

Allgemeine Informationen

Anweisungen

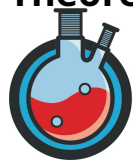
- Du hast drei Stunden Zeit, um die Aufgaben zu lösen.
- Schreibe alle Berechnungen und alles andere leserlich.
- Falls du Annahmen machst, gib diese ausdrücklich an.
- Lege deine Blätter am Ende der Prüfung in den dafür vorgesehenen Umschlag. Klebe den Umschlag nicht zu.
- Beende deine Arbeit sofort wenn das **STOPP**-Signal gegeben wird.
- Verlasse deinen Sitzplatz nur wenn du die ausdrückliche Erlaubnis dazu erhalten hast.
- Nur lesbare Antworten, die **auf die Lösungsblätter** geschrieben wurden, können bewertet werden. Falls du mehr Platz benötigst, kannst du auf der Rückseite weiterschreiben. Gib im zugehörigen Antwortfeld an, dass du das getan hast.
- Diese Prüfung besteht aus **9** Aufgaben.

Viel Erfolg!

Bonne chance!

Buona fortuna!

Good luck!



Physikalische Konstanten und Formeln

Konstanten

Planck'sche Konstante	$h = 6.626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Boltzmann Konstante	$k_B = 1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Lichtgeschwindigkeit	$c = 2.997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Elementarladung	$e = 1.602\,176\,634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Avogadro Konstante	$N_A = 6.022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universelle Gaskonstante	$R = 8.314\,462 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Atomare Masseneinheit	$u = 1.660\,539\,066\,60 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Protonenmasse	$m_{p^+} = 1.672\,621\,923\,69 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Neutronenmasse	$m_{n^0} = 1.674\,927\,498\,04 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Elektronenmasse	$m_{e^-} = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Faraday Konstante	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Standard Druck	$p_0 = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$
Elektronenvolt	$1 \text{ eV} = 1.602\,176\,634 \times 10^{-19} \text{ J}$
Absoluter Nullpunkt	$0 \text{ K} = -273.15 \text{ }^\circ\text{C}$
Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Pi (π)	$\pi \approx 3.141592$
Euler'sche Zahl	$e \approx 2.718281$

Theoretical Final Exam 2025



**CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH**
CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

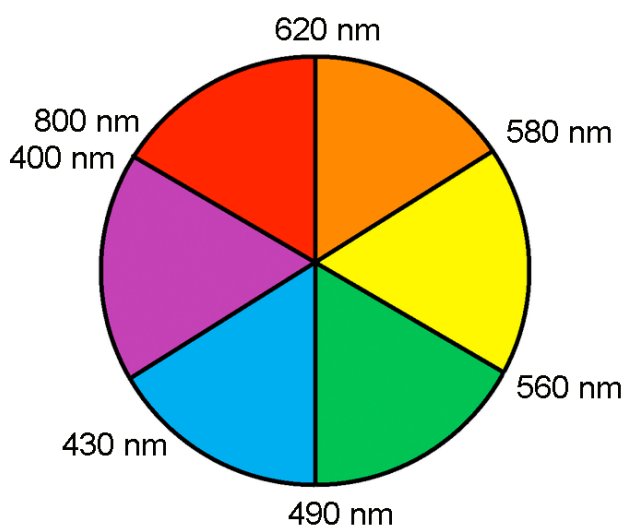
G0-3

German (German Version)

Formeln und Gleichungen

Ideales Gasgesetz	$pV = nRT = Nk_B T$
Gibbs freie Enthalpie	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
Beziehung zwischen ΔG und K	$\Delta G = -RT \ln(K)$
Reaktionsquotient Q für die Reaktion $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Beziehung zwischen ΔG und ΔE_{cell}	$\Delta_r G^\circ = -nF \Delta E_{\text{cell}}^\circ$
Nicht-Standard ΔG	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q)$
Nernst-Gleichung	$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln(Q)$
Elektrischer Strom	$I = \frac{q}{t}$
Arrhenius-Gleichung	$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$
Lambert-Beer Gesetz	$A = \epsilon Lc = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$
Puffer-Gleichung	$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$
Energie eines Photons	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Halbwertszeit einer Reaktion 1. Ordnung	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k}$
Aktivität einer radioaktiven Probe	$A = kN$
Oberfläche einer Kugel	$A = 4\pi R^2$
Volumen einer Kugel	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$

Für Berechnungen von Gleichgewichtskonstanten und Konzentrationen beziehe dich auf die Standard-Konzentration $1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \text{ mol L}^{-1}$. Falls nicht ausdrücklich in der Aufgabe erwähnt, nimm an, dass alle Gase in dieser Prüfung sich ideal verhalten.



Theoretical Final Exam 2025



CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH
CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

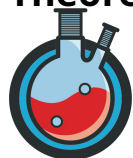
G0-4
German (German Version)

Periodic Table of Elements

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01															9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31															17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [212]
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-103	104 Rf [267]	105 Db [268]	106 Sg [269]	107 Bh [270]	108 Hs [270]	109 Mt [278]	110 Ds [281]	111 Rg [282]	112 Cn [285]	113 Nh [286]	114 Fl [289]	115 Mc [290]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 140.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac [227]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [266]

Theoretical Final Exam 2025



**CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH**
CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

G0-5

German (German Version)

Bewertungsbogen

NICHT VON DER/VOM TEILNEHMENDEN AUSZUFÜLLEN

Name der/des Teilnehmenden: _____

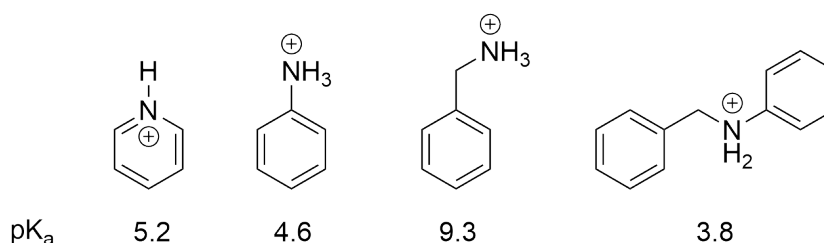
Aufgabe	Titel	Maximale Punktzahl	Erreichte Punktzahl	Teilaufgaben
Q1	Über die Aufreinigung von Aminen	17.5 pkt		6
Q2	Perovskit Solarzellen	16.5 pkt		8
Q3	Einfache Komplexe und Metallocene	15.0 pkt		9
Q4	Datierung von fossilisierten Knochen durch die Kinetik von Aminosäure-Racemisierung	20.0 pkt		9
Q5	Kasten für Elektronen	21.0 pkt		10
Q6	Thermische Schrumpfung von Gummi	16.0 pkt		9
Q7	Carbokationisches Zwischenprodukt	20.5 pkt		10
Q8	Kannst du mich sehen?	19.5 pkt		14
Q9	Landiolol - ein kardioselektiver Beta-Blocker	16.0 pkt		12
Total		163.5 pkt		87



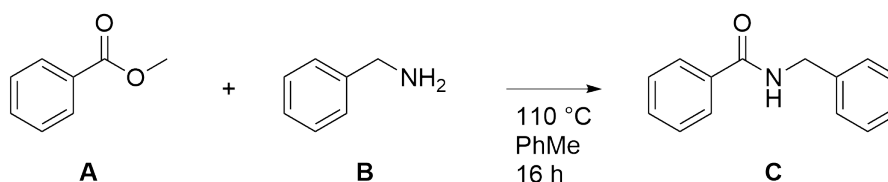
Über die Aufreinigung von Aminen

17.5 pts

Amine sind in der Chemie allgegenwärtig. Dementsprechend wurde zu dieser Stoffklasse enorm viel geforscht. Sie sind jedoch auch dafür bekannt, dass sie ziemlich schwierig aufzureinigen sind. Sie können sich als Säuren und Basen verschiedener Stärken verhalten. Dies birgt viele Möglichkeiten, aber auch Herausforderungen, für synthetische Chemiker*innen, die sich ausnahmslos nach nur wenigen Experimenten eine starke Meinung bilden und diese auch lautstark kundtun.



Hier sind die pK_a -Werte einiger Amine. Für diese Aufgabe können die Einflüsse der Substituenten am Ring auf den pK_a vernachlässigt werden.



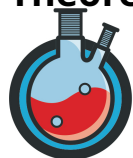
Betrachte die oben gezeigte Reaktion, für die 1 mol von **A** und 4 mol von **B** gemischt werden, um **C** zu erhalten. Nachdem die Reaktion fertig zu sein schien, wurde die warme organische Phase *drei mal* mit jeweils 1 L einer 1 mol L⁻¹ HCl Lösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden dann vereinigt.

1.1 **Berechne** den pH der vereinigten wässrigen Phasen.

3.0 pt

Du kannst das Folgende annehmen: Das Produkt **C** geht nicht in die wässrige Phase über, alles unreaktierte **B** jedoch schon. Die Ausbeute der Reaktion sei 100%.

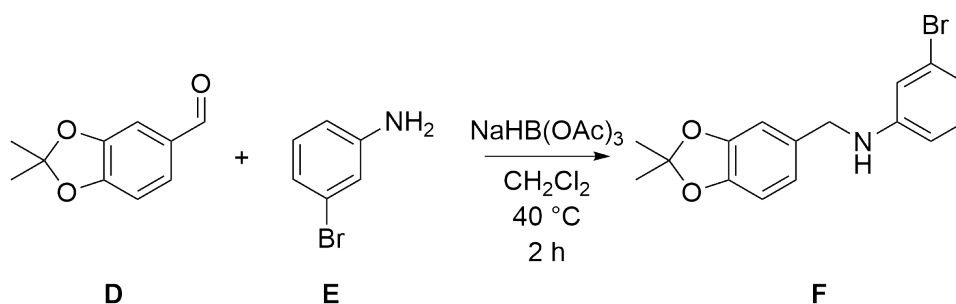
pH = _____



- 1.2 Gemäss deiner Messung beträgt der pH-Wert der vereinigten wässrigen Phasen 8,53. **Berechne** die Ausbeute der Reaktion in %. 3.0 pt

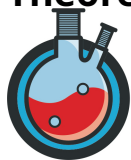
Du kannst das Folgende annehmen: Das Produkt **C** geht nicht in die wässrige Phase über, alles unreaktierte **B** jedoch schon.

Ausbeute : _____ %



Wir richten unsere Aufmerksamkeit nun auf die oben gezeigten Reaktion von 125 mmol **D** mit 200 mmol **E** zu **F**.

Für die Aufreinigung des Produktes **F** wurde entschieden, die organische Phase mit einer Puffer-Lösung aus Ameisensäure (HCOOH , $\text{pK}_a = 3.80$) und ihrem Natriumsalz (HCOONa) zu extrahieren. Ein Puffer mit $\text{pH} = 4.2$ wurde hergestellt. Das Ziel ist es, so wenig **F** wie möglich in seiner protonierten Form auszuwaschen und gleichzeitig so viel **E** wie möglich aus der Reaktionsmischung zu entfernen.



- 1.3 **Berechne** die maximale Ausbeute und Reinheit von **F**, das nach einer Extraktion isoliert werden kann. 3.0 pt

Ausbeute : _____ %

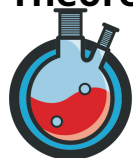
Reinheit : _____ mol%

- 1.4 **Berechne** die minimale Menge der Formiat-Spezies n_{HCOOH} , n_{HCOONa} in mmol im Puffer, die nötig ist, dass während der Aufarbeitung der pH nicht um mehr als 0,05 Einheiten von 4,20 abweicht. 5.0 pt

Du kannst das Folgende annehmen: 100% Ausbeute. Alle protonierten Spezies werden in die wässrige Phase übergehen, ohne das Protonierungsgleichgewicht zu beeinflussen. $\text{NaHB}(\text{OAc})_3$ und seine Reaktionsprodukte können vernachlässigt werden.

$n_{\text{HCOOH}} =$ _____ mmol

$n_{\text{HCOONa}} =$ _____ mmol



Die Lösung von F wird dann so eingedampft, dass die Konzentration 0.8 mol L^{-1} beträgt. Dann wird ein H_2S -Strom durch die Lösung geleitet, bis diese gesättigt ist. Die Löslichkeit von H_2S beträgt 0.58 mol L^{-1} . Nachdem für einige Stunden gerührt wurde, bilden sich schöne durchsichtige Kristalle. Die Kristalle sind $\text{F} \cdot \text{H}_2\text{S}$ mit einer Löslichkeitskonstante von $K_S = 0.256 \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$.

- 1.5** **Berechne** die Ausbeute dieses Kristallisationsvorgangs. 2.0 pt
Du kannst das Folgende annehmen: Die Löslichkeit von H_2S beinhaltet H_2S und seine deprotonierten Formen.

