

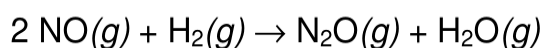
IChO 2011

Theorieaufgaben und Lösungen · Ankara, Türkei · 8 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2011/

Aufgabe 1: Kinetik der Reaktion von Stickstoffmonoxid mit Wasserstoff

Stickstoffoxide, häufige Schadstoffe in der Umgebungsluft, sind hauptsächlich Stickstoffmonoxid, NO, und Stickstoffdioxid, NO₂. Atmosphärisches Stickstoffmonoxid entsteht vor allem bei Gewittern und in Verbrennungsmotoren. Bei hohen Temperaturen reagiert NO mit H₂ zu Distickstoffmonoxid, N₂O, einem Treibhausgas.



Zur Untersuchung der Kinetik dieser Reaktion bei 820 °C wurden die Anfangsgeschwindigkeiten der Bildung von N₂O bei verschiedenen Anfangspartialdrücken von NO und H₂ gemessen.

Versuch	Anfangsdruck, torr: p_{NO}	Anfangsdruck, torr: p_{H_2}	Anfangsgeschwindigkeit der Bildung von N ₂ O, torr s ⁻¹
1	120.0	60.0	$8.66 \cdot 10^{-2}$
2	60.0	60.0	$2.17 \cdot 10^{-2}$
3	60.0	180.0	$6.62 \cdot 10^{-2}$

Verwenden Sie in dieser gesamten Aufgabe keine Konzentrationen. Verwenden Sie Druckeinheiten (torr) und geben Sie die Zeit in Sekunden an.

1.1 Bestimmen Sie das experimentelle Geschwindigkeitsgesetz und berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante.

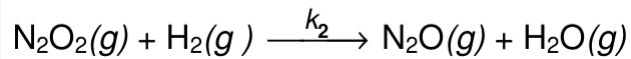
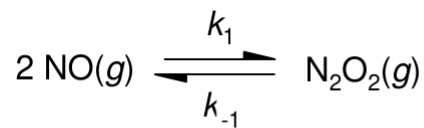
1.2 Berechnen Sie die Anfangsgeschwindigkeit des Verbrauchs von NO, wenn NO mit einem Druck von $2.00 \cdot 10^2$ torr und H₂ mit $1.00 \cdot 10^2$ torr bei 820 °C gemischt werden.

(Falls Sie den Wert der Geschwindigkeitskonstante nicht berechnen konnten, können Sie den Wert $2 \cdot 10^{-7}$ in der geeigneten Einheit verwenden.)

1.3 Berechnen Sie die Zeit, die vergeht, bis der Partialdruck von H₂ auf die Hälfte seines Anfangswerts gesunken ist, wenn NO mit einem Druck von $8.00 \cdot 10^2$ torr und H₂ mit 1.0 torr bei 820 °C gemischt werden.

(Falls Sie den Wert der Geschwindigkeitskonstante nicht berechnen konnten, können Sie den Wert $2 \cdot 10^{-7}$ in der geeigneten Einheit verwenden.)

Ein vorgeschlagener Mechanismus für die Reaktion zwischen NO und H₂ ist im Folgenden dargestellt:



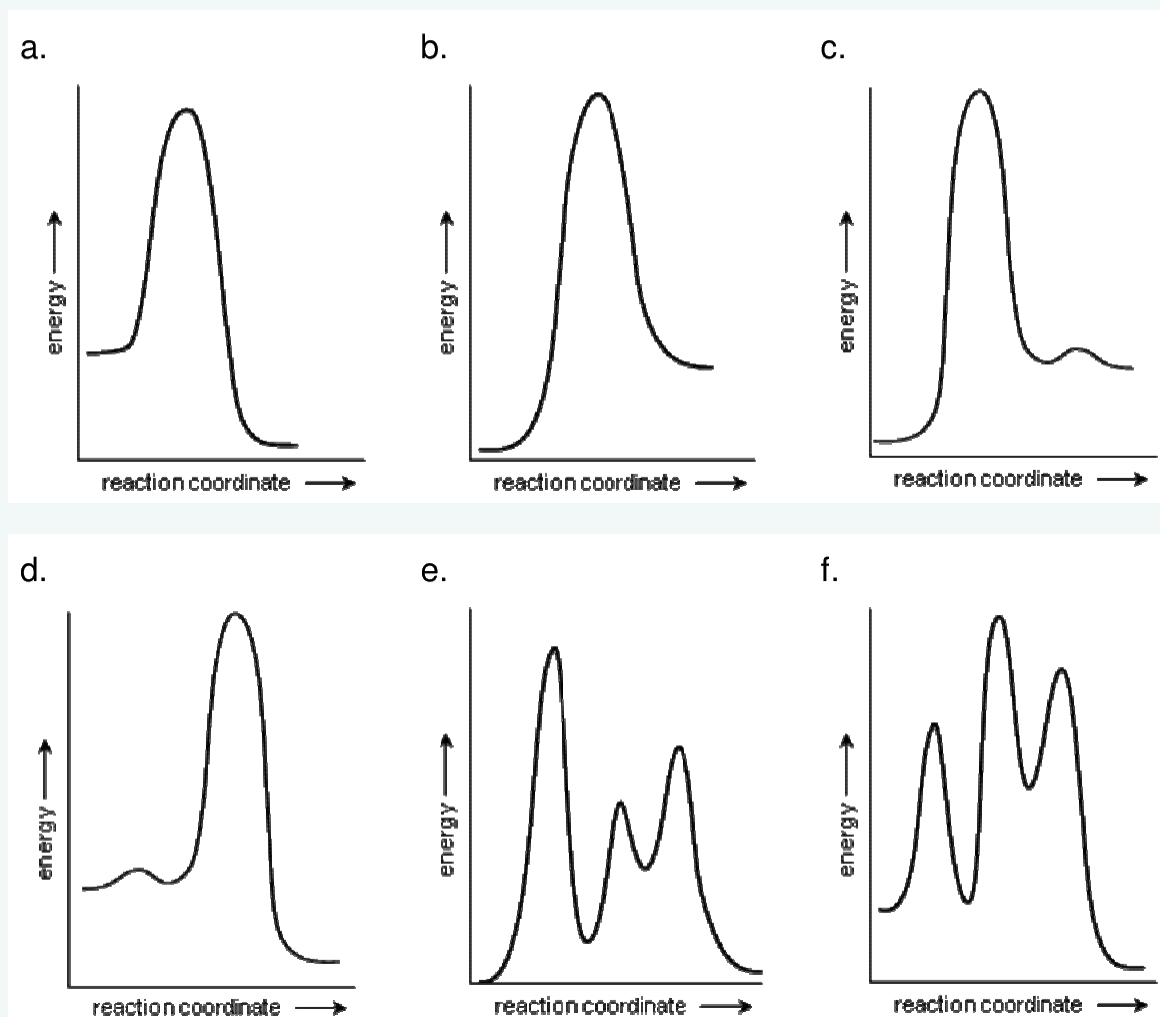
1.4 Leiten Sie aus dem vorgeschlagenen Mechanismus das Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von N_2O unter Verwendung der Quasistationaritätsnäherung für das Zwischenprodukt her.

1.5 Unter welcher Bedingung geht dieses Geschwindigkeitsgesetz in das in Teil 1.1 experimentell bestimmte Geschwindigkeitsgesetz über? Kreuzen Sie die zutreffende Antwort an.

- ☐ Wenn $k_{-1} \ll k_2 p_{\text{H}_2}$
- ☐ Wenn $k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2}$
- ☐ Wenn $k_{-1} > k_2$
- ☐ Wenn $k_1 > k_{-1}$

1.6 Drücken Sie die experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante k durch k_1 , k_{-1} und k_2 aus.

1.7 Wählen Sie das schematische Energiediagramm aus, das mit dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus und dem experimentellen Geschwindigkeitsgesetz übereinstimmt.



Antworten

- 1.1

$$r = \frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = kp_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}, \quad k \approx 1.0 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Zweite Ordnung bezüglich NO, erste Ordnung bezüglich H₂, insgesamt dritte Ordnung.

- 1.2

$$-\left. \frac{dp_{\text{NO}}}{dt} \right|_0 \approx 0.80 \text{ torr s}^{-1}.$$

- 1.3

$$t_{1/2} \approx 11 \text{ s}$$

(10.8 s bei Verwendung der Näherung für einen großen Überschuss).

- 1.4

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = \frac{k_1 k_2 p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}}{k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}}.$$

- 1.5 Kreuzen Sie die **zweite Option** an:

$$k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2}.$$

- 1.6

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}.$$

- 1.7 Diagramm d.

Lösung

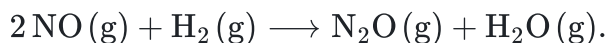
Die hier verwendeten Molekülnamen und SMILES sind:

Formel	Name	SMILES
NO	Stickstoffmonoxid	[N]=O
NO ₂	Stickstoffdioxid	O=[N+][O-]
H ₂	Wasserstoff	[H][H]
N ₂ O	Distickstoffmonoxid	N#[N+][O-]
H ₂ O	Wasser	O
N ₂ O ₂	Distickstoffdioxid, das Dimer von Stickstoffmonoxid	O=NN=O

Der SMILES-Ausdruck des Dimers gibt dessen Konnektivität wieder; die Aufgabe legt seine Konformation nicht fest.

1.1

Die ausgeglichene Gesamtreaktion lautet



Unter Verwendung der Partialdrücke bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen definieren wir

$$r = \frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = -\frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dp_{\text{NO}}}{dt}.$$

Wir nehmen ein experimentelles Geschwindigkeitsgesetz der folgenden Form an:

$$r = kp_{\text{NO}}^m p_{\text{H}_2}^n.$$

In den Versuchen 1 und 2 ist der Wasserstoffdruck gleich. Daher gilt

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{8.66 \times 10^{-2}}{2.17 \times 10^{-2}} = 3.99 = \left(\frac{120.0}{60.0} \right)^m.$$

Somit ist $m \approx 2$.

In den Versuchen 2 und 3 ist der Stickstoffmonoxidruck gleich:

$$\frac{r_3}{r_2} = \frac{6.62 \times 10^{-2}}{2.17 \times 10^{-2}} = 3.05 = \left(\frac{180.0}{60.0} \right)^n.$$

Somit ist $n \approx 1$. Das durch die Daten gestützte Geschwindigkeitsgesetz mit ganzzahligen Reaktionsordnungen lautet folglich

$$r = kp_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}.$$

Aus Versuch 1 ergibt sich

$$k = \frac{8.66 \times 10^{-2} \text{ torr s}^{-1}}{(120.0 \text{ torr})^2 (60.0 \text{ torr})} = 1.0023 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Die Versuche 2 und 3 ergeben 1.0046×10^{-7} beziehungsweise $1.0216 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Unter Berücksichtigung der geringen Streuung gilt

$$k \approx 1.0 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

In den folgenden numerischen Berechnungen wird $k = 1.00 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$ verwendet.

1.2

Für jedes gebildete Molekül Distickstoffmonoxid werden zwei Moleküle Stickstoffmonoxid verbraucht. Daher gilt

$$-\left. \frac{dp_{\text{NO}}}{dt} \right|_0 = 2kp_{\text{NO},0}^2 p_{\text{H}_2,0}.$$

Einsetzen ergibt

$$\begin{aligned} -\left. \frac{dp_{\text{NO}}}{dt} \right|_0 &= 2(1.00 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1})(2.00 \times 10^2 \text{ torr})^2 (1.00 \times 10^2 \text{ torr}) \\ &= \boxed{0.80 \text{ torr s}^{-1}}. \end{aligned}$$

1.3

Wasserstoff hat anfangs einen Druck von 1.0 torr, während der Druck von Stickstoffmonoxid 800 torr beträgt. Wenn der Wasserstoffdruck auf 0.50 torr fällt, beträgt die Abnahme des Stickstoffmonoxid drucks lediglich

$$2(1.0 - 0.50) = 1.0 \text{ torr}.$$

Somit ändert sich p_{NO} von 800 auf 799 torr, sodass die Annahme eines konstanten Werts eine ausgezeichnete Näherung ist.

Das Geschwindigkeitsgesetz für den Verbrauch von Wasserstoff wird damit zu

$$-\frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} = kp_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2} \approx k_{\text{obs}} p_{\text{H}_2},$$

wobei

$$k_{\text{obs}} = (1.00 \times 10^{-7})(800)^2 \text{ s}^{-1} = 0.0640 \text{ s}^{-1}.$$

Integration ergibt

$$\ln\left(\frac{p_{\text{H}_2,0}}{p_{\text{H}_2}}\right) = k_{\text{obs}} t.$$

Bei der Hälfte des anfänglichen Wasserstoffdrucks gilt

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0.0640 \text{ s}^{-1}} = 10.8 \text{ s} \approx \boxed{11 \text{ s}}.$$

Zur Kontrolle ergibt sich unter Berücksichtigung der geringen Abnahme des Stickstoffmonoxid drucks

$$p_{\text{NO}} = 798.0 \text{ torr} + 2p_{\text{H}_2},$$

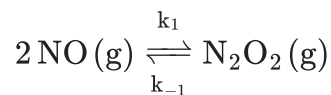
und daher

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \int_{0.50 \text{ torr}}^{1.0 \text{ torr}} \frac{dp}{p(798.0 \text{ torr} + 2p)^2} = 10.85 \text{ s}.$$

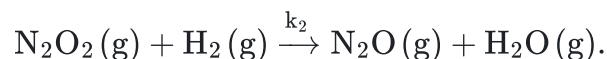
Dies weicht von der Näherung für einen großen Überschuss nur um 0.14% ab.

1.4

Die beiden Elementarschritte lauten



und



Das Zwischenprodukt ist Distickstoffdioxid. Sein Druck ändert sich gemäß

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}_2}}{dt} = k_1 p_{\text{NO}}^2 - k_{-1} p_{\text{N}_2\text{O}_2} - k_2 p_{\text{N}_2\text{O}_2} p_{\text{H}_2}.$$

Bei der Quasistationaritätsnäherung sind seine Bildungs- und Verbrauchsgeschwindigkeiten näherungsweise gleich:

$$0 \approx k_1 p_{\text{NO}}^2 - (k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}) p_{\text{N}_2\text{O}_2}.$$

Folglich gilt

$$p_{\text{N}_2\text{O}_2} \approx \frac{k_1 p_{\text{NO}}^2}{k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}}.$$

Distickstoffmonoxid wird im zweiten Schritt gebildet, sodass sich ergibt:

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = k_2 p_{\text{N}_2\text{O}_2} p_{\text{H}_2} = \boxed{\frac{k_1 k_2 p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}}{k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}}}.$$

1.5

Damit sich eine Abhängigkeit erster Ordnung bezüglich Wasserstoff ergibt, muss der Nenner näherungsweise unabhängig von dessen Druck sein. Dies erfordert

$$\boxed{k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2}}.$$

Dann gilt

$$r \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2},$$

was mit dem experimentellen Geschwindigkeitsgesetz übereinstimmt. Daher ist das **zweite Kästchen** anzukreuzen.

Physikalisch bedeutet dies, dass das Zwischenprodukt wesentlich schneller zurück zu Stickstoffmonoxid dissoziiert, als es mit Wasserstoff reagiert. Im entgegengesetzten Grenzfall würde sich der Wasserstoffdruck aus dem Geschwindigkeitsgesetz herauskürzen, sodass sich $r \approx k_1 p_{\text{NO}}^2$ ergäbe, im Widerspruch zum Experiment.

1.6

Der Vergleich von

$$r \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}$$

mit dem experimentellen Ausdruck ergibt

$$\boxed{k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}}.$$

Hier haben k_1 und k_2 die Einheit $\text{torr}^{-1} \text{s}^{-1}$, während k_{-1} die Einheit s^{-1} hat. Ihre Kombination hat somit die erforderliche Einheit $\text{torr}^{-2} \text{s}^{-1}$.

1.7

Die richtige Wahl ist **Diagramm d**.

Zwei Elementarschritte erfordern zwei Maxima für die Übergangszustände, die durch ein Minimum für das Zwischenprodukt getrennt sind. Von den vorgeschlagenen Diagrammen weisen c und d diese Form auf.

In Diagramm d ist die Barriere vom Zwischenprodukt zurück zu den Edukten klein, während die Barriere vom Zwischenprodukt zu den Produkten wesentlich größer ist. Dies stimmt mit

$$k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2},$$

und somit mit dem beobachteten Geschwindigkeitsgesetz überein.

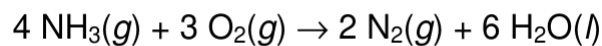
Genauer gesagt beginnt Diagramm d bei der Energie der Edukte, steigt über ein niedriges erstes Maximum an, fällt in ein flaches Minimum für das Zwischenprodukt ab, steigt zu einem wesentlich höheren zweiten Maximum an und fällt schließlich zu den Produkten ab, deren Energie unter derjenigen der Edukte liegt.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Verbrennung von Ammoniak

Wasserfreies Ammoniak ist ein äußerst sauberer alternativer Flüssigbrennstoff mit hoher Energiedichte. Bei seiner Verbrennung entstehen keine Treibhausgase.

In einem Experiment wird gasförmiges NH_3 mit O_2 in einem Behälter mit konstantem Volumen gemäß der unten angegebenen Gleichung verbrannt.



Anfangs- und Endzustand liegen bei 298 K vor. Nach der Verbrennung mit 14.40 g O_2 bleibt ein Teil des NH_3 unumgesetzt.

2.1 Berechnen Sie die während des Vorgangs freigesetzte Wärme.

$$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -46.11 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{und} \quad \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Um die Menge des im Verbrennungswasser gelösten NH_3 -Gases zu bestimmen, wurde dem Reaktionsgefäß eine Probe von 10.00 cm^3 der wässrigen Lösung entnommen und zu 15.0 cm^3 einer H_2SO_4 -Lösung ($c = 0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$) gegeben. Die erhaltene Lösung wurde mit einer NaOH -Maßlösung ($c = 0.0200 \text{ mol dm}^{-3}$) titriert; der Äquivalenzpunkt wurde bei 10.64 cm^3 erreicht.

$$(K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \cdot 10^{-5}; \quad K_a(\text{HSO}_4^-) = 1.1 \cdot 10^{-2})$$

2.2 Berechnen Sie den pH-Wert der Lösung im Behälter nach der Verbrennung.

2.3 Am Endpunkt der Titration sind NH_4^+ - und SO_4^{2-} -Ionen in der Lösung vorhanden. Stellen Sie die Gleichungen für die relevanten Gleichgewichte auf, um zu zeigen, wie die Anwesenheit dieser beiden Ionen den pH-Wert beeinflusst, und berechnen Sie ihre Gleichgewichtskonstante(n).

