

IChO 2017

Theorieaufgaben und Lösungen · Nakhon Pathom, Thailand · 11 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2017/

Aufgabe 1: Herstellung von Propen mithilfe heterogener Katalysatoren

Propen oder Propylen ist eine der wertvollsten Chemikalien für die petrochemische Industrie in Thailand und weltweit. Ein gutes Beispiel für die kommerzielle Verwendung von Propen ist die Herstellung von Polypropylen (PP).

Teil A.

Propen kann durch direkte Dehydrierung von Propan in Gegenwart eines heterogenen Katalysators synthetisiert werden. Eine solche Reaktion ist jedoch aufgrund ihrer Eigenschaften wirtschaftlich nicht rentabel. Geben Sie zu jeder der folgenden Fragen eine kurze Erklärung. Zusätzliche Angaben: $H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) = 1.77H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$, $H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H}) = 1.05H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H})$ und $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) = 1.19H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$, wobei H_{bond} die mittlere Bindungsenthalpie der angegebenen chemischen Bindung bezeichnet.

1.1 Wie groß ist die Enthalpieänderung bei der direkten Dehydrierung von Propan? Zeigen Sie Ihre Berechnung und geben Sie Ihre Antwort in Abhängigkeit von $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$ an.

1.2 Es ist schwierig, die Menge an Propen durch eine Druckerhöhung bei konstanter Temperatur zu erhöhen. Welches Gesetz oder Prinzip erklärt dieses Phänomen am besten? Wählen Sie Ihre Antwort, indem Sie „✓“ in **einen** der leeren Kreise eintragen.

- ☐ Boyle-Mariotte-Gesetz
- ☐ Gesetz von Charles
- ☐ Daltonsches Gesetz
- ☐ Raoult'sches Gesetz
- ☐ Prinzip von Le Chatelier

1.3 Zu Beginn befindet sich das System im Gleichgewicht. Welche Vorzeichenkombination(en) für die folgenden thermodynamischen Größen des Systems bei der direkten Dehydrierung von Propan ist/sind in Übereinstimmung mit Frage **1.1** korrekt? Wählen Sie Ihre Antwort(en), indem Sie „✓“ in die entsprechenden leeren Kästchen eintragen.

	ΔH	ΔS	ΔG	T^*
☐	–	+	+	niedriger
☐	–	+	–	höher
☐	–	–	+	niedriger
☐	–	–	–	höher
☐	+	+	+	niedriger

	ΔH	ΔS	ΔG	T^*
☐	+	+	-	höher
☐	+	-	+	niedriger
☐	+	-	-	höher

☐ Keine der obigen Angaben ist korrekt

* Bezogen auf die Anfangstemperatur bei gleichem Partialdruck.

Teil B.

Eine besser geeignete Reaktion zur Herstellung großer Mengen Propen ist die *oxidative Dehydrierung* (ODH) unter Verwendung fester Katalysatoren, beispielsweise Vanadiumoxide, in einer Atmosphäre aus molekularem Sauerstoff. Obwohl dieser Reaktionstyp noch intensiv erforscht und entwickelt wird, übertrifft sein Potenzial für die Herstellung von Propen im industriellen Maßstab das der direkten Dehydrierung.

1.4 Die Gesamtgeschwindigkeit des Propanverbrauchs bei der Reaktion beträgt

$$r_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{1}{\frac{p^0}{k_{\text{red}} p_{\text{C}_3\text{H}_6}} + \frac{p^0}{k_{\text{ox}} p_{\text{O}_2}}}$$

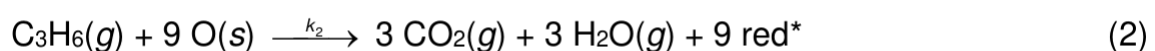
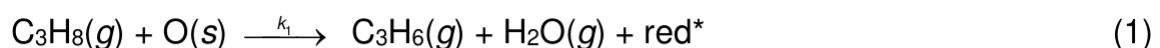
wobei k_{red} und k_{ox} die Geschwindigkeitskonstanten für die Reduktion des Metalloxidkatalysators durch Propan bzw. für die Oxidation des Katalysators durch molekularen Sauerstoff sind und p^0 der Standarddruck von 1 bar ist. In einigen Experimenten wurde festgestellt, dass die Oxidation des Katalysators 100.000-mal schneller abläuft als die Oxidation von Propan. Experimentell gilt

$$r_{\text{C}_3\text{H}_6} = k_{\text{obs}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_6}}{p^0}$$

wobei k_{obs} die beobachtete Geschwindigkeitskonstante (0.062 mol s^{-1}) ist. Wenn der Reaktor, der den Katalysator enthält, bei einem Gesamtdruck von 1 bar kontinuierlich von Propan und Sauerstoff durchströmt wird, bestimmen Sie die Werte von k_{red} und k_{ox} , wenn der Partialdruck von Propan 0.10 bar beträgt. Nehmen Sie an, dass der Partialdruck von Propen vernachlässigbar ist.

Teil C.

Der Metalloxidkatalysator enthält auf seiner Oberfläche Sauerstoffatome, die als aktive Zentren für die ODH dienen. Bezeichnet man ein reduziertes Zentrum mit red^* und ein Sauerstoffatom auf der Katalysatoroberfläche mit $\text{O}(s)$, so lässt sich einer der vorgeschlagenen Mechanismen für die ODH in Gegenwart des Katalysators wie folgt schreiben:



Gegeben ist

$$\beta = \frac{\text{Anzahl der reduzierten Zentren}}{\text{Gesamtzahl der aktiven Zentren}}$$

Die Geschwindigkeitsgesetze für die obigen 3 Schritte lauten:

$$r_1 = k_1 p_{\text{C}_2\text{H}_8} (1 - \beta)$$

$$r_2 = k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6} (1 - \beta)$$

und

$$r_3 = k_3 p_{\text{O}_2} \beta$$

1.5 Berechnen Sie unter der Annahme, dass die Anzahl der Sauerstoffatome auf der Oberfläche zu jedem Zeitpunkt der Reaktion konstant bleibt, β als Funktion von

$$k_1, k_2, k_3, p_{\text{C}_2\text{H}_8}, p_{\text{C}_3\text{H}_6}, \text{ und } p_{\text{O}_2}.$$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **1.1:** $\Delta H \approx +0.36 H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$. Die Reaktion ist endotherm.
- **1.2:** Kreuzen Sie **Prinzip von Le Chatelier** an.
- **1.3:** Kreuzen Sie die **fünfte und sechste Zeile** an: (+, +, +, niedriger) und (+, +, –, höher), in der Reihenfolge ($\Delta H, \Delta S, \Delta G, T^*$).
- **1.4:** $k_{\text{red}} \approx 0.062 \text{ mol s}^{-1}$ und $k_{\text{ox}} \approx 6.9 \times 10^2 \text{ mol s}^{-1}$.
- **1.5:** Mit dem korrigierten Index für Propan:

$$\beta = \frac{k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6}}{k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6} + 2k_3 p_{\text{O}_2}}.$$

Lösung

Die im Folgenden verwendeten molekularen Spezies sind Propan CCC, Propen C=CC, Wasserstoff [H] [H], molekularer Sauerstoff O=O, Wasser O und Kohlenstoffdioxid O=C=O. Die adsorbierten Sauerstoffatome und die reduzierten Katalysatorzentren gehören zu einer nicht näher spezifizierten Festkörperoberfläche, sodass für ihre Bindung an die Oberfläche keine eindeutig definierte molekulare SMILES-Darstellung existiert.

