P<br>30.97  | 16<br>S<br>32.06  |
| 19<br>K<br>39.10  | 20<br>Ca<br>40.08 | 21<br>Sc<br>44.96    | 22<br>Ti<br>47.87 | 23<br>V<br>50.94  | 24<br>Cr<br>52.00 | 25<br>Mn<br>54.94 | 26<br>Fe<br>55.85 |
| 37<br>Rb<br>85.47 | 38<br>Sr<br>87.62 | 39<br>Y<br>88.91     | 40<br>Zr<br>91.22 | 41<br>Nb<br>92.91 | 42<br>Mo<br>95.95 | 43<br>Tc<br>-     | 44<br>Ru<br>101.1 |
| 55<br>Cs<br>132.9 | 56<br>Ba<br>137.3 | 57-71<br>La<br>138.9 | 72<br>Hf<br>178.5 | 73<br>Ta<br>180.9 | 74<br>W<br>183.8  | 75<br>Re<br>186.2 | 76<br>Os<br>190.2 |
| 87<br>Fr<br>-     | 88<br>Ra<br>-     | 89-103<br>Ac<br>-    | 104<br>Rf<br>-    | 105<br>Db<br>-    | 106<br>Sg<br>-    | 107<br>Bh<br>-    | 108<br>Hs<br>-    |
| 61<br>Pm<br>-     | 62<br>Sm<br>150.4 | 63<br>Eu<br>152.0    | 64<br>Gd<br>157.3 | 65<br>Tb<br>158.9 | 66<br>Dy<br>162.5 | 67<br>Ho<br>164.9 | 68<br>Er<br>167.3 |
| 91<br>Pa<br>231.0 | 92<br>U<br>238.03 | 93<br>Np<br>-        | 94<br>Pu<br>-     | 95<br>Am<br>-     | 96<br>Cm<br>-     | 97<br>Bk<br>-     | 98<br>Cf<br>-     |
| 101<br>Md<br>-    | 102<br>No<br>-    | 103<br>Lr<br>-       | 104<br>Ts<br>-    | 105<br>Og<br>-    | 106<br>Lv<br>-    | 107<br>Nh<br>-    | 108<br>Fl<br>-    |
| 111<br>Mc<br>-    | 112<br>Cn<br>-    | 113<br>Nh<br>-       | 114<br>Fl<br>-    | 115<br>Mc<br>-    | 116<br>Lv<br>-    | 117<br>Ts<br>-    | 118<br>Og<br>-    |
| 121<br>Nh<br>-    | 122<br>Ds<br>-    | 123<br>Mt<br>-       | 124<br>Lv<br>-    | 125<br>Nh<br>-    | 126<br>Fl<br>-    | 127<br>Ts<br>-    | 128<br>Og<br>-    |
| 131<br>Nh<br>-    | 132<br>Ds<br>-    | 133<br>Mt<br>-       | 134<br>Lv<br>-    | 135<br>Nh<br>-    | 136<br>Fl<br>-    | 137<br>Ts<br>-    | 138<br>Og<br>-    |
| 141<br>Nh<br>-    | 142<br>Ds<br>-    | 143<br>Mt<br>-       | 144<br>Lv<br>-    | 145<br>Nh<br>-    | 146<br>Fl<br>-    | 147<br>Ts<br>-    | 148<br>Og<br>-    |
| 151<br>Nh<br>-    | 152<br>Ds<br>-    | 153<br>Mt<br>-       | 154<br>Lv<br>-    | 155<br>Nh<br>-    | 156<br>Fl<br>-    | 157<br>Ts<br>-    | 158<br>Og<br>-    |
| 161<br>Nh<br>-    | 162<br>Ds<br>-    | 163<br>Mt<br>-       | 164<br>Lv<br>-    | 165<br>Nh<br>-    | 166<br>Fl<br>-    | 167<br>Ts<br>-    | 168<br>Og<br>-    |
| 171<br>Nh<br>-    | 172<br>Ds<br>-    | 173<br>Mt<br>-       | 174<br>Lv<br>-    | 175<br>Nh<br>-    | 176<br>Fl<br>-    | 177<br>Ts<br>-    | 178<br>Og<br>-    |
| 181<br>Nh<br>-    | 182<br>Ds<br>-    | 183<br>Mt<br>-       | 184<br>Lv<br>-    | 185<br>Nh<br>-    | 186<br>Fl<br>-    | 187<br>Ts<br>-    | 188<br>Og<br>-    |

## T1. Eine Reise in die Vergangenheit: Die Geheimnisse des Avicenna

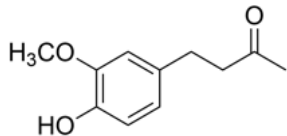
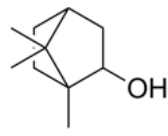
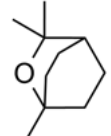
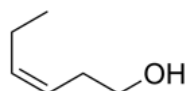
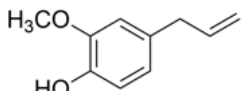
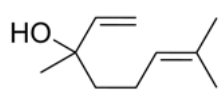
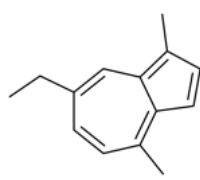
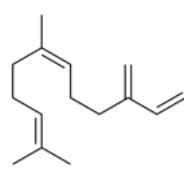
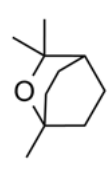
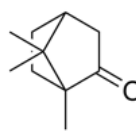
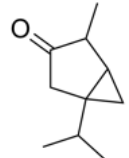
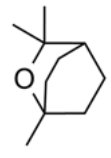
| 7 % |     |     |     |     |     |          |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------|
| 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 | 1.6 | $\Sigma$ |
| 3   | 4   | 3   | 4   | 7   | 4   | 25       |



Eine Chemikerin fand sich im 11. Jahrhundert wieder, wo sie den berühmten Mediziner Avicenna traf. In Avicennas Labor fand sie ein blaues Elixier und einen gelben, geheimnisvollen Stein. Sie brachte beide Dinge mit zurück ins Jahr 2026. Entschlossen, ihre Zusammensetzung zu entschlüsseln, begann sie mit ihren Forschungen.

### Teil 1. Das blaue Elixier

Zunächst erstellte die Chemikerin eine Tabelle mit den Namen jener vier Pflanzen, die sie in Avicennas Labor gesehen hatte und die zur Herstellung des Elixiers hätten verwendet werden können, sowie den Verbindungen, die aus diesen Pflanzen gewonnen werden können.

| Pflanzen             | Extrahierbare Stoffe                                                                |                                                                                     |                                                                                       |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Ingwer</b>        |    |   |    |
|                      | <b>1</b> (C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> )                          | <b>2</b> (C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O)                                        | <b>3</b> (C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O)                                          |
| <b>Johanniskraut</b> |    |   |    |
|                      | <b>4</b> (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O)                                         | <b>5</b> (C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> )                          | <b>6</b> (C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O)                                          |
| <b>Kamille</b>       |   |  |   |
|                      | <b>7</b> (C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> )                                         | <b>8</b> (C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> )                                         | <b>3</b> (C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O)                                          |
| <b>Beifuß</b>        |  |  |  |
|                      | <b>9</b> (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O)                                        | <b>10</b> (C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O)                                       | <b>3</b> (C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O)                                          |

Mit Chromatographie stellte sie fest, dass das Elixier aus vier verschiedenen Substanzen (**X**, **Y**, **Z** und **W**) besteht.

Die Chemikerin stellte weiter fest, dass **X** in saurem Milieu zu **Y** isomerisieren kann und dass **Y** eine Symmetrieebene aufweist.

**1.1 Bestimmen** Sie **X** und **Y**.

3.0 pt

Die Chromatographie ergab zudem, dass die Substanz **Z** dem Elixier seine blaue Farbe verlieh. **Z** ist ein Derivat der wohlbekannten Substanz **A**, die zwei senkrecht aufeinander stehende Symmetrieebenen aufweist. Bei Erhitzen isomerisiert **A** zur aromatischen Verbindung **B**, die drei aufeinander senkrechte Symmetrieebenen aufweist. Wird Substanz **Z** chloriert, lässt sich im Massenspektrum bei  $m/z$  218 bzw. 220 ein Peakpaar mit einem Intensitätsverhältnis von 3:1 beobachten.

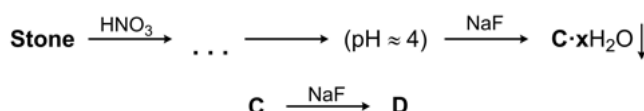
**1.2 Bestimmen** Sie **Z** und **zeichnen** Sie die Strukturen der Stoffe **A** und **B**. 4.0 pt

Die Chemikerin isolierte **W** aus dem Elixier. Als **W** zu einer wässrigen  $\text{Fe}^{3+}$ -Lösung hinzugefügt wurde, ließ sich eine charakteristische Farbveränderung beobachten. Im Massenspektrum von **W** gab es ein Intensitätsverhältnis von  $[\text{M}]^+ : [\text{M} + 1]^+ = 9:1$  ( $\text{M} \dots$  Molekülion). Nehmen Sie an, dass Kohlenstoff ausschließlich aus  $^{12}\text{C}$  und  $^{13}\text{C}$  besteht, die natürliche Isotopenhäufigkeit von  $^{12}\text{C}$  98,9 % beträgt und alle anderen Elemente isotenrein sind.

**1.3 Berechnen** Sie die Anzahl an Kohlenstoffatomen ( $n$ ) mithilfe des Massenspektrums und **identifizieren** Sie **W**. 3.0 pt

## Teil 2. Der geheimnisvolle Stein

Avicenna sagte ihr, dass der Stein (**stone**) eine stöchiometrische Verbindung ist. Sie löste ihn in verdünnter Salpetersäure auf, stellte sie den pH der Lösung auf  $\sim 4$  ein und fügte NaF hinzu. Dies führte zur Bildung des Niederschlags **C**  $\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , der 39,16% (m/m) Wasser enthielt. Wasserfreies **C** reagiert mit einem Überschuss an NaF unter Bildung der Verbindung **D**, die 32,85 % Natrium und 12,85 % des Metalls **Q** enthält und bei der industriellen Herstellung von **Q** verwendet wird.



**1.4 Bestimmen** Sie das Metall **Q** sowie die Verbindungen **C**  $\cdot x\text{H}_2\text{O}$  und **D**. 4.0 pt

Avicenna erzählte ihr, dass er den Stein (**stone**) in einem Kohlebergwerk gefunden habe. Der Stein enthält das Anion einer hochsymmetrischen Säure **F**. Die Reaktion von **F** mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  ergibt die binäre Verbindung **G**, die 49,98% (m/m) Sauerstoff enthält und eine dreizählige Symmetrieachse aufweist. **F** lässt sich durch Oxidation der Verbindung **E** mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung herstellen. **E** enthält 11,18% Wasserstoff und weist eine sechszählige Symmetrieachse auf.



**1.5 Zeichnen** Sie die Strukturen von **E**, **F** und **G**. 7.0 pt

Anschließend analysierte sie den Stein (**stone**) thermogravimetrisch an der Luft. Eine 10.00 g-Probe be-



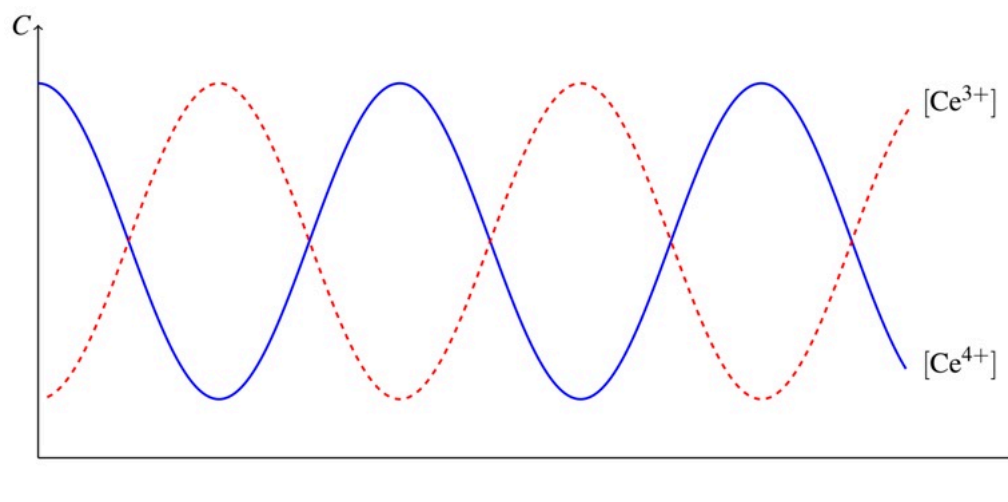
gann bei etwa 100 °C an Masse zu verlieren und blieb bei 200 °C bei einer Masse von 5,75 g. Ein zweiter Massenverlust wurde bei 400 °C beobachtet, wobei die Endmasse von 1,50 g der Verbindung **H** bei höheren Temperaturen konstant blieb.