2.4 Kreuzen Sie die richtige Aussage zum pH-Wert der Lösung am Äquivalenzpunkt an.

☐ $\text{pH} > 7$ ☐ $\text{pH} = 7$ ☐ $\text{pH} < 7$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 2.1:** Freigesetzte Wärme: 227.7 kJ . Somit gilt für das reagierende System $q_V = -227.7 \text{ kJ}$.
- 2.2:** $\text{pH} = 10.59 \approx 10.6$. Die übliche Näherung für schwache Basen ergibt 10.60.

- **2.3:** Das Ammonium-Ion, $[\text{NH}_4^+]$, unterliegt einer sauren Hydrolyse mit $K_a = 5.6 \times 10^{-10}$. Das Sulfat-Ion, $[\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$, unterliegt einer basischen Hydrolyse mit $K_b = 9.1 \times 10^{-13}$. Die ausgeglichenen Gleichgewichtsgleichungen sind unten angegeben.
- **2.4:** Kreuzen Sie $\text{pH} < 7$ an.

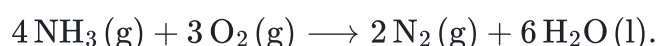
Lösung

Die im Folgenden verwendeten chemischen Spezies haben die folgenden Namen und SMILES. Die Aggregatzustände sind in den Gleichungen angegeben; SMILES geben keinen Aggregatzustand an.

Formel	Name	SMILES
NH_3	Ammoniak	N
O_2	Disauerstoff	O=O
N_2	Distickstoff	N#N
H_2O	Wasser	O
H_2SO_4	Schwefelsäure	OS(=O)(=O)O
NaOH	Natriumhydroxid	[Na+] . [OH-]
NH_4^+	Ammonium-Ion	[NH4+]
SO_4^{2-}	Sulfat-Ion	[O-]S(=O)(=O)[O-]
HSO_4^-	Hydrosulfat-Ion	OS(=O)(=O)[O-]
H_3O^+	Oxonium-Ion	[OH3+]
OH^-	Hydroxid-Ion	[OH-]

2.1 — Bei konstantem Volumen freigesetzte Wärme

Die ausgeglichene Verbrennungsgleichung lautet



Da Ammoniak unumgesetzt zurückbleibt, ist Sauerstoff der limitierende Reaktand und wird vollständig verbraucht:

$$n(\text{O}_2) = \frac{14.40 \text{ g}}{32.00 \text{ g mol}^{-1}} = 0.4500 \text{ mol}.$$

Der Reaktionsfortschritt beträgt daher

$$\xi = \frac{0.4500}{3} = 0.1500 \text{ mol}.$$

Die Standardbildungsenthalpien von elementarem $\text{N}_2(\text{g})$ und $\text{O}_2(\text{g})$ sind null. Somit gilt pro Mol Reaktionsumsatz gemäß der angegebenen Gleichung:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 4 \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) \\ &= 6(-285.83) - 4(-46.11) \\ &= -1530.54 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Bei konstantem Volumen entspricht die Wärme der Änderung der inneren Energie, sofern ausschließlich Druck-Volumen-Arbeit auftritt. Unter Annahme idealen Gasverhaltens und unter Vernachlässigung des pV -Beitrags der Flüssigkeit gilt

$$\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - \Delta \nu_g RT.$$

Wasser liegt flüssig vor, daher beträgt die Änderung der Summe der stöchiometrischen Koeffizienten der gasförmigen Stoffe

$$\Delta \nu_g = 2 - (4 + 3) = -5.$$

Folglich gilt

$$\begin{aligned}\Delta_r U^\circ &= -1530.54 - (-5)(8.314 \times 10^{-3})(298) \\ &= -1518.15 \text{ kJ mol}^{-1},\end{aligned}$$

und

$$q_V = \xi \Delta_r U^\circ = (0.1500)(-1518.15) = -227.7 \text{ kJ}.$$

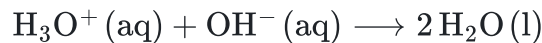
Die **freigesetzte Wärme beträgt somit 227.7 kJ**.

2.2 – pH-Wert der Lösung nach der Verbrennung

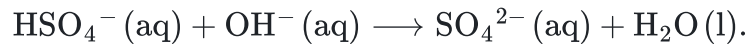
Schwefelsäure liefert zwei Säureäquivalente pro Mol. Ammoniak verbraucht ein Säureäquivalent pro Mol; die Gesamtgleichung der Neutralisation lautet



Die überschüssige Säure wird anschließend bei der Rücktitration durch Hydroxid neutralisiert, unter anderem durch die Reaktionen



und



Die anfängliche Stoffmenge an Schwefelsäure beträgt

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = (0.0100)(15.0 \times 10^{-3}) = 1.50 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Die eingesetzte Stoffmenge an Hydroxid beträgt

$$n(\text{OH}^-) = (0.0200)(10.64 \times 10^{-3}) = 2.128 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

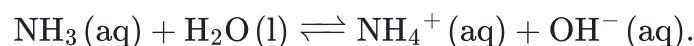
Damit beträgt die gesamte Stoffmenge an gelöstem Ammoniak im Aliquot

$$\begin{aligned}n_{\text{ammonia}} &= 2n(\text{H}_2\text{SO}_4) - n(\text{OH}^-) \\ &= 3.00 \times 10^{-4} - 2.128 \times 10^{-4} \\ &= 8.72 \times 10^{-5} \text{ mol}.\end{aligned}$$

Seine analytische Konzentration in der ursprünglichen Lösung beträgt

$$C = \frac{8.72 \times 10^{-5}}{10.00 \times 10^{-3}} = 8.72 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Ammoniak stellt das folgende Gleichgewicht ein:



Unter Vernachlässigung des geringen Beitrags des Wassers zur Hydroxidkonzentration setzen wir

$$x = [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+], \quad [\text{NH}_3] = C - x.$$

Dann gilt

$$K_b = \frac{x^2}{C - x} = 1.8 \times 10^{-5},$$

also

$$x = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C}}{2} = 3.8728 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

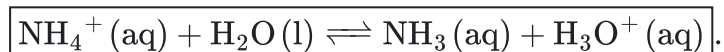
Mit $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ bei 298 K ergibt sich

$$\text{pOH} = 3.412, \quad \boxed{\text{pH} = 14.00 - 3.412 = 10.59}.$$

Die Näherung $x \approx \sqrt{K_b C}$ ergibt $\text{pH} = 10.60$, was mit der Angabe des Ergebnisses als ungefähr 10.6 übereinstimmt.

2.3 – Hydrolysegleichgewichte und ihre Konstanten

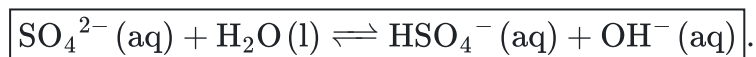
Ammonium ist die konjugierte Säure von Ammoniak. Es bildet Oxonium-Ionen und senkt daher den pH-Wert:



Seine Säuredissoziationskonstante beträgt

$$\boxed{K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}}.$$

Sulfat ist die konjugierte Base von Hydrogensulfat. Es bildet Hydroxid-Ionen und erhöht daher den pH-Wert:



Seine Basendissoziationskonstante beträgt

$$\boxed{K_b(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{K_w}{K_a(\text{HSO}_4^-)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.1 \times 10^{-2}} = 9.1 \times 10^{-13}}.$$

2.4 – pH-Wert am Äquivalenzpunkt

Die Konstante der sauren Hydrolyse von Ammonium ist ungefähr

$$\frac{K_a(\text{NH}_4^+)}{K_b(\text{SO}_4^{2-})} \approx 6.1 \times 10^2$$

mal so groß wie die Konstante der basischen Hydrolyse von Sulfat.

Ihre analytischen Stoffmengen sind vergleichbar: Das Verhältnis von Sulfat zu Ammonium beträgt lediglich

$$\frac{1.50 \times 10^{-4}}{8.72 \times 10^{-5}} = 1.72.$$

Somit überwiegt die saure Wirkung des Ammoniums die basische Wirkung des Sulfats. Kreuzen Sie das **dritte Kästchen** an:

$$\boxed{\text{pH} < 7}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Isotopeneffekte in zweiatomigen Molekülen

Bei einer Temperatur von 0 K ist die Gesamtenergie eines gasförmigen zweiatomigen Moleküls AB näherungsweise gegeben durch:

$$E = E_o + E_{\text{vib}}$$

wobei E_o die elektronische Energie des Grundzustands und E_{vib} die Schwingungsenergie ist.

Die erlaubten Werte der Schwingungsenergie sind durch folgenden Ausdruck gegeben:

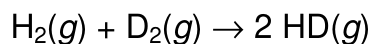
$$E_{\text{vib}} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \varepsilon \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad \varepsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu(\text{AB}) = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

wobei h die Planck-Konstante, ν die Schwingungsquantenzahl, k die Kraftkonstante und μ die reduzierte Masse des Moleküls ist. Bei 0 K kann ohne Weiteres angenommen werden, dass ν null ist und dass E_o und k unabhängig von einer Isotopensubstitution im Molekül sind.

Deuterium, D, ist ein Isotop des Wasserstoffatoms mit der Massenzahl 2. Für das Molekül H_2 beträgt k 575.11 N m^{-1} , und die molaren Massen der Isotope H und D betragen 1.0078 bzw. $2.0141 \text{ g mol}^{-1}$.

Bei einer Temperatur von 0 K gilt: $\varepsilon_{\text{H}_2} = 1.1546 \varepsilon_{\text{HD}}$ und $\varepsilon_{\text{D}_2} = 0.8167 \varepsilon_{\text{HD}}$.

3.1 Berechnen Sie die Enthalpieänderung ΔH in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die folgende Reaktion bei 0 K:



3.2 Berechnen Sie die Frequenz in s^{-1} der Infrarotphotonen, die vom Molekül HD absorbiert werden können.

(Falls Sie den Wert für ε_{HD} nicht berechnen konnten, verwenden Sie für die Berechnung $8.000 \cdot 10^{-20} \text{ J}$.)

Die erlaubten elektronischen Energien des H-Atoms sind durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$E = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad \text{wobei } R_H = 13.5984 \text{ eV, und } 1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Die Gesamtenergie des Moleküls H_2 in seinem Grundzustand beträgt -31.675 eV , bezogen auf denselben Referenzwert wie beim Wasserstoffatom.

3.3 Berechnen Sie die Dissoziationsenergie DE in eV eines Wasserstoffmoleküls in seinem Grundzustand, wobei beide H-Atome in ihren Grundzuständen entstehen.

3.4 Ein Molekül H_2 im Grundzustand dissoziiert nach der Absorption eines Photons mit einer Wellenlänge von 77.0 nm in seine Atome. Bestimmen Sie alle Möglichkeiten für die elektronischen Zustände der entstehenden Wasserstoffatome. Berechnen Sie für jeden Fall die gesamte kinetische Energie KE der durch Dissoziation entstandenen Wasserstoffatome in eV.

3.5 Berechnen Sie die Elektronenaffinität EA des Ions H_2^+ in eV, wenn seine Dissoziationsenergie 2.650 eV beträgt. Falls Sie den Wert für die Dissoziationsenergie von H_2 nicht berechnen konnten, verwenden Sie für die Berechnung 4.500 eV.)

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1:** Für $\text{H}_2(\text{g}) + \text{D}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{HD}(\text{g})$ gilt $\Delta H = +0.6544 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **3.2:** $f = 1.143 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$.
- **3.3:** $\text{DE} = 4.478 \text{ eV}$.
- **3.4:** Die möglichen Hauptquantenzahlen sind $(n_A, n_B) = (1, 1)$, mit insgesamt $\text{KE} \approx 11.63 \text{ eV}$, und $(1, 2)$ oder $(2, 1)$, mit insgesamt $\text{KE} \approx 1.43 \text{ eV}$.
- **3.5:** $\text{EA}(\text{H}_2^+) = 15.427 \text{ eV}$, die bei $\text{H}_2^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ freigesetzte Energie.

Lösung

Die Zahlenwerte von h , N_A und c sind im bereitgestellten Auszug nicht angegeben. Wir verwenden ihre Standardwerte im SI:

$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$,
zusammen mit der angegebenen Umrechnung $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$.

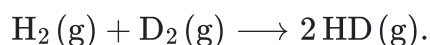
Die im Folgenden verwendeten Spezies haben die folgenden Namen und SMILES:

Spezies	Name	SMILES
H_2	Diwasserstoff, bestehend aus zwei Protiumatomen	[1H][1H]
D_2	Dideuterium	[2H][2H]
HD	Wasserstoffdeuterid	[1H][2H]
H_2^+	Diwasserstoff-Radikalkation	[H][H+]
H	Wasserstoffatom	[H]
H^+	Wasserstoffion, ein Proton	[H+]

Diese SMILES legen weder Schwingungszustände noch atomare elektronische Zustände fest. Für H_2^+ gibt der SMILES eine formale Darstellung der Konnektivität und der Ladung an; seine tatsächliche Bindung enthält ein delokalisiertes Elektron und hat die Bindungsordnung 1/2.

3.1

Die ausgeglichene Isotopenaustauschreaktion lautet



Zunächst berechnen wir die reduzierte Masse eines einzelnen Moleküls HD :

$$\begin{aligned}\mu_{\text{HD}} &= \frac{M_{\text{H}}M_{\text{D}}}{M_{\text{H}} + M_{\text{D}}} \frac{1}{N_{\text{A}}} \\ &= \frac{(1.0078)(2.0141)}{1.0078 + 2.0141} \frac{10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ &= 1.11538 \times 10^{-27} \text{ kg}.\end{aligned}$$

Da die Kraftkonstante unabhängig von einer Isotopensubstitution ist, gilt

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{HD}} &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{HD}}}} \\ &= \frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}}{2\pi} \sqrt{\frac{575.11 \text{ N m}^{-1}}{1.11538 \times 10^{-27} \text{ kg}}} \\ &= 7.57250 \times 10^{-20} \text{ J}.\end{aligned}$$

Bei 0 K hat jedes Molekül die Schwingungsenergie $\varepsilon/2$. Die elektronischen Beiträge heben sich auf, da alle drei isotopen Moleküle dasselbe E_0 haben. Außerdem gilt $\Delta H = \Delta U$: Die Idealgaskorrektur $\Delta n_{\text{g}}RT$ verschwindet.

Somit gilt pro Mol Reaktionsumsatz gemäß der angegebenen Reaktionsgleichung:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \frac{N_{\text{A}}}{2} (2\varepsilon_{\text{HD}} - \varepsilon_{\text{H}_2} - \varepsilon_{\text{D}_2}) \\ &= \frac{N_{\text{A}}\varepsilon_{\text{HD}}}{2} (2 - 1.1546 - 0.8167) \\ &= (6.02214076 \times 10^{23})(7.57250 \times 10^{-20})(0.01435) \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{+0.6544 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Die Reaktion ist endotherm, da die Produkte insgesamt die höhere Nullpunktsschwingungsenergie aufweisen.

3.2

Beim harmonischen Oszillator führt die Absorption der Grundschiwingung das Molekül von $\nu = 0$ nach $\nu = 1$. Die zugehörige Energie beträgt

$$\Delta E = \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right) \varepsilon_{\text{HD}} = \varepsilon_{\text{HD}}.$$

Bezeichnen wir die Photonenfrequenz mit f , um sie von der Schwingungsquantenzahl ν zu unterscheiden, so gilt

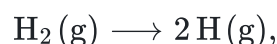
$$hf = \varepsilon_{\text{HD}}.$$

Daher gilt

$$f = \frac{7.57250 \times 10^{-20} \text{ J}}{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}} = \boxed{1.143 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}}.$$

3.3

Die Dissoziationsreaktion lautet



wobei sich beide Produktatome im Zustand $n = 1$ befinden. Jedes Atom im Grundzustand hat die Energie

$$E_1 = -R_H = -13.5984 \text{ eV}.$$

Die angegebene Molekülenergie enthält bereits den Schwingungsbeitrag des Grundzustands. Somit gilt

$$\begin{aligned} \text{DE} &= 2E_1 - E(\text{H}_2) \\ &= 2(-13.5984) - (-31.675) \\ &= 4.4782 \text{ eV} \\ &\approx \boxed{4.478 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

3.4

Die Photodissoziationsreaktion lautet



Das absorbierte Photon hat die Energie

$$\begin{aligned} E_\gamma &= \frac{hc}{\lambda} \\ &= \frac{(6.62607015 \times 10^{-34})(299792458)}{77.0 \times 10^{-9}} \text{ J} \\ &= 16.1036 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Nach der Dissoziation in zwei Atome im Grundzustand wäre die verfügbare Überschussenergie

$$Q = E_\gamma - \text{DE} = 16.1036 - 4.4782 = 11.6254 \text{ eV}.$$

Die Anregung eines Atoms von $n = 1$ nach n erfordert die Energie

$$E_{\text{exc}}(n) = R_H \left(1 - \frac{1}{n^2} \right).$$

Für die Produktzustände n_A, n_B gilt somit

$$\text{KE} = Q - R_H \left(1 - \frac{1}{n_A^2} \right) - R_H \left(1 - \frac{1}{n_B^2} \right) \geq 0.$$

Die ersten beiden Anregungsenergien betragen

$$\begin{aligned} E_{\text{exc}}(2) &= 13.5984 \left(1 - \frac{1}{4} \right) = 10.1988 \text{ eV}, \\ E_{\text{exc}}(3) &= 13.5984 \left(1 - \frac{1}{9} \right) = 12.0875 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Ein Atom kann daher $n = 2$ erreichen, aber $n = 3$ oder höhere Zustände sind nicht zugänglich. Die Anregung beider Atome erfordert mindestens

$$2E_{\text{exc}}(2) = 20.3976 \text{ eV} > Q,$$

sodass mindestens ein Atom in seinem Grundzustand verbleiben muss.