1.1 — Enthalpie der direkten Dehydrierung

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet



Propan enthält zwei Kohlenstoff–Kohlenstoff-Einfachbindungen und acht Kohlenstoff–Wasserstoff-Bindungen. Die Produkte enthalten eine Kohlenstoff–Kohlenstoff-Einfachbindung, eine Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindung, sechs Kohlenstoff–Wasserstoff-Bindungen und eine Wasserstoff–Wasserstoff-Bindung.

Mit mittleren Bindungsenthalpien ergibt sich

$$\begin{aligned}\Delta H &\approx [2H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}) + 8H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H})] \\ &\quad - [H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}) + H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) + 6H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) + H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H})] \\ &= H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}) + 2H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) - H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) - H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H}).\end{aligned}$$

Sei $D = H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$. Aus den angegebenen Verhältnissen folgt

$$\begin{aligned}\Delta H &\approx [1 + 2(1.19) - 1.77 - 1.05(1.19)]D \\ &= 0.3605D \\ &\approx \boxed{+0.36H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})}.\end{aligned}$$

Das Ergebnis hat dieselbe Einheit einer molaren Energie wie die Bindungsenthalpie. Sein positives Vorzeichen kennzeichnet eine **endotherme** Reaktion.

1.2 — Einfluss des Drucks

Bei der Hinreaktion steigt die Anzahl der Gasmoleküle von eins auf zwei:



Nach dem **Prinzip von Le Chatelier** begünstigt eine Druckerhöhung durch Kompression bei konstanter Temperatur die Seite mit weniger Gasmolekülen. Das Gleichgewicht verschiebt sich daher in Richtung Propan, wodurch die Gleichgewichtsmenge an Propen abnimmt.

Kreuzen Sie **Prinzip von Le Chatelier** an.

1.3 — Vorzeichen der thermodynamischen Größen nach einer Temperaturänderung

Aus 1.1 folgt

$$\Delta H > 0.$$

Bei der anfänglichen Gleichgewichtstemperatur T_0 gilt

$$\Delta G(T_0) = \Delta H - T_0\Delta S = 0.$$

Folglich ist

$$\Delta S(T_0) = \frac{\Delta H}{T_0} > 0,$$

was mit der Zunahme der Anzahl gasförmiger Moleküle übereinstimmt.

Bei konstanten Partialdrücken gilt

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{\{p_i\}} = -\Delta S < 0.$$

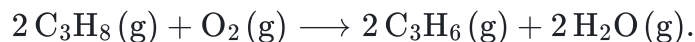
Eine Temperaturänderung ausgehend vom anfänglichen Gleichgewicht ergibt somit:

Temperaturänderung	ΔH	ΔS	ΔG
Niedrigere Temperatur	+	+	+
Höhere Temperatur	+	+	-

Kreuzen Sie die **fünfte und sechste Zeile** an. Diese Vorzeichen beschreiben die Temperaturstörung bei den angegebenen Partialdrücken. Sobald die Zusammensetzung ihr neues Gleichgewicht erreicht, ist die Gibbs-Reaktionsenergie wieder null.

1.4 — Geschwindigkeitskonstanten der Reduktion und Oxidation

Die ausgeglichene Gesamtreaktion der oxidativen Dehydrierung lautet



In den kinetischen Ausdrücken muss überall dort, wo sie den Propanverbrauch beschreiben, der **Propan**partialdruck $p_{\text{C}_3\text{H}_8}$ verwendet werden.

Für das angegebene Propan–Sauerstoff-Gemisch mit vernachlässigbaren Produktmengen gilt

$$p_{\text{O}_2} = 1.00 - 0.10 = 0.90 \text{ bar}.$$

Die experimentelle Verbrauchsgeschwindigkeit beträgt

$$r = k_{\text{obs}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p^0} = (0.062 \text{ mol s}^{-1}) \frac{0.10 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = 6.2 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}.$$

Wir definieren die beiden mit dem Druck gewichteten kinetischen Terme

$$a = k_{\text{red}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p^0}, \quad b = k_{\text{ox}} \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}.$$

Damit wird der angegebene Geschwindigkeitsausdruck zu

$$r = \frac{1}{1/a + 1/b} = \frac{ab}{a + b}.$$

Interpretiert man den angegebenen Geschwindigkeitsvergleich als $b = 10^5 a$, so gilt

$$r = \frac{a}{1 + 10^{-5}} = \frac{k_{\text{red}}}{1 + 10^{-5}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p^0}.$$

Der Vergleich mit dem experimentellen Ausdruck ergibt

$$k_{\text{red}} = k_{\text{obs}}(1 + 10^{-5}) \approx \boxed{0.062 \text{ mol s}^{-1}}.$$

Die Oxidationskonstante folgt aus demselben Geschwindigkeitsvergleich:

$$\frac{k_{\text{ox}} p_{\text{O}_2}}{k_{\text{red}} p_{\text{C}_3\text{H}_8}} = 10^5,$$

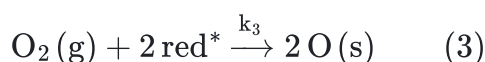
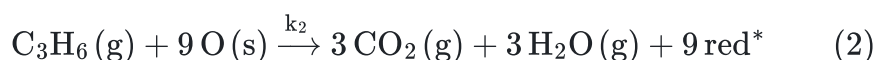
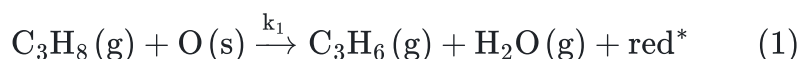
also

$$\begin{aligned} k_{\text{ox}} &= 10^5 k_{\text{red}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p_{\text{O}_2}} \\ &= 10^5 (0.06200062) \frac{0.10}{0.90} \text{ mol s}^{-1} \\ &\approx \boxed{6.9 \times 10^2 \text{ mol s}^{-1}}. \end{aligned}$$

Beide Konstanten haben die Einheit mol s^{-1} , da die Druckfaktoren in diesen Ausdrücken dimensionslos sind.

