

IChO 2012

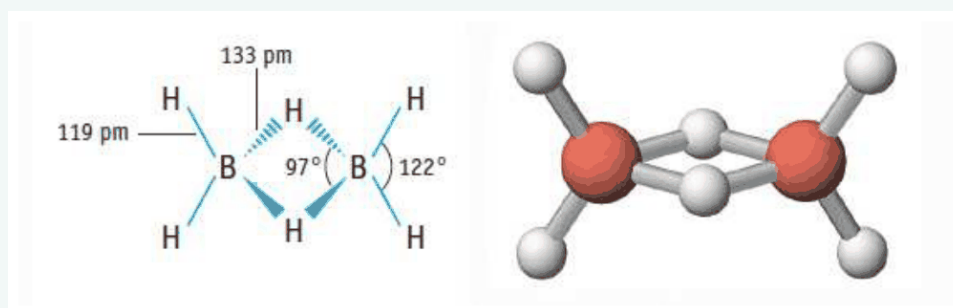
Theorieaufgaben und Lösungen · Washington, D.C., Vereinigte Staaten · 8 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2012/

Aufgabe 1: Borhydride und andere Borverbindungen

A. Borhydride und andere Borverbindungen

Die Chemie der Borhydride wurde erstmals von Alfred Stock (1876 – 1946) entwickelt. Mehr als 20 neutrale molekulare Borhydride mit der allgemeinen Formel B_xH_y wurden charakterisiert. Das einfachste Borhydrid ist B_2H_6 , Diboran.



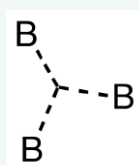
1.1 Leiten Sie anhand der folgenden Daten die Summenformeln zweier weiterer Vertreter dieser Reihe von Borhydriden, **A** und **B**, her.

Stoff	Aggregatzustand (25 °C, 1 bar)	Massenanteil an Bor in Prozent	Molare Masse (g mol^{-1})
A	Flüssig	83.1	65.1
B	Fest	88.5	122.2

William Lipscomb erhielt 1976 den Nobelpreis für Chemie für „Untersuchungen zur Struktur von Borhydriden, die Probleme der chemischen Bindung erhellen“. Lipscomb erkannte, dass in allen Borhydriden jedes B-Atom über eine normale 2-Elektronen-Bindung mit mindestens einem H-Atom verbunden ist ($B-H$). Es treten jedoch zusätzliche Bindungen verschiedener Typen auf, und er entwickelte ein Schema zur Beschreibung der Struktur eines Borans durch Angabe einer styx-Zahl, wobei gilt:

s = Anzahl der $B-H-B$ -Brücken im Molekül,

t = Anzahl der 3-Zentren-BBB-Bindungen im Molekül,



y = Anzahl der Zweizentren- $B-B$ -Bindungen im Molekül,

x = Anzahl der BH_2 -Gruppen im Molekül.

Die styx-Zahl von B_2H_6 ist 2002.

1.2 Schlagen Sie eine Struktur für Tetraboran, B_4H_{10} , mit der styx-Zahl 4012 vor.

1.3 Eine borbasierte Verbindung besteht aus Bor, Kohlenstoff, Chlor und Sauerstoff. Spektroskopische Messungen zeigen, dass das Molekül zwei Arten von B-Atomen mit tetraedrischer beziehungsweise trigonal-planarer Geometrie im Verhältnis 1 : 3 aufweist. Diese Spektren sind auch mit einer CO-Dreifachbindung vereinbar. Die Summenformel der Verbindung lautet B_4CCl_6O . Schlagen Sie eine Struktur für ihr Molekül vor.

B. Thermochemie von Borverbindungen

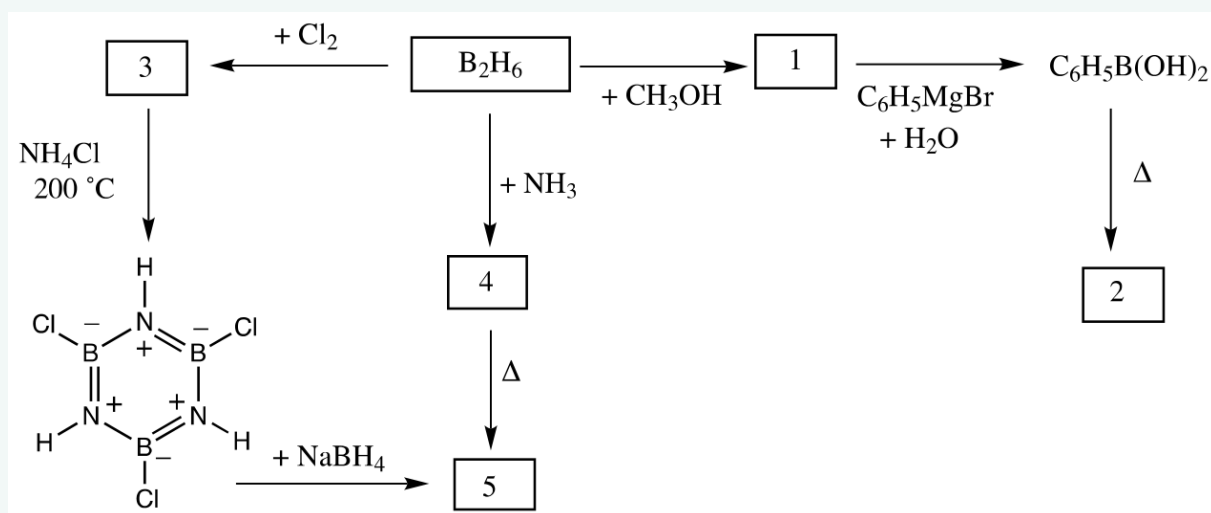
1.4 Schätzen Sie mithilfe der folgenden Angaben die Dissoziationsenthalpie der B-B-Einfachbindung in B_2Cl_4 (g) ab:

Bindung	Bindungsdissoziationsenthalpie (kJ mol^{-1})
B–Cl	443
Cl–Cl	242

Verbindung	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol^{-1})
BCl_3 (g)	–403
B_2Cl_4 (g)	–489

C. Chemie des Diborans

1.5 Geben Sie die Struktur jeder nummerierten Verbindung im folgenden Schema an. Jede nummerierte Verbindung enthält Bor.



HINWEISE:

- Der Siedepunkt der Verbindung **5** beträgt $55^\circ C$.
- Bei allen Reaktionen werden die Reagenzien im Überschuss eingesetzt.
- Die Gefrierpunktserniedrigung für 0.312 g der Verbindung **2** in 25.0 g Benzol beträgt $0.205^\circ C$. Die kryoskopische Konstante von Benzol beträgt $5.12 \text{ kg K mol}^{-1}$.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Gewöhnliche SMILES können eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung nicht direkt codieren. Für die nachstehend ausdrücklich angegebenen Boran-Konnektivitäten verwenden **erweiterte Konnektivitäts-SMILES** das Zeichen ~ für Kontakte, die zu solchen Bindungen gehören. Diese Zeichenfolgen erfordern die zugehörige Beschreibung der Bindungsverhältnisse. In Teil 1.1 werden Summenformeln bestimmt, keine eindeutigen Käfigkonnektivitäten; die Zuordnung von Struktur-SMILES würde dort daher zusätzliche Informationen erfordern.

- **1.1:** **A** ist Pentaboran(11), $\boxed{\text{B}_5\text{H}_{11}}$; **B** ist Decaboran(14), $\boxed{\text{B}_{10}\text{H}_{14}}$.
- **1.2:** Tetraboran(10), B_4H_{10} , besitzt ein gefaltetes, schmetterlingsförmiges Borgerüst: zwei BH-Atome an der Faltkante, die durch eine gewöhnliche B–B-Bindung verbunden sind, zwei BH_2 -Atome an den Flügelspitzen und vier Wasserstoffbrücken, die die Atome an der Faltkante mit den Flügelspitzen verbinden. Erweiterte Konnektivitäts-SMILES: $[\text{BH}]12\sim[\text{H}]\sim[\text{BH}2]\sim[\text{H}]\sim[\text{BH}]1\sim[\text{H}]\sim[\text{BH}2]\sim[\text{H}]\sim2$.
- **1.3:** Das Kohlenstoffmonoxid-Addukt von Tris(dichlorboryl)boran, $\boxed{(\text{Cl}_2\text{B})_3\text{B} \leftarrow \text{CO}}$, bei dem Kohlenstoff an das zentrale Bor gebunden ist und eine $\text{C}\equiv\text{O}$ -Bindung vorliegt. SMILES: $\text{ClB}(\text{Cl})[\text{B}-](\text{B}(\text{Cl})\text{Cl})(\text{B}(\text{Cl})\text{Cl})\text{C}\#[\text{O}+]$.
- **1.4:** $\boxed{D(\text{B}-\text{B}) \approx 327 \text{ kJ mol}^{-1}}$.
- **1.5:** Die nummerierten Verbindungen sind:

Nummer	Identifizierung und Struktur	SMILES
1	Borsäuretrimethylester, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	<chem>COB(OC)OC</chem>
2	Triphenylboroxin, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BO})_3$: ein sechsgliedriger Ring aus abwechselnden B- und O-Atomen mit einer Phenylgruppe an jedem Boratom	<chem>c1ccccc1B1OB(c2ccccc2)OB(c2ccccc2)O1</chem>
3	Bortrichlorid, BCl_3	<chem>ClB(Cl)Cl</chem>
4	Diammoniakat des Diborans, $[\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2]^+[\text{BH}_4]^-$, auch Diamminboroniumborhydrid genannt; siehe die von den Bedingungen abhängige Alternative unten	<chem>[BH2-]([NH3+])[NH3+].[BH4-]</chem>
5	Borazin, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$: ein planarer Ring aus abwechselnden B- und N-Atomen mit einem Wasserstoffatom an jedem Ringatom	<chem>[BH-]1=[NH+][BH-]=[NH+][BH-]=[NH+]1</chem>

Für **4** ist molekulares **Ammoniak-Boran**, NH_3BH_3 , SMILES $[\text{NH}3+][\text{BH}3-]$, unter anderen Bedingungen ein weiteres mögliches Produkt aus Diboran und Ammoniak. Das vorgegebene Schema legt diese Bedingungen nicht fest; beide Reaktionswege zu **5** werden unten durch ausgeglichene Gleichungen beschrieben.

Lösung

1.1 – Summenformeln

Für ein Boran B_xH_y mit der molaren Masse M und dem Bormassenanteil w_B gilt:

$$x = \frac{w_B M}{M_B}, \quad y = \frac{(1 - w_B) M}{M_H}.$$

Mit den konventionellen molaren Atommassen $M_B = 10.81 \text{ g mol}^{-1}$ und $M_H = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$:

Für **A** gilt:

$$x = \frac{0.831(65.1)}{10.81} = 5.00, \quad y = \frac{0.169(65.1)}{1.008} = 10.9 \approx 11.$$

Somit:

A: B_5H_{11} , Pentaboran(11).

Für **B** gilt:

$$x = \frac{0.885(122.2)}{10.81} = 10.0, \quad y = \frac{0.115(122.2)}{1.008} = 13.9 \approx 14.$$

Somit:

B: $B_{10}H_{14}$, Decaboran(14).

Die annähernd ganzzahligen Atomzahlen erlauben trotz der begrenzten Genauigkeit der tabellierten Daten die Bestimmung der Summenformeln.

1.2 – Tetraboran mit der styx-Zahl 4012

Die vier Ziffern verlangen:

$$s = 4, \quad t = 0, \quad y = 1, \quad x = 2.$$

Bezeichnen Sie die Boratome mit B_1, B_2, B_3, B_4 . Eine genaue Beschreibung der geforderten Zeichnung lautet:

- Verbinden Sie B_1 und B_2 durch eine gewöhnliche Zweizentren-Zweielektronen-Bindung. Dies sind die **Atome an der Faltkante**, die jeweils ein terminales Wasserstoffatom tragen.
- Platzieren Sie B_3 und B_4 an den beiden Flügelspitzen eines gefalteten Schmetterlingsgerüsts. Jedes trägt zwei terminale Wasserstoffatome.
- Fügen Sie an jeder der vier Verbindungen $B_1 - B_3$, $B_2 - B_3$, $B_1 - B_4$ und $B_2 - B_4$ eine Wasserstoffbrücke hinzu.
- Zeichnen Sie keine Dreizentren-BBB-Bindungen ein.

Jede Brücke ist eine einzelne Dreizentren-Zweielektronen-B-H-B-Bindung. Der Schmetterling ist entlang der zentralen $B_1 - B_2$ -Bindung gefaltet; die Konnektivitätszeichenfolge legt diese Konformation nicht fest.

Die Anzahl der Wasserstoffatome beträgt

$$2(1) + 2(2) + 4 = 10.$$

Die Struktur besitzt somit vier Brücken, keine BBB-Bindung, eine gewöhnliche B-B-Bindung und zwei terminale BH_2 -Gruppen: genau **4012**.

Eine Überprüfung der Elektronenzahl ergibt

$$3(4) + 10 = 22$$

Valenzelektronen, die auf sechs terminale B–H-Bindungen, vier Wasserstoffbrückenbindungen und eine B–B-Bindung verteilt sind:

$$6(2) + 4(2) + 1(2) = 22.$$

1.3 — Struktur von B_4CCl_6O

Vier Boratome mit einem Verhältnis von tetraedrischer zu trigonal-planarer Geometrie von 1 : 3 erfordern ein vierfach koordiniertes Boratom und drei dreifach koordinierte Boratome.

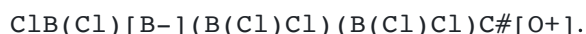
Platzieren Sie ein Boratom im Zentrum, gebunden an drei periphere Boratome. Binden Sie an jedes periphere Boratom zwei Chloratome. Jedes periphere Boratom besitzt dann drei Bindungen – zwei B–Cl-Bindungen und eine B–B-Bindung – und ist trigonal-planar koordiniert.

Die verbleibende Kohlenstoffmonoxid-Einheit koordiniert über **Kohlenstoff** an das zentrale Boratom. Dadurch erhält das zentrale Boratom seine vierte Bindung und eine annähernd tetraedrische Koordination:



Kohlenstoffmonoxid wird als Kohlenstoffmonoxid bezeichnet, SMILES [C-]#[O+]. Das freie Elektronenpaar des Kohlenstoffatoms bildet die Donator-Akzeptor-Bindung.

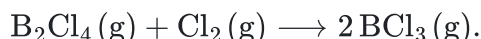
In einer gewöhnlichen kovalenten Lewis-Darstellung des Addukts trägt das zentrale Boratom die Formalladung -1 , das Sauerstoffatom die Formalladung $+1$, und das Kohlenstoffatom besitzt eine B–C-Bindung sowie eine C–O-Dreifachbindung. Diese Darstellung wird durch folgende SMILES codiert:



Sie weist die geforderte Zusammensetzung, drei trigonal-planare periphere Boratome, ein tetraedrisches zentrales Boratom und eine erhaltene C–O-Dreifachbindung auf.

1.4 — Dissoziationsenthalpie der B–B-Bindung

Betrachten Sie die ausgeglichene Reaktion



Dabei ist B_2Cl_4 Tetrachlordiboran(4) mit der Struktur $\text{Cl}_2\text{B}-\text{BCl}_2$, SMILES ClB(Cl)B(Cl)Cl.

Da Chlorgas ein Element in seinem Standardzustand ist, gilt:

$$\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})) = 0.$$

Daher gilt:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= 2\Delta_f H^\circ(\text{BCl}_3(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{g})) \\ &= 2(-403) - (-489) \\ &= -317 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

In der Nettobindungsbilanz werden eine B–B-Bindung und eine Cl–Cl-Bindung gespalten und zwei zusätzliche B–Cl-Bindungen gebildet:

$$\Delta_r H^\circ \approx D(\text{B}-\text{B}) + D(\text{Cl}-\text{Cl}) - 2D(\text{B}-\text{Cl}).$$

Folglich gilt:

$$-317 = D(\text{B}-\text{B}) + 242 - 2(443),$$

also

$$\boxed{D(\text{B}-\text{B}) \approx 327 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Dies ist eine Abschätzung, da die angegebene B–Cl-Bindungsenthalpie als zwischen den Verbindungen übertragbar behandelt wird.

1.5 — Identifizierung der nummerierten Verbindungen

Verbindung 1: Borsäuretrimethylester

Methanol ersetzt die hydridischen Wasserstoffatome des Diborans durch Methoxygruppen, wobei Wasserstoff freigesetzt wird. Mit überschüssigem Methanol lautet die ausgeglichene Reaktion



Somit ist **1** Borsäuretrimethylester, $\text{COB}(\text{OC})\text{OC}$. Sein Boratom ist trigonal-planar koordiniert.

Die Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid und anschließende Hydrolyse ergibt die im Schema gezeigte Phenylboronsäure. Phenylboronsäure hat die SMILES $\text{OB}(\text{O})\text{c1ccccc1}$.

Eine ausgeglichene Gesamtgleichung, in der das magnesiumhaltige Hydrolyseprodukt als Magnesiumbromidhydroxid dargestellt wird, lautet



Die Phenylgruppe wird direkt an Bor gebunden, während die Hydrolyse die verbleibenden von Methoxygruppen abgeleiteten Liganden durch Hydroxygruppen ersetzt.

Verbindung 2: Triphenylboroxin

Das Erhitzen von Phenylboronsäure führt zur Kondensation unter Bildung von B–O–B-Verknüpfungen. Die Gefrierpunktsmessung bestimmt die Größe des Produkts.

Für einen neutralen, nicht dissoziierenden gelösten Stoff gilt:

$$\Delta T_f = K_f m.$$

Folglich gilt:

$$m = \frac{0.205 \text{ K}}{5.12 \text{ kg K mol}^{-1}} = 0.0400 \text{ mol kg}^{-1}.$$

Die Masse des Lösungsmittels beträgt 0.0250 kg, woraus folgt:

$$n_2 = (0.0400 \text{ mol kg}^{-1})(0.0250 \text{ kg}) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Mit ungerundeten Zwischenwerten ergibt sich:

$$M_2 = \frac{0.312 \text{ g}}{n_2} = 311.7 \text{ g mol}^{-1} \approx 312 \text{ g mol}^{-1}.$$

Nach Abspaltung eines Wassermoleküls pro Phenylboronsäureeinheit verbleibt die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}$ als Wiederholungseinheit. Ihre molare Masse beträgt ungefähr

$$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}) = 6(12.01) + 5(1.008) + 10.81 + 16.00 = 103.91 \text{ g mol}^{-1}.$$

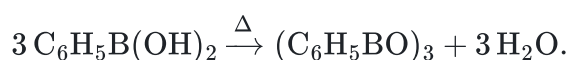
Somit beträgt die Anzahl der Wiederholungseinheiten

$$\frac{311.7}{103.91} = 3.00.$$

Daher ist **2** das cyclische Trimer, **Triphenylboroxin**:



Die ausgeglichene Kondensationsreaktion lautet



Zeichnen Sie einen sechsgliedrigen, annähernd planaren Ring aus abwechselnden Bor- und Sauerstoffatomen mit einem Phenylsubstituenten an jedem Boratom. Jedes Boratom ist trigonal-planar koordiniert. Seine SMILES lautet

c1ccccc1B1OB(c2ccccc2)OB(c2ccccc2)O1.

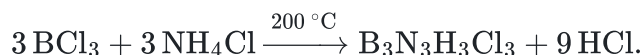
Verbindung 3: Bortrichlorid

Überschüssiges Chlor wandelt Diboran in Bortrichlorid um:



Somit ist **3 BCl₃**, c1B(c1)Cl, mit trigonal-planarer Geometrie.

Seine Reaktion mit Ammoniumchlorid bei 200 °C liefert das im Schema gezeichnete B-Trichlorborazin:



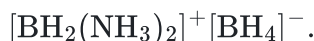
B-Trichlorborazin besitzt einen sechsgliedrigen Ring aus abwechselnden B- und N-Atomen, mit Chlor an jedem Boratom und Wasserstoff an jedem Stickstoffatom. Eine SMILES einer ladungsgetrennten mesomeren Grenzstruktur, die dem Darstellungstyp in der Aufgabe entspricht, lautet

Cl[B-]1=[NH+][B-](Cl)=[NH+][B-](Cl)=[NH+]1.

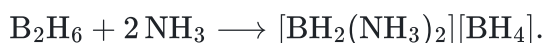
Die Formalladungen und alternierenden Doppelbindungen beschreiben eine Lewis-Grenzstruktur; sie bedeuten nicht, dass isolierte Ionen vorliegen.

Verbindung 4: das Ammoniak-Addukt

Ein übliches Produkt der Reaktion von Diboran mit Ammoniak ist das **Diammoniakat des Diborans**, das Salz



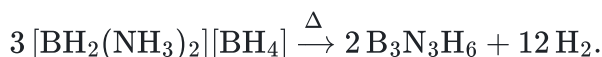
Seine Bildung wird durch folgende ausgeglichene Gleichung beschrieben:



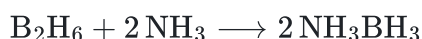
Das Kation ist **Diamminboronium**, [BH2-]([NH3+])[NH3+], mit zwei terminalen Wasserstoffatomen und zwei Ammoniakliganden, die annähernd tetraedrisch um das Boratom angeordnet sind. Das Anion ist **Borhydrid**, [BH4-], ebenfalls tetraedrisch.

Die kovalente SMILES-Darstellung weist den koordinierten Stickstoffatomen positive Formalladungen und dem Boratom des Kations eine negative Ladung zu; ihre Summe ergibt die erforderliche Kationenladung +1.

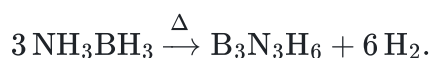
Beim Erhitzen lautet die ausgeglichene Gesamtumwandlung zu Borazin



Die Bedingungen der Ammoniakreaktion sind nicht angegeben. Eine molekulare Alternative ist **Ammoniak-Boran**, H3N -> BH3, [NH3+][BH3-], in dem Stickstoff sein freies Elektronenpaar dem Bor zur Verfügung stellt. Beide Atome sind annähernd tetraedrisch koordiniert. Die entsprechenden Reaktionen lauten



und

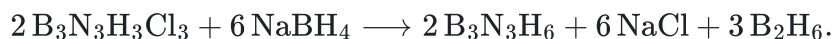


Beide Formulierungen ergeben somit dieselbe Gesamtstöchiometrie der Umsetzung von Diboran und Ammoniak zu Borazin.

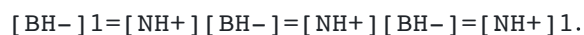
Verbindung 5: Borazin

Natriumborhydrid ersetzt die drei B–Cl-Substituenten des B-Trichlorborazins durch B–H-Gruppen. Das Ringprodukt ist daher **Borazin**, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, im Einklang mit dem angegebenen Siedepunkt von 55°C .