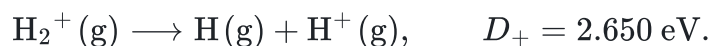
Produktzustände (n_A, n_B)	Gesamte elektronische Energie der Atome	Gesamte kinetische Energie
(1, 1)	-27.1968 eV	11.6254 eV $\approx$ 11.63 eV

Produktzustände (n_A, n_B)	Gesamte elektronische Energie der Atome	Gesamte kinetische Energie
(1, 2) oder (2, 1)	-16.9980 eV	$11.6254 - 10.1988 = 1.4266 \text{ eV} \approx \boxed{1.43 \text{ eV}}$

Das Vertauschen der beiden identischen Wasserstoffatome führt nicht zu einem physikalisch verschiedenen Ergebnis. Das vorgegebene Energiemodell kennzeichnet elektronische Zustände durch ihre Hauptquantenzahl n .

3.5

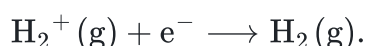
Das MolekÜlion dissoziiert gemäß



Wir wählen ein voneinander getrenntes Proton und freies Elektron als Nullpunkt der elektronischen Energie, in Übereinstimmung mit der angegebenen Energieformel für das Wasserstoffatom. Dann gilt

$$\begin{aligned} E(\text{H}_2^+) &= E(\text{H}) + E(\text{H}^+) - D_+ \\ &= -13.5984 + 0 - 2.650 \\ &= -16.2484 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Die Elektronenanlagerung lautet



Die Elektronenaffinität ist die bei diesem Vorgang freigesetzte Energie, als positiver Wert angegeben:

$$\begin{aligned} \text{EA} &= E(\text{H}_2^+) + E(\text{e}^-) - E(\text{H}_2) \\ &= -16.2484 + 0 - (-31.675) \\ &= 15.4266 \text{ eV} \\ &\approx \boxed{15.427 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

Gleichwertig ergibt sich aus dem thermochemischen Kreisprozess

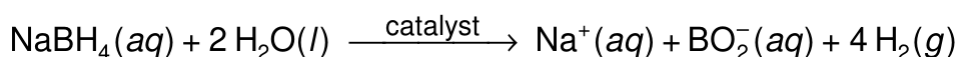
$$\text{EA} = R_H + \text{DE}(\text{H}_2) - \text{DE}(\text{H}_2^+) = 13.5984 + 4.4782 - 2.650.$$

Die Energieänderung bei der Elektronenanlagerung beträgt daher -15.427 eV .

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Wasserstoffspeicherung in Natriumborhydrid

Für eine nachhaltige Energieversorgung scheint Wasserstoff der beste Energieträger zu sein. Die effizienteste Art, Wasserstoff zu nutzen, ist die Erzeugung elektrischer Energie in einer Brennstoffzelle. Die Speicherung großer Wasserstoffmengen stellt jedoch eine Herausforderung für den Einsatz von Brennstoffzellen dar. Unter den chemischen Hydriden, die als feste Wasserstoffspeichermaterialien in Betracht gezogen werden, erscheint Natriumborhydrid (NaBH_4) aufgrund seiner Ungiftigkeit, Stabilität und Umweltverträglichkeit am vielversprechendsten. Die Hydrolyse von Natriumborhydrid, bei der gasförmiger Wasserstoff H_2 freigesetzt wird, verläuft bei Umgebungstemperatur langsam und muss daher katalysiert werden.



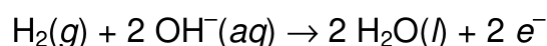
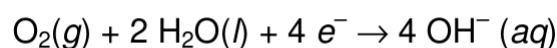
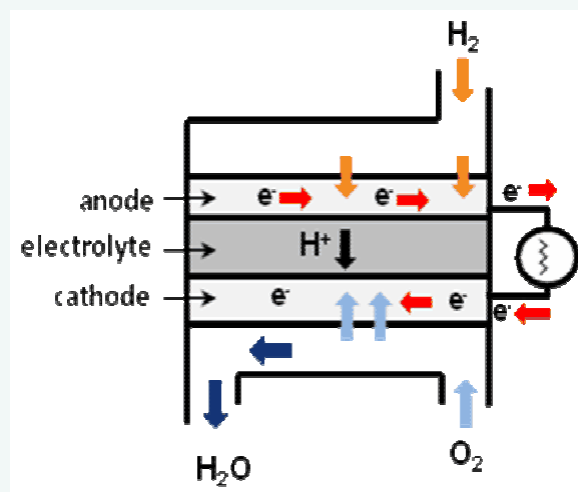
Kolloidale Ruthenium(0)-Nanocluster sind selbst bei Raumtemperatur die aktivsten Katalysatoren für diese Hydrolyse und führen zu einer vollständigen Freisetzung von H_2 aus Natriumborhydrid. Kinetische Untersuchungen zeigen, dass die katalytische Hydrolyse von NaBH_4 bezüglich des Katalysators eine Reaktion erster Ordnung, bezüglich des Substrats jedoch eine Reaktion nullter Ordnung ist. Die Wasserstoffbildungsrate pro Mol Ruthenium beträgt $92 \text{ mol H}_2 \cdot (\text{mol Ru})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ bei 25°C .

4.1 Berechnen Sie die Masse des Rutheniumkatalysators (in mg), die zu 0.100 dm^3 einer NaBH_4 -Lösung mit einer Konzentration von 1.0 mol dm^{-3} gegeben werden muss, um Wasserstoffgas mit dem für eine tragbare Brennstoffzelle erforderlichen Volumenstrom von $0.100 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ bei 25°C und 1.0 atm bereitzustellen.

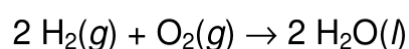
4.2 Wie viele Minuten lang liefert dieses System Wasserstoffgas mit diesem Volumenstrom?

4.3 Die Arrhenius-Aktivierungsenergie für diese katalytische Hydrolyse von Natriumborhydrid beträgt $E_a = 42.0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Berechnen Sie die Temperatur, die erforderlich ist, um mit der Hälfte der bei 25.0°C eingesetzten Menge an Rutheniumkatalysator dieselbe Wasserstoffentwicklungsrate zu erreichen.

4.4 Eine Brennstoffzelle (siehe Abbildung) besteht aus drei schichtweise zusammengefügten Bereichen: der Anode, dem Elektrolyten und der Kathode. Wasserstoff wird als Brennstoff und Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet. An den Grenzflächen der drei verschiedenen Bereiche finden zwei chemische Reaktionen statt:



Die Gesamtreaktion der beiden Reaktionen lautet



Der Wasserstoff für die Brennstoffzelle wird durch die Hydrolyse von Natriumborhydrid bereitgestellt. Berechnen Sie das Standardpotential der Kathodenhalbreaktion, wenn das Standardreduktionspotential der Anodenhalbreaktion -0.83 V und $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$

–237 kJ mol^{–1} betragen.

4.5 Berechnen Sie das Luftvolumen bei einer Temperatur von 25 °C und einem Druck von 1.0 atm, das benötigt wird, um in dieser Brennstoffzelle einen konstanten Strom von 2.5 A über 3.0 Stunden zu erzeugen. Nehmen Sie an, dass Luft 20 % Volumenanteil O₂ (g) enthält.

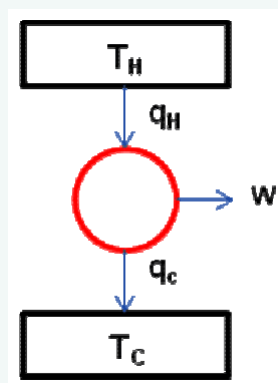
4.6 Der Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle ist durch das Verhältnis der geleisteten Arbeit zur bei der Zellreaktion abgegebenen Wärme gegeben. Der maximale Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle ist somit gegeben durch:

$$\eta_{\text{Brennstoffzelle}} = \frac{\text{Arbeit}}{\text{Wärme}}$$

Berechnen Sie den maximalen Wirkungsgrad der Brennstoffzelle anhand der unten angegebenen Daten bei 25 °C und Standarddruck.

	S° (J mol ^{–1} K ^{–1})
H ₂ (g)	130.7
O ₂ (g)	205.2
H ₂ O (l)	70.0

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass es unmöglich ist, die gesamte Wärme q_H aus einem Hochtemperaturreservoir bei T_H in Arbeit umzuwandeln. Zumindest ein Teil der Energie, q_C , muss auf ein Niedertemperaturreservoir bei T_C übertragen werden. Eine Wärmekraftmaschine mit einem Wirkungsgrad von 100% ist daher thermodynamisch unmöglich. Arbeitet die Wärmekraftmaschine reversibel, wie in einem Carnot-Kreisprozess, ist der Wirkungsgrad maximal.



Für eine Wärmekraftmaschine, die reversibel zwischen zwei Reservoiren arbeitet, gelten die folgenden Beziehungen:

$$q_H = w + q_C$$

und

$$\frac{q_H}{T_H} = \frac{q_C}{T_C}$$

4.7 Welche Temperatur muss das heiße Reservoir T_H einer Carnot-Wärmekraftmaschine haben, um den in Teil 4.6 berechneten Wirkungsgrad der Brennstoffzelle zu erreichen, wenn die Temperatur des kalten Reservoirs T_C 40 °C beträgt?

(Falls Sie den Wirkungsgrad nicht berechnen konnten, verwenden Sie für die Berechnung den Wert 0.80.)

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 4.1: $m(\text{Ru}) = 4.5 \text{ mg}$.
- 4.2: 98 min .
- 4.3: $T = 310.9 \text{ K} = 37.7 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 4.4: $E_{\text{Kathode}}^\circ = +0.40 \text{ V}$, als Reduktionspotential.
- 4.5: 8.6 dm^3 Luft bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1.0 atm .
- 4.6: $\eta_{\text{max}} = 0.830 = 83.0\%$.
- 4.7: $T_{\text{H}} = 1.84 \times 10^3 \text{ K}$, ungefähr $1.56 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$.

Lösung

Die in der Lösung verwendeten molekularen und ionischen Spezies haben die folgenden Namen und SMILES:

Spezies	Name	SMILES
NaBH_4	Natriumborhydrid	[Na+].[BH4-]
H_2	Wasserstoff	[H][H]
H_2O	Wasser	O
Na^+	Natriumion	[Na+]
BO_2^-	Metaborat-Ion	[O-]B=O
O_2	Sauerstoff	O=O
OH^-	Hydroxidion	[OH-]

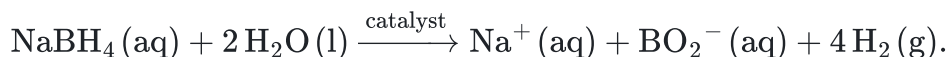
Der SMILES-Ausdruck für Metaborat ist eine formale monomere Darstellung der in der Aufgabe verwendeten Formel. Diese SMILES-Ausdrücke legen weder Phasen noch Solvation oder die Struktur der Ruthenium-Nanocluster fest.

Wir verwenden die üblichen Konstanten

$$R = 0.082057 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$
$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}, \quad M(\text{Ru}) = 101.07 \text{ g mol}^{-1}.$$

4.1

Die ausgeglichene Hydrolysereaktion lautet



Bei $25 \text{ }^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$ folgt die erforderliche molare Wasserstoffbildungsrate aus der idealen Gasgleichung:

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = \frac{P\dot{V}}{RT} = \frac{(1.0 \text{ atm})(0.100 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1})}{(0.082057 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 4.0874 \times 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}.$$

Jedes Mol Ruthenium erzeugt 92 Mol Wasserstoff pro Minute, also gilt

$$n_{\text{Ru}} = \frac{4.0874 \times 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}}{92 \text{ min}^{-1}} = 4.4429 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Daher ist

$$m_{\text{Ru}} = (4.4429 \times 10^{-5} \text{ mol})(101.07 \text{ g mol}^{-1}) = 4.4904 \times 10^{-3} \text{ g} = \boxed{4.5 \text{ mg}}.$$

4.2

Die anfängliche Stoffmenge an Natriumborhydrid beträgt

$$n_{\text{NaBH}_4} = cV = (1.0 \text{ mol dm}^{-3})(0.100 \text{ dm}^3) = 0.100 \text{ mol}.$$

Bei der Hydrolyse entstehen vier Mol Wasserstoff pro Mol Natriumborhydrid:

$$n_{\text{H}_2, \text{gesamt}} = 4(0.100) = 0.400 \text{ mol}.$$

Da die Reaktion bezüglich des Substrats nullter Ordnung ist, ergibt sich im angegebenen Modell eine konstante Bildungsrate, bis das Substrat aufgebraucht ist. Somit gilt

$$t = \frac{n_{\text{H}_2, \text{gesamt}}}{\dot{n}_{\text{H}_2}} = \frac{0.400 \text{ mol}}{4.0874 \times 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}} = 97.86 \text{ min} \approx \boxed{98 \text{ min}}.$$

4.3

Die Wasserstoffbildungsrate ist proportional zur Stoffmenge des Katalysators:

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = k(T)n_{\text{Ru}}.$$

Damit mit der Hälfte des Katalysators dieselbe molare Bildungsrate aufrechterhalten wird, muss gelten:

$$k(T_2) \frac{n_{\text{Ru}}}{2} = k(T_1)n_{\text{Ru}}, \quad \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = 2.$$

Die Arrhenius-Gleichung ergibt

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Folglich ist

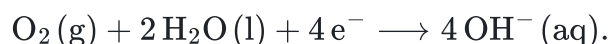
$$T_2 = \left[\frac{1}{298.15 \text{ K}} - \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln 2}{42000 \text{ J mol}^{-1}} \right]^{-1} = 310.867 \text{ K}.$$

Damit ergibt sich

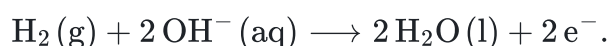
$$\boxed{T_2 = 310.9 \text{ K} = 37.7^\circ \text{C}}.$$

4.4

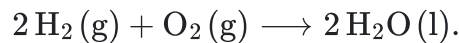
Sauerstoff wird an der Kathode reduziert, da er Elektronen aufnimmt:



Wasserstoff wird an der Anode oxidiert, da er Elektronen abgibt:



Die Multiplikation der Anodenreaktion mit zwei und ihre Addition zur Kathodenreaktion ergibt



Pro Mol dieser Gesamtreaktion werden vier Mol Elektronen übertragen. Die Standardbildungs-Gibbs-Energien von elementarem Wasserstoff und Sauerstoff in ihren Standardzuständen sind null, daher gilt

$$\Delta_{\text{r}}G^{\circ} = 2\Delta_{\text{f}}G^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 2(-237) = -474 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Mit $\Delta_{\text{r}}G^{\circ} = -nFE_{\text{Zelle}}^{\circ}$ ergibt sich

$$E_{\text{Zelle}}^{\circ} = \frac{474000 \text{ J mol}^{-1}}{4(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 1.22817 \text{ V}.$$

Beide Elektrodenpotentiale in

$$E_{\text{Zelle}}^{\circ} = E_{\text{Kathode,red}}^{\circ} - E_{\text{Anode,red}}^{\circ}$$

sind Reduktionspotentiale. Daher gilt

$$E_{\text{Kathode,red}}^{\circ} = 1.22817 + (-0.83) = 0.39817 \text{ V} \approx \boxed{+0.40 \text{ V}}.$$

4.5

Die insgesamt abgegebene Ladung beträgt

$$Q = It = (2.5 \text{ A})(3.0 \times 3600 \text{ s}) = 27000 \text{ C}.$$

Die Kathodenreaktion verbraucht ein Mol Sauerstoff pro vier Mol Elektronen:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{Q}{4F} = \frac{27000}{4(96485)} = 0.069959 \text{ mol}.$$

Bei idealen Gasen unter gleicher Temperatur und gleichem Druck ist der Volumenanteil gleich dem Stoffmengenanteil. Für Luft mit 20% Sauerstoff ergibt sich daher die erforderliche Gesamtstoffmenge

$$n_{\text{Luft}} = \frac{n_{\text{O}_2}}{0.20} = 0.349795 \text{ mol}.$$

Ihr Volumen beträgt

$$V_{\text{Luft}} = \frac{n_{\text{Luft}} RT}{P} = \frac{(0.349795)(0.082057)(298.15)}{1.0} \text{ dm}^3 = 8.5578 \text{ dm}^3.$$

Somit gilt

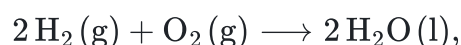
$$\boxed{V_{\text{Luft}} = 8.6 \text{ dm}^3}.$$

4.6

Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck beträgt die maximal gewinnbare elektrische Arbeit $-\Delta_{\text{r}}G^{\circ}$. Wenn die gesamte freigesetzte Reaktionsenthalpie als verfügbare zugeführte chemische Energie angesetzt wird, gilt

$$\eta_{\text{max}} = \frac{-\Delta_{\text{r}}G^{\circ}}{-\Delta_{\text{r}}H^{\circ}}.$$

Für



beträgt die Standardentropieänderung

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= 2S^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) - 2S^\circ(\text{H}_2(g)) - S^\circ(\text{O}_2(g)) \\ &= 2(70.0) - 2(130.7) - 205.2 \\ &= -326.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

Da

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ,$$

erhalten wir

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_r G^\circ + T\Delta_r S^\circ \\ &= -474 + (298.15)(-0.3266) \\ &= -571.3758 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Daher ist

$$\eta_{\max} = \frac{474}{571.3758} = 0.8295766 \approx \boxed{0.830 = 83.0\%}.$$

4.7

Für die reversible Wärmekraftmaschine gilt

$$\eta = \frac{w}{q_H} = \frac{q_H - q_C}{q_H} = 1 - \frac{q_C}{q_H}.$$

Aus der Beziehung für den reversiblen Prozess $q_H/T_H = q_C/T_C$ folgt

$$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H}.$$

Bei Verwendung absoluter Temperaturen gilt

$$T_C = 40 + 273.15 = 313.15 \text{ K}.$$

Mit dem ungerundeten Wirkungsgrad aus Teil 4.6 ergibt sich

$$T_H = \frac{T_C}{1 - \eta} = \frac{313.15}{1 - 0.8295766} = 1837.48 \text{ K}.$$

Somit gilt

$$\boxed{T_H \approx 1.84 \times 10^3 \text{ K} \approx 1.56 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C}}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Polystickstoffverbindungen

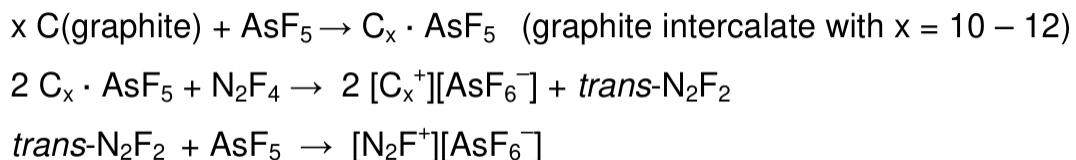
Polystickstoffverbindungen haben großes Potenzial für den Einsatz als Materialien mit hoher Energiedichte. Sie sind thermodynamisch instabil. Bei ihrer Zersetzung oder bei Reaktionen, die zu stabileren Produkten führen, werden enorme Energiemengen freigesetzt. Die einzigen bekannten Polystickstoffspezies sind N_2 , N_3^- und N_5^+ , die 1772, 1890 beziehungsweise 1999 isoliert wurden, sowie das kürzlich beschriebene cyclische Anion N_5^- .

