



**European Union
Science Olympiad
Test 2
Groningen, 5. Mai 2004
4 Stunden Bearbeitungszeit**

Bitte unbedingt zuerst lesen!

1. Diese Klausur besteht aus zwei Teilen: Teil A und Teil B. Der ganze Test dauert vier Stunden. Die Gesamtzahl der erreichbaren Punkte beträgt 50.
2. Benutzt bitte nur einen schwarzen oder blauen Stift; andere Farben sind nicht erlaubt.
3. Beschreibt jedes Blatt Papier nur auf einer Seite.
4. Gebt Antworten in Zahlen/Größen mit einer adäquaten Anzahl von Digitalstellen hinter dem Komma und vergesst neben den Messgrößen nicht die korrekten Messeinheiten.
5. Verwendet zur Darstellung der Ergebnisse so wenig Text wie möglich, sondern statt dessen möglichst viele Gleichungen, Tabellen, Graphen und Zeichnungen.
6. Bringt auf jeder von Euch eingesetzten Seite oder auf jede grafische Darstellung, die korrigiert werden soll, den richtigen Aufkleber an. Durchstreicht Seiten, die nicht korrigiert oder bepunktet werden sollen. Bringt keine Aufkleber auf diesen Blättern an.
7. Ordnet am Ende alle die Seiten, die korrigiert und bepunktet werden sollen, in der richtige Reihenfolge und legt diesen Stapel oben auf die durchgestrichenen oder nicht verwendeten Seiten. Lasst alles auf dem Arbeitstisch liegen. Es ist nicht erlaubt, irgendein Papier dieser Klausur aus diesem Raum mitzunehmen.
8. Tragt während der gesamten Zeit Sicherheitsbekleidung.

TeilA

Chemolumineszens

Die Entstehung von Licht (Lumineszens) aus einer chemischen Reaktion wird auch Chemolumineszens genannt. In diesen Reaktionen wird eines der Reaktionsprodukte in einen "angeregten Zustand" übergeführt. Das bedeutet, dass sich die Elektronen der entsprechenden Moleküle in einem höheren Energiezustand befinden als unter gewöhnlichen Umständen (dem "Grundzustand" des Moleküls). Wenn das Molekül von seinem angeregten Zustand in den Grundzustand zurückfällt, wird die freigesetzte Energie in Form eines Lichtteilchens, eines Photons, ausgestrahlt. Die Farbe dieses Lichtes ist von der Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand des Moleküls abhängig. Jede Molekülart besitzt für seine Elektronen ihre eigenen spezifischen Ebenen energetischer Anregungszustände.

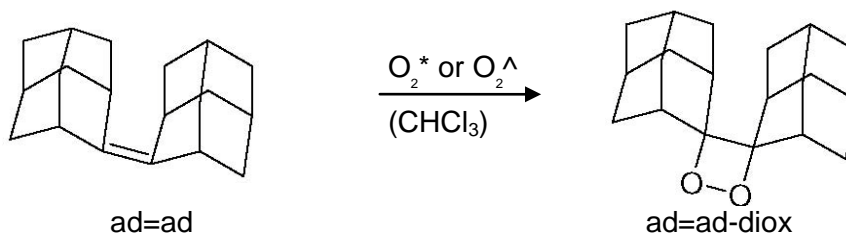
Viele Lebewesen produzieren Licht aus chemolumineszenten Reaktionen. In diesen Fällen spricht man von 'Biolumineszens'. Vielleicht habt ihr schon einmal bei einem nächtlichen Strandspaziergang zufällig das sogenannte Meeresleuchten als grünen Schimmer um die eigenen Füße erlebt. Dieses Licht wird von bestimmten Meeresbakterien erzeugt. Ein anderes sehr bekanntes Beispiel für Biolumineszens bei Organismen sind die als "Glühwürmchen" bekannten Insekten. Einige kennen vielleicht auch eine große Bandbreite von lumineszenten Fischen insbesondere aus der Tiefsee.

