

IChO 1998

Theorieaufgaben und Lösungen · Melbourne, Australien · 7 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

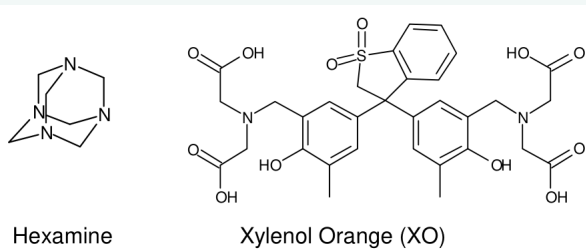
eulersolve.org/icho/1998/

Aufgabe 1: EDTA-Titration von Zinn und Blei in einer Legierung

Die folgenden 8 Schritte beschreiben das Verfahren zur Analyse einer Legierungsprobe, die sowohl Zinn als auch Blei enthält.

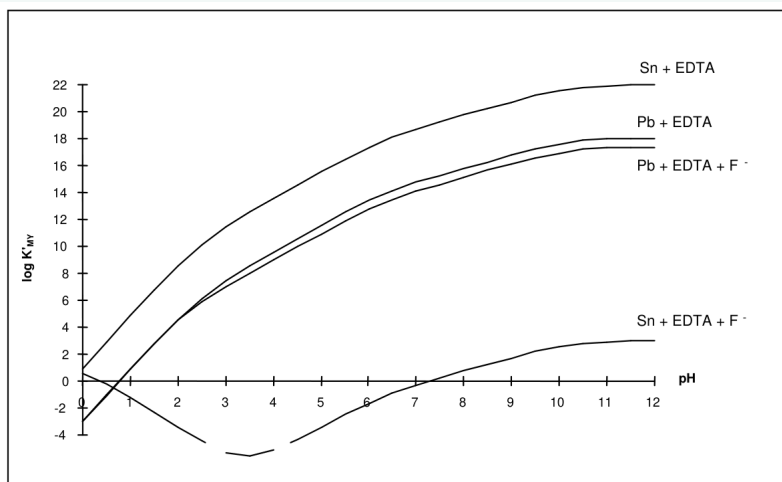
1. Eine Legierungsprobe von 0.4062 g wurde durch Erhitzen in einem kleinen Becherglas mit einem Gemisch aus 11 M Salzsäure und 16 M Salpetersäure gelöst. Das Becherglas wurde erhitzt, bis sich die gesamte Legierung aufgelöst hatte. Bei diesem Verfahren wird Blei zu Pb(II) oxidiert, und Zinn geht in Sn(IV) über.
2. Nach 5 Minuten Erhitzen zum Austreiben von Stickstoffoxiden und Chlor war noch etwas Säure vorhanden. Beim Abkühlen der Lösung bildete sich ein Niederschlag aus einigen Zinnverbindungen und einer Bleiverbindung.
3. Ein Aliquot von 25.00 cm³ einer 0.02000 M Na₂H₂EDTA-Lösung wurde zugegeben. Der Niederschlag löste sich auf, und es entstand eine klare, farblose Lösung.
4. Diese Lösung wurde quantitativ in einen 250.0-cm³-Messkolben überführt und mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.
5. Ein Aliquot von 25.00 cm³ dieser Lösung wurde mit 15 cm³ einer 30%igen (m/V) Lösung von Hexamin (Hexamethylentetramin), etwas Wasser und zwei Tropfen Xylenorange-Lösung versetzt. Der pH-Wert jedes Aliquots betrug 6.
6. Die klare, gelbe Lösung aus Schritt 5 wurde mit einer 0.009970 M Bleinitrat-Maßlösung titriert, bis die Farbe gerade von Gelb nach Rot umschlug. Der Verbrauch bis zu diesem Endpunkt betrug 24.05 cm³.
7. In den Titrierkolben wurden 2.0 g festes NaF gegeben. Die Lösung wurde wieder gelb.
8. Die Lösung wurde mit weiterer 0.009970 M Bleinitrat-Maßlösung titriert, bis die Farbe erneut nach Rot umschlug. Der Verbrauch bis zu diesem Endpunkt betrug 15.00 cm³.

Hexamin und Xylenorange haben die unten gezeigten Strukturen. Der pK_b von Hexamin beträgt 9.5. Xylenorange ist unterhalb von pH 4 rot und oberhalb von pH 5 gelb.



K'_{MY} ist die bedingte Bildungskonstante = αK_{MY} .

Die Werte von K'_{MY} für die Bildung der EDTA-Komplexe von Pb(II) und Sn(IV) in Gegenwart und Abwesenheit von Fluorid sind in der folgenden Abbildung dargestellt.



- 1.1 Welche Bleiverbindung fällt in Schritt 2 aus?
- 1.2 Geben Sie eine ausgeglichene Ionengleichung an, die das Verschwinden des Niederschlags in Schritt 3 (bei pH 6) erklärt.
- 1.3 Welchen Zweck erfüllt Hexamin in Schritt 5 der Analyse?
- 1.4 Welchen Zweck erfüllt Xylenorange bei der Analyse?

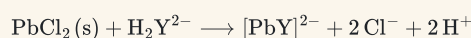
- 1.5 Geben Sie ausgeglichene Ionengleichungen für die Reaktionen an, die während der Titration ablaufen und für den Farbumschlag am Endpunkt in Schritt 6 der Analyse verantwortlich sind
- 1.6 Welchen Zweck erfüllt NaF in Schritt 7 der Analyse?
- 1.7 Geben Sie eine ausgeglichene Ionengleichung für die Reaktion an, die in Schritt 7 abläuft.
- 1.8 Geben Sie eine ausgeglichene Ionengleichung an, die erklärt, warum die Farbe in Schritt 7 der Analyse von Rot nach Gelb umschlug.
- 1.9 Geben Sie eine ausgeglichene Ionengleichung an, die erklärt, warum die Kurven für Pb + EDTA und Pb + EDTA + F⁻ im unten stehenden Diagramm von log K_{MY} gegen pH unterhalb von pH 2 zusammenfallen.
- 1.10 Berechnen Sie die Massenanteile von Sn und Pb in der Legierung in Prozent.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

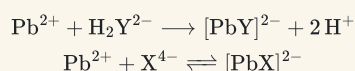
Antworten

Y⁴⁻ bezeichne vollständig deprotoniertes EDTA. Für Indikatorgleichungen mit expliziter Ladungsangabe wird die formale XO-Darstellung X⁴⁻ und deren Bleikomplex [PbX]²⁻ verwendet. Diese Indikatorkonvention legt keinen eindeutigen mikroskopischen Protonierungszustand bei pH 6 fest; siehe die Erörterung und die SMILES weiter unten.

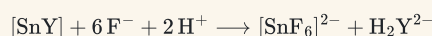
- 1.1 Blei(II)-chlorid, PbCl₂.
- 1.2



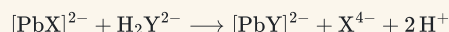
- 1.3 Hexamin neutralisiert die verbleibende Säure und trägt zusammen mit seiner konjugierten Säure dazu bei, die Lösung bei pH 6 zu halten.
- 1.4 Xylenolorange ist ein metallochromer Indikator: Der freie Indikator ist bei pH 6 gelb, während sein Bleikomplex rot ist.
- 1.5



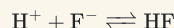
- 1.6 Fluorid maskiert selektiv Zinn(IV) und setzt das daran gebundene EDTA für eine zweite Titration frei.
- 1.7



- 1.8



- 1.9



Die Protonierung unterdrückt die Konkurrenz von Fluorid um Blei.

- 1.10

$$w(\text{Sn}) = 43.70\%, \quad w(\text{Pb}) = 56.45\%$$

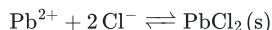
Die angegebenen Messwerte ergeben eine Summe von 100.15%, also eine geringfügige Abweichung in der Massenbilanz.

Lösung

1.1

Der Niederschlag ist **Blei(II)-chlorid**, PbCl₂, SMILES [Cl-].[Cl-].[Pb+2].

Die Lösung enthält Blei(II)-Ionen und Chlorid aus der Salzsäure. Blei(II)-chlorid ist schwer löslich, und seine Löslichkeit nimmt beim Abkühlen ab:



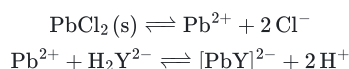
Blei(II)-nitrat würde gelöst bleiben. Die SMILES-Darstellung mit unverbundenen Komponenten beschreibt die ionische Zusammensetzung des Feststoffs, nicht sein Kristallgitter.

1.2

EDTA bildet einen hinreichend stabilen, löslichen Bleikomplex, sodass sich der Chloridniederschlag auflöst. Schreibt man den zugesetzten Liganden als H₂Y²⁻, ergibt sich

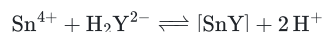


Dies ist die Summe aus Auflösung und Komplexbildung:



Die Komplexbildung senkt die Konzentration freier Blei-Ionen und bewirkt dadurch, dass weiterer Feststoff in Lösung geht.

Auch Zinn(IV) wird stark komplexiert:



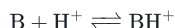
Die Aufgabe benennt die einzelnen Zinnniederschläge nicht. Stellt man einen Niederschlag als Zinn(IV)-oxid dar, lautet die zugehörige Auflösungsgleichung



Diese letzte Gleichung veranschaulicht das Prinzip; sie legt nicht die Identität aller vorhandenen zinnhaltigen Feststoffe fest.

1.3

Hexamin ist eine schwache Base, wie sein $pK_b = 9.5$ zeigt. Es nimmt Protonen aus der verbleibenden Säure auf:



Dabei ist B Hexamin und BH^+ seine konjugierte Säure. Ihr Gemisch wirkt als Säure-Base-Puffer und nimmt die bei der Komplexbildung freigesetzten Protonen auf.

Das Einstellen und Aufrechterhalten von pH 6 erfüllt zwei Zwecke:

- Die bedingten Bildungskonstanten beider Metall-EDTA-Komplexe sind groß genug für eine quantitative Komplexbildung.
- Unkomplexiertes XO ist gelb, sodass sich ein deutlicher roter Endpunkt ergibt, wenn Blei an den Indikator bindet.

1.4

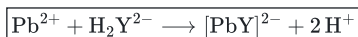
XO dient als **metallochromer Endpunktindikator**.

Solange noch ungebundenes EDTA vorhanden ist, wird zugesetztes Blei(II) von EDTA gebunden. Sobald dieses EDTA verbraucht ist, bildet der erste geringe Bleiüberschuss den roten Blei-XO-Komplex.

Da der pH-Wert bei 6 gehalten wird, zeigt dieser Endpunkt mit dem Farbumschlag von Gelb nach Rot eine **Metallbindung** an und keine Ansäuerung bis in den roten Farbbereich des Indikators bei niedrigerem pH-Wert.

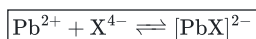
1.5

Während der ersten Titration verbraucht Blei(II) das überschüssige EDTA:



Jedes Mol zugesetztes Blei verbraucht ein Mol ungebundenes EDTA.

Am Endpunkt bindet Blei an XO. Mit der angegebenen formalen Indikatorkonvention gilt



Die Gesamtheit der freien Indikatorspezies ist gelb; die Gesamtheit der an Blei gebundenen Indikatorspezies ist rot.

Die genaue mikroskopische Protonenbilanz von XO lässt sich aus den angegebenen Säure-Base-Informationen nicht bestimmen. Allgemeiner lautet die vollständig ausgeglichene Form, wenn bei der Bindung r Protonen aus einer freien Indikatorspezies mit der Ladung q^- entfernt werden,



Die einfachere Gleichung oben ist eine formale Darstellung dieser Indikatorchemie bei festem pH-Wert.

1.6

Natriumfluorid, SMILES $[Na^+].[F^-]$, liefert Fluorid-Ionen, die bevorzugt Zinn(IV) komplexieren.

Das Diagramm zeigt, dass bei pH 6:

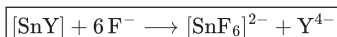
- die bedingte Bildungskonstante des Zinn-EDTA-Komplexes in Gegenwart von Fluorid extrem klein wird;
- die bedingte Bildungskonstante des Blei-EDTA-Komplexes sehr groß bleibt.

Folglich verdrängt Fluorid EDTA aus dem Zinnkomplex, während Blei praktisch vollständig an EDTA gebunden bleibt. Das freigesetzte EDTA kann anschließend mit weiterer Bleinitrat-Maßlösung bestimmt werden.

Dies ist eine **selektive Maskierung von Zinn(IV)**.

1.7

Zinn(IV) bildet **Hexafluorostannat(IV)**, $[SnF_6]^{2-}$, wobei pro Zinnatom ein EDTA-Ligand freigesetzt wird:



Unter Einbeziehung der Protonierung des freigesetzten EDTA ergibt sich die gleichwertige Gleichung

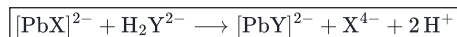


Somit wird Zinn anhand des Verbrauchs bei der zweiten Titration in einem **Stoffmengenverhältnis von 1:1** bestimmt:

$$n(\text{bei der zweiten Titration zugesetztes Blei}) = n(\text{Zinn im Aliquot})$$

1.8

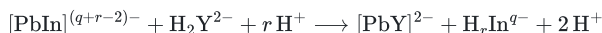
Das neu freigesetzte EDTA entzieht dem roten Indikator-Komplex das Blei und setzt dabei den gelben freien Indikator wieder frei:



Bei Verwendung von vollständig deprotoniertem EDTA lautet die gleichwertige formale Gleichung



Für die in 1.5 eingeführte allgemeine Protonierungskonvention lautet die explizit ausgeglichene Fassung



Durch weitere Zugabe von Bleinitrat wird das freigesetzte EDTA verbraucht. Sobald es vollständig verbraucht ist, bildet sich erneut der rote Blei-XO-Komplex.

1.9

In stark saurer Lösung wird Fluorid protoniert:



Fluorwasserstoff konkurriert wesentlich weniger wirksam um Blei als das freie Fluorid-Ion. Unterhalb von pH 2 wird dadurch die Nebenreaktion mit Fluorid so weit unterdrückt, dass die bedingten Bildungskonstanten des Blei-EDTA-Komplexes mit und ohne Fluoridzusatz im Diagramm zusammenfallen.

1.10

Beide Metalle bilden **1:1-EDTA-Komplexe**. Der Verdünnungsfaktor vom Aliquot zur ursprünglichen Probe beträgt

$$D = \frac{250.0 \text{ cm}^3}{25.00 \text{ cm}^3} = 10.00$$

Der Verbrauch von 15.00 cm^3 bei der zweiten Titration ist das **zusätzliche** Volumen, das nach der Behandlung mit Fluorid zugegeben wird.

Die ursprüngliche EDTA-Stoffmenge beträgt

$$n_{Y,0} = (0.02000 \text{ mol L}^{-1})(25.00 \times 10^{-3} \text{ L}) = 5.000 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Jedes Aliquot enthält daher insgesamt

$$n_{Y,\text{aliquot}} = 5.000 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

EDTA, einschließlich des gebundenen und des ungebundenen Liganden.

Der Verbrauch bei der ersten Titration erfasst das anfänglich ungebunden gebliebene EDTA:

$$\begin{aligned} n_{Y,\text{excess}} &= (0.009970 \text{ mol L}^{-1})(24.05 \times 10^{-3} \text{ L}) \\ &= 2.397785 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Unter Beibehaltung zusätzlicher Stellen zur Vermeidung von Rundungsfehlern folgt somit

$$\begin{aligned} n_{\text{Sn},a} + n_{\text{Pb},a} &= 5.000 \times 10^{-4} - 2.397785 \times 10^{-4} \\ &= 2.602215 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Der Verbrauch bei der zweiten Titration erfasst das aus dem Zinnkomplex freigesetzte EDTA:

$$\begin{aligned} n_{\text{Sn},a} &= (0.009970 \text{ mol L}^{-1})(15.00 \times 10^{-3} \text{ L}) \\ &= 1.49550 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Daher gilt

$$\begin{aligned} n_{\text{Pb},a} &= 2.602215 \times 10^{-4} - 1.49550 \times 10^{-4} \\ &= 1.106715 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Auf die gesamte Probe hochgerechnet ergibt sich

$$\begin{aligned} n_{\text{Sn}} &= 1.49550 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{Pb}} &= 1.106715 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

Mit $M_{\text{Sn}} = 118.7 \text{ g mol}^{-1}$ und $M_{\text{Pb}} = 207.2 \text{ g mol}^{-1}$ erhält man

$$\begin{aligned} m_{\text{Sn}} &= (1.49550 \times 10^{-3})(118.7) = 0.17751585 \text{ g} \\ m_{\text{Pb}} &= (1.106715 \times 10^{-3})(207.2) = 0.229311348 \text{ g} \end{aligned}$$

Somit gilt

$$w(\text{Sn}) = \frac{0.17751585}{0.4062} \times 100\% = 43.70\%$$

$$w(\text{Pb}) = \frac{0.229311348}{0.4062} \times 100\% = 56.45\%$$

Die rekonstruierte Metallmasse beträgt 0.4068272 g , verglichen mit den angegebenen 0.4062 g . Die beiden unabhängig berechneten Prozentwerte werden daher angegeben, ohne ihre Summe auf 100% zu zwingen.