5.1 Geben Sie die Lewis-Struktur von N_5^+ mit drei energetisch günstigen mesomeren Grenzstrukturen an. Kennzeichnen Sie die freien Elektronenpaare und die Formalladungen. Zeichnen Sie die Molekülgeometrie von N_5^+ .

5.2 Geben Sie die Lewis-Strukturen des cyclischen N_5^- mit fünf energetisch günstigen mesomeren Grenzstrukturen an. Kennzeichnen Sie die freien Elektronenpaare und die Formalladungen. Zeichnen Sie die Molekülgeometrie des cyclischen N_5^- .

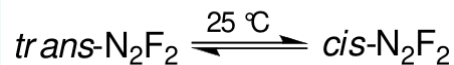
5.3 Die Synthese von $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$, einem weißen ionischen Feststoff, gelang durch die Reaktion von $[\text{N}_2\text{F}^+][\text{AsF}_6^-]$ mit Stickstoffwasserstoffsäure, HN_3 , in flüssigem HF bei -78°C . Geben Sie die ausgeglichene Reaktionsgleichung für diese Reaktion an.

Zur Herstellung von $[\text{N}_2\text{F}^+][\text{AsF}_6^-]$ muss N_2F_2 mit der starken Lewis-Säure AsF_5 wie folgt umgesetzt werden:



Bei der Synthese von N_2F_2 entsteht das *trans*-Isomer, das thermodynamisch weniger stabil ist als *cis*- N_2F_2 . Die Umwandlung von *trans*- N_2F_2 in *cis*- N_2F_2 erfordert jedoch die Überwindung einer hohen Energiebarriere von 251 kJ mol^{-1} , sodass sich ohne einen geeigneten Katalysator zwischen dem *cis*- und dem *trans*-Isomer praktisch kein Gleichgewicht einstellt.

Wird *trans*- N_2F_2 in einem geschlossenen Gefäß sechs Tage lang bei Raumtemperatur in Gegenwart einer kleinen Menge SbF_5 als Katalysator aufbewahrt, stellt sich ein thermisches *cis-trans*-Gleichgewicht ein.



Die Standardbildungsenthalpien von *trans*- und *cis*- N_2F_2 betragen 67.31 beziehungsweise $62.03 \text{ kJ mol}^{-1}$, und ihre Standardentropien bei 25°C betragen 262.10 beziehungsweise $266.50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

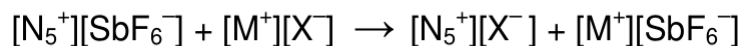
5.4 Bestimmen Sie das Verhältnis der Anzahl der *cis*- N_2F_2 -Moleküle zur Anzahl der *trans*- N_2F_2 -Moleküle in einem Gleichgewichtsgemisch bei 25°C .

5.5 Geben Sie die Lewis-Strukturen unter Darstellung der Geometrie des N_2F^+ -Ions sowie des *trans*- und des *cis*-Isomers von N_2F_2 an. Tragen Sie alle freien Elektronenpaare und Formalladungen ein. Schlagen Sie eine geeignete Hybridisierung für jedes Stickstoffatom in N_2F_2 und N_2F^+ vor.

Festes $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ ist bei Raumtemperatur nur begrenzt stabil, reagiert jedoch explosionsartig mit Wasser unter Bildung von Arsenpentafluorid, Fluorwasserstoff, molekularem Stickstoff und Sauerstoff.

5.6 Geben Sie eine ausgeglichene Gleichung für die Reaktion zwischen $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ und Wasser an.

Die Umwandlung von $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ in andere N_5^+ -Salze kann durch eine Metathesereaktion erfolgen:



wobei $\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$ und $\text{X}^- =$ großes Anion wie SnF_6^{2-} und $\text{B}(\text{CF}_3)_4^-$.

Da $[\text{Cs}^+][\text{SbF}_6^-]$ in wasserfreiem HF und $[\text{K}^+][\text{SbF}_6^-]$ in SO_2 nur gering löslich sind, wurden diese beiden Lösungsmittel vielfach zur Durchführung von Metathesereaktionen bei -78°C beziehungsweise -64°C verwendet.

5.7 Geben Sie die ausgeglichenen Gleichungen für die Herstellung von $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ und $[\text{N}_5^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$ in Lösung ausgehend von $[\text{Cs}^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ beziehungsweise $[\text{K}^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$ an. Geben Sie das geeignete Lösungsmittel an.

Wenn sich $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen bei $25\text{--}30^\circ\text{C}$ zersetzt, entstehen $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ und N_5F . Das Salz $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ ist ein weißer Feststoff und besitzt eine thermische Stabilität, die mit der von $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ vergleichbar ist ($50\text{--}60^\circ\text{C}$). Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum in Lösung hat gezeigt, dass das SnF_5^- -Anion in dieser Verbindung tatsächlich als Gemisch dimerer und tetramerer Polyanionen vorliegt. In beiden Polyanionen beträgt die Koordinationszahl des Sn-Atoms 6, und es sind verbrückende Fluoratome vorhanden.

5.8 Zeichnen Sie die Strukturen der dimeren und tetrameren Polyanionen.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Die vollständige Zuordnung der freien Elektronenpaare und die SMILES sind in den entsprechenden Lösungsteilen angegeben.

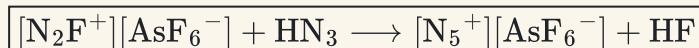
1. **5.1:** Pentazenium, N_5^+ , besitzt die drei günstigen mesomeren Grenzstrukturen



Seine Geometrie ist eine offene, planare, V-förmige Kette.

2. **5.2:** Cyclopentazolat, N_5^- , besitzt fünf äquivalente mesomere Grenzstrukturen, die jeweils zwei Doppelbindungen und ein negativ geladenes Stickstoffatom enthalten. Es bildet einen planaren fünfeckigen Ring.

3. **5.3:**



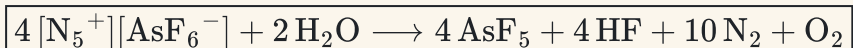
in flüssigem HF bei -78°C .

4. **5.4:**

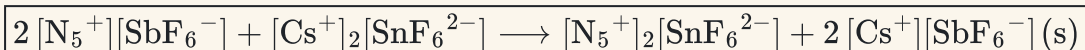
$$\frac{N_{\text{cis}}}{N_{\text{trans}}} = 14.3$$

5. **5.5:** Fluordiazonium ist linear, $\text{F}-\text{N}^+\equiv\text{N}$, wobei beide Stickstoffatome sp -hybridisiert sind. Beide Difluordiazon-Isomere besitzen planare $\text{F}-\text{N}=\text{N}-\text{F}$ -Gerüste und sp^2 -hybridisierte Stickstoffatome; ihre Fluoratome liegen bei *trans* auf gegenüberliegenden Seiten und bei *cis* auf derselben Seite.

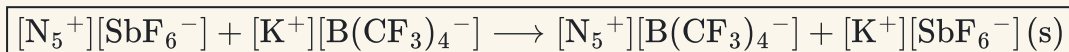
6. 5.6:



7. 5.7:



Lösungsmittel: wasserfreies HF, bei -78°C .



Lösungsmittel: flüssiges SO_2 , bei -64°C .

8. 5.8: Das Dimer ist $\text{Sn}_2\text{F}_{10}^{2-}$ und besteht aus zwei kantenverknüpften Koordinationsoktaedern mit zwei Fluoridbrücken. Das Tetramer ist cyclisches $\text{Sn}_4\text{F}_{20}^{4-}$ und besteht aus vier eckenverknüpften Koordinationsoktaedern mit vier Fluoridbrücken. Jedes Zinnatom besitzt vier terminale und zwei verbrückende Fluoratome.

Lösung

SMILES geben die Konnektivität und, soweit angegeben, die Stereochemie von Doppelbindungen an. Freie Elektronenpaare und räumliche Geometrie werden gesondert beschrieben. Für ionische Salze sind die SMILES der einzelnen Ionen angegeben; werden diese im erforderlichen stöchiometrischen Verhältnis mit $\cdot$ verbunden, ergibt sich ein SMILES für eine Formeleinheit.

5.1 — Pentazenium: mesomere Grenzstrukturen und Geometrie

Das Pentazenium-Kation, N_5^+ , enthält

$$5(5) - 1 = 24$$

Valenzelektronen.

Für eine offene Kette, in der jedes Stickstoffatom ein Oktett besitzt, sei B die Summe ihrer vier Bindungsordnungen. Das Abzählen der für fünf Oktette benötigten Elektronen ergibt

$$40 - 2B = 24, \quad B = 8.$$

Für ein Stickstoffatom, das die Oktettregel erfüllt und dessen gesamte Bindungsordnung s beträgt, gilt

$$\text{Anzahl der freien Elektronenpaare} = 4 - s, \quad \text{Formalladung} = s - 3.$$

Nummerieren Sie die Stickstoffatome entlang der Kette mit 1–5. Die drei günstigen Grenzstrukturen sind:

Grenzstruktur	Bindungsordnungen: 1–2, 2–3, 3–4, 4–5	Formalladungen: Atome 1–5	Anzahl freier Elektronenpaare: Atome 1–5	SMILES
A	3, 1, 1, 3	0, +1, –1, +1, 0	1, 0, 2, 0, 1	$\text{N}\#[\text{N}^+][\text{N}^-][\text{N}^+]\#\text{N}$
B	2, 2, 1, 3	–1, +1, 0, +1, 0	2, 0, 1, 0, 1	$[\text{N}^-]=[\text{N}^+]=\text{N}[\text{N}^+]\#\text{N}$
C	3, 1, 2, 2	0, +1, 0, +1, –1	1, 0, 1, 0, 2	$\text{N}\#[\text{N}^+]\text{N}=[\text{N}^+]=[\text{N}^-]$

Jede Grenzstruktur besitzt acht bindende Elektronenpaare, vier freie Elektronenpaare und die Gesamtladung $+1$. Diese Grenzstrukturen vermeiden die stärkere Ladungstrennung oder ein zweifach negativ geladenes Stickstoffatom, die in anderen, die Oktettregel erfüllenden Kettenstrukturen auftreten.

Zur Darstellung des Moleküls platzieren Sie Atom 3 am Scheitelpunkt eines **V**, wobei die Abfolgen 3–2–1 und 3–4–5 dessen zwei annähernd geradlinige Schenkel bilden. Alle fünf Stickstoffatome liegen in einer Ebene.

In der symmetrischen Lewis-Grenzstruktur A besitzt das zentrale Stickstoffatom zwei Bindungen und zwei freie Elektronenpaare, woraus sich eine gewinkelte Anordnung ergibt. Die Atome 2 und 4 besitzen jeweils zwei Bindungsbereiche und keine freien Elektronenpaare, woraus sich annähernd lineare Anordnungen ergeben.

5.2 – Cyclopentazolat: fünf mesomere Grenzstrukturen und Geometrie

Das Cyclopentazolat-Anion, N_5^- , besitzt

$$5(5) + 1 = 26$$

Valenzelektronen.

Sein fünfgliedriger Ring enthält in jeder günstigen Lewis-Grenzstruktur zwei Doppelbindungen und drei Einfachbindungen. Das Stickstoffatom, das mit beiden Nachbarn über Einfachbindungen verbunden ist, trägt die Ladung -1 und besitzt **zwei freie Elektronenpaare**. Jedes der übrigen vier Stickstoffatome besitzt **ein freies Elektronenpaar** und die Formalladung null.

Nummerieren Sie die Ringatome fortlaufend mit 1–5, wobei eine Bindung zwischen 5 und 1 den Ring schließt:

Negativ geladenes Atom	Kanten mit Doppelbindungen	SMILES der mesomeren Grenzstruktur
1	2=3 und 4=5	<chem>[N-]1N=NN=N1</chem>
2	3=4 und 5=1	<chem>N1[N-]N=NN=1</chem>
3	4=5 und 1=2	<chem>N1=N[N-]N=N1</chem>
4	5=1 und 2=3	<chem>N1N=N[N-]N=1</chem>
5	1=2 und 3=4	<chem>N1=NN=N[N-]1</chem>

Dies sind mesomere Grenzstrukturen desselben Ions. Die negative Ladung ist über den Ring delokalisiert.

Die beiden Doppelbindungen liefern vier π -Elektronen; ein freies Elektronenpaar am formal negativ geladenen Stickstoffatom liefert zwei weitere. Somit besitzt der Ring

$$6 \pi \text{ Elektronen,}$$

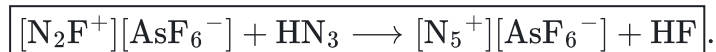
womit er das $4n + 2$ -Aromatizitätskriterium mit $n = 1$ erfüllt.

Zeichnen Sie ein **planares regelmäßiges Fünfeck** mit einem Stickstoffatom an jeder Ecke und äquivalenten Bindungen mit einem Charakter zwischen Einfach- und Doppelbindung. Die idealen Innenwinkel betragen 108° . Jedes Stickstoffatom besitzt ein freies Elektronenpaar in der Ringebe; das zusätzliche Elektronenpaar ist am delokalisierten π -System beteiligt.

5.3 – Bildung von Pentazeniumhexafluoroarsenat

Die beiden Stickstoffatome des Fluordiazoniums und die drei Stickstoffatome der Stickstoffwasserstoffsäure liefern das Kation aus fünf Stickstoffatomen. Der Wasserstoff der Säure verbindet sich mit dem Fluor des Fluordiazoniums zu Fluorwasserstoff. Hexafluoroarsenat ist auf beiden Seiten das Gegenion.

Daher gilt



Alle Koeffizienten sind 1. Die Reaktion wird in flüssigem HF bei -78°C durchgeführt.

Die zusätzlichen Spezies sind:

Spezies	Name	SMILES
N_2F^+	Fluordiazonium-Ion	<chem>N#[N+]F</chem>
HN_3	Stickstoffwasserstoffsäure oder Wasserstoffazid	<chem>[H]N=[N+]=[N-]</chem>
HF	Fluorwasserstoff	<chem>[H]F</chem>
AsF_6^-	Hexafluoroarsenat(V)-Ion	<chem>F[As-](F)(F)(F)(F)F</chem>

Das als Edukt eingesetzte Salz ist Fluordiazoniumhexafluoroarsenat(V), und das Produkt ist Pentazeniumhexafluoroarsenat(V). Im Hexafluoroarsenat-Ion ist das Arsen oktaedrisch koordiniert.

5.4 – cis/trans-Verhältnis im Gleichgewicht

Als Hinreaktion wird die Umwandlung des *trans*-Isomers in das *cis*-Isomer betrachtet.

Die Standardreaktionsenthalpie beträgt

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_f H_{\text{cis}}^\circ - \Delta_f H_{\text{trans}}^\circ \\ &= 62.03 - 67.31 \\ &= -5.28 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Die Standardreaktionsentropie beträgt

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= 266.50 - 262.10 \\ &= +4.40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Bei $T = 298.15 \text{ K}$ gilt

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= -5280 - (298.15)(4.40) \\ &= -6591.86 \text{ J mol}^{-1} \\ &\approx -6.59 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Mit $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ergibt sich

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = \frac{6591.86}{(8.314)(298.15)} \approx 2.659.$$

Somit gilt

$$K = e^{2.659} \approx 14.3.$$

Für die gasförmigen Isomere gilt unter der Näherung idealer Gase

$$K = \frac{p_{\text{cis}}}{p_{\text{trans}}} = \frac{n_{\text{cis}}}{n_{\text{trans}}} = \frac{N_{\text{cis}}}{N_{\text{trans}}},$$

also

$$\frac{N_{\text{cis}}}{N_{\text{trans}}} = 14.3.$$

Sowohl die niedrigere Enthalpie als auch die höhere Entropie begünstigen das *cis*-Isomer. Die Aktivierungsbarriere beeinflusst die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung, nicht dieses Gleichgewichtsverhältnis; der Katalysator ermöglicht es, das Gleichgewicht schneller zu erreichen.

5.5 — Fluordiazonium und die Difluordiazen-Isomere

Für Fluordiazonium, N_2F^+ , beträgt die Anzahl der Valenzelektronen

$$2(5) + 7 - 1 = 16.$$

Seine Lewis-Struktur ist



mit dem SMILES F[N+]#N.

Die vollständige Übersicht über freie Elektronenpaare und Ladungen lautet:

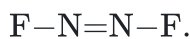
Atom	Bindungen	Freie Elektronenpaare	Formalladung
Fluor	Eine Einfachbindung	3	0
An Fluor gebundener Stickstoff	Eine Einfach- und eine Dreifachbindung	0	+1
Terminaler Stickstoff	Eine Dreifachbindung	1	0

Beide Stickstoffatome besitzen zwei Elektronenbereiche und werden zutreffend als ***sp*-hybridisiert** beschrieben. Die drei Atome liegen auf einer Geraden mit einem idealen Bindungswinkel von 180° .