Im gestrigen Experiment (Klausur 1) habt ihr eine Biolumineszens-Reaktion mit Hilfe von Glucose durchgeführt, um die Aktivität des Enzyms Hexokinase zu bestimmen.

Im folgenden Experiment werdet ihr selbst die Entstehung dieses chemischen Lichtes auslösen. Zuerst werdet ihr die chemolumineszente Komponente namens Adamantylidenadamantan-1,2-Dioxethan aus Adamantylidenadamantan (abgekürzt als 'ad=ad') herstellen, indem ihr sie mit einer reaktiven Form von Sauerstoff (Singulett-Sauerstoff) reagieren lasst. Dieses Produkt wurde übrigens erstmals 1973 in Groningen hergestellt. Es ist eines der wenigen bekannten 1,2-Dioxethane, die stabil sind. Dann werdet ihr dieses Adamantylidenadamantan-1,2-Dioxethan auf ~200 °C erhitzen. Bei dieser Temperatur zerfällt die Substanz spontan in zwei Hälften unter Lichtemission einer Hälfte.

Ihr werdet während des ganzen Praktikums vom Assistenten bewertet!

Synthese von Adamantylidenadamantan-1,2-Dioxethan



Adamantylidenadamantan-1,2-Dioxethan wird unter der Anwesenheit von Methyleneblau hergestellt. Dieser Farbstoff wird bei der Reaktion als Aktivator (engl. sensitizer) eingesetzt. Ein Aktivator ist gewöhnlich ein Farbstoffmolekül, das die Energie des absorbierten Lichtes einer Natriumlampe auf ein Sauerstoffmolekül übertragen kann. Indem es die absorbierte Energie vom Farbstoff aufnimmt, wird das Sauerstoffmolekül seinerseits in einen angeregten Energiezustand versetzt, was wiederum die Reaktion des Sauerstoffmoleküls mit ad=ad ermöglicht.

1. Setzt auf die mittlere Öffnung eines Dreihalskolbens einen Kühler auf. Platziert in einer der Seitenöffnungen einen Gaseinleitstutzen, den ihr mit einer Sauerstoffvorratsflasche über einen Schlauch verbindet. Verschließt die dritte Öffnung mit einem Glasstopfen.
2. Verbindet den Kühler fachlich korrekt mit dem Wasseranschluss. Der Wasserzufluss zum unteren Kühleranschluss, der Wasserabfluss vom oberen Kühleranschluss.
3. Lasst eure Apparatur von einem Assistenten abnehmen!
4. Gebt zunächst 500 mg ad=ad in ein 250 ml Becherglas und fügt dann 100 ml Chloroform hinzu. Benutzt Handschuhe!
5. Gebt schließlich 10 mg Methylenblau (engl. methylene blue) zu.
6. Lasst eure Apparatur erneut von einem Assistenten abnehmen!
7. Gebt die Lösung in den Dreihalskolben und öffnet sehr vorsichtig die Sauerstoffvorratsflasche, um einen langsamen Strom von Gasblasen zu erzeugen (etwa 1 Blase alle 3 Sekunden).
8. Schaltet das Kühlwasser an.
9. Bringt eure Lampe in Stellung und schaltet diese an (Vorsicht mit den Schläuchen).
10. Stellt die Sicherheitswand aus roter Plaste vor euren Ansatz.
11. Versucht die Reaktion für mindestens zweieinhalb Stunden durchzuführen.
12. Überführt die Reaktionsmischung in einen Erlenmeyerkolben.
13. Gebt 3 Spatel Aktivkohle und ein Magnetrührstäbchen zu und rührt für 10 Minuten auf einem Magnetrührer.
14. Filtriert diese Suspension.
15. Engt die Lösung extrem vorsichtig bis zum Feststoff (engl. concentrate) unter der Beaufsichtigung durch einen Assistenten mit dem Rotationsverdampfer bei annähernd 40°C ein.
16. Zeigt einem Assistenten euer Produkt!