Namen, SMILES und Strukturkonventionen

Die folgenden Darstellungen vervollständigen die strukturelle Identifizierung der oben verwendeten Spezies. Koordinative Bindungspfeile in den Komplex-SMILES stellen Bindungen vom Donor zum Metall dar; sie legen keine dreidimensionale Geometrie fest.

Spezies	Name und SMILES
Y^{4-}	Ethylendiamintetraacetat, EDTA(4-): <chem>[O-]C(=O)CN(CC(=O)[O-])CCN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
H_2Y^{2-}	Dihydrogenethylendiamintetraacetat, mit beiden Aminstickstoffatomen in protonierter Form dargestellt: <chem>[O-]C(=O)C[NH+](CC(=O)[O-])CC[NH+](CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
$[\text{PbY}]^{2-}$	Blei(II)-EDTA-Komplex: <chem>[Pb+2]12345<-[O-]C(=O)CN->1(CC(=O)[O-]->2)CCN->3(CC(=O)[O-]->4)CC(=O)[O-]->5</chem>
$[\text{SnY}]$	Zinn(IV)-EDTA-Komplex: <chem>[Sn+4]12345<-[O-]C(=O)CN->1(CC(=O)[O-]->2)CCN->3(CC(=O)[O-]->4)CC(=O)[O-]->5</chem>
B	Hexamin oder Hexamethylentetramin: <chem>C1N2CN3CN1CN(C2)C3</chem>
BH^+	Einfach protoniertes Hexamin: <chem>C1[NH+]2CN3CN1CN(C2)C3</chem>
$[\text{SnF}_6]^{2-}$	Hexafluoridostannat(IV): <chem>[F-]->[Sn+4](<-[F-])(<-[F-])(<-[F-])(<-[F-])<-[F-])</chem>
X^{4-}	Xylenolorange, formale Tetracarboxylat-Darstellung: <chem>C1(c2cc(CN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-])c(O)c(C)c2)(c2cc(CN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-])c(O)c(C)c2)OS(=O)(=O)c2ccccc21</chem>

Spezies	Name und SMILES
$[\text{PbX}]^{2-}$	Blei(II)-XO, schematische 1:1-Chelatdarstellung: <chem>[Pb+2]12<-[O-]C(=O)CN->1(CC(=O)[O-]->2)Cc1cc(C2(c3cc(CN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-])c(O)c(C)c3)OS(=O)(=O)c3ccccc32)cc(C)c1O</chem>
SnO_2	Zinn(IV)-oxid, Darstellung einer Formeleinheit: <chem>O=[Sn]=O</chem>
HF	Fluorwasserstoff: <chem>[H]F</chem>
H_2O	Wasser: <chem>O</chem>

Die einfachen Ionen sind Blei(II), $[\text{Pb}+2]$; Zinn(IV), $[\text{Sn}+4]$; Chlorid, $[\text{Cl}-]$; Fluorid, $[\text{F}-]$; und das Wasserstoff-Ion, $[\text{H}+]$. Wasserstoff-Ionen in wässriger Lösung sind solvatisiert; $[\text{H}+]$ ist die übliche Darstellung in Ionengleichungen.

Die Modelle der EDTA-Komplexe zeigen die Koordination über zwei Stickstoff- und vier Sauerstoffdonoren. Hexafluoridostannat(IV) weist eine oktaedrische Koordination auf. Die genaue Koordinationsgeometrie des Bleis, eine zusätzliche Hydratation und die Anordnung der XO-Donoren werden durch diese Aufgabe nicht festgelegt. Insbesondere ist die Pb-XO-SMILES ein schematisches Konnektivitätsmodell und keine Bestimmung seiner farbgebenden mikroskopischen Struktur. Festes Zinn(IV)-oxid besitzt ein ausgedehntes Gitter und besteht nicht aus diskreten Molekülen der dargestellten Formeleinheit.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Datierung historischer Ereignisse mit Pb-210; Trennung von Radionukliden für die Nuklearmedizin

Teil A: Datierung historischer Ereignisse mit Pb-210

Nathan Thompson, einer der ersten Bewohner der Lord-Howe-Insel, beschloss, einige europäische Laubbäume in seinem Garten anzupflanzen. Leider ist der genaue Zeitpunkt der Aussaat nicht bekannt. Im Laufe der Jahre sammelten sich am Grund des Sees in der Nähe von Nathans Haus Pollen europäischer Eichen und Ulmen an. Gleichzeitig wurden sehr geringe Mengen an radioaktivem Pb-210 (Halbwertszeit = 22.0 Jahre) abgelagert. Beachten Sie, dass europäische Eichen und Ulmen bereits in ihrem ersten Wachstumsjahr Pollen abgeben.

Im Jahr 1995 entnahm ein Forschungsteam einen Sedimentkern vom Grund des Sees. Der Sedimentkern wurde in 1 cm dicke Scheiben geschnitten und auf Pollen und radioaktives Pb-210 untersucht.

Die Untersuchung des Sedimentkerns ergab Folgendes:

- Pollen europäischer Eichen und Ulmen treten erstmals in einer Tiefe von 50 cm auf.
- Die Aktivität von Pb-210 beträgt am oberen Ende des Sedimentkerns 356 Bq/kg und in 50 cm Tiefe 1.40 Bq/kg.

2.1 In welchem Jahr säte Nathan Thompson die Samen aus?

Radioaktives Pb-210 ist eines der Tochternuklide von U-238. U-238 kommt in der Erdkruste vor, und aus irgendeinem Grund wird eine gewisse Menge Pb-210 mit dem Regen aus der Atmosphäre ausgewaschen und lagert sich an Sedimentpartikel an, die sich am Grund von Seen ansammeln.

- Die Zerfallsreihe von U-238 lautet:

U-238 – U-234 – Th-230 – Ra-226 – Rn-222 – (Po-218 – Bi-214)* – Pb-210 – Pb-206 (stable)

* Sehr kurze Halbwertszeiten: Minuten und Tage

2.2 Welcher Schritt im Zerfallsschema erklärt, wie Pb-210 ins Regenwasser gelangt, obwohl sein Mutternuklid U-238 nur in der Erdkruste vorkommt?

Teil B: Trennung von Radionukliden für nuklearmedizinische Anwendungen.

Ga-67 wird zur bildgebenden Diagnostik von Lymphomen verwendet. Es wird vorzugsweise hergestellt, indem ein an Zn-68 angereichertes Target (> 98%) 11 Stunden lang mit hochenergetischen Protonen beschossen wird. Zn-68 hat eine natürliche Isotopenhäufigkeit von 18.8%. Aufgrund des Targetaufbaus können weitere Radionuklide entstehen (siehe Tabelle 1). Zwölf Stunden nach dem Ende des Beschusses wird Ga-67 an einem Kationenaustauscher gebunden. Anschließend werden die übrigen Radionuklide und das Zn-68 mit der Waschlösung eluiert, während Ga-67 an der Säule gebunden bleibt.

Tabelle 1

Radionuklid	Halbwertszeit
Co-55	18.2 h
Ni-57	36.0 h
Co-57(Tochternuklid von Ni-57)	270 Tage
Cu-64	12.7 h
Cu-67	61.7 h
Zn-65	244 Tage
Ga-67	78.35 h
Ga-66	9.4 h

Cu-64 und Co-55 besitzen ideale Halbwertszeiten für nuklearmedizinische Anwendungen, und es wäre nützlich, sie aus der Waschlösung zu isolieren.

Der Verteilungskoeffizient D ist ein Maß für die Verteilung eines Metallions zwischen dem Ionenaustauscherharz und dem Elutionsmittel.

Für ein gegebenes Ionenaustauscherharz und Elutionsmittel ist D gegeben durch

$$D = \frac{\text{Radioaktivität pro mg Harz}}{\text{Radioaktivität pro cm}^3 \text{ Elutionsmittel}}$$

Für eine hinreichende Trennung zweier Metallionen sollten sich ihre D -Werte um mindestens 10 Einheiten unterscheiden.

2.3 Die Waschlösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand in einer kleinen Menge 0.2 M HCl in 96 % Methanol resuspendiert und auf eine Anionenaustauschersäule aufgetragen. Verwenden Sie die in den Abbildungen 1 und 2 angegebenen Verteilungskoeffizienten D und ordnen Sie die besten Lösungsmittelsysteme (aus den gegebenen Alternativen) zur Elution von Cu-64 und Co-55 nach ihrer Eignung.

2.4 Nach der Isolierung der relevanten Radionuklide könnte die Anwesenheit einiger langlebiger Radionuklide die medizinische Verwendung von Cu-64, Co-55 oder Ga-67 beeinträchtigen. Geben Sie für jede der folgenden Aussagen an, ob sie richtig oder falsch ist (eine oder mehrere können richtig sein).

- a) Ni-57 kann als Verunreinigung von Co-55 vorliegen.
- b) Co-57 beeinträchtigt die medizinische Verwendung von Co-55.
- c) Cu-67 beeinträchtigt die medizinische Verwendung von Cu-64.
- d) Ga-66 beeinträchtigt die Verwendung von Ga-67.
- e) Ga-67 beeinträchtigt die medizinische Verwendung von Cu-64.

2.5 Falls Cu-64, Co-55 oder Ga-67 durch Radionuklide verunreinigt wären, mit welcher Methode ließe sich die Menge der verunreinigenden Radionuklide verringern? Geben Sie für jede der folgenden Aussagen an, ob sie richtig oder falsch ist. (Eine oder mehrere können richtig sein.)

- a) Ni-57 vor der Isolierung von Co-55 entfernen.
- b) Ni-57 vor der Isolierung von Ga-67 vom beschossenen Targetmaterial abtrennen.
- c) Die Radionuklide zeitlich näher am Ende des Beschusses trennen.
- d) Ni-57 vor der Isolierung von Co-55 zerfallen lassen.

2.6 Wenn Zink mit natürlicher Isotopenhäufigkeit anstelle von angereichertem Zn-68 mit hochenergetischen Protonen beschossen würde, geben Sie für jede der folgenden Aussagen an, ob sie richtig oder falsch ist. (Eine oder mehrere können richtig sein.)

- a) Ga-67 würde mit einer fünfmal höheren Ausbeute erzeugt.
- b) Ga-67 würde mit einer fünfmal niedrigeren Ausbeute erzeugt.
- c) Ga-67 würde mit einer niedrigeren Ausbeute erzeugt, und die Verunreinigung durch Cu-64, Co-55, Co-57 und Ni-57 würde zunehmen.
- d) Ga-67 würde mit einer niedrigeren Ausbeute erzeugt, und die Verunreinigung durch Cu-64, Co-55, Co-57 und Ni-57 bliebe gleich.

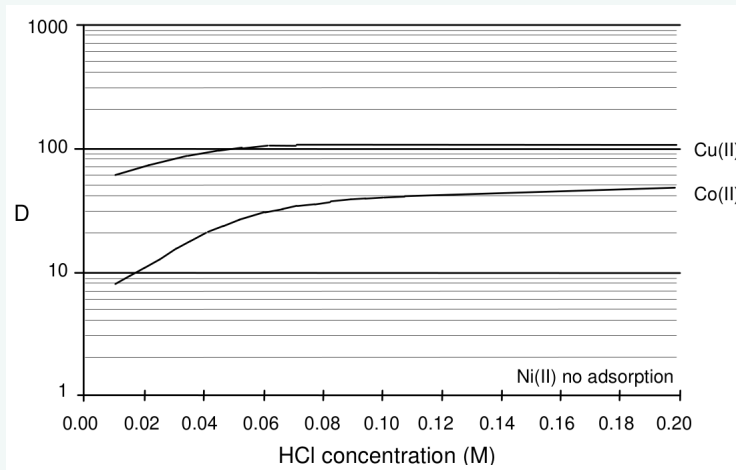


Abbildung 1. Verteilungskoeffizienten D von Metallionen zwischen Anionenaustauscherharz und 96 % Methanol bei unterschiedlichen HCl-Konzentrationen. (Beachten Sie: D -Wert für Zn > 1000)

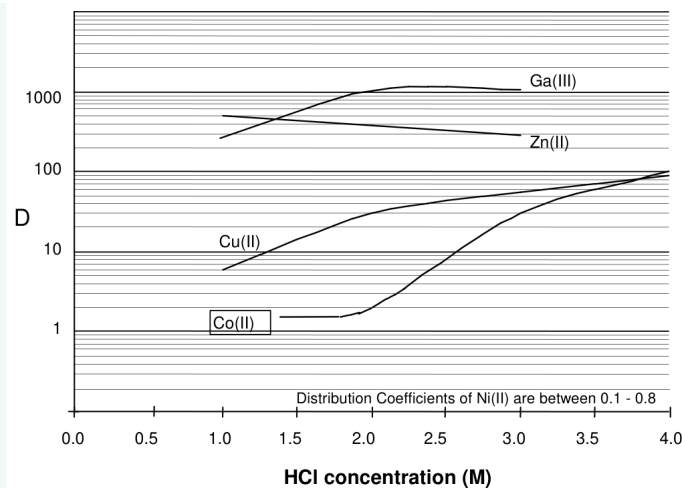


Abbildung 2. Verteilungskoeffizienten D von Metallionen zwischen Anionenaustauscherharz und 55 % Isopropanol bei unterschiedlichen HCl-Konzentrationen.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1:** Ungefähr **1819**.
- **2.2:** Die Bildung von gasförmigem Radon-222 durch Alphazerfall von Radium-226. Radon entweicht in die Atmosphäre, wo durch seinen Zerfall die Vorläufer von Pb-210 entstehen.
- **2.3:** Eine geeignete Elutionsfolge ist: Ni-57 mit dem zum Auftragen verwendeten Lösungsmittel entfernen; **Co-55 mit ungefähr 2 M HCl in 55% Isopropanol** eluieren; anschließend **Cu-64 mit ungefähr 1 M HCl in 55% Isopropanol** eluieren. Ungefähr 0.01 M HCl in 96% Methanol ist ein weiteres geeignetes Elutionsmittel für Cobalt.
- **2.4:** a) **Falsch**; b) **Richtig**; c) **Richtig**; d) **Falsch**; e) **Falsch**. Dabei bezieht sich d) auf das genannte Problem langlebiger Verunreinigungen.
- **2.5:** a) **Richtig**; b) **Richtig**; c) **Richtig**; d) **Falsch**.
- **2.6:** a) **Falsch**; b) **Näherungsweise richtig**; c) **Falsch**; d) **Richtig**, wenn unter Verunreinigung die absolute Produktion von Verunreinigungen verstanden wird, die sich aus dem unveränderten Targetaufbau ergibt.

Lösung

2.1 — Datierung der ersten Pollen

Die Datierungsrechnung setzt voraus, dass das Sediment ursprünglich dieselbe Pb-210-Aktivität pro Masseneinheit wie frisch abgelagertes Oberflächensediment besaß und dass der anschließende Aktivitätsverlust durch radioaktiven Zerfall verursacht wurde.

Für die Aktivität pro Masseneinheit a gilt:

$$a(t) = a_0 2^{-t/t_{1/2}}.$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} t &= \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \left(\frac{a_0}{a(t)} \right) \\ &= \frac{22.0 \text{ yr}}{\ln 2} \ln \left(\frac{356 \text{ Bq kg}^{-1}}{1.40 \text{ Bq kg}^{-1}} \right) \\ &= 175.8 \text{ yr} \approx 176 \text{ yr}. \end{aligned}$$

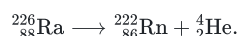
Die ersten Pollen wurden somit ungefähr im folgenden Jahr abgelagert:

$$1995 - 175.8 = 1819.2.$$

Da die Bäume bereits in ihrem ersten Wachstumsjahr Pollen abgeben, erfolgte die Aussaat ungefähr im Jahr **1819**.

2.2 — Transport aus der Erdkruste in die Atmosphäre

Der entscheidende Schritt ist



Sowohl die Massenzahl als auch die Kernladung bleiben erhalten:

$$226 = 222 + 4, \quad 88 = 86 + 2.$$

Radon-222, atomarer SMILES-Ausdruck [222Rn], ist ein Edelgas und kann aus Gesteinen und Böden in die Atmosphäre entweichen. Seine nachfolgenden radioaktiven Zerfallsprodukte ergeben schließlich Pb-210. Diese nicht gasförmigen Produkte lagern sich an atmosphärische Partikel an und werden mit dem Regen ausgewaschen.

Das emittierte Alphateilchen ist ein Helium-4-Kern, $^4\text{He}^{2+}$, SMILES [4He+2]; die obige Gleichung verwendet die übliche Schreibweise für Kernreaktionen.

2.3 — Auswahl der Elutionsmittel

Ein großer Wert von D bedeutet eine starke Retention am Harz; ein kleiner Wert von D begünstigt den Übergang in das Elutionsmittel. Ein geeignetes Elutionsmittel ergibt daher für das gewünschte Metall einen relativ kleinen Wert von D , während zu den Metallen, die auf der Säule verbleiben müssen, eine Differenz von mindestens 10 bestehen bleibt.