- |            |                                                                                                                                              |        |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| <b>1.6</b> | <b>Bestimmen</b> Sie anhand der thermogravimetrischen Daten die chemischen Formeln des Steins ( <b>stone</b> ) und der Verbindung <b>H</b> . | 4.0 pt |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|

## T2. Kinetik der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion

| 6 % |     |     |     |     |     |     |          |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------|
| 2.1 | 2.2 | 2.3 | 2.4 | 2.5 | 2.6 | 2.7 | $\Sigma$ |
| 2   | 11  | 4   | 2   | 9   | 4   | 3   | 35       |

Werden  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$  (Malonsäure, – MA),  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gemischt, oszillieren die Konzentrationen,  $C$ , der Ce-Spezies sowie die Farbe der Lösung zwischen Gelb (aufgrund von  $\text{Ce}^{4+}$ ) und Farblos ( $\text{Ce}^{3+}$ ). Nachstehend eine schematische Darstellung:



- 2.1 Stellen** Sie die ausgeglichene Gesamtgleichung der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (BZ-Reaktion) auf. Hinweis: Bei dieser Reaktion wird MA zu  $\text{CO}_2$  oxidiert,  $\text{BrO}_3^-$  zu  $\text{Br}^-$  reduziert und  $\text{Ce(IV)}$  ist der Katalysator. 2.0 pt

Der Reaktionsmechanismus der BZ-Reaktion ist unten dargestellt (BMA –  $\text{CHBr}(\text{COOH})_2$ ):

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Prozess A $\left\{ \begin{array}{l} (1) \text{HBrO}_2 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_1} 2\text{BrO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O} \\ (2) \text{BrO}_2^\cdot + \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+ \xrightarrow{k_2} \text{HBrO}_2 + \text{Ce}^{4+} \\ (3) 2\text{HBrO}_2 \xrightarrow{k_3} \text{BrO}_3^- + \text{HBrO} + \text{H}^+ \end{array} \right.$ | $k_1 = 1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$<br>$k_2 = 6.2 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$<br>$k_3 = 4.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| Prozess B $\left\{ \begin{array}{l} (4) \text{HBrO}_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_4} 2\text{HBrO} \\ (5) \text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + 2\text{H}^+ \xrightarrow{k_5} \text{HBrO} + \text{HBrO}_2 \\ (6) \text{HBrO} + \text{MA} \xrightarrow{k_6} \text{BMA} + \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$                                          | $k_4 = 2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$<br>$k_5 = 2.1 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$<br>$k_6 = 8.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$                         |
| Prozess C $\left\{ (7) \text{Ce}^{4+} + \text{BMA} \xrightarrow{k_7} \text{Ce}^{3+} + \text{Br}^- + \text{weitere Produkte} \right.$                                                                                                                                                                                                                           | $k_7 = 1.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$                                                                                                                   |

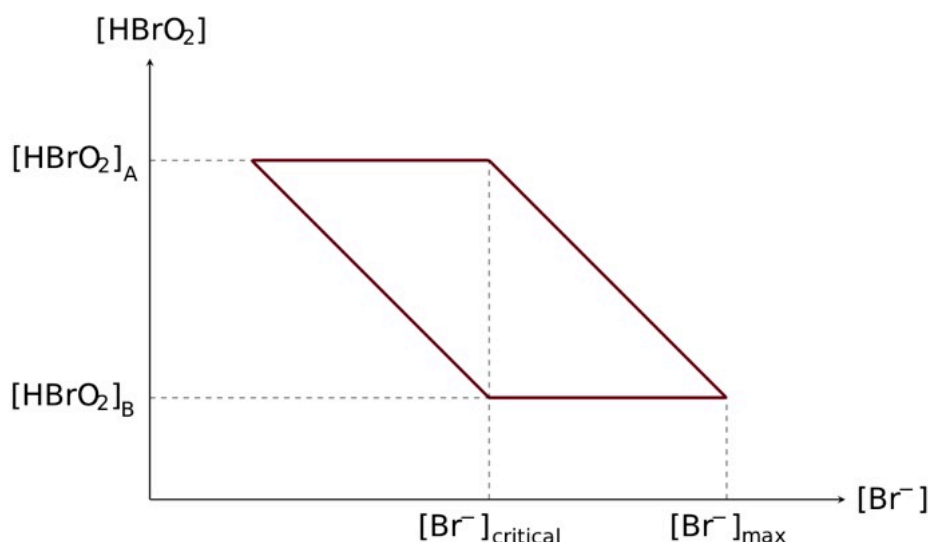
Bei der BZ-Reaktion läuft **Prozess C** kontinuierlich, während sich **Prozesse A** und **B** abwechseln. Folgende Annahmen:

- Wenn **Prozess A** abläuft, ist die Lösung gelb und **Prozess B** findet praktisch gar nicht statt.
- Wenn **Prozess B** abläuft, ist die Lösung farblos und **Prozess A** findet praktisch gar nicht statt.
- $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.06 \text{ M}$ ,  $[\text{MA}]_0 = 0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 0.8 \text{ M}$ ,  $[\text{Ce}^{4+}]_0 = 0.001 \text{ M}$
- Die Konzentrationen der Edukte (außer  $\text{Ce}^{4+}$ ) und der pH bleiben während der gesamten BZ-Reaktion konstant.

**2.2 Berechnen** Sie unter Verwendung der Steady-State-Näherung die stationären Stoffmengenkonzentrationen von  $\text{HBrO}_2$  in den **Prozessen A** und **B**,  $[\text{HBrO}_2]_{\text{A}}$  und  $[\text{HBrO}_2]_{\text{B}}$ . 11.0 pt

*Falls Sie  $[\text{HBrO}_2]_{\text{A}}$  und  $[\text{HBrO}_2]_{\text{B}}$  nicht berechnen konnten, können Sie in weiteren Berechnungen die Werte  $[\text{HBrO}_2]_{\text{A}} = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$  und  $[\text{HBrO}_2]_{\text{B}} = 1 \times 10^{-10} \text{ M}$  verwenden.*

Während der BZ-Reaktion oszillieren die Konzentrationen von  $\text{HBrO}_2$  und  $\text{Br}^-$  in einem festen Verhältnis zueinander, was im Phasenporträt von  $[\text{HBrO}_2]$  gegen  $[\text{Br}^-]$  dargestellt ist:



Hierbei ist  $[\text{Br}^-]_{\text{max}}$  die maximale Konzentration.  $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$  ist die kritische Konzentration von  $\text{Br}^-$ , bei der ein Übergang der Prozesse von **A** nach **B** oder von **B** nach **A** stattfindet. Um von **Prozess A** zu **Prozess B** zu wechseln, muss die Reaktionsgeschwindigkeit der Elementarreaktion (4) die der Elementarreaktion (1) übersteigen und umgekehrt.

**2.3 Berechnen** Sie  $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$ .

4.0 pt

Falls Sie  $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$  nicht berechnen konnten, verwenden Sie für die folgenden Berechnungen  $[\text{Br}^-]_{\text{critical}} = 1 \times 10^{-7}$  M.

**2.4 In welche Richtung** im Phasenporträt von  $[\text{HBrO}_2]$  gegen  $[\text{Br}^-]$  verändern sich die Konzentrationen von  $[\text{HBrO}_2]$  und  $[\text{Br}^-]$  im Laufe der Zeit? **Kreuzen** Sie das richtige Kästchen an.

2.0 pt

Das System durchläuft das Phasenporträt von  $[\text{HBrO}_2]$  gegen  $[\text{Br}^-]$  nicht mit konstanter Geschwindigkeit, das heißt, die Konzentration von  $[\text{Br}^-]$  nimmt langsam von  $[\text{Br}^-]_{\text{max}} = 7.0 \times 10^{-4}$  M bis  $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$  ab und erreicht dann fast sofort wieder  $[\text{Br}^-]_{\text{max}}$ .

**2.5 Berechnen** Sie anhand der gegebenen Informationen die Schwingungsdauer  $\tau$  der BZ-Reaktion in Sekunden.

9.0 pt

- 2.6** Welche Auswirkungen haben die folgenden Eingriffe **(1–4)** in ein offenes System, in dem eine BZ-Reaktion stattfindet? **Kreuzen** Sie für jeden Fall nur ein Kästchen **(a–e)** an. 4.0 pt

- |                                                                           |                                                                                       |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Zugabe einer kleinen Menge $\text{Ce}^{4+}$ während <b>Prozess A</b> . | <input type="checkbox"/> [ a ] verlängert <b>Prozess A</b>                            |
| 2. Zugabe einer kleinen Menge $\text{Ag}^+$ während <b>Prozess B</b> .    | <input type="checkbox"/> [ b ] verlängert <b>Prozess B</b>                            |
| 3. Zugabe einer kleinen Menge $\text{Br}^-$ während <b>Prozess B</b> .    | <input type="checkbox"/> [ c ] <b>Prozess A</b> wechselt sofort zu <b>Prozess B</b> . |
| 4. Kontinuierliche Zugabe von $\text{Br}^-$ .                             | <input type="checkbox"/> [ d ] <b>Prozess B</b> wechselt sofort zu <b>Prozess A</b> . |
|                                                                           | <input type="checkbox"/> [ e ] Die Oszillationen hören auf.                           |



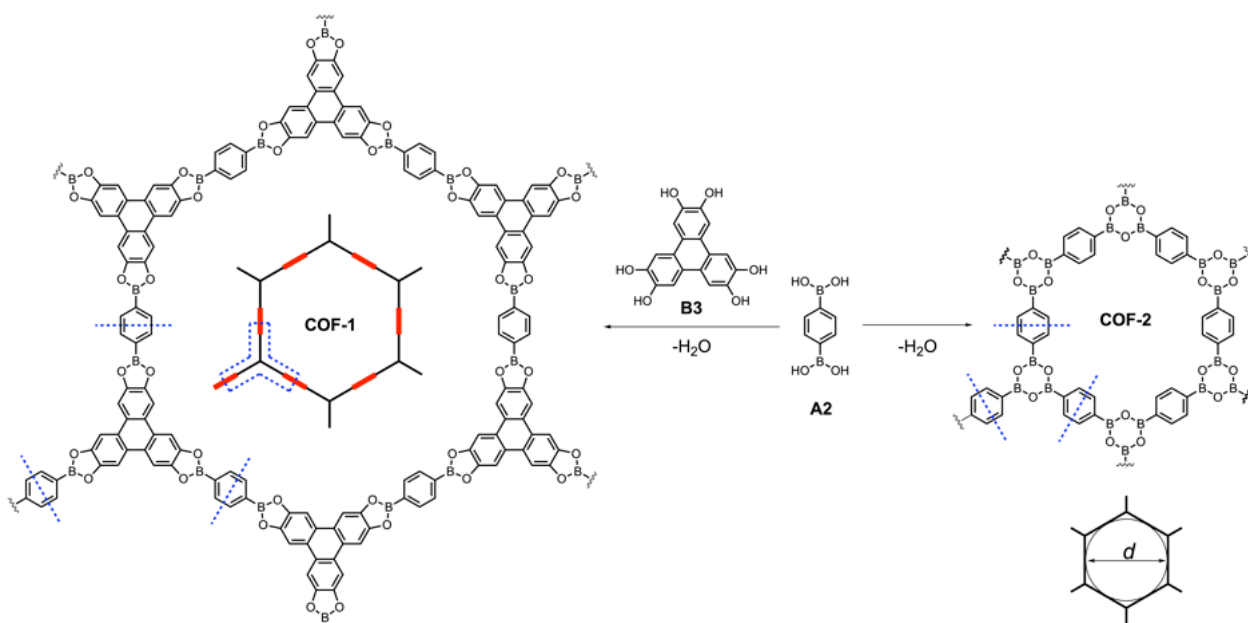
- 2.7** Welches Diagramm veranschaulicht qualitativ die Änderungsrate der Gibbs-Energie ( $\frac{dG}{dt}$ ) eines **geschlossenen** Systems, in dem eine oszillierende Reaktion abläuft? **Kreuzen** Sie das richtige Kästchen an. 3.0 pt

## T3. Einblicke in die retikuläre Chemie

| 7 % |     |     |     |     |     |     |          |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------|
| 3.1 | 3.2 | 3.3 | 3.4 | 3.5 | 3.6 | 3.7 | $\Sigma$ |
| 2   | 3   | 23  | 12  | 6   | 12  | 5   | 63       |

Kovalente organische Gerüste (*covalent organic frameworks*, COFs) sind eine Klasse von Polymeren, die in Reaktionen zwischen organischen Vorläufern zwei- oder dreidimensionale Strukturen gebildet werden, wobei kovalente Bindungen zu porösen, kristallinen Materialien führen. Zwei Beispiele für 2D-COFs vom Bienenwaben-Typ, die aus Boronsäureestern- und Boroxinringen gebildet werden, sind in der folgenden Abbildung dargestellt (repetitive Einheiten durch gestrichelte Linien gekennzeichnet).

Die schwarzen und roten fetten Linien stellen in allen COF Topologieabbildungen verschiedene Bausteine dar.



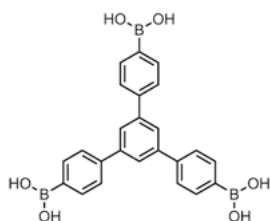
- 3.1 Bestimmen** Sie die empirische Formel von **COF-1** und **berechnen** Sie den Massenanteil von Kohlenstoff (in %, zwei Dezimalstellen) in **COF-1**. 2.0 pt

**3.2 Berechnen** Sie den Innendurchmesser  $d$ , in Å, der Wabenstruktur für **COF-2** 3.0 pt  
unter folgenden Annahmen:

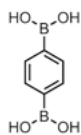
- C-C/C=C (Arene) = 1,39 Å
- C-B = 1,56 Å
- B-O = 1,38 Å
- Der Inkreis-Durchmesser  $d$  eines Sechsecks ist durch  $d = \sqrt{3}a$  gegeben, wobei  $a$  die Seitenlänge des Sechsecks ist.
- Die Breite der Linker kann vernachlässigt werden.

## Theory

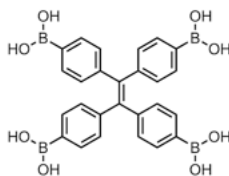
Die unten dargestellten Strukturen können 2D- und 3D-COFs bilden. Berücksichtigen Sie bei dieser Frage ausschließlich die Bildung von COFs mit Boronsäureestern, Iminen und C=C-Bindungen durch Kondensationsreaktionen. **A–E** stehen für Verbindungsklassen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen.



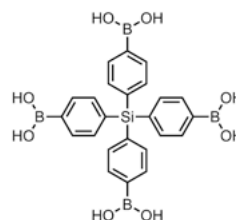
**A1**



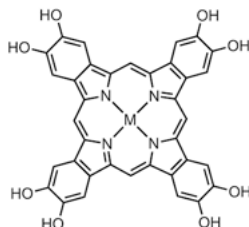
**A2**



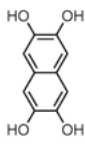
**A3**



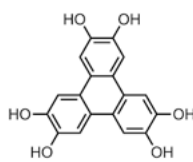
**A4**



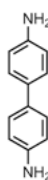
**B1**



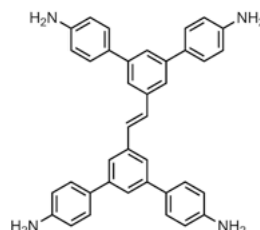
**B2**



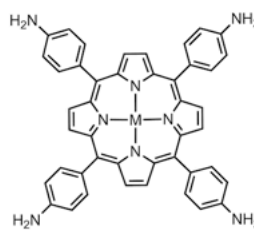
**B3**



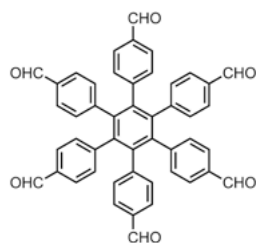
**C1**



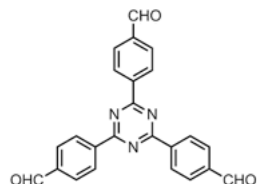
**C2**



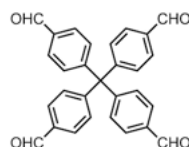
**C3**



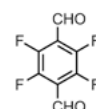
**D1**



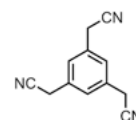
**D2**



**D3**



**D4**



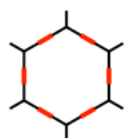
**E1**



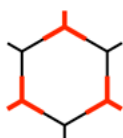
**Tetragonal 1**



**Tetragonal 2**



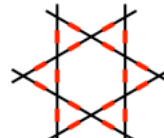
**Hexagonal 1**



**Hexagonal 2**



**Trigonal**



**Kagome**



**Tetrahedral**

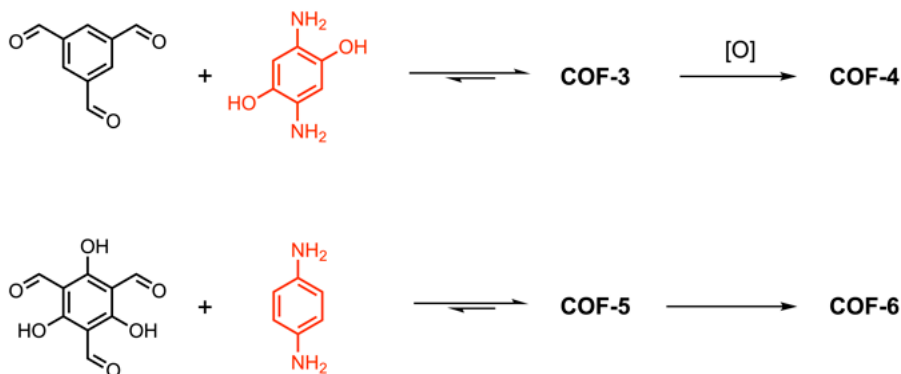
„**Tetrahedral**“ bedeutet „*tetraedrisch*“, die anderen Bezeichnungen sind wie im Deutschen.