Eine ausgeglichene Gleichung, in der das Boran-Nebenprodukt als Diboran dargestellt wird, lautet



Zeichnen Sie einen planaren sechsgliedrigen Ring aus abwechselnden B- und N-Atomen mit einem Wasserstoffatom an jedem Ringatom. Jedes Ringatom ist annähernd trigonal-planar koordiniert. Elektronendonationen vom Stickstoff zum Bor führen zu delokalisierten Bindungen; eine SMILES einer ladungsgetrennten mesomeren Grenzstruktur lautet



Der Vollständigkeit halber sind nachstehend die Namen und SMILES der anderen in diesen Gleichungen verwendeten Spezies angegeben. Ionische Salze werden durch unverbundene ionische Komponenten dargestellt; die Grignard-Darstellung lässt Lösungsmittelkoordination und Aggregation unberücksichtigt.

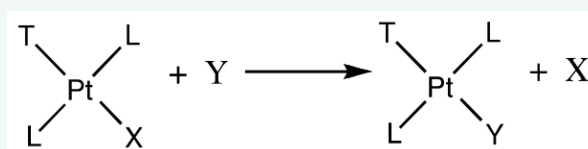
Spezies	Name	SMILES
B_2H_6	Diboran(6), mit zwei Dreizentren-Wasserstoffbrücken	Erweiterte Konnektivität: $[\text{BH}_2]_1 \sim [\text{H}] \sim [\text{BH}_2]_2 \sim [\text{H}] \sim 1$
CH_3OH	Methanol	CO
H_2	Molekularer Wasserstoff	$[\text{H}][\text{H}]$
H_2O	Wasser	O
$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$	Phenylmagnesiumbromid	$\text{c1ccccc1}[\text{Mg}]\text{Br}$
$\text{Mg}(\text{OH})\text{Br}$	Magnesiumbromidhydroxid	$[\text{Mg}+2] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{Br}-]$
C_6H_6	Benzol	c1ccccc1
Cl_2	Chlor	ClCl
HCl	Chlorwasserstoff	$[\text{H}]\text{Cl}$
NH_3	Ammoniak	N
NH_4Cl	Ammoniumchlorid	$[\text{NH}_4+] \cdot [\text{Cl}-]$
NaBH_4	Natriumborhydrid	$[\text{Na}+] \cdot [\text{BH}_4-]$
NaCl	Natriumchlorid	$[\text{Na}+] \cdot [\text{Cl}-]$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Platin(II)-Verbindungen, Isomere und der trans-Effekt

A. Platin(II)-Verbindungen, Isomere und der *trans*-Effekt.

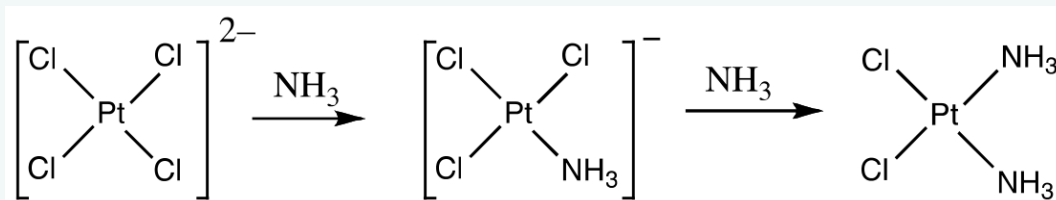
Platin und andere Metalle der Gruppe 10 bilden quadratisch-planare Komplexe, und die Mechanismen ihrer Reaktionen wurden eingehend untersucht. Beispielsweise ist bekannt, dass Substitutionsreaktionen dieser Komplexe unter Erhaltung der Stereochemie ablaufen.



Es ist auch bekannt, dass die Geschwindigkeit der Substitution des Liganden X durch Y von der Art des zu X *trans*-ständigen Liganden, also vom Liganden T, abhängt. Dies wird als **trans-Effekt** bezeichnet. Wenn T eines der Moleküle oder Ionen in der folgenden Liste ist, nimmt die Geschwindigkeit der Substitution an der *trans*-Position von links nach rechts ab.



Die Herstellung von *cis*- und *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ beruht auf dem *trans*-Effekt. Die Herstellung des *cis*-Isomers, eines üblicherweise als Cisplatin bezeichneten Chemotherapeutikums zur Krebsbehandlung, erfolgt durch die Reaktion von K₂PtCl₄ mit Ammoniak.

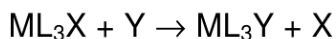


2.1 Zeichnen Sie alle möglichen Stereoisomere quadratisch-planarer Platin(II)-Verbindungen mit der Formel Pt(py)(NH₃)BrCl (wobei py = Pyridin, C₅H₅N).

2.2 Geben Sie Reaktionsschemata einschließlich etwaiger Zwischenprodukte an, die die Herstellung jedes der Stereoisomere von [Pt(NH₃)(NO₂)Cl₂]⁻ in wässriger Lösung unter Verwendung der Reagenzien PtCl₄²⁻, NH₃ und NO₂⁻ zeigen. Die Reaktionen werden durch den *trans*-Effekt kinetisch gesteuert.

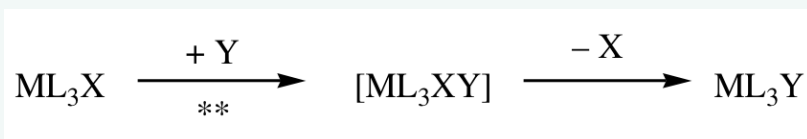
B. Kinetische Untersuchungen von Substitutionsreaktionen quadratisch-planarer Komplexe

Die Substitution des Liganden X durch Y in quadratisch-planaren Komplexen



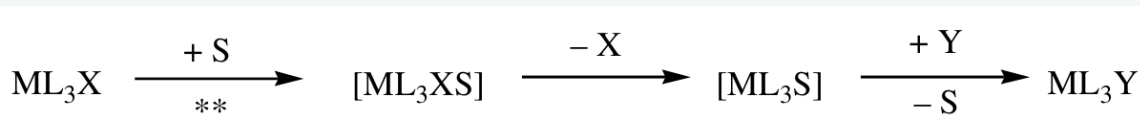
kann über einen der beiden folgenden Wege oder über beide erfolgen:

i) *Direkte Substitution*: Der eintretende Ligand Y bindet an das Zentralmetall und bildet einen fünffach koordinierten Komplex, der anschließend rasch einen Liganden X abspaltet, wobei das Produkt ML₃Y entsteht.



** = geschwindigkeitsbestimmender Schritt, Geschwindigkeitskonstante = k_Y

ii) *Lösungsmittelunterstützte Substitution*: Ein Lösungsmittelmolekül S bindet an das Zentralmetall, wobei ML₃XS entsteht, das X abspaltet und ML₃S bildet. Y verdrängt S rasch unter Bildung von ML₃Y.



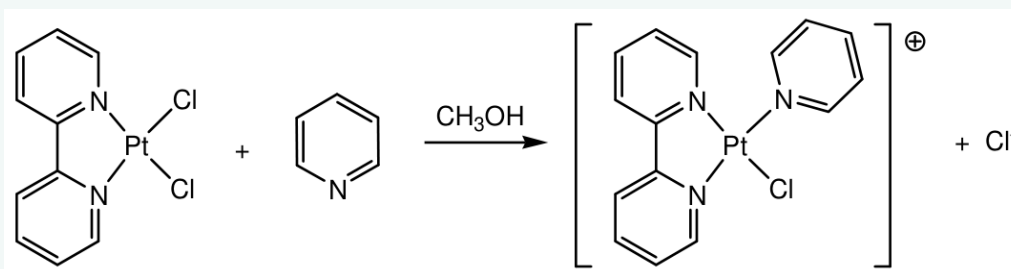
** = geschwindigkeitsbestimmender Schritt, k_S = Geschwindigkeitskonstante

Das gesamte Geschwindigkeitsgesetz für solche Substitutionen lautet

$$\text{Rate} = k_s[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

Wenn $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$, dann gilt $\text{Rate} = k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$.

Die Werte von k_s und k_Y hängen von den beteiligten Reaktanten und dem Lösungsmittel ab. Ein Beispiel ist die Verdrängung des Cl^- -Liganden in einem quadratisch-planaren Platin(II)-Komplex, ML_2X_2 , durch Pyridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). (Das obige ML_3X -Schema gilt auch für ML_2X_2 .)



Die folgende Tabelle enthält Daten für die Reaktion bei 25 °C in Methanol, wobei $[\text{Pyridin}] \gg$ die Konzentration des Platinkomplexes ist.

Pyridinkonzentration (mol dm^{-3})	k_{obs} (s^{-1})
0.122	$7.20 \cdot 10^{-4}$
0.061	$3.45 \cdot 10^{-4}$
0.030	$1.75 \cdot 10^{-4}$

2.3 Berechnen Sie die Werte von k_s und k_Y . Geben Sie für jede Konstante die richtige Einheit an.

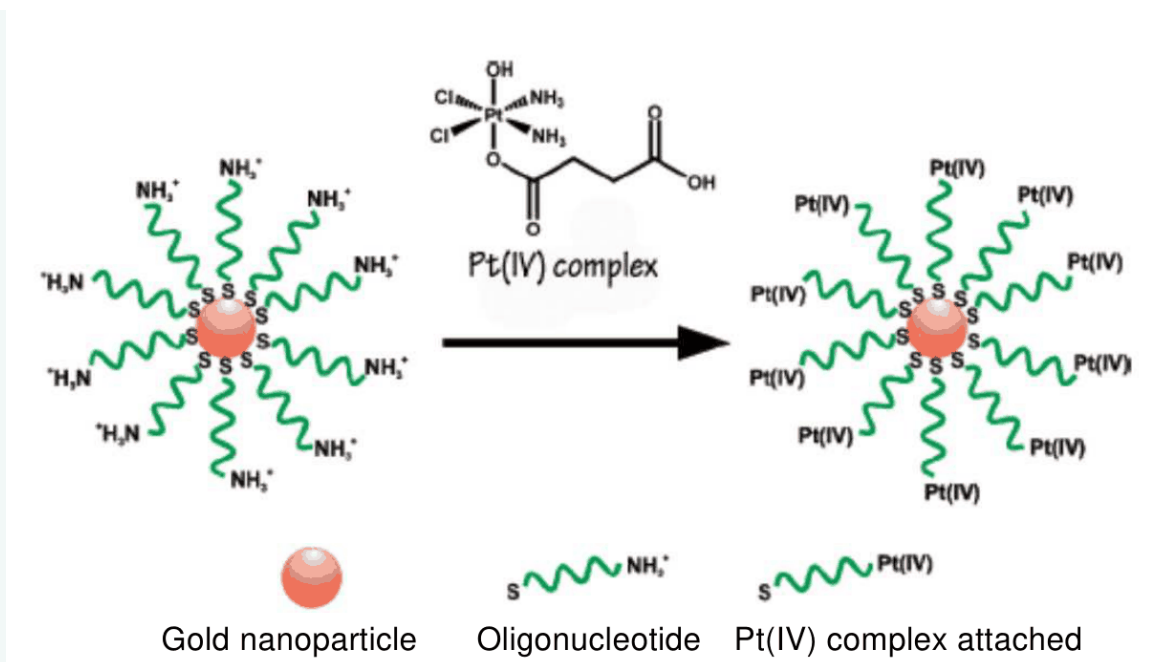
(Ein Koordinatengitter steht Ihnen zur Verfügung, falls Sie es verwenden möchten.)

2.4 Welche der folgenden Aussagen trifft zu, wenn $[\text{Pyridin}] = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ ist? (Kreuzen Sie das Kästchen neben der richtigen Antwort an.)

- ☐ Der größte Teil des pyridinhaltigen Produkts entsteht über den lösungsmittelunterstützten Substitutionsweg (k_s).
- ☐ Der größte Teil des pyridinhaltigen Produkts entsteht über den direkten Substitutionsweg (k_Y)
- ☐ Über die beiden Wege entstehen vergleichbare Produktmengen.
- ☐ Über die relativen Produktmengen, die über die beiden Wege entstehen, lassen sich keine Schlussfolgerungen ziehen.

C. Ein Chemotherapeutikum

Um Cisplatin gezielter zu Krebszellen zu transportieren, koppelte die Arbeitsgruppe von Professor Lippard am MIT einen Platin(IV)-Komplex an Oligonukleotide, die an Goldnanopartikel gebunden waren.



2.5 Experimente zeigten, dass der Durchmesser eines Goldnanopartikels 13 nm betrug. An dieses Nanopartikel sind 90 Oligonukleotidgruppen gebunden, von denen 98 % an einen Pt(IV)-Komplex gebunden sind. Nehmen Sie an, dass das Reaktionsgefäß, in dem Zellen mit dem Pt(IV)-Nanopartikelreagenz behandelt wurden, ein Volumen von 1.0 cm^3 hatte und die Konzentration der Lösung bezüglich Pt $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ betrug. Berechnen Sie die Masse des Platins und die des Goldes, die in diesem Experiment verwendet wurden.

(Die Dichte von Gold = 19.3 g cm^{-3} , das Volumen einer Kugel = $(4/3)\pi r^3 = 4.18879 r^3$.)

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Die folgenden Koordinations-SMILES verwenden dative Bindungen und @SP-Deskriptoren für die quadratisch-planare Stereochemie. Die Positionen der Liganden werden in der Lösung auch in Worten angegeben.

- 2.1:** Es gibt **drei Stereoisomere** von **Amminbromidochlorido(pyridin)platin(II)**:

I — Pyridin trans zu Ammoniak: [NH3]->[Pt@SP3+2](<-[Cl-])(<-[Br-])<-n1ccccc1

II — Pyridin trans zu Bromido: [NH3]->[Pt@SP2+2](<-[Cl-])(<-[Br-])<-n1ccccc1

III — Pyridin trans zu Chlorido: [NH3]->[Pt@SP1+2](<-[Cl-])(<-[Br-])<-n1ccccc1

- 2.2:** Es gibt **zwei Stereoisomere**:

cis-Amminindichlorido(nitro)platinat(II), erhalten durch Zugabe von zunächst Ammoniak, dann Nitrit:

[NH3]->[Pt@SP1+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-N(=O)[O-]

trans-Amminindichlorido(nitro)platinat(II), erhalten durch Zugabe von zunächst Nitrit, dann Ammoniak:

[NH3]->[Pt@SP3+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-N(=O)[O-]

- 2.3:** $k_s \approx 0 \text{ s}^{-1}$, $k_Y \approx 5.9 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

- **2.4:** Kreuzen Sie das **zweite Kästchen** an: Der größte Teil des Produkts entsteht über den **direkten Substitutionsweg**.
- **2.5:** Auf zwei signifikante Stellen gerundet,

$$m(\text{Pt}) = 2.0 \times 10^{-7} \text{ g} = 0.20 \mu\text{g}$$

$$m(\text{Au}) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.15 \text{ mg}$$

Lösung

Die im Folgenden verwendeten einfachen molekularen und ionischen Spezies sind:

Name	Formel	SMILES
Ammoniak	NH_3	[NH3]
Pyridin	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	n1cccc1
Bromidion	Br^-	[Br-]
Chloridion	Cl^-	[Cl-]
Nitrition	NO_2^-	O=N[O-]

Bei den nitrithaltigen Komplexen stellen die Struktur-SMILES eine **N-gebundene Nitro-Koordination** dar. Alle hier betrachteten Platin(II)-Komplexe weisen eine quadratisch-planare Koordination auf. Die SMILES kodieren die Konnektivität und die angegebene Stereochemie; sie stellen nicht den Elektronenfluss während der Substitution dar.

2.1 — Alle quadratisch-planaren Stereoisomere

Man legt Pyridin an einer Position fest. Der gegenüberliegende Ligand kann Ammoniak, Bromido oder Chlorido sein, sodass sich drei Möglichkeiten ergeben. Sobald dieser gegenüberliegende Ligand gewählt ist, ergibt ein Vertauschen der beiden verbleibenden Positionen eine Anordnung, die sich durch Drehung im dreidimensionalen Raum zur Deckung bringen lässt.

Somit gibt es genau **drei geometrische Isomere** mit den folgenden Paaren gegenüberliegender Liganden:

Isomer	Erstes trans-Paar	Zweites trans-Paar
I	Pyridin–Ammoniak	Bromido–Chlorido
II	Pyridin–Bromido	Ammoniak–Chlorido
III	Pyridin–Chlorido	Ammoniak–Bromido

Um sie eindeutig zu zeichnen, setzt man Platin in die Mitte eines Kreuzes und Pyridin darüber. Die übrigen Liganden werden wie folgt angeordnet:

Isomer	Unterhalb von Platin	Links von Platin	Rechts von Platin
I	NH_3	Br	Cl
II	Br	NH_3	Cl
III	Cl	NH_3	Br

Die entsprechenden Namen und stereochemischen SMILES sind unter Antworten 2.1 angegeben. Diese idealen quadratisch-planaren Anordnungen ergeben keine zusätzlichen Enantiomerenpaare.

2.2 — Herstellung beider Stereoisomere

Die relevante Reihenfolge des trans-Effekts lautet



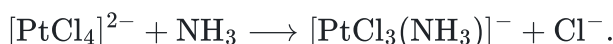
Das Ausgangsion und die beiden monosubstituierten Zwischenprodukte sind:

Name	Formel	SMILES
Tetrachloridoplatinat(II)-Ion	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	<chem>[Cl-]>[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>
Ammintrichloridoplatinat(II)-Ion	$[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^-$	<chem>[NH3]>[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>
Trichlorido(nitro)platinat(II)-Ion	$[\text{PtCl}_3(\text{NO}_2)]^{2-}$	<chem>O=[N+]([O-])>[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>

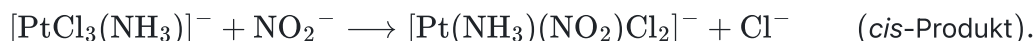
Alle weisen eine quadratisch-planare Geometrie auf; aufgrund der drei identischen Chlorido-Liganden müssen für diese Zwischenprodukte keine unterschiedlichen geometrischen Isomere angegeben werden.

Herstellung des cis-Isomers: zuerst Ammoniak

Zunächst wird ein Chlorido-Ligand durch Ammoniak ersetzt:



Anschließend wird Nitrit zugegeben:



Im Zwischenprodukt steht ein Chlorido-Ligand trans zu Ammoniak, während die beiden anderen trans zueinander stehen. Da Chlorid einen stärkeren trans-Effekt als Ammoniak aufweist, ersetzt Nitrit bevorzugt einen Chlorido-Liganden **trans zu einem anderen Chlorido-Liganden**.

Folglich steht der eintretende Nitro-Ligand **cis zu Ammoniak**, und die beiden verbleibenden Chlorido-Liganden stehen ebenfalls cis zueinander.

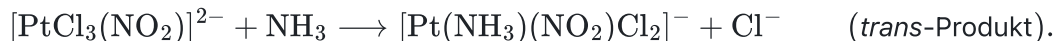
In einer eindeutigen Zeichnung des Produkts steht Ammoniak oberhalb von Platin, Nitro rechts davon und die Chlorido-Liganden unterhalb und links davon. Seine trans-Paare sind Ammoniak–Chlorido und Nitro–Chlorido.

Herstellung des trans-Isomers: zuerst Nitrit

Zunächst wird Nitrit zugegeben:



Anschließend wird Ammoniak zugegeben:



Der Nitro-Ligand weist einen stärkeren trans-Effekt als Chlorid auf. Ammoniak ersetzt daher bevorzugt den Chlorido-Liganden **trans zu Nitro**.

Die resultierenden Ammoniak- und Nitro-Liganden stehen einander gegenüber, ebenso wie die beiden verbleibenden Chlorido-Liganden. Man zeichnet Ammoniak oberhalb von Platin, Nitro darunter und die Chlorido-Liganden links und rechts davon.

In allen vier Substitutionsgleichungen bleiben sowohl die Atome als auch die Ladung erhalten.

2.3 — Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Aus dem angegebenen Geschwindigkeitsgesetz folgt

$$\text{Rate} = (k_s + k_Y[\text{Pyridin}])[\text{Platinkomplex}],$$

also

$$k_{\text{obs}} = k_s + k_Y[\text{Pyridin}].$$

Daher besitzt eine Auftragung von k_{obs} gegen die Pyridinkonzentration:

- den Ordinatenabschnitt k_s mit der Einheit s^{-1} ;
- die Steigung k_Y mit der Einheit $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Die drei Werte von $k_{\text{obs}}/[\text{Pyridin}]$ sind

$$5.902 \times 10^{-3}, \quad 5.656 \times 10^{-3}, \quad 5.833 \times 10^{-3} \quad \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

Sie sind näherungsweise konstant, sodass die aufgetragene Gerade näherungsweise durch den Ursprung verläuft.

Die Datenpunkte liegen nicht exakt auf einer Geraden: Eine Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate ohne Nebenbedingungen ergibt einen Ordinatenabschnitt von $-9.47 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, der keine physikalisch sinnvolle Geschwindigkeitskonstante sein kann. Unter der Nebenbedingung, dass beide Geschwindigkeitskonstanten nichtnegativ sind, ergibt sich die beste Anpassung bei $k_s = 0$. Die entsprechende Steigung ist

$$k_Y = \frac{\sum_i [\text{Pyridin}]_i k_{\text{obs},i}}{\sum_i [\text{Pyridin}]_i^2} = 5.8516 \times 10^{-3} \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

Die geeigneten Näherungsergebnisse lauten somit

$$k_s \approx 0 \text{s}^{-1}, \quad k_Y \approx 5.9 \times 10^{-3} \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

Hier ist k_s die effektive Konstante erster Ordnung im angegebenen Geschwindigkeitsgesetz, in der die konstante Lösungsmittelkonzentration bereits enthalten ist.

2.4 — Vorherrschender Substitutionsweg

Bei $[\text{Pyridin}] = 0.10 \text{mol dm}^{-3}$ liefert der direkte Weg den Beitrag

$$k_Y[\text{Pyridin}] \approx (5.9 \times 10^{-3} \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) (0.10 \text{mol dm}^{-3}) = 5.9 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}.$$

Dieser übersteigt den näherungsweise null betragenden lösungsmittelunterstützten Beitrag bei Weitem.

Gleichwertig lässt sich der durch direkte Substitution gebildete Anteil angeben als

$$f_{\text{direct}} = \frac{k_Y[\text{Pyridin}]}{k_s + k_Y[\text{Pyridin}]} \approx 1.$$

Daher gilt: **Der größte Teil des pyridinhaltigen Produkts entsteht durch direkte Substitution: Das zweite Kästchen ist richtig.**

2.5 — Massen von Platin und Gold

Man verwendet die Standardkonstanten

$$M(\text{Pt}) = 195.08 \text{g mol}^{-1}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1},$$

die in der Aufgabenstellung nicht angegeben sind.