Ausbeute : _____ %

- 1.6** **Berechne**, wie häufig das oben beschriebene Vorgehen wiederholt werden muss, um mindestens 80% des anfänglich in Lösung enthaltenen F zu isolieren. 1.5 pt
Jede Wiederholung besteht aus dem Einstellen der Konzentration gefolgt von der Zugabe von H_2S .
Anmerkung: Falls du kein Resultat für die vorherige Teilaufgabe erhalten hast, kannst du mit einer Ausbeute von 40% für die Kristallisation rechnen.

Wiederholungen : _____



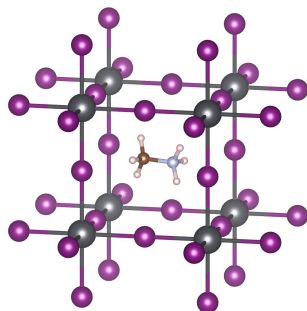
Perovskit Solarzellen

16.5 pts

Perovskit-Solarzellen sind Dünnschicht-Photovoltaik-Geräte, welche Perovskit-Materialien für die effiziente Umwandlung von Sonnenlicht zu Elektrizität verwenden. Methylammoniumbleiiodid (MAPbI_3 , $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$) ist ein wichtiges Material in diesem Kontext, welches für seine hohe Effizienz und tiefen Kosten geschätzt wird. Seine ideale Bandlücke für Photovoltaik-Anwendungen, starke Lichtabsorption und effizienter Ladungstransport machen es zu einer häufig verwendeten Substanz für leistungsstarke Solarzellen.

Elementarzelle

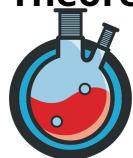
- 2.1** Unten findest du eine strukturelle Darstellung von MAPbI_3 . Ordne die Blei- (Pb) und Iodatome (I) jeweils entweder grau oder violett zu. 2.0 pt



Strukturelle Darstellung von MAPbI_3 .

Farbe	Blei	Iod
Violett	☐	☐
Grau	☐	☐

Erkläre deine Wahl.



2.2 **Wähle** die richtige Koordinationszahl für das Pb-Ion.

1.0 pt

☐ 2

☐ 3

☐ 6

☐ 12

2.3 Die Gitterkonstanten für die vollständige MAPbI₃-Elementarzelle sind in der untenstehenden Tabelle aufgelistet. **Wähle** das zugehörige Kristallsystem, basierend auf den gegebenen Daten.

1.0 pt

$$a = 8.8392 \text{ \AA}$$

$$b = 8.8392 \text{ \AA}$$

$$c = 12.6948 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90^\circ$$

$$\beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 90^\circ$$

- ☐ Kubisch
- ☐ Tetragonal
- ☐ Orthorhombisch
- ☐ Hexagonal
- ☐ Trigonal (Rhomboedrisch)
- ☐ Monoklin
- ☐ Triklin

2.4 **Berechne** die Dichte ρ in kg cm^{-3} der Struktur mit $Z = 4$, wobei Z die Anzahl an Formeleinheiten in der Elementarzelle beschreibt.

3.0 pt

$$\rho = \text{_____} \text{ kg cm}^{-3}$$



Synthese und Zersetzung

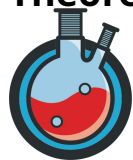
Methylammoniumiodid (MAI) wird aus 24 mL einer Methylaminlösung (MA) und 10 mL einer Iodwasserstofflösung (HI) hergestellt. Die zwei Lösungen werden in einem Rundkolben gemischt und bei 0 °C für 120 Minuten gerührt, um eine weisse Lösung zu erhalten. Die entstandene Lösung wird dann für 120 Minuten bei 80 °C eingedampft und erzeugt so einen weissen Rückstand. Der Rückstand wird dann mehrere Male mit Diethylether gewaschen, bis er klar wird und ein weisses kristallines Pulver bildet. Die Lösung wird anschliessend filtriert und in einem Vakuumofen bei 60 °C für 24 Stunden getrocknet.

- 2.5 **Schreibe** eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Synthese von MAI 1.0 pt
unter den im einleitenden Text gegebenen Bedingungen.

Um den dünnen Perovskitfilm herzustellen, wird ein zweistufiger Prozess angewendet. Zuerst wird eine Lösung von PbI_2 (0.4 g in 2 mL DMF) auf einen dünnen Polymerfilm aufgetragen. Mit der Rotationsbeschichtungs-Methode wird der Film bei 100 °C für 10 Minuten gedreht. Danach wird eine MAI-Lösung (0.01 g in 2 mL DMF) auf die PbI_2 -Schicht aufgetragen. Anschliessend wird der Film erneut bei 100 °C für 10 Minuten gedreht. Während dieses Prozesses ändert der Film seine Farbe von hellgelb zu dunkelbraun.

- 2.6 a) **Schreibe** eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Synthese von MAPbI_3 aus MAI und PbI_2 unter den im Einleitungstext beschriebenen Bedingungen. 1.5 pt

b) **Gib** die Oxidationsstufen von Blei (Pb) und Iod (I) im Produkt und in den Startmaterialien an.



- 2.7 MAPbI₃ zersetzt sich, wenn es mit Wasser in Kontakt kommt. **Schreibe** eine 2.0 pt
ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Reaktion von MAPbI₃ mit Wasser.

Bandlücken

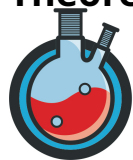
Die Bandlücke einer Verbindung ist definiert als der Energieunterschied zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband eines Feststoffs. Der Bereich der Bandlücke beschreibt den Bereich der elektronischen Zustände, welche nicht angenommen werden können.

- 2.8 Die Bandlücke von MAPbI₃ liegt zwischen 1.55 eV und 1.64 eV. 5.0 pt
a) **Berechne** die entsprechenden Wellenlängen λ des Lichts in nm, welches bei
1.55 eV und 1.64 eV absorbiert wird.

$$\lambda_{(1.55 \text{ eV})} = \text{_____ nm}$$

$$\lambda_{(1.64 \text{ eV})} = \text{_____ nm}$$

- b) **Argumentiere**, wie dies die Nutzung dieses Stoffes in Solarzellen beeinflusst.



Einfache Komplexe und Metallocene

15.0 pts

Einfache Komplexe

1931 erhielt Alfred Werner, ein ehemaliger ETH-Student und zum damaligen Zeitpunkt Professor an der Universität Zürich, den ersten Nobelpreis im Bereich der anorganischen Chemie. Er entwickelte komplett neue Theorien dazu, wie anorganische komplexe Verbindungen räumlich angeordnet sind, was die Grundlage für die moderne Komplexchemie schuf. Cobalt-Ammin-Komplexe spielten bei seinen Entdeckungen eine zentrale Rolle.

Betrachten wir den Komplex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

3.1 Bestimme die Oxidationsstufe des zentralen Metallions in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$. 1.0 pt

Oxidationsstufe = _____

3.2 Zeichne alle Stereoisomere und beschreibe die Beziehung zwischen den Stereoisomeren von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$. 2.5 pt

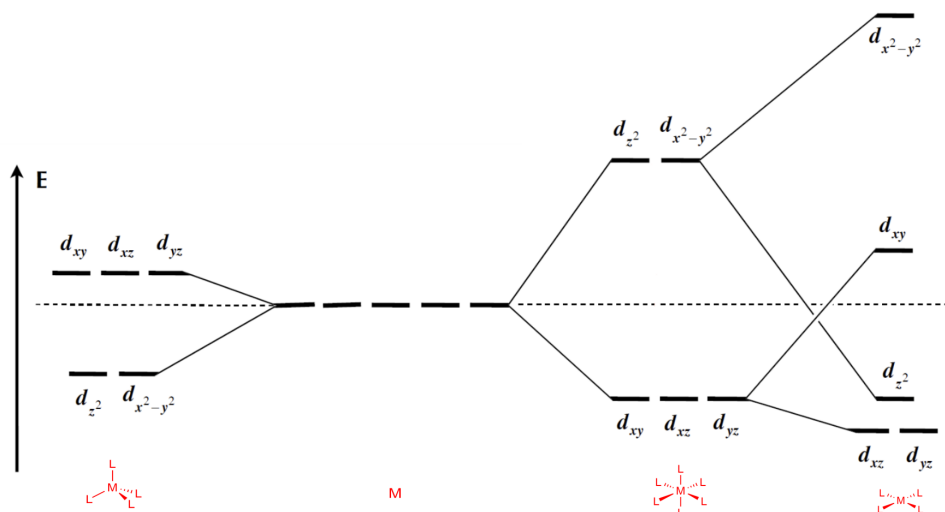


3.3 Bestimme die d^n -Elektronenkonfiguration von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

1.0 pt

$n =$ _____

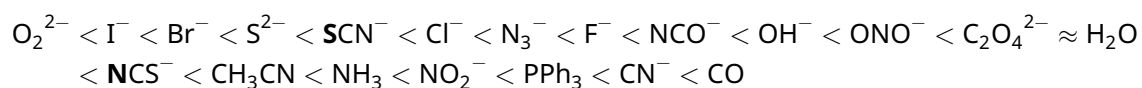
Viele Eigenschaften von Übergangsmetall-Komplexen, wie die Absorption von sichtbarem Licht und ihr Magnetismus, werden bestimmt durch die Art, wie sich die Entartung der d -Orbitale aufhebt, wenn Liganden zum zentralen Metall hinzugefügt werden. Die neuen Energieniveaus können durch das Ligandfeld-Aufspaltungs-Modell, in dem die Komplex-Geometrie und die Art der Liganden betrachtet werden, vorhergesagt werden.



Übersicht über verschiedene übliche Kristallfeld-Aufspaltungen für verschiedene Geometrien.

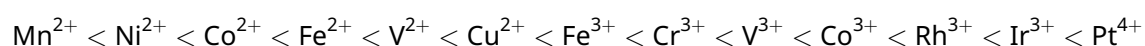
Die spektrochemische Reihe zeigt, welche Liganden und Metall-Ionen eine schwächere oder stärkere Aufspaltung hervorrufen.

Liganden:





Metall-Ionen:



- 3.4 a) **Zeichne** das Energie-Diagramm für $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ und **fülle** die d- 3.0 pt
Elektronen **ein**.

E
↑

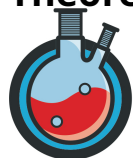
b) **Entscheide**, ob der Komplex high-spin oder low-spin ist und **erkläre** deine Antwort.

- ☐ low-spin
☐ high-spin

Erklärung:

c) **Wähle** die richtigen magnetischen Eigenschaften des Komplexes.

- ☐ diamagnetisch
☐ paramagnetisch
☐ nicht klar eines der oberen



Betrachte nun zwei andere Ammin-Cobalt-Komplexe, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Du hast beide isoliert, eine Probe ist orange und absorbiert Licht bei 475 nm, während die andere violett ist.

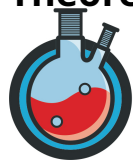
3.5 **Ordne** den Komplexen die richtige Farbe **zu** und **erkläre** deine Antwort.

2.0 pt

Komplex	Farbe	Erklärung
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$		

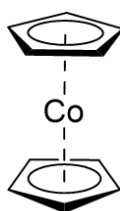
3.6 **Berechne** die Kristallfeld-Aufspaltung Δ für den orangen Komplex in kJ mol^{-1} unter der Annahme, dass die Kristallfeld-Aufspaltung für die Farbe verantwortlich ist. 0.5 pt

$\Delta = \text{_____} \text{ kJ mol}^{-1}$



Metallocene

Cobaltocen (CoCp_2), ein anderer Cobalt-Komplex, besteht aus einem Cobalt-Ion zwischen zwei planaren Cyclopentadienyl-Anionen, wie ein Sandwich. Der Komplex ist neutral und stabil, sollte aber unter inerter Atmosphäre aufbewahrt werden.



Struktur von Cobaltocen, CoCp_2 .

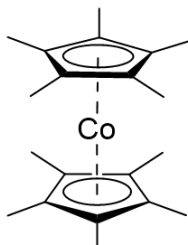
- 3.7 **Gib** die Oxidationsstufe des Zentralatoms **an** und **bestimme** die totale Valenzelektronen-Zahl von Cobaltocen. 2.0 pt

Oxidationsstufe = _____

Totale Elektronen Zahl = _____

- 3.8 **Sage** die Reaktivität von Cobaltocen **voraus**.

1.0 pt



Struktur von Decamethylcobaltocen, CoCp_2^* .