Chemolumineszens

17. Gebt 25 mg vom 1,2-Dioxethan (Adamentylidenadamantan-1,2-dioxethan) in ein Becherglas und gebt die geringste Menge n-Hexan zu, die nötig ist, um eine klare Lösung zu erhalten.
18. Nehmt die Lösung mit einer Pipette auf und verteilt diese gleichmäßig (engl. impregnate) auf den drei DC-Platten. Trocknet die 3 DC-Platten durch Luftbewegung.
- 19a. Eine DC-Platte A wird als Kontrolle belassen.
- 19b. Anschließend imprägniert ihr eine zweite DC-Platte (DC-Platte B) mit einer Lösung aus 9,1-O-Diphenylantracen in Toluol (einem Farbstoff) und trocknet die Platte durch Luftbewegung.
- 19c. Ähnlich imprägniert ihr die dritte DC-Platte (DC-Platte C) mit einer Lösung aus Rubren in Toluol (einem weiteren Farbstoff) und trocknet.
20. Bringt alle drei DC-Platten in den Dunkelraum und legt eine nach der anderen auf eine Heizplatte ($\sim 220^{\circ}\text{C}$). Beobachtet und vervollständigt die Tabelle.

ANTWORTBLATT TEIL A

Gebt dieses Blatt mit den anderen zu korrigierenden Blättern ab!

3. Setzt Kreuze in die Tabelle entsprechend eurer gemachten Beobachtungen.

Farbe des Lichtes	DC-Platte A	DC-Platte B	DC-Platte C
Lila			
Dunkelblau			
Hellblau			
Rot			
Gelb			

4. Erklärt die Herkunft der verschiedenen Farben, in dem ihr max. 3 Aussagen ankreuzt.

- Durch die Hitze bildet sich eine neue Verbindung aus.
- Durch die Hitze spaltet sich dieses Dioxethan in zwei Moleküle, die sich beide im Grundzustand befinden.
- Durch die Hitze spaltet sich dieses Dioxethan in zwei Moleküle, wobei sich eins im angeregten Zustand befindet.
- Der Farbstoff verursacht eine Farbänderung vom Dioxethan.
- Der Farbstoff absorbiert das emittierte Licht.
- Der Farbstoff ist wirkungslos.
- Wenn ein angeregtes Molekül, in den Grundzustand übergeht, wird ein Photon emittiert.
- Die aufgenommene Hitze wird von dem Farbstoff in ein Photon umgewandelt.

Teil B

Plastik LEDs (Lichtemittierende Dioden)

Heutzutage werden konventionelle isolierende Polymere (oder Plastik), wegen ihrer hohen Festigkeit, geringem Gewicht, Einfachheit der chemischen Modifikation und ihrer Bearbeitbarkeit bei geringen Temperaturen, als Ersatzstoffe für traditionelle Materialien, wie Holz und Metall, benutzt. Seit den 50er Jahren fokussiert sich die Forschung von organischen Halbleitermaterialien auf kleine organische Moleküle im Kristallzustand. Jedoch wurden organische Verbindungen wegen ihrer schlechten Halbleitereigenschaften als exotische Materialien betrachtet. Das erste gut leitende organische Polymer, chemisch dotiertes Polyacetylen wurde 1977 entdeckt. Polyacetylen ist ein Beispiel für ein sogenanntes konjugiertes Polymer. Es besteht aus abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen (Abb. 1). Für diese Erfindung wurde 2000 der Chemie-Nobelpreis verliehen.

Alternierende Einfach- und Doppelbindungen

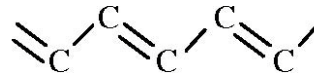


Abb. 1: (Trans) Polyacetylen

Das Interesse an polymeren Halbleitern wurde Ende der 80er als Ergebnis (i) der Entwicklung von Feldeffekttransistoren aus Polythiophen und (ii) der Entdeckung der Elektrolumineszenz in polymeren Dioden an der Universität von Cambridge, wiederbelebt. Die schematische Struktur einer solchen Polymer-LED (PLED) wird in Abb. 2 gezeigt.