Nach der angegebenen Definition hat D die Einheit $\text{cm}^3 \text{mg}^{-1}$. Die folgenden Werte wurden näherungsweise aus den Diagrammen abgelesen.

Schritt	Lösungsmittelsystem	Relevante D -Werte	Ergebnis
Auftragen und Waschen	0.2 M HCl, 96% Methanol	Ni: keine Adsorption; Co: etwa 50; Cu: etwa 100; Zn: > 1000	Ni-57 läuft durch, während Co, Cu und Zn zurückgehalten werden.
Cobalt auffangen	Etwa 2 M HCl, 55% Isopropanol	Co: etwa 2; Cu: etwa 30; Zn: mehrere Hundert	Co-55 wird eluiert, während Cu und Zn stärker zurückgehalten werden.
Kupfer auffangen	Etwa 1 M HCl, 55% Isopropanol	Cu: etwa 6; Zn: etwa 500	Cu-64 wird nach der Entfernung von Cobalt eluiert; Zn wird weiterhin stark zurückgehalten.

Für die Cobaltabtrennung bei ungefähr 2 M Säure gilt:

$$D_{\text{Cu}} - D_{\text{Co}} \approx 30 - 2 = 28 > 10.$$

Für die anschließende Kupfer-Zink-Trennung gilt:

$$D_{\text{Zn}} - D_{\text{Cu}} \approx 500 - 6 \gg 10.$$

Die Entfernung von Nickel beim anfänglichen Waschen ist entscheidend: Im Isopropanolsystem beträgt sein D -Wert nur 0.1–0.8, sodass es zusammen mit einer schwach zurückgehaltenen Cobaltfraktion eluiert würde, wenn es auf der Säule verbliebe.

Abbildung 1 liefert ebenfalls ein geeignetes Elutionsmittel für Cobalt: Bei ungefähr **0.01 M HCl in 96% Methanol** gilt:

$$D_{\text{Co}} \approx 8, \quad D_{\text{Cu}} \approx 60,$$

woraus sich eine Differenz von ungefähr 52 ergibt. Cobalt wird unter dieser Bedingung stärker zurückgehalten als unter der vorgeschlagenen Isopropanolbedingung, doch das Trennkriterium ist erfüllt.

Die Lösungsmittelkomponenten sind:

- Chlorwasserstoff, HCl, SMILES c1, zur Einstellung der angegebenen Säurekonzentration.
- Methanol, CH₃OH, SMILES co.
- Propan-2-ol oder Isopropanol, CH₃CH(OH)CH₃, SMILES cc(o)c.

Die relevanten Metallionen sind nachstehend aufgeführt. Diese SMILES-Ausdrücke geben das Isotop und die formale Ionenladung an; die Diagramme geben die tatsächlichen Koordinationsstrukturen oder Geometrien der adsorbierten Spezies nicht an.

Namen der Metallionen	SMILES
Kupfer-64(II); Kupfer-67(II)	[64Cu+2]; [67Cu+2]
Cobalt-55(II); Cobalt-57(II)	[55Co+2]; [57Co+2]
Nickel-57(II)	[57Ni+2]
Zink-65(II); Zink-68(II)	[65Zn+2]; [68Zn+2]
Gallium-66(III); Gallium-67(III)	[66Ga+3]; [67Ga+3]

2.4 — Identifizierung der störenden Radionuklide

Die gewöhnliche Ionenaustauschchromatographie trennt verschiedene Elemente aufgrund ihres chemischen Verhaltens. Isotope desselben Elements lassen sich damit nicht wirksam trennen.

Aussage	Antwort	Begründung
a) Ni-57 kann Co-55 verunreinigen.	Falsch	Unter den angegebenen Trennbedingungen wird Nickel beim Auftragen und Waschen entfernt, da es im Methanolsystem nicht adsorbiert wird.
b) Co-57 beeinträchtigt die Verwendung von Co-55.	Richtig	Beide sind Cobaltisotope und verhalten sich chemisch gleich. Co-57 hat eine Halbwertszeit von 270 Tagen, die wesentlich länger ist als die Halbwertszeit von Co-55 von 18.2 h.
c) Cu-67 beeinträchtigt die Verwendung von Cu-64.	Richtig	Beide sind Kupferisotope und verhalten sich chemisch gleich. Cu-67 hat eine längere Halbwertszeit: 61.7 h gegenüber 12.7 h.
d) Ga-66 beeinträchtigt die Verwendung von Ga-67.	Falsch , im angegebenen Sinne einer langlebigen Verunreinigung	Ga-66 hat eine Halbwertszeit von nur 9.4 h, verglichen mit 78.35 h für Ga-67. Sein Beitrag nimmt während der Lagerung schneller ab.
e) Ga-67 beeinträchtigt die Verwendung von Cu-64.	Falsch	Gallium wurde bereits auf der ersten Kationenaustauschersäule zurückgehalten, während Kupfer in die Waschlösung gelangt.

Für d) folgt die relative Aktivität der Beziehung

$$\frac{a_{66}(t)}{a_{67}(t)} = \frac{a_{66}(0)}{a_{67}(0)} 2^{-t\left(\frac{1}{9.4 \text{ h}} - \frac{1}{78.35 \text{ h}}\right)}.$$

Nach 12 h beträgt dieses Verhältnis ungefähr das 0.459-Fache seines Anfangswerts. Eine anfänglich vorhandene Ga-66-Verunreinigung kann vor einem ausreichenden Zerfall durchaus noch von Bedeutung sein; sie ist jedoch nicht die in der Frage beschriebene beständige, langlebige Verunreinigung.

2.5 — Verringerung der Verunreinigungen

Beim Zerfall von Ni-57 entsteht Co-57. Sobald Co-57 gebildet wurde, begleitet es Co-55 bei der chemischen Trennung. Die frühzeitige Entfernung des Mutternuklids Nickel verhindert die weitere Bildung dieser nicht abtrennbaren Cobaltverunreinigung.

Aussage	Antwort	Begründung
a) Ni-57 vor der Isolierung von Co-55 entfernen.	Richtig	Die Entfernung des Mutternuklids verhindert die weitere Bildung von Co-57 in dem Material, aus dem die Cobaltfraktion gewonnen wird. Bereits gebildetes Co-57 kann dadurch nicht entfernt werden.
b) Ni-57 vor der Isolierung von Ga-67 aus dem Targetmaterial entfernen.	Richtig	Eine frühere Entfernung von Nickel verkürzt die Zeit, die vor der anschließenden Cobaltabtrennung für die Bildung von Co-57 zur Verfügung steht.
c) Die Trennung zeitlich näher am Ende des Beschusses durchführen.	Richtig	Vor der Trennung entsteht weniger Co-57, und ein größerer Anteil der gewünschten kurzlebigen Radionuklide bleibt erhalten.
d) Ni-57 vor der Isolierung von Co-55 zerfallen lassen.	Falsch	Durch das Warten wird Ni-57 in das problematische Tochternuklid Co-57 umgewandelt, während Co-55 selbst weiter zerfällt.

Beispielsweise beträgt während der angegebenen Wartezeit von 12 h der Anteil des Ni-57, der zerfällt,

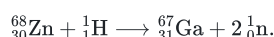
$$1 - 2^{-12/36.0} = 0.206,$$

also etwa **20.6%**. Da Co-57 eine Halbwertszeit von 270 Tagen besitzt, bleiben nahezu alle während dieses kurzen Zeitraums gebildeten Tochteratome erhalten.

Der Vorteil einer früheren Trennung in c) betrifft die Bildung des Tochternuklids und die Erhaltung nutzbarer Aktivität. Damit wird nicht behauptet, dass eine frühere Verwendung hinsichtlich jeder Verunreinigung vorteilhaft ist: Kurzlebige Ga-66 wird durch Abwarten seines Zerfalls verringert.

2.6 — Ersatz von angereichertem Zink durch natürliches Zink

Die hauptsächlich beabsichtigte Herstellungsreaktion lautet



Massenzahl und Kernladung sind ausgeglichen:

$$68 + 1 = 67 + 2, \quad 30 + 1 = 31.$$

Bei gleicher Anzahl an Zinkatomen und gleichen Bestrahlungsbedingungen ist der Beitrag dieser Reaktion proportional zur Isotopenhäufigkeit von Zn-68. Mit 98% als näherungsweise Isotopenhäufigkeit im angereicherten Material ergibt sich:

$$\frac{Y_{\text{natural}}}{Y_{\text{enriched}}} \approx \frac{18.8}{98} = 0.192.$$

Somit beträgt die Ausbeute mit natürlichem Zink ungefähr ein Fünftel der Ausbeute mit angereichertem Zink:

$$\frac{Y_{\text{enriched}}}{Y_{\text{natural}}} \approx 5.21.$$

Dementsprechend gilt:

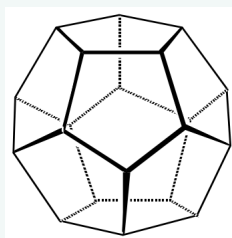
Aussage	Antwort	Begründung
a) Fünfmal höhere Ga-67-Ausbeute.	Falsch	Natürliches Zink enthält wesentlich weniger Zn-68.
b) Fünfmal niedrigere Ga-67-Ausbeute.	Näherungsweise richtig	Die Abschätzung anhand der Isotopenhäufigkeit ergibt eine Verringerung um einen Faktor von etwa 5.2.
c) Niedrigere Ga-67-Ausbeute und erhöhte Produktion von Cu-, Co- und Ni-Verunreinigungen.	Falsch , unter der zugrunde gelegten Annahme zum Targetaufbau	Eine Änderung der Zinkanreicherung erhöht nicht die Menge der anderen Targetmaterialien, die für diese Verunreinigungen verantwortlich sind.
d) Niedrigere Ga-67-Ausbeute und unveränderte Produktion von Cu-, Co- und Ni-Verunreinigungen.	Richtig , unter derselben Annahme	Ihre absolute Produktion bleibt bei unverändertem Targetaufbau und unveränderter Bestrahlung näherungsweise gleich.

Zu unterscheiden ist zwischen der **absoluten Produktion von Verunreinigungen** und der **Verunreinigung relativ zu Ga-67**. Wenn die Aktivität der Verunreinigungen konstant bleibt, während die Ga-67-Produktion auf etwa 19% sinkt, steigt das Verhältnis der Aktivität der Verunreinigungen zur Ga-67-Aktivität ungefähr um den Faktor 5.2.

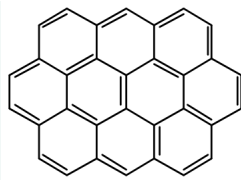
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Winkelspannung, Hybridisierung und Fullerene

Die dreidimensionalen Strukturen polycyclischer Moleküle lassen sich häufig durch die Minimierung der Winkelspannung erklären. Betrachten Sie die folgenden Moleküle:



Dodecahedran, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$



und Ovalen, $C_{32}H_{14}$.

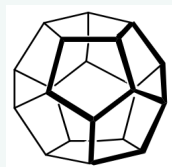
Jeder C_5 -Ring des Dodecahedrans ist ein regelmäßiges Fünfeck, während jeder C_6 -Ring des Ovalens als regelmäßiges Sechseck betrachtet werden kann.

3.1 Wie groß sind die $\angle(CCC)$ -Winkel in diesen beiden Ringarten?

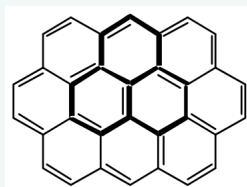
3.2 Welcher Konfiguration (trigonal-planar, 120° ; tetraedisch, 109.5° ; oder oktaedrisch, 90°) entsprechen die obigen $\angle(CCC)$ -Winkel am ehesten?

3.3 Welche Hybridisierung (sp , sp^2 oder sp^3) entspricht am ehesten der geometrischen Struktur des Dodecahedrans bzw. des Ovalens?

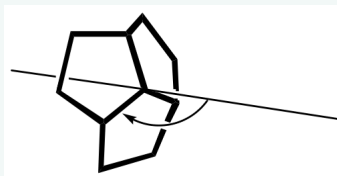
Als „Verknüpfungsstelle“ wird hier jedes System aus drei Ringen innerhalb eines Moleküls bezeichnet, die ein gemeinsames zentrales Kohlenstoffatom besitzen. Vergleichen Sie die Verknüpfungsstellen (fett dargestellt) dreier Fünfecke im Dodecahedran:



und dreier Sechsecke im Ovalen:



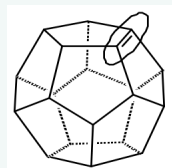
Betrachten Sie eine Achse durch das zentrale Kohlenstoffatom jeder Verknüpfungsstelle, die mit allen drei von diesem C-Atom ausgehenden C—C-Bindungen den gleichen Winkel bildet.



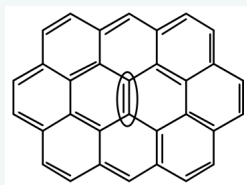
3.4 Wie groß ist dieser Winkel für Dodecahedran (geben Sie eine begründete Schätzung auf drei Grad genau an) und für Ovalen?

3.5 Zieht man von jedem der obigen Winkel 90° ab, erhält man die Abweichung von der Planarität für die jeweilige Verknüpfungsstelle. Welche Verknüpfungsstelle ist planar?

Betrachten Sie nun zwei polycyclische „Alkene“, Dodecahedren ($C_{20}H_{18}$):



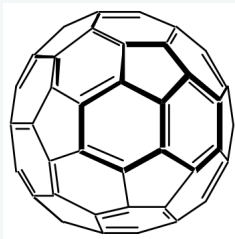
und Ovalen:



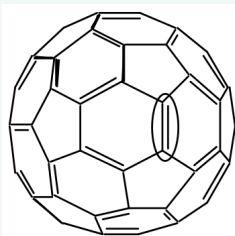
Nehmen Sie an, dass das Molekülgerüst starr ist und durch die Addition von H_2 an die (markierte) Doppelbindung der jeweiligen Struktur nicht wesentlich verzerrt wird. Nehmen Sie bei der Beurteilung dieser Systeme außerdem an, dass alle Doppelbindungen lokalisiert sind.

3.6 Vergleichen Sie die markierten Kohlenstoffatompaaire (oben eingekreist). Bei welchem C=C-Paar ist eine stärker exotherme Addition von H_2 zu erwarten?

Nun zu den Fullerenen. Bei allen bekannten Fullerenen ist die Abweichung von der Planarität an jeder Verknüpfungsstelle geringer als beim Dodecahedron.



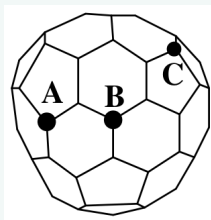
Bei C_{60} sind alle Verknüpfungsstellen vollständig äquivalent. Betrachten Sie nun die Addition von H_2 an eine $C=C$ -Bindung von C_{60} :



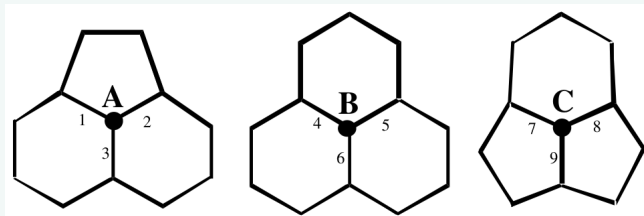
3.7 Bei welcher der Verbindungen C_{60} , Dodecahedren oder Ovalen ist die Addition von H_2 am stärksten exotherm?
(Nehmen Sie erneut lokalisierte Doppelbindungen an.)

3.8 Bei welcher der Verbindungen C_{60} , Dodecahedren oder Ovalen ist die Addition von H_2 am wenigsten exotherm?

Es gibt Hinweise auf Fullerene, die kleiner als C_{60} sind, beispielsweise C_{58} . Die Struktur von C_{58} (ohne Unterscheidung zwischen „Doppel-“ und „Einfachbindungen“) ist unten dargestellt:



Die Verknüpfungsstellen mit den Atomen **A**, **B** und **C** der obigen Struktur als Zentren lassen sich zur besseren Übersicht folgendermaßen neu zeichnen:

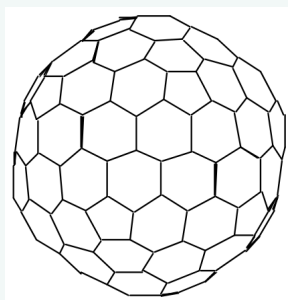


3.9 Welche Verknüpfungsstelle weist die geringste Abweichung von der Planarität auf?

3.10 Welche Verknüpfungsstelle weist die größte Abweichung von der Planarität auf?

3.11 Welche der obigen, von 1 bis 9 nummerierten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen stellt die günstigste Stelle für die Addition von H_2 dar?

Betrachten Sie abschließend ein größeres Fullerene, C_{180} :



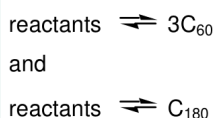
In erster Näherung sind sowohl C_{60} als auch C_{180} „perfekte“ Kugeln.

3.12 Welches weist die größere durchschnittliche Abweichung von der Planarität an jeder Verknüpfungsstelle auf: C_{60} oder C_{180} ?