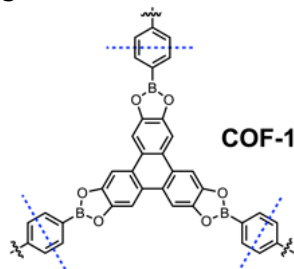
- 3.3** Füllen Sie alle Tabellenzellen entweder mit neuen Beispielen für Monomerkombinationen, die zu den oben gezeigten Topologien führen, oder mit „**XXX**“, wenn Sie sicher sind, dass keine weiteren Kombinationen diese Topologie liefern. Sowohl die Kombinationen als auch die „**XXX**“-Einträge werden bewertet. Falsche Kombinationen oder „**XXX**“-Einträge führen zu Punkteabzug, leere Tabellenzellen werden nicht bewertet. 23.0 pt

| Tetragonal<br>1 | Tetragonal<br>2 | Hexagonal<br>1 | Hexagonal<br>2 | Trigonal | Kagome         | Tetra-<br>edrisch |
|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------|----------------|-------------------|
|                 |                 | <b>A2 + B3</b> | <b>E1 + D2</b> |          | <b>C2 + D4</b> |                   |
|                 |                 |                |                |          |                |                   |
|                 |                 |                |                |          |                |                   |

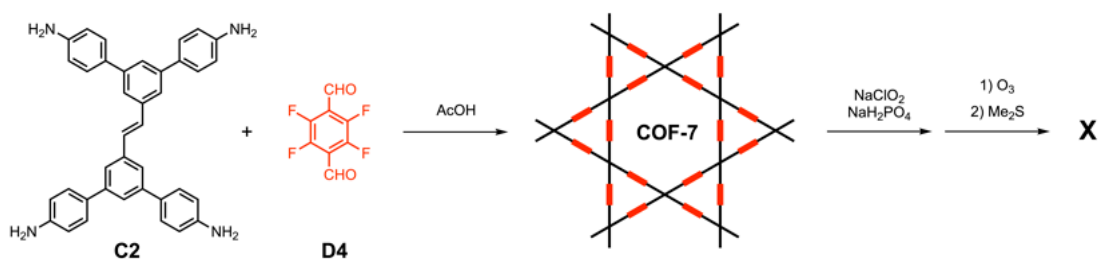
Zwar lassen sich Imin-basierte COFs leicht synthetisieren, doch sind sie unter stark sauren und basischen Bedingungen anfällig für Hydrolyse. Hydroxygruppen in den Aldehyd- oder Aminmonomeren können diesem Problem entgegenwirken. Das IR-Spektrum von **COF-3** weist Schwingungen auf, die der Imingruppe entsprechen, das von **COF-4** nicht. **COF-4** enthält eine andere Art von C=N-Bindungen, und die Elementaranalyse zeigt als einzige Veränderung einen Verlust von sechs zusätzlichen Wasserstoffatomen pro repetitiver Einheit im Vergleich zu **COF-3**. **COF-5** isomerisiert irreversibel zu **COF-6**, dessen IR-Spektrum keine Imin-Schwingungen zeigt.



- 3.4** **Zeichnen** Sie die repetitiven Einheiten für **COFs 3-6**. **Markieren** Sie die Ränder jeder rep. Einheit mit einer gestrichelten Linie, wie unten für **COF-1** dargestellt. 12.0 pt



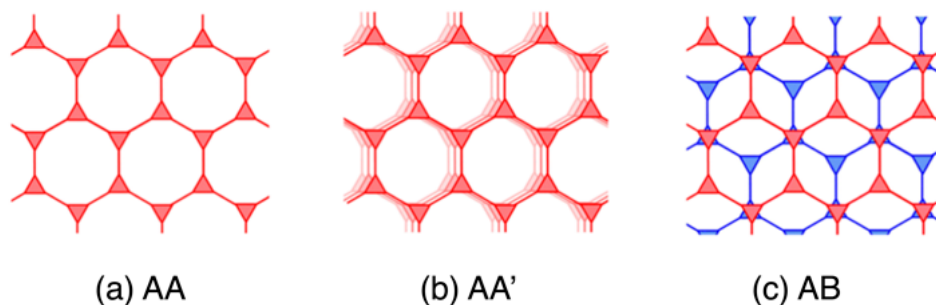
Makrozyklus **X** wurde durch postsynthetische Modifikation von **COF-7** (**C2** + **D4**) mit anschließendem Abbau synthetisiert.



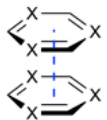
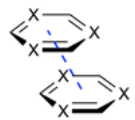
- 3.5** **Zeichnen** Sie die kleinste repetitive Einheit des Makrozyklus **X**.

6.0 pt

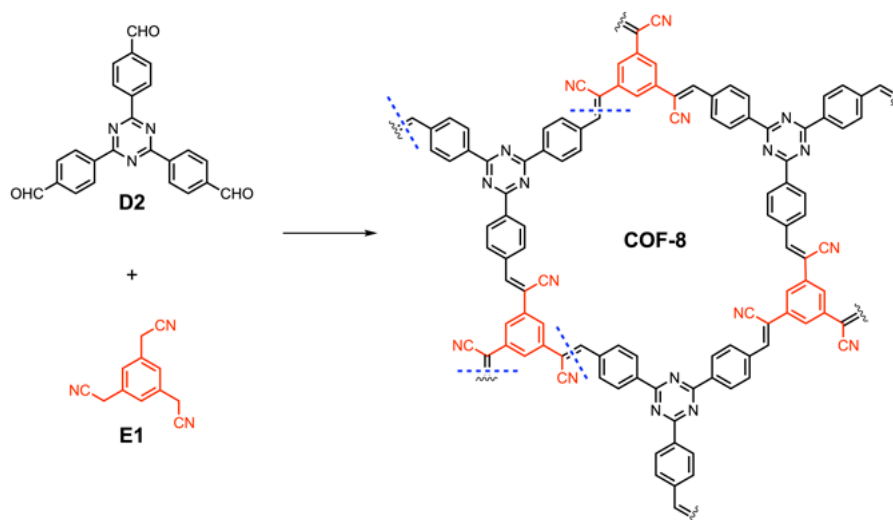
$\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen führen zu verschiedenen Stapelgeometrien der COF Schichten, von denen einige hier dargestellt sind.



Je nach Stapelgeometrie kann die Wechselwirkungsenergie unterschiedlich ausfallen, wie unten dargestellt.

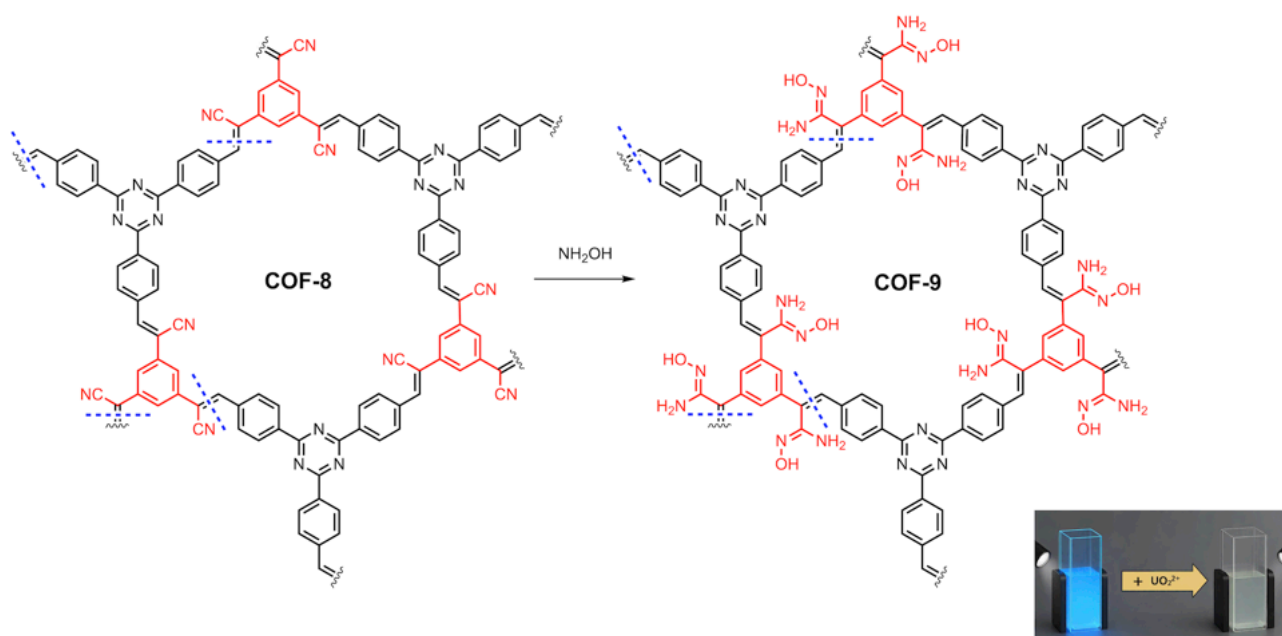
| Interaktionsgeometrie          | $E / \text{kJ mol}^{-1}$                                                             |                                                                                       |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|                                |  |  |
| Benzen (X = CH) – Benzen (b-b) | -7,9                                                                                 | -12,6                                                                                 |
| Benzen-Triazin (X = N) (b-t)   | -49,8                                                                                | -55,6                                                                                 |
| Triazin-Triazin (t-t)          | -6,7                                                                                 | -16,7                                                                                 |

**COF-8**, das aus (**E1** + **D2**) synthetisiert wurde, zeichnet sich durch bemerkenswerte Stabilität aus. Die leicht verschobene **AA'** Konfiguration einer **COF-8**-Doppelschicht weist eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungsenergie von  $-67,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  zwischen zwei Schichten einer repetitiven Einheit auf.



- 3.6** **Berechnen** Sie die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Schichten einer repetitiven Einheit von **COF-8** für die Anordnungen **AA**, **AB** und **AB'**. **Nehmen** Sie an, dass  $\pi$ - $\pi$ -Stapelungen nur zwischen aromatischen Einheiten auftreten. 12.0 pt

**COF-9**, synthetisiert aus **COF-8**, adsorbiert  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen und verliert seine Fluoreszenz. In einem Experiment wurde eine Suspension von 5,000 mg **COF-9** in einer  $19,90 \text{ mg dm}^{-3}$   $\text{UO}_2^{2+}$ -Lösung (200,0 mL) nach Erreichen des Gleichgewichts filtriert. Die Endkonzentration von  $\text{UO}_2^{2+}$  betrug  $9,225 \text{ mg dm}^{-3}$ .



- 3.7** **Berechnen** Sie die Gleichgewichts-Adsorptionskapazität bei einer gegebenen Temperatur ( $q_e$ ) in  $\text{mg g}^{-1}$  von **COF-9**. **Geben** Sie die Anzahl von adsorbierten  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen pro Pore an. **Nehmen** Sie an, dass Uran ausschließlich in Form von  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen vorliegt. 5.0 pt

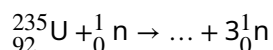
## Usbekistans nukleare Vergangenheit

| 6%  |     |     |     |     |     |     |     |     |    |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| 4.1 | 4.2 | 4.3 | 4.4 | 4.5 | 4.6 | 4.7 | 4.8 | 4.9 | Σ  |
| 2   | 3   | 3   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 4   | 22 |

Natürliches Uran besteht vorwiegend aus den zwei Isotopen  $^{235}\text{U}$  und  $^{238}\text{U}$ .  $^{235}\text{U}$  ist für die Aufrechterhaltung von Kernspaltungsreaktionen verantwortlich.

**4.1 Berechnen** Sie die atomare Häufigkeit von  $^{235}\text{U}$  in natürlichem Uran, wenn dieses ausschließlich aus den Isotopen  $^{235}\text{U}$  (235,04 u) und  $^{238}\text{U}$  (238,05 u) besteht. 2.0 pt

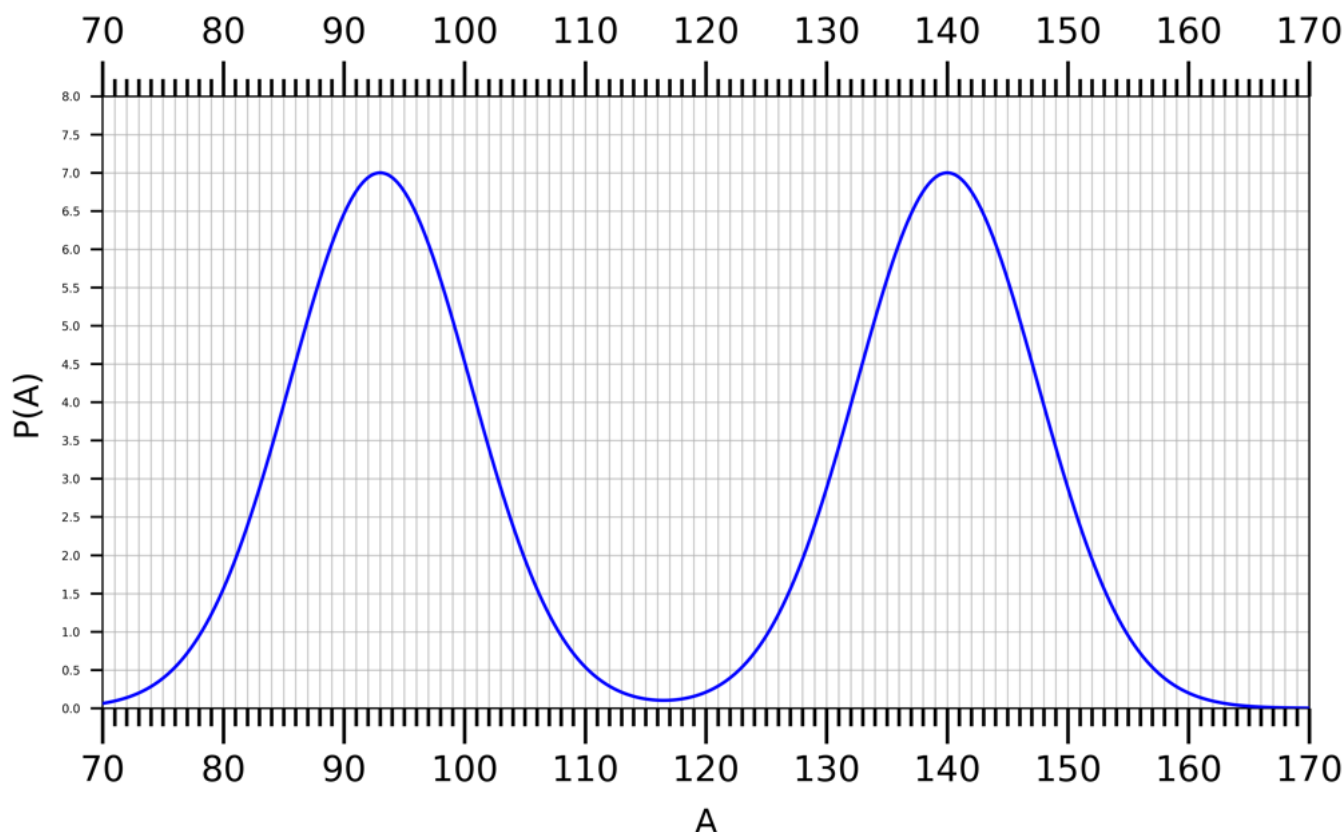
Die wichtigste Reaktion in Kernkraftwerken ist jene, bei der  $^{235}\text{U}$  ein Neutron aufnimmt und dann gespalten wird, wobei Energie und drei weitere Neutronen freigesetzt werden, sodass eine Kettenreaktion aufrechterhalten wird.