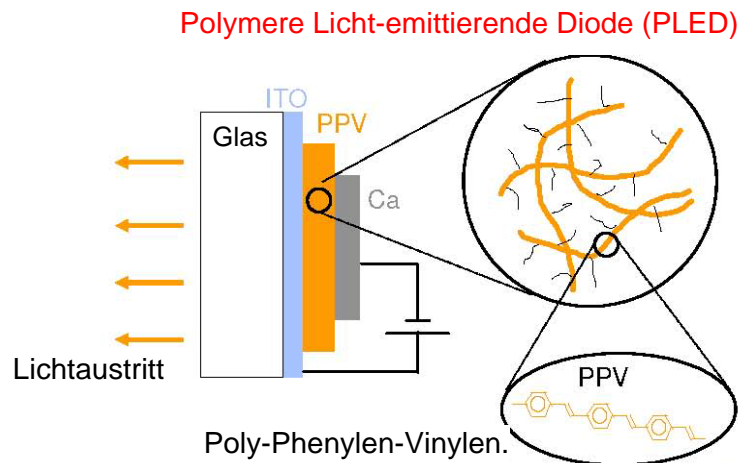


Abb. 2: Aufbau einer polymeren licht-emittierenden Diode (PLED). ITO ist Indiumzinnoxid. PPV ist Poly-Phenylene-Vinylene.



Eine typische PLED besteht aus einer dünnen Schicht konjugierter Polymere, die zwischen zwei Elektroden auf einem Glassubstrat eingebettet ist. In Experimenten fokussierte sich die Aufmerksamkeit auf PLEDs, die das konjugierte Polymer Poly-phenylen-Vinyl (pPV) und seine Derivate enthalten. Eine gerasterte Indiumzinnoxidelektrode, welche als Anode fungiert, wurde auf ihrer Oberfläche mit PPV überzogen. Die Kathode auf der Oberfläche des Polymers besteht aus einer (aufgedampften) Metallschicht, für welche oft Calcium verwendet wird. Was macht diese Polymere so attraktiv für Anwendungen? Durch Anbau von Seitenketten an die Hauptkette des Polymers kann dieses in organischen Lösungsmitteln gelöst werden. Im Ergebnis liegt das Material als Flüssigkeit vor, was bedeutet, dass elektronische Komponenten in einer Flasche erhältlich sind!!

In Durchlassrichtung werden Elektronen und Löcher von der Kathode bzw. Anode in das Polymer induziert, wie schematisch in Abb. 3 gezeigt. Durch das angelegte elektrische Feld wandern die Ladungsträger über eine gewisse Distanz, bis durch das Polymer Rekombination stattfindet. Die Funktionsweise einer PLED ist dadurch durch 3 Schritte gekennzeichnet:

Ladungsträgererzeugung (Injektion), Ladungsträgertransport und Rekombination.

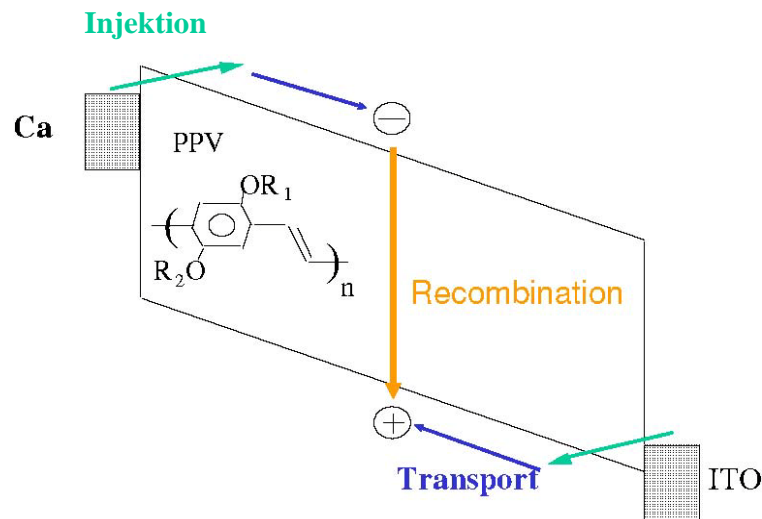


Abb. 3: Schematische Funktionsweise einer PLED.