1.5 — Stationärer Anteil reduzierter Zentren

Die drei angegebenen Reaktionen lauten



Hier bezeichnet $\text{O} (\text{s})$ ein Sauerstoffatom auf der Katalysatoroberfläche, wie in der Aufgabenstellung definiert.

Bei jedem Ablauf von Schritt 1 wird ein Oberflächensauerstoffatom verbraucht; Schritt 2 verbraucht neun; Schritt 3 liefert zwei. Eine konstante Anzahl von Sauerstoffatomen auf der Oberfläche erfordert daher

$$2r_3 - r_1 - 9r_2 = 0.$$

Mit den angegebenen Geschwindigkeitsgesetzen und dem korrigierten Index für Propan ergibt sich

$$2k_3p_{\text{O}_2}\beta = k_1p_{\text{C}_3\text{H}_8}(1 - \beta) + 9k_2p_{\text{C}_3\text{H}_6}(1 - \beta).$$

Durch Ausklammern auf der rechten Seite erhält man:

$$2k_3p_{\text{O}_2}\beta = (k_1p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2p_{\text{C}_3\text{H}_6})(1 - \beta).$$

Auflösen nach β ergibt

$$\beta = \frac{k_1p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2p_{\text{C}_3\text{H}_6}}{k_1p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2p_{\text{C}_3\text{H}_6} + 2k_3p_{\text{O}_2}}.$$

Die Faktoren 9 und 2 ergeben sich aus der Sauerstoffatombilanz. Die Exponenten der Drücke und der Bedeckungsanteile bleiben so, wie sie in der Aufgabenstellung ausdrücklich angegeben sind.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Kinetischer Isotopeneffekt (KIE) und Schwingungsnulldpunktsenergie (ZPE)

Berechnung von ZPE und KIE

Der kinetische Isotopeneffekt (KIE) ist ein Phänomen, bei dem sich die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion ändert, wenn eines der Atome durch sein Isotop ersetzt wird. Mithilfe des KIE lässt sich bestätigen, ob eine bestimmte Bindung zu Wasserstoff bei der Reaktion gespalten wird. Das Modell des harmonischen Oszillators wird verwendet, um den Geschwindigkeitsunterschied zwischen der Aktivierung einer C–H- und einer C–D-Bindung abzuschätzen (D – Deuterium).

Die durch das Modell des harmonischen Oszillators beschriebene Schwingungsfrequenz (ν) ist

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

wobei k die Kraftkonstante und μ die reduzierte Masse ist.

Die Schwingungsenergien des Moleküls sind gegeben durch

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

wobei n die Schwingungsquantenzahl mit den möglichen Werten 0, 1, 2, ... ist. Die Energie des niedrigsten Schwingungsenergieniveaus (E_n bei $n = 0$) wird als

Schwingungsnulldpunktsenergie (ZPE) bezeichnet.

2.1 Berechnen Sie die reduzierte Masse von C–H (μ_{CH}) und C–D (μ_{CD}) in atomaren Masseneinheiten.

Nehmen Sie an, dass die Masse von Deuterium doppelt so groß ist wie die von Wasserstoff.

Hinweis: Falls Sie die Werte für μ_{CH} und μ_{CD} nicht berechnen können, dürfen Sie für die folgenden Teilaufgaben $\mu_{CH} = 1.008$ und $\mu_{CD} = 2.016$ verwenden. Die angegebenen Werte liegen nicht notwendigerweise nahe bei den korrekten Werten.

2.2 Die Kraftkonstante (k) der C–H-Valenzschwingung ist gleich derjenigen der C–D-Valenzschwingung, und die Frequenz der C–H-Valenzschwingung beträgt 2900 cm^{-1} . Bestimmen Sie die entsprechende Frequenz der C–D-Valenzschwingung (in cm^{-1}).

2.3 Berechnen Sie anhand der Frequenzen der C–H- und C–D-Valenzschwingungen aus Teilaufgabe **2.2** die Schwingungsnulldpunktsenergien (ZPE) der C–H- und C–D-Valenzschwingungen in kJ mol^{-1} .

Hinweis: Falls Sie die Werte für die ZPE in **2.3** nicht berechnen können, dürfen Sie für die folgenden Teilaufgaben $ZPE_{CH} = 7.23\text{ kJ mol}^{-1}$ und $ZPE_{CD} = 2.15\text{ kJ mol}^{-1}$ verwenden. Die angegebenen Werte liegen nicht notwendigerweise nahe bei den korrekten Werten.

Kinetischer Isotopeneffekt (KIE)

Aufgrund des Unterschieds in den Schwingungsnulldpunktsenergien ist zu erwarten, dass eine wasserstoffhaltige Verbindung und ihre entsprechenden deuterierten Verbindungen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren.

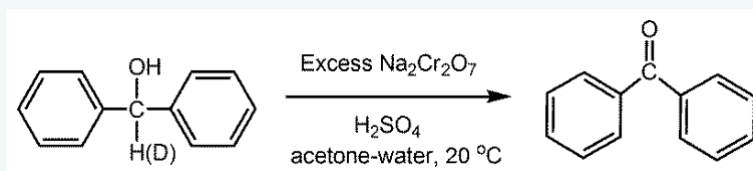
Bei den Dissoziationsreaktionen der C–H- und C–D-Bindungen sind die Energien beider Übergangszustände sowie beider Produkte jeweils identisch. Der Isotopeneffekt wird dann durch den Unterschied zwischen den ZPE der C–H- und C–D-Bindungen bestimmt.

2.4 Berechnen Sie den Unterschied der Bindungsdissoziationsenergie (BDE) zwischen der C–D-Bindung und der C–H-Bindung ($BDE_{CD} - BDE_{CH}$) in kJ mol^{-1} .

2.5 Nehmen Sie an, dass die Aktivierungsenergie (E_a) für die Spaltung der C–H/C–D-Bindung näherungsweise gleich der Bindungsdissoziationsenergie ist und der Arrhenius-Faktor für die Spaltung der C–H- und C–D-Bindung gleich ist. Bestimmen Sie das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Spaltung der C–H/C–D-Bindung (k_{CH}/k_{CD}) bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Untersuchung des Reaktionsmechanismus mithilfe des KIE

Die Oxidation von nicht deuteriertem und deuteriertem Diphenylmethanol mit einem Überschuss an Chromsäure wurde untersucht.