Das Volumen der Lösung beträgt

$$1.0 \text{cm}^3 = 1.0 \times 10^{-3} \text{dm}^3.$$

Somit beträgt die Stoffmenge an Platin

$$n(\text{Pt}) = (1.0 \times 10^{-6} \text{mol dm}^{-3}) (1.0 \times 10^{-3} \text{dm}^3) = 1.0 \times 10^{-9} \text{mol}.$$

Seine Masse beträgt

$$m(\text{Pt}) = n(\text{Pt})M(\text{Pt}) = 1.9508 \times 10^{-7} \text{ g},$$

oder, auf zwei signifikante Stellen gerundet,

$$m(\text{Pt}) = 2.0 \times 10^{-7} \text{ g} = 0.20 \mu\text{g}.$$

Jedes Nanopartikel trägt im Mittel

$$90(0.98) = 88.2$$

Platinkomplexe, die jeweils ein Platinatom enthalten. Daher beträgt die Anzahl der Goldnanopartikel

$$N_{\text{particles}} = \frac{n(\text{Pt})N_{\text{A}}}{88.2} = \frac{(1.0 \times 10^{-9})(6.022 \times 10^{23})}{88.2} = 6.83 \times 10^{12}.$$

Der Radius eines Partikels beträgt

$$r = \frac{13}{2} \text{ nm} = 6.5 \times 10^{-7} \text{ cm}.$$

Mit dem angegebenen Ausdruck für das Kugelvolumen ergibt sich

$$V_{\text{particle}} = 4.18879r^3 = 4.18879(6.5 \times 10^{-7} \text{ cm})^3 = 1.15035 \times 10^{-18} \text{ cm}^3.$$

Die Goldmasse pro Partikel beträgt

$$m_{\text{particle}} = \rho V_{\text{particle}} = (19.3 \text{ g cm}^{-3})(1.15035 \times 10^{-18} \text{ cm}^3) = 2.22017 \times 10^{-17} \text{ g}.$$

Folglich gilt

$$m(\text{Au}) = N_{\text{particles}}m_{\text{particle}} = 1.5159 \times 10^{-4} \text{ g},$$

woraus sich ergibt

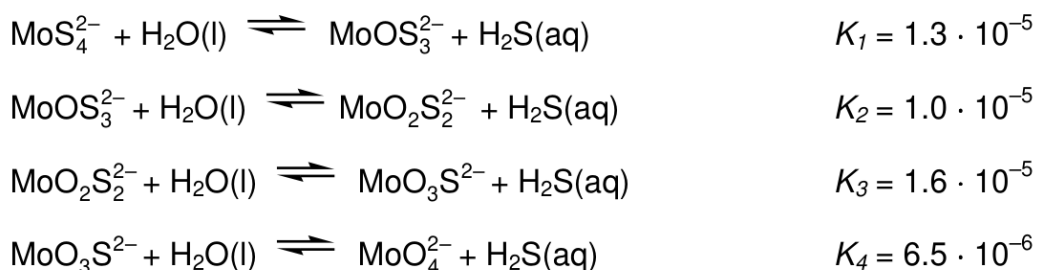
$$m(\text{Au}) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.15 \text{ mg}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Thiomolybdat-Ionen

Thiomolybdat-Ionen leiten sich von Molybdat-Ionen, MoO_4^{2-} , ab, indem Sauerstoffatome durch Schwefelatome ersetzt werden. In der Natur kommen Thiomolybdat-Ionen beispielsweise im Tiefenwasser des Schwarzen Meeres vor, wo durch biologische Sulfatreduktion H_2S entsteht. Die Umwandlung von Molybdat in Thiomolybdat führt dazu, dass gelöstes Mo rasch aus dem Meerwasser in die darunterliegenden Sedimente übergeht. Dadurch verarmt der Ozean an Mo, einem lebensnotwendigen Spurenelement.

Die folgenden Gleichgewichte bestimmen die relativen Konzentrationen der Molybdat- und Thiomolybdat-Ionen in verdünnter wässriger Lösung:



3.1 Wenn im Gleichgewicht die Konzentrationen von MoO_4^{2-} und $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ gleich $1 \cdot 10^{-7}$ bzw. $1 \cdot 10^{-6}$ sind, wie groß ist dann die Gleichgewichtskonzentration von MoS_4^{2-} ?

Lösungen, die $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} und MoS_4^{2-} enthalten, zeigen im sichtbaren Wellenlängenbereich Absorptionsmaxima bei 395 und 468 nm. Die Absorption der anderen Ionen sowie von H_2S im sichtbaren Wellenlängenbereich ist vernachlässigbar. Die molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ) bei diesen beiden Wellenlängen sind in der folgenden Tabelle angegeben:

	ϵ bei 468 nm $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ bei 395 nm $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

3.2 Eine Lösung, die sich nicht im Gleichgewicht befindet, enthält ein Gemisch aus MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} und $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ und keine anderen Mo-haltigen Spezies. Die Gesamtkonzentration aller Mo-haltigen Spezies beträgt $6.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. In einer Absorptionsküvette mit einer Schichtdicke von 10.0 cm beträgt die Extinktion der Lösung bei 468 nm 0.365 und bei 395 nm 0.213. Berechnen Sie die Konzentrationen aller drei Mo-haltigen Anionen in diesem Gemisch.

Eine Lösung mit einer Anfangskonzentration von MoS_4^{2-} von $2.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ hydrolysiert in einem geschlossenen System. Das Produkt H_2S reichert sich an, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Vernachlässigen Sie bei der Berechnung der endgültigen Gleichgewichtskonzentrationen von $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ und allen fünf Mo-haltigen Anionen (also MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} und MoS_4^{2-}) die Möglichkeit, dass H_2S bei bestimmten pH-Werten zu HS^- dissoziieren könnte.

3.3 Stellen Sie die sechs unabhängigen Gleichungen auf, die das System bestimmen.

3.4 Berechnen Sie die oben genannten sechs Konzentrationen unter Verwendung sinnvoller Näherungen und geben Sie Ihre Ergebnisse mit zwei signifikanten Stellen an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1**

$$[\text{MoS}_4^{2-}] = 7.4 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$$

- **3.2** Mit zwei signifikanten Stellen:

$$\begin{aligned} &= 3.1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoOS}_3^{2-}] &= 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}] &= 9.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

- **3.3** Es sei $h = [\text{H}_2\text{S}(\text{aq})]$, und x_0, x_1, x_2, x_3, x_4 bezeichnen die Konzentrationen von MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} bzw. MoS_4^{2-} . Mit $C = 2.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ lauten die sechs Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{x_3 h}{x_4} &= K_1, & \frac{x_2 h}{x_3} &= K_2, \\ \frac{x_1 h}{x_2} &= K_3, & \frac{x_0 h}{x_1} &= K_4, \\ x_0 + x_1 + x_2 + x_3 + x_4 &= C, \\ h + x_1 + 2x_2 + 3x_3 + 4x_4 &= 4C. \end{aligned}$$

- **3.4**

$$\begin{aligned} &= 7.8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoO}_4^{2-}] &= 1.8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoO}_3\text{S}^{2-}] &= 2.1 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}] &= 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoOS}_3^{2-}] &= 8.0 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoS}_4^{2-}] &= 4.8 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Lösung

Die durchgehend verwendeten Spezies und Bezeichnungen sind:

Konzentration	Ion	SMILES
x_0	Molybdat, MoO_4^{2-}	[O-][Mo](=O)(=O)[O-]
x_1	Monothiomolybdat, $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$	[O-][Mo](=O)(=S)[O-]
x_2	Dithiomolybdat, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	[S-][Mo](=O)(=O)[S-]
x_3	Trithiomolybdat, MoOS_3^{2-}	[S-][Mo](=O)(=S)[S-]
x_4	Tetrathiomolybdat, MoS_4^{2-}	[S-][Mo](=S)(=S)[S-]

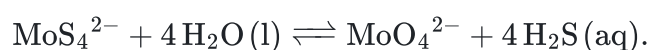
Diese SMILES geben formale Lewis-Strukturen wieder; die Anordnung lokalisierter Bindungen und Ladungen ist aufgrund der Mesomerie nicht eindeutig. Die vier Sauerstoff-/Schwefelliganden sind annähernd tetraedrisch um Molybdän(VI) koordiniert, was diese SMILES nicht ausdrücklich angeben.

Wasser, H_2O , hat den SMILES-Code o; Schwefelwasserstoff, H_2S , hat den SMILES-Code s; und Hydrogensulfid, HS^- , hat den SMILES-Code [SH-]. Die Bildung von Hydrogensulfid wird wie vorgegeben ausgeschlossen.

Die gegebenen Gleichgewichtskonstanten werden in ihrer Konzentrationsform für verdünnte Lösungen verwendet, wobei flüssiges Wasser in den Ausdrücken weggelassen wird.

3.1

Bei der Addition der vier Hydrolysereaktionen kürzen sich die intermediären Ionen heraus:



Die Gleichgewichtskonstante dieser Gesamtreaktion ist das Produkt der vier Konstanten:

$$K_1 K_2 K_3 K_4 = (1.3 \times 10^{-5})(1.0 \times 10^{-5})(1.6 \times 10^{-5})(6.5 \times 10^{-6}) = 1.352 \times 10^{-20}.$$

Folglich gilt

$$K_1 K_2 K_3 K_4 = \frac{[\text{MoO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{S}]^4}{[\text{MoS}_4^{2-}]}.$$

Umstellen und Einsetzen der angegebenen Konzentrationen ergibt

$$[\text{MoS}_4^{2-}] = \frac{(1 \times 10^{-7})(1 \times 10^{-6})^4}{1.352 \times 10^{-20}} = 7.396 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Damit ist

$$[\text{MoS}_4^{2-}] \approx 7.4 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}.$$

3.2

Für ein Gemisch lautet das Lambert-Beer-Gesetz

$$A_\lambda = l \sum_i \varepsilon_{i,\lambda} c_i.$$

Bei 468 nm absorbiert nur Tetrathiomolybdat in nennenswertem Maße. Daher gilt

$$0.365 = (10.0)(11870)x_4,$$

also

$$x_4 = 3.0749789 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die Molybdänbilanz ergibt

$$x_3 + x_2 = 6.0 \times 10^{-6} - x_4.$$

Bei 395 nm tragen alle drei Spezies zur Extinktion bei:

$$0.213 = 10.0(120x_4 + 9030x_3 + 3230x_2).$$

Durch Einsetzen von $x_2 = 6.0 \times 10^{-6} - x_4 - x_3$ erhält man

$$x_3 = \frac{0.213/10.0 - 120x_4 - 3230(6.0 \times 10^{-6} - x_4)}{9030 - 3230} = 1.9798594 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Daraus folgt

$$x_2 = 6.0 \times 10^{-6} - x_4 - x_3 = 9.4516167 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Auf zwei signifikante Stellen gerundet sind dies 3.1×10^{-6} , 2.0×10^{-6} bzw. $9.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$. Es werden keine Gleichgewichtsbeziehungen verwendet, da sich dieses Gemisch ausdrücklich nicht im Gleichgewicht befindet.

3.3

Es gibt sechs unbekannte Konzentrationen: $x_0, x_1, x_2, x_3, x_4, h$.

Die vier Gleichgewichtsbeziehungen lauten

$$K_1 = \frac{x_3 h}{x_4} = 1.3 \times 10^{-5},$$

$$K_2 = \frac{x_2 h}{x_3} = 1.0 \times 10^{-5},$$

$$K_3 = \frac{x_1 h}{x_2} = 1.6 \times 10^{-5},$$

$$K_4 = \frac{x_0 h}{x_1} = 6.5 \times 10^{-6}.$$

Jedes Anion enthält ein Molybdänatom, sodass sich aus der Erhaltung des Molybdäns ergibt:

$$x_0 + x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = C = 2.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Zu Beginn ist jedes Molybdänatom mit vier Schwefelatomen verbunden. Im Gleichgewicht verteilt sich der Schwefel auf die Anionen und den gelösten Schwefelwasserstoff. Somit gilt

$$h + x_1 + 2x_2 + 3x_3 + 4x_4 = 4C = 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dies sind die gesuchten sechs unabhängigen Gleichungen. Die Kombination der beiden Elementbilanzen liefert außerdem die nützliche äquivalente Beziehung

$$h = 4x_0 + 3x_1 + 2x_2 + x_3.$$

Die Koeffizienten geben die Anzahl der Schwefelwasserstoffmoleküle an, die freigesetzt werden, wenn ein ursprünglich vorhandenes Tetrathiomolybdat-Ion die jeweilige Hydrolysestufe erreicht.

3.4

Die Schwefelbilanz begrenzt die Schwefelwasserstoffkonzentration:

$$0 < h \leq 4C = 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die Gleichgewichtsbeziehungen liefern die aufeinanderfolgenden Konzentrationsverhältnisse

$$\frac{x_1}{x_0} = \frac{h}{K_4}, \quad \frac{x_2}{x_1} = \frac{h}{K_3}, \quad \frac{x_3}{x_2} = \frac{h}{K_2}, \quad \frac{x_4}{x_3} = \frac{h}{K_1}.$$

Selbst an der oberen Grenze für h betragen diese Verhältnisse nur ungefähr 0.12, 0.050, 0.080 bzw. 0.062. Molybdat überwiegt daher, und eine nahezu vollständige Hydrolyse liefert eine sinnvolle erste Näherung:

$$h^{(0)} = 4C = 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Um für die in geringeren Konzentrationen vorliegenden Spezies zuverlässige Ergebnisse mit zwei signifikanten Stellen zu erhalten, wird diese Näherung mithilfe beider Bilanzen verfeinert. Jede Konzentration einer Molybdänspezies wird durch x_0 und h ausgedrückt:

$$\begin{aligned} x_1 &= x_0 \frac{h}{K_4}, \\ x_2 &= x_0 \frac{h^2}{K_3 K_4}, \\ x_3 &= x_0 \frac{h^3}{K_2 K_3 K_4}, \\ x_4 &= x_0 \frac{h^4}{K_1 K_2 K_3 K_4}. \end{aligned}$$

Die Molybdänbilanz ergibt dann

$$x_0 = \frac{C}{1 + \frac{h}{K_4} + \frac{h^2}{K_3 K_4} + \frac{h^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{h^4}{K_1 K_2 K_3 K_4}}.$$

Für jeden Näherungswert von h werden diese Konzentrationen berechnet und h anhand der folgenden Gleichung aktualisiert:

$$h_{\text{new}} = 4C - x_1 - 2x_2 - 3x_3 - 4x_4.$$

Die aufeinanderfolgenden Näherungswerte sind

$$\begin{aligned}
 h^{(0)} &= 8.0000000 \times 10^{-7}, \\
 h^{(1)} &= 7.7574998 \times 10^{-7}, \\
 h^{(2)} &= 7.7647978 \times 10^{-7}, \\
 h^{(3)} &= 7.7645781 \times 10^{-7},
 \end{aligned}
 \quad \text{mol dm}^{-3}.$$

Die Konzentrationen haben sich für die geforderte Rundung hinreichend stabilisiert:

Spezies	Wert vor der abschließenden Rundung (mol dm ⁻³)	Zwei signifikante Stellen (mol dm ⁻³)
H ₂ S (aq)	7.7646×10^{-7}	7.8×10^{-7}
MoO ₄ ²⁻	1.7766×10^{-7}	1.8×10^{-7}
MoO ₃ S ²⁻	2.1223×10^{-8}	2.1×10^{-8}
MoO ₂ S ₂ ²⁻	1.0299×10^{-9}	1.0×10^{-9}
MoOS ₃ ²⁻	7.9968×10^{-11}	8.0×10^{-11}
MoS ₄ ²⁻	4.7763×10^{-12}	4.8×10^{-12}

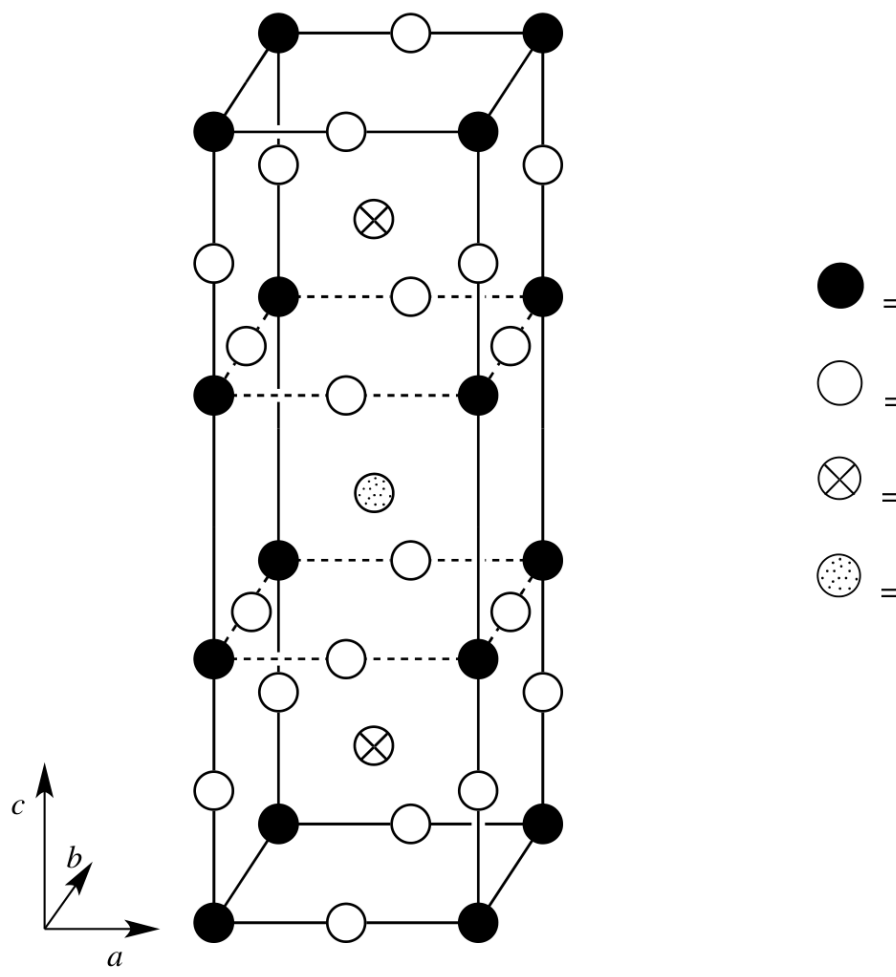
Mit ungerundeten Werten summieren sich die Konzentrationen der Molybdänspezies wie gefordert zu $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, und die Gesamtschwefelkonzentration beträgt $8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Der Supraleiter YBCO

In den 1980er-Jahren wurde eine Klasse keramischer Materialien entdeckt, die bei der ungewöhnlich hohen Temperatur von 90 K Supraleitung zeigen. Eines dieser Materialien enthält Yttrium, Barium, Kupfer und Sauerstoff und wird als „YBCO“ bezeichnet. Seine nominelle Zusammensetzung ist YBa₂Cu₃O₇, seine tatsächliche Zusammensetzung ist jedoch gemäß der Formel YBa₂Cu₃O_{7-δ} ($0 < \delta < 0.5$) variabel.

4.1 Eine Elementarzelle der idealisierten Kristallstruktur von YBCO ist unten dargestellt. Ordnen Sie die Kreise den jeweiligen Elementen in der Struktur zu.



Die tatsächliche Struktur ist orthorhombisch ($a \neq b \neq c$), lässt sich jedoch näherungsweise als tetragonal beschreiben, wobei $a \approx b \approx (c/3)$ gilt.

4.2 Eine Probe von YBCO mit $\delta = 0.25$ wurde mittels Röntgenbeugung unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.2 \text{ pm}$) untersucht. Der Beugungsspeak beim kleinsten Winkel wurde bei $2\theta = 7.450^\circ$ beobachtet. Berechnen Sie unter der Annahme $a = b = (c/3)$ die Werte von a und c .

4.3 Schätzen Sie die Dichte dieser YBCO-Probe (mit $\delta = 0.25$) in g cm^{-3} ab. Falls Sie die Werte für a und c in Teil 4.2 nicht berechnen konnten, verwenden Sie $a = 500 \text{ pm}$ und $c = 1500 \text{ pm}$.

Beim Auflösen von YBCO in wässriger HCl ($c = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$) werden Gasblasen beobachtet (das Gas wurde mittels Gaschromatographie als O_2 identifiziert). Nach 10 min Sieden zum Austreiben der gelösten Gase reagiert die Lösung mit überschüssiger KI -Lösung und färbt sich dabei gelbbraun. Diese Lösung kann mit Thiosulfatlösung unter Verwendung von Stärke zur Endpunkterkennung titriert werden. Wird YBCO unter Ar direkt zu einer Lösung gegeben, in der die Konzentrationen von KI und HCl jeweils 1.0 mol dm^{-3} betragen, färbt sich die Lösung gelbbraun, es wird jedoch keine Gasentwicklung beobachtet.

4.4 Stellen Sie eine ausgeglichene Netto-Ionengleichung für die Reaktion auf, bei der sich festes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ unter Entwicklung von O_2 in wässriger HCl löst.

4.5 Stellen Sie eine ausgeglichene Netto-Ionengleichung für die Reaktion auf, bei der die Lösung aus 4.4 nach dem Austreiben des gelösten Sauerstoffs in saurer Lösung mit überschüssigem KI reagiert.

4.6 Stellen Sie eine ausgeglichene Netto-Ionengleichung für die Reaktion auf, bei der die Lösung aus 4.5 mit Thiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) titriert wird.

4.7 Stellen Sie eine ausgeglichene Netto-Ionengleichung für die Reaktion auf, bei der sich festes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ in einer Ar-Atmosphäre in wässriger HCl mit überschüssigem KI löst.

Zwei identische Proben von YBCO mit einem unbekannten Wert von δ wurden hergestellt. Die erste Probe wurde unter Entwicklung von O_2 in 5 cm^3 wässriger HCl ($c = 1.0\text{ mol dm}^{-3}$) gelöst. Nach dem Sieden zum Austreiben der Gase, dem Abkühlen und der Zugabe von 10 cm^3 KI -Lösung ($c = 0.7\text{ mol dm}^{-3}$) unter Ar wurden bei der Titration bis zum mit Stärke angezeigten Endpunkt $1.542 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$ Thiosulfat benötigt. Die zweite YBCO-Probe wurde unter Ar direkt zu 7 cm^3 einer Lösung gegeben, in der $c(\text{KI}) = 1.0\text{ mol dm}^{-3}$ und $c(\text{HCl}) = 0.7\text{ mol dm}^{-3}$ waren. Bei der Titration dieser Lösung wurden bis zum Endpunkt $1.696 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$ Thiosulfat benötigt.

4.8 Berechnen Sie die Stoffmenge an Cu (in mol) in jeder dieser YBCO-Proben.

4.9 Berechnen Sie den Wert von δ für diese YBCO-Proben.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

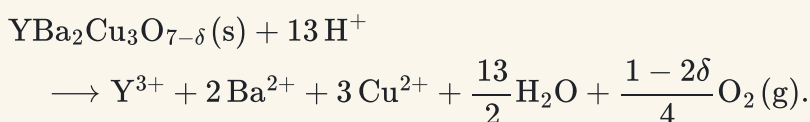
Iod wird bei einem Überschuss an Iodid als Triiodid, I_3^- , dargestellt. Namen und SMILES der an den Reaktionen beteiligten Spezies sind in der Lösung angegeben.

- **4.1** Schwarz ausgefüllte Kreise: **Kupfer**; leere Kreise: **Sauerstoff**; mit einem Kreuz markierte Kreise: **Barium**; mit einem Punkt markierter Kreis: **Yttrium**.