ANSTELLE VON **CALCIUM** BENUTZEN WIR EINE **INDIUM-ZINN-LEGIERUNG!**

Herstellung einer organischen LED

"Organische Festkörper LED, basierend auf PPV"

TEIL 1

1. Identifiziert durch Widerstandsmessung unter Nutzung eines Multimeters die leitende Seite der mit Indiumzinnoxid beschichteten Glasplatte.

Bestimme den Widerstand dieser leitenden Seite.



2. Gebt 10 mg PPV in 5 ml THF und rührt bei 60°C, bis das PPV gelöst ist (dauert ungefähr 30 Minuten). Gebt erst 5 ml Toluol und dann bis die Lösung klar wird ca. 2 ml Aceton zu. Gebt zuletzt 1 ml Cyclohexanon (hat die Eigenschaft Filme zu bilden) hinzu.

Zeigt eure Lösung dem Assistenten zur Bewertung!



TEIL 2

3. Um sicher zu gehen, dass die PLED funktionstüchtig wird, werden wir nun mit einer gegebenen Standardlösung arbeiten.

Platziert einige Tropfen der Standardlösung auf die leitende Seite der Indiumzinnoxid beschichteten Glasplatte.

Trocknet die Lösung unter Abzug durch Verdunstung (dauert ungefähr 15-30 Minuten).

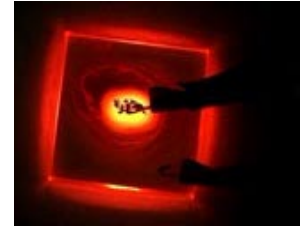
Benutzt eine Pipette, um eine flüssige auf 150°C erwärmte Indium-Zinn-Legierung auf die Platte zu tropfen, um so eine aktive Metallelektrode hinzuzufügen (Diese Indium-Zinn-Legierung ist bei über 100°C flüssig). Das Auftragen ist leichter, wenn die beschichtete Platte warm ist (100°C).

Seid vorsichtig, nicht das PPV zu zerkratzen und damit einen direkten Kontakt bzw. Kurzschluss zwischen dem Indiumzinnoxid und der Indium-Zinn-Legierung zu verursachen.

Messt den Widerstand der PLED.



3. Verbindet den Pluspol der Spannungsquelle zum Indiumzinnoxid - Glas (**nicht** mit dem PPV). Verbindet den Minuspol, unter absoluter Vorsicht, mit der Indium-Zinn-Legierung. Erhöht **langsam** die Spannung von Null bis die PLED Licht emittiert. Nichtbefolgen kann in einem katastrophalem Versagen eurer PLED enden. Stellt sicher, dass ihr 20 V nicht überschreitet. Wenn eure PLED nicht funktioniert, startet erneut. Falls dies nie zum Erfolg führt, dann bittet einen der Assistenten um eine funktionierende PLED. Messt dann Spannung und Strom und berechnet die elektrische Leistung.



4. Eine Foto-Diode wird zur Messung der Lichtintensität des emittierten Lichtes der PLED verwendet. Die für die Diode abgelesene Spannung ist proportional zur Lichtintensität.

Nehmt eine Messreihe auf, um die Lichtintensität des emittierten Lichtes der PLED als eine Funktion ihrer elektrischen Leistung zu bestimmen. Präsentiert eure Daten in einer Tabelle und in einem Diagramm.