3.13 Vergleichen Sie die Geometrien von C_{60} , C_{180} und Graphit. Welche der auf dem Antwortbogen angegebenen Aussagen (zu den Bildungsenthalpien in der Einheit kJ g^{-1}) ist richtig?

Fullerene entstehen innerhalb sehr kurzer Zeit, typischerweise innerhalb von Millisekunden. Bei allen Verfahren wird C_{60} in wesentlich größeren Mengen als C_{180} gebildet.

3.14 Welcher der auf dem Antwortbogen dargestellten Graphen gibt die Abhängigkeit der potenziellen Energie vom Reaktionsfortschritt für die beiden Prozesse am besten wieder:



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

SMILES-Kennungen und die zugehörigen geometrischen Einschränkungen sind in der Lösung angegeben.

- **3.1:** Dodecahedran: 108° . Ovalen: 120° .
- **3.2:** Dodecahedran: tetraedrisch. Ovalen: trigonal-planar.
- **3.3:** Dodecahedran: sp^3 . Ovalen: sp^2 .
- **3.4:** Dodecahedran: ungefähr 111° . Ovalen: 90° .
- **3.5:** Ovalen ist planar. Die Abweichungen betragen ungefähr 21° für Dodecahedran und 0° für Ovalen.
- **3.6:** Die Addition an die markierte Doppelbindung des **Dodecahedrens** ist stärker exotherm.
- **3.7:** **Dodecahedren** zeigt die am stärksten exotherme Addition.
- **3.8:** **Ovalen** zeigt die am wenigsten exotherme Addition.
- **3.9:** B.
- **3.10:** C.
- **3.11:** **Bindung 9**, die zwei Fünfecken gemeinsam ist.
- **3.12:** C_{60} .
- **3.13:** Pro Gramm gilt:

$$h_f^\circ(C_{60}) > h_f^\circ(C_{180}) > h_f^\circ(\text{Graphit}) = 0.$$

- **3.14:** Wählen Sie den Graphen mit einer **niedrigeren Aktivierungsbarriere auf dem Weg zu $3 C_{60}$** , aber einer **niedrigeren Endenergie des Produkts C_{180}** .

Lösung

3.1 — Ringwinkel

Die Molekülkennungen lauten:

- **Dodecahedran**, $C_{20}H_{20}$: C12C3C4C5C1C1C6C2C2C3C3C4C4C5C1C1C6C2C3C41. Sein Kohlenstoffgerüst ist der dargestellte konvexe dodekaedrische Käfig; SMILES legt seine regelmäßige dreidimensionale Geometrie nicht fest.
- **Ovalen**, $C_{32}H_{14}$, eine Kekulé-Darstellung: C1=CC2=CC=C3C=C4C=CC5=CC=C6C=CC7=CC8=CC=C1C1=C2C3=C2C4=C5C6=C7C2=C81. Sein kondensiertes Kohlenstoffgerüst ist planar.

Der Innenwinkel eines regelmäßigen n -Ecks beträgt

$$\alpha_n = \frac{(n-2)180^\circ}{n}.$$

Somit gilt:

$$\alpha_5 = \frac{3(180^\circ)}{5} = \boxed{108^\circ}, \quad \alpha_6 = \frac{4(180^\circ)}{6} = \boxed{120^\circ}.$$

Dies sind die jeweiligen $\angle(\text{CCC})$ -Winkel.

3.2 — Am besten übereinstimmende Konfigurationen

Der Fünfeckwinkel 108° unterscheidet sich vom Tetraederwinkel 109.5° um nur 1.5° . Dodecahedran entspricht daher am ehesten einer **tetraedrischen Geometrie**.

Der Sechseckwinkel 120° entspricht genau einer **trigonal-planaren Geometrie**, wie sie für Ovalen zutrifft.

3.3 — Hybridisierung

Eine tetraedrische Geometrie entspricht einer sp^3 -Hybridisierung. Jedes Kohlenstoffatom des Dodecahedrans hat drei benachbarte Kohlenstoffatome und ein Wasserstoffatom und bildet somit vier σ -Bindungen.

Eine trigonal-planare Geometrie entspricht einer sp^2 -Hybridisierung. Jedes Kohlenstoffatom des Ovalens hat drei σ -Bindungsrichtungen; ein verbleibendes p -Orbital trägt zur π -Bindung bei.

Somit gilt:

$$\boxed{\text{Dodecahedran: } sp^3; \quad \text{Ovalen: } sp^2.}$$

3.4 — Winkel zwischen der Achse und den Bindungen

Bei Ovalen steht die Achse senkrecht auf der Molekülebene. Ihr Winkel mit jeder der drei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen beträgt daher

$$90^\circ.$$

Für Dodecahedren wird die **nach außen gerichtete Halbgerade** der Achse verwendet, entsprechend dem in der Abbildung markierten stumpfen Winkel und der in 3.5 vorgeschriebenen Subtraktion. Die Geometrie ist nahezu tetraedrisch, was einen Winkel nahe 110° nahelegt.

Das Modell regelmäßiger Fünfecke ermöglicht auch eine exakte Überprüfung. Der gemeinsame Achsen-Bindungs-Winkel sei θ . Die drei Bindungen haben azimutale Winkelabstände von 120° , und der Winkel zwischen je zwei Bindungen beträgt 108° . Daher gilt

$$\cos 108^\circ = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos 120^\circ = \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2}.$$

Damit ergibt sich

$$\cos \theta = -\sqrt{\frac{1 + 2 \cos 108^\circ}{3}},$$

wobei das negative Vorzeichen den nach außen gerichteten, stumpfen Winkel auswählt. Folglich gilt:

$$\theta = 110.905 \dots^\circ.$$

Die verlangte Schätzung lautet

$$\theta \approx 111^\circ.$$

3.5 — Abweichung von der Planarität

Mit der Definition aus der Aufgabenstellung,

$$\delta = \theta - 90^\circ,$$

erhält man

$$\delta_{\text{dodecahedrane}} = 110.905 \dots^\circ - 90^\circ \approx 20.9^\circ,$$

und

$$\delta_{\text{ovalene}} = 90^\circ - 90^\circ = 0^\circ.$$

Somit ist **die Verknüpfungsstelle im Ovalen planar**.

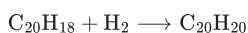
3.6 — Hydrierung von Dodecahedren im Vergleich zu Ovalen

Dodecahedren, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$, mit der Stereochemie des konvexen Käfigs, wird dargestellt durch:

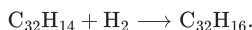
C12=C3[C@@H]4[C@@H]5[C@H]1[C@@H]1[C@@H]6[C@H]2[C@@H]2[C@@H]3[C@@H]3[C@@H]4[C@@H]4[C@H]5[C@H]1[C@@H]1[C@@H]6[C@H]2[C@H]3[C@H]4

Wasserstoff ist **Diwasserstoff**, H_2 : [H][H].

Die ausgeglichenen Additionsungleichungen lauten



und



Das erste Produkt ist Dodecahedran. Das zweite ist **an der markierten zentralen Bindung hydriertes Dihydroovalen**, dessen Konnektivität durch folgende SMILES-Zeichenfolge wiedergegeben wird:

C1=C2C=CC3=CC=C4C=CC5=CC6=C7C8=C9C(=C1C=CC9=CC=C8C=C6)C1C2=C3C4=C5C71

Die Aufgabenstellung legt die relative Stereochemie der beiden neuen Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen in diesem zweiten Produkt nicht fest.

Bei der Hydrierung verändert sich der Bindungszustand der beiden reagierenden Kohlenstoffatome von einer näherungsweise sp^2 -Bindungssituation in Richtung einer sp^3 -Bindungssituation.

Im Dodecahedren zwingt der Käfig diese zunächst ungesättigten Kohlenstoffatome in stark pyramidale Geometrien, die bereits nahezu tetraedrisch sind. Die Doppelbindung ist daher gespannt. Durch die Hydrierung passt die bevorzugte Bindungsgeometrie wesentlich besser zum vorhandenen Käfig.

Im Ovalen ist das anfänglich planare Gerüst für sp^2 -Kohlenstoff geeignet. Die Hydrierung führt Kohlenstoffatome, die eine tetraedrische Geometrie bevorzugen, in ein Gerüst ein, das annahmegemäß näherungsweise planar bleibt, wodurch ihre geometrische Spannung zunimmt.

Somit bewirkt die Hydrierung bei Dodecahedren auch ohne wesentliche Bewegung des Gerüsts eine stärkere Verbesserung der geometrischen Übereinstimmung:

$$\Delta H_{\text{hyd}}(\text{Dodecahedren}) < \Delta H_{\text{hyd}}(\text{Ovalen}).$$

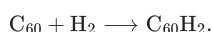
Die stärker negative Enthalpieänderung bedeutet, dass **die Hydrierung von Dodecahedren stärker exotherm ist**. Diese Argumentation verwendet das vorgegebene Modell lokalisierter Bindungen; eine aromatische Stabilisierung wird dafür nicht benötigt.

3.7 — Am stärksten exotherme Addition unter den drei Verbindungen

Buckminsterfulleren, C_{60} , besitzt einen Käfig in Form eines abgestumpften Ikosaeders. Eine SMILES-Zeichenfolge mit explizit angegebenen Bindungen lautet:

C12=C3C4=C5C6=C7C3=C3C8=C1C1=C9C8=C8C%10=C%11C%12=C%13C%14=C%15C%16=C%17C%18=C%19C%20=C(C4=C2C2=C1C1=C4C9=C9C8=C%11C8=C

Seine formale Hydrierung lautet



Bei der Addition beider Wasserstoffatome an der Außenseite der markierten Bindung ist das Produkt **1,2-Dihydro[60]fulleren**, dargestellt durch:

C12=C3C4=C5C6=C1C1=C7C2=C2C8=C3C3=C4C4=C9C%10=C3C3=C8C8=C%11C%12=C%13C%14=C%11C3=C%10C3=C%14[C@H]%10C%11=C3C9=C3C4=C5C4

Die Kohlenstoff-Verknüpfungsstellen von C_{60} sind pyramidal, doch die Aufgabenstellung gibt vor, dass ihre Abweichung von der Planarität geringer ist als beim Dodecahedron. Ihre Geometrie liegt folglich zwischen der des stark pyramidalen dodekaedrischen Käfigs und der des planaren Ovalens.

Die aus der Spannung abgeleitete Reihenfolge der Hydrierungsenthalpien lautet daher

$$\Delta H_{\text{hyd}}(\text{Dodecahedren}) < \Delta H_{\text{hyd}}(C_{60}) < \Delta H_{\text{hyd}}(\text{Ovalen}).$$

Somit zeigt **Dodecahedren die am stärksten exotherme Addition**.

3.8 — Am wenigsten exotherme Addition

Aus derselben Reihenfolge folgt, dass **Ovalen die am wenigsten exotherme Addition zeigt**. Sein planares Kohlenstoffgerüst bietet die ungünstigste feste Geometrie für die neu gebildeten sp^3 -Zentren.

3.9 — Verknüpfungsstelle mit der geringsten Abweichung von der Planarität

Die drei Verknüpfungsstellen enthalten:

Verknüpfungsstelle	Am Kohlenstoffatom zusammentreffende Ringe	Summe der idealen Ringwinkel	Winkelfehlbetrag gegenüber 360°
A	Ein Fünfeck und zwei Sechsecke	$108^\circ + 120^\circ + 120^\circ = 348^\circ$	12°
B	Drei Sechsecke	$3(120^\circ) = 360^\circ$	0°
C	Zwei Fünfecke und ein Sechseck	$108^\circ + 108^\circ + 120^\circ = 336^\circ$	24°

Drei regelmäßige Sechsecke können in einer Ebene ohne Winkelfehlbetrag zusammentreffen. Daher gilt:

B hat die geringste Abweichung von der Planarität.

Diese Winkelfehlbeträge dienen dem Vergleich der lokalen Krümmung; sie sind selbst nicht die in 3.5 definierten, auf die Achse bezogenen Abweichungswinkel. In einem tatsächlich gekrümmten Fulleren können kleine Ringverzerrungen dazu führen, dass eine Verknüpfungsstelle aus drei Sechsecken geringfügig von der Planarität abweicht.

3.10 — Verknüpfungsstelle mit der größten Abweichung von der Planarität

Verknüpfungsstelle C enthält zwei Fünfecke und hat den größten Winkelfehlbetrag. Sie erfordert die stärkste lokale Abweichung von einer planaren Anordnung:

C hat die größte Abweichung von der Planarität.

Die Reihenfolge lautet

$$B < A < C.$$

3.11 — Günstigste Bindung für die Wasserstoffaddition

Bindung **9** ist die gemeinsame Kante zweier Fünfecke. Somit liegen **beide Enden** dieser Bindung an stark gekrümmten Verknüpfungsstellen, an denen zwei Fünfecke beteiligt sind.

Die Hydrierung an dieser Bindung überführt beide reagierenden Kohlenstoffatome in Richtung einer sp^3 -Bindungssituation, wobei die vorhandene Geometrie diese Änderung am meisten begünstigt. Sie bietet daher unter den markierten Stellen den größten Vorteil hinsichtlich der Spannung:

Bindung 9.

3.12 — Durchschnittliche Abweichung in den beiden kugelförmigen Fullerenen

Bei vergleichbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abständen hat der größere Käfig den größeren Radius. Die Krümmung einer Kugel nimmt mit zunehmendem Radius ab, sodass sich benachbarte Bindungsrichtungen entlang des kleineren Käfigs stärker ändern.

Daher gilt:

C_{60} hat die größere durchschnittliche Abweichung von der Planarität.

Als konkrete Molekülkennung besitzt ein **ikosaedrisches C_{180} -Fulleren**, das durch die Leapfrog-Konstruktion aus dem C_{60} -Käfig erzeugt wird, die folgende SMILES-Zeichenfolge:

C12=C3C4=C5C6=C7C8=C9C%10=C%11C8=C8C%12=C7C7=C5C5=C%13C%14=C7C7=C%15C%14=C%14C%16=C%13C%13=C%17C%18=C%19C%20=C%17C%16=C

Dies ist ein explizit angegebener Strukturvertreter; das Argument über den Radius setzt kein bestimmtes C_{180} -Isomer voraus. SMILES legt die Konnektivität des Käfigs fest, nicht seine kugelförmige Konformation.

3.13 — Bildungsenthalpien pro Gramm

Graphit, C , besteht aus ausgedehnten Schichten von Kohlenstoffatomen in näherungsweise planaren sp^2 -Umgebungen. Er ist ein periodischer Festkörper und hat daher keine endliche molekulare SMILES-Zeichenfolge; die atomare SMILES-Zeichenfolge [C] würde Graphit nicht darstellen.

Im geometrischen Modell der Aufgabe gilt:

- Graphit weist praktisch keine krümmungsbedingte Pyramidalisierungsspannung auf.
- C_{180} weist eine gewisse Krümmungsspannung auf.
- C_{60} weist eine größere Krümmungsspannung pro Kohlenstoffatom auf.

Die spezifische Standardbildungsenthalpie wird definiert durch

$$h_f^\circ = \frac{\Delta_f H^\circ}{M},$$

wobei $\Delta_f H^\circ$ in kJ mol^{-1} und M in g mol^{-1} angegeben wird. Dann hat h_f° die Einheit kJ g^{-1} .

Graphit ist der Standardreferenzzustand des Kohlenstoffs, daher ist seine Standardbildungsenthalpie null. Die gesuchte Reihenfolge lautet

$$h_f^\circ(\text{C}_{60}) > h_f^\circ(\text{C}_{180}) > h_f^\circ(\text{Graphit}) = 0 \quad \text{in kJ g}^{-1}.$$

Die entsprechenden Bildungsreaktionen lauten



Es sind keine Zahlenwerte für die Bildungsenthalpien angegeben, daher lässt sich nur die Reihenfolge bestimmen.

3.14 — Diagramm der potenziellen Energie

Die beiden Reaktionswege müssen für dieselbe Kohlenstoffmenge verglichen werden: ein C_{180} -Käfig gegenüber drei C_{60} -Käfigen.

Da C_{180} die niedrigere Bildungsenthalpie pro Gramm hat, gilt

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_{180}) < 3\Delta_f H^\circ(\text{C}_{60}).$$

Somit muss die Endenergie von C_{180} **unterhalb** derjenigen von 3C_{60} liegen. Gleichbedeutend damit verläuft die formale, hinsichtlich der Atomanzahl ausgeglichene Umwandlung



in diesem Modell energetisch abwärts; diese Gleichung macht keine Aussage über einen direkten Mechanismus.

Dennoch entsteht bei dem raschen Bildungsprozess wesentlich mehr C_{60} . In der beabsichtigten kinetischen Deutung hat der Reaktionsweg zu 3C_{60} die kleinere Aktivierungsbarriere.