2.6 Sei C_0 die Anfangskonzentration von entweder nicht deuteriertem Diphenylmethanol oder deuteriertem Diphenylmethanol und C_t dessen Konzentration zum Zeitpunkt t . Das Experiment ergab zwei Diagramme (Abbildung 2a und Abbildung 2b), aus denen die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung bestimmt werden kann.

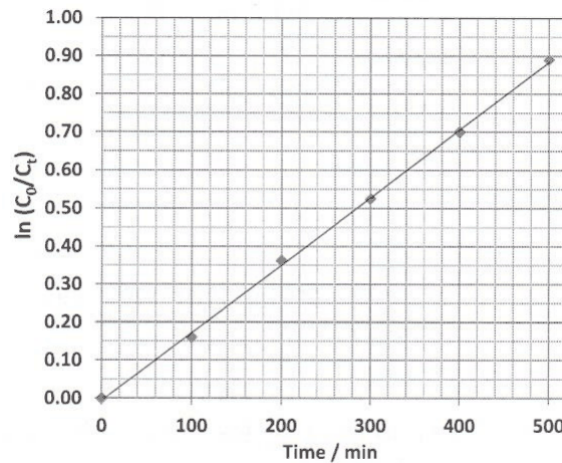


Abbildung 2a

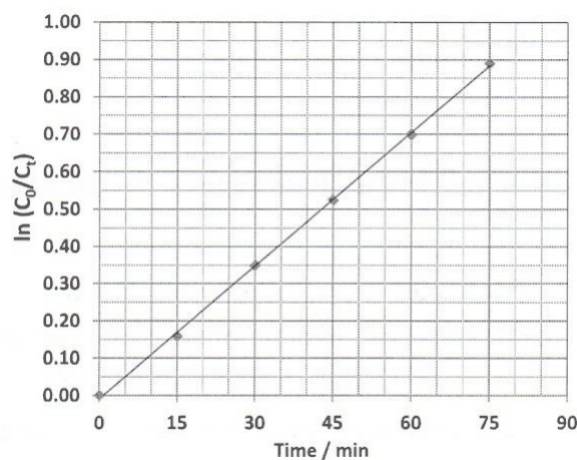


Abbildung 2b

Welches Diagramm ist der Oxidation von nicht deuteriertem Diphenylmethanol und welches der Oxidation von deuteriertem Diphenylmethanol zuzuordnen?

Wählen Sie für jede Aussage Ihre Antwort aus, indem Sie eines der Kästchen mit „✓“ markieren.

Die Oxidation von nicht deuteriertem Diphenylmethanol:

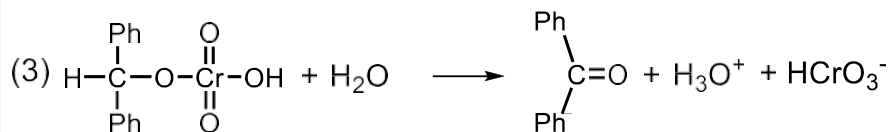
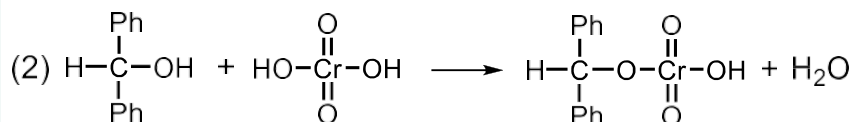
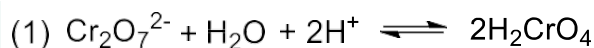
- ☐ Abbildung 2a
- ☐ Abbildung 2b

Die Oxidation von deuteriertem

- ☐ Abbildung 2a
- ☐ Abbildung 2b

2.7 Bestimmen Sie k_{CH} , k_{CD} (in min^{-1}) und k_{CH}/k_{CD} für diese Reaktion aus den Diagrammen in Teilaufgabe **2.6**.

2.8 Der folgende Mechanismus wurde vorgeschlagen:



Welcher Schritt sollte gemäß den Informationen in **2.6** und **2.7** der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein?

Wählen Sie Ihre Antwort aus, indem Sie eines der entsprechenden Kästchen mit „✓“ markieren:

- ☐ Schritt (1)
☐ Schritt (2)
☐ Schritt (3)

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1:** $\mu_{CH} = 0.9299 \text{ u}, \quad \mu_{CD} = 1.726 \text{ u}.$
- **2.2:** $\tilde{\nu}_{CD} = 2.13 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}.$
- **2.3:** $ZPE_{CH} = 17.35 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad ZPE_{CD} = 12.73 \text{ kJ mol}^{-1}.$
- **2.4:** $BDE_{CD} - BDE_{CH} = +4.61 \text{ kJ mol}^{-1}.$
- **2.5:** $k_{CH}/k_{CD} = 6.43$ bei $25^\circ\text{C}.$
- **2.6:** Nicht deuteriertes Diphenylmethanol: **Abbildung 2b**. Deuteriertes Diphenylmethanol: **Abbildung 2a**.
- **2.7:** $k_{CH} \approx 1.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}, \quad k_{CD} \approx 1.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}, \quad k_{CH}/k_{CD} \approx 6.7.$
- **2.8:** **Schritt (3)** ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Lösung

Die Berechnungen verwenden die Standardatommassen

$$m_C = 12.01 \text{ u}, \quad m_H = 1.008 \text{ u}, \quad m_D = 2m_H = 2.016 \text{ u},$$

und die Konstanten

$$\begin{aligned} h &= 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ c &= 2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, \\ N_A &= 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \\ R &= 8.314462618 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

Dabei bezeichnet $\tilde{\nu} = \nu/c$ die spektroskopische Wellenzahl in cm^{-1} .

2.1 — Reduzierte Massen

Für zwei miteinander verbundene Atome gilt

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Daher gilt

$$\begin{aligned}\mu_{CH} &= \frac{(12.01)(1.008)}{12.01 + 1.008} \text{ u} = \boxed{0.9299 \text{ u}}, \\ \mu_{CD} &= \frac{(12.01)(2.016)}{12.01 + 2.016} \text{ u} = \boxed{1.726 \text{ u}}.\end{aligned}$$

2.2 — Wellenzahl der C–D-Valenzschwingung

Bei gleichen Kraftkonstanten sind sowohl die Frequenz als auch die Wellenzahl proportional zu $\mu^{-1/2}$. Somit gilt

$$\frac{\tilde{\nu}_{CD}}{\tilde{\nu}_{CH}} = \sqrt{\frac{\mu_{CH}}{\mu_{CD}}}.$$

Mit den ungerundeten reduzierten Massen ergibt sich

$$\tilde{\nu}_{CD} = (2900 \text{ cm}^{-1}) \sqrt{\frac{0.9299493}{1.7262341}} = 2128.52 \text{ cm}^{-1}.$$

Folglich ist

$$\boxed{\tilde{\nu}_{CD} \approx 2.13 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}}.$$

Die größere reduzierte Masse senkt die Frequenz der Valenzschwingung.