Für Difluordiazen, N_2F_2 , beträgt die Elektronenzahl

$$2(5) + 2(7) = 24.$$

Beide Stereoisomere besitzen die Lewis-Konnektivität



Jedes Stickstoffatom besitzt **ein freies Elektronenpaar**, und jedes Fluoratom besitzt **drei freie Elektronenpaare**. Alle Formalladungen sind null.

Isomer	Name und stereochemischer SMILES	Beschreibung der Geometrie
<i>trans</i>	(<i>E</i>)-Difluordiazen, <chem>F/N=N/F</chem>	Die Fluoratome liegen auf gegenüberliegenden Seiten der Doppelbindung.
<i>cis</i>	(<i>Z</i>)-Difluordiazen, <chem>F/N=N\F</chem>	Die Fluoratome liegen auf derselben Seite der Doppelbindung.

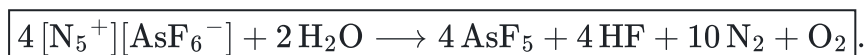
An jedem Stickstoffatom liegen drei Elektronenbereiche vor: die Stickstoff–Stickstoff-Doppelbindung, die Stickstoff–Fluor-Einfachbindung und ein freies Elektronenpaar. Somit sind in beiden Isomeren **beide Stickstoffatome *sp*²-hybridisiert**. Ihre nicht hybridisierten *p*-Orbitale bilden die π -Bindung. Zeichnen Sie alle vier Atome in einer Ebene mit gewinkelten Anordnungen an den Stickstoffatomen.

5.6 — Reaktion mit Wasser

Gehen Sie von vier Formeleinheiten Pentazeniumhexafluoroarsenat(V) aus.

- Vier Arsenatome erfordern vier Moleküle Arsenpentafluorid.
- Von den 24 Fluoratomen gehen 20 in Arsenpentafluorid ein, sodass vier für Fluorwasserstoff verbleiben.
- Vier Wasserstoffatome erfordern zwei Wassermoleküle.
- Zwanzig Stickstoffatome ergeben zehn Stickstoffmoleküle.
- Die beiden Sauerstoffatome ergeben ein Sauerstoffmolekül.

Daher gilt



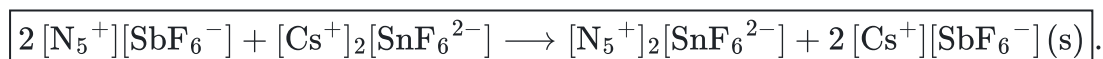
Die zusätzlichen molekularen Spezies sind:

Spezies	Name	SMILES
H ₂ O	Wasser	O
AsF ₅	Arsenpentafluorid	F[As](F)(F)(F)F
N ₂	Distickstoff	N#N
O ₂	Disauerstoff	O=O

Arsenpentafluorid besitzt eine trigonal-bipyramidale Molekülgeometrie. Der SMILES für Disauerstoff gibt dessen Konnektivität wieder; er legt seinen Triplett-Grundzustand nicht fest.

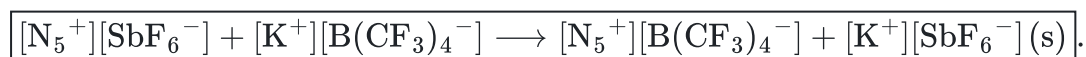
5.7 — Metathesereaktionen und Lösungsmittel

Das Hexafluorostannat(IV)-Ion trägt die Ladung 2− und benötigt daher **zwei Pentazenium-Kationen**. Folglich gilt



Verwenden Sie **wasserfreien Fluorwasserstoff bei −78 °C**. Die Fällung des schwer löslichen Caesiumhexafluoroantimonats(V) begünstigt die Bildung von Bis(pentazenium)hexafluorostannat(IV).

Das Tetrakis(trifluormethyl)borat-Ion ist einfach geladen, sodass die zweite Reaktion eine 1:1-Stöchiometrie besitzt:



Verwenden Sie **flüssiges Schwefeldioxid bei −64 °C**. Die Fällung des schwer löslichen Kaliumhexafluoroantimonats(V) begünstigt die Bildung von Pentazeniumtetrakis(trifluormethyl)borat.

Die zusätzlichen Ionen und das Lösungsmittel sind:

Spezies	Name	SMILES
SbF ₆ [−]	Hexafluoroantimonat(V)-Ion	F[Sb-](F)(F)(F)(F)F
SnF ₆ ^{2−}	Hexafluorostannat(IV)-Ion	F[Sn-2](F)(F)(F)(F)F
B(CF ₃) ₄ [−]	Tetrakis(trifluormethyl)borat-Ion	[B-](C(F)(F)F)(C(F)(F)F)(C(F)(F)F)C(F)(F)F
Cs ⁺	Caesium-Ion	[Cs+]
K ⁺	Kalium-Ion	[K+]

Spezies	Name	SMILES
SO ₂	Schwefeldioxid	O=S=O

Die beiden Hexafluorometallat-Ionen sind oktaedrisch. Das Boratom ist tetraedrisch von vier Kohlenstoffatomen koordiniert. Schwefeldioxid ist gewinkelt.

5.8 – Dimere und tetramere Fluorostannat-Anionen

Für ein Oligomer mit n Zinnatomen lautet die Zusammensetzung $\text{Sn}_n\text{F}_{5n}^{n-}$. Es sei t die Anzahl der terminalen Fluoratome und b die Anzahl der Fluoratome, die zwei Zinnzentren verbrücken.

Das Abzählen der Fluoratome ergibt

$$t + b = 5n.$$

Da jedes Zinnatom die Koordinationszahl 6 besitzt, ergibt das Abzählen der Zinn-Fluor-Kontakte

$$t + 2b = 6n.$$

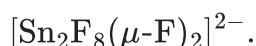
Durch Subtraktion folgt

$$\boxed{b = n, \quad t = 4n}.$$

Somit benötigt das Dimer zwei Brücken und acht terminale Fluoratome; das Tetramer benötigt vier Brücken und sechzehn terminale Fluoratome.

Dimer: $\text{Sn}_2\text{F}_{10}^{2-}$.

Das dimere Pentafluorostannat(IV)-Anion besitzt die Konnektivität



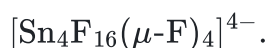
SMILES: F[Sn-2]1(F)(F)(F)[F+][Sn-2](F)(F)(F)(F)[F+]1

Zeichnen Sie zwei Zinnzentren, die über **zwei gemeinsame Fluoratome** verbunden sind und so einen alternierenden viergliedrigen Ring bilden. Fügen Sie an jedem Zinnatom vier zusätzliche terminale Fluoratome an. Jedes Zinnatom hat somit sechs Fluornachbarn in einer verzerrt oktaedrischen Anordnung.

Die beiden gemeinsamen Fluoratome bilden eine gemeinsame **Kante der Koordinationsoktaeder**; dies bedeutet keine Fluor-Fluor-Bindung. Die beiden verbrückenden Positionen an jedem Zinnatom stehen cis zueinander.

Tetramer: $\text{Sn}_4\text{F}_{20}^{4-}$.

Das tetramere Pentafluorostannat(IV)-Anion besitzt die Konnektivität



SMILES: F[Sn-2]1(F)(F)(F)[F+][Sn-2](F)(F)(F)(F)[F+][Sn-2](F)(F)(F)(F)[F+][Sn-2](F)(F)(F)(F)[F+]1

Zeichnen Sie vier cyclisch angeordnete Zinnzentren mit **einem verbrückenden Fluoratom zwischen jedem benachbarten Paar**. Dadurch entsteht ein alternierender achtegliedriger Ring mit vier Zinn- und vier Fluoratomen. Fügen Sie an jedem Zinnatom vier terminale Fluoratome an.

Die Struktur enthält somit vier **eckenverknüpfte Koordinationsoktaeder** in einem geschlossenen Ring. Jedes Zinnatom besitzt zwei cis-ständige verbrückende Fluoratome und vier terminale Fluoratome. Eine quadratische Anordnung eignet sich als Konnektivitätsskizze; der SMILES legt weder

die Faltung des Rings noch die genauen Bindungswinkel fest.

In diesen beiden SMILES wird jeder Zinn-Fluor-Kontakt als gewöhnliche Einfachbindung dargestellt. Dadurch werden jedem sechsfach gebundenen Zinnatom die Formalladung -2 und jedem zweifach gebundenen verbrückenden Fluoratom die Formalladung $+1$ zugewiesen, was die korrekten Gesamtladungen ergibt:

$$2(-2) + 2(+1) = -2, \quad 4(-2) + 4(+1) = -4.$$

Diese Formalladungen sind von den Oxidationszahlen zu unterscheiden: Zinn hat die Oxidationszahl $+IV$, Fluor die Oxidationszahl $-I$.

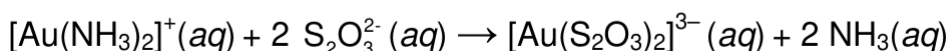
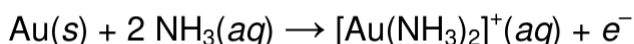
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen. Wo diese Lösung von der offiziellen Lösung abweicht, enthält die offizielle Lösung einen Fehler oder Druckfehler.

Aufgabe 6: Thiosulfatlaugung von Gold

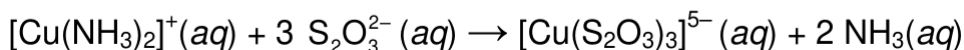
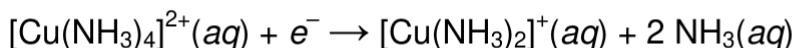
Die Gewinnung von Gold mithilfe von Natriumcyanid, einer sehr giftigen Chemikalie, verursacht Umweltprobleme und führt in der Öffentlichkeit zu erheblichen Bedenken hinsichtlich der Anwendung dieses sogenannten „Cyanidverfahrens“. Als Alternative wurde die Thiosulfatlaugung von Gold in Betracht gezogen. Bei diesem Verfahren ist das Hauptreagenz Ammoniumthiosulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, das vergleichsweise ungiftig ist. Obwohl dieses Verfahren umweltverträglich erscheint, ist die zugrunde liegende Chemie sehr komplex und muss gründlich untersucht werden. Die zur Goldlaugung verwendete Lösung enthält $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 und gelösten O_2 . Der pH-Wert der Lösung muss größer als 8.5 sein, damit freies Ammoniak vorliegen kann.

Dem vorgeschlagenen Mechanismus zufolge bildet sich während des Laugungsvorgangs auf der Oberfläche der Goldpartikel ein lokales galvanisches Mikroelement, das wie folgt funktioniert:

Anode:



Cathode:



6.1 Geben Sie die Gesamtreaktion dieses galvanischen Elements an.

6.2 In Gegenwart von Ammoniak wird $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ durch O_2 wieder zu $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ oxidiert. Stellen Sie eine ausgeglichene Gleichung für diese Redoxreaktion in basischer Lösung auf.

6.3 Bei diesem Laugungsverfahren wirkt das Komplexion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ als Katalysator und beschleunigt die Auflösung von Gold. Geben Sie die Nettogesamtreaktion der Redoxreaktion zur Auflösung des metallischen Goldes an, die durch das Komplexion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ katalysiert wird.

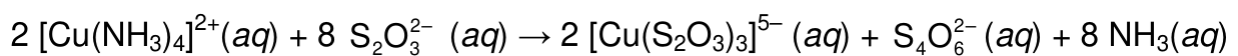
6.4 Zeichnen Sie die Koordinationsgeometrien des Metalls in den Komplexionen $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ und $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ und kennzeichnen Sie die koordinierenden Atome.

Die Bildungskonstanten K_f der Komplexe $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ und $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ betragen $1.00 \cdot 10^{26}$ bzw. $1.00 \cdot 10^{28}$. Betrachten Sie eine Laugungslösung, in der die Gleichgewichtskonzentrationen der Spezies wie folgt sind:

$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.100$; $[\text{NH}_3] = 0.100$ und die Gesamtkonzentration der Gold(I)-Spezies = $5.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

6.5 Berechnen Sie den prozentualen Anteil der Gold(I)-Ionen, der in Form des Thiosulfatkomplexes vorliegt.

Wenn die Konzentration von O_2 nicht hoch genug ist und $\text{pH} > 10$ gilt, reduziert $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ den Komplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ zu $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$, wobei das Tetrathionat $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ entsteht:



In basischer Lösung disproportioniert Tetrathionat zu Trithionat, $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, und Thiosulfat.

6.6 Stellen Sie eine ausgeglichene Gleichung für diese Disproportionierungsreaktion auf.

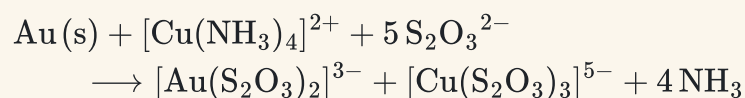
6.7 Wenn die Konzentration von O_2 zu hoch ist, wird $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ durch Sauerstoff unter Bildung von Trithionat- und Sulfationen oxidiert. Stellen Sie eine ausgeglichene Gleichung für diese Reaktion auf.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

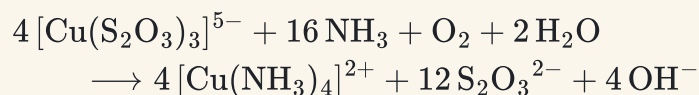
Antworten

Die Namen und SMILES der hier verwendeten Spezies sind am Ende der Lösung zusammengestellt.

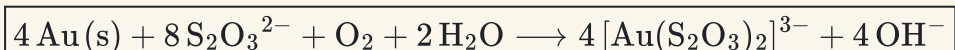
• 6.1



• 6.2



• 6.3



- **6.4** Beide Gold(I)-Komplexe sind **linear**, mit der Koordinationszahl 2 und einem Donor–Gold–Donor-Winkel von 180° . In $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ sind die Donoratome **Stickstoffatome**; in $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ sind es die **terminalen Schwefelatome** der Thiosulfatliganden.

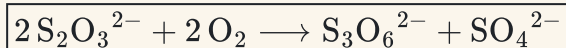
• 6.5

99.0%

- 6.6



- 6.7



Lösung

Alle gelösten Ionen und das Ammoniak in den folgenden Gleichungen liegen in wässriger Lösung vor; beim Sauerstoff handelt es sich um gelösten Sauerstoff.

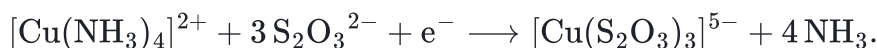
6.1 — Gesamtreaktion des galvanischen Elements

Bei der Addition der beiden angegebenen Anodenschritte kürzen sich das Diammingold(I)-Zwischenprodukt und Ammoniak heraus:

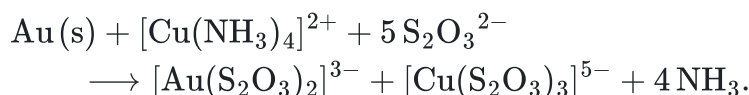


Gold wird von der Oxidationsstufe 0 zu +1 oxidiert.

Bei der Addition der beiden Kathodenschritte kürzt sich das Diamminkupfer(I)-Zwischenprodukt heraus:



Kupfer wird von +2 zu +1 reduziert. Bei der Addition dieser Nettohalbreaktionen kürzt sich ein Elektron heraus:



Die Gesamtladung beträgt auf jeder Seite -8 .

6.2 — Regeneration des Kupfer(II)-Komplexes

In $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ tragen die drei Thiosulfatliganden die Ladung -6 bei, sodass Kupfer die Oxidationsstufe +1 hat. In $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ist Ammoniak neutral, sodass Kupfer die Oxidationsstufe +2 hat.

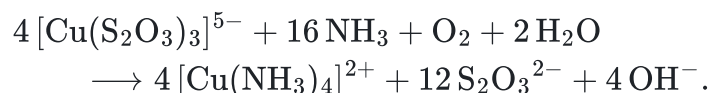
Die Oxidationshalbreaktion einschließlich des Ligandenaustauschs lautet daher



Die Halbreaktion der Sauerstoffreduktion in basischer Lösung lautet



Multiplikation der Kupferhalbreaktion mit vier und anschließende Addition ergeben



Beide Seiten haben die Gesamtladung -20 .

6.3 — Nettoreaktion der Goldauflösung

Multiplizieren Sie die Reaktion in 6.1 mit vier und addieren Sie die Regenerationsreaktion in 6.2. Dabei kürzen sich folgende Spezies heraus:

- Vier Tetraamminkupfer(II)-Ionen und vier Tris(thiosulfato)cuprat(I)-Ionen.
- Sechzehn Ammoniakmoleküle.
- Zwölf der zwanzig Thiosulfationen, die zunächst auf der Eduktseite stehen.

Das Ergebnis lautet



Somit geben vier Goldatome jeweils ein Elektron ab, und ein Sauerstoffmolekül nimmt die vier Elektronen auf. Der Kupferkomplex wird regeneriert, was seine katalytische Funktion erklärt.

6.4 — Koordinationsgeometrien

Beide Komplexe enthalten Gold(I), das eine $5d^{10}$ -Konfiguration besitzt und charakteristischerweise lineare Komplexe mit zwei Donoratomen bildet.

Bei **Diammingold(I)**, $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$, stellt jeder Ammoniakligand das freie Elektronenpaar seines Stickstoffatoms für die Bindung zur Verfügung.

- Zeichnen Sie Gold in die Mitte einer geradlinigen **N–Au–N**-Anordnung.
- Verbinden Sie jedes Stickstoffatom mit drei Wasserstoffatomen.
- Kennzeichnen Sie den N–Au–N-Winkel mit 180° und setzen Sie den Komplex in eckige Klammern mit der Gesamtladung $+1$.

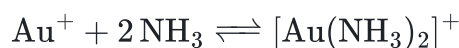
Bei **Bis(thiosulfato)aurat(I)**, $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, bindet jeder Thiosulfatligand über sein terminales Schwefelatom: das Schwefelatom, das nicht an Sauerstoff gebunden ist. Dieser Schwefeldonor wird vom weichen Gold(I)-Ion bevorzugt.