Neutronen, die die Kettenreaktion auslösen, entstehen auf verschiedene Arten:

- a) Reaktion von  $^{11}\text{B}$  mit  $\alpha$ -Teilchen im Reaktorkern
- b) Wechselwirkung von  $\gamma$ -Strahlen mit  $^2\text{D}$ -Kernen, die im Reaktorkühlwasser vorhanden sind
- c) Reaktion von  $^9\text{Be}$  mit  $\alpha$ -Teilchen, die in einer extern installierten Neutronenquelle erzeugt werden

**4.2 Schreiben** Sie die Kernreaktionsgleichungen für (a), (b) und (c). 3.0 pt



Die Grafik zeigt die prozentuale Ausbeute  $P(A)$  der Produkte der  $^{235}\text{U}$ -Kernspaltung in Abhängigkeit von deren Massenzahl  $A$ .

**4.3 Schreiben** Sie die Gleichung für die wichtigste Spaltreaktion von  $^{235}\text{U}$  durch Neutroneneinfang. Die dabei entstehenden Elemente stehen im PSE in der selben Gruppe. 3.0 pt

**4.4 Berechnen** Sie die bei dieser Reaktion freigesetzte Energie ( $\Delta E$ , MeV), wenn die Bindungsenergie  $BE(^{235}\text{U}) = 7,59 \text{ MeV/Nukleon}$  und die durchschnittliche Bindungsenergie der Spaltprodukte  $BE(\text{fis.}) = 8,45 \text{ MeV/Nukleon}$  beträgt. Vernachlässigen Sie die Bindungsenergie freier Neutronen. 2.0 pt

Spaltungsneutronen werden mit einer durchschnittlichen Energie von 2 MeV erzeugt und durch zahlreiche Streuungen an Atomkernen abgebremst. Nach mehreren Stößen nimmt ihre Geschwindigkeit ab, bis ihre durchschnittliche kinetische Energie der der umgebenden Atome oder Moleküle entspricht.

Das **logarithmische Energiedekrement**  $\xi$  gibt den durchschnittlichen Rückgang der Neutronenenergie pro Kollision als Logarithmus der Neutronenenergien an:

$$\xi = \ln \left( \frac{E_{\text{initial}}}{E_{\text{final}}} \right)$$

$E_{\text{initial}}$  und  $E_{\text{final}}$  sind die Anfangs- und Endenergien der Neutronen bei einer Kollision.

$\xi$  ist eine Konstante für jeden Materialtyp und hängt nicht von der Neutronenenergie ab.

- 4.5 Berechnen** Sie die durchschnittliche Anzahl der erforderlichen Stöße,  $n_c$ , um ein Neutron von 2 MeV auf 0,012 eV abzubremsen, wenn Wasser als Moderator verwendet wird.  $\xi$  (Wasser) = 0,948 2.0 pt

Im Jahr 1963 kam es auf dem *Urtabulak* Gasfeld zu einem unkontrollierten Blow-Out einer Erdgasbohrung, wobei immense Mengen brennenden Methans freigesetzt wurden.

- 4.6 Berechnen** Sie  $\Delta_r H_{298}^\circ$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) für die Verbrennungsreaktion von einem Mol Methan bei 298 K, wenn alle Spezies gasförmig sind. Verwenden Sie die folgenden thermodynamischen Daten: 2.0 pt

|                                                   |                                        |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------|
| $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_4)$             | $-74,8 \text{ kJ mol}^{-1}$            |
| $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O, gas})$ | $-241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$           |
| $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2)$             | $-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$           |
| $C_P(\text{CH}_4)$                                | $35 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| $C_P(\text{H}_2\text{O, gas})$                    | $34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| $C_P(\text{O}_2)$                                 | $29 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| $C_P(\text{CO}_2)$                                | $37 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |

Falls Sie bei 4.6 keine Lösung erhalten haben, verwenden Sie  $\Delta_r H_{298}^\circ = -750 \text{ kJ mol}^{-1}$  in weiteren Berechnungen.

- 4.7 Berechnen** Sie  $\Delta_r H_{2000}$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) der Methanverbrennung bei 2000 K, wenn alle Stoffe gasförmig sind. 2.0 pt

Falls Sie bei 4.7 keine Lösung erhalten haben, verwenden Sie  $\Delta_r H_{2000} = -700 \text{ kJ mol}^{-1}$  in weiteren Berechnungen.

Nehmen Sie an, dass Methan bei einem Druck von 101,325 kPa und einer Temperatur von 298 K mit einem Volumenstrom  $Q = 2,2 \times 10^5 \text{ m}^3$  pro Tag aus dem Bohrloch strömt, bevor es sich entzündet.

- 4.8 Berechnen** Sie die bei der vollständigen isothermen Verbrennung von Methan bei  $T = 2000 \text{ K}$  pro Tag freigesetzte Gesamtenergie  $E$  ( $\text{J} \cdot \text{day}^{-1}$ ). 2.0 pt

Das *Urtabulak*-Gasleck wurde erst durch eine unterirdische Kernexplosion mit 30 Kilotonnen TNT-Äquivalenten gestopft. Sie brachte das Reservoir zum Einsturz und verschloss das Leck. 1 Tonne TNT-Äquivalent entspricht einer Energie von 4,184 GJ.

- 4.9** **Berechnen** Sie anhand des Wertes aus **4.4** die Gesamtzahl der bei dieser Explosion erfolgten Spaltungen, *TN*. **Berechnen** Sie die Masse  $m$  (in kg) des bei der Sprengung verwendeten angereicherten Urans, unter der Annahme, dass dieses zu 90 % ( $m/m$ ) aus dem Isotop  $^{235}\text{U}$  bestand und dass 33 % von diesem  $^{235}\text{U}$  gespalten wurden. 4.0 pt

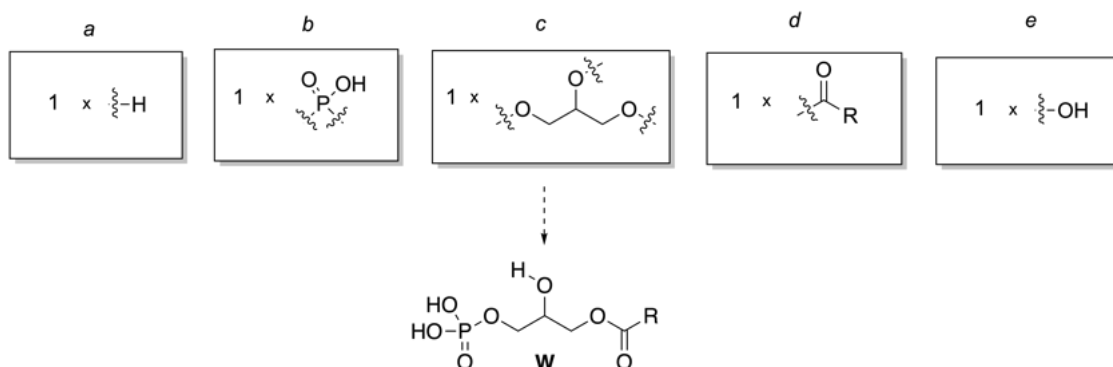
*Falls Sie für 4.4 keine Antwort erhalten haben, verwenden Sie  $\Delta E = 200 \text{ MeV}$ .*



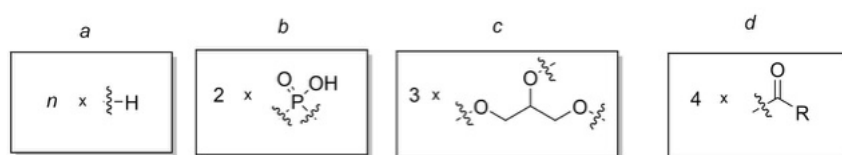
## T5. Cardiolipine

| 6 % |     |     |     |     |     |          |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------|
| 5.1 | 5.2 | 5.3 | 5.4 | 5.5 | 5.6 | $\Sigma$ |
| 1   | 6   | 4   | 2   | 2   | 3   | 18       |

In dieser Aufgabe sollen Sie kreativ sein und Moleküle aus Fragmenten zusammenbauen. Wenn Sie etwa ein chirales Phospholipid wie **W** aus den Fragmenten *a*–*e* bauen sollen, könnten Sie das so zeichnen:



Cardiolipine sind eine Familie acyclischer Phospholipide, die sich in ihren Fettsäureresten unterscheiden. Sie sind für die Energieproduktion und die Membranstabilität essentiell. Defekte können zu Erkrankungen führen. **PL1** gehört zu dieser Familie. Unter Verwendung ausschließlich der Strukturelemente *a*–*d* in den unten angegebenen Mengen ist es möglich, die nichtionisierte Form von **PL1** zusammenzubauen. R ist ein Kohlenwasserstoff-Rest in der Fettsäurestruktur.



**PL1** enthält keine Peroxidbindungen.

- 5.1 Kreuzen** Sie eine richtige Aussage bezüglich des Wertes von *n* (Anzahl der Fragmente vom Typ *a*) an. 1.0 pt
- (a) *n* ist eine gerade Zahl,  
 (b) *n* ist eine ungerade Zahl,  
 (c) *n* kann entweder eine ungerade oder eine gerade Zahl sein.

Einige Cardiolipine sind - auch wenn sie vier identische Fettsäurereste enthalten - wie **PL1** chirale Moleküle. Ein Enantiomer von **PL1** kommt in Prokaryoten und Eukaryoten vor, das andere hingegen nur in Archaea. Alle anderen Diastereomere von **PL1** sind achirale Moleküle, da sie eine Symmetrieebene aufweisen. Die Chiralität von Phosphoratomen als Stereozentren ist nicht zu berücksichtigen.

**PL1** ist eine zweiprotonige Säure mit identischen Säuregruppen. Die zweite Deprotonierung ist aufgrund der besonders stabilen Struktur des Monoanions **Y** weniger begünstigt ( $pK_{a2} \gg pK_{a1}$ ).

- 5.2** **Zeichnen** Sie die Struktur eines Enantiomers von **PL1**. **Zeichnen** Sie die Struktur von **Y** in einer Art, die die Stabilisierung zeigt und den Unterschied zw.  $pK_{a1}$  und  $pK_{a2}$  erklärt. Verwenden Sie die Abk. R für die Fettsäurereste. 6.0 pt

Eine Reihe von Experimenten wurde durchgeführt, um die Fettsäure (RCOOH) in **PL1** zu identifizieren, das vorwiegend in Säugetierherzen vorkommt. Die reduktive Ozonolyse von RCOOH lieferte drei verschiedene organische Produkte in äquimolaren Mengen.

- 5.3** **Bestimmen** Sie die Summenformel der Fettsäure (RCOOH), wenn die nichtionisierte Form von **PL1** insgesamt 255  $\sigma$  und  $\pi$  Bindungen zwischen den Atomen aufweist. Berechnungen **zeigen**. 4.0 pt

*Falls Sie die Strukturformel von **PL1** nicht finden konnten, können Sie die Fragmente a–d aus 5.1 verwenden.*

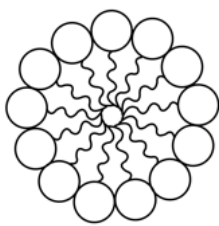
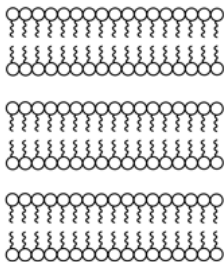
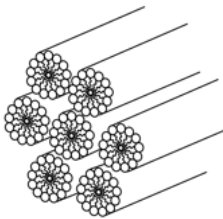
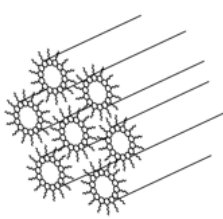
100 g der RCOOH reagieren mit 181,0 g Iod. RCOOH reagiert auf ähnliche Weise mit **X** und bildet ein Produkt mit einem Iod-Gehalt von 36,57 % (m/m).

- 5.4** **Bestimmen** Sie die Summenformel von **X**. Berechnungen **zeigen**. 2.0 pt

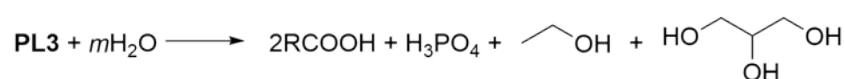
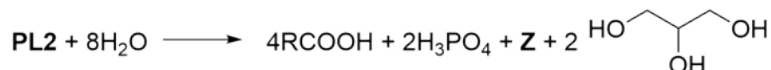
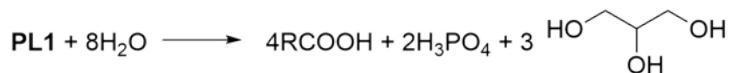
Das Phasenverhalten von **PL1** hängt vom pH-Wert ab. Unter physiologischen Bedingungen ist **PL1** ein Dianion und bildet eine lamellare Phase.