2.3 — Schwingungsnulldpunktsenergien

Bei $n = 0$ beträgt die Energie pro Oszillator $\frac{1}{2}h\nu$. Die molare Nullpunktsenergie ist daher

$$ZPE = \frac{1}{2}N_A h\nu = \frac{1}{2}N_A h c \tilde{\nu}.$$

Wird c in cm s^{-1} angegeben, gilt

$$\frac{1}{2}N_A h c = 5.9813283 \times 10^{-3} \text{ kJ cm mol}^{-1}.$$

Somit ergibt sich

$$\begin{aligned}ZPE_{CH} &= (5.9813283 \times 10^{-3})(2900) = \boxed{17.35 \text{ kJ mol}^{-1}}, \\ ZPE_{CD} &= (5.9813283 \times 10^{-3})(2128.52) = \boxed{12.73 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Die ungerundeten Werte 17.34585 und 12.73138 kJ mol^{-1} werden für die folgenden Berechnungen beibehalten.

2.4 — Unterschied der Bindungsdissoziationsenergien

Sei D_e die Energiedifferenz zwischen dem Minimum des Bindungspotentials und den dissoziierten Produkten. Unter den angegebenen Annahmen ist D_e für beide Isotope gleich. Die Dissoziation beginnt im Schwingungsgrundzustand, daher gilt

$$BDE_{CH} = D_e - ZPE_{CH}, \quad BDE_{CD} = D_e - ZPE_{CD}.$$

Durch Subtraktion erhält man

$$\begin{aligned} BDE_{CD} - BDE_{CH} &= ZPE_{CH} - ZPE_{CD} \\ &= 17.34585 - 12.73138 \\ &= \boxed{+4.61 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Die Dissoziation der C–D-Bindung erfordert mehr Energie, da ihr Schwingungsgrundzustand tiefer liegt.

2.5 – Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei 25 °C

Die Arrhenius-Gleichung lautet

$$k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right).$$

Bei gleichen präexponentiellen Faktoren gilt

$$\frac{k_{CH}}{k_{CD}} = \exp \left(\frac{E_{a,CD} - E_{a,CH}}{RT} \right).$$

Mit $E_a \approx BDE$ beträgt die Differenz der Aktivierungsenergien $4.61447 \text{ kJ mol}^{-1}$. Bei $T = 298.15 \text{ K}$ gilt

$$\frac{k_{CH}}{k_{CD}} = \exp \left[\frac{4.61447 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314462618 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} \right] = \boxed{6.43}.$$

Dieses Modell sagt somit voraus, dass die C–H-Spaltung etwa 6.4-mal schneller ist.

2.6 – Zuordnung der Diagramme

Die organischen Verbindungen sind:

Verbindung	SMILES
Nicht deuteriertes Diphenylmethanol, auch Benzhydrol genannt	<chem>OC(c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
Am Methin-Kohlenstoffatom deuteriertes Diphenylmethanol	<chem>OC([2H])(c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
Benzophenon, das Oxidationsprodukt	<chem>O=C(c1ccccc1)c1ccccc1</chem>

Das Deuterium ist an Kohlenstoff gebunden, wie im Reaktionsschema gezeigt. Keines der beiden Substrate besitzt ein stereogenes Zentrum, da die beiden Phenylgruppen identisch sind.

Für einen Verbrauch nach erster Ordnung gilt

$$-\frac{dC}{dt} = kC, \quad \ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = kt.$$

Die Steigung jedes Graphen entspricht daher seiner Geschwindigkeitskonstante. Da das Oxidationsmittel im Überschuss vorliegt, handelt es sich um beobachtete Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung.

Abbildung 2b erreicht denselben Wert von $\ln(C_0/C_t)$ in wesentlich kürzerer Zeit als Abbildung 2a. Sie stellt daher das schneller reagierende, nicht deuterierte Substrat dar.

Auf dem Antwortbogen ist Folgendes auszuwählen:

- **Nicht deuteriertes Diphenylmethanol: Abbildung 2b** markieren.

- **Deuteriertes Diphenylmethanol: Abbildung 2a** markieren.

2.7 — Geschwindigkeitskonstanten aus den Diagrammen

Unter Verwendung des Ursprungs und der gut ablesbaren Punkte nahe $\ln(C_0/C_t) = 0.70$:

Für Abbildung 2b gilt

$$k_{CH} \approx \frac{0.70}{60 \text{ min}} = 1.17 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \approx \boxed{1.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}}.$$

Für Abbildung 2a gilt

$$k_{CD} \approx \frac{0.70}{400 \text{ min}} = 1.75 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \approx \boxed{1.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}}.$$

Bildet man das Verhältnis vor dem Runden, erhält man

$$\frac{k_{CH}}{k_{CD}} \approx \frac{0.70/60}{0.70/400} = \frac{400}{60} = \boxed{6.7}.$$

Dies sind graphische Schätzwerte für das Oxidationsexperiment bei 20 °C.

2.8 — Geschwindigkeitsbestimmender Schritt

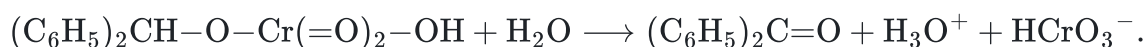
Der große normale Isotopeneffekt $k_{CH}/k_{CD} \approx 6.7$ weist darauf hin, dass die Spaltung der Kohlenstoff–Wasserstoff- oder Kohlenstoff–Deuterium-Bindung unmittelbar zum geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand beiträgt.

Im vorgeschlagenen Mechanismus gilt:

- **Schritt (1)** ist ein anorganisches Säure–Base–Gleichgewicht, an dem keine C–H-Bindung des Substrats beteiligt ist.
- **Schritt (2)** bildet den Chromsäureester unter Erhalt der C–H-Bindung der Methingruppe.
- **Schritt (3)** spaltet diese C–H-Bindung, während die Carbonylgruppe entsteht.