- Zeichnen Sie eine geradlinige **S–Au–S**-Anordnung mit einem Winkel von 180° .
- Jedes koordinierende Schwefelatom ist an ein zweites Schwefelatom gebunden, das drei Sauerstoffatome trägt.
- Setzen Sie den vollständigen Komplex in eckige Klammern mit der Gesamtladung $3-$.

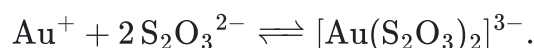
Die lineare Geometrie bezieht sich auf die beiden Donoratome und Gold; sie erfordert nicht, dass alle Atome der Liganden auf dieser Geraden liegen.

6.5 — Prozentualer Anteil in Form des Thiosulfatkomplexes

Die Bildungsgleichgewichte lauten



und



Für ihre Bildungskonstanten gilt

$$K_{f,N} = \frac{[[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Au}^+][\text{NH}_3]^2}, \quad K_{f,T} = \frac{[[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}]}{[\text{Au}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}.$$

Durch Division wird die Konzentration des freien Gold(I) eliminiert:

$$\frac{[[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}]}{[[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+]} = \frac{1.00 \times 10^{28}}{1.00 \times 10^{26}} \left(\frac{0.100}{0.100} \right)^2 = 100.$$

Um den Beitrag des nicht komplexierten Gold(I) zu überprüfen, wird die Stoffbilanz für Gold verwendet:

$$C_{\text{Au}} = [\text{Au}^+] + [[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+] + [[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}].$$

Mit den Zahlenwerten der Konzentrationen in mol dm^{-3} gilt:

$$C_{\text{Au}} = [\text{Au}^+] (1 + 10^{26}(0.100)^2 + 10^{28}(0.100)^2) = [\text{Au}^+] (1 + 10^{24} + 10^{26}).$$

Daher ist

$$[\text{Au}^+] = \frac{5.50 \times 10^{-5}}{1 + 10^{24} + 10^{26}} = 5.45 \times 10^{-31} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Der Beitrag der freien Ionen ist vernachlässigbar. Die Konzentrationen der Komplexe betragen

$$[[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+] = 5.45 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}] = 5.45 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Mit den ungerundeten Werten ergibt sich der gesuchte prozentuale Anteil zu

$$\frac{10^{26}}{1 + 10^{24} + 10^{26}} \times 100\% = 99.0099 \dots \% = \boxed{99.0\%}.$$

6.6 — Disproportionierung von Tetrathionat

Die Summen der Oxidationszahlen des Schwefels in Tetrathionat, Trithionat und Thiosulfat betragen jeweils

Ion	Summe für Schwefel	Mittelwert für Schwefel
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	+10	+2.5
$\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$	+10	+10/3
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+4	+2

Die Bildung von Trithionat erhöht die mittlere Oxidationsstufe des Schwefels, während die Bildung von Thiosulfat sie verringert; dies entspricht einer Disproportionierung.

Es seien a Tetrathionationen, aus denen b Trithionationen und c Thiosulfationen entstehen. Die Erhaltung der Schwefelatome und die Elektronenbilanz erfordern

$$4a = 3b + 2c, \quad 10a = 10b + 4c.$$

Daraus ergibt sich das kleinste ganzzahlige Verhältnis

$$a : b : c = 4 : 2 : 5.$$

Der Ausgleich von Sauerstoff, Wasserstoff und Ladung mithilfe von Hydroxid und Wasser ergibt



Auf jeder Seite stehen 16 Schwefelatome, 30 Sauerstoffatome und 6 Wasserstoffatome; beide Seiten haben die Ladung -14 .

6.7 — Oxidation von Thiosulfat durch überschüssigen Sauerstoff

Der Ausgleich von Schwefel und Ladung ergibt zwei Thiosulfationen für ein Trithionat und ein Sulfation.

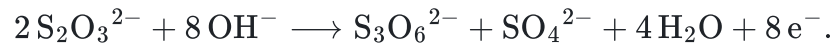
Die Summe der Oxidationszahlen des Schwefels steigt von

$$2(+4) = +8$$

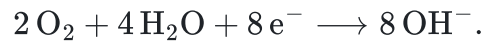
auf

$$(+10) + (+6) = +16.$$

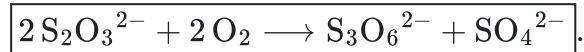
Somit werden acht Elektronen abgegeben. Die entsprechende Oxidationshalbreaktion in basischer Lösung lautet



Zwei Sauerstoffmoleküle nehmen diese Elektronen auf:



Addition und Herauskürzen von Elektronen, Hydroxid und Wasser ergeben



Beide Seiten enthalten vier Schwefelatome und zehn Sauerstoffatome und haben die Ladung -4 .

Namen der Spezies und SMILES

Die nachstehenden Koordinationskomplexe verwenden SMILES mit koordinativen Bindungen: Die Pfeile zeigen von den Donoratomen zum Metall. Diese kodieren die Bindungsverknüpfungen, doch die linearen Koordinationsgeometrien des Goldes müssen wie in 6.4 gesondert angegeben werden. Die Sauerstoffanionen des Schwefels werden durch jeweils eine lokalisierte Bindungs- und Ladungsdarstellung wiedergegeben.

Spezies und Name	SMILES
Au, Goldatom	[Au]
Au^+ , Gold(I)-Ion	[Au+]
NH_3 , Ammoniak	N
O_2 , Disauerstoff	O=O
H_2O , Wasser	O
OH^- , Hydroxidion	[OH-]
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Thiosulfation	[O-] S (=O) (=O) [S-]
$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$, Diammingold(I)-Ion	[NH3] -> [Au+] <- [NH3]
$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, Bis(thiosulfato)aurat(I)-Ion	[Au+] (<- [S-] S (=O) (=O) [O-]) <- [S-] S (=O) (=O) [O-]
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, Tetraamminkupfer(II)-Ion	[Cu+2] (<- [NH3]) (<- [NH3]) (<- [NH3]) <- [NH3]
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, Diamminkupfer(I)-Ion	[NH3] -> [Cu+] <- [NH3]
$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$, Tris(thiosulfato)cuprat(I)-Ion	[Cu+] (<- [S-] S (=O) (=O) [O-]) (<- [S-] S (=O) (=O) [O-]) <- [S-] S (=O) (=O) [O-]
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, Tetrathionation	[O-] S (=O) (=O) SSS (=O) (=O) [O-]
$\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, Trithionation	[O-] S (=O) (=O) SS (=O) (=O) [O-]
SO_4^{2-} , Sulfation	[O-] S (=O) (=O) [O-]

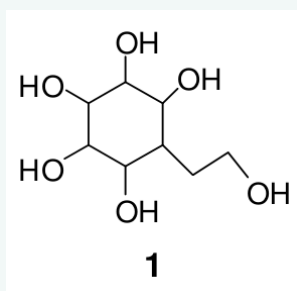
Der SMILES-Code des Goldatoms stellt nicht das ausgedehnte metallische Gitter von festem Gold dar.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 7: Synthese eines Carbazuckers

Kohlenhydrate sind wesentliche Bestandteile lebender Zellen und eine Energiequelle für Tiere. Sie umfassen sowohl einfache Zucker mit kleinen Molekülen als auch makromolekulare Stoffe. Wird der Ringsauerstoff (endocyclischer Sauerstoff) in Zuckern durch eine Methylengruppe ersetzt, so werden die entstehenden Verbindungen als *Pseudozucker* oder *Carbazucker* bezeichnet. Da Carbazucker gegenüber der Hydrolyse durch Säuren und Enzyme beständig sind, haben mehrere Carbazucker Anwendung als Glycosidase-Inhibitoren gefunden.

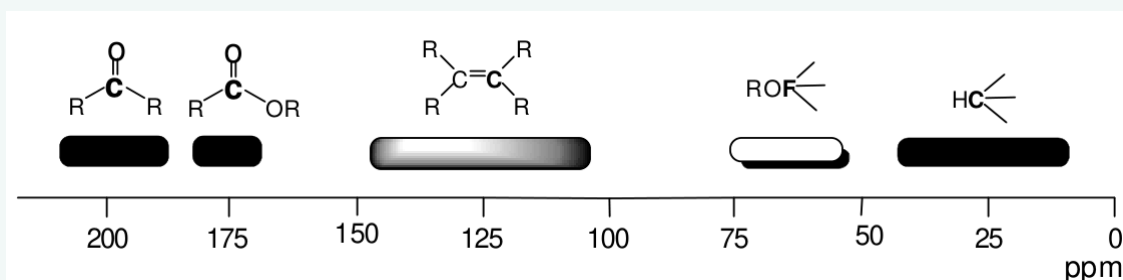
Im Folgenden werden die Totalsynthesen zweier isomerer Carbazucker mit dem Grundgerüst **1** beschrieben.



Die Totalsynthese von **1** beginnt mit einer Reduktion von Benzol durch Natrium in flüssigem Ammoniak zu **A**. Das C-13-NMR-Spektrum von **A** besteht aus zwei Signalen bei 124.0 und 26.0 ppm.

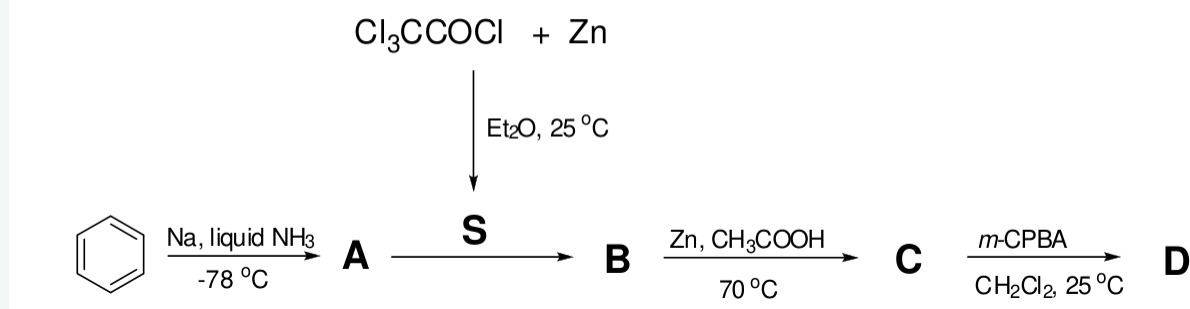
Trichloracetylchlorid bildet in Gegenwart von Zn eine reaktive Spezies **S** (siehe Schema 7.1). Ein Äquivalent **S** geht mit **A** eine [2+2]-Cycloaddition ein, wobei ein racemisches Produkt **B** entsteht. Die Reaktion von **B** mit Zn in Essigsäure ergibt **C**. Die Verbindung **C** enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Das C-13-NMR-Spektrum von **C** zeigt drei Signale von sp^2 -Kohlenstoffatomen bei 210.0, 126.5 und 125.3 ppm.

Die Reaktion von **C** mit einem Äquivalent *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA) in Methylenchlorid ergibt **D** als Hauptprodukt. Das C-13-NMR-Spektrum von **D** zeigt ebenfalls drei Signale im sp^2 -Bereich bei 177.0, 125.8, 124.0 ppm.



Bereiche der chemischen Verschiebung typischer funktioneller Gruppen im ^{13}C -NMR-Spektrum

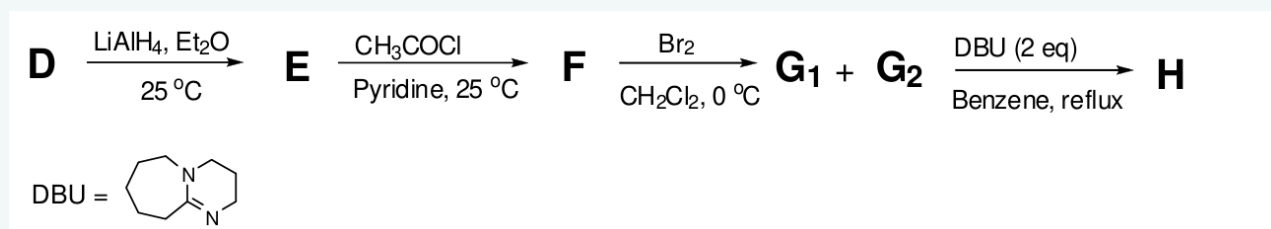
Scheme 7.1:



Schema 7.1:

7.1 Zeichnen Sie die Strukturen von **A**, **B**, **C**, **D** und der Zwischenstufe **S**.

Die Reduktion von **D** mit LiAlH_4 liefert **E**, das mit einem Überschuss an Acetylchlorid in Pyridin zu **F** reagiert (Schema 7.2).



Schema 7.2:

7.2 Zeichnen Sie die Strukturen (verwenden Sie ein Enantiomer) von **E** und **F** in Keilstrichschreibweise. Bestimmen Sie die Konfigurationen (*R* oder *S*) an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen in **E**.

Die Verbindung **F** (verwenden Sie das gezeichnete Enantiomer) reagiert mit Brom zu den Stereoisomeren **G**₁ und **G**₂.

7.3 Zeichnen Sie die Strukturen von **G**₁ und **G**₂ in Keilstrichschreibweise.

Ein Gemisch aus **G**₁ und **G**₂ reagiert mit zwei Äquivalenten 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), einer starken Aminbase, zu **H**.

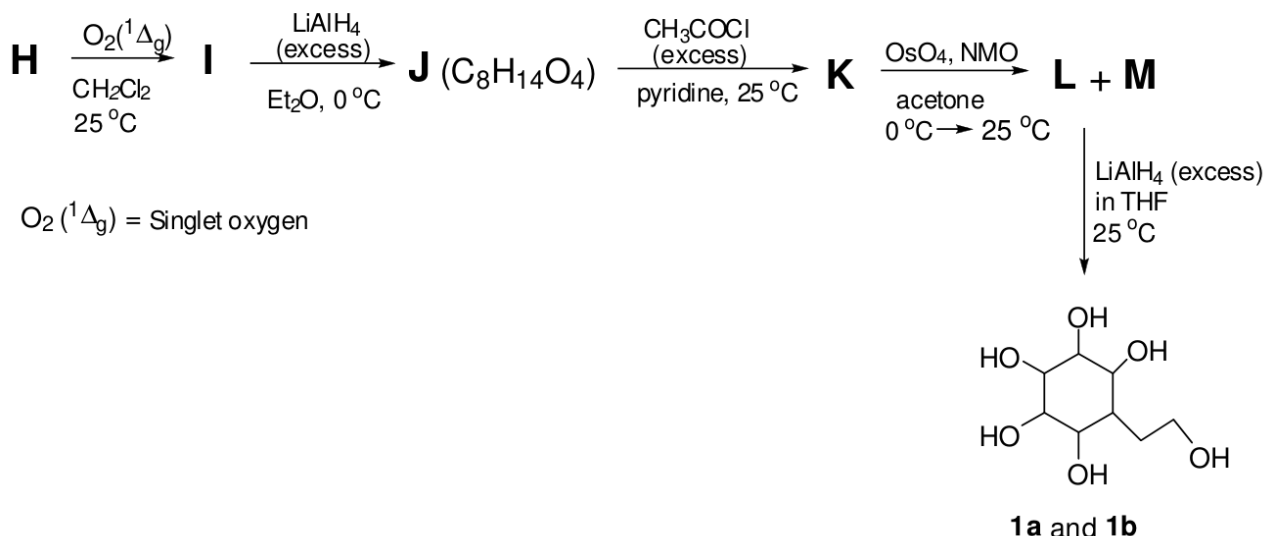
7.4 Zeichnen Sie die Struktur von **H** in Keilstrichschreibweise.

Die Reaktion von **H** mit Singulett-Sauerstoff (in situ erzeugt) liefert **I**. Obwohl theoretisch zwei Isomere möglich sind, entsteht **I** aufgrund sterischer Hinderung und elektronischer Abstoßung als einziges Isomer.

Die Reaktion von **I** mit einem Überschuss an LiAlH_4 führt zur Bildung von **J** (siehe Schema 7.3). Das C-13-NMR-Spektrum von **J** zeigt 8 Signale, davon zwei im sp^2 -Bereich.

Die Reaktion von **J** mit überschüssigem Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin liefert **K**. Die anschließende Reaktion von **K** mit OsO_4 in Gegenwart von 4-Methylmorpholin-4-oxid (NMO) ergibt die Stereoisomere **L** und **M**. Bei der Reduktion mit überschüssigem LiAlH_4 liefern **L** und **M** die Stereoisomere **1a** bzw. **1b**.

Scheme 7.3:



Schema 7.3:

7.5 Zeichnen Sie die Strukturen von **I**, **J**, **K**, **L**, **M**, **1a** und **1b** in Keilstrichschreibweise.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Zeichenkonvention. Verwenden Sie ein ebenes, im Uhrzeigersinn nummeriertes Sechseck: C_1 unten rechts, C_2 unten, C_3 unten links, C_4 oben links, C_5 oben und C_6 oben rechts. Diese festen Bezeichnungen dienen dazu, die Atome während der gesamten Synthese zu verfolgen; sie sind unabhängig von den Lokanten der systematischen Namen.

Ein **+** bezeichnet einen ausgefüllten Keil zum Betrachter hin; ein **–** bezeichnet einen gestrichelten Keil vom Betrachter weg. Schreiben Sie **OAc** für $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$. Ab **E** ist die Bindung von C_1 zur Hydroxyethyl- oder Acetoxyethyl-Seitenkette stets **+**.

Die SMILES für **B–D** zeigen jeweils ein Mitglied jedes racemischen Paares. Alle nachfolgenden Strukturen beziehen sich auf dieses gewählte Enantiomer. Die Bezeichnungen **G₁/G₂** sowie **L/M** zusammen mit **1a/1b** dürfen jeweils durchgängig vertauscht werden.

• 7.1

A – Cyclohexa-1,4-dien: C1=CCC=CC1

S – Dichlorketen: O=C=C(Cl)C1

B – racemisches cis-8,8-Dichlorbicyclo[4.2.0]oct-3-en-7-on:

O=C1C(Cl)(Cl)[C@H]2[C@@H]1CC=CC2

C – racemisches cis-Bicyclo[4.2.0]oct-3-en-7-on:

O=C1C[C@H]2[C@@H]1CC=CC2

D — racemisches cis-7-Oxabicyclo[4.3.0]non-3-en-8-on:
O=C1C[C@H]2[C@@H](O1)CC=CC2

In **B** und **C** ist ein Cyclobutanonring cis an den Cyclohexenring anelliert. In **D** ist zwischen dem Carbonylkohlenstoffatom und dem benachbarten Brückenkopf ein Sauerstoffatom eingefügt, wodurch ein cis-anelliertes fünfgliedriges Lacton entsteht.

