HALB-FINALE: Aufgaben

Liebe Schülerinnen und Schüler,

Wir gratulieren Euch zur Teilnahme an der nationalen Chemieolympiade und wünschen Euch viel Erfolg in dieser zweiten Prüfung, sowie in Eurem Studium und bei allen zukünftigen Unternehmungen. Wir gratulieren Euch auch zur bestandenen ersten Prüfung, die es euch ermöglicht heute mit der zweiten Prüfung zu beginnen. **Bevor Ihr mit dieser Prüfung beginnt, lest Euch bitte die folgenden Abschnitte aufmerksam durch.**

Anbei findet Ihr vier Aufgaben. Die Themen, auf die sich die Fragen beziehen, sind: Allgemeine Chemie, Stöchiometrie, Säuren und Basen, Redoxgleichungen und organische Chemie

Für die Bearbeitung der Aufgaben habt ihr **zwei Stunden** (120 Minuten) Zeit. Ihr könnt einen nicht programmierbaren Taschenrechner verwenden, dürft aber keine persönlichen Dokumente benutzen.

Gebt am Anfang **jeder** Frage Euren Namen und Eure Schule an. Beantwortet jede Aufgabe auf dem Blatt (Vorder- und Rückseite, falls erforderlich), auf dem die Aufgabenstellung steht. **Gebt Eure Argumentation und Eure Berechnungen deutlich an**. **Begründet Eure Antworten und gebt bei den abschließenden Antworten die Einheiten an.** Das letzte Blatt ist ein Schmierblatt, das bei der Bewertung nicht berücksichtigt wird.

Nach der Auswertung dieser zweiten Runde werden die 12 besten Schülerinnen und Schüler zu einem **Weiterbildungstag** eingeladen, der am **Samstag, dem 5. April 2025**, von 9.00 bis 17.00 Uhr in den Laboren der Universität Luxemburg (Standort Limpertsberg) stattfindet. Weitere Informationen werden den Finalisten zu gegebener Zeit mitgeteilt. Die **letzte, praktische Prüfung** findet am **Samstag, den 26. April 2025**, in den Laboren der Universität Luxemburg (Standort Limpertsberg) statt. Bei dieser letzten Prüfung werden die vier Gewinner der nationalen Chemieolympiade bestimmt, die gleichzeitig das luxemburgische Team für die 57. Internationale Chemie Olympiade (IChO) , die dieses Jahr von den Vereinigten Arabischen Emiraten vom 5. bis 14. Juli 2025 in Dubai organisiert wird, bilden. Weitere Informationen findet Ihr unter https://chimie.olympiades.lu/.

Die Ergebnisse dieser zweiten Runde werden für die Platzierung der vier Finalisten berücksichtigt!!!

Wir wünschen Euch viel Erfolg bei Eurer Arbeit und verbleiben mit freundlichen Grüßen,

Die Organisatoren der nationalen Chemie-Olympiade

Formelsammlung

Periodensystem der Elemente

I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII	
1,0 H 1																	4,0 He 2	1
6,9 Li 3	9,0 Be 4											10,8 B 5	12,0 C 6	14,0 N 7	16,0 O 8	19,0 F 9	20,2 Ne 10	2
23,0 Na 11	24,3 Mg 12											27,0 Al 13	28,1 Si 14	31,0 P 15	32,1 S 16	35,5 Cl 17	39,9 Ar 18	3
39,1 K 19	40,1 Ca 20	45,0 Sc 21	47,9 Ti 22	50,9 V 23	52,0 Cr 24	54,9 Mn 25	55,8 Fe 26	58,9 Co 27	58,7 Ni 28	63,5 Cu 29	65,4 Zn 30	69,7 Ga 31	72,6 Ge 32	74,9 As 33	79,0 Se 34	79,9 Br 35	83,8 Kr 36	4
85,5 Rb 37	87,6 Sr 38	88,9 Y 39	91,2 Zr 40	92,9 Nb 41	95,9 Mo 42	(97) Tc 43	101,1 Ru 44	102,9 Rh 45	106,5 Pd 46	107,9 Ag 47	112,4 Cd 48	114,8 In 49	118,7 Sn 50	121,8 Sb 51	127,6 Te 52	126,9 I 53	131,3 Xe 54	5
132,9 Cs 55	137,3 Ba 56	57-71	178,5 Hf 72	180,9 Ta 73	183,8 W 74	186,2 Re 75	190,2 Os 76	192,2 Ir 77	195,1 Pt 78	197,0 Au 79	200,6 Hg 80	204,4 Tl 81	207,2 Pb 82	209,0 Bi 83	(209) Po 84	(210) At 85	(222) Rn 86	6
223 Fr 87	226 Ra 88	89-103	(267) Rf 104	(268) Db 105	(269) Sg 106	(270) Bh 107	(269) Hs 108	(278) Mt 109	(281) Ds 110	(282) Rg 111	(285) Cn 112	(286) Nh 113	(289) Fl 114	(290) Mc 115	(293) Lv 116	(294) Ts 117	(294) Og 118	7
		Lanthanides	138,9 La 57	140,1 Ce 58	140,9 Pr 59	144,2 Nd 60	(145) Pm 61	150,4 Sm 62	152,0 Eu 63	157,3 Gd 64	158,9 Tb 65	162,5 Dy 66	164,9 Ho 67	167,3 Er 68	168,9 Tm 69	173,0 Yb 70	175,0 Lu 71	
		Actinides	(227) Ac 89	232,0 Th 90	231,0 Pa 91	238,0 U 92	(237) Np 93	(244) Pu 94	(243) Am 95	(247) Cm 96	(247) Bk 97	(251) Cf 98	(252) Es 99	(257) Fm 100	(258) Md 101	(259) No 102	(266) Lr 103	