Der Chromsäureester ist **Diphenylmethylhydrogenchromat(VI)**, $O=[Cr](=O)$

$(O)OC(c1ccccc1)c1ccccc1$. Seine Eliminierung wird durch die folgende ausgeglichene Gleichung dargestellt:



Die weiteren Spezies sind Wasser, O ; Hydronium, $[OH_3^+]$; und Hydrogentrioxidochromat(IV), $HCrO_3^-$, $[O-][Cr](=O)O$.

Bei der vorgeschlagenen Eliminierung nimmt Wasser das Wasserstoffatom der Methingruppe auf, die Elektronen der C–H-Bindung bilden die π -Bindung der Carbonylgruppe, und die O–Cr-Bindung wird gespalten, wobei ihr Elektronenpaar zum Chrom hin übertragen wird. Die Chrom-SMILES geben die formale Konnektivität an; sie kodieren weder diesen Elektronenfluss noch die Koordinationsgeometrie oder den Spinzustand.

Dementsprechend ist im Rahmen des vorgeschlagenen Mechanismus Folgendes zu markieren:

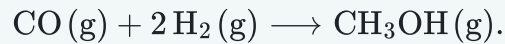
Schritt (3).

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Thermodynamik chemischer Reaktionen

Teil A.

Methanol wird industriell aus einem Gemisch aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff an einem Zinkoxid/Kupferoxid-Katalysator hergestellt:



Die Standardbildungsenthalpie (ΔH_f°) und die absolute Entropie (S°) der drei Gase bei Raumtemperatur (298 K) und einem Standarddruck von 1 bar sind im Folgenden angegeben.

Gas	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
CO (g)	-111	198
H ₂ (g)	0	131
CH ₃ OH (g)	-201	240

3.1 Berechnen Sie ΔH° , ΔS° , ΔG° und K_p für die Reaktion bei 298 K.

(Falls Sie K_p bei 298 K in Aufgabe 3.1 nicht berechnen können, verwenden Sie im Folgenden $K_p = 9 \times 10^5$.)

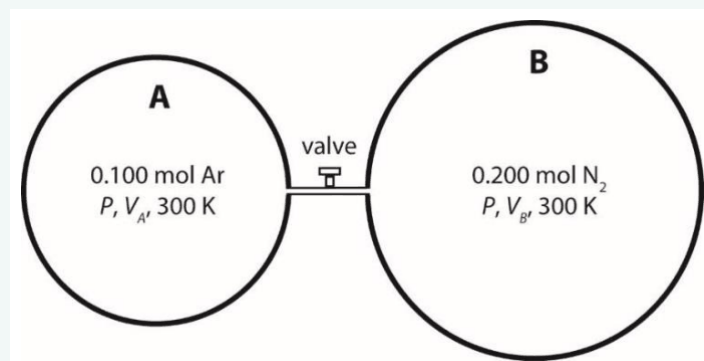
3.2 Ein industrieller Reaktor wird bei einer Temperatur von 600 K betrieben. Berechnen Sie den Wert von K_p bei dieser Temperatur unter der Annahme, dass ΔH° und ΔS° temperaturunabhängig sind.

(Falls Sie K_p bei 600 K in Aufgabe 3.2 nicht berechnen können, verwenden Sie im Folgenden $K_p = 1.0 \times 10^{-2}$.)

3.3 Bei der industriellen Herstellung von Methanol wird ein Gasgemisch in den Reaktor eingeleitet, das pro Mol CO 2.00 Mol H₂ enthält. Der Stoffmengenanteil von Methanol im aus dem Reaktor austretenden Gas wurde zu 0.18 bestimmt. Wie hoch ist unter der Annahme, dass sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, der Gesamtdruck im Reaktor bei der hohen Temperatur von 600 K?

Teil B.

3.4 Betrachten Sie das folgende geschlossene System bei 300 K. Das System besteht aus 2 Kammern, die durch ein geschlossenes Ventil mit vernachlässigbarem Volumen voneinander getrennt sind (siehe folgende Abbildung). Bei gleichem Druck P enthält Kammer A 0.100 mol Argongas und Kammer B 0.200 mol Stickstoffgas. Die Volumina der beiden Kammern, V_A und V_B , sind so gewählt, dass sich die Gase wie ideale Gase verhalten.



Nachdem das Ventil langsam geöffnet wurde, lässt man das System das Gleichgewicht erreichen. Es wird angenommen, dass die beiden Gase ein ideales Gasgemisch bilden. Berechnen Sie die Änderung der Gibbs-Energie bei 300 K, ΔG .

Falls Sie K_p bei 298 K in Aufgabe 3.1 nicht berechnen können, verwenden Sie im Folgenden $K_p = 9 \times 10^5$.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1:** $\Delta H^\circ = -90 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ = -220 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\Delta G^\circ = -24.4 \text{ kJ mol}^{-1}$; $K_p(298 \text{ K}) = 1.9 \times 10^4$.
- **3.2:** $K_p(600 \text{ K}) = 2.2 \times 10^{-4}$.
- **3.3:** $P = 1.0 \times 10^2 \text{ bar}$.
- **3.4:** $\Delta G = -476 \text{ J} = -0.476 \text{ kJ}$ für das gesamte System.

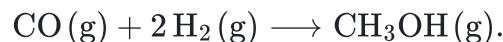
Lösung

Wir verwenden $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und den Standarddruck $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

Gleichgewichtskonstanten, die mithilfe von p_i/p° definiert sind, sind dimensionslos.

3.1 — Thermodynamische Größen und Gleichgewichtskonstante bei 298 K

Kohlenstoffmonoxid ($[\text{C-}]\#[\text{O+}]$) reagiert mit Wasserstoff ($[\text{H}][\text{H}]$) zu Methanol (CO):



Die Standardreaktionsenthalpie ist die Summe der Bildungsenthalpien der Produkte abzüglich derjenigen der Edukte, jeweils unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH (g)}) - \Delta H_f^\circ(\text{CO (g)}) - 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2 \text{(g)}) \\ &= -201 - (-111) - 2(0) \\ &= \boxed{-90 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Entsprechend gilt:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= S^\circ(\text{CH}_3\text{OH (g)}) - S^\circ(\text{CO (g)}) - 2S^\circ(\text{H}_2 \text{(g)}) \\ &= 240 - 198 - 2(131) \\ &= \boxed{-220 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Somit gilt bei 298 K:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= -90 - (298)(-0.220) \\ &= -24.44 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx \boxed{-24.4 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Mit $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ ergibt sich:

$$K_p = \exp\left(\frac{24440}{8.314 \times 298}\right) = 1.9235 \times 10^4 \approx \boxed{1.9 \times 10^4}.$$

3.2 — Gleichgewichtskonstante bei 600 K

Unter der vorgegebenen Annahme, dass ΔH° und ΔS° temperaturunabhängig sind, gilt:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ(600 \text{ K}) &= -90 - (600)(-0.220) \\ &= +42.0 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Daher ist:

$$K_p(600 \text{ K}) = \exp\left(-\frac{42000}{8.314 \times 600}\right) = 2.2052 \times 10^{-4} \approx \boxed{2.2 \times 10^{-4}}.$$

Die Abnahme von K_p mit steigender Temperatur steht im Einklang damit, dass die Reaktion exotherm ist.