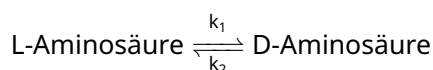
Wenn zwei Pentamethylcyclopentadienyl-Anionen als Liganden eingesetzt werden, wird das entstehende Metallocen Cobaltocen Stern (CoCp_2^* , oben gezeigt) genannt.

3.9 **Mach eine Voraussage** über die Veränderung der Reaktivität verglichen mit Cobaltocen. **Erkläre** deine Antwort. 2.0 pt

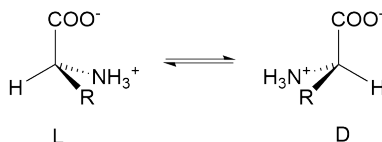


Datierung von fossilisierten Knochen durch die Kinetik von Aminosäure-Racemisierung 20.0 pts

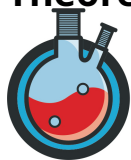
Normalerweise treten in der Natur nur die L-Stereoisomere von Aminosäuren (L-Aminosäuren, siehe Bild unten) in den Proteinen von lebenden Organismen auf - obwohl einige D-Aminosäuren in gewissen Bakterien vorkommen. Die Isomerisationsreaktion von L-Aminosäuren zu D-Aminosäuren beinhaltet einen Schritt in dem ein Enolat-Zwischenprodukt gebildet wird, insgesamt kann man das Ganze jedoch vereinfachen zu:



mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 . Das Bild unten zeigt die jeweiligen 3-dimensionalen Strukturen der L- und D-Stereoisomere von Aminosäuren.



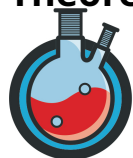
Aminosäuren, die nur ein stereogenes Zentrum haben, kommen unter Bedingungen des chemischen Gleichgewichts in gleichen Mengen als L- und D-Aminosäuren vor. Also ist ein System, welches ausschliesslich L-Aminosäuren enthält, thermodynamisch instabil. Die Racemisierungsreaktion von Aminosäuren wird nach einiger Zeit, die charakteristisch ist für jede Aminosäure, die reine L-Aminosäure in eine racemische Mischung umwandeln (das heisst D- und L-Enantiomere kommen in gleichen Mengen vor).



- 4.1 Für die Racemisierungs-Hinreaktion einer Aminosäure mit nur einem stereogenen Zentrum, **bestimme**, ob die Änderungen der Enthalpie $\Delta_r H$, der Gibbs-Energie $\Delta_r G$ und der Entropie $\Delta_r S$ jeweils grösser ($>$), gleich ($=$) oder kleiner ($<$) als null sind, wenn wir von einem Anfangszustand mit 100 % L-Aminosäure (0 % D-Aminosäure) ausgehen und bei einem Endzustand mit 50 % L-Aminosäure und 50 % D-Aminosäure enden. **Erkläre** jede deiner Antworten. 3.0 pt

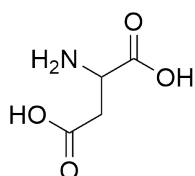
$$\Delta_r H \text{ ——— } 0, \quad \Delta_r S \text{ ——— } 0, \quad \Delta_r G \text{ ——— } 0$$

Erklärungen:

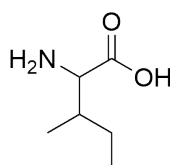


- 4.2 Basierend auf den unten gezeigten chemischen Strukturen der Aminosäuren **Asp**, **Ile** und **Ala**, **kennzeichne** die Kohlenstoffatome, die stereogene Zentren sind mit einem *. **Gib** für jede dieser drei Aminosäuren **an**, ob die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Hinreaktion der Isomerisierung vom L- zum D-Stereoisomer der Aminosäure erwartungsweise gleich ist wie die Geschwindigkeitskonstante k_2 der Rückreaktion, oder ob es nicht möglich ist eine Vorhersage der Beziehung zwischen k_1 und k_2 zu treffen. **Erkläre** für jeden Fall wieso. 3.0 pt

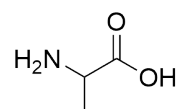
Asp



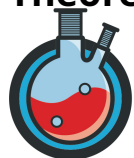
Ile



Ala



Erklärungen:



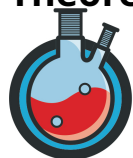
Für relativ kleine Grade an Racemisierung (kleines D/L Verhältnis) kann die Racemisierung als irreversible Reaktion erster Ordnung betrachtet werden und k_1 kann geschrieben werden als wobei $[D]$ und $[L]$ die jeweiligen Konzentrationen von D- und L-Aminosäuren zur Zeit t und $[D]_0$ und $[L]_0$ die jeweiligen Anfangskonzentrationen beschreiben. Diese Gleichung kann verwendet werden, um die Größenordnung der Zeitskala der Racemisierungsreaktion zu berechnen.

Für die Bedingungen des alten Ägypten konnte k_1 für die Aminosäure **Asp** auf $9.9 \cdot 10^{-5} \text{ Jahr}^{-1}$ festgelegt werden.

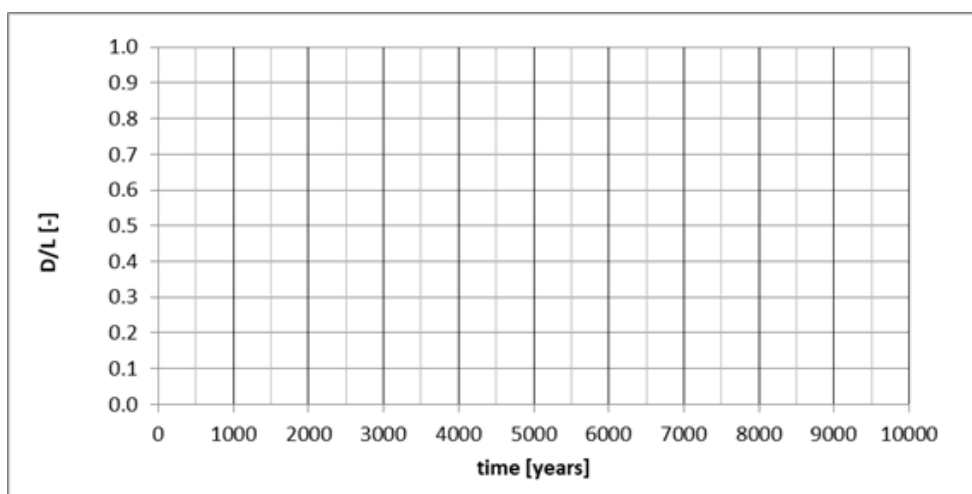
- 4.3** Unter Anwendung der oben gegebenen Gleichung und unter Annahme, dass die ursprüngliche Konzentration von D-**Asp** null ist, **berechne** die Zeit $t_{1/2}$ in Jahren, die benötigt wird, damit die Racemisierungsreaktion auf halbem Weg bis zum Gleichgewichtszustand stattfindet. 2.0 pt

$t_{1/2} = \text{_____ Jahre}$

Die volle kinetische Gleichung für die Racemisierung der Aminosäure **Asp**, welche die Rückreaktion mit einbezieht, lautet:

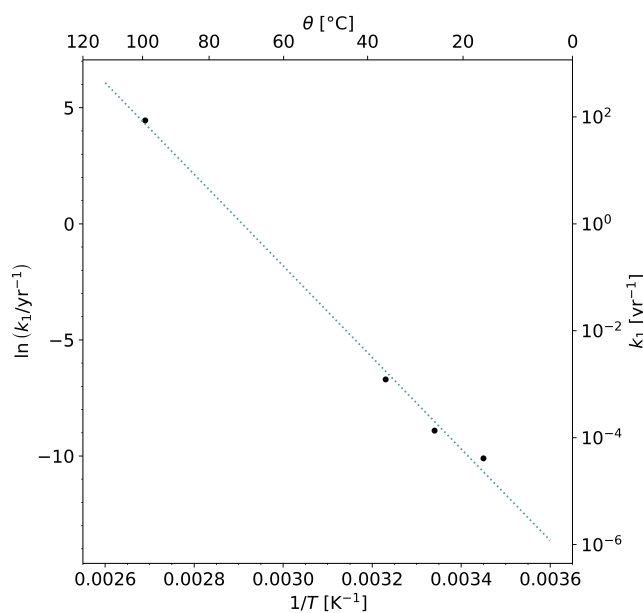


- 4.4** Für den Fall dass $[D]_0/[L]_0 = 0$, **bestimme** eine Gleichung, um das Verhältnis $([D]/[L])$ als Funktion der Zeit anzugeben. Unter Verwendung des Wertes für k_1 aus Teilaufgabe **4.3** und mit der Vorlage unten, **stelle** in einer Grafik die Resultate zu den Zeiten $t = 0, 2500, 5000, 7500$ und 10000 Jahren **dar**. 2.0 pt
- Anmerkung:** Falls du keine Gleichung für $[D]/[L]$ als Funktion von t finden konntest, kannst du die Gleichung $[D]/[L] = kt - (k^3 t^3)/3 + (2k^5 t^5)/15$ für die Grafik verwenden.



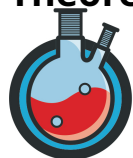


- 4.5** Angenommen, die durchschnittliche jährliche Temperatur für die Region von Ägypten beträgt 26.3°C , **berechne** die Verhältnisse $\frac{k_{T=27.3^\circ\text{C}}}{k_{T=26.3^\circ\text{C}}}$ und $\frac{k_{T=25.3^\circ\text{C}}}{k_{T=26.3^\circ\text{C}}}$, um die Empfindlichkeit (% Variation) von k_1 für **Asp**, bei einer Ungenauigkeit von 1°C in den Messungen, zu bestimmen. Verwende dafür die unten gegebene Grafik und die Arrhenius-Gleichung. 5.0 pt



$$\frac{k_{T=27.3^\circ\text{C}}}{k_{T=26.3^\circ\text{C}}} = \text{_____} \%$$

$$\frac{k_{T=25.3^\circ\text{C}}}{k_{T=26.3^\circ\text{C}}} = \text{_____} \%$$



- 4.6** **Bestimme** den Altersbereich in Jahren mit einer durchschnittlichen Temperatur von $T = 26.3^\circ\text{C}$, von einer Knochenprobe, die in der Region von Ägypten gefunden wurde mit einem $[D]/[L]$ Verhältnis von 0.6. Verwende dabei das unter Teilaufgabe **4.4** gegebene Verhältnis, um t als Funktion von $[D]/[L]$ (mit $k_1 = 9.9 \cdot 10^{-5} \text{ Jahr}^{-1}$) darzustellen und nimm an, dass $[D]_0$ von **Asp** null beträgt. Die Grenzen werden bestimmt durch eine Ungenauigkeit von 1.0°C für die durchschnittliche Temperatur. 2.0 pt
- Anmerkung:** Falls du Teilaufgabe **4.5** nicht lösen konntest, nimm an, dass $\frac{k_{T=27.3^\circ\text{C}}}{k_{T=26.3^\circ\text{C}}} = 120\%$ und $\frac{k_{T=25.3^\circ\text{C}}}{k_{T=26.3^\circ\text{C}}} = 80\%$.

Durchschnittswert für $t_{0.6} = \rule{1.5cm}{0.4pt}$ Jahre

Untere Grenze für $t_{0.6} = \rule{1.5cm}{0.4pt}$ Jahre

Obere Grenze für $t_{0.6} = \rule{1.5cm}{0.4pt}$ Jahre



4.7 **Vergleiche** die Nützlichkeit der Methode der Aminosäure-Racemisierung für die Datierung mit der Radiokohlenstoffdatierung, mithilfe der folgenden Daten: 2.0 pt

- Radiokohlenstoffdatierung hat eine Genauigkeit von 0.3% mit Proben, die bis zu 10'000 Jahre alt sind und eine Genauigkeit von 10% bis zu 50'000 Jahren. Danach ist die Methode nicht mehr nützlich.
- Die Methode der Aminosäure-Racemisierung hat eine theoretische Grenze von $[D]/[L] < 0.95$, da die Genauigkeit abnimmt, wenn das Verhältnis sich 1.0 annähert.

4.8 **Beurteile** eine Methode basierend auf **Ala** gegenüber der Radiocarbon-Datierungsmethode. 0.5 pt

Die Racemisierungsrate von **Ala** ist viel langsamer als **Asp** mit ungefähr $k_{\text{Ala}} = 3.466 \times 10^{-5} \text{ Jahr}^{-1}$ unter den gleichen Bedingungen wie zuvor.