Konstanten

$R = 8{,}31\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$1\ F = 9{,}65 \cdot 10^{4}\ C \cdot mol^{-1}$
$R = 8{,}21 \cdot 10^{-2}\ L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$

Volumen eines Mols eines idealen Gases bei 273 K und 101325 Pa: 22,4 $dm^3 \cdot mol^{-1}$ ($L \cdot mol^{-1}$).
Ein Jahr entspricht 365 Tagen.

Vereinfachte Formeln für die Berechnung des pH-Werts :

Starke Säure	Schwache Säure	Starke Base	Schwache Base
$pH = -\log c_{Säure}$	$pH = \frac{1}{2}(pK_S - \log c_{Säure})$	$pH = 14 + \log c_{Base}$	$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_B - \log c_{Base})$

Puffermischung: $pH = pK_S + \log(\frac{c_{Base}}{c_{Säure}})$ bei 25 °C: $K_w = K_{H_2O} = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$

Für eine schwache Säure HA: $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ | $K_S = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$

mit dem Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{[A^-]}{c_0} : K_S = \frac{\alpha \cdot [H_3O^+]}{1-\alpha}$.

Allgemeine Chemie:

Die Aktivität (A) in Becquerel (Bq) einer radioaktiven Quelle steht im Zusammenhang mit der Anzahl der zerfallenden Kerne (N) und der Halbwertszeit ($T_{1/2}$) des Radioisotops:

$$A = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot N$$

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
Luxembourg National Research Fund
andré losch FONDATION
uni.lu UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
ënnerstëtzt vun œuvre nationale
CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG POWERING BUSINESS
greiner BIO-ONE
CHAMBRE DES SALARIÉS LUXEMBOURG
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois
ASSOCIATION LUXEMBOURGEOISE DES PHYSICIENS APPLIQUÉS

Name: _____

Vorname : _____

Schule : _____

Aufgabe I: Rund um Iodatsalze

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	1j	Gesamtpunkte Aufgabe I
1	2	1	2	2	2	5	6	1	2	24

Die meisten iodhaltigen Mineralien enthalten Iodat-Ionen, IO_3^- . Eines dieser Mineralien wird als Salesit bezeichnet.

a) Geben Sie die Oxidationszahl von Iod im Iodat-Ion an.

b) Zeichnen Sie die Lewis-Struktur des Iodat-Ions.

c) Welcher O-I-O-Bindungswinkel ist im Iodat-Ion am wahrscheinlichsten? Umkreisen Sie die richtige Antwort.

i. < 109,5°	ii. 109,5°	iii. > 109,5°

Bei nuklearen Katastrophen können radioaktive Iodisotope freigesetzt werden, die sich in der Schilddrüse festsetzen. Eine tägliche Ioddosis, die 130 mg Kaliumiodid entspricht, kann die Aufnahme solcher radioaktiven Isotope verhindern. Da Kaliumiodid leicht abgebaut wird, verfügt die Regierung über einen Vorrat an stabilerem Kaliumiodat als Iodquelle.

d) Berechnen Sie die Masse an Kaliumiodat, die die gleiche Menge an Iod enthält wie 130 mg Kaliumiodid.