Der gesuchte Graph sollte daher Folgendes aufweisen:

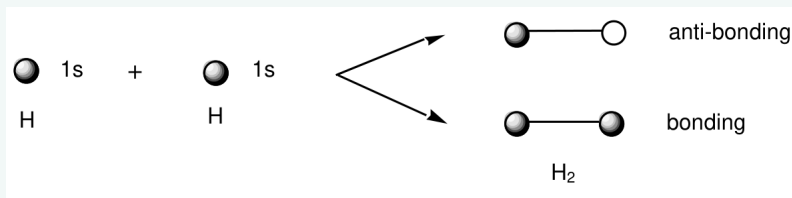
1. Den **Reaktionsfortschritt** auf der horizontalen Achse und die **potenzielle Energie** auf der vertikalen Achse.
2. Zwei Kurven, die bei **derselben Eduktenergie** beginnen.
3. Eine mit 3C_{60} beschriftete Kurve mit dem **niedrigeren Maximum**, die bei der **höheren Produktenergie** endet.
4. Eine mit C_{180} beschriftete Kurve mit dem **höheren Maximum**, die bei der **niedrigeren Produktenergie** endet.

Somit ist 3C_{60} kinetisch begünstigt, während C_{180} im Rahmen des angegebenen Vergleichs thermodynamisch begünstigt ist. Die Angaben legen die absoluten Produktenergien relativ zu den nicht näher angegebenen Edukten nicht fest.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

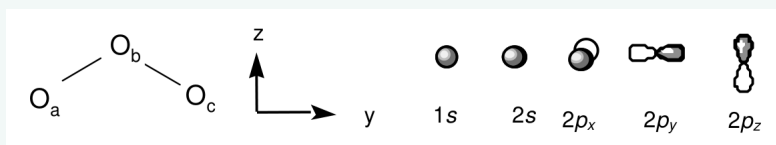
Aufgabe 4: Molekülorbitale von Ozon und das Walsh-Diagramm

Wenn sich zwei Wasserstoffatome einander nähern, kombinieren ihre 1s-Atomorbitale zu bindenden und antibindenden Molekülorbitalen:



Auf ähnliche Weise können wir die Atomorbitale komplexerer Atome unter Berücksichtigung der Symmetrie des Moleküls zu Molekülorbitalen kombinieren.

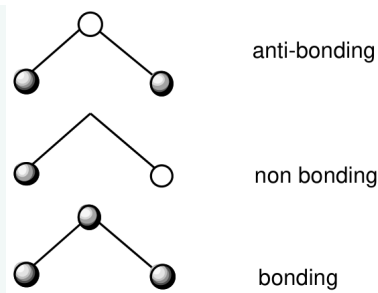
Betrachten Sie das Ozonmolekül, O_3 , das die Form eines australischen Bumerangs hat. Wir können die Sauerstoffatome wie folgt (in der yz -Ebene) anordnen und annehmen, dass an jedem Atom $1s$ -, $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - und $2p_z$ -Orbitale vorhanden sind.



Die Atome O_a und O_c sind „durch Symmetrie miteinander verknüpft“, und die $1s$ -Orbitale an diesen Atomen bilden symmetrische und antisymmetrische Kombinationen:



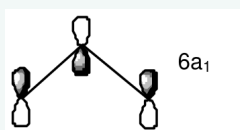
In diesem Molekül wird das $1s$ -Atomorbital an O_b als symmetrisch eingestuft. Es kann mit der oben angegebenen symmetrischen Kombination von O_a und O_c (aber nicht mit der antisymmetrischen Kombination) zu bindenden und antibindenden Molekülorbitalen kombinieren. Die antisymmetrische Kombination ist nichtbindend. Die drei resultierenden Molekülorbitale sind:



4.1 Konstruieren Sie auf dem Antwortblatt mit einem ähnlichen Vorgehen die Molekülorbitale, die aus der jeweils getrennten Wechselwirkung der $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - und $2p_z$ -Atomorbitale entstehen. (Denken Sie daran, zuerst die symmetrischen und antisymmetrischen Kombinationen von O_a und O_c zu bilden.)

Wir können diese Molekülorbitale nun nach zunehmender Energie ordnen. Dies lässt sich auf andere dreiatomige Moleküle verallgemeinern. Die Energie dieser Orbitale ist in einem gewinkelten dreiatomigen Molekül (wie Ozon) anders als in einem linearen Molekül (wie Kohlenstoffdioxid). Die Änderung der Orbitalenergie kann in einem „Walsh-Diagramm“ für XY_2 -Moleküle dargestellt werden, wie auf dem Antwortblatt gezeigt. Darin ist die Energie jedes Orbitals gegen den $Y-X-Y$ -Bindungswinkel aufgetragen. Die Orbitale sind mit Bezeichnungen versehen, die wir „Symmetriebezeichnungen“ nennen.

Das im Walsh-Diagramm angegebene $6a_1$ -Orbital ist unten dargestellt.



4.2 Warum steigt die Energie des $6a_1$ -Orbitals so rasch an, wenn sich der Bindungswinkel von 90° auf 180° ändert?

Nur besetzte Molekülorbitale beeinflussen die Geometrie, und ein doppelt besetztes Orbital hat einen größeren Einfluss als ein einfach besetztes Orbital. Beispielsweise besitzt O_3 24 Elektronen, sodass bei einem Bindungswinkel von 135° die Orbitale bis einschließlich $6a_1$ doppelt besetzt sind. Daher liegt die energieärmste Geometrie von Ozon (unter Berücksichtigung der sterischen Abstoßung und der gegenläufigen Energieverläufe der Orbitale $4b_2$, $1a_2$ und $6a_1$) wahrscheinlich eher auf der linken Seite des Walsh-Diagramms, was mit dem beobachteten Bindungswinkel von 116° übereinstimmt.

4.3 Welche Orbitale sind bei einem Bindungswinkel von 135° die höchsten besetzten Orbitale der Moleküle BO_2 , CO_2 , NO_2 und FO_2 ?

4.4 Die Bindungswinkel von BO_2 , CO_2 und O_3 sind experimentell als 180° , 180° bzw. 116° bekannt. Sagen Sie mithilfe des Walsh-Diagramms auf dem Antwortblatt voraus, ob NO_2 und FO_2 stärker oder schwächer gewinkelt sind als O_3 .

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 4.1:** Jeder Satz von Atomorbitalen ergibt drei Molekülorbitale, also insgesamt **12 Orbitale**. Wenn die Vorzeichen der Koeffizienten in der Reihenfolge (a, b, c) angegeben werden, lauten die bindenden, nichtbindenden und antibindenden Muster in der Skizze der gewinkelten Geometrie:
- $2s$ und $2p_x$: $(+, +, +)$, $(+, 0, -)$, $(+, -, +)$.
- $2p_y$ und $2p_z$: $(+, -, +)$, $(+, 0, -)$, $(+, +, +)$.

Diese beschreiben Ozon, O_3 , $[O-][O+]=O$. Der Überlappungscharakter der $2p_z$ -Orbitale ändert sich beim Übergang zur linearen Geometrie.

- 4.2:** Die einander zugewandten, gleichphasigen Orbitalappen in $6a_1$ verlieren ihre bindende Überlappung, wenn sich der Winkel vergrößert. Bei 180° überlappen benachbarte $2p_z$ -Orbitale seitlich mit entgegengesetzten Phasen, wodurch eine antibindende Wechselwirkung und eine wesentlich höhere Energie entstehen.
- 4.3:** Bei 135° sind die höchsten besetzten Orbitale:
 - Bordioxid, BO_2 , $O=B[O]$: $4b_2$, **einfach besetzt**.
 - Kohlenstoffdioxid, CO_2 , $O=C=O$: $4b_2$, **doppelt besetzt**.
 - Stickstoffdioxid, NO_2 , $[O-][N+]=O$: $6a_1$, **einfach besetzt**.
 - Fluordioxid im $O-F-O$ -Modell der Aufgabenstellung, FO_2 , $[O-][F+][O]$: $2b_1$, **einfach besetzt**.
- 4.4:** Für Stickstoffdioxid wird vorausgesagt, dass es **schwächer gewinkelt** ist als Ozon, mit einem Winkel **größer als 116°** . Für Fluordioxid im angegebenen Modell wird vorausgesagt, dass es **stärker gewinkelt** ist, mit einem Winkel **kleiner als 116°** .

Lösung

Die obigen SMILES geben die Konnektivität und repräsentative lokalisierte Elektronenstrukturen an. Sie zeigen weder die Phasen der Molekülorbitale noch die mesomere Delokalisierung oder die Bindungswinkel. Insbesondere folgt die Darstellung von Fluordioxid der $O-F-O$ -Anordnung mit zentralem Fluoratom, die dem XY_2 -Modell der Aufgabenstellung implizit zugrunde liegt.

4.1 — Konstruktion der Molekülorbitale

Es seien $\phi_{a,q}$, $\phi_{b,q}$ und $\phi_{c,q}$ die Atomorbitale des Typs q an den drei Atomen. Verwenden Sie an jedem Atom dieselben globalen Achsen: Der positive Lappen eines p_q -Orbitals zeigt in Richtung $+q$.

Bilden Sie zunächst die beiden Kombinationen der endständigen Atome, ohne die Normierung festzulegen:

$$T_q^+ = \phi_{a,q} + \phi_{c,q}, \quad T_q^- = \phi_{a,q} - \phi_{c,q}.$$

Betrachten Sie die Spiegelung an der xz -Ebene, welche die endständigen Atome vertauscht.

- Für $2s$, $2p_x$ und $2p_z$ kehrt diese Spiegelung die Phase des einzelnen Orbitals nicht um. Daher ist T_q^+ symmetrisch und T_q^- antisymmetrisch.
- Für $2p_y$ kehrt die Spiegelung die Phase des Orbitals um, weil y das Vorzeichen wechselt. Folglich ist T_y^+ antisymmetrisch und T_y^- symmetrisch.

Das zentrale $2p_y$ -Orbital ist bezüglich dieser Spiegelung ebenfalls antisymmetrisch. Die anderen drei zentralen Orbitale sind symmetrisch. Daher **besitzt T_q^+ in jedem Satz die für die Wechselwirkung mit dem entsprechenden zentralen Orbital erforderliche Symmetrie.**

Der Vollständigkeit halber lauten ihre vollständigen Symmetriebezeichnungen im angegebenen Koordinatensystem:

Satz von Atomorbitalen	Summe der endständigen Orbitale T_q^+	Differenz der endständigen Orbitale T_q^-	Zentrales Orbital
$2s$	a_1	b_2	a_1
$2p_x$	b_1	a_2	b_1
$2p_y$	b_2	a_1	b_2
$2p_z$	a_1	b_2	a_1

Die Kombination von T_q^+ mit dem zentralen Orbital in den beiden möglichen relativen Phasen ergibt zwei Molekülorbitale. Die Differenz der endständigen Orbitale T_q^- hat keinen zentralen Beitrag und ist bei der geforderten Konstruktion mit getrennt betrachteten Wechselwirkungen nichtbindend.

Die geforderten Zeichnungen lassen sich durch die folgenden Phasenmuster angeben. Die Vorzeichen beziehen sich auf die **Koeffizienten der gesamten Atomorbitale** in der Reihenfolge (a, b, c) ; sie legen deren Beträge nicht fest.

Satz von Atomorbitalen	Bindendes Muster in der Skizze der gewinkelten Geometrie	Nichtbindendes Muster	Antibindendes Muster in der Skizze der gewinkelten Geometrie
$2s$	$(+, +, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, -, +)$
$2p_x$	$(+, +, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, -, +)$
$2p_y$	$(+, -, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, +, +)$
$2p_z$	$(+, -, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, +, +)$

Für eine präzise Zeichnung gehen Sie wie folgt vor:

- $2s$: Verwenden Sie für das bindende Orbital drei Kugeln mit derselben Phase. Kehren Sie für das antibindende Orbital die Phase der zentralen Kugel um.
- $2p_x$: Zeichnen Sie alle drei Orbitale senkrecht zur Molekülebene. Entsprechende Lappen auf derselben Seite der Ebene haben im bindenden Orbital dieselbe Phase. Kehren Sie für das antibindende Orbital die Phase des zentralen Orbitals um.
- $2p_y$: Zeichnen Sie horizontale p -Orbitale. Kehren Sie die Phase des zentralen Orbitals gegenüber den endständigen Orbitalen um, sodass die einander entlang beider Bindungen zugewandten Lappen gleiche Phasen haben.
- $2p_z$: Zeichnen Sie vertikale p -Orbitale. In der gewinkelten bindenden Anordnung haben der nach unten gerichtete zentrale Lappen und die beiden nach oben gerichteten endständigen Lappen dieselbe Phase. Dies ist die für $6a_1$ dargestellte Phasenordnung.

Lassen Sie in jeder Zeichnung eines nichtbindenden Orbitals das zentrale Orbital weg und geben Sie den beiden endständigen Orbitalen entgegengesetzte Koeffizientenvorzeichen. Wenn in einer Zeichnung alle Vorzeichen umgekehrt werden, bleibt das physikalische Orbital unverändert.

Somit gilt:

$$4 \text{ Sätze von Atomorbitalen} \times 3 \text{ Molekülorbitale pro Satz} = \boxed{12 \text{ Molekülorbitale}}.$$

Die Beschreibungen des bindenden Charakters für $2p_z$ beziehen sich auf die gewinkelte Geometrie; sie bleiben beim Übergang des Moleküls zur linearen Geometrie nicht unverändert gültig.

4.2 — Warum die Energie von $6a_1$ rasch ansteigt

Im dargestellten $6a_1$ -Orbital haben die endständigen $2p_z$ -Orbitale dasselbe Koeffizientenvorzeichen, während das zentrale Orbital das entgegengesetzte Vorzeichen hat:

$$\psi_{6a_1} \sim \phi_{a,z} - \lambda \phi_{b,z} + \phi_{c,z}, \quad \lambda > 0.$$

In der gewinkelten Geometrie ist der nach unten gerichtete zentrale Lappen den nach oben gerichteten endständigen Lappen zugewandt, und diese einander zugewandten Lappen haben gleiche Phasen. Dies ergibt einen bindenden Beitrag.

Wenn der Bindungswinkel θ beträgt, ist der Betrag der Projektion einer Bindungsrichtung auf die z -Achse

$$\cos\left(\frac{\theta}{2}\right).$$

Wenn θ gegen 180° zunimmt, fällt diese Projektion auf null: Die energetisch günstige frontale Komponente der Überlappung verschwindet.

Bei 180° liegen die Atome entlang der y -Richtung. Ihre $2p_z$ -Orbitale sind dann parallel und überlappen seitlich. Da das zentrale Orbital das entgegengesetzte Koeffizientenvorzeichen zu den endständigen Orbitalen hat, überlappen benachbarte Lappen gegenphasig. Die Wechselwirkung ist nun π -antibindend.

Die Kombination aus dem **Verlust bindender Überlappung und dem Entstehen antibindender Überlappung** erklärt den raschen Energieanstieg.

4.3 — Höchste besetzte Orbitale bei 135°

Jedes neutrale Molekül enthält

$$N_e = Z_X + 2Z_O,$$

wobei $Z_O = 8$ gilt.

Im Walsh-Diagramm des Antwortblatts sind die Grenzorbitale bei 135° wie folgt angeordnet:

$$1a_2 < 4b_2 < 6a_1 < 2b_1.$$

Die Aufgabenstellung gibt an, dass die 24 Elektronen des Ozons alle Orbitale bis einschließlich $6a_1$ doppelt besetzen. Daher nehmen die aufeinanderfolgenden Grenzniveaus folgende Elektronen auf:

Orbital	Elektronen, die dieses Niveau besetzen
$1a_2$	19. und 20.
$4b_2$	21. und 22.
$6a_1$	23. und 24.
$2b_1$	25. und 26.

Die Besetzung dieser Niveaus ergibt:

Molekül	Gesamtelektronenzahl	Höchstes besetztes Orbital	Besetzung dieses Orbitals
BO ₂	$5 + 2(8) = 21$	$4b_2$	1
CO ₂	$6 + 2(8) = 22$	$4b_2$	2
NO ₂	$7 + 2(8) = 23$	$6a_1$	1
FO ₂	$9 + 2(8) = 25$	$2b_1$	1

Bei den Spezies mit ungerader Elektronenzahl ist das höchste besetzte Orbital zugleich das einfach besetzte Molekülorbital.

4.4 — Vergleich der Winkelung mit Ozon

Die Walsh-Argumentation vergleicht, wie sich die Energien der besetzten Orbitale mit dem Winkel ändern, gewichtet mit ihren Besetzungszahlen.

Stickstoffdioxid: Im Vergleich zu Ozon besitzt es ein Elektron weniger in $6a_1$. Da $6a_1$ durch die Winkelung stark stabilisiert wird, bewirkt die einfache Besetzung eine schwächere Bevorzugung der Winkelung als die doppelte Besetzung. Die konkurrierende Bevorzugung eines größeren Winkels durch andere besetzte Orbitale hat daher einen größeren relativen Einfluss.

Daraus folgt:

$$\theta(\text{NO}_2) > 116^\circ : \quad \text{Stickstoffdioxid ist schwächer gewinkelt als Ozon.}$$

Fluordioxid: Es behält das doppelt besetzte $6a_1$ -Orbital bei und besitzt ein zusätzliches Elektron in $2b_1$.