- 4.9** **Begründe**, wieso der Effekt der Temperatur auf das Alter, das mit der **Ala** Racemisierung erhalten wird, gleich oder ungleich desjenigen der Racemisierung von **Asp** ist. 0.5 pt



Kästen für Elektronen

21.0 pts

Die Dynamik von π -Elektronen in einer Kette von konjugierten Doppelbindungen kann durch das einfache "Teilchen in einem Kasten"-Modell dargestellt werden. Das Modell geht von einem eindimensionalen Kasten aus, in dem die Elektronen eingesperrt sind und einem konstanten Potential ausgesetzt sind. Dies führt zu diskreten Energieniveaus für die Elektronen, die gegeben sind durch

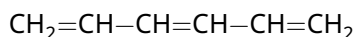
$$E(n) = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$$

wobei $n = \{1, 2, 3, \dots\}$ die Hauptquantenzahl der Elektronen ist, h ist die Plancksche Konstante, m_e die Elektronenmasse und L die Länge des eindimensionalen Kastens.

Im Grundzustand besetzen die π -Elektronen die tiefst-möglichen Energieniveaus (Orbitale). Erinnere dich daran, dass gemäss dem Pauli-Prinzip maximal zwei Elektronen in einem Orbital erlaubt sind. Das höchste besetzte Orbital ist das HOMO und das tiefste unbesetzte Orbital ist das LUMO. Wechselwirkungen zwischen Elektronen werden in dieser gesamten Aufgabe vernachlässigt.

1D-Kasten

Im Folgenden werden wir linear konjugierte Alkene betrachten, wie beispielsweise 1,3,5-Hexatrien:



Das System kann als ein eindimensionaler Kasten mit der Länge $L = (k - \frac{1}{2}) \cdot 2.4 \text{ \AA}$ betrachtet werden, wobei k die Anzahl Doppelbindungen darstellt, in diesem Fall also $k = 3$.

5.1 Bestimme die Anzahl n_π an π -Elektronen in 1,3,5-Hexatrien.

1.0 pt

$n_\pi =$ _____



- 5.2** **Trage** die Energieniveaus für $n = 1, 2, 3, 4$ in die Molekül Orbital Diagramm Vorlage unten **ein** und **fülle** die π -Elektronen für 1,3,5-Hexatrien **ein**. **Beschrifte** die Orbitale mit ihren Hauptquantenzahlen n . 2.0 pt

$$E / \left[\frac{h^2}{8m_e L^2} \right]$$



- 5.3** **Bestimme** die Wellenlänge λ in nm, die nötig ist, um ein Elektron in 1,3,5-Hexatrien vom HOMO ins LUMO anzuregen, unter der Annahme, dass es sich wie ein Teilchen im Kasten verhält. 2.0 pt

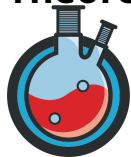
$\lambda =$ _____ nm



- 5.4 1,3,5-Hexatrien absorbiert Licht auch bei $\lambda = 74 \text{ nm}$. **Erkläre** wieso und **unterstütze** deine Erklärung mit einer Berechnung. 2.0 pt

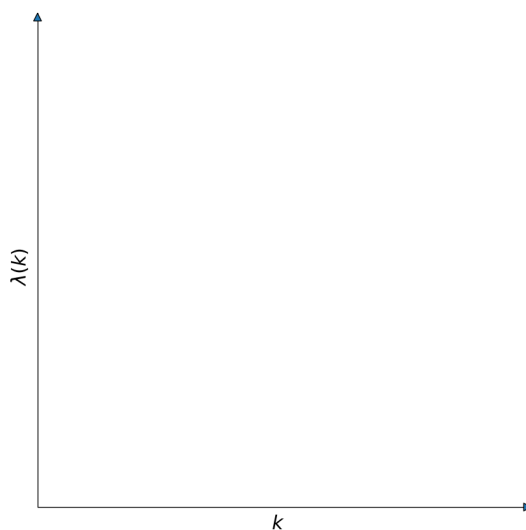
- 5.5 Unter Verwendung des entwickelten Modells, **leite** eine Formel für die Wellenlänge $\lambda(k)$ **her**, die benötigt wird, um ein Elektron vom HOMO ins LUMO anzuregen, welche von der Anzahl Doppelbindungen k ist. 2.0 pt

$$\lambda(k) = \underline{\hspace{2cm}}$$



- 5.6** Für Moleküle mit vielen Doppelbindungen, **skizziere** qualitativ die Beziehung zwischen der HOMO-LUMO-Übergangs-Wellenlänge $\lambda(k)$ und der Anzahl Doppelbindungen k in der Grafik unten. 1.0 pt

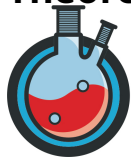
Anmerkung: Falls du die Formel für $\lambda(k)$ in der vorherigen Teilaufgabe nicht herleiten konntest, nimm an, dass $\lambda(k) = \frac{k^2 - k + 0.25}{2k + 1} \cdot 190 \text{ nm}$.



- 5.7** **Bestimme** die Anzahl an konjugierten Doppelbindungen k , die ein lineares Molekül haben muss, damit es bei $\lambda = 2140 \text{ nm}$ durch den HOMO-LUMO-Übergang im betrachteten Modell Licht absorbiert. **Unterstütze** deine Antwort mit einer Berechnung. 2.0 pt

Anmerkung: Falls du die Formel für $\lambda = 2140 \text{ nm}$ nicht herleiten konntest kannst du die alternative Formel aus der letzten Teilaufgabe verwenden.

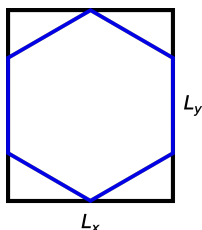
$k =$ _____



2D-Kästen

Bis jetzt haben wir uns auf lineare Moleküle beschränkt, die mit einem eindimensionalen Kasten approximiert werden können. Im Folgenden werden wir versuchen, das Modell in zwei Dimensionen auszubreiten, so dass wir das Molekülorbital-Diagramm von Benzen (C_6H_6) herleiten können.

- 5.8** Unter der Bedingung, dass die C–C Bindungslänge $L_B = 1.4 \text{ \AA}$ beträgt und das untere Diagramm verwendet wird, **bestimme** die minimal benötigten Seitenlängen L_x (horizontal) und L_y (vertikal) in $\text{\AA}$ für den rechteckigen Kasten, in dem das Benzenmolekül wie gezeigt enthalten ist. 2.0 pt



$$L_x = \text{_____} \text{ \AA}, \quad L_y = \text{_____} \text{ \AA}$$

Die Energieniveaus für ein Elektron in einem zweidimensionalen Kasten mit den Seitenlängen L_x, L_y sind gegeben durch

$$E(n_x, n_y) = \frac{h^2}{8m_e^2} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right)$$

wobei n_x, n_y die Hauptquantenzahlen sind.

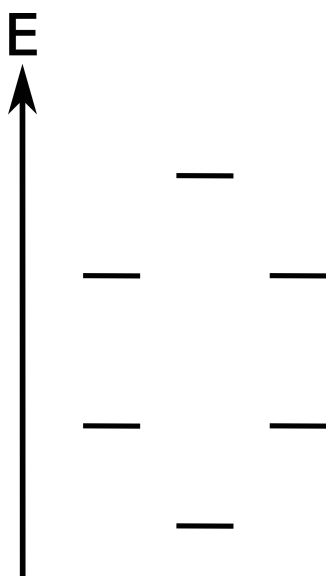


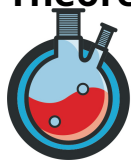
- 5.9 **Zeichne** das Energiediagramm von Benzen (bis zum LUMO) mit Hilfe des besprochenen Modells in die unten gegebene Vorlage **auf. Gib** die Hauptquantenzahlen n_x, n_y auf der Energieachse **an. Fülle** die Orbitale mit den π -Elektronen. 3.0 pt

Anmerkung: Falls du L_x, L_y in der vorherigen Aufgabe nicht bestimmen konntest, nimm $L_x = 2.0 \text{ \AA}$ und $L_y = 2.5 \text{ \AA}$ an.

E
↑

Das Molekülorbitaldiagramm von Benzen ohne die groben Annäherungen sieht etwas anders aus:





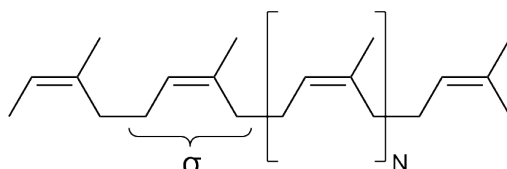
- 5.10** **Zeige** und **erkläre** die Unterschiede zwischen dem tatsächlichen Molekül-Orbital-Diagramm von Benzen und demjenigen, welches durch unser vereinfachtes Modell hergeleitet werden kann. 4.0 pt



Thermisches Schrumpfen von Gummi

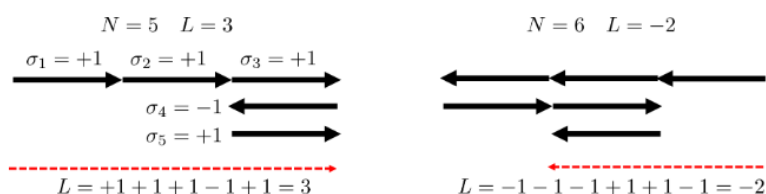
16.0 pts

Die meisten Materialien dehnen sich beim Erhitzen aus. Dies wird normalerweise damit erklärt, dass die Moleküle zu vibrieren beginnen und sich schneller bewegen, was zu einer grösseren Distanz zwischen den einzelnen Molekülen führt. Gummi zeigt aber die spezielle Eigenschaft, dass er sich zusammenzieht, wenn er erhitzt wird. Diese Aufgabe versucht diese Beobachtung mit fundamentaler statistischer Thermodynamik zu erklären.



Struktur von Polyisopren, das Material aus dem Gummi besteht. Die Länge der sich wiederholenden Einheit (eingezeichneter Abschnitt) wird als $\sigma = 1$ behandelt, wenn sie nach rechts ausgerichtet ist, und $\sigma = -1$, wenn sie nach links ausgerichtet ist.

Gummi besteht aus polymeren Materialien (zum Beispiel Polyisopren, das oben gezeigt ist), bestehend aus $N \gg 1$ sich wiederholenden Einheiten. Zur Vereinfachung modellieren wir ein Gummiband in einer Dimension, wo die N Segmente σ_i mit der Länge 1 nur in $\pm x$ Richtung zeigen können. Die totale Länge des Gummibandes ist dann gegeben durch weswegen wir zwischen positiver und negativer Länge unterscheiden. Zwei Beispiele, um dieses Modell zu erklären, sind unten gegeben.

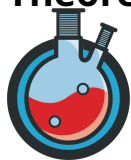


Beispiele für $(N, L) = (5, 3)$ und $(6, -2)$.

- 6.1** Bestimme alle möglichen Werte der totalen Länge L für ein Gummiband, das aus $N = 5$ Segmenten besteht. 1.0 pt

$L \in \{ \quad \quad \quad \}$

Die Entropie eines Systems kann mit der Boltzmann-Gleichung quantifiziert werden: wobei $\Omega(L, N)$ der Anzahl an unterscheidbaren Konfigurationen entspricht, bei einer festgelegten Länge L und Anzahl an Teilchen N .



Zum Beispiel für die Grafik oben, für $(N, L) = (5, 3)$ gibt es $\Omega_{5,3}(N = 5, L = 3) = 5$ mögliche Konfigurationen, wovon eine gezeigt ist.

6.2 Gib die Anzahl möglicher Konfigurationen $\Omega_{7,-7}(N = 7, L = -7)$.

1.0 pt

$$\Omega_{7,-7}(N = 7, L = -7) = \underline{\hspace{2cm}}$$

6.3 Bestimme die Anzahl möglicher Konfigurationen $\Omega_{6,4}(N = 6, L = 4)$.

1.0 pt

$$\Omega_{6,4}(N = 6, L = 4) = \underline{\hspace{2cm}}$$



6.4 Unter der Verwendung der Stirling-Näherung: $\ln(N!) \approx N \ln(N)$
zeige, dass

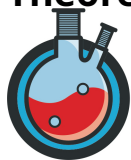
3.0 pt

$$S(N, L) = k_B \left[N \ln(N) - \frac{N+L}{2} \ln\left(\frac{N+L}{2}\right) - \frac{N-L}{2} \ln\left(\frac{N-L}{2}\right) \right]$$

Hinweis: Falls die Reihenfolge nicht wichtig ist, gibt es

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

verschiedene Möglichkeiten um n Proben aus N Objekten zu wählen.