- 5.5** Welche Lipidphase bildet **PL1**, wenn beide Säurereste protoniert sind? Kenntnisse über die Struktur von **PL1** sind zur Beantwortung dieser Frage nicht erforderlich. 2.0 pt

**Kreuzen Sie** die richtige Antwort an.

|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |  |
| (a) mizellär                                                                        | (b) lamellar                                                                        | (c) hexagonal                                                                        | (d) hexagonal invers                                                                  |

Die folgenden abgestimmten Reaktionsgleichungen zeigen die Hydrolyse der Phospholipide **PL1** - **PL3**:



- Die nichtionisierte Form von **PL2** enthält insgesamt 254  $\sigma$  und  $\pi$  Bindungen zwischen den Atomen. Es handelt sich um ein chirales Molekül, das symmetrischer ist als **PL1**,
- **Z** enthält ausschließlich C, H und O und reagiert in Gegenwart eines Katalysators nicht mit  $\text{H}_2$ ,
- Phospholipid **PL3** ist bei physiologischen pH-Werten ein geladenes Molekül und liegt als Enantiomerenpaar vor.

**5.6** Zeichnen Sie je eine Struktur von **PL2** und **PL3** (Abk. R für Fettsäurereste). 3.0 pt  
Zeigen Sie gegebenenfalls die Stereochemie.

## T6. Kohlenstoff-Nanoringe

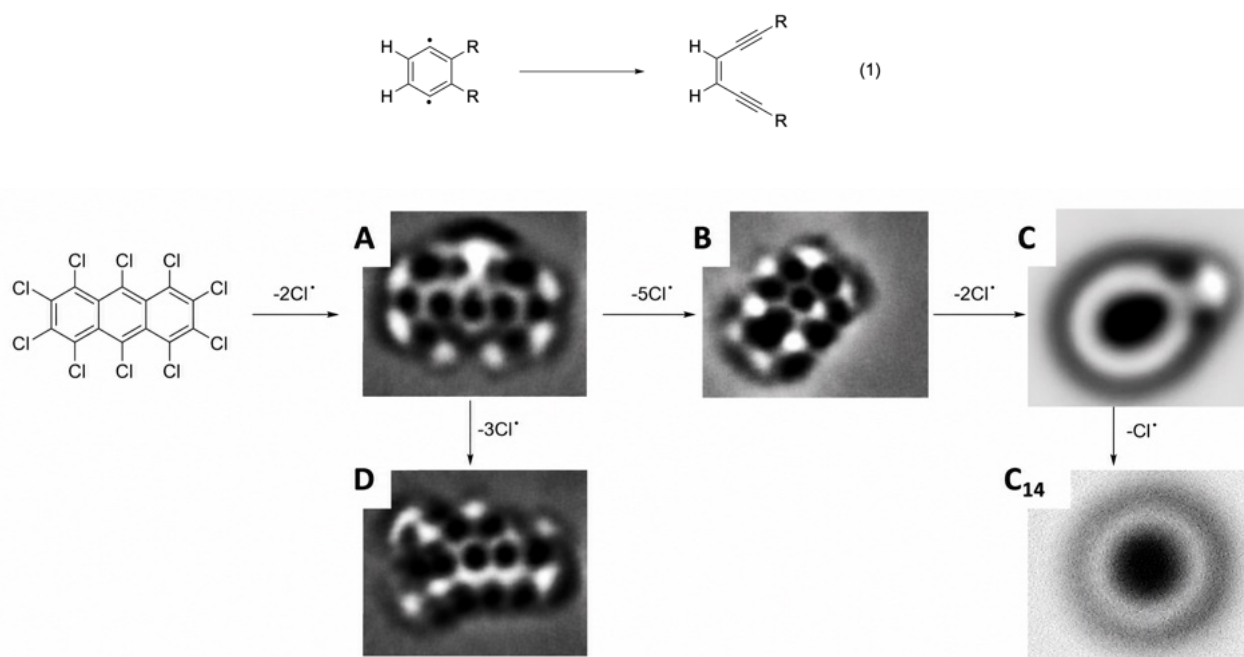
| 7%  |     |     |     |     |     |     |          |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------|
| 6.1 | 6.2 | 6.3 | 6.4 | 6.5 | 6.6 | 6.7 | $\Sigma$ |
| 10  | 11  | 2   | 12  | 24  | 20  | 4   | 83       |

C<sub>18</sub> ist das erste, 2019 entdeckte Beispiel einer neuen Klasse von Kohlenstoffallotropen, die sogenannten Cyclo[n]carbone (C<sub>n</sub>). Cyclocarbone sind monocyclische, ausschließlich aus Kohlenstoff bestehende Substanzen mit hoher Ringspannung und geringer Stabilität. Sie lassen sich mittels bindungsaufgelöster Rasterkraftmikroskopie (AFM) herstellen und analysieren.

Cyclocarbone weisen aufgrund ihrer  $\pi$ -Systeme interessante aromatische Eigenschaften auf: C<sub>13</sub> besitzt Triplett- (<sup>3</sup>C<sub>13</sub>, Spin  $S = 1$ ) und Singulett- (<sup>1</sup>C<sub>13</sub>, Spin  $S = 0$ ) Formen.

- 6.1 Schreiben** Sie in die Tabelle die Anzahlen der gemäß Hückel-Regel aromatischen (**A**) und antiaromatischen (**AA**) eigenständigen  $\pi$  Systeme, die jeweils in C<sub>18</sub>, C<sub>16</sub>, <sup>3</sup>C<sub>13</sub>, <sup>1</sup>C<sub>13</sub> vorkommen. **Füllen Sie alle Tabellenfelder aus.** 10.0 pt

Später wurden die Cyclo[n]carbone C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>20</sub>, und C<sub>26</sub> durch eine Kombination aus Dehalogenierung und Retro-Bergman-Reaktionen (1) auf einer Oberfläche hergestellt. Hier sind AFM-Aufnahmen zu sehen, die während der Synthese von C<sub>14</sub> gemacht wurden:

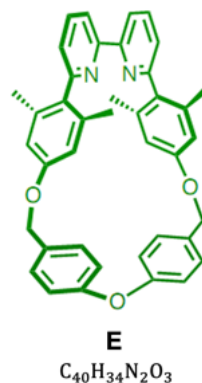
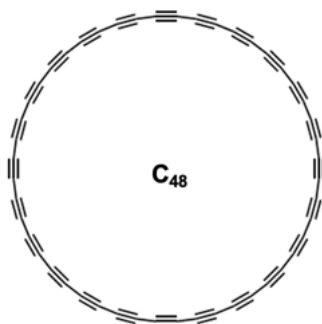


- 6.2 Zeichnen** Sie die Strukturen **B–D**. Beachten Sie, dass die Strukturen ein oder mehrere ungepaarte Elektronen enthalten können. Die Struktur von **A** im Antwortblatt dient als Beispiel. 11.0 pt

- 6.3** Die bei der AFM-vermittelten Synthese von  $C_n$  angewandten Spannungen können variieren. **Wählen** Sie anhand der gegebenen C-X-Bindungsenergien das oder die möglichen Halogene im halogenierten Reagenz für die  $C_{18}$ -Synthese mittels Retro-Bergman-Reaktion aus, wenn eine Spannung von 2,5 V auf die Elektronen wirkt. 2.0 pt

| Bindung (C-X) | Bindungsdissoziationsenergie / $\text{kJ mol}^{-1}$ |
|---------------|-----------------------------------------------------|
| C-F           | 467                                                 |
| C-Cl          | 346                                                 |
| C-Br          | 290                                                 |
| C-I           | 228                                                 |

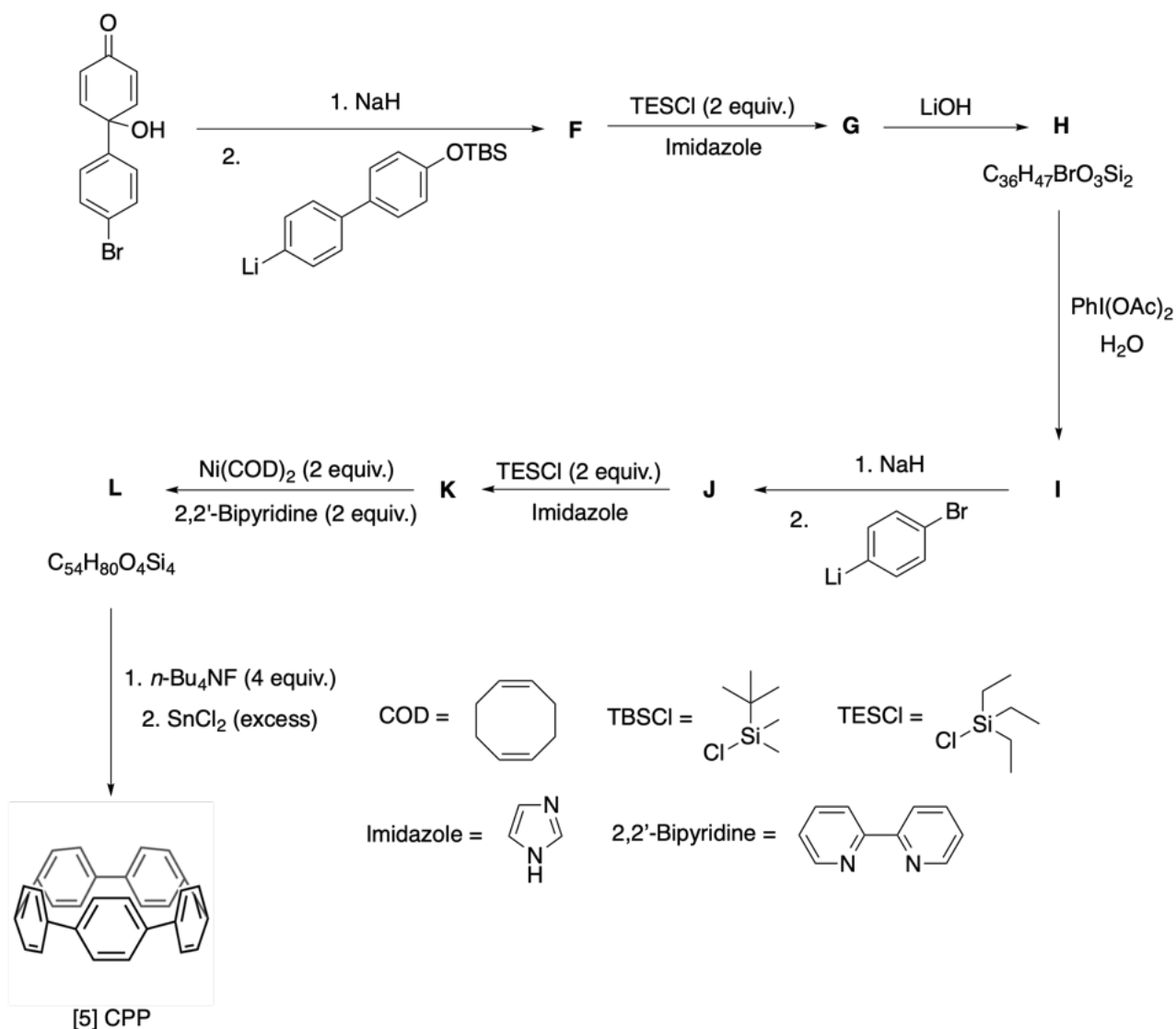
Im Jahr 2025 wurde das erste relativ stabile Cyclo[48]carbon synthetisiert. Das Molekül wurde durch Katenisierung (Bildung ineinandergreifender Ringe) mit Makrozyklus **E** stabilisiert und erstmals mittels Elektrospray-Massenspektrometrie im positiven Modus charakterisiert.



- 6.4** Im Massenspektrum wurden vier intensive Peaks mit  $m/z = 591, 783, 879$  und  $1174$  beobachtet. **Geben** Sie die Identität dieser Ionen an. **Verwenden** Sie ganzzahlige Atommassen und **gehen** Sie davon aus, dass keine Fragmentierung stattgefunden hat. Als Beispiel wird das Ion mit  $m/z = 591$  angegeben. 12.0 pt

## Theory

Cycloparaphenylene (CPP) ist ein weiteres zyklisches, stark gespanntes Molekül, das als Kohlenstoff-Nanohoop bezeichnet wird. Die Synthese des kleinsten bekannten Vertreters, [5]CPP, ist unten dargestellt.  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  ist ein 2-Elektronen Oxidationsmittel.



(equiv. = Äquivalent, excess = Überschuss)

**6.5 Zeichnen** Sie die Strukturen von F-L.

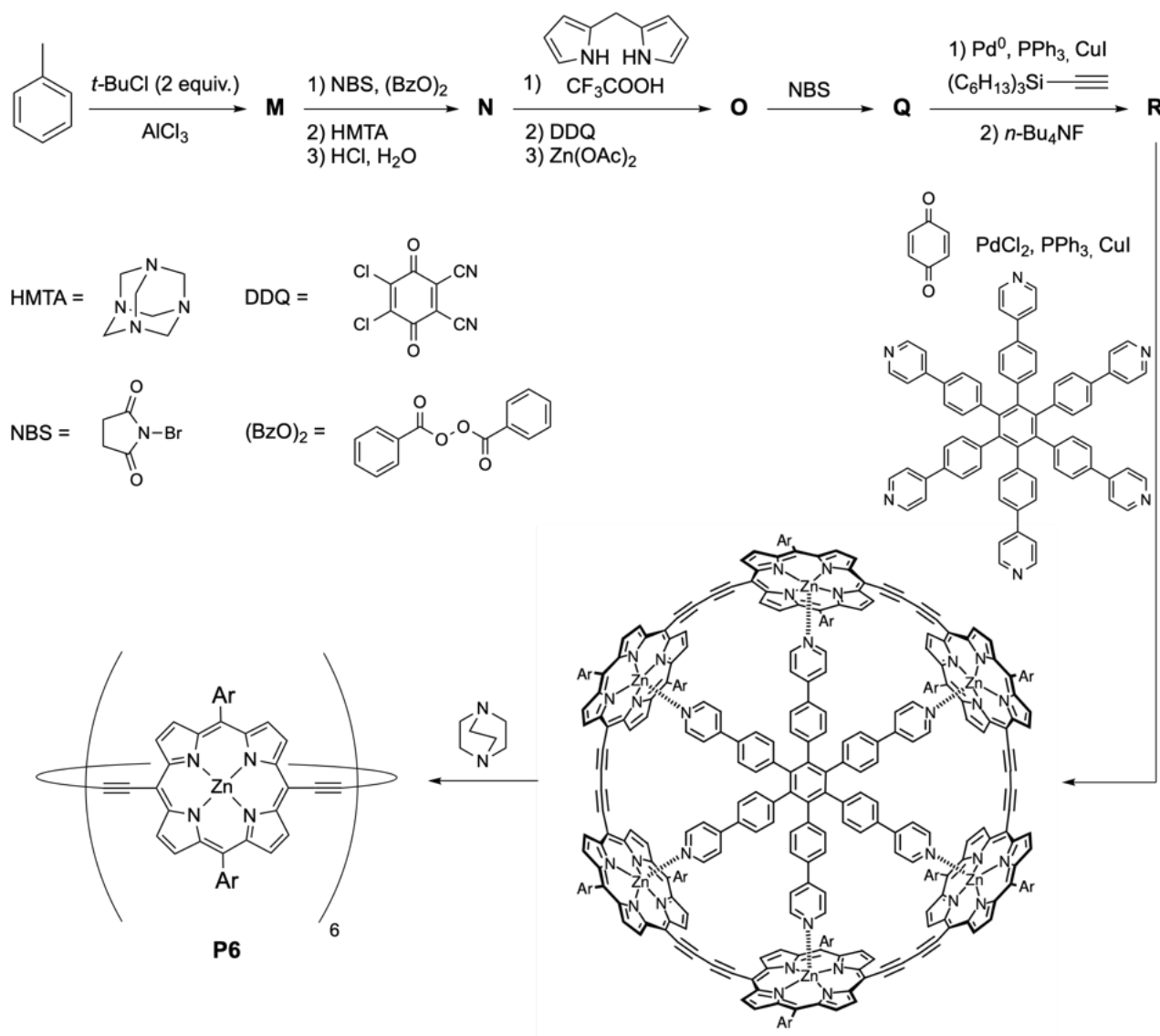
24.0 pt

# Theory

# Q6-4

Deutsch (AUT) (Austria)

Mithilfe der Template-Synthese wurden Nanobänder der nächsten Generation aus Porphyrinringen und Dreifachbindungen hergestellt. *Hinweis: M* ist das thermodynamische Produkt und besitzt vier Arten von Protonen.