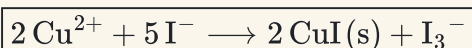
- **4.2** $a = b = 395.6\text{ pm}, \quad c = 1.187 \times 10^3\text{ pm}$.

- **4.3** $\rho = 5.92\text{ g cm}^{-3}$.

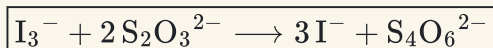
- **4.4**



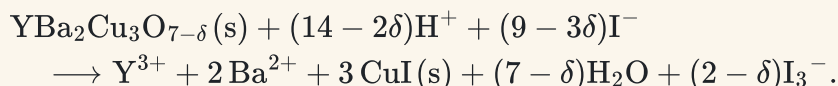
- **4.5**



- **4.6**



- **4.7**



- **4.8** $n(\text{Cu}) = 1.542 \times 10^{-4}\text{ mol}$ in **jeder** Probe.

- **4.9** $\delta \approx 0.350$.

Lösung

4.1 — Zuordnung der Atome

Ein Atom an einer Ecke der Elementarzelle trägt mit $1/8$ zu dieser Zelle bei; eines auf einer Kante mit $1/4$; eines auf einer Fläche mit $1/2$; und eines im Inneren mit 1.

Kreistyp	Positionen in der Zeichnung	Effektive Anzahl pro Zelle	Element
Schwarz ausgefüllt	8 Ecken und 8 weitere Positionen auf senkrechten Kanten	$8/8 + 8/4 = 3$	Kupfer, Cu
Leer	12 Kantenpositionen und 8 Flächenpositionen	$12/4 + 8/2 = 7$	Sauerstoff, O
Mit einem Kreuz markiert	2 Positionen im Inneren	2	Barium, Ba
Mit einem Punkt markiert	1 Position im Inneren	1	Yttrium, Y

Diese Anzahlen ergeben genau eine nominelle Formeleinheit von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ pro Elementarzelle, also $Z = 1$. Sauerstofflücken verändern den Sauerstoffgehalt auf $7 - \delta$.

YBCO bildet einen ausgedehnten Kristall, sodass seine Struktur nicht durch eine SMILES-Zeichenfolge für ein diskretes Molekül dargestellt werden kann. Die Abbildung legt seine periodische Anordnung fest.

4.2 — Gitterparameter

Für ein tetragonales Gitter gilt

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}.$$

Da $c = 3a$ ist, beträgt der größte Netzebenenabstand $d_{001} = c$. Er führt zum Reflex beim kleinsten Winkel.

Für diesen Reflex lautet das Braggsche Gesetz

$$\lambda = 2c \sin \theta, \quad \theta = \frac{7.450^\circ}{2} = 3.725^\circ.$$

Damit ergibt sich

$$c = \frac{154.2 \text{ pm}}{2 \sin 3.725^\circ} = 1186.743 \text{ pm},$$

und

$$a = b = \frac{c}{3} = 395.581 \text{ pm}.$$

Somit gilt

$$a = b = 395.6 \text{ pm}, \quad c = 1187 \text{ pm}.$$

4.3 — Dichte

Für $\delta = 0.25$ ist die Zusammensetzung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.75}$. Mit den üblichen molaren Atommassen in g mol^{-1} ergibt sich

$$\begin{aligned} M &= 88.91 + 2(137.33) + 3(63.55) + 6.75(16.00) \\ &= 662.22 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Da $1 \text{ pm} = 10^{-10} \text{ cm}$ ist, beträgt das Zellvolumen unter Verwendung der ungerundeten Gitterparameter

$$V = a^2 c = 1.8570673 \times 10^{-22} \text{ cm}^3.$$

Bei einer Formeleinheit pro Zelle gilt

$$\rho = \frac{ZM}{N_A V} = \frac{662.22}{(6.02214076 \times 10^{23})(1.8570673 \times 10^{-22})} \text{ g cm}^{-3}.$$

Daraus folgt

$$\rho = 5.92 \text{ g cm}^{-3}.$$

Namen und SMILES der Spezies für die Teile 4.4–4.9

Die folgenden Darstellungen gelten für jedes Vorkommen dieser Spezies in den Gleichungen.

Spezies	Name	SMILES
H^+	Proton	[H+]
Y^{3+}	Yttrium(III)-Ion	[Y+3]
Ba^{2+}	Barium(II)-Ion	[Ba+2]
Cu^{2+}	Kupfer(II)-Ion	[Cu+2]
Cu^+	Kupfer(I)-Ion	[Cu+]
I^-	Iodid-Ion	[I-]
I_2	Molekulares Iod	I I
I_3^-	Triiodid-Ion	I [I-] I
H_2O	Wasser	O
O_2	Disauerstoff	O=O
CuI	Kupfer(I)-iodid, ionische Formeleinheit	[Cu+] . [I-]
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Thiosulfat-Ion	[O-] S (=O) (=O) [S-]
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Tetrathionat-Ion	[O-] S (=O) (=O) S S S (=O) (=O) [O-]

Triiodid ist linear; seine SMILES-Zeichenfolge ist eine formale Darstellung der Konnektivität und beschreibt nicht seine Dreizentrenbindung. Die Darstellung von Kupfer(I)-iodid bildet das ausgedehnte Festkörpergitter nicht ab. Die SMILES-Zeichenfolgen der Schwefel-Sauerstoff-Anionen zeigen jeweils einzelne mesomere Grenzstrukturen.

4.4 – Auflösen in Säure unter Sauerstoffentwicklung

Mit den formalen Oxidationszahlen +3 für Yttrium, +2 für Barium und –2 für Sauerstoff ergibt sich aus der Elektroneutralität

$$3 + 2(2) + 3\bar{v}_{\text{Cu}} - 2(7 - \delta) = 0.$$

Folglich gilt

$$3\bar{v}_{\text{Cu}} = 7 - 2\delta.$$

Nach dem Auflösen in Säure liegen die drei Kupferatome als Kupfer(II) vor, wobei die Summe ihrer Oxidationszahlen 6 beträgt. Ihre Reduktion verbraucht daher

$$(7 - 2\delta) - 6 = 1 - 2\delta$$

Elektronen pro Formeleinheit.

Die Oxidation von Gittersauerstoff mit der Oxidationszahl –2 zu Disauerstoff liefert vier Elektronen pro Molekül O_2 . Die Sauerstoffausbeute beträgt somit

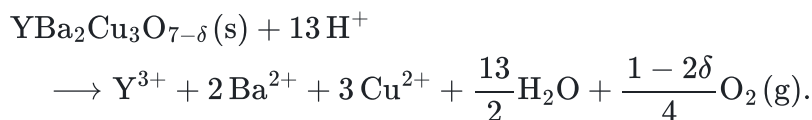
$$\frac{1 - 2\delta}{4}$$

Moleküle pro Formeleinheit.

Die gelösten Kationen haben die Gesamtladung

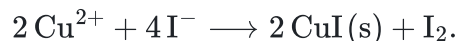
$$3 + 2(2) + 3(2) = 13,$$

weshalb 13 Protonen benötigt werden. Durch Ausgleichen von Wasserstoff und Sauerstoff erhält man

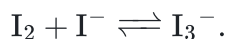


4.5 — Reaktion des gelösten Kupfers mit Iodid

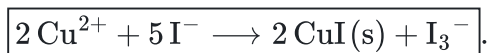
Kupfer(II) oxidiert Iodid zu Iod und wird dabei zu Kupfer(I) reduziert, das als Kupfer(I)-iodid ausfällt:



Bei einem Überschuss an Iodid gilt



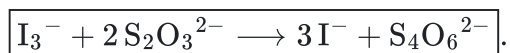
Durch Addition dieser Gleichungen erhält man



Somit entstehen aus zwei Mol Kupfer ein Mol Triiodid. Das vorherige Entfernen des gelösten Sauerstoffs verhindert, dass dieser zusätzliches Iod erzeugt.

4.6 — Titration mit Thiosulfat

Thiosulfat reduziert Triiodid zu Iodid und wird zu Tetrathionat oxidiert:



Ein Mol Triiodid verbraucht daher zwei Mol Thiosulfat.

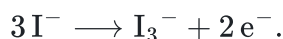
4.7 — Direktes Auflösen in iodidhaltiger Säure

Hier liefert Iodid die Elektronen, die benötigt werden, um das gesamte Kupfer zu Kupfer(I) zu reduzieren. Die Summe der Oxidationszahlen des Kupfers sinkt von $7 - 2\delta$ auf 3, wofür

$$(7 - 2\delta) - 3 = 4 - 2\delta$$

Elektronen pro Formeleinheit benötigt werden.

Bei der Bildung eines Triiodid-Ions werden zwei Elektronen freigesetzt:



Daher entstehen aus jeder Formeleinheit

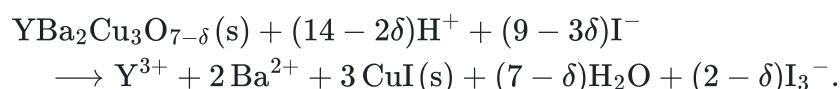
$$\frac{4 - 2\delta}{2} = 2 - \delta$$

Triiodid-Ionen. Drei weitere Iodid-Ionen werden in die drei Formeleinheiten Kupfer(I)-iodid eingebaut, sodass der gesamte Iodidbedarf

$$3 + 3(2 - \delta) = 9 - 3\delta$$

beträgt.

Alle $7 - \delta$ Sauerstoffatome werden zu Wasser, wofür $14 - 2\delta$ Protonen benötigt werden. Die ausgeglichene Gleichung lautet



Die Elektronenübertragung erfolgt durch die Oxidation von Iodid, was mit dem Ausbleiben einer Sauerstoffentwicklung übereinstimmt.

4.8 — Stoffmenge an Kupfer

Beim ersten Verfahren wird das gesamte Kupfer zu Kupfer(II), bevor Iodid zugegeben wird. Durch Kombination der stöchiometrischen Verhältnisse aus 4.5 und 4.6 erhält man



Das Stoffmengenverhältnis von Kupfer zu Thiosulfat beträgt daher 1 : 1:

$$n(\text{Cu}) = 1.542 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Die Proben sind identisch, also gilt

$$\boxed{n(\text{Cu}) = 1.542 \times 10^{-4} \text{ mol in jeder Probe.}}$$

Die entsprechende Stoffmenge an YBCO-Formeleinheiten in jeder Probe beträgt

$$n_0 = \frac{n(\text{Cu})}{3} = \frac{1.542 \times 10^{-4}}{3} = 5.140 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

4.9 — Sauerstoffdefizit

Beim direkten Auflösen entstehen $2 - \delta$ Mol Triiodid pro Mol YBCO. Jedes Mol Triiodid verbraucht zwei Mol Thiosulfat, sodass gilt

$$n_{\text{thio},2} = (4 - 2\delta)n_0.$$

Daher gilt

$$1.696 \times 10^{-4} = (4 - 2\delta)(5.140 \times 10^{-5}),$$

und

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{1}{2} \left(4 - \frac{1.696 \times 10^{-4}}{5.140 \times 10^{-5}} \right) \\ &= 0.3501945 \dots \end{aligned}$$

Somit ergibt sich

$$\boxed{\delta \approx 0.350}.$$

Dies liegt innerhalb des angegebenen Bereichs $0 < \delta < 0.5$. Die zugesetzte Säure und das zugesetzte Iodid liegen im Überschuss vor: Jedes Verfahren benötigt weniger als $7 \times 10^{-4} \text{ mol}$ Protonen und $4.1 \times 10^{-4} \text{ mol}$ Iodid, verglichen mit den zugesetzten $4.9\text{--}5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ Säure und $7.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ Iodid.

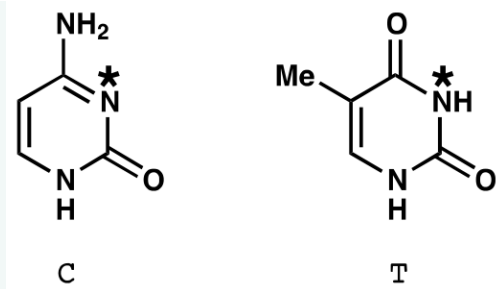
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Chemische Modifikation der DNA

Desoxyribonukleinsäure (DNA) ist eines der grundlegenden Moleküle des Lebens. In dieser Aufgabe werden Möglichkeiten betrachtet, die Molekülstruktur der DNA zu verändern, sowohl auf natürliche Weise als auch durch vom Menschen entwickelte Verfahren.

Betrachten Sie die Pyrimidinbasen Cytosin (C) und Thymin (T). Das (durch * gekennzeichnete) N-3-Atom einer dieser Basen ist eine häufige nukleophile Angriffsstelle bei der Alkylierung einzelsträngiger DNA, während dies für die andere Base nicht gilt.

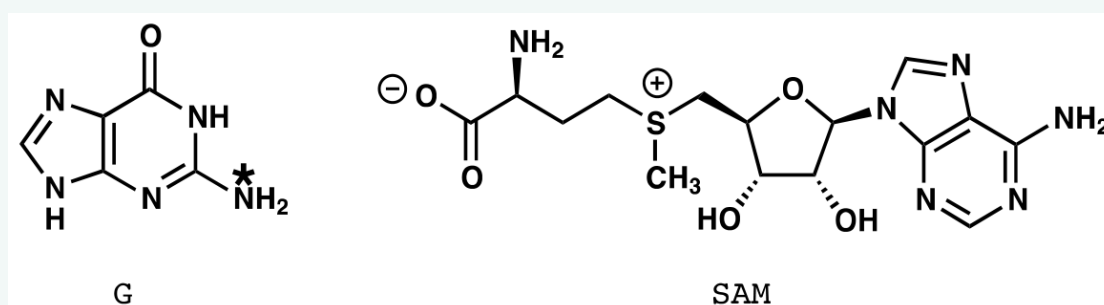
5.1 Wählen Sie aus (durch Einkreisen), welche Base, C oder T, das stärker nukleophile N-3-Atom besitzt.



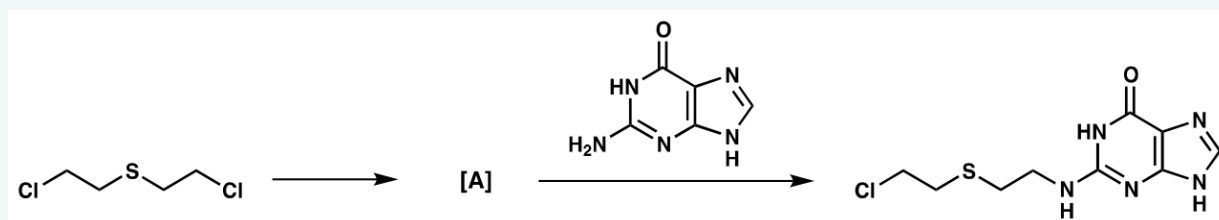
5.2. Zeichnen Sie zwei einander ergänzende mesomere Grenzstrukturen des ausgewählten Moleküls, um Ihre Antwort zu begründen.

Eine häufige natürliche Modifikation der DNA ist die Methylierung der gekennzeichneten (*) Position von Guanin (G) durch S-Adenosylmethionin (SAM).

5.3 Zeichnen Sie die Strukturen beider Produkte der Reaktion zwischen Guanin und SAM.



Eines der frühesten vom Menschen hergestellten DNA-Alkylierungsmittel war Senfgas. Senfgas wirkt, indem es zunächst in einer intramolekularen Reaktion die Zwischenstufe A bildet, die DNA direkt alkyliert, wobei ein Nukleinsäureprodukt entsteht, wie es im vorherigen Aufgabenteil gezeigt ist.

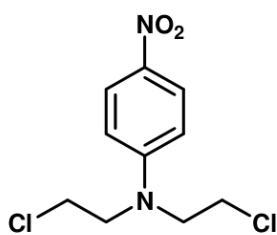


5.4 Zeichnen Sie die Struktur der reaktiven Zwischenstufe A.

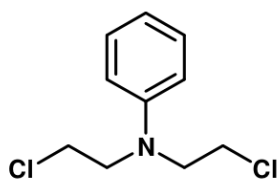
Die Stickstofflöst reagieren über einen analogen Reaktionsweg wie der Schwefellost im vorherigen Aufgabenteil. Die Reaktivität der Verbindung lässt sich durch den dritten Substituenten am Stickstoffatom verändern. Die Reaktivität von Stickstofflöst steigt mit zunehmender Nukleophilie des zentralen Stickstoffatoms.

5.5 Wählen Sie aus jeder der folgenden Gruppen von Stickstofflöst die reaktivste und die am wenigsten reaktive Verbindung aus.

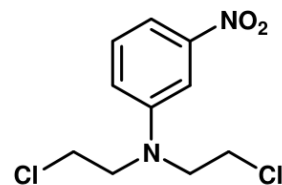
a)



I

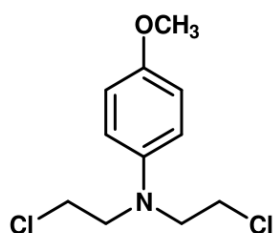


II

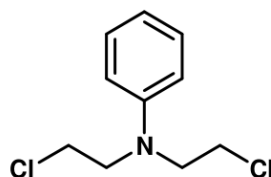


III

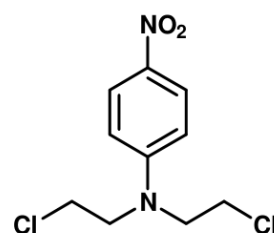
b)



I

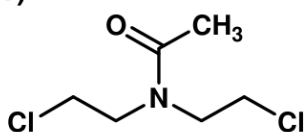


II

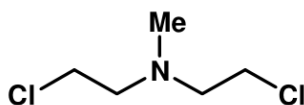


III

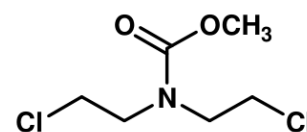
c)



I



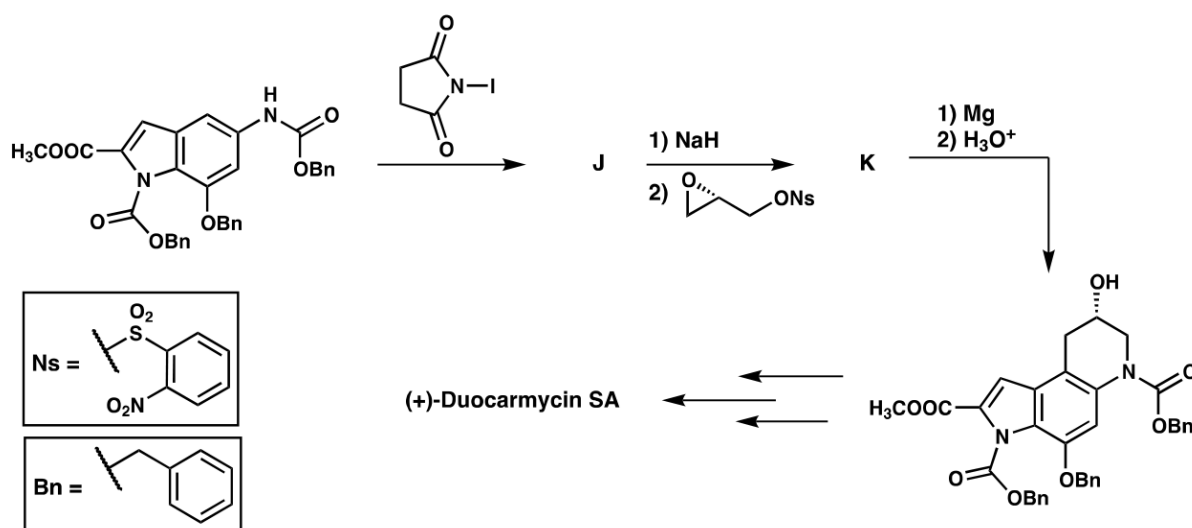
II



III

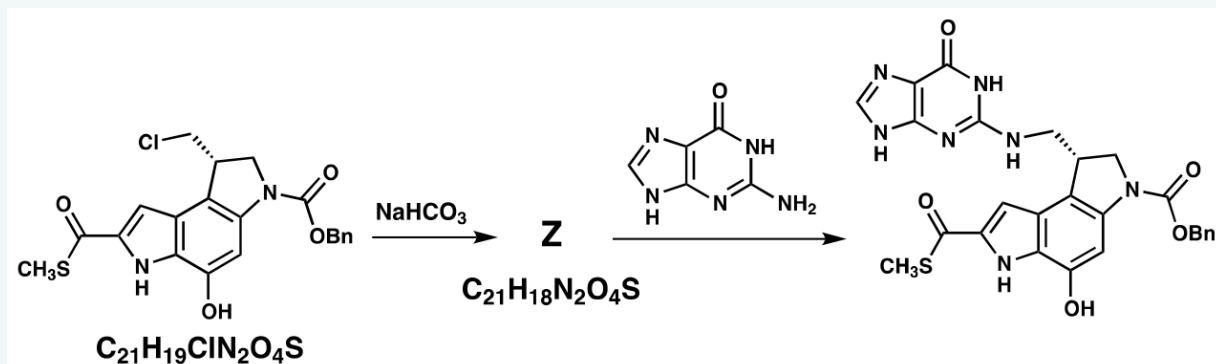
Einige Naturstoffklassen wirken als DNA-Alkylierungsmittel und besitzen dadurch aufgrund ihrer Antitumoraktivität Potenzial für die Krebstherapie. Eine solche Klasse sind die Duocarmycine. Im Folgenden sind Schritte einer asymmetrischen Totalsynthese des Naturstoffs dargestellt.

5.6 Zeichnen Sie die Strukturen der isolierbaren Verbindungen J und K im folgenden Schema:



Verwandte kleine Moleküle wurden synthetisiert, um die Wirkungsweise der Duocarmycine zu untersuchen. Ein solches Beispiel ist der unten dargestellte Thioester.

5.7 Zeichnen Sie die Struktur der reaktiven Zwischenstufe Z.



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **5.1 — C, Cytosin:** NC1=NC(=O)NC=C1.
- **5.2 — Zwei ladungsgetrennte mesomere Grenzstrukturen von Cytosin**, ergänzend zu seiner oben dargestellten neutralen Struktur:

1. Exocyclischer Aminostickstoff positiv; N-3 negativ: [NH2+]=C1[N-]C(=O)NC=C1.
2. Ringstickstoff N-1 positiv; N-3 negativ: NC1=CC=[NH+]C(=O)[N-]1.

- **5.3 — Die Produkte sind:**

***N*²-Methylguanin:** CNc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1.

S-Adenosyl-L-homocystein (SAH), als Zwitterion dargestellt: Nc1ncnc2c1ncn2[C@@H]1O[C@H](CSCC[C@H]([NH3+])C(=O)[O-])[C@@H](O)[C@H]1O.