- 6.5 Für einen festgelegten Wert für N , **bestimme** alle Werte $L_{\min}$ und $L_{\max}$ für die die Entropie $S(N, L)$ minimal/maximal ist. 2.0 pt

$L_{\min} =$ _____ $L_{\max} =$ _____

- 6.6 Weil die Segmente in Polyisopren nur sehr schwach wechselwirken, können wir annehmen, dass die Enthalpie für verschiedene Anordnungen (Werte für die Länge L) konstant bleibt: $\Delta H = 0$. Unter Verwendung der Gibbs-Enthalpie $G = H - TS$, **beschreibe** qualitativ die Beziehung zwischen der Kraft F , die benötigt wird, um das Gummiband zu einer bestimmten Länge L zu dehnen/kontrahieren, und der Anzahl Segmenten N . 2.0 pt

Theoretical Final Exam 2025



**CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH**
CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

Q6-5

German (German Version)



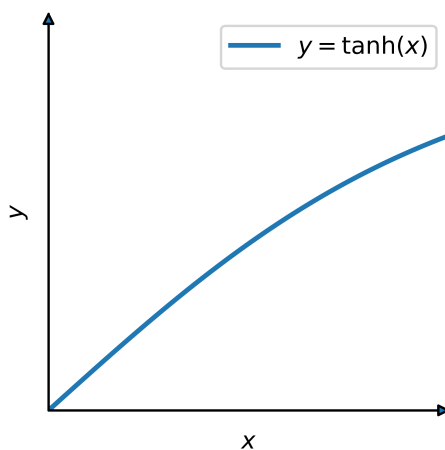
Eine mathematische Herleitung der Formel für F aus der vorherigen Teilaufgabe und Inversion zu $L(T, f, N)$ sollte die Länge L , basierend auf der ausgeübten Kraft, ergeben:

- 6.7 **Bestimme** und **interpretiere** den Grenzwert, wenn die auf das Gummiband ausgeübte Kraft gegen $+\infty$ tendiert. 2.0 pt

$$\lim_{F \rightarrow +\infty} L(T, F, N) = \underline{\hspace{2cm}}$$

Interpretation:

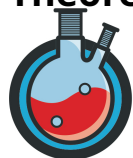
Die Temperaturabhängigkeit der Länge L des Gummibandes, wenn eine bestimmte Kraft F angewendet wird, kann beschrieben werden durch die Analyse des Graphen der $\tanh(x)$ Funktion:





- 6.8** **Begründe** mathematisch, wieso für eine festgelegte Kraft $F > 0$ eine negative thermische Expansion auftritt ($|L|$ wird mit steigender Temperatur kleiner). 3.0 pt

- 6.9** **Erkläre** die negative thermische Expansion (kleinere $|L|$ Werte sind bei höheren Temperaturen bevorzugt) in thermodynamischer (phänomenologischer) Hinsicht. 1.0 pt

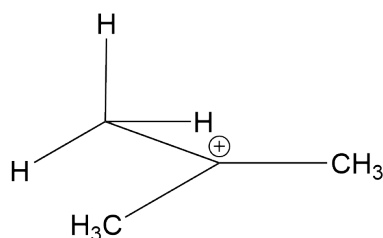


Carbokationisches Zwischenprodukt

20.5 pts

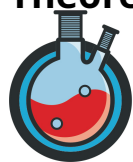
Einleitung

In dieser Aufgabe werden wir uns mit Reaktionen beschäftigen, die ein häufig anzutreffendes instabiles Zwischenprodukt enthalten: das Carbokation. Obwohl es lange nur schwer fassbar war, erhielt George Olah 1994 den Nobel-Preis für seine Studien zu Carbokationen.

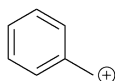


7.1 **Sag** die Hybridisierung des Kohlenstoffs voraus, das die positive Ladung trägt 0.5 pt
im oben gezeigten Molekül,

Carbokationen sind instabil, weil sie die Oktettregel nicht erfüllen. Sie können jedoch stabilisiert werden, einerseits durch Resonanz oder durch einen Effekt, der sich Hyperkonjugation nennt, bei dem die σ -Bindungen der benachbarten C–H und C–C-Bindungen ihre Elektronendichte an das Carbokation spenden.



7.2 **Vergleiche** die Stabilität der folgenden Carbokationen, gib mit (>) oder (<) an, 2.5 pt
welches Carbokation stabiler ist.



1



2



3



4



5

3

1

4

2

1

2

4

5

5

1

Carbokationen können durch die Eliminierung von Wasser aus Alkoholen unter sauren Bedingungen erzeugt werden. Meist wird H_2SO_4 verwendet, weil es dehydratisierende Eigenschaften hat, was die Bildung von Carbokationen begünstigt.

7.3 **Bestimme** aus der Formel $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, wie viele Isomere n_{isom} (inklusive Stereo- und Regioisomere) Alkohole sind und **zeichne** ihre Strukturen. 2.5 pt

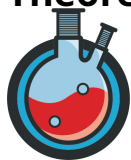
$n_{\text{isom}} =$ _____



Interessanterweise bilden 2-Methylbutan-2-ol und 3-Methylbutan-2-ol das gleiche kationische Zwischenprodukt und somit das gleiche Reaktionsprodukt, wenn sie mit HBr behandelt werden.

- 7.4** **Zeichne** die Strukturen des Zwischenprodukts und des Produktes der Reaktion mit HBr, die oben beschrieben wurde. 1.0 pt

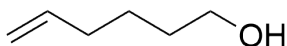
Intermediate	Product



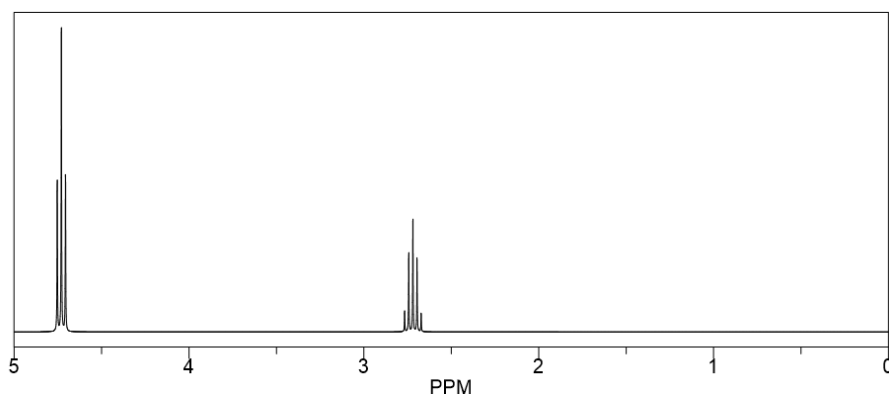
Reaktionen

Carbokationen können mit nukleophilen Teilen des gleichen Moleküls reagieren, wodurch cyclische Produkte durch eine intramolekulare Reaktion gebildet werden.

- 7.5 **Zeichne** die Struktur des Hauptproduktes, wenn die unten gezeigte Verbindung mit H_3PO_4 behandelt wird. Die OH Gruppe wird auch im Carbokation-Zwischenprodukt gefunden und es wurde herausgefunden, dass das Produkt eine heterocyclische Verbindung ist. 1.0 pt



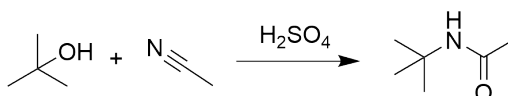
Cyclische Bausteine sind üblich in organischen Reaktionen, sowohl als Zwischenprodukte als auch als Ausgangsstoffe. Hier ist ein ^1H -NMR-Spektrum eines einfachen cyclischen Ethers **A** mit $\%w(\text{C}) = 62.0\%$ und $\%w(\text{H}) = 10.3\%$ gegeben.





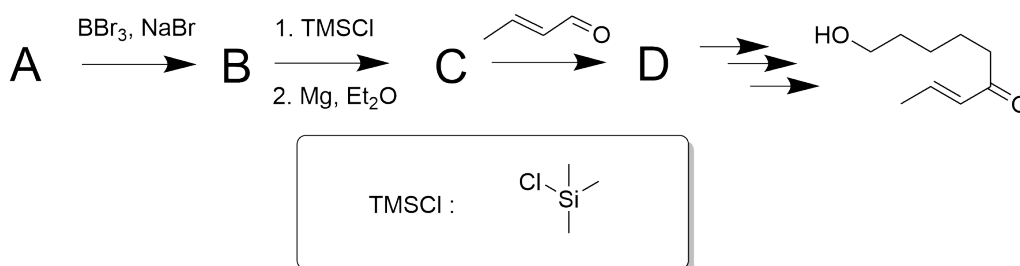
7.6 Zeichne die Struktur der organischen Verbindung **A**, basierend auf dem NMR-Spektrum und den gegebenen Daten. 2.0 pt

Eine andere Reaktion, die ein über carbokationisches Zwischenprodukt verläuft, wurde 1948 von John J. Ritter entdeckt. In der Ritter-Reaktion wird ein Amid gebildet durch den Angriff eines Nitrils an einem Carbokation, gefolgt von Hydrolyse und Keto-Enol-Tautomerisierung.

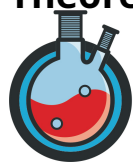


In Anbetracht dieser Reaktion, lass uns ein faszinierendes cyclisches Amid aus dem vorher angetroffenen cyclischen Ether **A** herstellen.

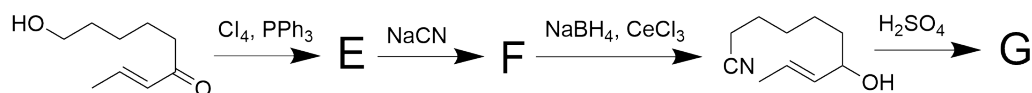
Verbindung **A** wird mit BBr_3 behandelt, um einen Haloalkohol **B** zu bilden, der mit einem Silyl-Derivat geschützt wird und zu einem sehr berühmten Reagenz der organischen Synthese **C** umgewandelt wird. Der Wissenschaftler, der dieses Reagenz zuerst entdeckte, erhielt 1912 den Nobelpreis in Chemie. Danach reagiert **C** mit einem Aldehyd, um Produkt **D** zu generieren, welches dann weiter umgewandelt wird.



Nach der Entschützung und Homologisierung wird die Verbindung der **Appel-Reaktion** unterzogen, unter der Verwendung von Tetraiodmethan (CI_4), um **E** zu bilden, welches dann einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion unterzogen wird und **F** bildet. Der Alkohol, der durch die Luche-Reduktion von **F** entsteht, bildet dann



eine heterocyclische Verbindung **G** durch die Ritter-Reaktion, welche mit H_2SO_4 katalysiert wurde.

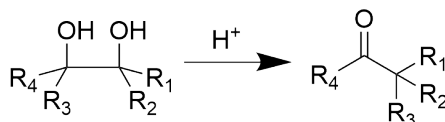
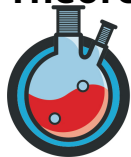


7.7 Zeichne die Strukturen der Verbindungen **B-G**.

6.0 pt

B	C
D	E
F	G

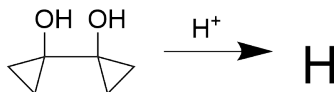
Eine andere Reaktion, die Carbokationen beinhaltet, ist die Pinakol-Umlagerung, die wie folgt dargestellt wird:



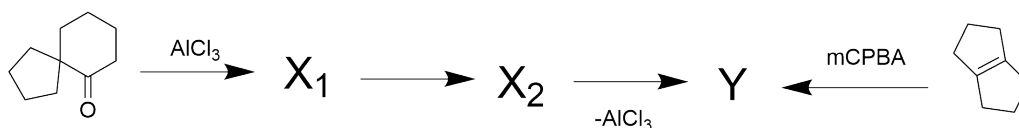
In einem ersten Schritt wird der Alkohol protoniert, wodurch Wasser eliminiert werden kann und ein Carbokation entsteht. Die benachbarte Hydroxyl-Gruppe spendet dann ihr freies Elektronenpaar und bildet eine C=O Bindung und verursacht einen Alkyl-Shift, um ein quartäres Zentrum zu bilden.

7.8 Zeichne die Struktur von Produkt **H** in der folgenden Transformation.

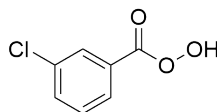
1.0 pt

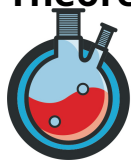


Zuletzt wurde das Produkt einer ähnlichen Transformation einer Lewis-Säure ausgesetzt, was zu einer Umlagerung führt, die eine tricyclische Struktur **Y** bildet. Zudem kann **Y** hergestellt werden durch die Reaktion von *m*CPBA (*meta*-Chlorperbenzoesäure) mit einem Alken, wie hier gezeigt.