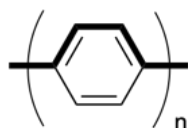


(equiv. = Äquivalent)

**6.6**      Zeichnen Sie die Strukturen von **M-R**.

20.0 pt

Wenn aromatische Ringe zu einem Makrozyklus verbunden werden, kann durch Oxidation oder Reduktion eine "globale Aromatizität" entstehen, bei der  $\pi$ -Elektronen über den gesamten Makrozyklus delokalisiert sind, wobei an dieser Delokalisierung nur das  $\pi$ -System beteiligt ist, das durchgehend um den Ring konjugiert ist. So können beispielsweise [n]CPPs durch Aufnahme oder Abgabe von Elektronen global aromatisch werden. Die Anzahl der  $\pi$ -Elektronen wird nur entlang des unten fettgedruckten Pfades gezählt.



Wenn **P6** oxidiert wird, kann es sowohl globale Aromatizität als auch globale Anti-Aromatizität aufweisen.

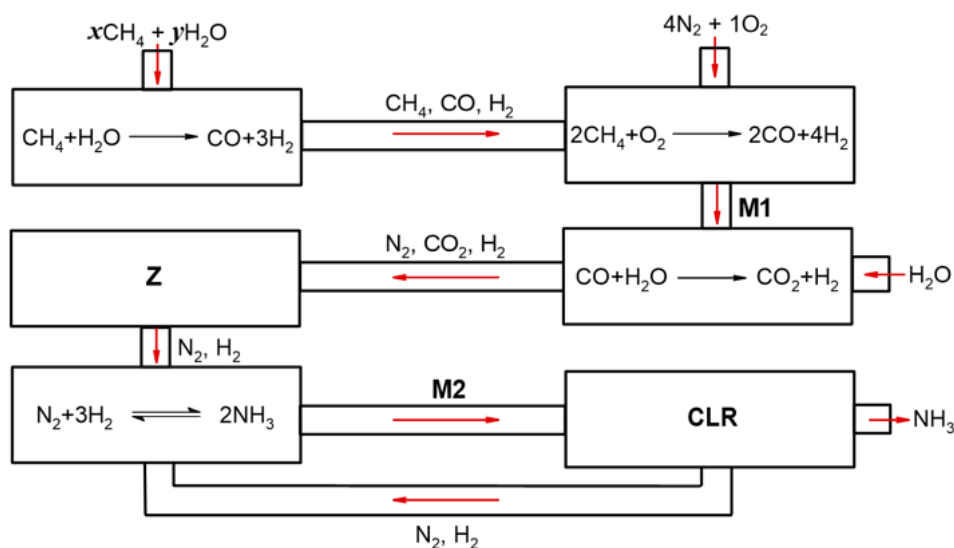
- |            |                                                                                                                                                                                                                                                                                 |        |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| <b>6.7</b> | <b>Bestimmen</b> Sie anhand der Hückel-Regel die minimale Anzahl an Elektronen, $n(e)$ , die aus <b>P6</b> entfernt werden muss, um eine globale Aromatizität zu erreichen. <b>Geben</b> Sie die Gesamtzahl der $\pi$ -Elektronen, $n(t)$ , im globalen aromatischen System an. | 4.0 pt |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|



## Stickstoffixierung

| 7%  |     |     |     |     |     |     |          |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------|
| 7.1 | 7.2 | 7.3 | 7.4 | 7.5 | 7.6 | 7.7 | $\Sigma$ |
| 3   | 8   | 15  | 3   | 6   | 6   | 13  | 54       |

Das Haber-Bosch-Verfahren ist das wichtigste industrielle Verfahren zur Ammoniakherstellung. Hier ein vereinfachtes Schema einer Ammoniaksyntheseanlage:



**Abb. 1:** M1 - Mischung 1, M2 - Mischung 2, Z - CO<sub>2</sub>-Wäscher, CLR - Kühler

Gehen Sie bei den folgenden Berechnungen davon aus, dass alle Reaktionen in **Abb. 1**, mit Ausnahme der NH<sub>3</sub>-Bildung quantitativ ablaufen.

- 7.1** **Kreuzen** Sie an, welche Gase in **M1** und **M2** enthalten sind. **Kreuzen** Sie die richtige Beziehung zwischen  $x$  und  $y$  an. 3.0 pt

In Usbekistans *Novaiazot*-Werk wurde ein Ammoniak-Produktionskomplex mit einer jährlichen Kapazität von 660 000 Tonnen in Betrieb genommen, der mit 97,0% Gesamtausbeute arbeitet.

- 7.2** **Berechnen** Sie die Masse von CH<sub>4</sub> (Tonnen), die jährlich zur Herstellung der 660 000 Tonnen Ammoniak benötigt wird, wenn die *Navoiazot*-Anlage gemäß **Abb. 1** betrieben wird. 8.0 pt

Betrachten wir ein Modell eines realen Reaktionssystems mit Rückführung der Ausgangsstoffe. Ein offenes System arbeitet zyklisch. Jeder Zyklus besteht aus vier Schritten:

1. Nach jedem Zyklus wird ein stöchiometrisches Gemisch  $N_2:H_2 = 1 : 3$  mit einer Gesamtmenge von  $n_0$  mol in den Reaktor eingespeist.
2. Die Reaktion verläuft mit einer konstanten Ausbeute von  $\eta = 0,150$ .
3. Der Ammoniak wird durch Verflüssigung abgetrennt.
4. Nicht umgesetzte Gase werden in den Reaktor zurückgeführt.

Der Zyklus wird so lange wiederholt, bis die gewünschte Gesamtausbeute erreicht ist.

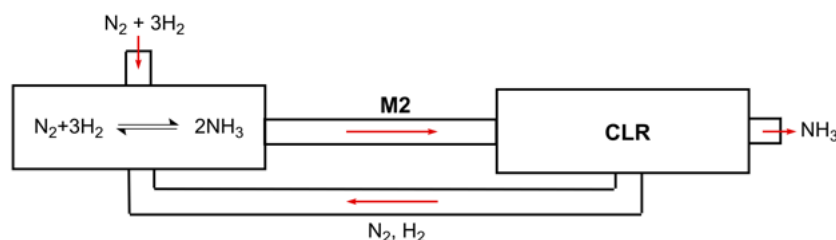
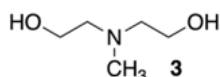


Abb. 2: M2 – Mischung 2, CLR – kühler.

- 7.3** a) **Berechnen** Sie die Stickstoffmenge, die nach dem 58. Zyklus (vor der Zugabe der 59. Mischung) im System vorhanden ist, wenn  $n_0 = 4$  mol. **Ergebnis** mit 4 Nachkommastellen. *Hinweis: Sie brauchen eine Formel für die Summe der Glieder einer geometrischen Reihe.* 15.0 pt
- b) **Berechnen** Sie die Anzahl der Zyklen, die erforderlich ist, um die Gesamtausbeute von 15,0 % auf 97,0 % zu erhöhen.

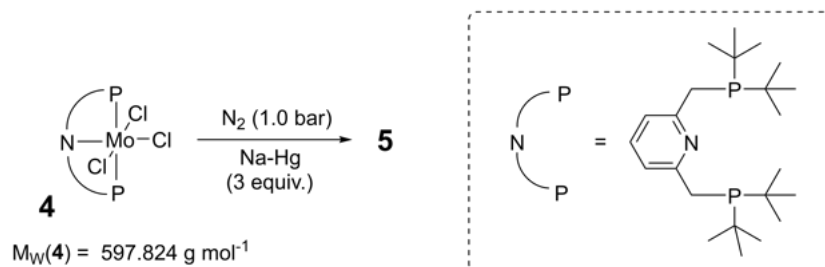
Eine wässrige Lösung von **3** wird zum Entfernen von  $CO_2$  aus dem Gemisch verwendet.



- 7.4** **Schreiben** Sie die Gleichung für diese Reaktion.

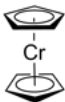
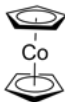
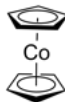
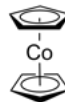
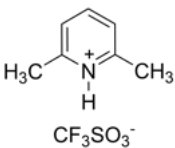
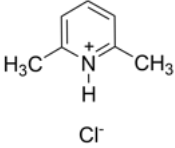
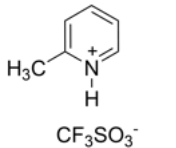
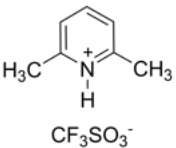
3.0 pt

Komplex **5** wird durch die Fixierung von molekularem Stickstoff gemäß nachstehendem Schema gewonnen.

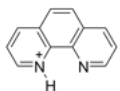
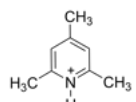
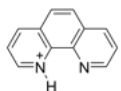


- 7.5** **Zeichnen Sie** die Struktur von **5** unter Verwendung der gezeigten Kurzform für den Liganden. Beachten Sie, dass 1,00 g von **4** bei 273,15 K und 1,0 bar stöchiometrisch mit  $94,97\text{cm}^3$  von  $\text{N}_2$  reagieren. 6.0 pt

Der Einfluss verschiedener Reduktionsmittel und Additive auf die Ausbeute von  $\text{NH}_3$  wurde untersucht. Verschiedene Kombinationen von Red und Ad, ihre jeweiligen  $E^\circ$ - und  $pK_a$ -Werte, sowie die jeweils resultierende  $\text{NH}_3$ -Ausbeute sind im Folgenden aufgeführt.

| #                          | 1                                                                                   | 2                                                                                   | 3                                                                                    | 4                                                                                     |
|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Red                        |    |    |     |    |
| $E^\circ$ (V)              | -0.88                                                                               | -1.15                                                                               | -1.15                                                                                | -1.15                                                                                 |
| Ad                         |  |  |  |  |
| $pK_a$                     | 14.4                                                                                | 14.4                                                                                | 13.9                                                                                 | 14.4                                                                                  |
| $\text{NH}_3$ yield (mole) | 0                                                                                   | 0.7                                                                                 | 9.1                                                                                  | 11.8                                                                                  |

**7.6 Ordnen** Sie die folgenden **Red/Ad** Kombinationen **A-D** nach absteigender Am- 6.0 pt  
 moniakausbeute.

| #             | A                                                                                                               | B                                                                                                               | C                                                                                                               | D                                                                                                                 |  |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| <b>Red</b>    |                                |                                |                                |                                |  |
| $E^\circ$ (V) | -0.09                                                                                                           | -1.10                                                                                                           | -1.10                                                                                                           | -1.10                                                                                                             |  |
| <b>Ad</b>     | <br>$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ | <br>$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ | <br>$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ | <br>$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ |  |
| $pK_a$        | 13.7                                                                                                            | 15.0                                                                                                            | 13.7                                                                                                            | 10.6                                                                                                              |  |

Stickstofffixierung kann auch über binäre Nitride (Verbindungen, die  $\text{N}^{3-}$  enthalten) erfolgen. Solche Nitride **7**, **8**, **9** werden aus reinen Elementen gewonnen. Werden sie zusammen mit  $\text{SiO}_2$  erhitzt, bilden sich als einziges Produkt rote Kristalle der stabilen Verbindung **10**. Die Formel von **10** lautet mit kleinsten Koeffizienten:  $\text{Q}_\alpha\text{R}_\beta\text{S}_2\text{T}[\text{Si}_{12}\text{N}_{24}]$ . Ferner:

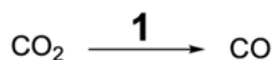
- Die Massenanteile von Stickstoff betragen  $w(\text{N})_7 = 9,16\%$ ,  $w(\text{N})_8 = 18,90\%$  und  $w(\text{N})_9 = 39,94\%$
- Q** und **R** sind Metallkationen in ihrer höchsten Oxidationsstufe.
- S** ist ein einatomiges Anion.
- T** ist ein Anion mit tetraedrischer Konfiguration.
- Für die quantitative Bildung von **10** ist das Massenverhältnis **7:8:9:SiO<sub>2</sub>** = 5,09 : 2,96 : 3,27 : 1,00.

**7.7 Bestimmen** Sie die empirischen Formeln von **7** bis **10**. **Geben** Sie die Zusam- 13.0 pt  
 mensetzung der Anionen **S** und **T** an.

## Recycling von Kohlenstoffdioxid

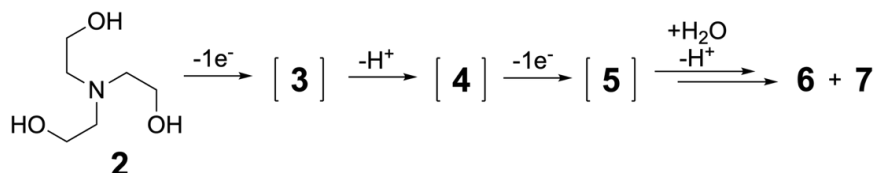
| 7%  |     |     |     |     |     |     |     |     |      |    |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|----|
| 8.1 | 8.2 | 8.3 | 8.4 | 8.5 | 8.6 | 8.7 | 8.8 | 8.9 | 8.10 | Σ  |
| 2   | 16  | 2   | 29  | 5   | 10  | 2   | 4   | 12  | 2    | 84 |

Die Entfernung von  $\text{CO}_2$  aus der Atmosphäre ist für die Bekämpfung des Klimawandels entscheidend. Eine vielversprechende Lösung ist die photokatalytische Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu CO unter Verwendung des molekularen Katalysators **1**.