- **5.4 — A ist das 1-(2-Chlorethyl)thiiran-1-ium-Ion**, ein dreigliedriges cyclisches Sulfoniumion: ClCC[S+]1CC1. Sein Gegenion ist Chlorid, [Cl-].
- **5.5 — Auswahl nach Reaktivität:**

Gruppe	Am reaktivsten	Am wenigsten reaktiv
a	II: N,N-Bis(2-chlorethyl)anilin, <chem>ClCCN(CCCl)c1ccccc1</chem>	I: N,N-Bis(2-chlorethyl)-4-nitroanilin, <chem>ClCCN(CCCl)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1</chem>
b	I: N,N-Bis(2-chlorethyl)-4-methoxyanilin, <chem>COc1ccc(N(CCCl)CCCl)cc1</chem>	III: N,N-Bis(2-chlorethyl)-4-nitroanilin, <chem>ClCCN(CCCl)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1</chem>
c	II: Mechlorethamin, <chem>CN(CCCl)CCCl</chem>	I: N,N-Bis(2-chlorethyl)acetamid, <chem>CC(=O)N(CCCl)CCCl</chem>

- **5.6 — J und K:**

J: Methyl-7-benzyloxy-1-(benzyloxycarbonyl)-5-[(benzyloxycarbonyl)amino]-4-iod-1H-indol-2-carboxylat. Es handelt sich um die Ausgangsverbindung, bei der Wasserstoff an C-4 des Indols durch Iod ersetzt ist.

COC(=O)c1cc2c(I)c(NC(=O)OCc3ccccc3)cc(OCc3ccccc3)c2n1C(=O)OCc1ccccc1

K: das am 5-Carbamat **N-[(2R)-Oxiran-2-ylmethyl]-substituierte Derivat von J**. Sowohl das Aryl-Iod als auch das Epoxid bleiben erhalten.

COC(=O)c1cc2c(I)c(N(C[C@H]3CO3)C(=O)OCc3ccccc3)cc(OCc3ccccc3)c2n1C(=O)OCc1ccccc1

- **5.7 — Z:** der durch Cyclisierung der dargestellten seco-Vorstufe erhaltene Thioester eines mit einem Cyclopropanring anellierten Cyclohexadienons mit der Formel $C_{21}H_{18}N_2O_4S$.

CSC(=O)c1cc2c([nH]1)C(=O)C=C1N(C(=O)OCc3ccccc3)C[C@H]3C[C@@]213

In **Z** besitzt das bereits vorhandene Methin-Stereozentrum die Konfiguration *S*, und das neu entstandene tetraedrische Kohlenstoffatom, das dem Cyclopropan- und dem Cyclohexadienonring gemeinsam ist, besitzt die Konfiguration *R*.

Lösung

5.1

Cytosin besitzt das stärker nukleophile N-3-Atom.

In der neutralen Cytosinstruktur ist N-3 ein iminartiger Stickstoff: Sein freies Elektronenpaar steht für die Bindung an ein Elektrophil zur Verfügung. Die Elektronendonationen von der Aminogruppe und über den Ring begünstigen zusätzlich die Elektronendichte an dieser Position.

In Thymin, CC1=CNC(=O)NC1=O, ist N-3 ein Imidstickstoff zwischen zwei Carbonylgruppen. Sein freies Elektronenpaar ist stark in diese Carbonylgruppen delokalisiert und steht daher für eine Alkylierung wesentlich weniger zur Verfügung.

5.2

Die beiden unter Antworten aufgeführten ladungsgetrennten Grenzstrukturen lassen sich aus neutralem Cytosin ableiten, ohne Atome oder Protonen zu verschieben.

Für die erste Grenzstruktur:

- Verschieben Sie das freie Elektronenpaar des exocyclischen Aminostickstoffs in seine Bindung zu C-4.
- Verschieben Sie das π -Elektronenpaar von C-4=N-3 auf N-3.

Der exocyclische Stickstoff wird positiv geladen, und N-3 wird negativ geladen:

[NH2+]=C1[N-]C(=O)NC=C1.

Für die zweite Grenzstruktur:

- Verschieben Sie das freie Elektronenpaar von N-1 so, dass N-1=C-6 entsteht.
- Verschieben Sie die Elektronen von C-6=C-5 so, dass C-5=C-4 entsteht.
- Verschieben Sie die Elektronen von C-4=N-3 auf N-3.

Dies ergibt:

NC1=CC=[NH+]C(=O)[N-]1.

Beide Grenzstrukturen weisen zusätzliche Elektronendichte an N-3 auf. Sie sind mesomere Grenzstrukturen desselben Moleküls, keine eigenständigen Spezies oder Tautomere.

5.3

Das markierte Atom ist der **exocyclische Aminostickstoff an C-2** des Guanins, kein Ringstickstoff.

Guanin ist Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1. SAM liegt in dem in der Aufgabe dargestellten Protonierungszustand wie folgt vor:

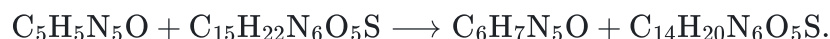
Nc1ncnc2c1ncn2[C@@H]1O[C@H](C[S+](C)CC[C@H](N)C(=O)[O-])[C@@H](O)[C@H]1O.

Der Aminostickstoff des Guanins greift in einer S_N2 -Substitution das an den positiv geladenen Schwefel gebundene Methylkohlenstoffatom an. Die Methyl-Schwefel-Bindung wird gespalten, wobei ein neutrales Thioether-Schwefelatom zurückbleibt. Eine anschließende Protonenübertragung liefert N^2 -Methylguanin und SAH.

Zum Zeichnen der Produkte:

- Ersetzen Sie die exocyclische $-\text{NH}_2$ -Gruppe des Guanins durch $-\text{NHCH}_3$.
- Entfernen Sie die schwefelgebundene Methylgruppe aus SAM und lassen Sie dabei die Adenosyl-Schwefel-Homocystein-Verknüpfung unverändert.
- Behalten Sie die gesamte Stereochemie der Aminosäure und der Ribose bei.

Wenn SAH als das unter Antworten angegebene Zwitterion dargestellt wird, lautet die ausgeglichene Gleichung



Diese Darstellung berücksichtigt das vom Stickstoff des Guanins abgegebene Proton: Die Aminogruppe von SAH liegt als $-\text{NH}_3^+$ vor, während seine Carboxylatgruppe negativ geladen bleibt.

5.4

Schwefellost, auch Bis(2-chlorethyl)sulfid genannt, ist C1CCSCCC1.

Ein freies Elektronenpaar des Schwefels greift das endständige Kohlenstoffatom einer seiner eigenen Chlorethylgruppen an. Chlorid wird abgespalten, und es entsteht ein dreigliedriger Ring aus Schwefel und den beiden Kohlenstoffatomen dieser Seitenkette. Schwefel besitzt nun drei Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen und trägt eine positive Ladung.

Somit ist A C1CC[S+]1CC1, und seine Bildung lässt sich durch folgende ausgeglichene Gleichung beschreiben:



Zeichnen Sie für die verlangte Struktur ein Dreieck mit S^+ an einer Ecke und jeweils CH_2 an den beiden anderen Ecken. Binden Sie die verbleibende $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ -Seitenkette an den Schwefel.

Guanin kann ein Ringkohlenstoffatom angreifen und dabei den gespannten Ring öffnen. Nach Deprotonierung entsteht das dargestellte N^2 -{2-[(2-Chlorethyl)sulfanyl]ethyl}guanin:

C1CCSCCNc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1.

Die gesamte Substitution lautet



Chlorwasserstoff hat die SMILES-Schreibweise [H]Cl.

5.5

Der zentrale Stickstoff muss sein freies Elektronenpaar für die intramolekulare Verdrängung von Chlorid einsetzen. Substituenten, die die Verfügbarkeit dieses freien Elektronenpaares erhöhen, steigern die Reaktivität; Substituenten, die es abziehen oder delokalisieren, verringern die Reaktivität.

(a) Die Reihenfolge lautet



II besitzt keinen Nitrosubstituenten. In III wirkt die meta-Nitrogruppe hauptsächlich durch ihren induktiven Effekt elektronenziehend. In I ermöglicht die para-Nitrogruppe zusätzlich einen starken mesomeren Elektronenentzug über den aromatischen Ring, wodurch die Verfügbarkeit des freien Elektronenpaares am Lost-Stickstoff verringert wird.

Die meta-Verbindung III ist **N,N-Bis(2-chlorethyl)-3-nitroanilin**, C1CCN(CCC1)c1cccc([N+](=O)[O-])c1.

Daher ist **II am reaktivsten und I am wenigsten reaktiv**.

(b) Die Reihenfolge lautet



Die para-Methoxygruppe in I spendet durch Mesomerie Elektronendichte und erhöht dadurch die Nukleophilie des Stickstoffs. Die unsubstituierte Verbindung II nimmt eine Zwischenstellung ein. Die para-Nitrogruppe in III entzieht stark Elektronendichte.

Daher ist **I am reaktivsten und III am wenigsten reaktiv**.

(c) Die Reihenfolge lautet



II ist ein tertiäres Alkylamin, sodass sein freies Stickstoffelektronenpaar gut verfügbar ist.

I ist ein Amid: Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs ist stark in die benachbarte Carbonylgruppe delokalisiert. III ist **Methyl-N,N-bis(2-chlorethyl)carbamate**, COC(=O)N(CCC1)CCC1. In III spendet auch der Methoxysauerstoff Elektronendichte in das Carbonylsystem, wodurch der mesomere Elektronenentzug der Carbonylgruppe vom Stickstoff gegenüber I verringert wird.

Daher ist **II am reaktivsten und I am wenigsten reaktiv**.

5.6

Verwenden Sie die übliche Indolnummerierung: Der Methylester befindet sich an C-2, die geschützte Aminogruppe an C-5 und die Benzyloxygruppe an C-7. Hier bezeichnet **Cbz** Benzyloxycarbonyl, dargestellt als Substituent *C(=O)OCc1ccccc1, wobei * die Bindungsstelle angibt.

Bildung von J. N-Iodsuccinimid, O=C1CCC(=O)N1I, bewirkt eine elektrophile aromatische Iodierung.

C-4 liegt ortho zum geschützten Aminosubstituenten und para zum Benzyloxysubstituenten. Es ist außerdem sterisch weniger gehindert als C-6, das zwischen diesen Substituenten liegt. Die Iodierung an C-4 liefert das für den späteren Ringschluss erforderliche Aryliodid.

Um J zu zeichnen, übernehmen Sie daher die Ausgangsstruktur und ersetzen Sie ihren Wasserstoff an C-4 durch Iod.

Zum Vergleich ist das nicht iodierter Ausgangsindol:

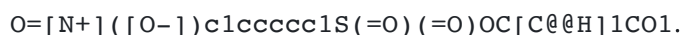
COC(=O)c1cc2cc(NC(=O)OCc3ccccc3)cc(OCc3ccccc3)c2n1C(=O)OCc1ccccc1.

Das andere Produkt der Iodierung ist **Succinimid**, $O=C1CCC(=O)N1$. Die ausgeglichene Gleichung lautet



Bildung von K. Natriumhydrid entfernt das Proton vom exocyclischen Carbamatstickstoff unter Freisetzung von Wasserstoff. Das entstehende Stickstoffnukleophil verdrängt die Nosylatgruppe vom primären Kohlenstoffatom des Glycidylreagenzes.

Das Reagenz ist **(S)-Oxiran-2-ylmethyl-2-nitrobenzolsulfonat**, auch **(S)-Glycidylnosylat** genannt:

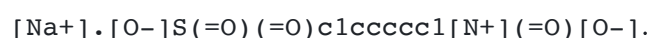


Das Epoxid bleibt intakt. Die Veränderung von J zu K entspricht somit genau

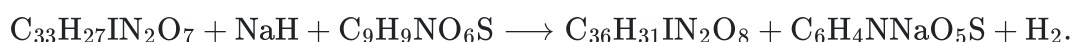


wobei die vollständige Konnektivität und Stereochemie durch die SMILES-Schreibweise von K unter Antworten angegeben sind.

Die verdrängte Gruppe bildet **Natrium-2-nitrobenzolsulfonat**:



Die ausgeglichene Gesamtgleichung der Alkylierung lautet



Die Substitution erfolgt am primären Kohlenstoffatom, das die Sulfonatgruppe trägt, sodass am Epoxid-Stereozentrum keine Inversion stattfindet. Sein Deskriptor ändert sich von *S* im Reagenz zu *R* in K, weil der Austausch des sauerstoffhaltigen Substituenten gegen einen stickstoffhaltigen Substituenten die CIP-Prioritäten verändert.

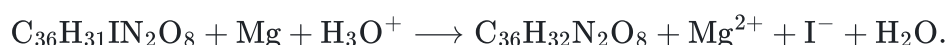
Übereinstimmung mit der abschließenden Cyclisierung. Magnesium inseriert in die Aryl-Kohlenstoff-Iod-Bindung. Das entstehende Kohlenstoffnukleophil greift intramolekular das weniger substituierte Epoxidkohlenstoffatom an, öffnet dabei das Epoxid und bildet einen sechsgliedrigen Ring, der über C-4 und C-5 des Indols anelliert ist. Die saure Aufarbeitung protoniert das Alkoholat.

Der entstehende *S*-konfigurierte cyclische sekundäre Alkohol, wie er in der Aufgabe dargestellt ist, lautet:



Die Bindung zwischen dem Stereozentrum und dem Sauerstoff bleibt während der gesamten Ringöffnung erhalten. Sein *S*-Deskriptor im Alkohol spiegelt wiederum die veränderten CIP-Prioritäten wider.

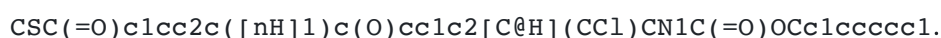
Eine ausgeglichene Netto-Ionengleichung für diese Reaktionsfolge lautet



Die hier verwendeten kleinen Spezies sind Natriumhydrid, $[Na+].[H-]$; Wasserstoff, $[H][H]$; Magnesium, $[Mg]$; Oxonium, $[OH_3+]$; Magnesium(II), $[Mg+2]$; Iodid, $[I-]$; und Wasser, O .

5.7

Das als Ausgangsstoff dienende **Chlormethylphenol, die seco-Thioestervorstufe**, ist:



Verwenden Sie zur Beschreibung der Veränderungen die Nummerierung des zugrunde liegenden Indols. Der phenolische Sauerstoff ist an C-7 gebunden, und C-4 liegt para dazu. Das bereits vorhandene stereogene Kohlenstoffatom, das den Chlormethylsubstituenten trägt, sei *C'*.

Hydrogencarbonat entfernt das phenolische Proton. Die Elektronendonationswirkung des Sauerstoffs über den aromatischen Ring ermöglicht eine intramolekulare Kohlenstoffalkylierung an C-4:

1. Die ursprüngliche phenolische C-7–O-Bindung wird zu einer Carbonylbindung.
2. C-4 bildet eine neue Bindung zum endständigen Kohlenstoffatom des Chlormethylsubstituenten.
3. Chlorid wird abgespalten.
4. Die vorhandenen C-4–C*- und C*-Methylen-Bindungen bilden zusammen mit der neuen Bindung einen Cyclopropanring.

Folglich ist **Z ein mit einem Cyclopropanring anelliertes Cyclohexadienon**, kein durch Cyclisierung über Sauerstoff gebildeter Ether.

Um Z präzise zu zeichnen:

- Ersetzen Sie die phenolische –OH-Gruppe durch =O.
- Entfernen Sie Chlor.
- Verbinden Sie das Kohlenstoffatom, das zuvor Chlor trug, mit C-4.
- Zeichnen Sie C-4 tetraedisch.
- Platzieren Sie in einer Kekulé-Darstellung die Doppelbindungen des Cyclohexadienons bei C-5=C-6 und C-3a=C-7a.
- Behalten Sie die bereits vorhandene Stereochemie bei und verwenden Sie die in der SMILES-Schreibweise von Z codierte *S*, *R*-Konfiguration.

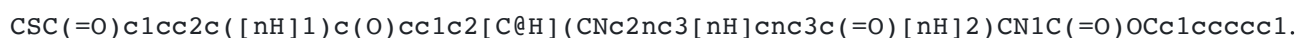
Die Nettogleichung der Cyclisierung lautet



Dies ergibt genau die für Z angegebene Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$.

Die zusätzlichen kleinen Spezies sind Natriumhydrogencarbonat, $[\text{Na}^+] \cdot \text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O}^-]$; Natriumchlorid, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$; und Kohlenstoffdioxid, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

Schließlich greift der exocyclische Aminostickstoff des Guanins das weniger substituierte Cyclopropankohlenstoffatom an – das Kohlenstoffatom, das ursprünglich Chlor trug. Die Spaltung seiner Bindung zu C-4 ermöglicht es dem sechsgliedrigen Ring, seine Aromatizität wiederzuerlangen. Eine Protonenübertragung stellt die phenolische Hydroxygruppe wieder her und liefert das dargestellte *N*²-**Guanin-Addukt des seco-Thioesters**:



Diese Addition ist ohne ein separates Nebenprodukt ausgeglichen:

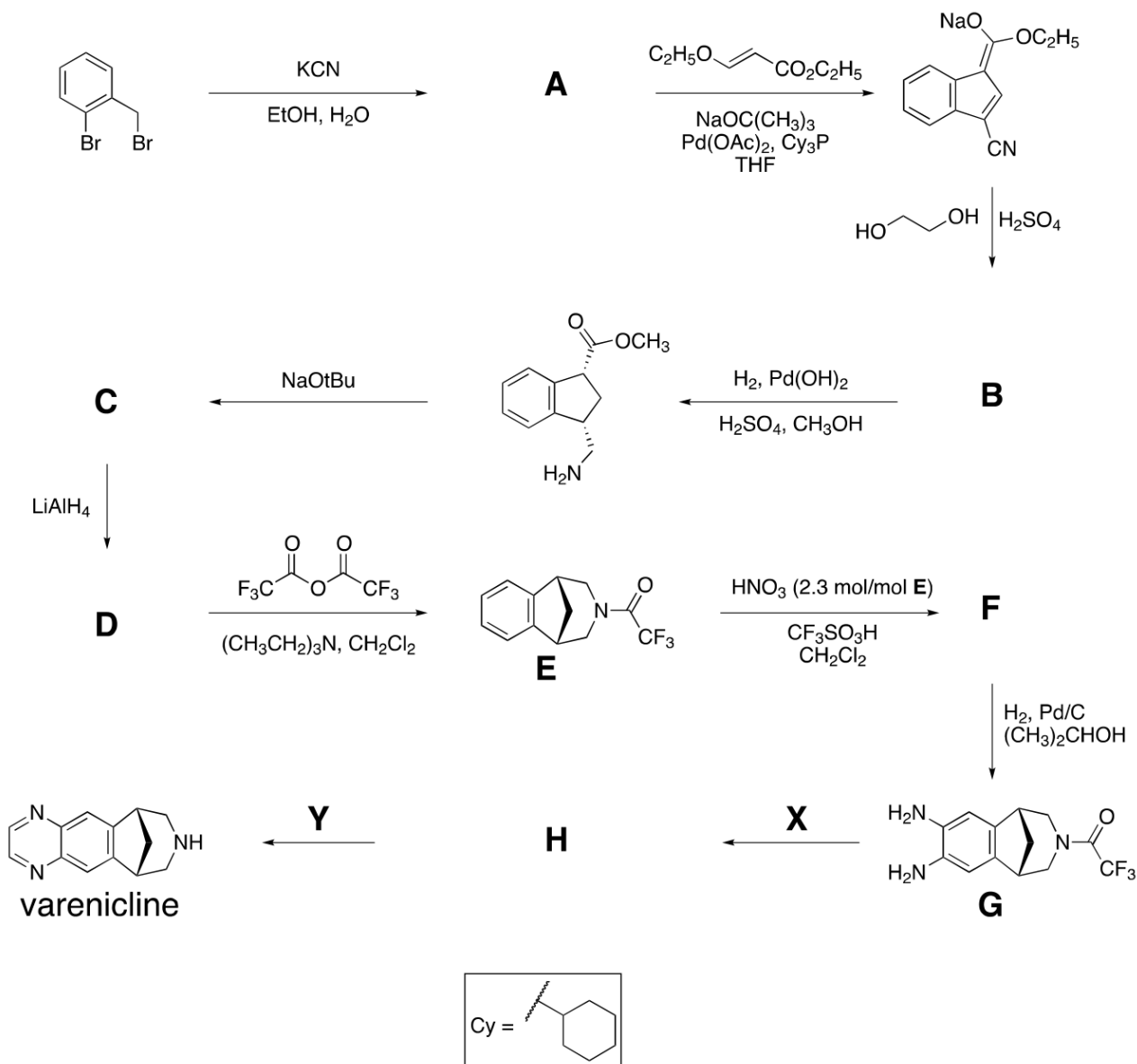


Der Abbau der Cyclopropan-Ringspannung und die Wiederherstellung der Aromatizität erklären, warum Z die reaktive alkylierende Zwischenstufe ist.

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

Aufgabe 6: Synthese von Vareniclin

Vareniclin wurde als oral einzunehmendes Arzneimittel zur Behandlung der Nikotinabhängigkeit entwickelt und kann über den unten dargestellten Syntheseweg hergestellt werden. Alle mit einem Buchstaben (**A – H**) bezeichneten Verbindungen sind ungeladene, isolierbare Spezies.

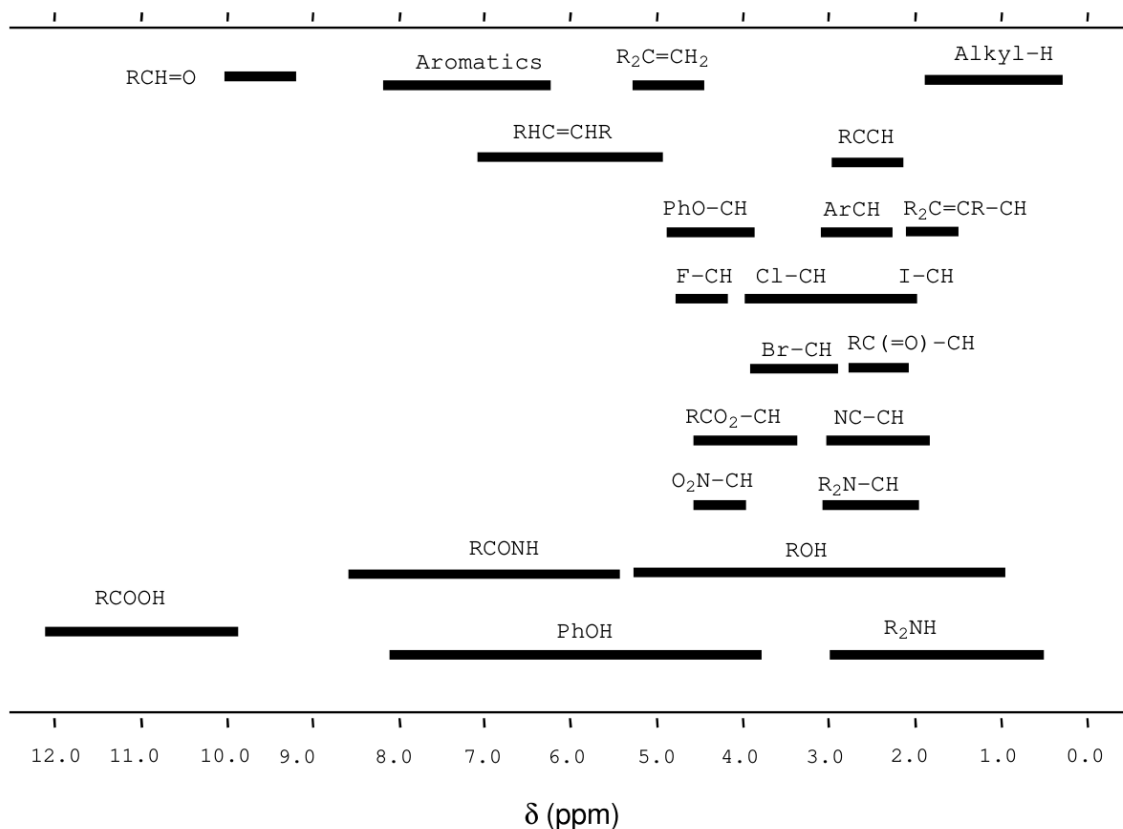


6.1 Schlagen Sie eine Struktur für Verbindung **A** vor.

6.2 Schlagen Sie eine Struktur für Verbindung **B** vor, die mit den folgenden ^1H -NMR-Daten übereinstimmt:

δ 7.75 (Singulett, 1H), 7.74 (Dublett, 1H, $J = 7.9 \text{ Hz}$), 7.50 (Dublett, 1H, $J = 7.1 \text{ Hz}$), 7.22 (Multipllett, 2 nicht äquivalente H), 4.97 (Triplett, 2H, $J = 7.8 \text{ Hz}$), 4.85 (Triplett, 2H, $J = 7.8 \text{ Hz}$).