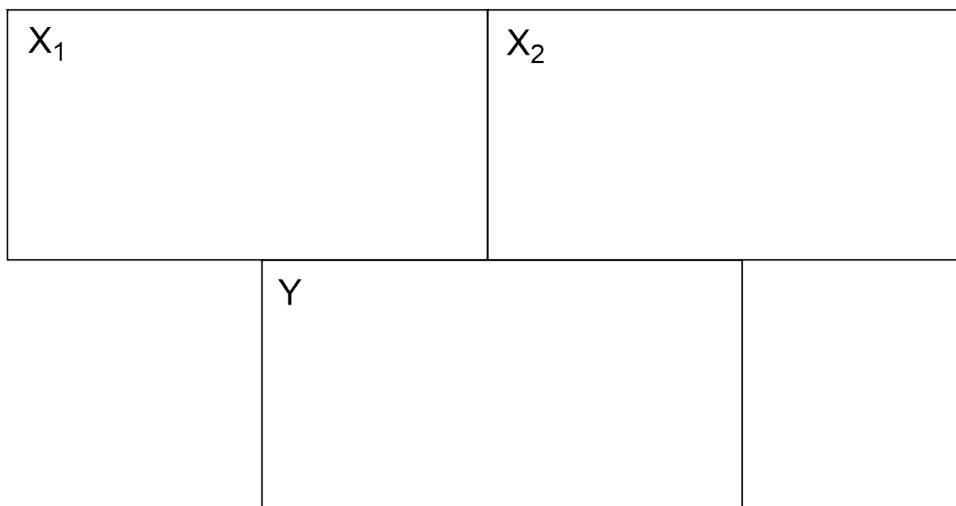
*m*CPBA :





7.9 **Zeichne** die Strukturen der Zwischenprodukte **X₁**, **X₂**, und des Produktes **Y**.

3.0 pt



7.10 **Zeichne** die Vorstufe des Ketons unter der Annahme, dass es durch eine Pinakol-Umlagerung gebildet wurde.

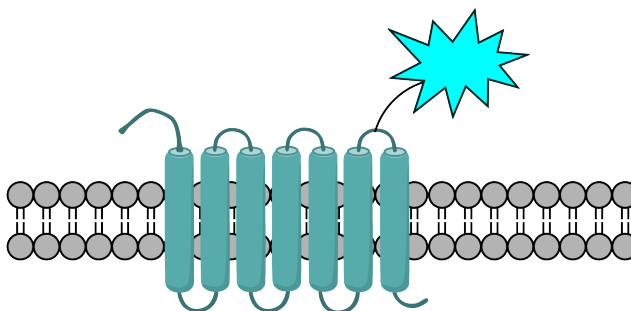
1.0 pt



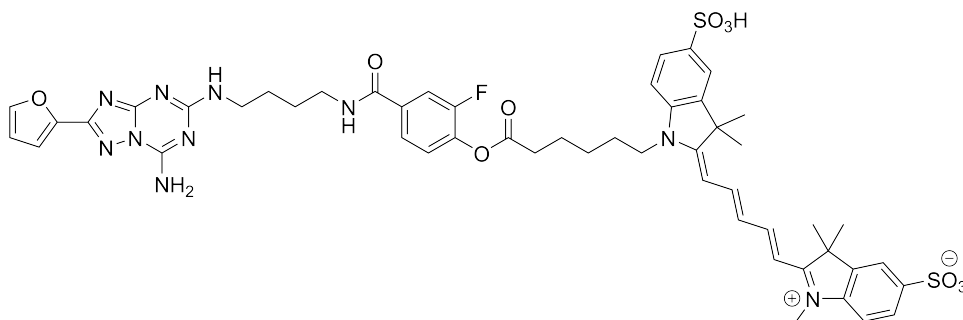
Kannst du mich sehen?

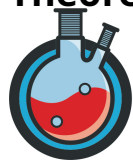
19.5 pts

Einleitung



Sehen ist Glauben. Fluoreszenzmarkierung von Biomolekülen erlaubt Wissenschaftler*innen unter anderem, deren Positionen nachzuverfolgen und die Dynamiken zu sehen, mit denen sie gebildet und abgebaut werden. Markierungsmethoden wurden mit der Zeit immer besser und spezifischer. In dieser Aufgabe wirst du die ligandengesteuerte kovalente Markierung eines Zelloberflächenrezeptors kennenlernen und die Voraussetzungen für solch eine Sonde, damit ein gewünschter Zweck erfüllt wird. In dieser Methode bindet ein kleines Molekül, der Ligand, reversibel an den Rezeptor. Nach der Bindungsbildung kann die Sonde dann mit nukleophilen Resten am Protein reagieren, was zur Bildung kovalenter Bindungen und somit irreversibler Markierung führt. Die Sonde, die du analysieren wirst, ist unten dargestellt.

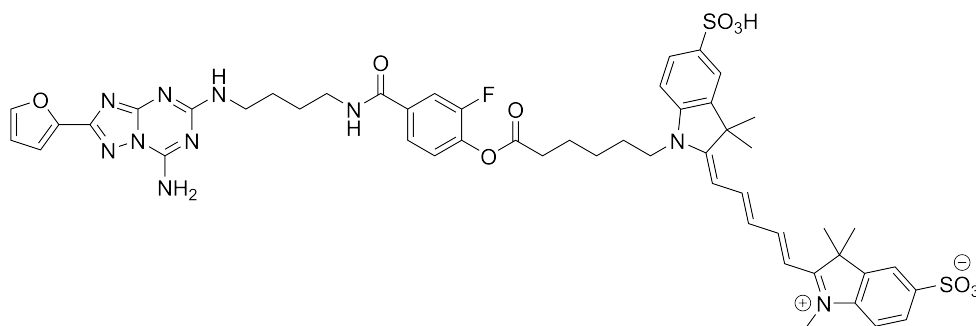


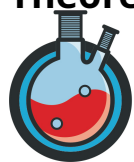


Eigenschaften der Sonde

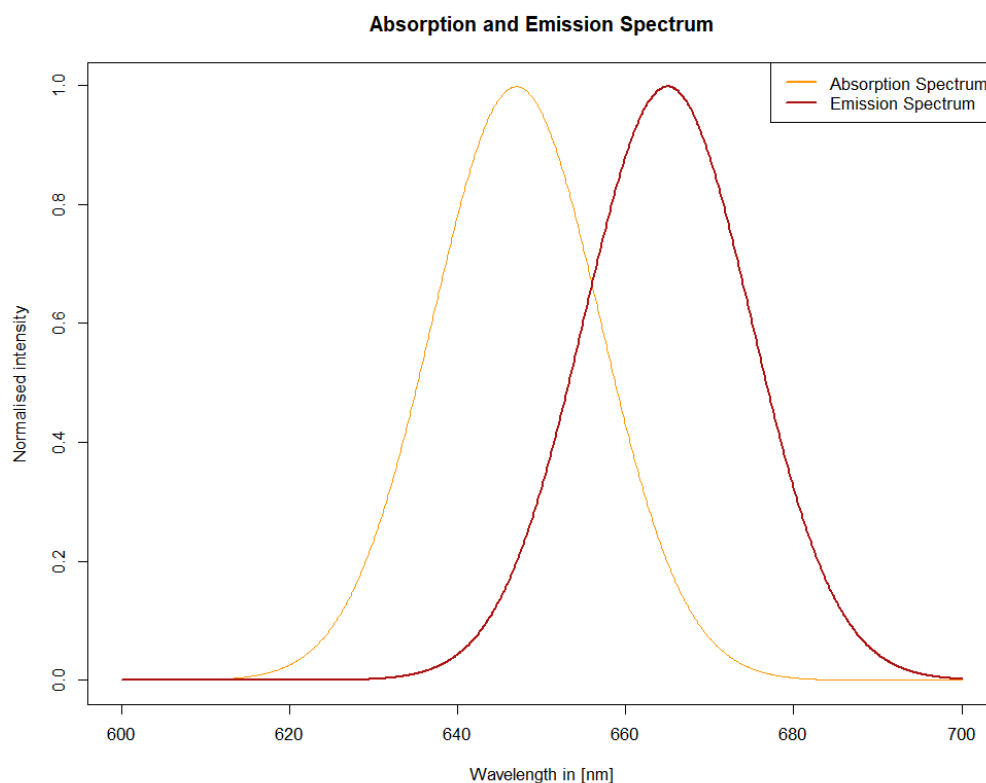
Die Sonde besteht aus drei Teilen: einem Liganden, einem Fluorophor und einem Linker (Verbindungsglied) mit einer reaktiven Gruppe. Der Ligand wird reversibel an den Rezeptor binden. Der Fluorophor wird schliesslich der beobachtbare Teil sein und der Linker verbindet die zwei anderen Gruppen und enthält zudem den reaktiven Teil, der zur kovalenten Markierung führen wird.

- 8.1 Unten ist die Sonde erneut gezeigt. **Identifiziere** und **markiere klar** den Liganden (I), den Fluorophor (II) und den Linker (III) im unteren Molekül. 1.5 pt





Eine spezielle charakteristische Eigenschaft eines Fluorophors ist die sogenannte Stokes-Verschiebung. Die Stokes-Verschiebung ist die Differenz zwischen den Maxima der Emissions- und Absorptions-Wellenlängen des Fluorophors. Unten ist das Absorptions- und Emissions-Spektrum unserer Sonde gezeigt.



Absorptions- und Emissions-Spektrum unserer Sonde

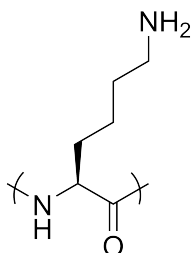
8.2 Schätze aus dem gegebenen Spektrum die Stokes-Verschiebung $\Delta\lambda$ für unsere Sonde in nm ab. 1.0 pt

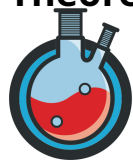
$\Delta\lambda =$ _____ nm



Nachdem der Ligand an den Rezeptor gebunden hat, kann ein Lysinrest in der Nähe der Bindungsstelle mit der Sonde reagieren. Der Lysinrest reagiert mit dem reaktiven Teil im Linker der Sonde, um eine stabile kovalente Bindung zu bilden und markiert so den Rezeptor.

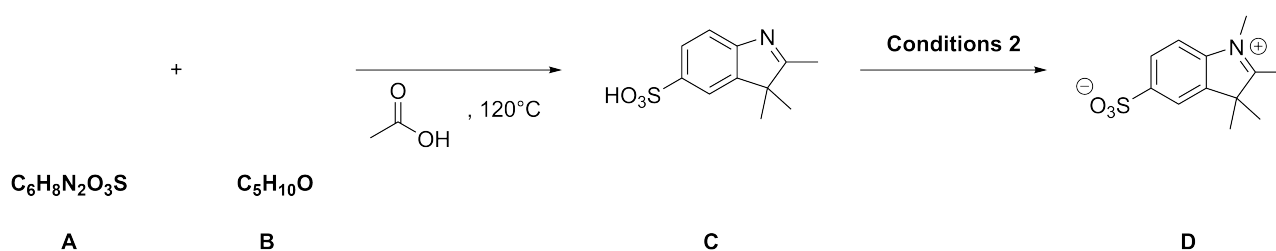
- 8.3 Unten ist ein Lysinrest gezeigt. **Zeichne** das Produkt der Reaktion zwischen der Lysin-Seitenkette und der Sonde. Du kannst die Struktur unten als Vorlage verwenden, um deine Zeichnung zu vervollständigen. Ausserdem kannst du die Abkürzungen -L für den Liganden und -Fl für den Fluorophor verwenden. 2.0 pt





Synthese der Sonde

Lass uns einen genaueren Blick auf die Synthese der Sonde werfen. Verschiedene Teile der Sonde werden einzeln synthetisiert und am Schluss zusammengesetzt. In der folgenden Abbildung ist die Synthese eines Teils der Sonde dargestellt.