• 7.2

E — (1S,6S)-6-(2-Hydroxyethyl)cyclohex-3-en-1-ol:
OCC[C@H]1[C@@H](O)CC=CC1
F — 2-[(1S,6S)-6-Acetoxycyclohex-3-en-1-yl]ethylacetat:
CC(=O)OCC[C@H]1[C@@H](OC(C)=O)CC=CC1

Beide besitzen $C_4 = C_5$. In **E** sind die Hydroxyethylgruppe an C_1 und C_2 -OH +, also cis zueinander. Beide asymmetrischen Kohlenstoffatome sind *S*. Ersetzen Sie für **F** beide Alkoholwasserstoffatome durch Acetylgruppen, ohne eine der beiden Konfigurationen zu ändern.

• 7.3

Beide Produkte sind Stereoisomere von **2-(2-Acetoxy-4,5-dibromcyclohexyl)ethylacetat**.

G₁:
CC(=O)OCC[C@H]1[C@@H](OC(C)=O)C[C@@H](Br)[C@H](Br)C1

Zeichnen Sie C_4 -Br + und C_5 -Br –.

G₂:
CC(=O)OCC[C@H]1[C@@H](OC(C)=O)C[C@H](Br)[C@@H](Br)C1

Zeichnen Sie C_4 -Br – und C_5 -Br +.

Die ursprüngliche Seitenkette an C_1 und C_2 -OAc bleiben in beiden Produkten +.

• 7.4

H — 2-(6-Acetoxycyclohexa-2,4-dien-1-yl)ethylacetat:
CC(=O)OCC[C@H]1[C@@H](OC(C)=O)C=CC=C1

Zeichnen Sie das konjugierte Dien $C_3 = C_4 - C_5 = C_6$ unter Beibehaltung der +-Bindungen zur Seitenkette an C_1 und zu C_2 -OAc.

• 7.5

I — 2-(8-Acetoxy-2,3-dioxabicyclo[2.2.2]oct-5-en-7-yl)ethylacetat, das Endoperoxid:
CC(=O)OCC[C@H]1[C@@H](OC(C)=O)[C@H]2C=C[C@@H]1O2

Zeichnen Sie eine –O–O[–]-Brücke zwischen C_3 und C_6 , wobei beide Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindungen – sind. Die verbleibende Doppelbindung ist $C_4 = C_5$.

J — 3-(2-Hydroxyethyl)cyclohex-5-en-1,2,4-triol:
OCC[C@H]1[C@@H](O)[C@H](O)C=C[C@@H]1O

Zeichnen Sie C_2 -OH +, C_3 -OH – und C_6 -OH –, mit $C_4 = C_5$.

K — 2-(2,5,6-Triacetoxycyclohex-3-en-1-yl)ethylacetat:
CC(=O)OCC[C@H]1[C@@H](OC(C)=O)[C@H](OC(C)=O)C=C[C@@H]1OC(C)=O

Dies ist das Tetraacetat von **J**, bei dem alle Konfigurationen erhalten bleiben.

L — 2-(2,3,6-Triacetoxy-4,5-dihydroxycyclohexyl)ethylacetat, Diastereomer L:
CC(=O)OCC[C@H]1[C@@H](OC(C)=O)[C@H](OC(C)=O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1OC(C)=O
M — 2-(2,3,6-Triacetoxy-4,5-dihydroxycyclohexyl)ethylacetat, Diastereomer M:
CC(=O)OCC[C@H]1[C@@H](OC(C)=O)[C@H](OC(C)=O)[C@H](O)[C@H](O)[C@@H]1OC(C)=O
1a — 6-(2-Hydroxyethyl)cyclohexan-1,2,3,4,5-pentol, Stereoisomer 1a:
OCC[C@H]1[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
1b — 6-(2-Hydroxyethyl)cyclohexan-1,2,3,4,5-pentol, Stereoisomer 1b:
OCC[C@H]1[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@@H]1O

Ihre genauen Darstellungen in Keilstrichschreibweise lauten:

Verbindung	Substituent an C_2	Substituent an C_3	Substituent an C_4	Substituent an C_5	Substituent an C_6
L	OAc +	OAc –	OH +	OH +	OAc –
M	OAc +	OAc –	OH –	OH –	OAc –
1a	OH +	OH –	OH +	OH +	OH –
1b	OH +	OH –	OH –	OH –	OH –

Lösung

Für Reduktionen verwenden die folgenden Gleichungen formale Äquivalente reduzierenden Wasserstoffs: $2 [H]$ steht für $2 H^+ + 2 e^-$ in einer ausgeglichenen organischen Reduktionshalbreaktion. Das angegebene Reduktionsmittel und die Aufarbeitung liefern diese Äquivalente.

7.1 — Identifizierung von A, S, B, C und D

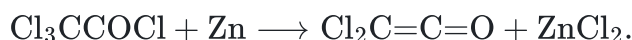
Benzol, c1ccccc1, wird zum nichtkonjugierten Dien **A** reduziert:



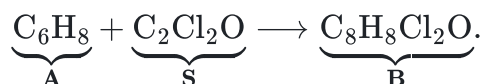
Cyclohexa-1,4-dien besitzt vier äquivalente Alkenkohlenstoffatome und zwei äquivalente Methylenkohlenstoffatome. Es weist daher genau die beiden beobachteten Kohlenstoffumgebungen auf:

$$\delta_{\text{Alken}} = 124.0 \text{ ppm}, \quad \delta_{\text{Methylen}} = 26.0 \text{ ppm}.$$

Trichloracetylchlorid, O=C(Cl)C(Cl)(Cl)Cl, wird durch Zink zu **Dichlorketen S** dechloriert:

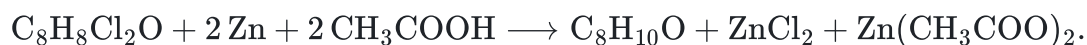


Das zentrale Kohlenstoffatom des Ketens ist annähernd linear koordiniert. Seine Kohlenstoff–Kohlenstoff–Doppelbindung geht mit einer Doppelbindung von **A** eine [2+2]-Cycloaddition ein, wobei der viergliedrige Ketonring von **B** entsteht:



Die relative Konfiguration des Alkens bleibt erhalten, sodass ein **cis-anelliertes** Produkt entsteht. Der Angriff auf die beiden Seiten des achiralen Diens erzeugt die beiden Enantiomere in gleichen Mengen.

Zink in Essigsäure, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, ersetzt beide Chloratome durch Wasserstoff:



Somit ist **C** das entsprechende chlorfreie bicyclische Cyclobutanon. Seine drei sp^2 -Signale werden wie folgt zugeordnet:

Chemische Verschiebung	Zuordnung
210.0 ppm	Carbonylkohlenstoffatom des Ketons
126.5, 125.3 ppm	Die beiden nichtäquivalenten Alkenkohlenstoffatome

Das nächste Reagenz ist **3-Chlorperoxybenzoesäure**, $\text{O}=\text{C}(\text{OO})\text{c1ccccc}(\text{Cl})\text{c1}$. Der Übergang von einer Ketoncarbonylgruppe bei 210.0 ppm zu einer Estercarbonylgruppe bei 177.0 ppm bei gleichzeitigem Erhalt zweier Alkensignale kennzeichnet eine **Baeyer–Villiger-Oxidation**.

Das höher substituierte Brückenkopf-Kohlenstoffatom wandert bevorzugt gegenüber dem Methylenkohlenstoffatom. Daher wird zwischen dem Brückenkopf und dem Carbonylkohlenstoffatom ein Sauerstoffatom eingefügt, wodurch das Cyclobutanon zum fünfgliedrigen Lacton **D** erweitert wird. Die Wanderung erfolgt unter Retention der Konfiguration.

Die ausgeglichene Oxidationsgleichung lautet

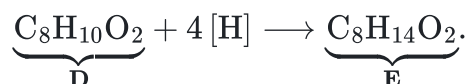


wobei das als Nebenprodukt entstehende Säuremolekül **3-Chlorbenzoesäure**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{c1ccccc}(\text{Cl})\text{c1}$, ist.

Eine Epoxidierung des Alkens würde die beiden Signale der Alkenkohlenstoffatome beseitigen und die Ketoncarbonylgruppe erhalten; dies stimmt nicht mit dem beobachteten Spektrum überein.

7.2 — Reduktion, Acetylierung und Konfigurationen von E

Lithiumaluminiumhydrid, $[\text{Li}^+] \cdot [\text{AlH}_4^-]$, reduziert die Lactoncarbonylgruppe und öffnet den Lactonring:



Die Acyl–Sauerstoff-Bindung wird gespalten. Das bereits an C_2 gebundene Sauerstoffatom wird zu dessen Hydroxylgruppe, während das ehemalige Carbonylkohlenstoffatom zum endständigen Kohlenstoffatom der $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ -Seitenkette an C_1 wird. Folglich bleiben die beiden Substituenten **cis** zueinander.

In der gewählten Darstellung sind beide Substituentenbindungen ausgefüllte Keile, und die beiden Wasserstoffatome an den Stereozentren zeigen vom Betrachter weg. Die CIP-Prioritäten lauten:

Zentrum	Priorität 1	Priorität 2	Priorität 3	Priorität 4
C_1	Ringpfad über C_2	Hydroxyethyl-Seitenkette	Ringpfad über C_6	H
C_2	OH	Ringpfad über C_1	Ringpfad über C_3	H

An C_1 hat die Seitenkette eine höhere Priorität als der Pfad über C_6 , weil man über ihr endständiges Kohlenstoffatom früher auf Sauerstoff trifft als über den konkurrierenden Ringpfad. In der angegebenen Projektion verläuft $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ an beiden Zentren gegen den Uhrzeigersinn, wobei H vom Betrachter weg zeigt. Daher gilt

$$\boxed{C_1 = S, \quad C_2 = S.}$$

Diese Zentren entsprechen den Positionen 6 bzw. 1 im systematischen Namen von **E**. Die Wahl des Spiegelbilds würde R, R ergeben.

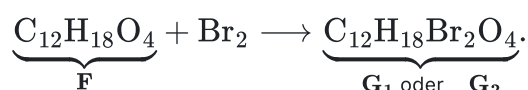
Acetylchlorid, CC(=O)Cl, acetyliert beide Alkohole. Pyridin, n1cccc1, fängt den Chlorwasserstoff als Pyridiniumchlorid, [Cl-].[nH+]1cccc1, ab:



Die Acetylierung verändert die Sauerstoffs substituenten, ohne eine der beiden Bindungen zwischen einem stereogenen Kohlenstoffatom und Sauerstoff zu spalten, und liefert **F** mit unveränderten Konfigurationen.

7.3 — Bromierung zu **G**₁ und **G**₂

Brom, BrBr, addiert an $C_4 = C_5$:



Das Alken bildet eine verbrückte Bromonium-Zwischenstufe. Bromid öffnet diese von der gegenüberliegenden Seite, sodass die Addition **anti** erfolgt und die beiden Bromatome **trans** zueinander stehen.

Die beiden Seiten des Alkens sind diastereotop, da **F** bereits Stereozentren enthält. Die Addition von den beiden unterschiedlichen Seiten liefert daher die beiden unter Antworten aufgeführten Diastereomere:

$$\mathbf{G}_1 : (C_4\text{-Br}, C_5\text{-Br}) = (+, -),$$

$$\mathbf{G}_2 : (C_4\text{-Br}, C_5\text{-Br}) = (-, +).$$

7.4 — Zweifache Eliminierung zu **H**

DBU, **1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en**, hat die SMILES-Darstellung c1ccc2=ncccn2cc1.

In einer reaktiven Sesselkonformation jedes der beiden Dibromide können die vicinalen trans-ständigen Bromatome axiale Positionen einnehmen. Jedes besitzt dann ein antiperiplanares axiales Wasserstoffatom an einem benachbarten Methylenkohlenstoffatom. Zwei E2-Eliminierungen entfernen:

- das Bromatom an C_4 und ein Wasserstoffatom an C_3 ;
- das Bromatom an C_5 und ein Wasserstoffatom an C_6 .

Dadurch entsteht das konjugierte Dien

$$\boxed{C_3 = C_4 - C_5 = C_6}.$$

Beide Dibromide führen zu **H**, da die bei der Bromierung entstandenen Stereozentren zu trigonalen Alkenkohlenstoffatomen werden.

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet

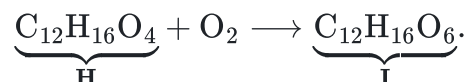


Das Salz ist **DBU-Hydrobromid**, $[\text{Br}^-] \cdot \text{C1CCC2=[NH}^+\text{]CCCN2CC1}$. Die ursprünglichen Konfigurationen an C_1 und C_2 bleiben erhalten.

7.5 — Bildung des Endoperoxids und Fertigstellung der Carbazucker

Bildung von I. Singulett-Sauerstoff hat die Konnektivitäts-SMILES $\text{O}=\text{O}$; sein elektronischer Zustand $^1\Delta_g$ muss gesondert angegeben werden, da gewöhnliche SMILES diesen Zustand nicht codieren.

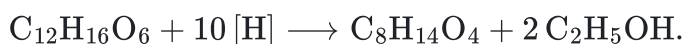
Er geht mit dem konjugierten Dien eine [4+2]-Cycloaddition ein:



Die beiden neuen Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen entstehen an C_3 und C_6 , und die verbleibende Doppelbindung ist $C_4 = C_5$. Die cis-ständigen Substituenten an C_1 und C_2 befinden sich auf der **+**-Seite. Eine Annäherung von der gegenüberliegenden Seite minimiert die genannten sterischen und elektronischen Abstoßungen. Somit sind beide Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen der Peroxidbrücke **-**.

Bildung von J. Überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid reduziert die Peroxidbindung und beide Acetatgruppen. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen an C_3 und C_6 bleiben intakt, sodass beide entstehenden Hydroxylgruppen die **-**-Konfiguration beibehalten.

Die Reduktion jeder Acetatgruppe erfordert vier formale Wasserstoffäquivalente und setzt **Ethanol**, CCO , frei. Die Peroxidspaltung erfordert zwei weitere:



Das Produkt besitzt daher:

- eine Hydroxyethyl-Seitenkette an C_1 , **+**;
- OH an C_2 , **+**;
- OH an C_3 und C_6 , beide **-**;
- eine Doppelbindung, $C_4 = C_5$.

Daraus ergibt sich die angegebene Formel $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$. Seine acht Kohlenstoffatome sind nichtäquivalent, und genau zwei sind sp^2 -hybridisiert, wie es die NMR-Daten erfordern.

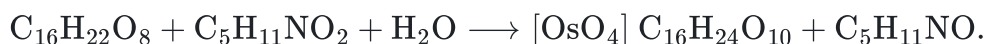
Bildung von K. Alle vier Hydroxylgruppen werden acetyliert:



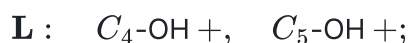
Somit ist **K** das Tetraacetat von **J**, mit unveränderter Stereochemie und derselben Doppelbindung $C_4 = C_5$.

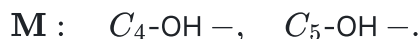
Bildung von L und M. Osmiumtetroxid, $\text{O}=[\text{Os}] (= \text{O}) (= \text{O}) = \text{O}$, addiert unter Bildung eines cyclischen Osmatesters an das Alken. Die Hydrolyse liefert ein **syn-vicinales Diol**.

Das Cooxidationsmittel ist **4-Methylmorpholin-4-oxid**, $\text{C}[\text{N}^+]1 ([\text{O}^-])\text{CCOCC1}$; sein Reduktionsprodukt ist **4-Methylmorpholin**, CN1CCOCC1 . Die ausgeglichene Nettoreaktionsgleichung einschließlich der hydrolytischen Aufarbeitung lautet



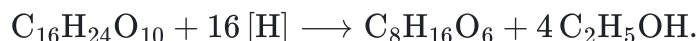
Die Addition von den beiden Seiten liefert:





Alle zuvor festgelegten Konfigurationen bleiben unverändert.

Bildung von 1a und 1b. Abschließend entfernt überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid die vier Acetat-Schutzgruppen. Für jedes der beiden Diastereomere gilt



Die Umwandlungen lauten daher



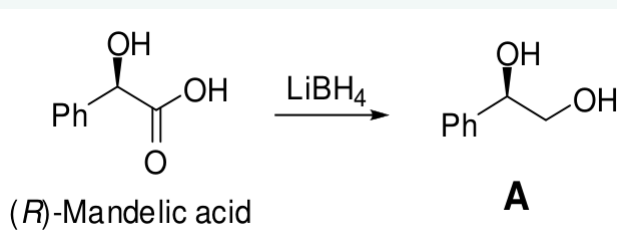
Jedes Endprodukt enthält fünf Hydroxylgruppen am Ring und eine endständige Hydroxylgruppe an der Seitenkette. Die beiden Carbazucker unterscheiden sich an C_4 und C_5 , den Zentren, die bei der osmiumvermittelten syn-Dihydroxylierung eingeführt werden.

Die Ergebnisse wurden mit den von den Veranstaltern veröffentlichten offiziellen Ergebnissen abgeglichen.

Aufgabe 8: Click-Chemie

Die Click-Chemie ist ein chemisches Konzept, das 2001 von K. B. Sharpless eingeführt wurde, und beschreibt eine Gruppe chemischer Reaktionen, die durch die Verknüpfung von Molekülen über kleine Einheiten unter milden Bedingungen schnell, zuverlässig und quantitativ Substanzen erzeugen. Diese Methodik wurde kürzlich als Schlüsselschritt in der folgenden Synthese bicyclischer Verbindungen eingesetzt.