Das $2b_1$ -Orbital ist die antibindende Kombination der senkrecht zur Molekülebene stehenden $2p_x$ -Orbitale:

$$\psi_{2b_1} \sim \phi_{a,x} - \mu\phi_{b,x} + \phi_{c,x}, \quad \mu > 0.$$

Obwohl seine Wechselwirkungen zwischen dem zentralen und den endständigen Atomen antibindend sind, haben seine beiden endständigen Orbitale **dieselbe Phase**. Bei festem Abstand r zwischen dem zentralen und den endständigen Atomen beträgt der Abstand zwischen den endständigen Atomen

$$d_{ac} = 2r \sin\left(\frac{\theta}{2}\right).$$

Durch die Winkelung nimmt d_{ac} ab, wodurch die energetisch günstige Wechselwirkung zwischen den gleichphasigen endständigen Lappen verstärkt wird. Somit wird $2b_1$ durch die Winkelung stabilisiert. Seine Besetzung bewirkt eine zusätzliche Bevorzugung eines kleineren Winkels.

Die qualitative Vorhersage lautet daher

$$\theta(\text{FO}_2) < 116^\circ : \quad \text{Fluordioxid ist stärker gewinkelt als Ozon.}$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Goldgewinnung durch Cyanidlaugung

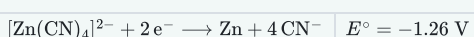
Metallisches Gold kommt häufig in Alumosilikatgesteinen vor und ist darin zwischen anderen Mineralien fein verteilt. Es kann durch Behandlung des zerkleinerten Gesteins mit einer belüfteten Natriumcyanidlösung gewonnen werden. Während dieses Vorgangs wird metallisches Gold langsam in $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ umgewandelt, das in Wasser löslich ist (Reaktion 1).

Nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat, wird die wässrige Phase abgepumpt und das metallische Gold daraus zurückgewonnen, indem der Goldkomplex mit Zink umgesetzt wird, das dabei in $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ umgewandelt wird (Reaktion 2).

5.1 Stellen Sie die ausgeglichenen Ionengleichungen für die Reaktionen (1) und (2) auf.

In der Natur ist Gold häufig mit Silber legiert, das ebenfalls durch belüftete Natriumcyanidlösung oxidiert wird.

5.2 Fünfhundert Liter (500 L) einer Lösung mit einer Konzentration von 0.0100 M an $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ und 0.0030 M an $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ wurden auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingedampft und mit Zink (40 g) behandelt. Berechnen Sie unter der Annahme, dass die Abweichung von den Standardbedingungen unerheblich ist und alle diese Redoxreaktionen praktisch vollständig ablaufen, die Konzentrationen von $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ nach Abschluss der Reaktion.



$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{e}^- \longrightarrow \text{Au} + 2 \text{CN}^-$	$E^\circ = -0.60 \text{ V}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag} + 2 \text{CN}^-$	$E^\circ = -0.31 \text{ V}$

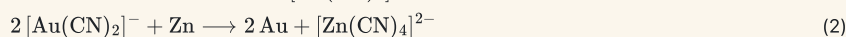
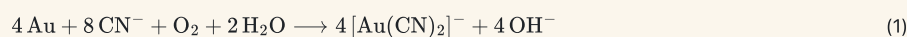
5.3 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ist unter bestimmten Bedingungen ein sehr stabiler Komplex. Welche Natriumcyanidkonzentration ist erforderlich, um 99 Mol-% des Goldes in der Lösung in Form des Cyanidkomplexes zu halten? $\{[\text{Au}(\text{CN})_2]^- : K_f = 4 \times 10^{28}\}$

5.4 Es gab mehrere Versuche, alternative Verfahren zur Goldgewinnung zu entwickeln, die dieses Verfahren ersetzen könnten. Warum? Wählen Sie eine der Optionen auf dem Antwortbogen aus.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

• 5.1



• 5.2

$$[[\text{Au}(\text{CN})_2]^-] = 0.0300 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] \approx 1.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Silber verbraucht die verfügbare Reduktionskapazität; Gold bleibt in Lösung.

• 5.3

$$[\text{CN}^-]_{\text{free}} \approx 5 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$$

Dies ist die Konzentration des freien Cyanids im Gleichgewicht. Die analytische Gesamtkonzentration an Natriumcyanid muss auch gebundenes Cyanid berücksichtigen.

- **5.4** Wählen Sie die Option, die besagt, dass **Cyanid hochgiftig ist und seine Verwendung erhebliche Gefahren für Umwelt und Gesundheit mit sich bringt**.

Lösung

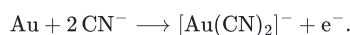
Die in der Lösung verwendeten molekularen und ionischen Spezies haben die folgenden Namen und SMILES. Bei Koordinationskomplexen verwenden die SMILES die Schreibweise für koordinative Bindungen, wobei das Kohlenstoffatom des Cyanids als Donor gegenüber dem Metall fungiert.

Formel	Name	SMILES
NaCN	Natriumcyanid	[Na+] . [C-]#N
CN ⁻	Cyanid-Ion	[C-]#N
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	Dicyanidoaurat(I)-Ion	N#[C-]->[Au+]<-[C-]#N
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	Dicyanidoargentat(I)-Ion	N#[C-]->[Ag+]<-[C-]#N
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	Tetracyanidozinkat(II)-Ion	[Zn+2](<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)<-[C-]#N
Au ⁺	Gold(I)-Ion	[Au+]
O ₂	Disauerstoff	O=O
H ₂ O	Wasser	O
OH ⁻	Hydroxid-Ion	[OH-]

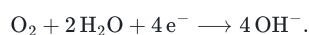
Die Gold(I)- und Silber(I)-Komplexe sind linear und besitzen über Kohlenstoff gebundene Cyanidliganden; der Zink(II)-Komplex ist tetraedrisch. Diese Geometrien werden durch die SMILES nicht angegeben. Elementares Gold, Silber und Zink haben die Atom-SMILES $[\text{Au}]$, $[\text{Ag}]$ beziehungsweise $[\text{Zn}]$; diese beschreiben nicht ihre Metallgitter.

5.1 — Ausgeglichene Ionengleichungen

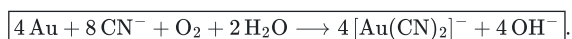
In Reaktion (1) wird Gold von der Oxidationsstufe 0 zur Oxidationsstufe +1 oxidiert:



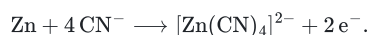
Sauerstoff aus der belüfteten Lösung nimmt die Elektronen auf. In alkalischer Lösung lautet seine Reduktionsteilgleichung



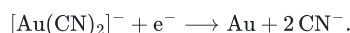
Durch Multiplikation der Gold-Teilgleichung mit vier und Addition erhält man



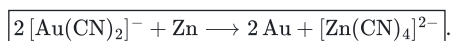
In Reaktion (2) wird Zink von 0 zu +2 oxidiert:



Gold(I) wird zu metallischem Gold reduziert:



Durch Multiplikation der Gold-Reduktion mit zwei und Addition kürzen sich sowohl die Elektronen als auch das freie Cyanid heraus:



5.2 — Konzentrationen nach der Behandlung mit Zink

Durch das Eindampfen ändert sich das Volumen, die Stoffmengen der gelösten Metallkomplexe bleiben jedoch erhalten:

$$n_{\text{Au},0} = (500 \text{ L})(0.0100 \text{ mol L}^{-1}) = 5.00 \text{ mol},$$

$$n_{\text{Ag},0} = (500 \text{ L})(0.0030 \text{ mol L}^{-1}) = 1.50 \text{ mol}.$$

Das endgültige Lösungsvolumen beträgt

$$V_f = \frac{500}{3} \text{ L} = 166.7 \text{ L}.$$

Beide Komplexe können durch Zink reduziert werden:

$$E_{\text{cell,Au}}^{\circ} = -0.60 - (-1.26) = +0.66 \text{ V},$$

$$E_{\text{cell,Ag}}^{\circ} = -0.31 - (-1.26) = +0.95 \text{ V}.$$

Der Silberkomplex hat das höhere Reduktionspotential. Außerdem kann gegebenenfalls abgeschiedenes Gold den Silberkomplex reduzieren:



mit

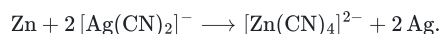
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.31 - (-0.60) = +0.29 \text{ V}.$$

Unter der vorgegebenen Näherung eines vollständigen Reaktionsablaufs kann daher kein metallisches Gold bestehen bleiben, solange noch eine nennenswerte Menge an Silberkomplex vorhanden ist: Die verfügbare Reduktionskapazität wird zunächst zur Abscheidung von Silber genutzt.

Mit $M(\text{Zn}) = 65.4 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$n_{\text{Zn}} = \frac{40 \text{ g}}{65.4 \text{ g mol}^{-1}} = 0.6116 \text{ mol}.$$

Jedes Mol Zink liefert zwei Mol Elektronen, während jedes Mol Silberkomplex ein Mol benötigt:



Folglich gilt

$$n_{\text{Ag deposited}} = 2n_{\text{Zn}} = 1.2232 \text{ mol} < 1.50 \text{ mol}.$$

Das gesamte Zink wird verbraucht, bevor das gesamte Silber abgeschieden werden kann. Die verbleibenden Stoffmengen sind daher

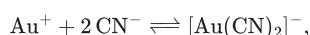
$$n_{\text{Ag},f} = 1.50 - 1.2232 = 0.2768 \text{ mol}, \quad n_{\text{Au},f} = 5.00 \text{ mol}.$$

Unter Vernachlässigung einer etwaigen Volumenänderung bei der Zugabe von Zink ergibt sich

$$[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-} = \frac{5.00}{500/3} = \boxed{0.0300 \text{ mol L}^{-1}},$$
$$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-} = \frac{0.2768}{500/3} = 1.66 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{1.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}.$$

5.3 — Cyanidkonzentration für eine Komplexierung von 99 Mol-%

Das Komplexbildungsgleichgewicht lautet



mit

$$K_f = \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}}{[\text{Au}^{+}][\text{CN}^{-}]^2} = 4 \times 10^{28}.$$

Unter der Annahme, dass gelöstes Gold nur als freies Gold(I) und als dessen Dicyanidokomplex vorliegt, bedeutet ein komplexierter Anteil von 0.99

$$\frac{[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}}{[\text{Au}^{+}]} = \frac{0.99}{0.01} = 99.$$

Setzt man die Konzentrationen als Zahlenwerte in mol L^{-1} ein, folgt somit

$$[\text{CN}^{-}]^2 = \frac{99}{4 \times 10^{28}},$$

und

$$[\text{CN}^{-}] = 4.97 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{5 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}}.$$

Dies ist die minimale **Konzentration an freiem Cyanid** für eine Komplexierung von mindestens 99% innerhalb dieses Modells.

Der Gesamtbedarf an Natriumcyanid umfasst auch das in Komplexen gebundene Cyanid. Wenn beispielsweise Gold die einzige cyanidbindende Spezies ist und die Protonierung vernachlässigt wird, gilt

$$C_{\text{CN,total}} = [\text{CN}^{-}] + 2[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-} = [\text{CN}^{-}] + 1.98 C_{\text{Au,total}}.$$

Die sehr geringe Konzentration an freiem Cyanid legt daher für sich allein nicht die insgesamt zuzugebende Natriumcyanidmenge fest.

5.4 — Grund für die Suche nach alternativen Verfahren

Cyanid ist hochgiftig. Cyanidhaltige Lösungen und Abfälle können Beschäftigte gefährden, Gewässer verunreinigen und Wildtiere schädigen, insbesondere infolge von Leckagen oder unbeabsichtigten Freisetzen. Diese Gefahren für Gesundheit und Umwelt geben Anlass zur Entwicklung alternativer Gewinnungsverfahren.

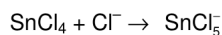
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Zinn(IV)-Halogenidkomplexe: Geometrie, Elektrospray-MS und ^{119}Sn -NMR

Anders als Kohlenstoff kann Zinn seine Koordinationszahl über vier hinaus erhöhen. Wie Kohlenstoff bildet Zinn ein Chlorid, SnCl_4 .

6.1 Zeichnen Sie zwei alternative Geometrien für SnCl_4 .

Lewis-Säuren wie SnCl_4 reagieren mit Lewis-Basen wie Chloridionen oder Aminen. Im Fall von Chlorid werden die folgenden beiden Reaktionen beobachtet.



und



6.2 Zeichnen Sie drei alternative Geometrien für SnCl_5^- .

6.3 Sagen Sie mithilfe des Elektronenpaarabstoßungsmodells der Valenzschale (VSEPR-Theorie) voraus, welche Geometrie für SnCl_5^- vermutlich bevorzugt wird.

6.4 Zeichnen Sie drei alternative Geometrien für SnCl_6^{2-} .

6.5 Sagen Sie mithilfe der VSEPR-Theorie voraus, welche dieser Geometrien für SnCl_6^{2-} vermutlich bevorzugt wird.

Eine Lösung, die SnCl_6^{2-} (als Tetrabutylammoniumsalz) enthält, wurde mittels Elektrospray-Massenspektrometrie im Negativionenmodus (ESMS) untersucht. Das Spektrum enthält einen einzigen Peak bei $m/z = 295$.

Sie dürfen annehmen, dass die einzigen in dieser Spezies beobachteten Isotope ^{120}Sn und ^{35}Cl sind.

6.6 Geben Sie die Verhältnisformel der mit dieser Methode nachgewiesenen zinnhaltigen Spezies an.

Eine Lösung, die SnBr_6^{2-} (als Tetrabutylammoniumsalz) enthält, wurde mittels Elektrospray-Massenspektrometrie im Negativionenmodus (ESMS) untersucht. Das Spektrum enthält einen einzigen Peak bei $m/z = 515$.

Sie dürfen annehmen, dass die einzigen in dieser Spezies beobachteten Isotope ^{120}Sn und ^{79}Br sind.

6.7 Geben Sie die Formel der mit dieser Methode nachgewiesenen zinnhaltigen Spezies an.

Das ESMS-Spektrum einer Lösung, die durch Mischen äquimolarer Mengen von SnCl_6^{2-} und SnBr_6^{2-} (als Tetrabutylammoniumsalze) hergestellt wurde, zeigt sechs Hauptspezies (Abb. 1).

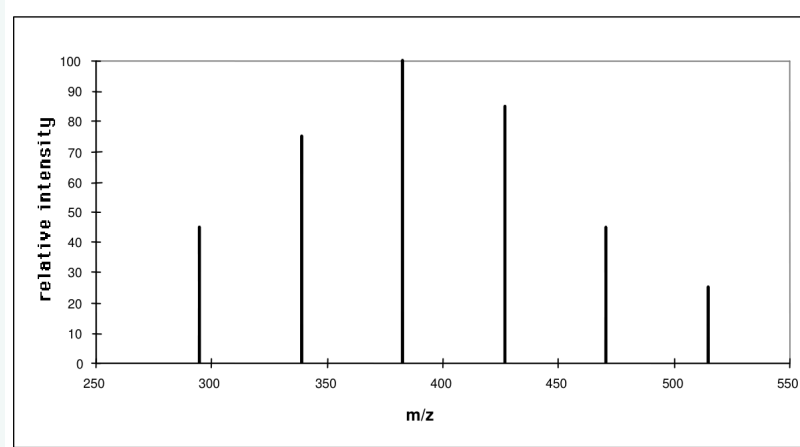


Abb. 1

6.8 Geben Sie die Verhältnisformel jeder der vier neuen Spezies an.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie von Molekülen ermöglicht den Nachweis eines gesonderten Signals für jedes Proton und jeden ^{13}C -Kern, das bzw. der sich in einer unterschiedlichen Umgebung befindet. Diese Signale werden auf einer dimensionslosen Skala in Teilen pro Million (ppm) relativ zu einer vereinbarten Standardreferenzverbindung aufgezeichnet. Entsprechend liefert die ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie ein Signal für jedes Zinnatom, das sich in einer unterschiedlichen Umgebung befindet.

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum einer Lösung von SnCl_6^{2-} (als Tetrabutylammoniumsalz) enthält nur ein Signal, das bei -732 ppm auftritt (relativ zu Tetramethylzinn, Me_4Sn). Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum einer Lösung von SnBr_6^{2-} (als Tetrabutylammoniumsalz) zeigt ein Signal bei 2064 ppm. Das bei 60°C aufgenommene ^{119}Sn -NMR-Spektrum einer Lösung, die durch Mischen äquimolarer Mengen von SnCl_6^{2-} und SnBr_6^{2-} hergestellt wurde, enthält sieben Peaks (Abb. 2).

6.9 Geben Sie die Verhältnisformeln der zinnhaltigen Spezies in diesem Gemisch an, die die auf dem Antwortbogen aufgeführten Peaks verursachen.