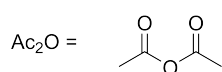
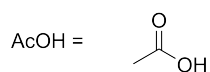
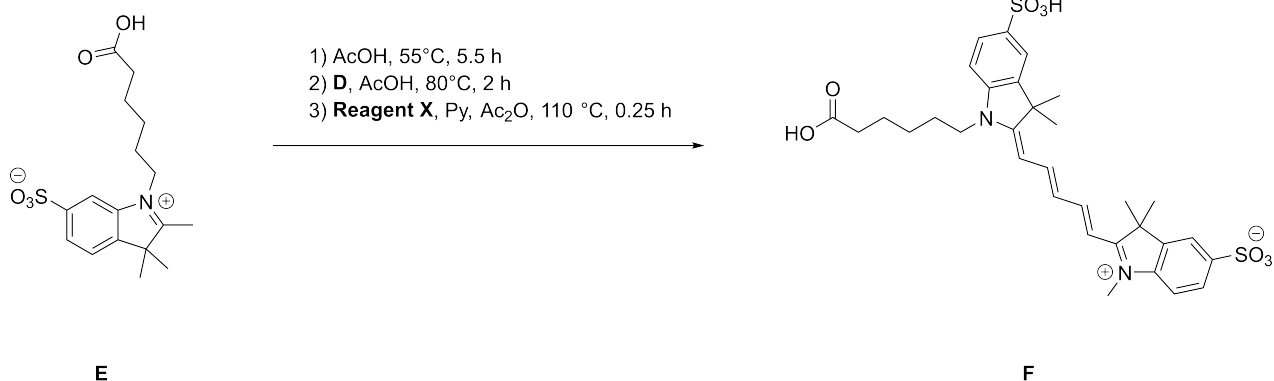
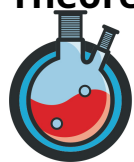


- 8.4 Entsprechend der obenstehenden Darstellung, **gib** die Strukturen für die Verbindungen **A** und **B** an. **Hinweis:** In der Reaktion zu Verbindung **C** wird ein Gas freigesetzt. 2.0 pt

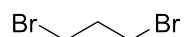
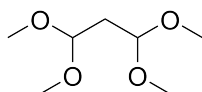
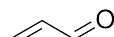
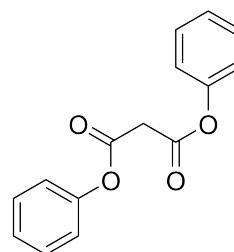
A	B
----------	----------

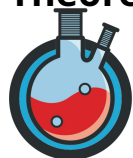
- 8.5 Aus der unteren Liste, **wähle** die am besten geeigneten Bedingungen für die Transformation von Verbindung **C** zu Verbindung **D**. 1.0 pt

- ☐ cat. H_2SO_4 , MeOH, 50°C
- ☐ Formaldehyd, MeOH, 50°C
- ☐ MeI, CH_3CN , 80°C
- ☐ Acetylchlorid, AlCl_3 , CHCl_3 , 50°C

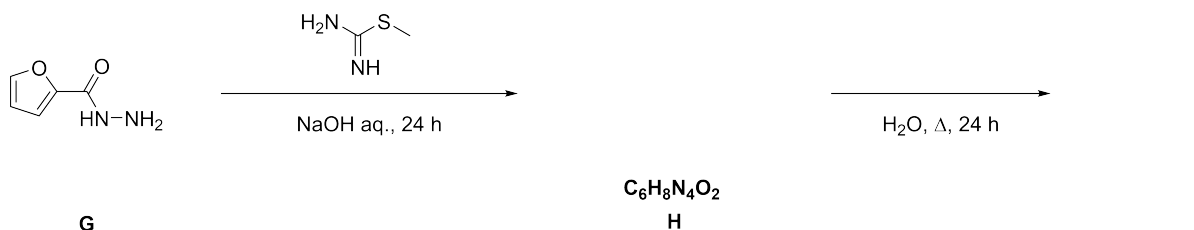


8.6 Aus den unten gegebenen Möglichkeiten, **wähle** ein geeignetes **Reagenz X** für die Reaktion von Verbindung **E** zu Verbindung **F**. 1.0 pt

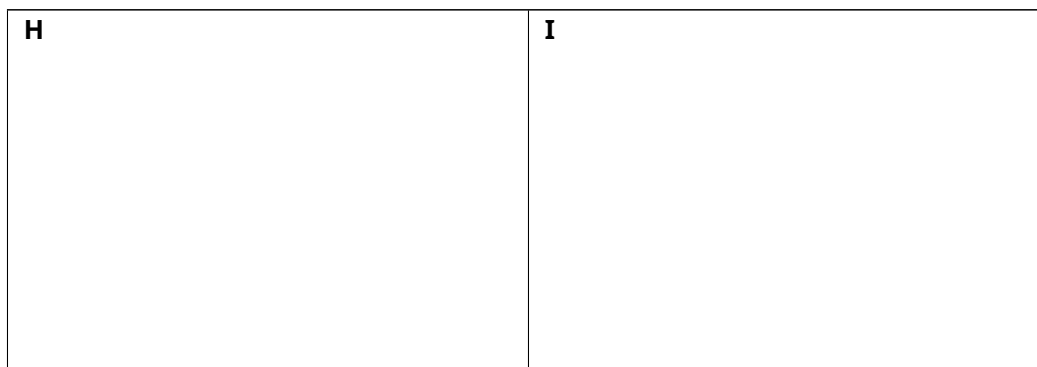

☐

☐

☐

☐



Lass uns nun die Synthese eines anderen Teil des Moleküls betrachten. Im unten gezeigten Schema ist der grundlegende Syntheseweg dargestellt.

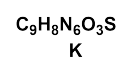
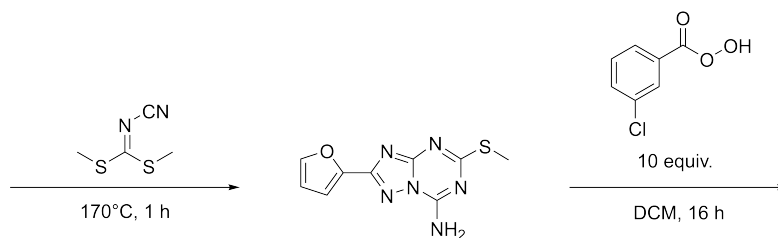
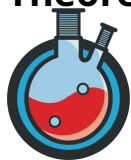


8.7 Zeichne die Strukturen der Verbindungen **H** und **I**. Hinweis: Bei der Umsetzung von **H** zu **I** wird ein Äquivalent Wasser aus dem Molekül abgespalten. 2.0 pt



8.8 Was ist die Triebkraft für die Reaktion von Verbindung **H** zu **I**? Wähle die richtige Antwort aus der unten gegebenen Liste aus. 1.0 pt

- ☐ Bildung einer C-N-Bindung
- ☐ Abnahme der Ringspannung
- ☐ Erzeugung von Aromatizität
- ☐ Abspaltung von Wasser

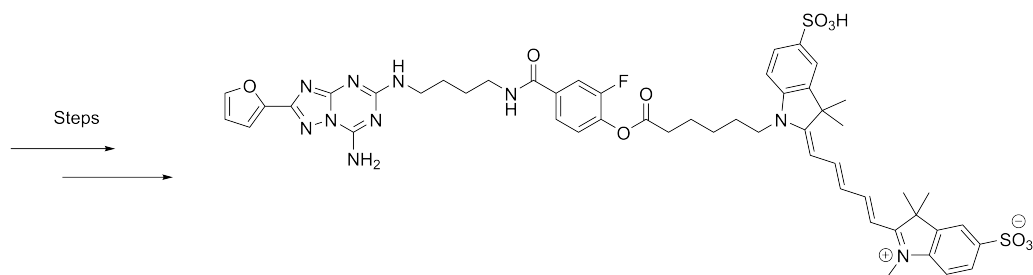


8.9 **Zeichne** die Struktur der Verbindung **K**.

1.0 pt

Q8-9

German (German Version)

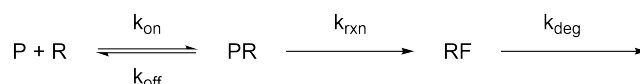


1.0 pt



Die Markierungsreaktion

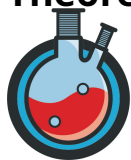
Nun werden wir die Markierungsreaktion genauer anschauen und was benötigt wird, damit wir den Rezeptor tatsächlich sehen können. Unten ist eine schematische Darstellung des Markierungsprozesses gegeben. In einem ersten Schritt bindet die Sonde P (von Englisch "probe") an den Rezeptor R in einem reversiblen Gleichgewicht und formt so den Sonde-Rezeptor-Komplex PR. Wenn die Sonde gebunden ist, kann sie auch irreversibel mit einem nahen Lysinrest reagieren, was zur Fluoreszenzmarkierung des Rezeptors RF führt. Die Zelle baut diesen Rezeptor ständig auf und ab. Der Rezeptor, egal ob markiert oder nicht, wird in einer Reaktion nullter Ordnung abgebaut, mit einer Geschwindigkeitskonstante k_{deg} .



Für die folgenden Teilaufgaben kannst du die folgenden Annahmen und Werte verwenden:

- Der Rezeptor und die Sonde binden einander in einem schnellen Gleichgewicht, während die Bildung von RF aus PR viel langsamer abläuft.
- Die totale Rezeptor-Konzentration wird durch die zelluläre Regulation konstant gehalten und kann als $3 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[R]_{\text{tot}} = 3 \mu\text{mol L}^{-1}$ angenommen werden.
- Die Dissoziationskonstante des Sonde-Rezeptor-Komplexes ist $50 \mu\text{mol L}^{-1}$: $K_D = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$.
- Die maximale Sondenkonzentration, die verwendet werden kann, ist $6 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[P]_{\text{max}} = 6 \mu\text{mol L}^{-1}$.

8.11 Leite eine Gleichung für die Konzentrationsänderung des markierten Rezeptors $\frac{d[RF]}{dt}$ her, unter der Verwendung der Gleichgewichtskonzentrationen von $[P]$, $[R]$ und den gegebenen Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten. 2.0 pt

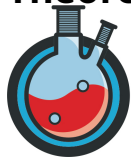


In einem anderen Experiment hast du herausgefunden, dass die Halbwertszeit deines Rezeptors an der Zelloberfläche 240 min beträgt. Die Formel für die Halbwertszeit einer Reaktion nullter Ordnung ist unten gegeben.

$$t_{1/2} = \frac{[R]_0}{2 \cdot k_{\text{deg}}}$$

8.12 Unter Anbetracht aller oben gegebenen Informationen, berechne den Wert für k_{deg} in $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$. 1.0 pt

$k_{\text{deg}} = \text{_____} \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$



- 8.13** Betrachte den Anfang der Markierungsreaktion, direkt nach der Zugabe der Probe. **Berechne**, in s^{-1} , den Wert, den k_{rxn} mindestens annehmen muss, sodass wir überhaupt irgendeine Markierung beobachten können. 2.0 pt

Falls du die vorherigen Teilaufgaben nicht beantworten konntest, nimm an:

- $\frac{d[\text{RF}]}{dt} = \frac{k_{\text{rxn}} \cdot K_D \cdot [\text{P}]}{[\text{R}]} - k_{\text{deg}}$
- $k_{\text{deg}} = 2.00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$$k_{\text{rxn}} \geq \text{_____} \text{ s}^{-1}$$

Du hast dein Markierungs-Experiment durchgeführt und es scheint zu funktionieren. Aber du bist noch nicht ganz zufrieden mit der Markierung, die du erreichen kannst und würdest gerne die anfängliche Geschwindigkeitskonstante der Markierung erhöhen.

- 8.14** Aus den unten gegebenen Möglichkeiten, **wähle**, welche Strategien untersucht werden könnten, um dies zu erreichen. 1.0 pt

- ☐ Finde/Entwickle einen Liganden mit einer höheren Bindungsaffinität für deinen Rezeptor
- ☐ Benutze einen grösseren Fluorophor
- ☐ Erhöhe die Reaktivität des reaktiven Teils
- ☐ Ersetze das Lösemittel durch ein apolareres

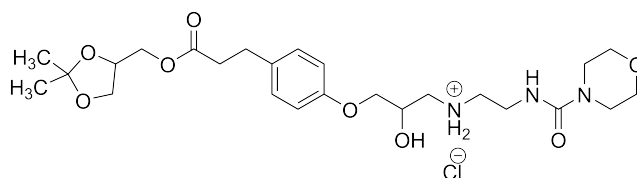


Landirolol - ein kardioselektiver Betablocker

16.0 pts

Einleitung

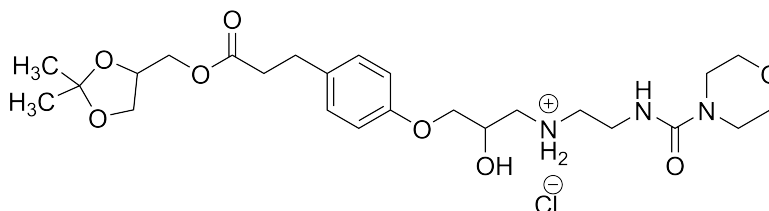
Jedes Jahr werden von der "Food and Drug Administration" (FDA) in den USA neue Therapeutika zugelassen. 2024 wurde Landiolol, ein Betablocker, für die Behandlung von supraventrikulärer Tachykardie zugelassen. Landiolol wurde in Japan entwickelt und bereits 2017 in Deutschland als Medikament zugelassen. Stand 2024 ist Landiolol der kardioselektivste unter den Betablockern. Die Struktur von Landiolol ist unten dargestellt.