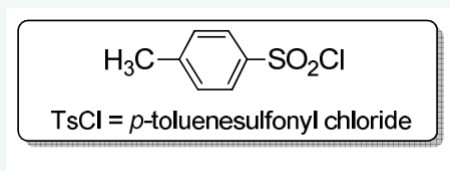
Mandelsäure ist eine vielseitige natürliche Verbindung und wird in der Synthese häufig als „Chiral Pool“ genutzt. Die Reduktion von (*R*)-Mandelsäure mit LiBH_4 liefert **A**.



Die Reaktion von **A** mit einem Äquivalent *p*-Toluolsulfonylchlorid ergibt **B** (Schema 8.1). Das Erhitzen von **B** in Pyridin liefert **C**. Bei dieser Umwandlung behalten die Verbindungen **B** und **C** ihre absoluten Konfigurationen bei.



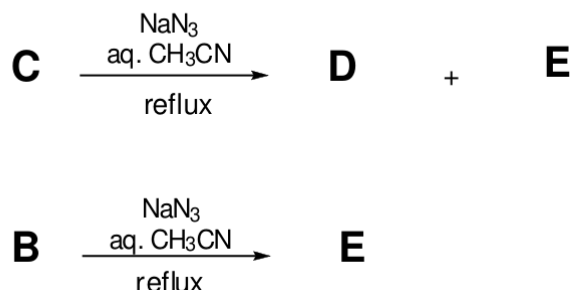
Schema 8.1:



8.1 Zeichnen Sie die Strukturen von **B** und **C** mit der korrekten Stereochemie. Verwenden Sie in dieser gesamten Aufgabe die Keilstrichnotation mit ausgefüllten und gestrichelten Keilen.

Die Reaktion von **C** mit Natriumazid in wässrigem Acetonitril ergibt ein Gemisch der enantiomerenreinen Regioisomere **D** und **E** im Verhältnis 3 : 1 (Schema 8.2). Dagegen liefert die Verbindung **B** unter denselben Bedingungen **E** als einziges Produkt.

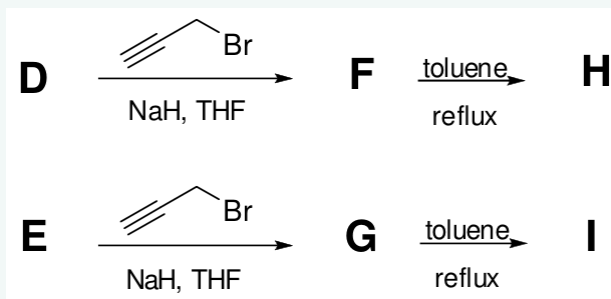
Schema 8.2:



Schema 8.2:

8.2 Zeichnen Sie die Strukturen von **D** und **E** mit der korrekten Stereochemie.

Teil I: Die Verbindungen **D** und **E** werden getrennt einer durch NaH vermittelten Reaktion mit 3-Bromprop-1-in unterzogen, wobei **F** bzw. **G** entstehen (Schema 8.3). Das getrennte Erhitzen von **F** und **G** in Toluol ergibt die bicyclischen Produkte **H** bzw. **I**.

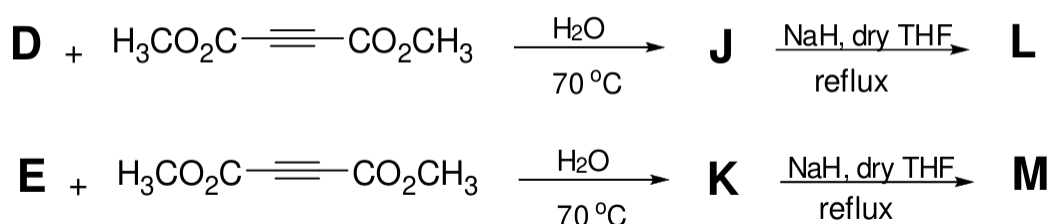


Schema 8.3:

8.3 Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen **F**, **G**, **H** und **I** mit der korrekten Stereochemie.

Teil II: Die getrennte Reaktion von **D** und **E** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester in Wasser bei 70°C bildet die optisch aktiven monocyclischen Regioisomere **J** bzw. **K** (Schema 8.4). Die anschließende Behandlung von **J** und **K** mit NaH ergibt die bicyclischen Endprodukte **L** bzw. **M**, die beide die Summenformel $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$ besitzen.

Schema 8.4:



Schema 8.4:

8.4 Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen **J**, **K**, **L** und **M** mit der korrekten Stereochemie.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Alle nachstehenden Konfigurationen beziehen sich auf das Stereozentrum, das die Phenylgruppe trägt. Die Namen der bicyclischen Verbindungen beschreiben das kondensierte heterocyclische Grundgerüst ausdrücklich.

• 8.1

B: (2*R*)-2-Hydroxy-2-phenylethyl-4-methylbenzolsulfonat.

SMILES: Cc1ccc(S(=O)(=O)OC[C@H](O)c2ccccc2)cc1

C: (2*R*)-2-Phenyloxiran, auch (*R*)-Styroloxid genannt.

SMILES: c1ccccc1[C@@H]1CO1

• 8.2

D: (2*S*)-2-Azido-2-phenylethan-1-ol, das Hauptprodukt.

SMILES: OC[C@@H](N=[N+]=[N-])c1ccccc1

E: (1*R*)-2-Azido-1-phenylethan-1-ol, das Nebenprodukt aus **C** und das einzige Produkt aus **B**.

SMILES: [N-]=[N+]=NC[C@H](O)c1ccccc1

• 8.3

F: 3-[(2*S*)-2-Azido-2-phenylethoxy]prop-1-in.

SMILES: C#CCOC[C@@H](N=[N+]=[N-])c1ccccc1

G: 3-[(1*R*)-2-Azido-1-phenylethoxy]prop-1-in.

SMILES: C#CCO[C@H](CN=[N+]=[N-])c1ccccc1

H: (2*S*)-2-Phenyl-4-oxa-1,8,9-triazabicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien.

SMILES: c1nnn2[C@@H](c3ccccc3)COCc12

I: (3*R*)-3-Phenyl-4-oxa-1,8,9-triazabicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien.

SMILES: c1nnn2C[C@@H](c3ccccc3)OCc12

• 8.4

J: 1-[(1*S*)-2-Hydroxy-1-phenylethyl]-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredimethylester.

SMILES: COC(=O)c1nnn([C@H](CO)c2ccccc2)c1C(=O)OC

K: 1-[(2*R*)-2-Hydroxy-2-phenylethyl]-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredimethylester.

SMILES: COC(=O)c1nnn(C[C@H](O)c2ccccc2)c1C(=O)OC

L: (2*S*)-5-Oxo-2-phenyl-4-oxa-1,8,9-triazabicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien-7-carbonsäuremethylester.

SMILES: COC(=O)c1nnn2[C@@H](c3ccccc3)COC(=O)c12

M: (3*R*)-5-Oxo-3-phenyl-4-oxa-1,8,9-triazabicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien-7-carbonsäuremethylester.

SMILES: COC(=O)c1nnn2C[C@@H](c3ccccc3)OC(=O)c12

Lösung

Hier bezeichnet Ph Phenyl, Me Methyl und Ts *p*-Toluolsulfonyl.

Das Ausgangsmaterial ist (*R*)-Mandelsäure, O=C(O)[C@H](O)c1ccccc1. Die Reduktion ergibt **A**, (1*R*)-1-Phenylethan-1,2-diol, OC[C@H](O)c1ccccc1. Die formale Bilanz der organischen Reduktion lautet



Hier steht [*H*] für Reduktionsäquivalente, die von Lithiumborhydrid, [Li+].[BH4-], bereitgestellt werden; anschließend erfolgt die Protonierung während der Aufarbeitung. Wasser hat den SMILES-Code O. Das vorhandene Stereozentrum bleibt erhalten.

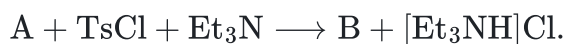
Zeichenkonvention für die Keilstrichnotation. Platzieren Sie für jedes Produkt die Phenylgruppe links unterhalb und die Kohlenstoffseitenkette rechts unterhalb des Stereozentrums und verwenden Sie dabei normale Bindungsstriche wie in der Zeichnung von **A**. Platzieren Sie das direkt gebundene Sauerstoff- oder Stickstoffatom oberhalb dieses Kohlenstoffatoms:

- Zeichnen Sie für **B, C, E, G, I, K und M** diese Bindung zum Heteroatom als **ausgefüllten Keil**, wobei das Wasserstoffatom vom Betrachter weg gerichtet ist.
- Zeichnen Sie sie für **D, F, H, J und L** als **gestrichelten Keil**, wobei das Wasserstoffatom zum Betrachter hin gerichtet ist.

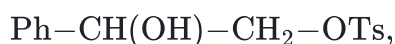
In dieser Orientierung entsprechen diese Anordnungen der *R*- bzw. *S*-Konfiguration. Die Verknüpfungen der Ringe werden im Folgenden angegeben; die Zeichnungen implizieren keine feste Konformation der flexiblen Ringe.

8.1 — Identifizierung von B und C

Ein Äquivalent *p*-Toluolsulfonylchlorid, Cc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1, wandelt die sterisch weniger gehinderte primäre Hydroxygruppe von **A** in ein Tosylat um:



Triethylamin, CCN(CC)CC, nimmt das Proton auf, wobei Triethylammoniumchlorid, CC[NH+](CC)CC.[Cl-], entsteht. Somit hat **B** die Konnektivität



mit dem ursprünglichen *R*-Stereozentrum.

Beim Erhitzen greift das verbleibende Hydroxysauerstoffatom das primäre Kohlenstoffatom an, das die Tosylatgruppe trägt. Durch intramolekulare Substitution wird der dreigliedrige Epoxidring geschlossen, während Pyridin das Hydroxyproton aufnimmt:



Pyridin ist n1ccccc1; Pyridinium ist c1cc[nH+]cc1; *p*-Toluolsulfonat ist Cc1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1.

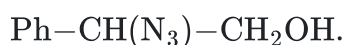
Die Substitution erfolgt am endständigen, nicht stereogenen Kohlenstoffatom. Die benzyliche Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindung bleibt intakt, sodass **C** (*R*)-2-Phenyloxiran ist.

Um **C** zu zeichnen, verbinden Sie das Hydroxysauerstoffatom des ursprünglichen Gerüsts von **A** mit dessen benachbartem endständigem Kohlenstoffatom. Dadurch entsteht das Dreieck aus Sauerstoff, dem phenyltragenden Kohlenstoffatom und CH_2 . Die angegebene Retention schließt auch einen Reaktionsweg aus, der eine Substitution am benzylichen Stereozentrum beinhaltet.

8.2 – Identifizierung von D und E

Natriumazid, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{N}^-] = [\text{N}^+] = [\text{N}^-]$, liefert das Azidion, $[\text{N}^-] = [\text{N}^+] = [\text{N}^-]$. Ein Rückseitenangriff kann **C** an jedem der beiden Kohlenstoffatome öffnen.

1. **Angriff am benzylichen Kohlenstoffatom:** Die benzyliche Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindung wird gespalten, und an diesem Stereozentrum erfolgt eine Inversion. Das ursprüngliche Epoxidsauerstoffatom bleibt am endständigen Kohlenstoffatom und wird protoniert. Dies ergibt **D**, den *S*-Azidoalkohol:



2. **Angriff am endständigen Kohlenstoffatom:** Die endständige Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindung wird gespalten, während die benzyliche Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindung erhalten bleibt. Dies ergibt **E**, den *R*-Azidoalkohol:

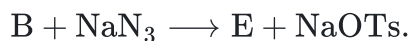


Die getrennt bilanzierten Reaktionswege der Ringöffnung lauten



Natriumhydroxid ist $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$. Das angegebene Produktverhältnis beträgt **D : E = 3 : 1**.

Die Reaktion von **B** bestätigt unabhängig davon die Identität von **E**. Azid ersetzt die endständige Tosylatgruppe direkt:



Natrium-*p*-toluolsulfonat ist $[\text{Na}^+] \cdot \text{Cc1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1}$. Da diese Substitution nicht am Stereozentrum erfolgt, bleibt dessen *R*-Konfiguration erhalten.

8.3 – Identifizierung von F, G, H und I

Natriumhydrid, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{H}^-]$, entfernt das Alkoholproton. Das entstehende Sauerstoffnucleophil verdrängt Bromid aus 3-Bromprop-1-in, auch Propargylbromid genannt, C#CCBr. Diese Williamson-Ethersynthesen ergeben



Natriumbromid ist $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Br}^-]$, und Wasserstoff ist $[\text{H}][\text{H}]$.

Daraus folgt:

- **F** hat die Konnektivität $\text{Ph}-\text{CH}(\text{N}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, wobei *S* erhalten bleibt.
- **G** hat die Konnektivität $\text{Ph}-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH})-\text{CH}_2\text{N}_3$, wobei *R* erhalten bleibt.

Das Erhitzen bewirkt eine **intramolekulare Azid-Alkin-[3 + 2]-Cycloaddition**:



Alle drei Stickstoffatome des Azids und beide Kohlenstoffatome des Alkins werden zu den fünf Atomen eines 1,2,3-Triazols; es werden keine Atome abgespalten.

Nummerieren Sie für die folgenden Zeichenanweisungen das Triazol fortlaufend als **N1–N2–N3–C4–C5–N1**, wobei N1 das ursprünglich an die Kohlenstoffkette gebundene Stickstoffatom ist. Dies sind die Positionen im Triazol; sie unterscheiden sich von der bicyclischen Nummerierung, die in den obigen Namen verwendet wird.

Die Verkettungskette begünstigt den Ringschluss zu einem sechsgliedrigen zweiten Ring. Das Alkin-Kohlenstoffatom, das die CH_2O -Verbindungskette trägt, wird zu **C5**, benachbart zu N1; das ursprüngliche endständige Alkin-Kohlenstoffatom wird zu **C4** und trägt Wasserstoff.

Die genauen Verknüpfungen der kondensierten Ringe sind:

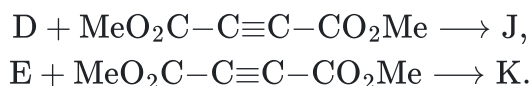
- **H**: Folgen Sie, ausgehend von N1, dem sechsgliedrigen Ring über das phenyltragende Kohlenstoffatom mit *S*-Konfiguration, dann über $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$, anschließend über C5 und zurück zu N1.
- **I**: Folgen Sie, ausgehend von N1, dem sechsgliedrigen Ring über CH_2 , dann über das phenyltragende Kohlenstoffatom mit *R*-Konfiguration, anschließend über $\text{O}-\text{CH}_2$, dann über C5 und zurück zu N1.

Bei beiden Produkten ist daher die **N1–C5-Bindung** die gemeinsame Bindung des Triazolrings und des sechsgliedrigen Etherrings. Eine gültige Kekulé-Darstellung enthält Doppelbindungen zwischen N2 und N3 sowie zwischen C4 und C5.

Keine der beiden Cycloadditionen verändert eine Bindung am Stereozentrum. Daher behält **H** die *S*-Konfiguration und **I** die *R*-Konfiguration bei. Ihre Summenformeln bleiben $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$, identisch mit denen von **F** und **G**.

8.4 – Identifizierung von J, K, L und M

Acetylendicarbonsäuredimethylester, $\text{COC}(=\text{O})\text{C}\equiv\text{CC}(=\text{O})\text{OC}$, geht mit jedem der Azidoalkohole eine intermolekulare Azid-Alkin-Cycloaddition ein:



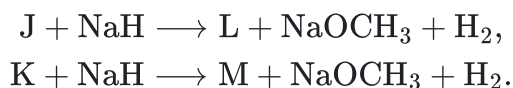
Da das Alkin symmetrisch ist, tragen beide Kohlenstoffatome des Triazols eine Methylestergruppe. Unter Verwendung der oben definierten Triazolnummerierung gilt:

- **J** besitzt einen $\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{OH}$ -Substituenten, der über sein benzylisches Kohlenstoffatom mit *S*-Konfiguration an N1 gebunden ist, sowie CO_2Me sowohl an C4 als auch an C5.
- **K** besitzt einen $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{Ph}$ -Substituenten, der über seine endständige CH_2 -Gruppe an N1 gebunden ist, ebenfalls mit CO_2Me sowohl an C4 als auch an C5. Sein benzylisches Zentrum behält die *R*-Konfiguration bei.

Die Regioisomerie zwischen **J** und **K** ergibt sich aus den unterschiedlichen Konnektivitäten von **D** und **E**.

Anschließend entfernt Natriumhydrid das verbleibende Alkoholproton. Das Sauerstoffnucleophil greift das Carbonylkohlenstoffatom des **Esters an C5** an, wodurch ein sechsgliedriger cyclischer Ester entsteht. Beim Zerfall des tetraedrischen Zwischenprodukts wird Methoxid abgespalten. Der **Methylester an C4 bleibt intakt**.

Die bilanzierten Reaktionen unter den basischen Bedingungen lauten



Natriummethoxid ist $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-]$.

Für genaue Zeichnungen der Produkte:

- **L:** Folgen Sie, ausgehend von N1 des Triazols, dem neuen sechsgliedrigen Ring über das phenyltragende Kohlenstoffatom mit *S*-Konfiguration, dann über $\text{CH}_2\text{—O—C(=O)}$, anschließend über C5 des Triazols und zurück zu N1.
- **M:** Folgen Sie, ausgehend von N1 des Triazols, dem neuen sechsgliedrigen Ring über CH_2 , dann über das phenyltragende Kohlenstoffatom mit *R*-Konfiguration, anschließend über O—C(=O) , dann über C5 des Triazols und zurück zu N1.

Behalten Sie in beiden Zeichnungen den CO_2Me -Substituenten an C4 des Triazols bei. Am Stereozentrum erfolgt keine Substitution, sodass **L** die *S*-Konfiguration und **M** die *R*-Konfiguration beibehält.

Die Überprüfung der Summenformel ergibt



Bei der Cyclisierung werden dem organischen Molekül die Bestandteile eines Methanolmoleküls, CO , entzogen:



in Übereinstimmung mit der sowohl für **L** als auch für **M** angegebenen Summenformel.

Die Ergebnisse wurden mit den von den Veranstaltern veröffentlichten offiziellen Ergebnissen abgeglichen.