Iodat-Ionen reagieren mit Iodid-Ionen im sauren Milieu zu elementarem Iod.

e) Schreiben Sie die ionische Gleichung (ohne Gegenionen) für die Reaktion zwischen Iodat- und Iodid-Ionen im sauren Milieu.

Diese Reaktion wird verwendet, um die Menge an Iodat-Ionen in einer Probe zu bestimmen. Das nach der Reaktion mit einem Überschuss an Kaliumiodid in saurem Milieu gebildete Iod wird mit einer Lösung von Thiosulfat-Ionen ($S_2O_3^{2-}$) titriert. Während der Titration reagiert das Thiosulfat mit dem Iod zu Iodid-Ionen und Tetrathionat-Ionen ($S_4O_6^{2-}$).

f) Schreiben Sie die ionische Gleichung für die Reaktion zwischen Thiosulfat-Ionen und elementarem Iod.

Salesit ist ein Mineral mit der Summenformel $M(IO_3)Z$, das Iodat, ein Metallion M und ein Anion Z in einem Verhältnis von 1:1:1 enthält. Die molare Masse dieses Minerals beträgt $255{,}46\ g \cdot mol^{-1}$.

Zur Herstellung einer Stammlösung wurde 1.000 g des Minerals in 30 mL HNO_3 2M aufgelöst. Die entstandene Lösung wurde mit destilliertem Wasser auf 100,0 mL aufgefüllt.

10,00 mL dieser Stammlösung reagieren mit einem Überschuss an Kaliumiodid. Das gebildete Iod wird mit einer Natriumthiosulfat-Lösung von $0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$ titriert.

g) Berechnen Sie das Volumen der Natriumthiosulfat-Lösung, welches während der Titration zugegeben wird, unter der Annahme, dass die Reaktion der Iodat-Ionen mit den Iodid-Ionen vollständig ist.

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
andré losch FONDATION
UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
ënnerstëtzt vun œuvre nationale
CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG
greiner BIO-ONE
CHAMBRE DES SALARIÉS LUXEMBOURG
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois

Allerdings reagiert das Metallion M^{n+} dieses Minerals auch mit den Iodid-Ionen, um zusätzliches elementares Iod zu bilden. Daher erhielt man als tatsächliches Volumen der für die Titration benötigten Natriumthiosulfat-Lösung 27,40 mL.

h) Berechnen Sie die Stoffmenge an elementarem Iod, welches bei der Reaktion von 1 mol des Metallion M^{n+} mit einem Überschuss an Iodid-Ionen entsteht.

Wenn Sie in Frage g) keinen Wert erhalten haben, gehen Sie davon aus, dass die Antwort 15,67 *mL lautet.*

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
Luxembourg National Research Fund
FNR
andré losch FONDATION
uni.lu UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
ënnerstëtzt vun œuvre nationale
CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG POWERING BUSINESS
greiner BIO-ONE
CHAMBRE DES SALARIÉS LUXEMBOURG
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois
ASSOCIATION LUXEMBOURGEOISE DES PHYSICIENS APPHTL a.s.b.l.

i) Die Oxidationsstufe des Metallions M^{n+} im Mineral kann als +n angeschrieben werden. Geben Sie die Oxidationsstufe des Metallions nach der Reaktion mit den Iodid-Ionen an. Umkreisen Sie die richtige Antwort.

i. +(n+2)	ii. +(n+1)	iii. +(n)	iv. +(n-1)	v. +(n-2)

Wenn das Mineral in Salpetersäure aufgelöst wird, kann man keine Reaktion beobachten.

j) Wählen (umkreisen) Sie, unter Berücksichtigung aller in der Aufgabe gegebenen Informationen, das Metallion M^{n+} und das Anion Z^{m-} aus der untenstehenden Ionenliste aus.

M^{n+}	Sc^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cu^{+}	Cu^{2+}	Mg^{2+}	Ga^{2+}	Zn^{2+}
Z^{m-}	F^{-}	Cl^{-}	Br^{-}	H^{-}	O^{2-}	OH^{-}	PO_4^{3-}	SO_3^{2-}

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
Luxembourg National Research Fund
andré losch FONDATION
uni.lu UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
ënnerstëtzt vun œuvre nationale
CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG POWERING BUSINESS
greiner BIO-ONE
CHAMBRE DES SALARIÉS LUXEMBOURG
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois
ASSOCIATION LUXEMBOURGEOISE DES PHYSICIENS APPHYL a.s.b.l.