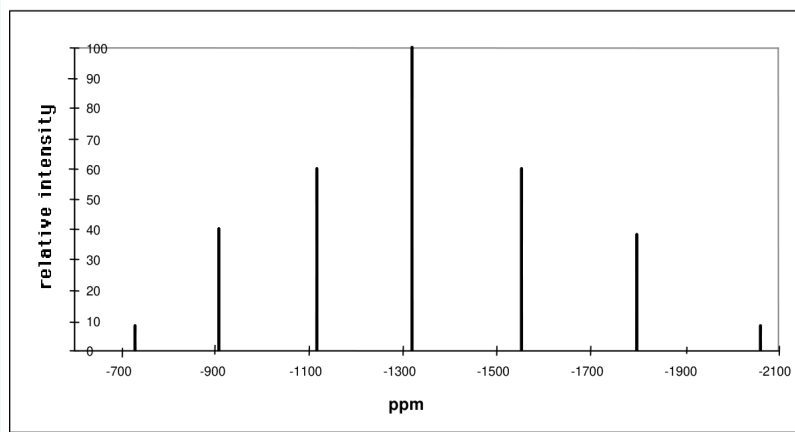


Abb. 2

Beim Abkühlen der Lösung verändert sich dieses ^{119}Sn -NMR-Spektrum, und bei -30°C werden zehn Peaks beobachtet (Abb. 3).

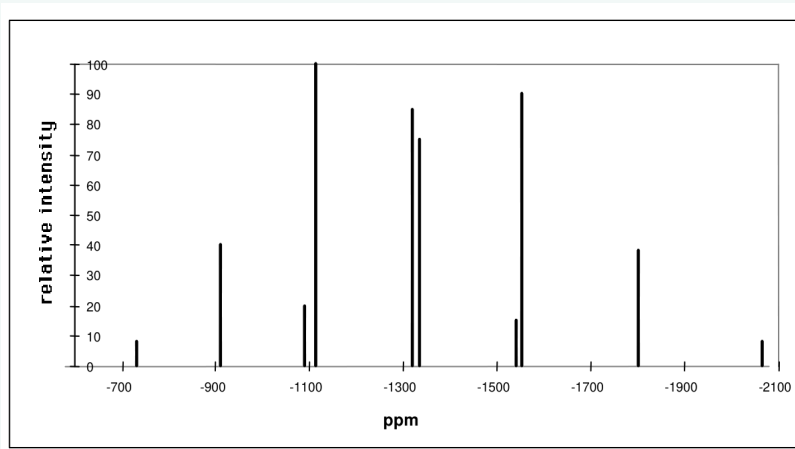


Abb. 3

6.10 Zeichnen Sie die Geometrie der vier zinnhaltigen Spezies, die bei -30°C in dieser Lösung vorliegen und die Peaks bei -1092 und -1115 , -1322 und -1336 ppm verursachen.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Die folgenden SMILES verwenden Einfachbindungen zur Darstellung der Konnektivität. Ihre formale negative Ladung ist am Sn lokalisiert; die Oxidationsstufe des Zinns bleibt +4. Die Koordinationsgeometrie wird gesondert angegeben. Die isomerspezifischen SMILES in **6.10** verwenden die erweiterte Notation für oktaedrische Stereochemie, @OH1.

- **6.1** Zinn(IV)-chlorid, SnCl_4 , Cl[Sn](Cl)(Cl)Cl: **tetraedrisch** und **quadratisch-planar**.
- **6.2** Pentachloridostannat(IV), $[\text{SnCl}_5]^-$, Cl[Sn-](Cl)(Cl)(Cl)Cl: **trigonal-bipyramidal**, **quadratisch-pyramidal** und **pentagonal-planar**.
- **6.3** **Trigonal-bipyramidal**, entsprechend AX_5 .
- **6.4** Hexachloridostannat(IV), $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, Cl[Sn-2](Cl)(Cl)(Cl)(Cl)Cl: **oktaedrisch**, **trigonal-prismatisch** und **hexagonal-planar**.
- **6.5** **Oktaedrisch**, entsprechend AX_6 .
- **6.6** $[\text{SnCl}_5]^-$, Pentachloridostannat(IV), Cl[Sn-](Cl)(Cl)(Cl)Cl; nominales $m/z = 295$.
- **6.7** $[\text{SnBr}_5]^-$, Pentabromidostannat(IV), Br[Sn-](Br)(Br)(Br)Br; nominales $m/z = 515$.
- **6.8** Die vier neuen Ionen sind:

m/z	Formel	Name	SMILES
339	$[\text{SnCl}_4\text{Br}]^-$	Bromidotetrachloridostannat(IV)	<chem>Br[Sn-](Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
383	$[\text{SnCl}_3\text{Br}_2]^-$	Dibromidotrichloridostannat(IV)	<chem>Br[Sn-](Br)(Cl)(Cl)Cl</chem>
427	$[\text{SnCl}_2\text{Br}_3]^-$	Tribromidodichloridostannat(IV)	<chem>Br[Sn-](Br)(Br)(Cl)Cl</chem>
471	$[\text{SnClBr}_4]^-$	Tetrabromidochloridostannat(IV)	<chem>Br[Sn-](Br)(Br)(Br)Cl</chem>

- **6.9** Die sieben Zuordnungen, **von links nach rechts in Abb. 2**, lauten:

Peak	Formel	Name	SMILES
1, –732 ppm	$[\text{SnCl}_6]^{2-}$	Hexachloridostannat(IV)	<chem>Cl[Sn-2](Cl)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
2	$[\text{SnCl}_5\text{Br}]^{2-}$	Bromidopentachloridostannat(IV)	<chem>Br[Sn-2](Cl)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
3	$[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	Dibromidotetrachloridostannat(IV)	<chem>Br[Sn-2](Br)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
4	$[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	Tribromidotrichloridostannat(IV)	<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Cl)(Cl)Cl</chem>
5	$[\text{SnCl}_2\text{Br}_4]^{2-}$	Tetrabromidodichloridostannat(IV)	<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Br)(Cl)Cl</chem>
6	$[\text{SnClBr}_5]^{2-}$	Pentabromidochloridostannat(IV)	<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Br)(Br)Cl</chem>
7, –2064 ppm	$[\text{SnBr}_6]^{2-}$	Hexabromidostannat(IV)	<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Br)(Br)Br</chem>

- **6.10** Alle vier Spezies sind **oktaedrisch**. Die Zuordnungen beziehen sich auf **Peakpaare**, ohne eindeutige Zuordnung innerhalb eines der beiden Paare:

Peakpaar / ppm	Isomer	Isomerspezifische SMILES
–1092, –1115	cis -Dibromidotetrachloridostannat(IV), $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	<chem>Br[Sn@OH1-2](Br)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
–1092, –1115	trans -Dibromidotetrachloridostannat(IV), $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	<chem>Br[Sn@OH1-2](Cl)(Cl)(Cl)(Cl)Br</chem>
–1322, –1336	fac -Tribromidotrichloridostannat(IV), $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	<chem>Br[Sn@OH1-2](Br)(Br)(Cl)(Cl)Cl</chem>
–1322, –1336	mer -Tribromidotrichloridostannat(IV), $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	<chem>Br[Sn@OH1-2](Br)(Cl)(Cl)(Cl)Br</chem>

Lösung

Die im Folgenden verwendeten Hilfsionen sind **Chlorid**, Cl^- , $[\text{Cl}-]$, und **Bromid**, Br^- , $[\text{Br}-]$. **Tetraethylammonium**, $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$, $\text{CCCC}[\text{N}^+](\text{CCCC})(\text{CCCC})\text{CCCC}$, liefert die Gegenionen. **Tetramethylzinn**, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, C[Sn](C)(C)C, ist die NMR-Referenz.

6.1

Die beiden geforderten Zeichnungen lassen sich wie folgt beschreiben:

- **Tetraedrisch:** Sn wird in die Mitte eines regelmäßigen Tetraeders gesetzt, mit je einem Cl an jeder Ecke. Alle $\text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl}$ -Winkel betragen ungefähr 109.5° .
- **Quadratisch-planar:** Sn wird in die Mitte eines Quadrats gesetzt und die vier Cl-Atome an dessen Ecken. Alle fünf Atome liegen in einer Ebene; die Winkel zwischen benachbarten Bindungen betragen 90° , diejenigen zwischen gegenüberliegenden Bindungen 180° .

Dies sind alternative Anordnungen für die Koordinationszahl vier. Tetraedrisch ist die übliche Geometrie von molekularem Zinn(IV)-chlorid.

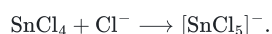
6.2

Für fünf Liganden gibt es drei Alternativen:

- **Trigonal-bipyramidal:** Drei äquatoriale Cl-Atome umgeben Sn in einer Ebene in Winkelabständen von 120° . Zwei axiale Cl-Atome liegen oberhalb und unterhalb dieser Ebene, wobei der Winkel zwischen den axialen Bindungen 180° und die Winkel zwischen axialen und äquatorialen Bindungen 90° betragen.
- **Quadratisch-pyramidal:** Vier Cl-Atome bilden in einer Basisebene ein Quadrat um Sn; das fünfte liegt auf der senkrechten Achse oberhalb von Sn.
- **Pentagonal-planar:** Alle fünf Cl-Atome und Sn liegen in einer Ebene, wobei sich die Cl-Atome an den Ecken eines regelmäßigen Fünfecks mit Sn im Mittelpunkt befinden. Benachbarte Bindungsrichtungen unterscheiden sich um 72° .

6.3

Die Lewis-Säure-Base-Reaktion lautet



Das Ion besitzt

$$4 + 5(7) + 1 = 40$$

Valenzelektronen. Werden jedem endständigen Chloratom drei freie Elektronenpaare zugeordnet, so werden dafür 30 Elektronen benötigt; es verbleiben 10 Elektronen in fünf Sn–Cl-Bindungen. Das Zentralatom besitzt somit **fünf bindende Elektronenpaare und kein freies Elektronenpaar**, woraus sich die VSEPR-Bezeichnung AX_5 ergibt.

Die bevorzugte Geometrie ist **trigonal-bipyramidal**. Sie weist sechs Winkel zwischen Ligandenpaaren von 90° , drei von 120° und einen von 180° auf. Eine quadratische Pyramide hat acht paarweise Winkel von 90° , während ein planares Fünfeck Winkelabstände von 72° aufweist. Die trigonale Bipyramide ergibt daher die bevorzugte Verteilung der fünf bindenden Elektronendomänen.

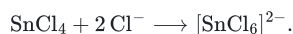
6.4

Drei Anordnungen mit der Koordinationszahl sechs sind:

- **Oktaedrisch:** Die Liganden werden entlang der sechs Richtungen $+x, -x, +y, -y, +z, -z$ angeordnet, mit Sn im Ursprung.
- **Trigonal-prismatisch:** Drei Cl-Atome werden an die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks oberhalb von Sn gesetzt und drei an die Ecken eines parallel dazu und gleich ausgerichteten Dreiecks unterhalb davon. Entsprechende Ecken liegen unmittelbar übereinander.
- **Hexagonal-planar:** Alle sechs Cl-Atome werden an die Ecken eines regelmäßigen Sechsecks gesetzt, mit Sn in dessen Mittelpunkt in derselben Ebene.

6.5

Die gesamte Additionsreaktion lautet



Die Gesamtzahl der Valenzelektronen beträgt

$$4 + 6(7) + 2 = 48.$$

Auf die freien Elektronenpaare der Chloratome entfallen 36 Elektronen; es verbleiben 12 Elektronen in sechs Bindungen. Das Zentralatom besitzt somit sechs bindende Elektronendomänen und kein freies Elektronenpaar: AX_6 .

Die VSEPR-Theorie sagt eine **oktaedrische** Anordnung voraus. Jedes Paar von Bindungsrichtungen schließt entweder einen Winkel von 90° oder von 180° ein. Die alternativen Anordnungen weisen kleinere Winkelabstände auf, darunter 60° im planaren Sechseck.

6.6

Die angegebenen Isotopenmassenzahlen werden als nominale Massen in atomaren Masseneinheiten, u, verwendet. Der Zahlenwert von m/z entspricht der Masse des Ions in u, geteilt durch den Betrag seiner Ladung in Einheiten der Elementarladung.

Für einen einkernigen Zinn(IV)-Komplex mit n Chloridliganden ergibt die Ladungsbilanz $z = 4 - n$. Für ein Anion gilt

$$\frac{120 + 35n}{n - 4} = 295.$$

Daher gilt

$$120 + 35n = 295n - 1180 \implies n = 5, \quad z = -1.$$

Die nachgewiesene Spezies ist **Pentachloridostannat(IV)**:

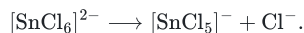
$$[\text{SnCl}_5]^{-}, \quad m = (120 + 5 \times 35) \text{ u} = 295 \text{ u}, \quad m/z = 295.$$

Zum Vergleich würde das intakte sechsfach koordinierte Dianion

$$m/z = \frac{120 + 6(35)}{2} = 165,$$

ergeben, was nicht mit dem beobachteten Peak übereinstimmt.

Eine ausgeglichene Ionenumwandlung, die mit der Beobachtung vereinbar ist, lautet



Damit sind die passende Zusammensetzung und Ladung bestimmt, ohne dass ein detaillierter Elektrospray-Mechanismus erforderlich ist.

6.7

Wendet man dieselbe Ladungsbilanz auf einen Bromidkomplex an, so gilt

$$\frac{120 + 79n}{n - 4} = 515.$$

Daraus folgt

$$120 + 79n = 515n - 2060 \implies n = 5, \quad z = -1.$$

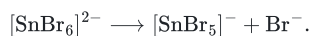
Das nachgewiesene Ion ist somit **Pentabromidostannat(IV)**:

$$[\text{SnBr}_5]^{-}, \quad m = (120 + 5 \times 79) \text{ u} = 515 \text{ u}, \quad m/z = 515.$$

Das intakte Dianion würde hingegen Folgendes ergeben:

$$m/z = \frac{120 + 6(79)}{2} = 297.$$

Die entsprechende ausgeglichene Umwandlung lautet



6.8

Die gemischten fünffach koordinierten Ionen haben die Zusammensetzungen

$$[\text{SnCl}_{5-n}\text{Br}_n]^{-}, \quad n = 0, 1, \dots, 5.$$

Der Ersatz eines Chlorisotops durch ein Bromisotop erhöht die nominale Masse um

$$79 \text{ u} - 35 \text{ u} = 44 \text{ u}.$$

Folglich gilt

$$\frac{m}{u} = 120 + 35(5 - n) + 79n = 295 + 44n.$$

Alle diese Ionen haben die Ladung -1 , woraus sich ergibt:

Anzahl der Br-Liganden, n	m/z	Zusammensetzung
0	295	$[\text{SnCl}_5]^{-}$
1	339	$[\text{SnCl}_4\text{Br}]^{-}$
2	383	$[\text{SnCl}_3\text{Br}_2]^{-}$
3	427	$[\text{SnCl}_2\text{Br}_3]^{-}$
4	471	$[\text{SnClBr}_4]^{-}$
5	515	$[\text{SnBr}_5]^{-}$

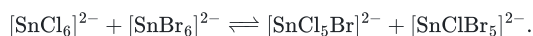
Die vier inneren Peaks entsprechen daher den vier in **Antworten 6.8** aufgeführten Ionen mit gemischten Halogenidliganden.

6.9

Mit NMR werden die in Lösung vorliegenden sechsfach koordinierten Komplexe beobachtet. Durch Umverteilung der Halogenidliganden entstehen die sieben möglichen Zusammensetzungen



Eine ausgeglichene Umverteilungsreaktion lautet beispielsweise



Der ausschließlich Chlorid enthaltende Endpunkt liegt bei -732 ppm. In Abbildung 2 liegt der ausschließlich Bromid enthaltende Endpunkt bei ungefähr -2064 ppm. Die Abfolge der dazwischenliegenden Resonanzen wird dem schrittweisen Ersatz von Cl durch Br zugeordnet, woraus sich die Zuordnungen von links nach rechts in **Antworten 6.9** ergeben.

Bei 60°C wandeln sich geometrische Isomere einer gegebenen Zusammensetzung hinreichend schnell ineinander um, sodass eine gemittelte Resonanz für diese Zusammensetzung entsteht. Beim Abkühlen verlangsamt sich ihre gegenseitige Umwandlung, und zusätzliche Signale werden aufgelöst.

Die erwartete Anzahl unterschiedlicher oktaedrischer geometrischer Isomere beträgt:

Anzahl der Br-Liganden	Geometrische Möglichkeiten	Anzahl der Signale bei vollständiger Auflösung
0	Eine Anordnung	1
1	Eine Anordnung	1
2	cis, trans	2
3	fac, mer	2
4	cis, trans, anhand der beiden Cl-Liganden klassifiziert	2
5	Eine Anordnung	1
6	Eine Anordnung	1
Gesamt		10

Die beobachtete Änderung von sieben auf zehn Peaks ist somit mit der Auflösung der geometrischen Isomere der Zusammensetzungen mit zwei, drei und vier Bromidliganden vereinbar.

6.10

Das Paar bei -1092 und -1115 ppm gehört zur Zusammensetzung $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$, deren zwei geometrische Isomere **cis** und **trans** sind.

Das Paar bei -1322 und -1336 ppm gehört zu $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$, dessen zwei geometrische Isomere **fac** und **mer** sind.