**8.1 Schreiben** Sie die Halbgleichung für die Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu CO in saurem Milieu. 2.0 pt

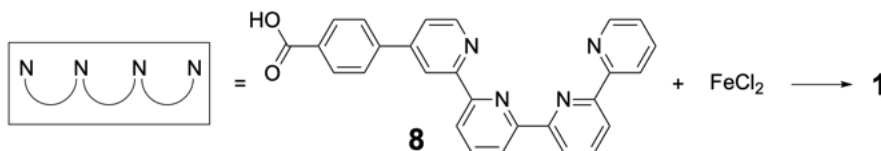
Die konjugierte Oxidationsreaktion findet mit dem Opferreduktionsmittel **2** in wässriger Lösung nach folgendem Mechanismus statt:



Spezies **3**, **4** und **5** sind kurzlebige ionische und/oder radikalische Zwischenprodukte. **7** liefert beim  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ -Test einen Silberspiegel.

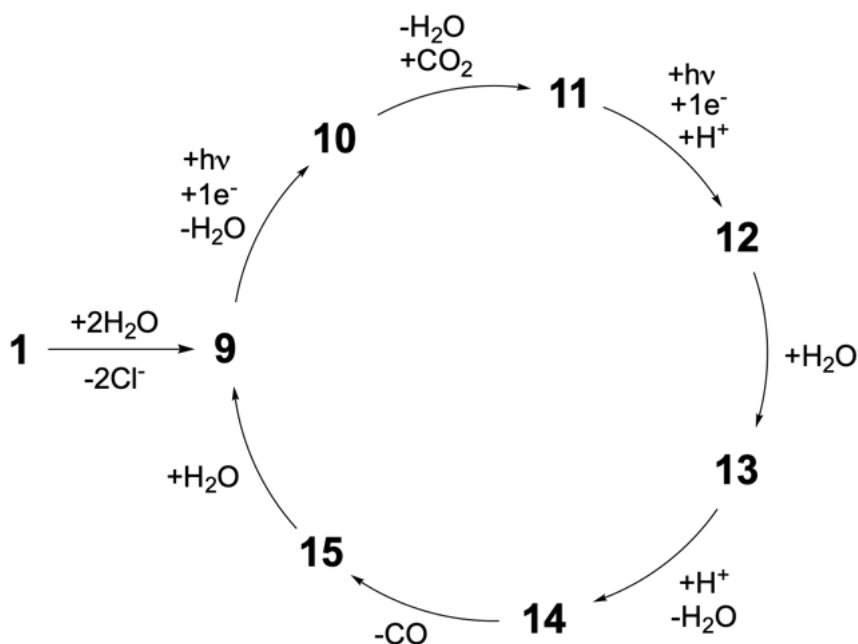
**8.2 Zeichnen** Sie die Strukturen von **3–7**. 16.0 pt

Katalysator **1** lässt sich in folgender Reaktion synthetisieren.



**8.3 Kreuzen** Sie die korrekte Geometrie der Struktur von **1** an. 2.0 pt

Wird **1** auf ein Trägermaterial aus kristallinem Kohlenstoffnitrid ( $\text{C}_3\text{N}_4$ ) aufgebracht, kann es  $\text{CO}_2$  gemäß dieser Reaktionsfolge reduzieren:



- 8.4** **Zeichnen** Sie die Strukturen von **9–15**. Verwenden Sie dabei die oben gegebene Kurzform für den Liganden **8**. **Geben** Sie für **9–15** an: *OS*: Oxidationsstufe, *CN*: Koordinationszahl, *VE*: Anzahl der Valenzelektronen jeweils von Fe; *Z* Gesamtladung der jeweiligen Komplexstruktur. Hinweis: Einige Infos am Antwortbogen! 29.0 pt

- 8.5** **Berechnen** Sie die Anzahl der katalytischen Moleküle pro  $\text{nm}^2$ ,  $N_{\text{cat}}$ , von mit **1** beladenem  $\text{C}_3\text{N}_4$ , wenn der Massenanteil des Katalysators,  $\omega_{\text{cat}} = 3,8\%$  und die spezifische Oberfläche von  $\text{C}_3\text{N}_4$   $17,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  beträgt.  $M_{\text{cat}} = 557,21 \text{ g mol}^{-1}$ . 5.0 pt

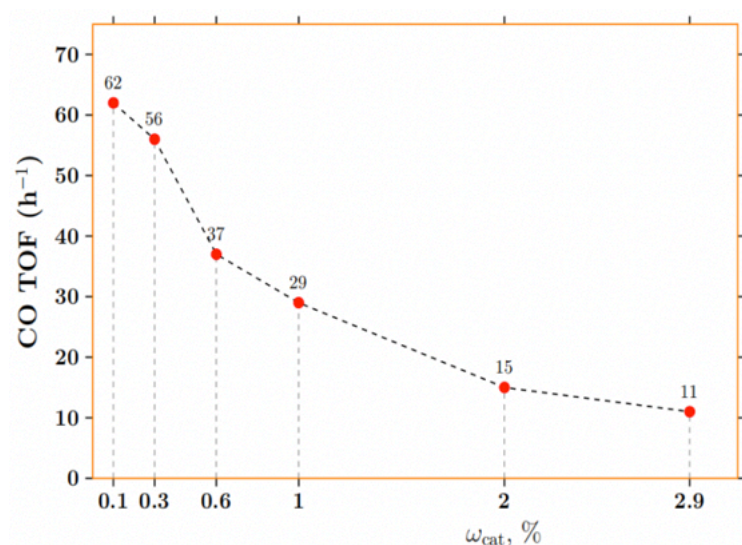
Die Turnover-Frequenz (TOF) eines Katalysators ist die Anzahl der pro Stunde pro aktivem Katalysatormolekül gebildeten Produktmoleküle. Unter LED-Bestrahlung ( $\lambda = 390 \text{ nm}$ ) mit einer Leistung von  $50 \text{ mW}$  war  $\text{TOF} = 8 \text{ h}^{-1}$  für  $10 \text{ mg}$   $\text{C}_3\text{N}_4$  beladen mit **1** bei  $\omega_{\text{cat}} = 3,8\%$ .

Formel zur Berechnung der Quantenausbeute:

$$\varphi = \frac{\text{Anzahl der reagierten Elektronen}}{\text{Anzahl der einfallenden Photonen}} \cdot 100\%$$

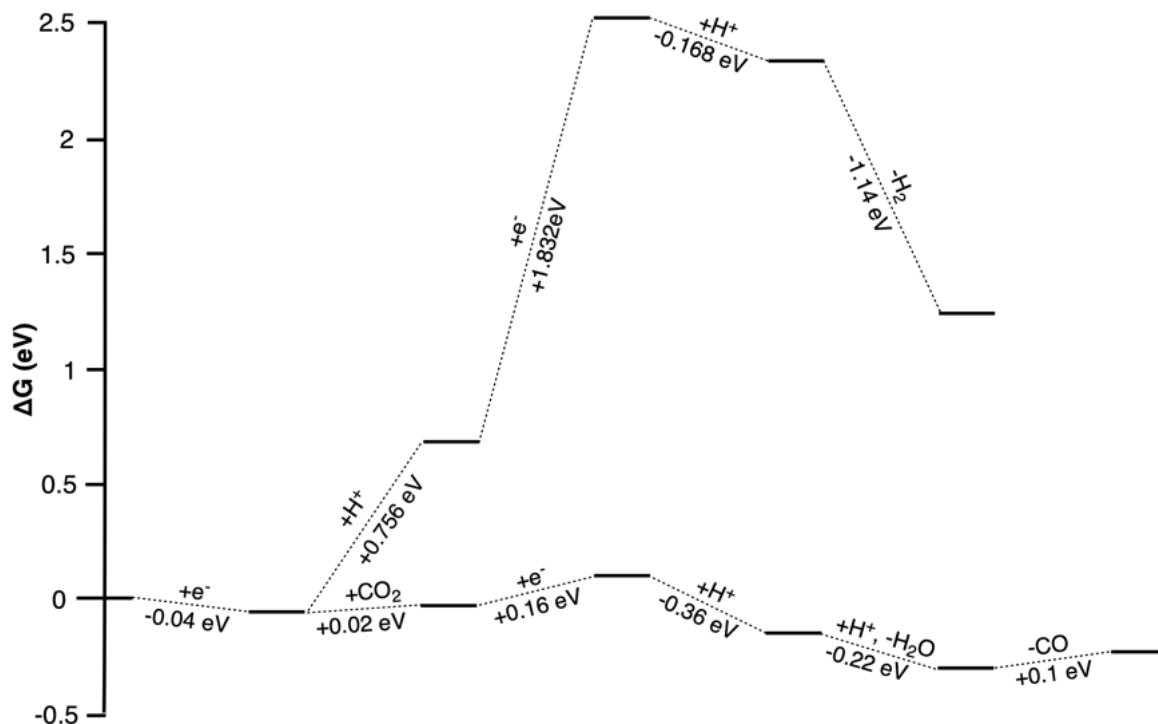
- 8.6** **Berechnen** Sie die Quantenausbeute  $\varphi(\%)$  für die  $\text{CO}$ -Bildung. 10.0 pt

Das folgende Diagramm zeigt die Änderung der TOF von CO als Funktion von  $\omega_{cat}$ .



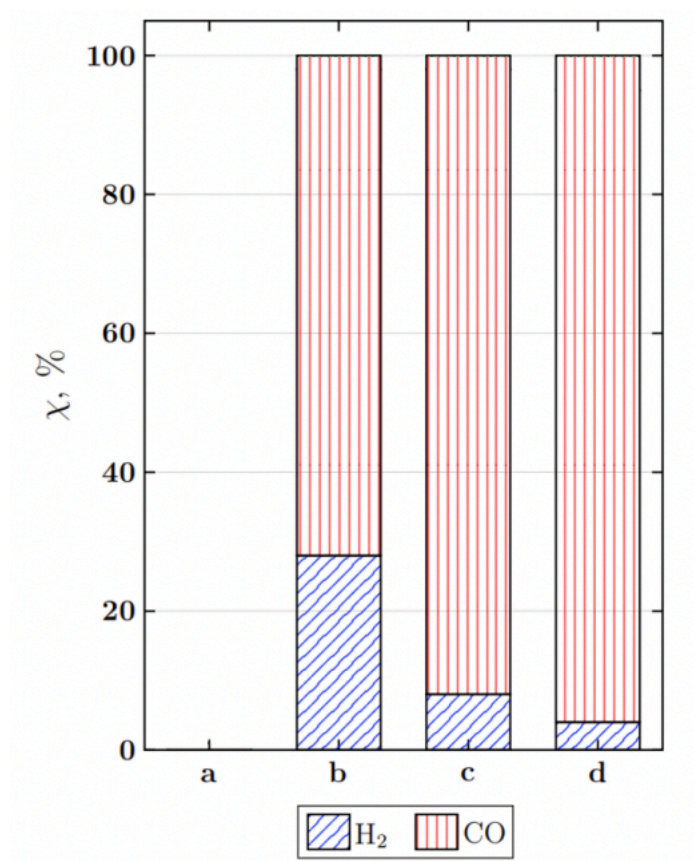
- 8.7** Wie **verändert** sich die Gesamtbildungsrate von CO pro Gramm  $\text{C}_3\text{N}_4$ , das mit **1** belegt ist, bei steigendem  $\omega_{cat}$  im Bereich  $0.1 \leq \omega_{cat} \leq 2.9$ ? **Kreuzen** Sie das richtige Kästchen an. 2.0 pt
- a) steigt  
 b) nimmt ab  
 c) bleibt unverändert

Die Reduktion von  $\text{CO}_2$  kann mit der Reduktion zusätzlicher Protonen einhergehen. Die Änderungen der Gibbs-Energie während beider Reaktionen sind im Diagramm dargestellt.



Das System wurde mit verschiedenen LEDs bestrahlt. Das folgende Diagramm zeigt die Stoffmengenanteile  $x$  von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$ , die bei der Reduktion von  $\text{CO}_2$  unter vier verschiedenen Bedingungen entstanden sind: ohne Bestrahlung (N), bei Bestrahlung mit rotem (R), grünem (G) und blauem (B) Licht.



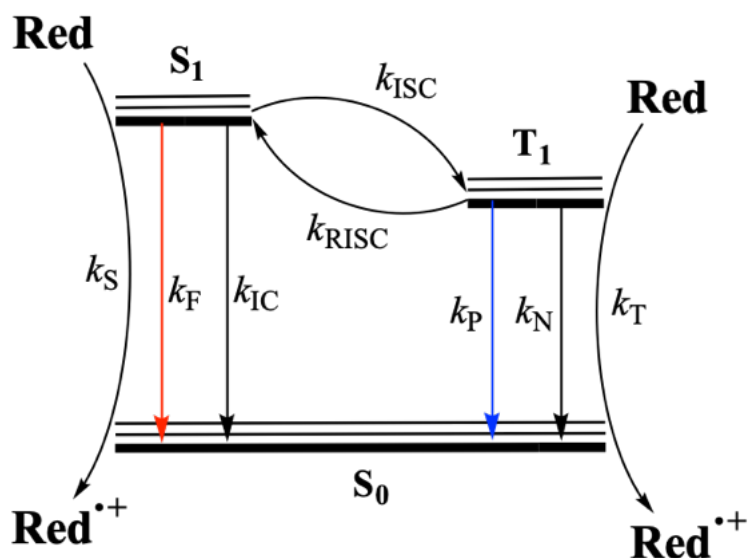


**8.8 Kreuzen** Sie an, welche der vier genannten Bedingungen jeweils den Buchstaben **a**, **b**, **c** und **d** im Diagramm entspricht. 4.0 pt

Photosensibilisatoren (PS) bieten bei der  $\text{CO}_2$ -Reduktion einige Vorteile gegenüber  $\text{C}_3\text{N}_4$ . So können Mn(I)-haltige Komplexe in Kombination mit PS Quantenausbeuten von ~23 % erreichen. In so einem System werden die angeregten *Singulett-* ( $\text{S}_1$ ) und *Triplet-* ( $\text{T}_1$ ) Zustände des PS durch ein Reduktionsmittel (Red) reaktiv gequencht. Dabei entsteht  $\text{PS}^{\bullet-}$ , welches dann über den Mn(I)-Komplex die Elektronen an  $\text{CO}_2$  abgibt.



Das folgende Jablonski-Diagramm zeigt die im PS ablaufenden Prozesse:



$\tau_0(\text{S}_1) = 2.9 \text{ ns}$  und  $\tau_0(\text{T}_1) = 84 \text{ } \mu\text{s}$ , wobei  $\tau_0$  die Emissionslebensdauer ohne Quencher ist.