¹H NMR Chemical Shift Ranges*



6.3 Schlagen Sie Strukturen für die Verbindungen **C**, **D** und **F** vor.

6.4 Schlagen Sie Reagenzien **X** und **Y** vor, um Verbindung **G** in *Vareniclin* umzuwandeln, und geben Sie das auf diesem Syntheseweg isolierbare Zwischenprodukt **H** an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **6.1 — A: 2-(2-Bromphenyl)acetonitril**, N#CCc1ccccc1Br.
- **6.2 — B: 3-(1,3-Dioxolan-2-yliden)-3H-inden-1-carbonitril**, ein cyclisches Ketenacetal:
N#CC1=CC(=C2OCCO2)c2ccccc21.
- **6.3:**
- **C:** Das **verbrückte Lactam**, nämlich das **2-Oxo-Derivat von D**:
O=C1NC[C@H]2C[C@@H]1c1ccccc12.
- **D: 2,3,4,5-Tetrahydro-1H-1,5-methano-3-benzazepin**: c1ccc2c(c1)[C@H]1CNC[C@@H]2C1.
- **F: 7,8-Dinitro-N-trifluoracetyl-D**, mit benachbarten Nitrogruppen an den Positionen, die in G von den Aminogruppen besetzt sind: O=C(C(F)(F)F)N1C[C@H]2C[C@@H](C1)c1cc([N+](=O)[O-])c([N+](=O)[O-])cc12.
- **6.4:**
- **X: Glyoxal (Ethandial)**, O=CC=O, beispielsweise wässriges Glyoxal in Ethanol.
- **H: N-Trifluoracetyl-vareniclin**: O=C(C(F)(F)F)N1C[C@H]2C[C@@H](C1)c1cc3nccnc3cc12.

- **Y: Wässrige Natriumhydroxidlösung**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, unter Erwärmen, um das Trifluoracetamid zu hydrolysieren und Vareniclin als freie Base zu isolieren.

Die stereochemischen SMILES legen die erforderliche cis-Anordnung der Brücke fest. Für den chiralen Aminoester und C ist jeweils ein Enantiomer dargestellt; die achirale Synthese liefert auf diesen Stufen racemisches Material.

Lösung

Die folgenden Gleichungen beschreiben Nettoumwandlungen, wobei die neutralen organischen Produkte als nach der Aufarbeitung isoliert zu verstehen sind. Häufig in den Bilanzgleichungen auftretende Spezies sind Wasser O , Methanol CO , Ethanol CCO , molekularer Wasserstoff $[\text{H}][\text{H}]$ und das Proton $[\text{H}^+]$.

6.1 — Identifizierung von A

Der Ausgangsstoff ist **1-Brom-2-(brommethyl)benzol**, BrCc1ccccc1Br.

Kaliumcyanid, $[\text{K}^+] \cdot [\text{C}^-]\text{N}$, liefert ein Kohlenstoffnukleophil, das das **benzyliche** Bromid in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion substituiert. Die nicht aktivierte aromatische Kohlenstoff–Brom-Bindung bleibt für die anschließende palladiumvermittelte Reaktion erhalten.



Die beiden Substituenten am Benzolring bleiben in ortho-Stellung zueinander. Somit ist **A 2-(2-Bromphenyl)acetonitril** mit der Summenformel $\text{C}_8\text{H}_6\text{BrN}$. Das als Nebenprodukt entstehende Salz ist Kaliumbromid, $[\text{K}^+] \cdot [\text{Br}^-]$.

6.2 — Identifizierung von B

Das unmittelbar vor B gezeichnete Zwischenprodukt ist das **Natriumenolat von Ethyl-3-cyan-1H-inden-1-carboxylat**:

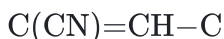


Bei der Behandlung mit **Ethylenglykol (Ethan-1,2-diol)**, occo, und Säure werden beide Sauerstoffatome des Glykols in einen fünfgliedrigen Dioxolanring eingebaut. Dessen Acetalkohlenstoff behält eine **exocyclische Doppelbindung zum Indengerüst**, wodurch das cyclische Ketenacetal B entsteht.

Unter Weglassung des Natriumgegenions lautet die ausgeglichene Kondensationsgleichung



Um B genau zu skizzieren, zeichnen Sie den an den Benzolring anellierten fünfgliedrigen Carbocyclus mit der Abfolge



zwischen den beiden mit dem Benzolring gemeinsamen Atomen. Das letzte Kohlenstoffatom dieser Abfolge besitzt eine exocyclische Doppelbindung zum Kohlenstoffatom eines $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}^-$ -Rings.

Die NMR-Daten erfassen sämtliche Wasserstoffatome:

Beobachtetes Signal	Zuordnung in B
$\delta 7.75$, Singulett, 1H	Die vinyliche CH-Gruppe des fünfgliedrigen Rings; keines der benachbarten Ringkohlenstoffatome trägt Wasserstoff
$\delta 7.74$, Dublett, 1H, und 7.50 , Dublett, 1H	Zwei Wasserstoffatome am Benzolring mit jeweils einer dominierenden ortho-Kopplung

Beobachtetes Signal	Zuordnung in B
$\delta 7.22$, Multiplett, 2 nicht äquivalente H	Die übrigen beiden Wasserstoffatome am Benzolring
$\delta 4.97$ und 4.85 , Triplets, jeweils 2H	Die beiden unterschiedlichen OCH_2 -Gruppen des Dioxolanrings

Die beiden Methylengruppen des Glykols befinden sich relativ zum unsymmetrischen Indenfragment in unterschiedlichen Umgebungen. Jede koppelt mit den beiden Wasserstoffatomen der benachbarten Methylengruppe, was mit den Triplets mit übereinstimmendem $J = 7.8 \text{ Hz}$ vereinbar ist.

Die Gesamtintegration beträgt

$$1 + 1 + 1 + 2 + 2 + 2 = 9 \text{ Wasserstoffatome,}$$

in Übereinstimmung mit $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}_2$.

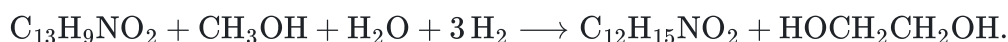
6.3 — Identifizierung von C, D und F

Bildung des vor C dargestellten Aminoesters. Methanol unter sauren Bedingungen wandelt das cyclische Ketenacetal von B in einen Methylester um. Durch Hydrierung wird die verbleibende carbocyclische Doppelbindung reduziert und das Nitril in eine Aminomethylgruppe umgewandelt.

Das dargestellte Produkt ist **Methyl-cis-3-(aminomethyl)indan-1-carboxylat**:



Die Nettobilanz lautet



Ein Äquivalent Wasserstoff reduziert die Doppelbindung im Ring, und zwei Äquivalente reduzieren das Nitril.

C: intramolekulare Lactambildung. Die Ester- und Aminomethylsubstituenten stehen **cis** zueinander, wie durch ihre gestrichelten Bindungen in der Aufgabenstellung angegeben. Dadurch sind sie für die Cyclisierung günstig angeordnet.

Natrium-tert-butanolat, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$, fördert die intramolekulare Aminolyse des Methylesters. Der Aminostickstoff bindet an das Carbonylkohlenstoffatom des Esters, und Methanol wird abgespalten:



C enthält daher einen sechsgliedrigen Lactamring. Um ihn zu zeichnen, behalten Sie das Indangerüst bei und verbinden Sie dessen beide substituierten benzyllischen Kohlenstoffatome über



Die bestehende Brücke aus einem Kohlenstoffatom zwischen diesen benzyllischen Kohlenstoffatomen bleibt intakt. So entsteht das unter Antworten angegebene verbrückte Lactam.

D: Reduktion des Lactams. Lithiumaluminiumhydrid, $[\text{Li}^+] \cdot [\text{AlH}_4^-]$, reduziert die Amidcarbonylgruppe zu einer Methylengruppe, wobei das Kohlenstoff-Stickstoff-Gerüst erhalten bleibt:



Hier bezeichnet $[\text{H}]$ ein formales reduzierendes Wasserstoffäquivalent, das durch die Reduktion und Aufarbeitung bereitgestellt wird.

Somit wird die Brücke



zu



wodurch das sekundäre Amin D entsteht.

F: aromatische Dinitrierung. Die nächste dargestellte Verbindung, **E**, ist **N-Trifluoracetyl-D**:

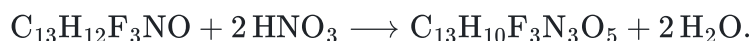


Ihr anschließendes Hydrierungsprodukt, **G**, ist **7,8-Diamino-N-trifluoracetyl-D**:



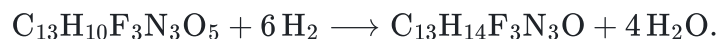
Die katalytische Hydrierung wandelt aromatische Nitrogruppen in Aminogruppen um. Folglich muss **F zwei benachbarte Nitrogruppen an genau den aromatischen Positionen enthalten, die in G Aminogruppen tragen**: an den Positionen 7 und 8 des Benzazepin-Grundgerüsts.

Die Bilanz der Nitrierung mit Salpetersäure, $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)\text{O}$, lautet



Die eingesetzten 2.3 mol Salpetersäure pro Mol **E** sind mit diesem Bedarf von zwei Äquivalenten vereinbar.

Die Reduktion von **F** liefert anschließend das dargestellte **G**:

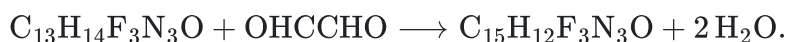


Behalten Sie beim Zeichnen von **F** das gesamte verbrückte Gerüst von **E** und dessen N-Trifluoracetylgruppe bei und setzen Sie NO_2 -Gruppen an die beiden benachbarten aromatischen Kohlenstoffatome, die dem anellierten gesättigten Ring gegenüberliegen.

6.4 — Reagenzien X und Y und Zwischenprodukt H

X: Aufbau des Chinoxalinrings mit Glyoxal.

G enthält ein **aromatisches ortho-Diamin**. Jede Aminogruppe kondensiert mit einer Aldehydgruppe des Glyoxals, wobei zwei Iminbindungen entstehen und zwei Wassermoleküle abgespalten werden:



Die beiden Stickstoffatome und die beiden Kohlenstoffatome des Glyoxals vervollständigen den neuen sechsgliedrigen aromatischen Ring. In einer Zeichnung werden die beiden benachbarten Aminosubstituenten zum Ringabschnitt



dessen Enden an die benachbarten Kohlenstoffatome des Benzolrings gebunden bleiben.

Der Brückenstickstoff behält seine Trifluoracetylschutzgruppe, sodass das isolierbare Produkt **H N-Trifluoracetylvareniclin** ist.

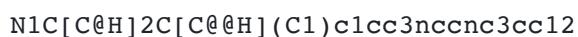
Y: Abspaltung der Trifluoracetylgruppe.

Wässrige Natriumhydroxidlösung hydrolysiert das aktivierte Trifluoracetamid, wobei das sekundäre Amin wiederhergestellt wird:



Das Koppelprodukt ist **Natriumtrifluoracetat**, $\text{O}=[\text{O}^-]\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F} \cdot [\text{Na}^+]$.

Das entstehende **Vareniclin** ist



und hat die Summenformel $C_{13}H_{13}N_3$, in Übereinstimmung mit der endgültigen Struktur in der Aufgabenstellung.

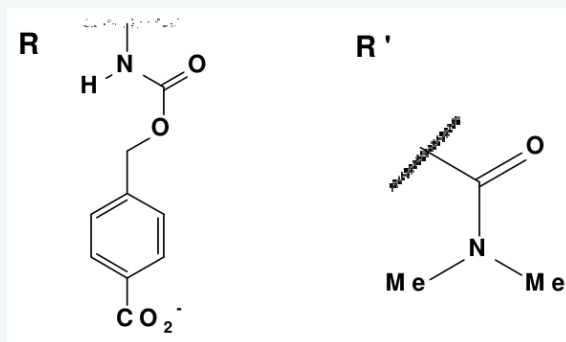
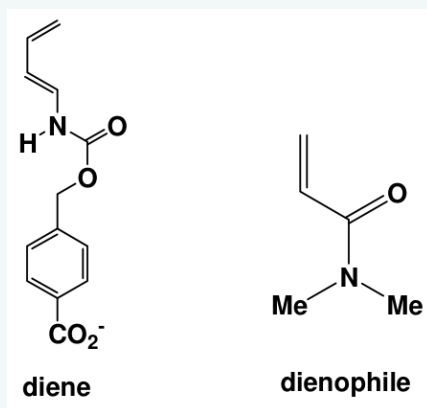
Die Ergebnisse wurden mit den von den Veranstaltern veröffentlichten offiziellen Ergebnissen abgeglichen.

Aufgabe 7: Ein künstliches Enzym für eine Diels–Alder-Reaktion

Ein künstliches Enzym wurde so entworfen, dass es die beiden unten gezeigten Substratmoleküle (Dien und Dienophil) bindet und eine Diels–Alder-Reaktion zwischen ihnen katalysiert.

a. Bei einer Diels–Alder-Reaktion dieser beiden Moleküle ohne Enzym sind acht Produkte möglich.

7.1 Zeichnen Sie die Strukturen zweier beliebiger möglicher Produkte, die zueinander **Regioisomere** sind, in die unten vorgesehenen Kästchen. Verwenden Sie Keile ($\blacktriangleleft$) und gestrichelte Bindungen ($\cdots$), um in Ihren Zeichnungen die Stereochemie jedes Produkts darzustellen. Verwenden Sie die unten gezeigten Bezeichnungen **R** und **R'** für die Substituenten der Moleküle, die nicht unmittelbar an der Reaktion beteiligt sind.



7.2 Zeichnen Sie die Strukturen zweier beliebiger möglicher Produkte, die zueinander **Enantiomere** sind, in die unten vorgesehenen Kästchen. Verwenden Sie Keile ($\blacktriangleleft$) und gestrichelte Bindungen ($\cdots$), um in Ihren Zeichnungen die Stereochemie jedes Produkts darzustellen. Verwenden Sie **R** und **R'** wie in Teil (7.1).

7.3 Zeichnen Sie die Strukturen zweier beliebiger möglicher Produkte, die zueinander **Diastereomere** sind, in die unten vorgesehenen Kästchen. Verwenden Sie Keile ($\blacktriangleleft$) und gestrichelte Bindungen ($\cdots$), um in Ihren Zeichnungen die Stereochemie jedes Produkts darzustellen. Verwenden Sie **R** und **R'** wie in Teil (7.1).

b. Die Geschwindigkeit und die Regioselektivität einer Diels-Alder-Reaktion hängen vom Grad der elektronischen Komplementarität der beiden Reaktanten ab. Die Strukturen des Diens und des Dienophils aus Teil **a** sind unten angegeben.

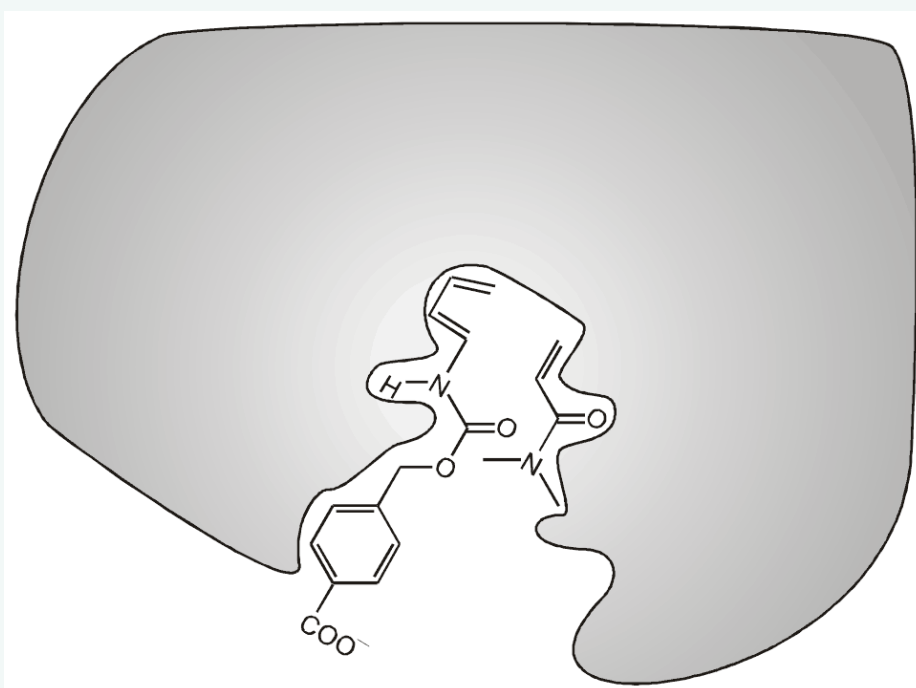
7.4 Kreisen Sie das Kohlenstoffatom im Dien ein, das eine erhöhte Elektronendichte aufweist und daher während der Reaktion als Elektronendonator wirken kann. Zeichnen Sie zur Begründung Ihrer Antwort eine mesomere Grenzstruktur des Diens in das Kästchen. Geben Sie in der von Ihnen gezeichneten mesomeren Grenzstruktur alle von null verschiedenen Formalladungen an den Atomen an.

7.5 Kreisen Sie das Kohlenstoffatom im Dienophil ein, das eine verringerte Elektronendichte aufweist und daher während der Reaktion als Elektronenakzeptor wirken kann. Zeichnen Sie zur Begründung Ihrer Antwort eine mesomere Grenzstruktur des Dienophils in das Kästchen. Geben Sie in der von Ihnen gezeichneten mesomeren Grenzstruktur alle von null verschiedenen Formalladungen an den Atomen an.

7.6 Sagen Sie auf Grundlage Ihrer Zuordnungen in den Teilen (7.4) und (7.5) die Regiochemie der unkatalysierten Diels-Alder-Reaktion des Diens mit dem Dienophil voraus, indem Sie das Hauptprodukt zeichnen. Die Stereochemie des Produkts müssen Sie in Ihrer Zeichnung nicht angeben.

c. Die folgende Abbildung zeigt die Diels-Alder-Reaktanten in ihrer gebundenen Anordnung im aktiven Zentrum des künstlichen Enzyms, bevor sie den Übergangszustand für die Produktbildung erreichen. Der graue Bereich stellt einen Querschnitt durch das Enzym dar. Das Dienophil befindet sich **unterhalb** der Schnittebene, während sich das Dien **oberhalb** der Schnittebene befindet, wenn die beiden Moleküle im dargestellten aktiven Zentrum gebunden sind.

7.7 Zeichnen Sie die Struktur des Produkts der enzymkatalysierten Reaktion in das unten vorgesehene Kästchen. Geben Sie in Ihrer Zeichnung die Stereochemie des Produkts an und verwenden Sie **R** und **R'** wie bei Frage **a**.



d. Betrachten Sie die folgenden Aussagen über Enzyme (künstliche oder natürliche). Geben Sie für jede Aussage an, ob sie richtig oder falsch ist (kreisen Sie „Richtig“ oder „Falsch“ ein).

7.8 Enzyme binden stärker an den Übergangszustand als an die Reaktanten oder Produkte der Reaktion.

Richtig Falsch

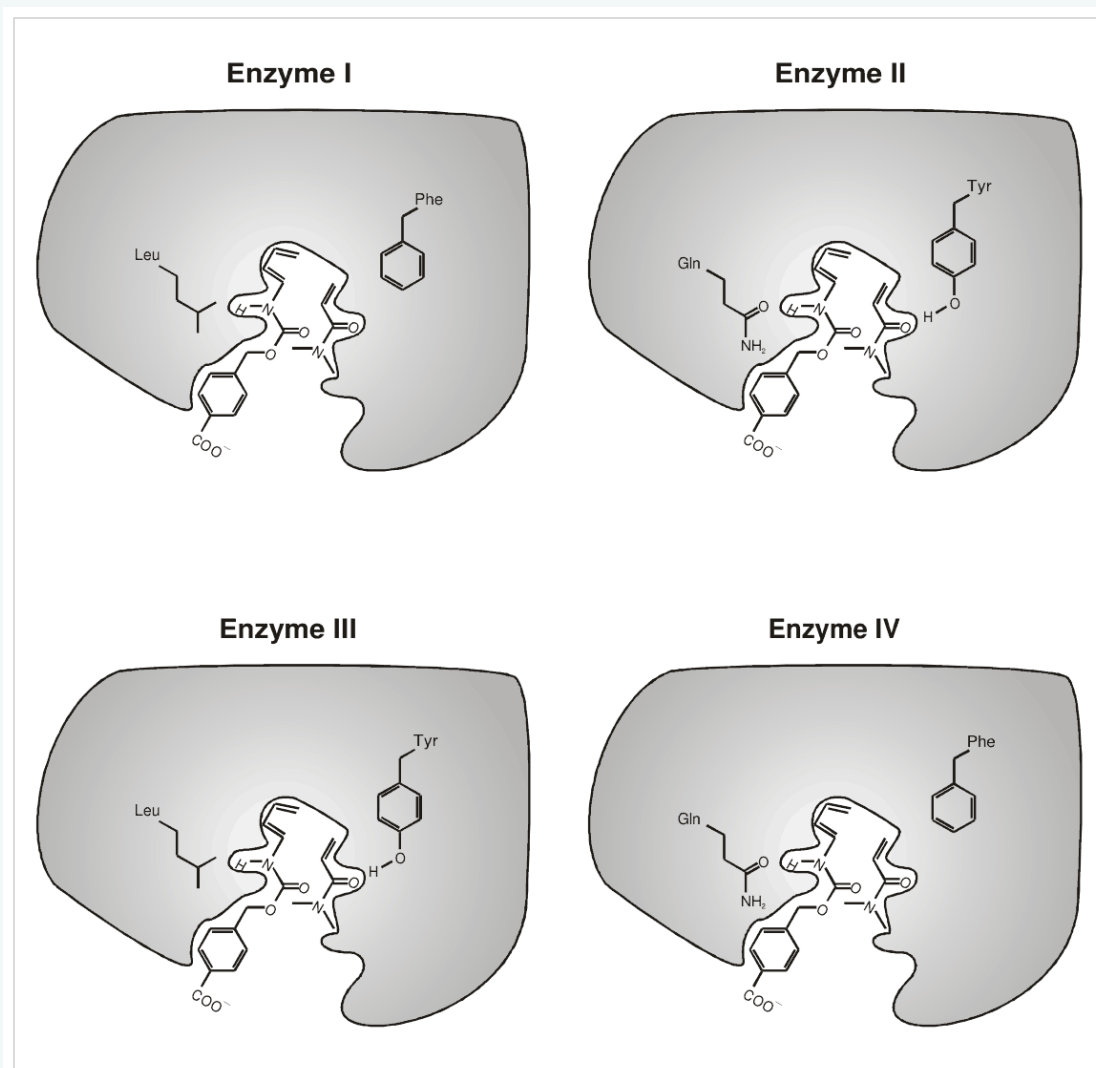
7.9 Enzyme verändern die Gleichgewichtskonstante der Reaktion zugunsten des Produkts.