Name: _____

Vorname : _____

Schule : _____

Aufgabe II: Uran

2a	2b	2c	2d	2e	2f	Gesamtpunkte Aufgabe II
1	5	9	4	4	2	25



Uran ist ein radioaktives Element, das insbesondere für seine Verwendung in Kernkraftwerken bekannt ist. Natürliches Uran besteht aus zwei Hauptisotopen mit folgenden Anteilen: 99,3 % ^{238}U und 0,7 % ^{235}U. Ihre Halbwertszeiten, d. h. die Zeit, die verstreicht, bis die Hälfte der ursprünglich vorhandenen Kerne zerfallen ist, beträgt 4,5 Milliarden Jahre für ^{238}U bzw. 704 Millionen Jahre für ^{235}U.

Pechblende ist ein Uranerz mit einem durchschnittlichen Gehalt von 1% Triuranoctoxid $(U_3O_8)_{(s)}$. Sie ist die Hauptquelle für natürliches Uran. Um das radioaktive Element zu extrahieren, wird das Erz in Salpetersäure aufgelöst, um Uranylnitrat $(UO_2(NO_3)_2)_{(aq)}$ zu bilden. Bei der Auflösungsreaktion kann man die Freisetzung des Gases Stickstoffdioxid beobachten.

a) Um welche Art von Reaktion handelt es sich? Markieren Sie die richtige Antwort.

i. Redox	ii. Säure-Base	iii. radioaktiv	iv. radikalisch

b) Geben Sie die gewichtete Gleichung für das Auflösen von Triuranoctoxid in Salpetersäure an.

c) Berechnen Sie die Aktivität der Uranylnitrat-Lösung nach Auflösung von 1 g Pechblende.

LE GOUVERNEMENT
DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Éducation nationale,
de l'Enfance et de la Jeunesse

Luxembourg National Research Fund

andré losch FONDATION

uni.lu UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG

ënnerstëtzt vun œuvre nationale

CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG POWERING BUSINESS

greiner BIO-ONE

CHAMBRE DES SALARIÉS LUXEMBOURG

ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois

ASSOCIATION LUXEMBOURGEOISE DES PHYSICIENS APHYL a.s.b.l.

Es ist möglich, Uran in Form von Autunit $(Ca(UO_2)_2(PO_4)_2)_{(s)}$ auszufällen, indem man Hydroxylapatit $(Ca_5(PO_4)_3OH)_{(s)}$ in die saure Lösung, die Uranylnitrat enthält, gibt.

d) Geben Sie die gewichtete Reaktion der Ausfällung von Autunit im sauren Milieu an.

e) Welche Masse an Autunit wird bei einer vollständigen Reaktion zurückgewonnen?

Beim Zerfall von radioaktiven ^{235}U-Kernen strahlen diese Alphateilchen $(^4_2\alpha)$ aus.

f) Formulieren Sie die Gleichung für die Transmutation von ^{235}U.

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
Luxembourg National Research Fund
andré losch FONDATION
uni.lu UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
ënnerstëtzt vun œuvre nationale
CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG POWERING BUSINESS
greiner BIO-ONE
CHAMBRE DES SALARIES LUXEMBOURG
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois
ASSOCIATION LUXEMBOURGEOISE DES PHYSICIENS

Name: _____

Vorname : _____

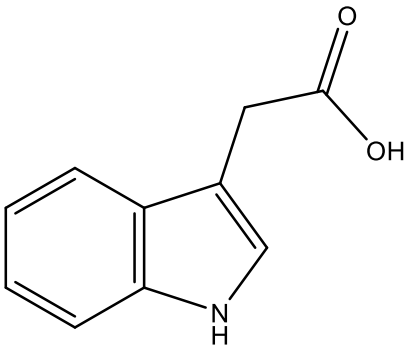
Schule : _____

Aufgabe III: Indol

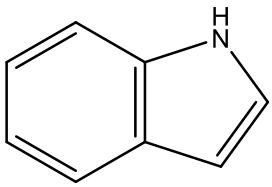
3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g	Gesamtpunkte Aufgabe III
2	1	4	10	2	2	6	27

Theoretische Einführung

Auxin oder Indol-3-essigsäure zählt zu den wichtigsten Phytohormonen. Dieser chemische Botenstoff ist für die Streckung der Pflanzenzellen verantwortlich und spielt bei phototropen Phänomenen eine Rolle.