Die in der Aufgabenstellung angegebenen optionalen Ersatzwerte für die Konstanten weichen von den aus der Tabelle berechneten Werten ab. In der folgenden Rechnung wird der berechnete Wert $K_p(600 \text{ K}) = 2.2052 \times 10^{-4}$ verwendet.

3.3 — Gesamtdruck im Reaktor

Das zugeführte Gasgemisch enthält Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid im selben Verhältnis 2 : 1, in dem sie verbraucht werden. Folglich behalten die nicht umgesetzten Gase dieses Verhältnis im Gleichgewicht bei:

$$y_{\text{H}_2} = 2y_{\text{CO}}.$$

Da $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.18$ ist, gilt:

$$y_{\text{CO}} + y_{\text{H}_2} = 1 - 0.18 = 0.82.$$

Daraus folgt:

$$y_{\text{CO}} = \frac{0.82}{3} = 0.273333, \quad y_{\text{H}_2} = \frac{2(0.82)}{3} = 0.546667.$$

Für ideale Gase gilt $p_i = y_i P$, also:

$$\begin{aligned}K_p &= \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p^\circ}{(p_{\text{CO}}/p^\circ)(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^2} \\ &= \frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^2} \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^2.\end{aligned}$$

Auflösen nach P ergibt:

$$\begin{aligned}P &= p^\circ \sqrt{\frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_p y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^2}} \\ &= (1 \text{ bar}) \sqrt{\frac{0.18}{(2.2052 \times 10^{-4})(0.273333)(0.546667)^2}} \\ &= 99.96 \text{ bar}.\end{aligned}$$

Somit ist:

$$\boxed{P = 1.0 \times 10^2 \text{ bar}}.$$

3.4 — Änderung der Gibbs-Energie beim Mischen

Bei den Gasen handelt es sich um Argon, Ar ([Ar]), und Stickstoff, N₂ (N#N).

Anfangs herrschen in beiden Kammern dieselbe Temperatur und derselbe Druck. Aus dem idealen Gasgesetz folgt daher:

$$V_A = \frac{n_{\text{Ar}}RT}{P}, \quad V_B = \frac{n_{\text{N}_2}RT}{P}.$$

Nach dem Öffnen des Ventils bleiben die Gesamtstoffmenge und das Gesamtvolumen unverändert. Bei gleicher Temperatur beträgt der Gesamtdruck im Endzustand:

$$P_f = \frac{(n_{\text{Ar}} + n_{\text{N}_2})RT}{V_A + V_B} = P.$$

Die Stoffmengenanteile im Endzustand sind:

$$y_{\text{Ar}} = \frac{0.100}{0.300} = \frac{1}{3}, \quad y_{\text{N}_2} = \frac{0.200}{0.300} = \frac{2}{3}.$$

Für ein ideales Gas gilt:

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right).$$

Jedes Gas hat anfangs den Druck P , und sein Partialdruck im Endzustand beträgt $y_i P$. Daher gilt:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sum_i n_i (\mu_{i,f} - \mu_{i,i}) \\ &= RT \sum_i n_i \ln\left(\frac{y_i P}{P}\right) \\ &= RT (n_{\text{Ar}} \ln y_{\text{Ar}} + n_{\text{N}_2} \ln y_{\text{N}_2}). \end{aligned}$$

Einsetzen ergibt:

$$\begin{aligned} \Delta G &= (8.314)(300) \left[0.100 \ln\left(\frac{1}{3}\right) + 0.200 \ln\left(\frac{2}{3}\right) \right] \text{ J} \\ &= -476.28 \text{ J}. \end{aligned}$$

Somit gilt für das gesamte System:

$$\boxed{\Delta G = -476 \text{ J} = -0.476 \text{ kJ}}.$$

Der negative Wert zeigt, dass das Mischen spontan erfolgt. Für dieses ideale Gasgemisch gilt $\Delta H_{\text{mix}} = 0$, und die Entropie nimmt um folgenden Betrag zu:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -\frac{\Delta G}{T} = 1.59 \text{ J K}^{-1}.$$

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

Aufgabe 4: Elektrochemie

Teil A. Galvanische Zelle

Das Experiment wird bei 30.00°C durchgeführt. Die elektrochemische Zelle besteht aus einer Wasserstoffhalbzelle $[\text{Pt}(s) \mid \text{H}_2(g) \mid \text{H}^+(aq)]$, die eine Elektrode aus metallischem Platin enthält, die in eine Pufferlösung eintaucht und unter Wasserstoffgasdruck steht. Diese

Wasserstoffhalbzelle ist mit einer Halbzelle verbunden, in der ein Streifen eines Metalls (**M**) in eine Lösung von $M^{2+} (aq)$ unbekannter Konzentration eintaucht. Die beiden Halbzellen sind über eine Salzbrücke verbunden, wie in Abbildung 1 gezeigt.

Hinweis: Die Standardreduktionspotentiale sind in Tabelle 1 angegeben.

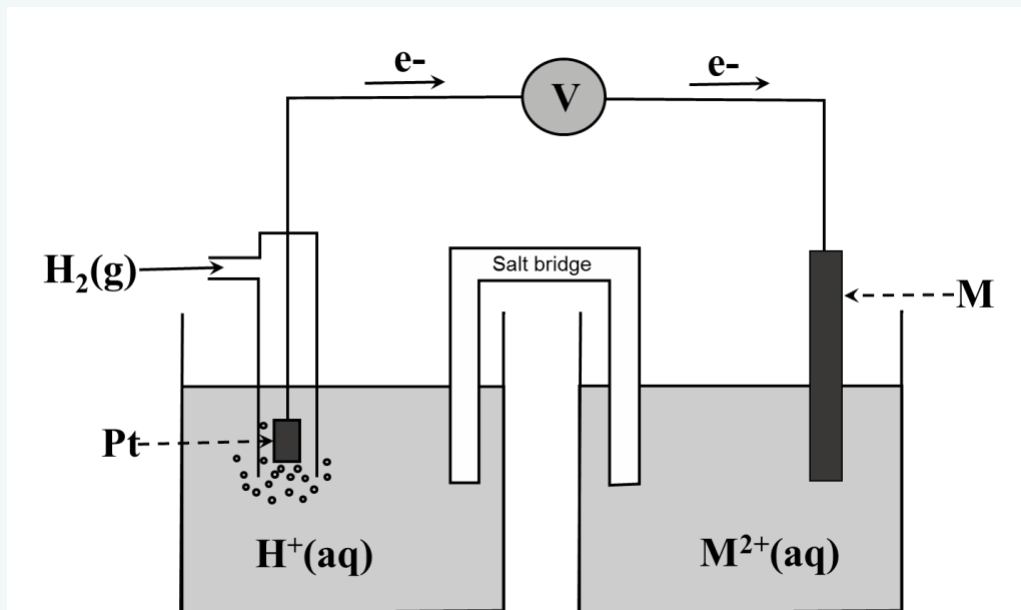


Abbildung 1 Die galvanische Zelle

Tabelle 1. Standardreduktionspotential (Bereich 298-308 K)