Für präzise Zeichnungen wird Sn in den Ursprung gesetzt, und die sechs Ligandenplätze werden entlang $+x, -x, +y, -y, +z, -z$ angeordnet. Die Plätze werden wie folgt besetzt; jeder nicht mit Br besetzte Platz wird mit Cl besetzt.

Isomer	Br-Positionen	Geometrische Beschreibung
cis - $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	$+z, +x$	Die beiden Br-Liganden sind benachbart; $\text{Br}-\text{Sn}-\text{Br} = 90^\circ$.
trans - $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	$+z, -z$	Die beiden Br-Liganden liegen einander gegenüber; $\text{Br}-\text{Sn}-\text{Br} = 180^\circ$.
fac - $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	$+z, +x, +y$	Die drei Br-Liganden besetzen eine Dreiecksfläche. Jeder $\text{Br}-\text{Sn}-\text{Br}$ -Winkel beträgt 90° .
mer - $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	$+z, -z, +x$	Zwei Br-Liganden liegen einander gegenüber. Alle drei Br-Liganden liegen in einer Ebene durch Sn; ihre paarweisen Winkel betragen $180^\circ, 90^\circ, 90^\circ$.

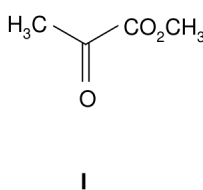
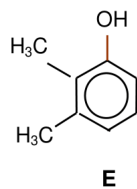
Die bereitgestellten Informationen identifizieren diese **beiden Isomerenpaare**. Sie legen nicht eindeutig fest, welche einzelne Resonanz innerhalb eines Paares zu welchem Isomer gehört. Relative Peakhöhen allein erlauben diese Zuordnung ohne zusätzliche Annahmen über die Populationen und das NMR-Ansprechverhalten nicht.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 7: Aromatische Lactone von *Aspergillus nidulans* und eine Synthese von D

Die zum Verständnis dieser Aufgabe benötigten Strukturen sind in der Antwortvorlage dargestellt.

Der Pilz *Aspergillus nidulans* produziert zwei isomere aromatische Lactone (cyclische Ester) **A** und **B** ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$), die sich beide in kalter wässriger NaOH, jedoch nicht in wässrigem NaHCO_3 lösen. Sowohl **A** als auch **B** ergaben mit wässrigem FeCl_3 eine violette Färbung. Die Reaktion von **A** mit CH_3I in Gegenwart von K_2CO_3 ergab **C** ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$), für das mittels ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde, dass es drei nicht äquivalente Methylgruppen enthält, von denen eine direkt an einen aromatischen Ring gebunden war. Die selektive Demethylierung von **C** mit BCl_3 und anschließende wässrige Aufarbeitung ergaben **D**, ein neues Isomer von **A**. Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **D** zeigte bei δ 11.8 ppm eindeutig das Vorliegen einer Hydroxygruppe, die an einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist.



Verbindung **D** wurde wie folgt synthetisiert: Das Phenol **E** wurde methyliert ($\text{MeI}/\text{K}_2\text{CO}_3$), wobei **F** ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$) entstand. Dieses wurde anschließend mit metallischem Lithium in flüssigem Ammoniak und 2-Methylpropan-2-ol zum symmetrischen, nicht konjugierten Dien **G** reduziert. Die Konjugation dieses Diens wurde durch Reaktion mit KNH_2 in flüssigem Ammoniak und anschließende wässrige Aufarbeitung erreicht; dabei entstand nur ein Produkt **H**. Die Ozonolyse von **H** mit anschließender nichtreduktiver Aufarbeitung ergab neben anderen Produkten den Ketoester **I**.

Verbindung **H** ging mit But-2-indisäuredimethylester **J** eine Diels-Alder-Reaktion ein und lieferte das Addukt **K** ($\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6$), das beim Erhitzen Ethen abspaltete und den aromatischen Ester **L** bildete. Die basische Hydrolyse von **L** und anschließendes Ansäuern der Lösung ergaben **M** ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6$), das beim Erhitzen unter Vakuum **N** ($\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5$) lieferte. Die Reduktion von **N** mit NaBH_4 in Dimethylformamid ergab **C** und ein isomeres Lacton **O**, das auch durch Methylierung von **B** erhalten werden konnte.

7.1 Tragen Sie die Strukturen **A** bis **O** in die bereitgestellte Antwortvorlage ein.

7.2 Geben Sie im letzten Feld der Antwortvorlage eine zweite Struktur für **B** an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 7.1.** Die Strukturen sind unten aufgeführt. **Für die Antwort muss der Substituent unten links in E zu einer Methoxygruppe korrigiert werden.**

Bei der Nummerierung des Phthalids liegt die Carbonylgruppe an C1, der Ringsauerstoff an Position 2 und die Methylengruppe an C3. Die aromatischen Positionen 4–7 verlaufen von der Methylenseite zur Carbonylseite.

Verbindung	Name	SMILES
A	5-Hydroxy-7-methoxy-6-methylphthalid	<chem>O=C1OCc2cc(O)c(C)c(OC)c21</chem>
B	4-Hydroxy-6-methoxy-5-methylphthalid; eine zulässige Zuordnung	<chem>O=C1OCc2c(O)c(C)c(OC)cc21</chem>
C	5,7-Dimethoxy-6-methylphthalid	<chem>O=C1OCc2cc(OC)c(C)c(OC)c21</chem>
D	7-Hydroxy-5-methoxy-6-methylphthalid	<chem>O=C1OCc2cc(OC)c(C)c(O)c21</chem>
E	3-Methoxy-2-methylphenol	<chem>Oc1c(C)c(OC)ccc1</chem>
F	1,3-Dimethoxy-2-methylbenzol	<chem>COc1c(C)c(OC)ccc1</chem>
G	1,5-Dimethoxy-6-methylcyclohexa-1,4-dien	<chem>COC1=CCC=C(OC)C1C</chem>
H	1,3-Dimethoxy-2-methylcyclohexa-1,3-dien	<chem>COC1=C(C)C(OC)=CC1</chem>
I	2-Oxopropansäuremethylester oder Brenztraubensäuremethylester	<chem>CC(=O)C(=O)OC</chem>
J	But-2-indisäuredimethylester oder Acetylendicarbonsäuredimethylester	<chem>COC(=O)C#CC(=O)OC</chem>
K	1,5-Dimethoxy-6-methylbicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-2,3-dicarbonsäuredimethylester, racemisch	<chem>CO[C@]12C(C)=C(OC)[C@H](CC1)C(C(=O)OC)=C2C(=O)OC</chem>
L	3,5-Dimethoxy-4-methylphthalidsäuredimethylester	<chem>COC(=O)c1c(C(=O)OC)c(OC)c(C)c(OC)c1</chem>
M	3,5-Dimethoxy-4-methylphthalidsäure	<chem>O=C(O)c1c(C(=O)O)c(OC)c(C)c(OC)c1</chem>
N	3,5-Dimethoxy-4-methylphthalidsäureanhydrid	<chem>O=C1OC(=O)c2c(OC)c(C)c(OC)cc21</chem>
O	4,6-Dimethoxy-5-methylphthalid	<chem>O=C1OCc2c(OC)c(C)c(OC)cc21</chem>

Der SMILES für **K** gibt ein Enantiomer an. Sein in gleicher Menge gebildetes Spiegelbild ist CO[C@@]12C(C)=C(OC)[C@@H](CC1)C(C(=O)OC)=C2C(=O)OC.

- 7.2.** Die zweite zulässige Struktur für **B** ist **6-Hydroxy-4-methoxy-5-methylphthalid**, O=C1OCc2c(OC)c(C)c(O)cc21. Die beiden Zuordnungen für **B** können zwischen 7.1 und 7.2 vertauscht werden.

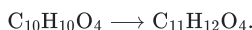
Lösung

7.1. Identifizierung von A–O

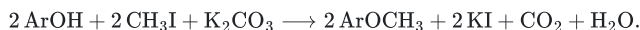
Phenolische Gruppen und Methylierung.

Die Löslichkeit in wässriger Hydroxidlösung, die Unlöslichkeit in Hydrogencarbonatlösung und die violette Eisen(III)-chlorid-Reaktion weisen auf phenolische Hydroxygruppen in **A** und **B** hin. Die Beobachtung mit Hydrogencarbonat spricht außerdem gegen eine freie Carbonsäuregruppe.

Bei der Methylierung wird ein phenolisches Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe ersetzt, was die beobachtete Änderung der Summenformel ergibt:



Eine ausgeglichene allgemeine Gleichung für die Methylierungen **A** → **C**, **B** → **O** und **E** → **F** lautet



Hier bezeichnet **Ar** das entsprechende substituierte aromatische Gerüst.

E → **F** → **G**: Methylierung und Birch-Reduktion.

Die mit der Summenformel vereinbare Struktur von **E** ist 3-Methoxy-2-methylphenol. Die Methylierung seiner Hydroxygruppe ergibt **F**, 1,3-Dimethoxy-2-methylbenzol, mit der geforderten Summenformel $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Für diesen Absatz wird die Nummerierung des aromatischen Rings von **F** beibehalten: Methoxygruppen an C1 und C3 sowie eine Methylgruppe an C2. Bei der Birch-Reduktion wird Wasserstoff an C2 und C5 addiert, wobei die Doppelbindungen C1=C6 und C3=C4 verbleiben. Dies ergibt **G**, dessen beide Hälften durch Spiegelung an einer Ebene durch das methyltragende Kohlenstoffatom und das gegenüberliegende Methylenkohlenstoffatom äquivalent sind.

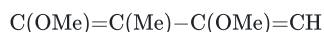
Die Nettogleichung der Reduktion lautet



Der Protonendonator ist 2-Methylpropan-2-ol, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{O}$; seine konjugierte Base liegt als Lithium-tert-butanolat, $[\text{Li}^+] \cdot [\text{O}^-]\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C}$, vor.

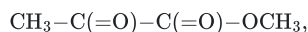
G → **H**, durch Ozonolyse aufgeklärt.

Die basenkatalysierte Doppelbindungsverschiebung ergibt das konjugierte Dien **H** mit der Abfolge



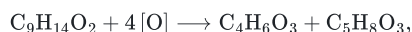
entlang seiner aus vier Kohlenstoffatomen bestehenden Dieneinheit. Die beiden übrigen Ringatome sind Methylengruppen. Es werden keine Atome hinzugefügt oder entfernt, sodass sowohl **G** als auch **H** die Summenformel $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ haben.

Die Ozonolyse spaltet die beiden Doppelbindungen, erhält jedoch die Einfachbindung zwischen den beiden mittleren Kohlenstoffatomen der Dieneinheit. Eines davon trägt eine Methylgruppe, das andere eine Methoxygruppe. Ihre Umwandlung in Carbonylkohlenstoffatome ergibt daher

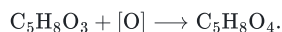


also genau **I**, Brenztraubensäuremethylester.

Das komplementäre Carbonylfragment ist 4-Oxobutansäuremethylester, $\text{COC}(=\text{O})\text{CCC}=\text{O}$. Eine hinsichtlich der Atome ausgeglichene Darstellung der anfänglichen Spaltung lautet



wobei $[\text{O}]$ ein Oxidationsäquivalent in Form eines Sauerstoffatoms bezeichnet. Bei der nichtreduktiven Aufarbeitung kann das Aldehydfragment weiter zu Bernsteinsäuremonomethylester, $\text{COC}(=\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$, oxidiert werden:



Die Identifizierung von **H** beruht auf dem Brenztraubensäuremethylesterfragment, unabhängig vom weiteren Schicksal des komplementären Fragments.

H + **J** → **K** → **L**: Aufbau des aromatischen Substitutionsmusters.

Die endständigen Kohlenstoffatome der Dieneinheit von **H** bilden zwei neue Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindungen zu den Alkin-Kohlenstoffatomen von **J**. Dadurch entsteht das Bicyclo[2.2.2]octadien **K**:



Um **K** zu zeichnen, verbindet man seine beiden Brückenköpfe durch drei Wege mit jeweils zwei Kohlenstoffatomen:

- $-\text{CH}_2-\text{CH}_2^-$;
- $-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{OMe})^-$;
- $-\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})^-$.

Ein Brückenkopf trägt eine Methoxygruppe, der andere ein Wasserstoffatom. Der SMILES im Abschnitt „Antworten“ gibt ihre relative Konfiguration an; die Reaktion liefert ein Racemat.

Beim Erhitzen wird die gesättigte Brücke aus zwei Kohlenstoffatomen als Ethen, $\text{C}=\text{C}$, abgespalten, und es entsteht der aromatische Ester **L**:



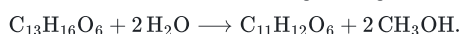
Die sechs Substituenten am neuen Benzolring sind in zyklischer Reihenfolge



Folglich ist **L** 3,5-Dimethoxy-4-methylphthalsäuredimethylester.

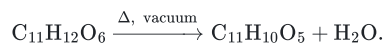
L → **M** → **N**: Hydrolyse und Anhydridbildung.

Die basische Hydrolyse wandelt beide Carbonsäuremethylestergruppen in Carboxylatgruppen um. Durch Ansäuern entsteht die Dicarbonsäure **M** mit benachbarten Carboxygruppen; die Arylmethylether bleiben unverändert. Die Gesamtgleichung einschließlich des Ansäuerns lautet



Die niedermolekularen Produkte sind Methanol, CO , und bei der folgenden Dehydratisierung Wasser, O .

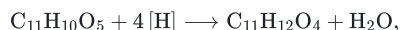
Beim Erhitzen der ortho-Dicarbonsäure unter Vakuum wird Wasser abgespalten, und der fünfgliedrige Anhydridring schließt sich:



Somit ist **N** 3,5-Dimethoxy-4-methylphthalsäureanhydrid.

N → C und O: die beiden Orientierungen des Phthalids.

Durch die Reduktion kann jede der beiden nicht äquivalenten Anhydridcarbonylgruppen in die Methylengruppe eines Phthalids umgewandelt werden. Die andere Carbonylgruppe bleibt als Lactoncarbonylgruppe erhalten. Die ausgeglichene Nettogleichung der Reduktion lautet für beide Produkte



wobei $[\text{H}]$ ein reduzierendes Wasserstoffäquivalent bezeichnet.

Die beiden möglichen Produkte sind daher:

- 5,7-Dimethoxy-6-methylphthalid;
- 4,6-Dimethoxy-5-methylphthalid.

Die Information über die Wasserstoffbrückenbindung bestimmt, welches davon **C** ist.

C → D legt die Orientierung des Lactons fest und identifiziert A.

Eine phenolische Hydroxygruppe an C7 des Phthalids liegt benachbart zur Lactoncarbonylgruppe und kann eine starke intramolekulare $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ -Wasserstoffbrückenbindung bilden. Dadurch entsteht eine sechsgliedrige, durch eine Wasserstoffbrücke geschlossene Anordnung, die das stark zu tiefem Feld verschobene Signal bei $\delta 11.8 \text{ ppm}$ erklärt. Diese Wasserstoffbrückenbindung ist eine räumliche Wechselwirkung und wird in gewöhnlichen SMILES nicht codiert.

Dementsprechend gilt:

- **C** muss 5,7-Dimethoxy-6-methylphthalid sein.
- Die selektive Spaltung seines C7-Methylethers ergibt **D**, 7-Hydroxy-5-methoxy-6-methylphthalid.
- Das andere Reduktionsprodukt ist **O**, 4,6-Dimethoxy-5-methylphthalid.

Eine ausgeglichene Gesamtdarstellung der Demethylierung und der wässrigen Aufarbeitung lautet



Da die Methylierung von **A** zu **C** führt, besitzt **A** dasselbe Gerüst, wobei eine Methoxygruppe durch eine Hydroxygruppe ersetzt ist. Da **D** ein anderes Isomer ist, muss **A** eine Hydroxygruppe an C5 und eine Methoxygruppe an C7 tragen: **5-Hydroxy-7-methoxy-6-methylphthalid**.

Diese Zuordnung erklärt auch die drei nicht äquivalenten Methylgruppen in **C**: zwei nicht äquivalente Methoxygruppen und eine aromatische Methylgruppe.

Identifizierung von B.

Die Methylierung von **B** ergibt **O**, sodass **B** das Gerüst eines an den Positionen 4 und 6 mit Sauerstoff substituierten 5-Methylphthalids besitzen muss. Einer der Sauerstoffsubstituenten ist eine Hydroxygruppe, der andere eine Methoxygruppe. Beide Anordnungen erfüllen alle für **B** angegebenen Beobachtungen.

Für 7.1 wählen wir **4-Hydroxy-6-methoxy-5-methylphthalid**.

7.2. Die zweite Struktur für B

Durch Vertauschen von Hydroxy- und Methoxygruppe erhält man **6-Hydroxy-4-methoxy-5-methylphthalid**, $\text{O}=\text{C10Cc2c(OC)c(C)c(O)cc21}$.

Beide Kandidaten haben die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$, enthalten eine phenolische Hydroxygruppe und ergeben bei der Methylierung dasselbe **O**. Die angegebenen Beobachtungen erlauben keine Unterscheidung zwischen ihnen.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.