Auxin



Indol

Die Molekularstruktur von Auxin ist oben angegeben. Es handelt sich um ein Indolderivat.

Indol oder 2,3-Benzopyrrol, besteht aus zwei verschmolzenen ungesättigten Ringen. Mit Hilfe der Hückel-Regel lässt sich das Verhalten solcher Ringe vorhersagen. Sie postuliert, dass das Vorhandensein von 4n+2 π-Elektronen die Delokalisierung dieser Elektronen ermöglicht und die Stabilität der betroffenen Moleküle erhöht. Der Ring wird als aromatisch bezeichnet. Im Gegensatz dazu sind Ringe, die nur 4n π-Elektronen aufweisen, wenig stabil und werden als antiaromatisch bezeichnet.

a) Geben Sie die Anzahl der π-Elektronen des Indols an (*Hinweis*: Bei Ringen, die Heteroatome (z. Bsp.: N oder O) enthalten, können die Elektronen der freien Elektronenpaare zur Aromatizität beitragen, wenn sie zum Ringinneren hin orientiert sind).

b) Indol-3-essigsäure ist:

i.	aromatisch
ii.	antiaromatisch
iii.	nicht aromatisch

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
Luxembourg National Research Fund
andré losch FONDATION
uni.lu UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
ënnerstëtzt vun œuvre nationale
CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG POWERING BUSINESS
greiner BIO-ONE
CHAMBRE DES SALARIÉS LUXEMBOURG
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois
Association Luxembourgeoise des Physiciens APHYL.LASEL

Auxin wird in den Pflanzenzellen nach einem Mechanismus, der eine Säure-Base-Reaktion beinhaltet, unidirektional transportiert. Man spricht vom polarisierten Transport von Auxin. Im Folgenden wird die Schreibweise HA/A^- verwendet, um die Indol-3-essigsäure ($pK_S = 4{,}75$) und ihre deprotonierte Form zu bezeichnen.

c) Berechnen Sie den Dissoziationsgrad α von Auxin bei $pH = 7$ und $pH = 5$.

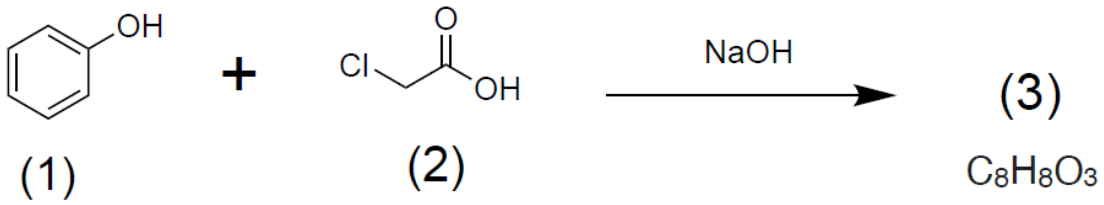
Um die Säure-Base-Eigenschaften von Indol-3-essigsäure zu analysieren, stellt ein Chemiker eine Pufferlösung her, indem er 1,362 g festes Natriummethanoat zu 200 mL einer Methansäure-Lösung ($pK_S = 3{,}75$) mit der Konzentration $c = 0{,}1$ M hinzufügt. Er gibt eine geringe Menge Indol-3-essigsäure hinzu und bestimmt den Dissoziationsgrad α.

d) Welches Volumen an HCl oder NaOH ($c = 0{,}1$ M) müsste man der Pufferlösung hinzufügen, damit nur 10 % der Indol-3-essigsäure in deprotonierter Form vorliegen?

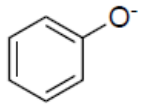
LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
Luxembourg National Research Fund
FNR
andré losch FONDATION
uni.lu UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
ënnerstëtzt vun œuvre nationale
CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG POWERING BUSINESS
greiner BIO-ONE
CHAMBRE DES SALARIÉS LUXEMBOURG
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois
ASSOCIATION LUXEMBOURGEOISE DES PHYSICIENS APPHTL a.s.b.l.

2,4-D ist ein Pestizid, das auf Pflanzenzellen auf ähnliche Weise wirkt wie Auxin. Dieses Molekül kann in zwei Schritten aus Phenol hergestellt werden.