Stereochemie

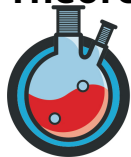
Landirolol besteht aus einem chiralen Molekül mit mehreren Stereozentren. Wie die meisten anderen zugelassenen Medikamente, wird auch Landiolol als einzelnes Stereoisomer verabreicht. Aufgrund der chiralen Natur biologischer Systeme können verschiedene Stereoisomere, sogar Enantiomere, unterschiedliche Aktivitäten aufweisen, weshalb die einzelnen Stereoisomere getrennt voneinander auf ihre Aktivität und mögliche Nebenwirkungen untersucht werden müssen.

9.1 Markiere in der Struktur von Landiolol alle stereogenen Zentren mit einem Stern (*). 1.0 pt

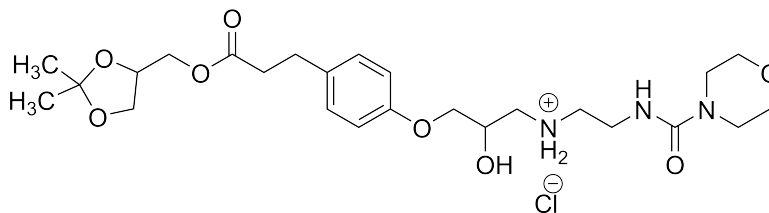


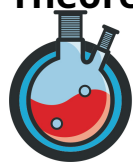
9.2 Berechne, wie viele Stereoisomere Landiolol haben kann.

0.5 pt



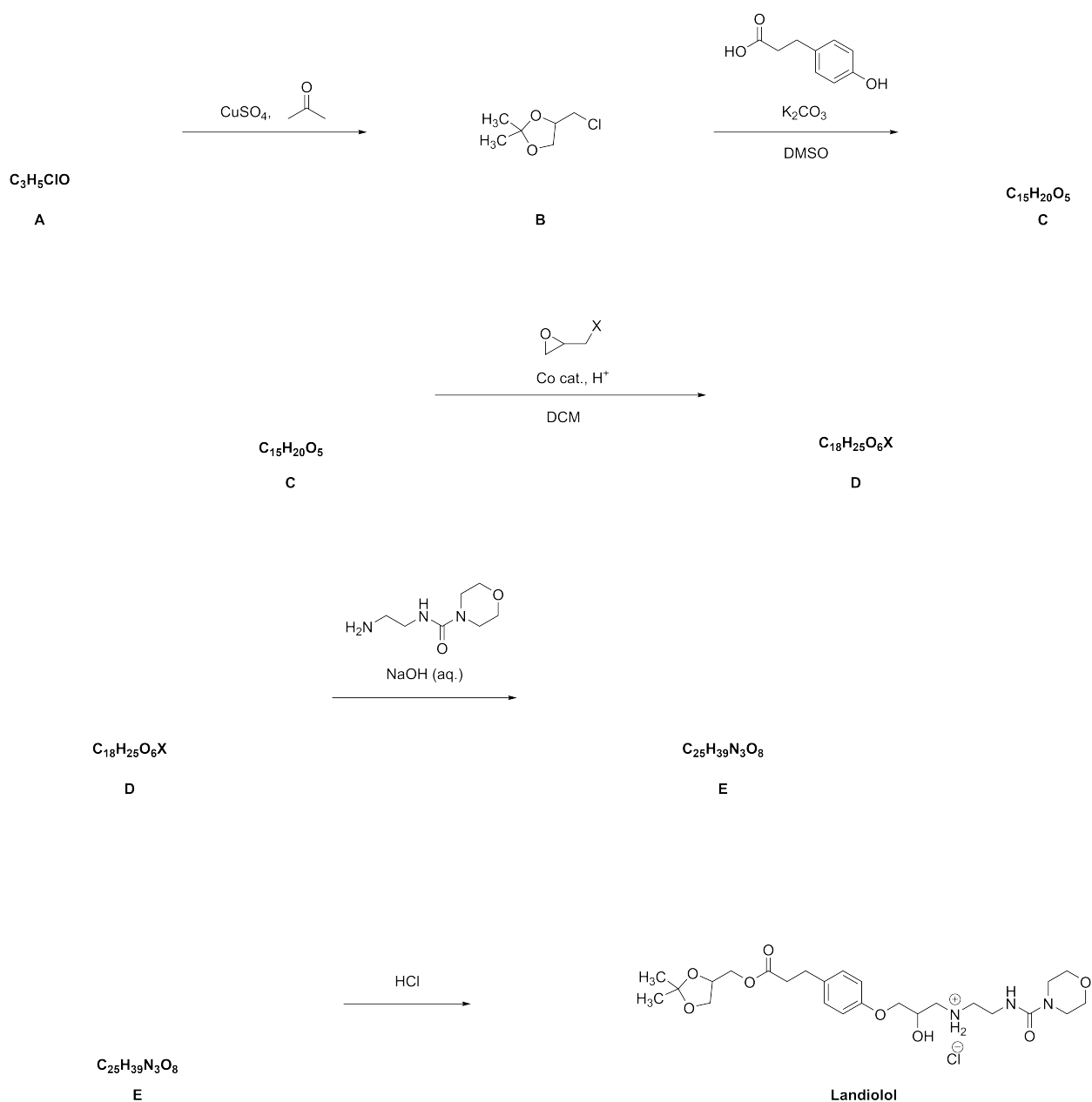
- 9.3 In der von der FDA zugelassenen Struktur von Landiolol haben alle Stereozentren (*S*)-Konfiguration. **Zeichne** die Struktur von Landiolol mit der korrekten Stereochemie aller Stereozentren. **Hinweis:** Du kannst Teile des Moleküls, die für die Stereochemie irrelevant sind, mit -R abkürzen oder die unten abgebildete Vorlage von Landiolol verwenden. 2.0 pt





Synthese von Landiolol

In der unten gezeigten Grafik ist der Syntheseweg für Landiolol dargestellt. Die synthetische Sequenz startet bei enantiomerenreinem Epichlorhydrin. In den folgenden Teilaufgaben sollst du das Syntheschema Schritt für Schritt vervollständigen.





9.4 Zeichne die Struktur von Epichlorhydrin, Verbindung **A**.

1.0 pt

9.5 Zeichne die Strukturen der Verbindungen **C**, **D** und **E**.

3.0 pt

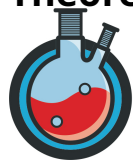
C

D

E

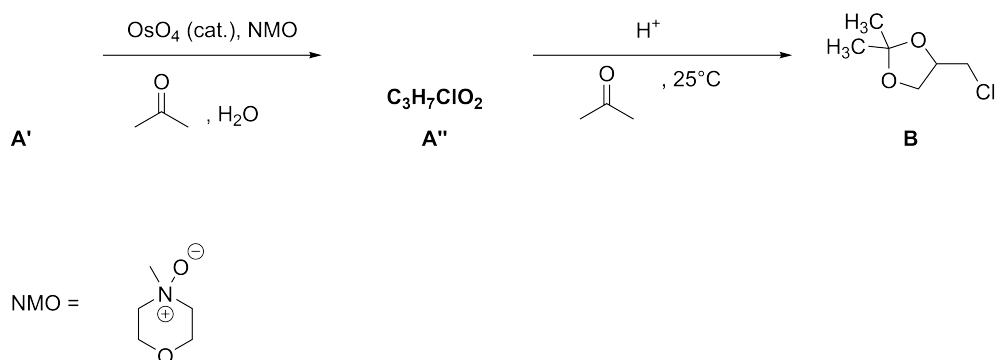


- 9.6 Für die Umwandlung von Substanz **C** zu **D**, schlage einen geeigneten Substituenten **X** für diese Reaktion vor. 1.0 pt



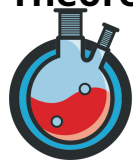
Synthese der einzelnen Bausteine

Unglücklicherweise ist deinem Lieferanten für Epichlorhydrin, Verbindung **A**, der Bestand ausgegangen. Daher musst du einen anderen Syntheseweg finden, um Verbindung **B** herzustellen. Zum Glück hat ein Praktikant deiner Firma dies kommen sehen und hat sich schon eine mögliche Lösung ausgedacht. Aber seine Schrift ist schwer zu entziffern und du musst gewisse Lücken füllen. Das Synthese-Schema ist unten gezeigt:

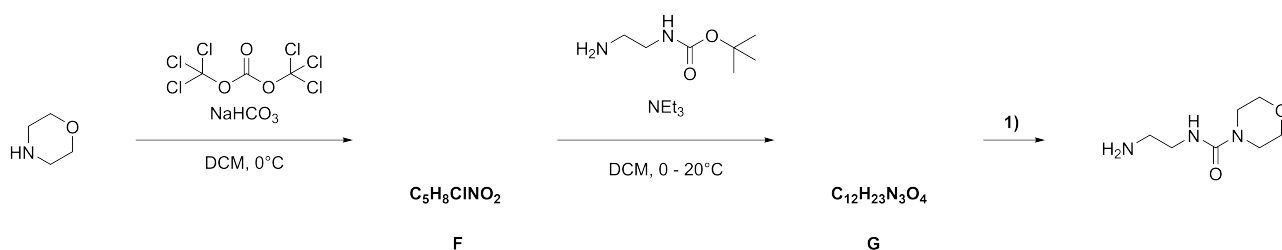


9.7 **Zeichne** die Strukturen der Verbindungen **A'** und **A''**. **Hinweis:** **A'** enthält nur ein Heteroatom. 2.0 pt

A'	A''



Einige der oben verwendeten Reagenzien sind nicht zu einem angemessenen Preis erhältlich. Lass uns daher einen genaueren Blick auf die Synthese des Amins werfen, das für die Reaktion von Verbindung **D** zu **E** verwendet wird. Ein Reaktionsschema ist unten gegeben. Die Synthese startet mit Morpholin, welches im Handel erhältlich ist.



9.8 Zeichne die Strukturen der fehlenden Zwischenprodukte **F** und **G**.

2.0 pt

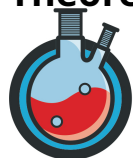
F

G

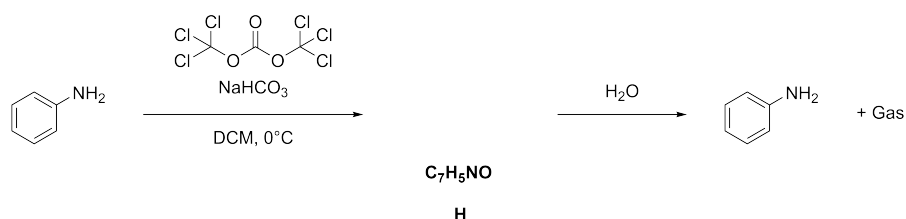
9.9 Wähle für die Reaktion **1)** die am besten geeigneten Reaktionsbedingungen

1.0 pt

- ☐ LiAlH_4 , THF, -78°C
- ☐ KMnO_4 , H_2SO_4 (aq.), 25°C
- ☐ Trifluoressigsäure, DCM, 0°C
- ☐ K_2CO_3 , DMF, 80°C
- ☐ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Benzen, 35°C



Falls anstelle eines sekundärenamins ein primäres Amin den Bedingungen für die Bildung von Verbindung **F** ausgesetzt wird, entsteht ein etwas anderes Produkt. Dies wird gezeigt anhand des unteren Beispiels von Anilin. Sowohl Verbindung **F**, als auch **H** sind nicht stabil gegenüber Feuchtigkeit und reagieren mit Wasser unter der Entwicklung von Gas, und zwar zurück zum anfänglichen Amin-Startmaterial.



9.10 Zeichne die Struktur von Verbindung **H**.

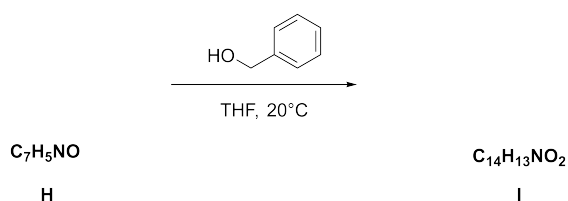
1.0 pt

9.11 Gib den Namen oder die chemische Formel des Gases, das bei der Hydrolyse von Verbindung **H** freigesetzt wird.

0.5 pt



Sowohl Verbindung **F**, als auch Verbindung **H** reagieren mit einer Vielzahl an Nuklophilen. Wenn das Nukleophil ein Alkohol ist, wird eine stabile Verbindung zwischen den zwei Untereinheiten gebildet. Dieser Verbindungstyp wird häufig in der Peptidchemie angetroffen.



9.12 Zeichne die Struktur der Verbindung **I**.

1.0 pt