**8.9 Berechnen** Sie den Quenching-Prozentsatz,  $\eta_q$ , (in %) für die Zustände  $\text{S}_1$  und  $\text{T}_1$ , wenn  $[\text{Red}] = 0,1 \text{ M}$  ist.  $k_F$  und  $k_{ISC}$  sind vernachlässigbar klein. 12.0 pt

**8.10** Wie **ändern** sich die Emissionslebensdauern der Zustände  $\text{S}_1$  und  $\text{T}_1$ , wenn  $[\text{Red}]$  zunimmt? **Kreuzen** Sie das richtige Kästchen an. 2.0 pt

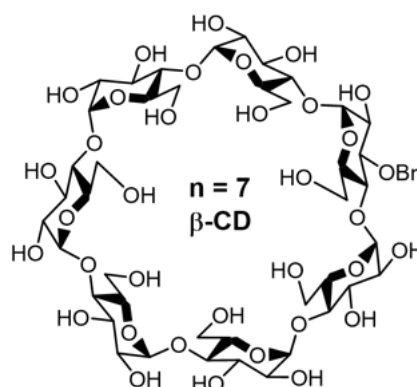
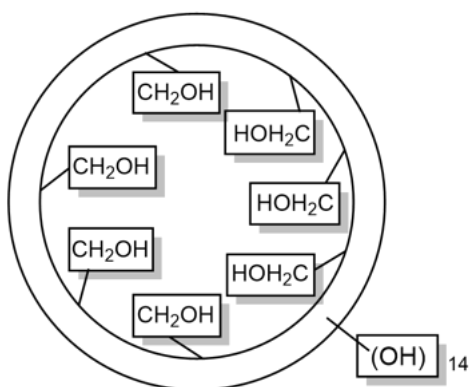
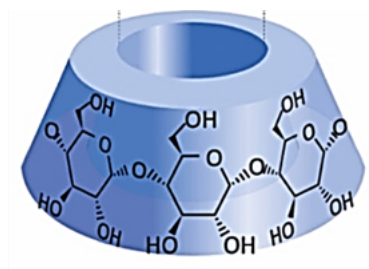
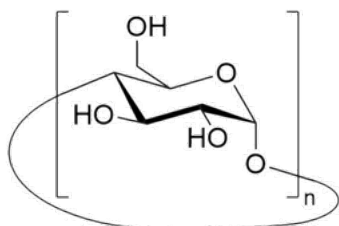
a) nehmen zu  
b) nehmen ab  
c) bleiben unverändert

## Cyclodextrin-Chemie

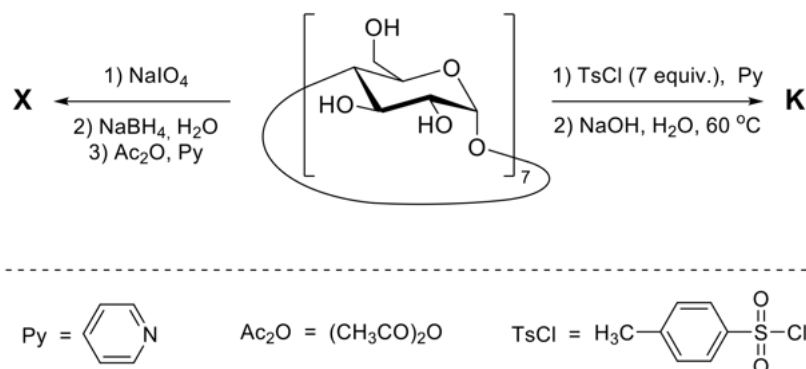
| 7%  |     |     |     |     |     |     |     |     |          |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------|
| 9.1 | 9.2 | 9.3 | 9.4 | 9.5 | 9.6 | 9.7 | 9.8 | 9.9 | $\Sigma$ |
| 2   | 6   | 8   | 3   | 2   | 4   | 6   | 18  | 4   | 53       |

Cyclodextrine (CD) sind eine Klasse cyclischer Oligosaccharide, die aus Glucose-Bausteinen bestehen, die über  $\alpha$ -1,4-glycosidische Bindungen verknüpft sind. Die drei häufigsten Cyclodextrine ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Cyclodextrin) bestehen jeweils aus 6, 7 bzw. 8  $\alpha$ -D-Glucopyranose-Einheiten.

**9.1** Berechnen Sie die molare Masse von  $\beta$ -CD. Verwenden Sie dabei  $M(\text{Glucose}) = 180.16 \text{ g mol}^{-1}$ . 2.0 pt



CDs vereinen makrozyklische Eigenschaften mit der Reaktivität von Glucose, wie in der Synthese von **X** deutlich wird. In CDs weisen primäre und sekundäre Hydroxygruppen eine unterschiedliche Reaktivität auf. Stoddart *et al.* haben **K** synthetisiert, in der nur eine "freie" Hydroxygruppe pro Glucopyranose-Einheit vorliegt.

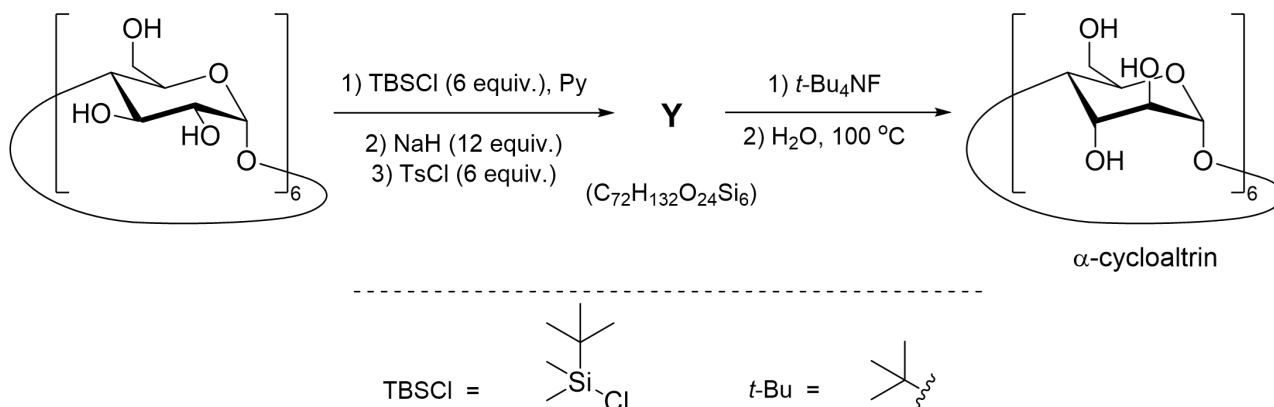


equiv. = Äquivalent

**9.2** **Zeichnen** Sie die Struktur von **K**. **Kreuzen** Sie dazu die stabilere Sesselkonformation an und vervollständigen Sie die zugehörige CD-Vorlage. **Achten** Sie auf die korrekte Stereochemie. 6.0 pt

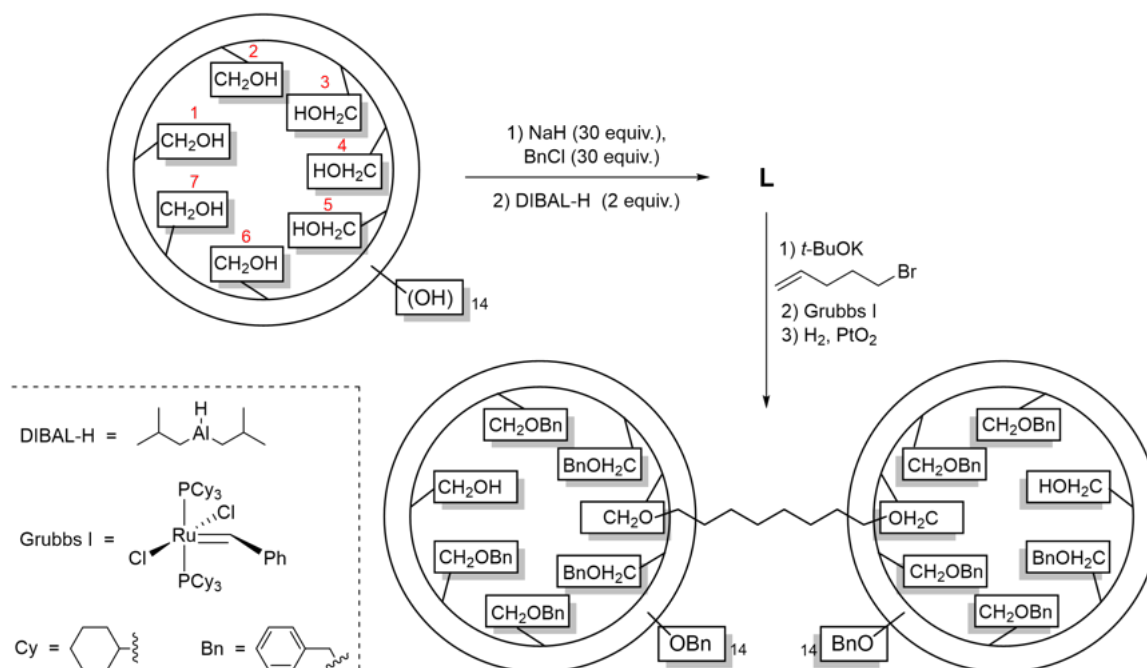
**9.3** **Bestimmen** Sie die Ringgröße,  $r_s$ , des Makrozyklus in **X**. **Geben** Sie zudem die Anzahl der Stereozentren,  $s_c$ , in **X** an. 8.0 pt

$\alpha$ -Cycloaltrin, ein synthetisches Analogon von  $\alpha$ -CD, kann wie folgt synthetisiert werden:



**9.4** **Zeichnen** Sie die Struktur von **Y**, indem Sie die CD-Vorlage vervollständigen. **Achten** Sie auf die korrekte Stereochemie. 3.0 pt

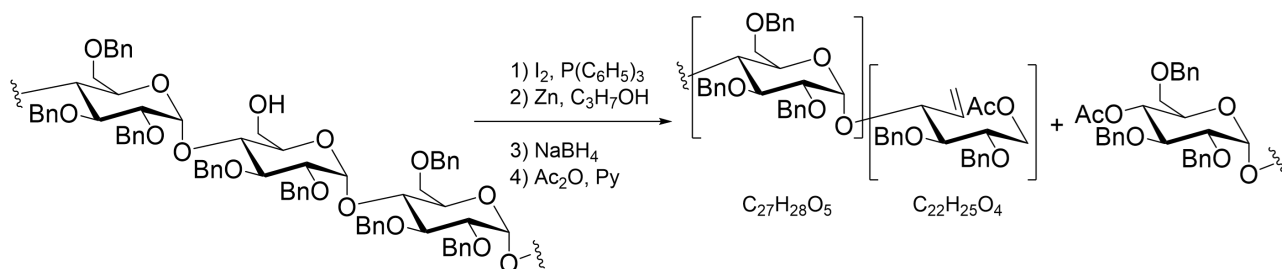
Im Jahr 2000 haben Sinay *et al.* gezeigt, dass eine protische Gruppe (NH oder OH) an Position 1 die **nächste** reduktive Debenzylierung einer primären OH-Gruppe zu Position 4 im Makrozyklus dirigiert (bzw. zu Position 3, wenn Position 4 nicht reagieren kann). Dies ermöglichte die folgende Synthese eines Dimers von  $\beta$ -CD, bei der eine Mischung verschiedener Konstitutionsisomere gebildet wird.



**9.5** Zeichnen Sie die Struktur von **L**, indem Sie die  $\beta$ -CD-Vorlage vervollständigen (in alle Kästchen Formeln inkl. Abk. schreiben). 2.0 pt

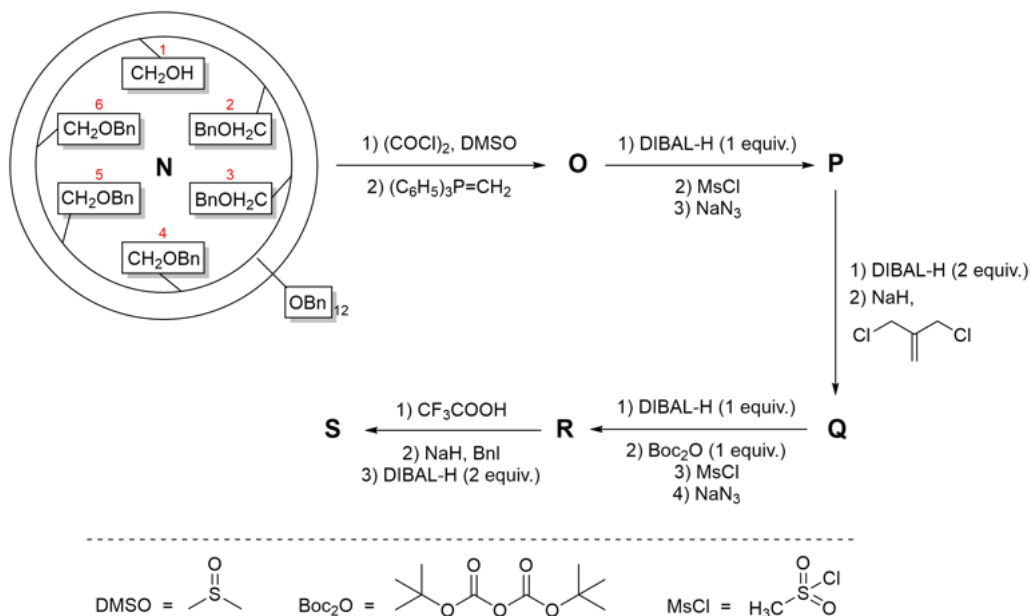
**9.6** Bestimmen Sie die Anzahl verschiedener Isomere des  $\beta$ -CD-Dimers, die bei der Synthese von Sinay *et al.* gebildet werden. 4.0 pt

Um die Positionen der debenzylierten Gruppen zu bestätigen, kann **L** entsprechend der "Hexo-5-ene-Zersetzung" (nachfolgend gezeigt) umgesetzt werden. Die dabei erhaltenen Produkte wurden mittels Massenspektrometrie untersucht.



**9.7 Berechnen** Sie die  $m/z$ -Werte der zwei  $[M + Na]^+$ -Peaks, die für die beiden Zersetzungsprodukte von **L** beobachtet werden (ganzzahlige Atommassen verwenden). 6.0 pt

Später haben Sollogoub *et al.* die Fähigkeit von Alken-Gruppen, die Position der nächsten Debenzylierung zur "ortho"-Glucopyranose-Einheit zu dirigieren, für die Synthese von **S**, einem α-CD mit sechs verschiedenen Substituenten, genutzt:



- |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |         |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 9.8 | <p><b>Zeichnen</b> Sie die Strukturen von <b>O-S</b>, indem Sie die <math>\alpha</math>-CD-Vorlagen vervollständigen. Alle Kästchen mit Formeln inkl. Abk. <b>befüllen</b>, außerhalb der Kästchen zeichnen wenn notwendig.</p> <p><b>Nehmen</b> Sie an, dass der 1,2-dirigierende Effekt <b>im Uhrzeigersinn</b> und der 1,3-dirigierende Effekt <b>entgegen dem Uhrzeigersinn</b> wirkt. Protische Gruppen besitzen einen stärker dirigierenden Effekt als Alken-Gruppen.</p> | 18.0 pt |
| 9.9 | <p><b>Bestimmen</b> Sie die Anzahl aller möglichen Anordnungen der Substituenten in einem <math>\alpha</math>-CD mit sechs verschiedenen Substituenten. <b>Nehmen</b> Sie an, dass nur die <math>\text{CH}_2\text{OH}</math>-Gruppen modifiziert wurden.</p>                                                                                                                                                                                                                    | 4.0 pt  |