Richtig Falsch

7.10 Die enzymatische Katalyse erhöht stets die Aktivierungsentropie der Reaktion im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion.

Richtig Falsch

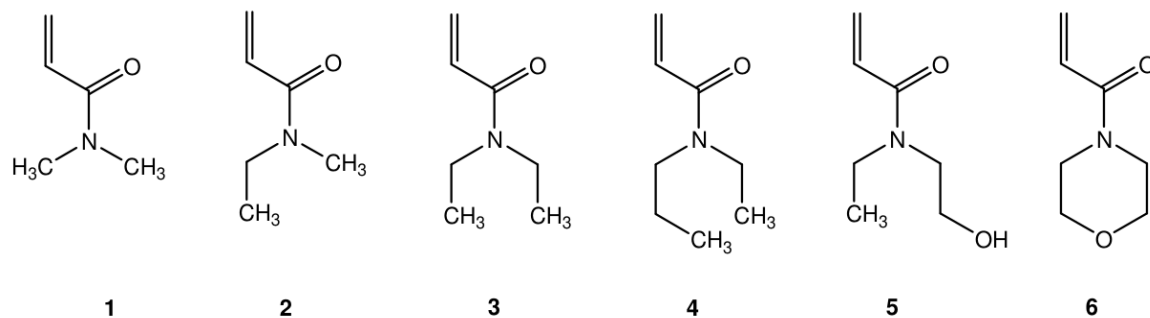
e. Modifizierte Varianten der künstlichen Enzyme mit unterschiedlichen katalytischen Aktivitäten wurden hergestellt (Enzyme I, II, III und IV, dargestellt in der folgenden Abbildung).



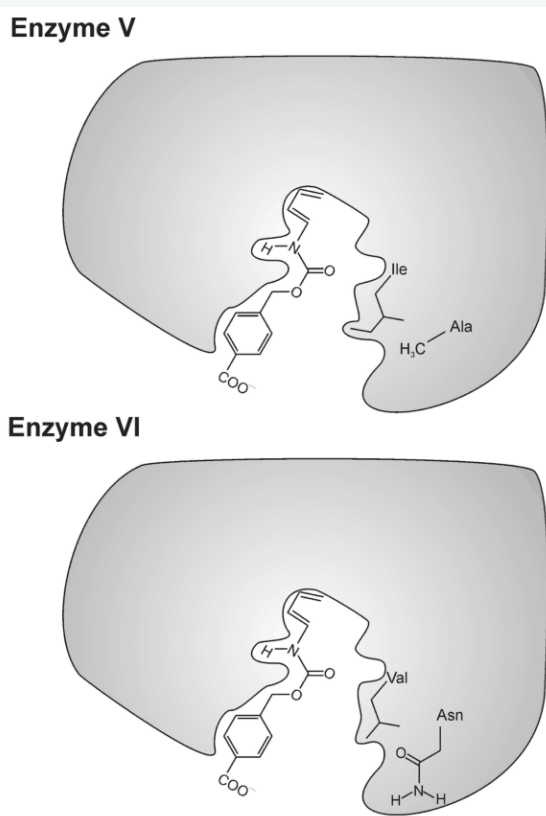
Gezeigt sind zwei Aminosäurereste, die sich zwischen den verschiedenen Enzymen unterscheiden. Nehmen Sie an, dass sich die gezeigten funktionellen Gruppen der Enzyme in unmittelbarer Nähe der jeweils zugehörigen Fragmente der Reaktanten befinden, wenn diese im aktiven Zentrum des Enzyms den Übergangszustand bilden.

7.11 Welches dieser vier Enzyme würde die Geschwindigkeit der Diels-Alder-Reaktion im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion am stärksten erhöhen?

f. Die Substratspezifität der künstlichen Enzyme **V** und **VI** (siehe unten) wurde mit den unten gezeigten Dienophilen **1 - 6** als Reaktanten untersucht.



7.12 Dienophil **#1** reagierte bei der durch das künstliche **Enzym V** katalysierten Reaktion am schnellsten (siehe unten). Das künstliche **Enzym VI** katalysierte die Reaktion jedoch mit einem anderen Dienophil am schnellsten. Welches der sechs oben gezeigten Dienophile würde bei der durch **Enzym VI** katalysierten Diels-Alder-Reaktion am schnellsten reagieren?



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Die Substituenten behalten ihre Definitionen aus der Aufgabenstellung bei:

- **R**: [(4-Carboxylatobenzyl)oxycarbonyl]amino, Fragment-SMILES [*]NC(=O)OCc1ccc(C(=O)[O-])cc1.
- **R'**: N,N-Dimethylcarbamoyl, Fragment-SMILES [*]C(=O)N(C)C.

Hier bezeichnet [*] die Verknüpfung mit dem Rest der Struktur. Die folgenden Produktnamen verwenden diese vollständig definierten Substituenten; in allen Produkt-SMILES sind sie explizit ausgeschrieben. Nummerieren Sie den Cyclohexenring so, dass seine Doppelbindung bei C1=C2 und **R** an C3 liegt.

- **7.1:** Ein geeignetes Paar von Regioisomeren ist:

A: cis-(3R,4S)-3-*R*-4-*R'*-cyclohex-1-en:



B: cis-(3S,5S)-3-*R*-5-*R'*-cyclohex-1-en:



- **7.2:** **A** und sein Enantiomer **$\bar{A}$** , cis-(3S,4R)-3-*R*-4-*R'*-cyclohex-1-en:
C1=C[C@H](NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)[C@H](C(=O)N(C)C)CC1
- **7.3:** **A** und **T**, trans-(3R,4R)-3-*R*-4-*R'*-cyclohex-1-en:
C1=C[C@@H](NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)[C@H](C(=O)N(C)C)CC1
- **7.4:** Kreisen Sie das **terminale CH₂-Kohlenstoffatom des Diens ein, das am weitesten vom Stickstoff entfernt ist**. Eine dies begründende ladungsgetrennte mesomere Grenzstruktur des Diens ist:
[CH2-]C=CC=[NH+]C(=O)OCc1ccc(C(=O)[O-])cc1
- **7.5:** Kreisen Sie das **terminale CH₂-Kohlenstoffatom** des Dienophils ein, also das Kohlenstoffatom in β -Stellung zu seiner Carbonylgruppe. Eine dies begründende ladungsgetrennte mesomere Grenzstruktur von N,N-Dimethylprop-2-enamid ist:
[CH2+]C=C([O-])N(C)C
- **7.6:** Die Konnektivität des Hauptprodukts ist **3-*R*-4-*R'*-cyclohex-1-en**, mit benachbarten Substituenten; die Stereochemie ist nicht festgelegt:
C1=CC(NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)C(C(=O)N(C)C)CC1
- **7.7:** **T**, trans-(3R,4R)-3-*R*-4-*R'*-cyclohex-1-en:
C1=C[C@@H](NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)[C@H](C(=O)N(C)C)CC1
- **7.8: Richtig.**
- **7.9: Falsch.**
- **7.10: Falsch.**
- **7.11: Enzym II.**
- **7.12: Dienophil 5**, N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)prop-2-enamid:
C=CC(=O)N(CC)CCO

Lösung

Das eingesetzte Dien ist **(4-Carboxylatobenzyl)-N-[(1E)-buta-1,3-dien-1-yl]carbamat**,

C=C/C=C/NC(=O)OCc1ccc(C(=O)[O-])cc1. Das Dienophil ist **N,N-Dimethylprop-2-enamid**, auch N,N-Dimethylacrylamid genannt, C=CC(=O)N(C)C.

Bezeichnen Sie die Kohlenstoffatome des Diens mit D1–D4, beginnend an dem an Stickstoff gebundenen Ende. Sein Grundgerüst ist somit *R*-D1=D2–D3=D4. Bezeichnen Sie das der Carbonylgruppe benachbarte Alken-Kohlenstoffatom des Dienophils mit α und sein terminales Alken-Kohlenstoffatom mit β .

Bei der Cycloaddition entstehen zwei Kohlenstoff–Kohlenstoff-Einfachbindungen, D2=D3 bleibt als Doppelbindung im Ring erhalten, und es werden keine Atome abgespalten. Die ausgeglichene Reaktionsgleichung mit Summenformeln lautet



Zeichnen Sie bei allen folgenden Anweisungen zum Zeichnen der Produkte das Sechseck mit **C1 oben links, C2 links, C3 unten links, C4 unten rechts, C5 rechts und C6 oben rechts**. Zeichnen Sie die Doppelbindung zwischen C1 und C2. Ein ausgefüllter Keil zeigt zum Betrachter hin; ein gestrichelter Keil zeigt von ihm weg.

7.1 — Regioisomere

Für die Verknüpfung der unsymmetrischen Reaktanten gibt es zwei mögliche Orientierungen:

Neue Bindungen	Positionen der Substituenten im Produkt
D1- α und D4- β	R an C3 und R' an C4
D1- β und D4- α	R an C3 und R' an C5

Diese ergeben unterschiedliche Konnektivitäten und damit Regioisomere.

Zeichnen Sie **A** mit R an C3 und R' an C4, beide an **gestrichelten Keilen**. Zeichnen Sie **B** mit R an C3 und R' an C5, ebenfalls beide an **gestrichelten Keilen**. An jedem Stereozentrum zeigt das nicht eingezeichnete Wasserstoffatom zum Betrachter hin.

Der vollständige Strukturname des ersten Produkts lautet **(3R,4S)-3-[(4-Carboxylatobenzyl)oxycarbonyl]amino}-4-(N,N-dimethylcarbamoyl)cyclohex-1-en**; das zweite ist das entsprechende **(3S,5S)-5-(N,N-Dimethylcarbamoyl)**-Regioisomer. Ihre vollständigen SMILES sind in den Antworten angegeben.

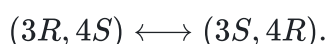
Jede Konnektivität weist zwei stereogene Zentren und vier Konfigurationen auf. Es gibt keine meso-Form, sodass sich folgende Gesamtzahl ergibt:

$$2 \text{ Konnektivitäten} \times 4 \text{ Stereoisomere} = 8.$$

7.2 — Enantiomere

Enantiomere besitzen die gleiche Konnektivität und an jedem stereogenen Zentrum entgegengesetzte Konfigurationen.

Verwenden Sie **A**, bei dem beide Substituenten an gestrichelten Keilen liegen, und **$\bar{A}$** , bei dem beide Substituenten an ausgefüllten Keilen liegen:

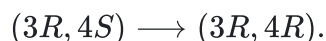


Diese Strukturen sind nicht zur Deckung bringbare Spiegelbilder. Das nicht eingezeichnete Wasserstoffatom an jedem Zentrum liegt dem dargestellten Substituenten gegenüber.

7.3 — Diastereomere

Verwenden Sie **A** und **T**. Beide besitzen R an C3 und R' an C4.

Behalten Sie in beiden Zeichnungen den gestrichelten Keil für die C3- R -Bindung bei. Ändern Sie nur die C4- R' -Bindung von einem gestrichelten Keil in **A** zu einem ausgefüllten Keil in **T**:



Somit ist **A** cis und **T** trans. Sie besitzen die gleiche Konnektivität, sind aber keine Spiegelbilder und daher Diastereomere.

7.4 — Elektronenreiches Kohlenstoffatom des Diens

Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs kann in das konjugierte Dien delokalisiert werden. Zeichnen Sie die dies begründende mesomere Grenzstruktur, indem Sie gleichzeitig die folgenden Änderungen vornehmen:

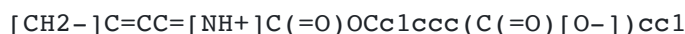
1. Wandeln Sie die N-D1-Bindung in eine N=D1-Doppelbindung um.

2. Verschieben Sie die π -Elektronen von D1=D2 so, dass D2=D3 entsteht.

3. Verschieben Sie die π -Elektronen von D3=D4 auf D4.

Die resultierende Bindungsfolge ist N=D1–D2=D3–D4. Stickstoff trägt die Formalladung +1, und das terminale D4 trägt die Formalladung –1.

Die vollständige mesomere Grenzstruktur lautet:

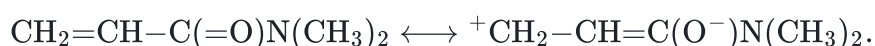


Das bereits vorhandene Carboxylat-Sauerstoffatom muss seine Formalladung –1 ebenfalls behalten. Die vollständige Struktur enthält somit **drei von null verschiedene Formalladungen**, und ihre Nettoladung bleibt –1.

Diese Grenzstruktur weist **D4, das vom Stickstoff entfernte terminale Kohlenstoffatom**, als elektronenreiches reagierendes Ende aus.

7.5 — Elektronenarmes Kohlenstoffatom des Dienophils

Die Konjugation mit der Carbonylgruppe entzieht dem terminalen Alken-Kohlenstoffatom Elektronendichte:



Um diese Grenzstruktur zu zeichnen, verschieben Sie die π -Elektronen des Alkens zur Bindung zwischen dem α -Kohlenstoffatom und dem Carbonyl-Kohlenstoffatom und die π -Elektronen der Carbonylgruppe auf das Sauerstoffatom.

Die resultierende Grenzstruktur, $[\text{CH}_2^+]\text{C}=\text{C}([\text{O}^-])\text{N}(\text{C})\text{C}$, trägt die Formalladung +1 am terminalen β -Kohlenstoffatom und –1 am Sauerstoffatom. Ihre Gesamtladung ist null.

Kreisen Sie daher das **terminale β -CH₂-Kohlenstoffatom** ein.

7.6 — Regioselektivität der unkatalysierten Reaktion

Das elektronenreiche Ende D4 des Diens bildet bevorzugt eine Bindung mit dem elektronenarmen Ende β des Dienophils. Beim Ringschluss entsteht dann die zweite Bindung zwischen D1 und α .

Da R an D1 und R' an α gebunden ist, liegen die beiden Substituenten im Produkt **benachbart**.

Zeichnen Sie einen Cyclohex-1-en-Ring mit R an C3 und R' an C4 und verwenden Sie gewöhnliche Bindungsstriche, ohne die Stereochemie festzulegen. Dies ist das in Antwort 7.6 benannte und codierte Produkt mit der dort angegebenen Konstitution.

7.7 — Vom Enzym ausgewähltes Produkt

Die Darstellung der Bindungsanordnung richtet D1 auf α und D4 auf β aus, wodurch dieselbe Konnektivität mit benachbarten Substituenten entsteht.

Die angegebene räumliche Anordnung legt auch die reagierenden Seiten fest: Das Dienophil nähert sich dem Dien von **unterhalb** seiner Ebene. Werden die in der Abbildung gezeigten Orientierungen der Substituenten beibehalten, ergibt sich bei der oben festgelegten Zeichenkonvention für das Produkt:

- C3– R : **gestrichelter Keil**, vom Betrachter weg.
- C4– R' : **ausgefüllter Keil**, zum Betrachter hin.

Folglich stehen die Substituenten **trans** zueinander, und das Produkt ist **T**, trans-(3R,4R)-3- R -4- R' -cyclohex-1-en.

Die CIP-Prioritäten lauten:

An C3: N von $R > C4\text{-Pfad} > C2\text{-Pfad} > H$,
 An C4: Carbonyl-C von $R' > C3\text{-Pfad} > C5\text{-Pfad} > H$.

Diese Prioritäten ergeben die angegebene ($3R, 4R$)-Konfiguration und den stereochemischen SMILES in Antwort 7.7.

7.8 — Bindung des Übergangszustands

Richtig. Die bevorzugte Stabilisierung des Übergangszustands gegenüber den Reaktanten senkt die freie Aktivierungsenthalpie. Darauf beruht die Beschreibung der Enzymkatalyse durch die Bindung des Übergangszustands.

7.9 — Gleichgewichtskonstante

Falsch. Ein Enzym verändert die Reaktionsgeschwindigkeiten, aber nicht die freie Standardreaktionsenthalpie oder die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right).$$

Es beschleunigt die Gleichgewichtseinstellung in beiden Richtungen, ohne die Gleichgewichtszusammensetzung zu verschieben.

7.10 — Aktivierungsentropie

Falsch. Katalyse erfordert eine niedrigere freie Aktivierungsenthalpie, nicht notwendigerweise eine größere Aktivierungsentropie:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger.$$

Eine Vororganisation kann einen entropischen Nachteil verringern, doch auch günstige enthalpische Wechselwirkungen können die Beschleunigung erklären. Es besteht keine Notwendigkeit, dass $\Delta S^\ddagger$ stets zunimmt.

7.11 — Wirksamstes Enzym

Enzym II ermöglicht beide komplementären Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen.

Sein **Glutaminrest**, Seitenkettenfragment $[*]CCC(=O)N$, stellt ein Carbonyl-Sauerstoffatom bereit, das eine Wasserstoffbrücke von der N-H-Gruppe des Diens akzeptiert. Diese Wechselwirkung unterstützt die elektronendonierende Rolle des Stickstoffs und stabilisiert die sich entwickelnde positive Partialladung, die durch die mesomere Grenzstruktur des Diens dargestellt wird.

Sein **Tyrosinrest**, Seitenkettenfragment $[*]Cc1ccc(O)cc1$, bildet als Donator mit seiner phenolischen O-H-Gruppe eine Wasserstoffbrücke zum Carbonyl-Sauerstoffatom des Dienophils. Diese Wechselwirkung erhöht die Polarisierung des Dienophils und stabilisiert die sich entwickelnde negative Partialladung am Sauerstoffatom.

Hier bezeichnet der Platzhalter in der Seitenkette die Verknüpfung mit dem Proteinerückgrat.

Enzym II kombiniert somit die Aktivierung beider Reaktionspartner. Enzym III ermöglicht die Tyrosin-Wechselwirkung, Enzym IV die Glutamin-Wechselwirkung, und Enzym I ermöglicht keinen dieser beiden polaren Kontakte.

7.12 — Von Enzym VI bevorzugtes Substrat

Das bevorzugte Substrat ist **Dienophil 5**, N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)prop-2-enamid, $C=CC(=O)N(CC)CCO$.

Zwei Änderungen in der Bindungstasche erklären diese Wahl:

- **Isoleucin → Valin:** Die Seitenkettenfragmente ändern sich von $[*]C(C)CC$ zu $[*]C(C)C$. Die kleinere Valin-Seitenkette bietet zusätzlichen Platz für einen größeren Substituenten des Substrats.
- **Alanin → Asparagin:** Die Seitenkettenfragmente ändern sich von $[*]C$ zu $[*]CC(=O)N$. Das der Tasche zugewandte Carbonyl-Sauerstoffatom des Asparagins stellt einen Wasserstoffbrückenakzeptor bereit.

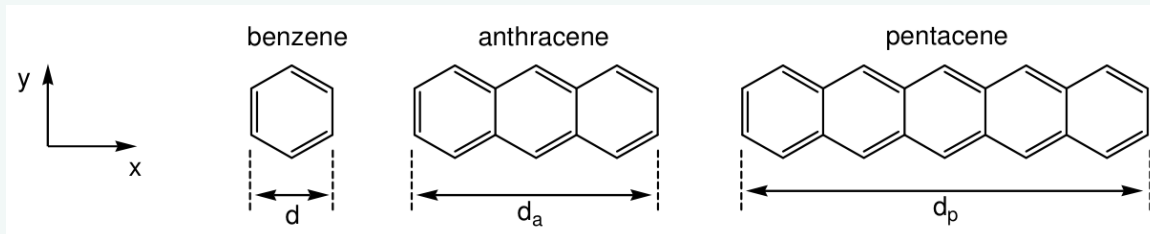
Dienophil 5 kombiniert größere N-Substituenten mit einer terminalen Hydroxygruppe, die so positioniert ist, dass sie **als Donator eine Wasserstoffbrücke zum Carbonyl-Sauerstoffatom des Asparagins bilden kann**.

Der Unterschied zu Dienophil 6 ist wesentlich: **N-Acryloylmorpholin**, $C=CC(=O)N1CCOCC1$, besitzt ein Ether-Sauerstoffatom, aber kein Hydroxy-Wasserstoffatom. Es kann nicht als Donator dieselbe Wasserstoffbrücke zum der Tasche zugewandten Carbonyl-Sauerstoffatom bilden.

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

Aufgabe 8: Lineare polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind Luftschadstoffe, Bestandteile organischer Leuchtdioden und Bestandteile des interstellaren Mediums. Diese Aufgabe behandelt sogenannte lineare PAK, d. h. solche, die nur einen Benzolring breit sind, während ihre Länge variiert. Konkrete Beispiele sind Benzol, Anthracen und Pentacen, deren Strukturen unten gezeigt sind. Ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften hängen davon ab, in welchem Ausmaß die π -Elektronenwolke über das Molekül delokalisiert ist.



8.1 Der Abstand quer durch den Benzolring beträgt $d = 240 \text{ pm}$. Schätzen Sie anhand dieser Angabe die Abstände entlang der horizontalen (x)-Achse für Anthracen und Pentacen, also d_a bzw. d_p , ab.

Nehmen Sie vereinfachend an, dass die π -Elektronen des Benzols als auf ein Quadrat beschränkt modelliert werden können. In diesem Modell können die konjugierten π -Elektronen der PAK als freie Teilchen in einem zweidimensionalen rechteckigen Kasten in der x - y -Ebene betrachtet werden.