In einem ersten Schritt reagieren 1,9 mL Phenol (1), 95 Gew.-%, ρ = 1,053 g/mL, mit 3 g Chloressigsäure (2) nach folgendem Schema in einem alkalischen Milieu:



Natriumhydroxid ermöglicht die Deprotonierung der Alkoholgruppe unter Bildung des Phenolat-Anions.



Phenolat

e) Welche Aussage(n) ist/sind richtig?

- ☐ Es bildet sich Wasser als Nebenprodukt.
- ☐ Das Phenolat-Anion ist ein hervorragendes elektrophiles Reagenz.
- ☐ Das Sauerstoffatom des Phenolat-Anions trägt drei freie Elektronenpaare.
- ☐ Das Na^+-Kation wirkt als Brønsted-Lowry-Säure.

f) Zeichnen Sie die Struktur des Zwischenprodukts (3).

g) Die Ausbeute dieser Reaktion beträgt 55 %. Berechnen Sie den Stoffmengenanteil der umgesetzten Chloressigsäure.

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
Luxembourg National Research Fund
andré losch FONDATION
uni.lu UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
ënnerstëtzt vun œuvre nationale
CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG POWERING BUSINESS
greiner BIO-ONE
CHAMBRE DES SALARIÉS LUXEMBOURG
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois
ASSOCIATION LUXEMBOURGEOISE DES PHYSICIENS

Name: _____

Vorname : _____

Schule : _____

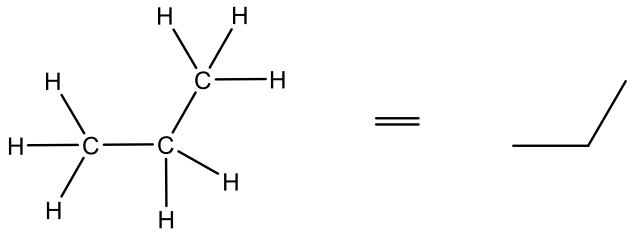
Aufgabe IV: Die Palladium-Kupplung

4a	4b	4d	4e	4f	Gesamtpunkte Aufgabe IV
1	10	7	3	3	24

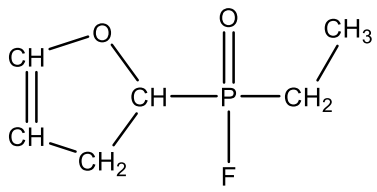
In der organischen Chemie ist die Synthese von Molekülen mit therapeutischem Nutzen ein wichtiges Thema. Trotz der Komplexität einiger Zielmoleküle wurden beeindruckende Synthesestrategien entwickelt, um zu immer komplizierteren Verbindungen zu gelangen.

Ein sehr wichtiges Werkzeug in der organischen Chemie ist die *Palladiumkupplung*, die zur Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, die oft schwer zu erzeugen sind, eingesetzt wird. Die Palladiumkupplung ist ein katalytisches Verfahren, bei dem *Palladiumkomplexe* verwendet werden, um ansonsten undenkbare Reaktionen zu katalysieren.

In Form eines (topologischen) Skeletts werden alle Wasserstoffatome weggelassen und die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen werden durch Striche dargestellt, wie zum Beispiel:



a) Stellen Sie das folgende Molekül in Skelettform dar:



Anmerkung: Der Buchstabe **R** in einer Struktur kann eine beliebige Gruppe darstellen.

Übergangsmetalle bilden sehr komplizierte Anordnungen, die als *Komplexe* bezeichnet werden. Diese werden oft in vereinfachter Form als [M] dargestellt, wobei die molekulare Umgebung, die für die betrachtete Reaktion nicht relevant ist, weggelassen wird.

Das Metallzentrum hat eine Oxidationszahl, die in römischen Ziffern in der Nähe des jeweiligen Metalls notiert wird:

$[Pd^{II}]$ | Oxidationszahl: 2

Betrachten Sie die folgenden Elementarreaktionen:

Transmetallierung :

$$[M_1^Y] - R + [M_2^Y] \rightarrow [M_1^Y] + [M_2^Y] - R$$

Oxidative Addition :

$$R - X + [M^Y] \rightarrow R - [M^{Y+2}] - X$$

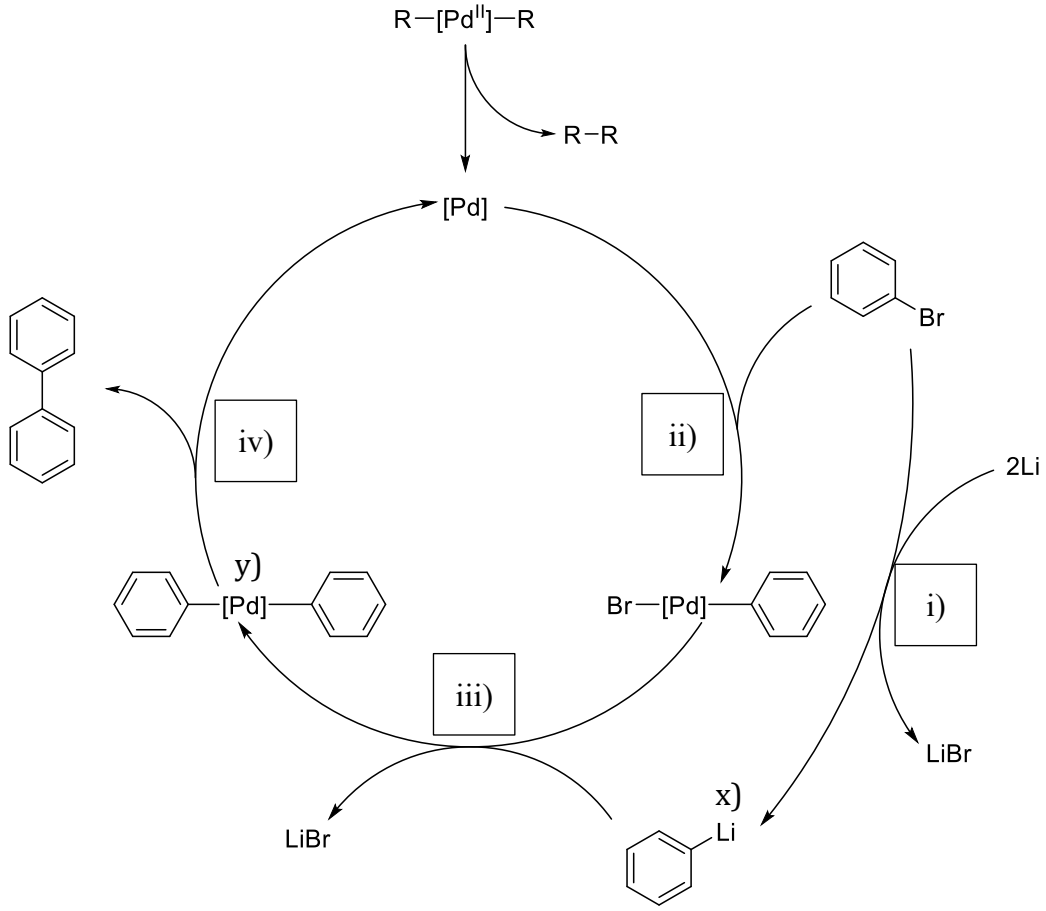
Austausch Halogen (X) - Metall (M) :

$$R - X + 2M \rightarrow R - M + MX$$

Reduktive Eliminierung :

$$R - [M^{Y+2}] - X \rightarrow R - X + [M^Y]$$

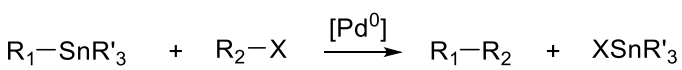
b) Benennen Sie im folgenden katalytischen Zyklus die elementaren Schritte i) bis iv) und geben Sie die Oxidationszahlen der markierten Metalle x) und y) an.



i)	
ii)	
iii)	
iv)	

x)	
y)	

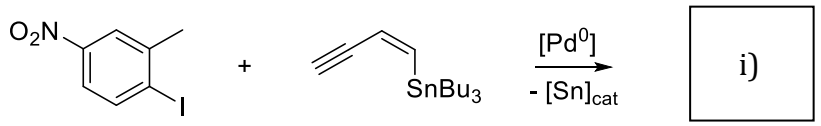
Im Laufe der Jahre wurden mehrere Versionen der Palladiumkupplung eingeführt. Eine der wichtigsten ist die von Stille, deren allgemeines Schema hier dargestellt ist:

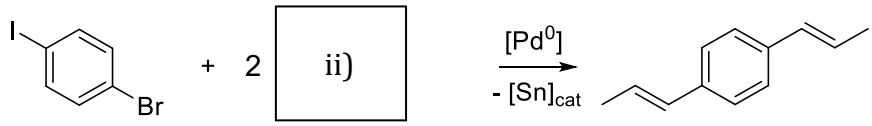


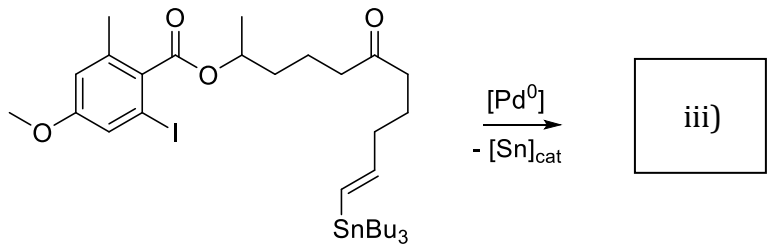
Mit: R_1 und R_2: ungesättigte Substituenten, R': Alkylketten und X: ein Halogen.

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
Luxembourg National Research Fund
andré losch FONDATION
uni.lu UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
ënnerstëtzt vun œuvre nationale
CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG POWERING BUSINESS
greiner BIO-ONE
CHAMBRE DES SALARIÉS LUXEMBOURG
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois
ASSOCIATION LUXEMBOURGEOISE DES PHYSICIENS APHYL a.s.b.l.

c) Betrachten Sie die folgenden Reaktionen und geben Sie eine mögliche fehlende Struktur in Form von Skelettformeln an.







i)	
ii)	
iii)	

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
andré losch FONDATION
UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
ënnerstëtzt vun œuvre nationale
CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG
greiner BIO-ONE
CHAMBRE DES SALARIÉS LUXEMBOURG
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois

In den verwendeten Komplexen kann Palladium in verschiedenen Oxidationsstufen auftreten, die je nach Elektronenkonfiguration variieren können.

In den meisten Fällen ist es für ein Element oder Ion energetisch günstiger, ein vollständig oder halb gefülltes d-Orbital zu haben, als ein einzelnes oder sogar zwei Elektronen in einem s-Orbital. Dies ist auf die elektronische Stabilisierung, die sich aus der Symmetrie der Elektronenkonfigurationen und den Wechselwirkungen zwischen den Elektronen ergibt, zurückzuführen.

Beispiele:

- Für Silber wäre die erwartete Elektronenkonfiguration $[Kr]5s^2 4d^9$, aber Silber nimmt eher $[Kr]5s^1 4d^{10}$ an. Hier wird ein vollständig gefülltes (stabileres) 4d-Orbital gegenüber einer Konfiguration bevorzugt, bei der das d-Orbital unvollständig wäre.
- Für Molybdän wäre die erwartete Konfiguration $[Kr]5s^2 4d^4$, aber Mo zieht es vor, $[Kr]5s^1 4d^5$ anzunehmen. Hier wirkt die Halbfüllung des 4d-Orbitals stabilisierend, da sie die Elektronenabstoßung reduziert.

d) Geben Sie, unter Berücksichtigung dieser Erklärungen, die Elektronenkonfigurationen der folgenden Atome oder Ionen an.

i)	Pd^0	
ii)	Pd^{2+}	
iii)	Pd^{4+}	

Das Element Palladium besteht aus sechs stabilen Isotopen mit einem natürlichen Vorkommen von :

- ^{102}Pd: 1,02 %.
- ^{104}Pd: 11,14 %.
- ^{106}Pd: 27,33 %.
- ^{108}Pd: 26,46 %.
- ^{110}Pd: 11,72 %.

e) Identifizieren Sie das sechste stabile Isotop von Palladium.

LE GOUVERNEMENT DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enfance et de la Jeunesse
Luxembourg National Research Fund
andré losch FONDATION
uni.lu UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
ënnerstëtzt vun œuvre nationale
CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG POWERING BUSINESS
greiner BIO-ONE
CHAMBRE DES SALARIÉS LUXEMBOURG
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois
ASSOCIATION LUXEMBOURGEOISE DES PHYSICIENS

Schmierblatt

LE GOUVERNEMENT
DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Éducation nationale,
de l'Enfance et de la Jeunesse
Luxembourg National Research Fund
andré losch FONDATION
uni.lu UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
ënnertstëtzt vun œuvre nationale
CHAMBER OF COMMERCE LUXEMBOURG POWERING BUSINESS
greiner BIO-ONE
CHAMBRE DES SALARIES LUXEMBOURG
ABIOL Association des Biologistes Luxembourgeois
ASSOCIATION LUXEMBOURGEOISE DES PHYSICIENS APPHYL a.s.b.l.