Für Elektronen in einem zweidimensionalen Kasten entlang der x - und y -Achse sind die quantisierten Energiezustände der Elektronen gegeben durch

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

In dieser Gleichung sind n_x und n_y die Quantenzahlen des Energiezustands und ganzzahlige Werte zwischen 1 und ∞ , h ist das Plancksche Wirkungsquantum, m_e ist die Masse des Elektrons, und L_x und L_y sind die Abmessungen des Kastens.

Behandeln Sie in dieser Aufgabe die π -Elektronen der PAK als Teilchen in einem zweidimensionalen Kasten. In diesem Fall sind die Quantenzahlen n_x und n_y unabhängig voneinander.

8.2 Nehmen Sie an, dass die Benzoleinheit in x - und y -Richtung jeweils die Länge d hat. Leiten Sie eine allgemeine Formel für die quantisierten Energien linearer PAK als Funktion der Quantenzahlen n_x und n_y , der Länge d , der Anzahl anellierter Ringe w und der Naturkonstanten h und m_e her.

Das unten stehende Energieniveaudiagramm für Pentacen zeigt qualitativ die Energien und Quantenzahlen n_x, n_y aller mit π -Elektronen besetzten Niveaus sowie des niedrigsten unbesetzten Energieniveaus. Dabei werden Elektronen mit entgegengesetztem Spin durch nach oben oder unten gerichtete Pfeile dargestellt. Die Niveaus sind mit den Quantenzahlen $(n_x; n_y)$ beschriftet.

Pentacene:

```

— (3; 2)
↑↓ (9; 1)
↑↓ (2; 2)
↑↓ (1; 2)
↑↓ (8; 1)
↑↓ (7; 1)
↑↓ (6; 1)
↑↓ (5; 1)
↑↓ (4; 1)
↑↓ (3; 1)
↑↓ (2; 1)
↑↓ (1; 1)

```

8.3 Das Energieniveaudiagramm für Anthracen ist unten gezeigt. Beachten Sie, dass einige Energieniveaus die gleiche Energie haben können. Zeichnen Sie die korrekte Anzahl nach oben und unten gerichteter Pfeile zur Darstellung der π -Elektronen in dieses Diagramm ein. Außerdem stehen die Leerstellen in den Klammern innerhalb dieses Diagramms für die Quantenzahlen n_x, n_y , die Sie bestimmen sollen. Tragen Sie in diese Leerstellen die entsprechenden Werte von n_x, n_y für jedes besetzte und das niedrigste unbesetzte Energieniveau bzw. die niedrigsten unbesetzten Energieniveaus ein.

Anthracene:

```

— ( _; _ )
— ( _; _ ) — ( _; _ )
— ( _; _ )
— ( _; _ )
— ( _; _ )
— ( _; _ )
— ( _; _ )
— ( _; _ )
— ( _; _ )

```

8.4 Erstellen Sie mithilfe dieses Modells ein Energieniveaudiagramm für Benzol und besetzen Sie die entsprechenden Energieniveaus mit Elektronen. Berücksichtigen Sie die Energieniveaus bis einschließlich des niedrigsten unbesetzten Energieniveaus. Beschriften Sie jedes Energieniveau in Ihren

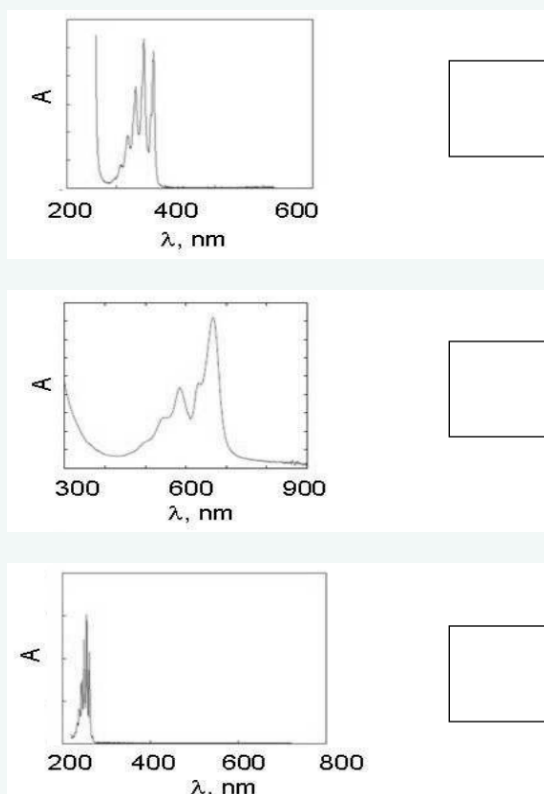
Diagrammen mit den zugehörigen n_x, n_y . Nehmen Sie nicht an, dass das hier verwendete Modell eines Teilchens im quadratischen Kasten dieselben Energieniveaus wie andere Modelle liefert.

Die Reaktivität von PAK korreliert häufig invers mit der Energielücke ΔE zwischen dem höchsten mit π -Elektronen besetzten Energieniveau und dem niedrigsten unbesetzten Energieniveau.

8.5 Berechnen Sie die Energielücke ΔE (in Joule) zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Energieniveau für Benzol, Anthracen und Pentacen. Verwenden Sie für Anthracen bzw. Benzol Ihr Ergebnis aus den Teilen 8.3 bzw. 8.4, oder verwenden Sie für diese beiden Moleküle (2, 2) für das höchste besetzte Energieniveau und (3, 2) für das niedrigste unbesetzte Energieniveau (dies sind möglicherweise nicht die tatsächlichen Werte).

8.6 Ordnen Sie Benzol (B), Anthracen (A) und Pentacen (P) nach zunehmender Reaktivität, indem Sie die entsprechenden Buchstaben von links nach rechts in das unten stehende Kästchen eintragen.

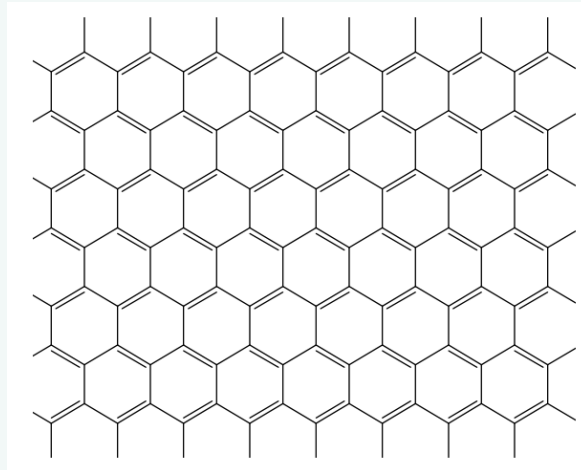
8.7 Die elektronischen Absorptionsspektren (molarer Absorptionskoeffizient gegen Wellenlänge) von Anthracen (A), Benzol (B) und Pentacen (P) sind unten gezeigt. Geben Sie anhand eines qualitativen Verständnisses des Modells eines Teilchens im Kasten an, welches Molekül zu welchem Spektrum gehört, indem Sie den entsprechenden Buchstaben in das Kästchen rechts daneben schreiben.



Graphen ist eine Schicht aus Kohlenstoffatomen, die in einem zweidimensionalen Wabenmuster angeordnet sind. Es kann als Extremfall eines polyaromatischen Kohlenwasserstoffs mit praktisch unendlicher Ausdehnung in beiden Dimensionen betrachtet werden. Der Nobelpreis für Physik wurde 2010 an Andrei Geim und Konstantin Novoselov für bahnbrechende Experimente mit Graphen verliehen.

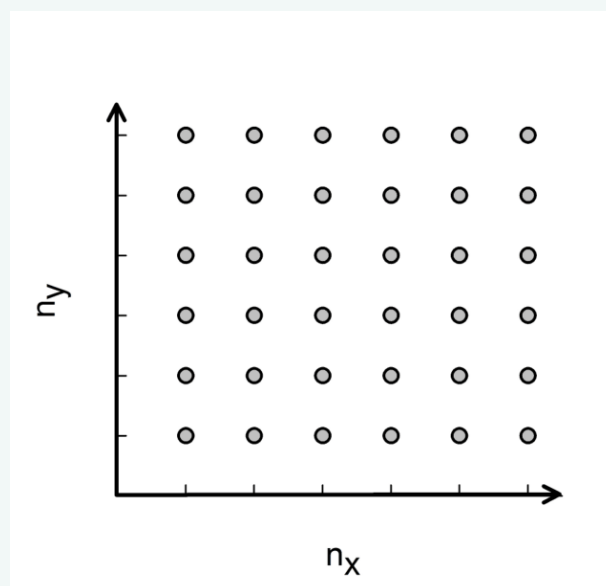
Betrachten Sie eine Graphenschicht mit den Abmessungen $L_x = 25 \text{ nm}$ mal $L_y = 25 \text{ nm}$ in der Ebene. Ein Ausschnitt dieser Schicht ist unten gezeigt. Die Fläche einer hexagonalen Einheit aus 6 Kohlenstoffatomen beträgt $\sim 52\,400 \text{ pm}^2$.

8.8 Berechnen Sie die Anzahl der π -Elektronen in einer $(25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm})$ großen Graphenschicht. In dieser Aufgabe können Sie Randelektronen (d. h. diejenigen außerhalb der vollständigen Sechsecke in der Abbildung) vernachlässigen.



Wir können uns die π -Elektronen in Graphen als freie Elektronen in einem zweidimensionalen Kasten vorstellen. In Systemen mit einer großen Anzahl von Elektronen gibt es kein einzelnes höchstes besetztes Energieniveau. Stattdessen gibt es viele Zustände mit nahezu gleicher Energie, oberhalb derer die übrigen Zustände unbesetzt sind. Diese höchsten besetzten Zustände bestimmen das sogenannte Fermi-Niveau. Das Fermi-Niveau in Graphen besteht aus mehreren Kombinationen der Quantenzahlen n_x und n_y .

8.9 Bestimmen Sie die Energie des Fermi-Niveaus für das $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ große Graphenquadrat relativ zum niedrigsten besetzten Niveau. Das niedrigste besetzte Niveau hat eine von null verschiedene Energie; diese ist jedoch vernachlässigbar und kann als null angenommen werden. Zur Lösung dieser Aufgabe kann es hilfreich sein, die Quantenzustände (n_x, n_y) als Punkte auf einem zweidimensionalen Gitter darzustellen (wie unten gezeigt) und zu betrachten, wie die Energieniveaus mit Elektronenpaaren besetzt werden. Verwenden Sie für die Anzahl der Elektronen Ihr Ergebnis aus Teil 8.8 oder einen Wert von 1000 (dies ist möglicherweise nicht der tatsächliche Wert).



8.10 Die Leitfähigkeit graphenartiger Materialien korreliert invers mit der Energielücke zwischen dem niedrigsten unbesetzten und dem höchsten besetzten Energieniveau. Sagen Sie anhand Ihrer Analyse und Ihres Verständnisses der π -Elektronen in PAK und Graphen voraus, ob die Leitfähigkeit eines

25 nm × 25 nm großen Graphenquadrats bei einer gegebenen Temperatur kleiner, gleich oder größer ist als die Leitfähigkeit eines 1 m × 1 m großen Graphenquadrats (des größten bisher hergestellten). Kreisen Sie die richtige Antwort ein:

less

equal

greater

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Durchgängig verwendete Molekülkennungen: **Benzol (B)**, c1ccccc1; **Anthracen (A)**, c1ccc2cc3ccccc3cc2c1; **Pentacen (P)**, c1ccc2cc3cc4cc5ccccc5cc4cc3cc2c1.

Es sei $E_0 = \hbar^2 / (8m_e d^2)$.

• **8.1:** $d_a = 720 \text{ pm}, \quad d_p = 1200 \text{ pm}$.

• **8.2:** $E_{n_x, n_y} = \frac{\hbar^2}{8m_e d^2} \left(\frac{n_x^2}{w^2} + n_y^2 \right)$.

- **8.3:** Nach steigender Energie geordnet sind die doppelt besetzten Zustände
(1, 1), (2, 1), (3, 1), (4, 1), (5, 1), (1, 2), (2, 2).

Die niedrigsten unbesetzten Zustände sind das entartete Paar (6, 1), (3, 2). Die zusätzliche oberste Linie im abgedruckten Diagramm ist (4, 2), ebenfalls unbesetzt.

- **8.4:** (1, 1) bei $2E_0$ enthält $\uparrow\downarrow$; die entarteten Zustände (1, 2) und (2, 1) bei $5E_0$ enthalten jeweils $\uparrow\downarrow$; (2, 2) bei $8E_0$ ist unbesetzt.

• **8.5:** $\Delta E_B = 3.14 \times 10^{-18} \text{ J}, \quad \Delta E_A = 5.81 \times 10^{-19} \text{ J}, \quad \Delta E_P = 1.26 \times 10^{-19} \text{ J}$.

- **8.6:** Zunehmende Reaktivität: $B < A < P$.

- **8.7:** Spektren von oben nach unten: A, P, B.

• **8.8:** $N_\pi \approx 2.4 \times 10^4$ Elektronen.

• **8.9:** $E_F - E_{1,1} \approx 1.46 \times 10^{-18} \text{ J}$.

- **8.10:** Kreisen Sie kleiner ein.

Lösung

8.1

Benachbarte Ringe haben eine gemeinsame vertikale Kante, sodass jeder zusätzliche Ring einen weiteren horizontalen Abstand d hinzufügt. Daher gilt

$$d_a = 3d = 3(240 \text{ pm}) = 720 \text{ pm},$$

$$d_p = 5d = 5(240 \text{ pm}) = 1200 \text{ pm}.$$

8.2

Für einen linearen PAK mit w Ringen lauten die vorgegebenen Kastenabmessungen

$$L_x = wd, \quad L_y = d.$$

Einsetzen in den angegebenen Energieausdruck ergibt

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{n_x^2}{w^2 d^2} + \frac{n_y^2}{d^2} \right) = \boxed{\frac{h^2}{8m_e d^2} \left(\frac{n_x^2}{w^2} + n_y^2 \right)}.$$

Mit $E_0 = h^2/(8m_e d^2)$ gilt somit

$$\frac{E_{n_x, n_y}}{E_0} = \frac{n_x^2}{w^2} + n_y^2.$$

8.3

Jedes Kohlenstoffatom trägt ein π -Elektron bei. Der erste Ring enthält sechs Kohlenstoffatome, und jeder weitere anellierte Ring fügt vier hinzu, sodass

$$N_\pi = 6 + 4(w - 1) = 4w + 2.$$

Anthracen, $C_{14}H_{10}$, hat $w = 3$ und daher 14 π -Elektronen. Jeder räumliche Zustand nimmt zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin auf, sodass die sieben niedrigsten räumlichen Zustände doppelt besetzt sind.

Für Anthracen gilt

$$\frac{E}{E_0} = \frac{n_x^2}{9} + n_y^2.$$

Ergänzen Sie das abgedruckte Diagramm wie folgt, indem Sie diese Tabelle von oben nach unten lesen:

E/E_0	Zustand (n_x, n_y)	Elektronenpfeile
52/9	(4, 2)	Unbesetzt
5	(6, 1) und (3, 2), nebeneinander	Beide unbesetzt
40/9	(2, 2)	$\uparrow\downarrow$
37/9	(1, 2)	$\uparrow\downarrow$
34/9	(5, 1)	$\uparrow\downarrow$
25/9	(4, 1)	$\uparrow\downarrow$
2	(3, 1)	$\uparrow\downarrow$
13/9	(2, 1)	$\uparrow\downarrow$
10/9	(1, 1)	$\uparrow\downarrow$

Die beiden niedrigsten unbesetzten Zustände haben die gleiche Energie, denn

$$\frac{E_{6,1}}{E_0} = \frac{36}{9} + 1 = 5, \quad \frac{E_{3,2}}{E_0} = \frac{9}{9} + 4 = 5.$$

Somit ist der höchste besetzte Zustand (2, 2), und die niedrigsten unbesetzten Zustände sind (6, 1) und (3, 2). Ihre Reihenfolge von links nach rechts im Diagramm ist austauschbar.

8.4

Benzol, C_6H_6 , hat sechs π -Elektronen. Da $w = 1$, gilt

$$\frac{E}{E_0} = n_x^2 + n_y^2.$$

Das geforderte Diagramm hat drei Energiehöhen:

E/E_0	Zustand/Zustände	Elektronenpfeile
8	(2, 2)	Unbesetzt
5	(1, 2) und (2, 1), nebeneinander	Jeweils $\uparrow\downarrow$
2	(1, 1)	$\uparrow\downarrow$

Zeichnen Sie eine besetzte Linie bei $2E_0$, zwei besetzte Linien auf derselben Höhe $5E_0$ und eine unbesetzte Linie bei $8E_0$. Die sechs Elektronen besetzen die ersten drei räumlichen Zustände vollständig.

8.5

Mit den Standardwerten der Konstanten

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg},$$

und $d = 240 \times 10^{-12} \text{ m}$ gilt

$$E_0 = \frac{h^2}{8m_e d^2} \approx 1.046 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Für Benzol beträgt die höchste besetzte Energie $5E_0$, und die niedrigste unbesetzte Energie beträgt $8E_0$. Somit gilt

$$\Delta E_B = (8 - 5)E_0 = 3E_0 = \boxed{3.14 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

Für Anthracen beträgt die höchste besetzte Energie $(40/9)E_0$, und die niedrigste unbesetzte Energie beträgt $5E_0$. Daher gilt

$$\Delta E_A = \left(5 - \frac{40}{9}\right)E_0 = \frac{5}{9}E_0 = \boxed{5.81 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

Pentacen, $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$, hat $w = 5$. Das vorgegebene Diagramm weist (9, 1) als höchsten besetzten Zustand und (3, 2) als niedrigsten unbesetzten Zustand aus:

$$E_{H,P} = \left(\frac{81}{25} + 1\right)E_0 = \frac{106}{25}E_0,$$

$$E_{L,P} = \left(\frac{9}{25} + 4\right)E_0 = \frac{109}{25}E_0.$$

Daraus folgt

$$\Delta E_P = \left(\frac{109 - 106}{25}\right)E_0 = \frac{3}{25}E_0 = \boxed{1.26 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

8.6

Für die berechneten Energielücken gilt

$$\Delta E_B > \Delta E_A > \Delta E_P.$$

Aus der angegebenen inversen Korrelation zwischen Reaktivität und Energielücke ergibt sich die Reihenfolge zunehmender Reaktivität

$$\boxed{\text{Benzol} < \text{Anthracen} < \text{Pentacen}}.$$

Schreiben Sie **B A P** von links nach rechts.

8.7

Eine größere Ausdehnung des konjugierten Systems verringert im Allgemeinen die relevanten Anregungsenergien. Da die Energie eines absorbierten Photons

$$E_{\text{photon}} = \frac{hc}{\lambda},$$

beträgt, entsprechen kleinere Anregungsenergien längeren Wellenlängen.

Die Spektren werden daher wie folgt zugeordnet:

Spektrum	Zuordnung	Begründung
Oben	A — Anthracen	Die Absorption erstreckt sich bis zu mittleren Wellenlängen, etwa 300–400 nm.
Mitte	P — Pentacen	Die Absorption reicht am weitesten in den sichtbaren Bereich hinein, etwa bis 600–700 nm.
Unten	B — Benzol	Die Absorption erfolgt bei den kürzesten Wellenlängen, im Ultraviolett.

Somit lauten die Buchstaben von oben nach unten A, P, B.

8.8

Graphen ist ein ausgedehntes planares Wabennetzwerk aus Kohlenstoffatomen. Die Aufgabe gibt keine endliche molekulare Begrenzung vor, sodass es für die Schicht keine eindeutige endliche molekulare SMILES-Darstellung gibt.

Jedes Kohlenstoffatom im Inneren gehört zu drei Sechsecken. Daher entfallen auf jedes Sechseck

$$6 \left(\frac{1}{3} \right) = 2$$

Kohlenstoffatome und somit zwei π -Elektronen.

Die Fläche der Schicht beträgt

$$A = (25\,000 \text{ pm})^2 = 6.25 \times 10^8 \text{ pm}^2.$$

Die ungefähre Anzahl der Sechsecke beträgt

$$N_{\text{hex}} = \frac{6.25 \times 10^8 \text{ pm}^2}{52\,400 \text{ pm}^2} = 1.19275 \times 10^4.$$

Daher gilt

$$N_{\pi} = 2N_{\text{hex}} = 2.38550 \times 10^4 \approx \boxed{2.4 \times 10^4 \text{ Elektronen}}.$$

8.9

Für ein Quadrat mit der Seitenlänge L gilt

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2).$$

Zustände gleicher Energie liegen somit auf Kreisen in der (n_x, n_y) -Ebene. Da beide Quantenzahlen positiv sind, liegen die besetzten Zustände im positiven Quadranten.

Der Radius des besetzten Bereichs sei definiert durch

$$R_F^2 = n_x^2 + n_y^2$$

bei der Fermi-Energie. Bei vielen besetzten Zuständen entspricht ihre Anzahl näherungsweise der Fläche eines Viertelkreises:

$$N_{\text{spatial}} \approx \frac{\pi R_F^2}{4}.$$

Jeder räumliche Zustand nimmt zwei Elektronen auf, sodass

$$N_{\pi} \approx 2 \frac{\pi R_F^2}{4} = \frac{\pi R_F^2}{2},$$

und daher

$$R_F^2 \approx \frac{2N_{\pi}}{\pi}.$$

Einsetzen in den Energieausdruck ergibt

$$E_F \approx \frac{h^2}{8m_e L^2} \frac{2N_{\pi}}{\pi} = \boxed{\frac{h^2 N_{\pi}}{4\pi m_e L^2}}.$$

Mit der Elektronenanzahl vor der Rundung ergibt sich

$$E_F \approx \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})^2 (2.38550 \times 10^4)}{4\pi (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}) (25 \times 10^{-9} \text{ m})^2} \approx 1.464 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Der niedrigste Zustand ist (1, 1) mit der Energie

$$E_{1,1} = \frac{h^2}{4m_e L^2} \approx 1.93 \times 10^{-22} \text{ J}.$$

Diese ist, wie vorgegeben, gegenüber E_F vernachlässigbar. Somit gilt

$$\boxed{E_F - E_{1,1} \approx 1.46 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

8.10

Das Ergebnis der Zustandszählung in 8.9 lässt sich schreiben als

$$N(E) \approx \frac{4\pi m_e A}{h^2} E.$$

Die Dichte der verfügbaren Zustände ist daher proportional zur Fläche der Schicht. Eine größere Schicht hat in der Nähe der Fermi-Energie wesentlich dichter beieinanderliegende Niveaus und eine kleinere charakteristische Lücke zwischen besetzten und unbesetzten Niveaus.

Obwohl die Fermi-Energie bei fester Elektronendichte näherungsweise konstant bleibt, nimmt der Niveauabstand mit zunehmender Größe der Schicht ab. Aufgrund des in der Aufgabe angegebenen inversen Zusammenhangs zwischen Energielücke und Leitfähigkeit hat die kleinere Schicht die geringere Leitfähigkeit:

$$\boxed{\sigma_{25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}} < \sigma_{1 \text{ m} \times 1 \text{ m}}}.$$

Kreisen Sie **kleiner** ein.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.