Teilreaktion	$E^\circ (V)$ -
$Ba^{2+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Ba(s)$	-2.912
$Sr^{2+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Sr(s)$	2.899
$Ca^{2+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Ca(s)$	-2.868
$Er^{2+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Er(s)$	-2.000
$Ti^{2+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Ti(s)$	-1.630
$Mn^{2+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Mn(s)$	-1.185
$V^{2+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow ; V(s)$	-1.175
$Cr^{2+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Cr(s)$	-0.913
$Fe^{2+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.447
$Cd^{2+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.403
$Co^{2+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Co(s)$	-0.280
$Ni^{2+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.257
$Sn^{2+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn(s)$	-0.138
$Pb^{2+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.126
$2 H^+ (aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0.000
$Sn^{4+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+} (aq)$	+0.151
$Cu^{2+} (aq) + e^- \longrightarrow Cu^+ (aq)$	+0.153
$Ge^{2+} (aq) + 2 e^- \longrightarrow Ge(s)$	+0.240

Teilreaktion	E° (V)-
$\text{VO}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.337
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.340
$\text{Tc}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Tc}(\text{s})$	+0.400
$\text{Ru}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ru}(\text{s})$	+0.455
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0.535
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{U}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.612
$\text{PtCl}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pt}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.755
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.770
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0.797
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}(\text{l})$	+0.851
$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0.920
$\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pt}(\text{s})$	+1.180
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.224
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.360
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1.920
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+2.010

4.1 Wenn der Reaktionsquotient (Q) der gesamten galvanischen Zelle bei 30.00 °C gleich 2.18×10^{-4} ist, beträgt die elektromotorische Kraft +0.450 V. Berechnen Sie den Wert des Standardreduktionspotentials (E°) und bestimmen Sie das Metall „M“.

Hinweis: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

4.2 Stellen Sie die ausgeglichene Gleichung der spontan ablaufenden Redoxreaktion der galvanischen Zelle auf.

4.3 Die unbekannte Konzentration der $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ -Lösung in der Zelle (Abbildung 1) kann durch iodometrische Titration bestimmt werden. Ein Aliquot von 25.00 cm^3 der $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ -Lösung wird in einen Erlenmeyerkolben gegeben und mit einem Überschuss an KI versetzt. Zum Erreichen des Äquivalenzpunkts werden 25.05 cm^3 einer Natriumthiosulfatlösung mit einer Konzentration von $0.800 \text{ mol dm}^{-3}$ benötigt. Geben Sie alle mit dieser Titration verbundenen Redoxreaktionen an und berechnen Sie die Konzentration der $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ -Lösung.

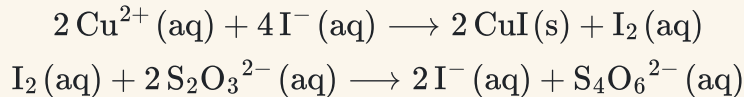
Hinweis: Falls Sie die Antwort nicht ermitteln können, dürfen Sie für die weiteren Berechnungen $0.950 \text{ mol dm}^{-3}$ als Konzentration von M^{2+} verwenden.

4.4 Wenn die Wasserstoffhalbzelle in Abbildung 1 unter einem Wasserstoffgasdruck von 0.360 bar steht und die Platinelektrode in 500 cm^3 einer Pufferlösung eintaucht, die 0.050 mol Milchsäure ($\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$) und 0.025 mol Natriumlactat ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$) enthält, beträgt die gemessene elektromotorische Kraft der galvanischen Zelle +0.534 V. Berechnen Sie den pH-Wert der Pufferlösung und die Dissoziationskonstante (K_a) der Milchsäure bei 30.00 °C.

Hinweis: Falls Sie die Antwort nicht ermitteln können, dürfen Sie für die weiteren Berechnungen 3.46 als pH-Wert des Puffers verwenden.

Antworten

- **4.1:** $E^\circ = +0.340 \text{ V}$; das Metall **M ist Kupfer**, Cu.
- **4.2:** $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$.
- **4.3:** $[\text{Cu}^{2+}] = 0.802 \text{ mol dm}^{-3}$. Die Reaktionen lauten:



- **4.4:** $\text{pH} = 3.50$ und $K_a = 1.6 \times 10^{-4}$.

Lösung

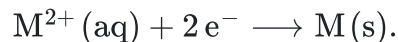
Wir verwenden $T = 303.15 \text{ K}$, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$. Somit gilt:

$$\frac{RT}{2F} = 0.0130610 \text{ V}, \quad \frac{RT \ln 10}{F} = 0.0601483 \text{ V}.$$

Für die Konzentrationsberechnungen werden die Aktivitäten durch die durch $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ dividierten Konzentrationen angenähert; der Gasdruck wird durch $p^\circ = 1 \text{ bar}$ dividiert.

4.1

Die Pfeile für den Elektronenfluss zeigen, dass die Wasserstoffelektrode die Anode und die Metallelektrode die Kathode ist. Die Reduktion eines Metallions erfordert zwei Elektronen:



Daher gilt $n = 2$. Die Kombination von

$$\Delta G = -nFE, \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

mit der gegebenen Beziehung ergibt die Nernst-Gleichung:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q.$$

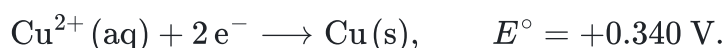
Daraus folgt:

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^\circ &= E + \frac{RT}{2F} \ln Q \\ &= 0.450 \text{ V} + (0.0130610 \text{ V}) \ln(2.18 \times 10^{-4}) \\ &= 0.339882 \text{ V} \\ &\approx \boxed{+0.340 \text{ V}}. \end{aligned}$$

Da das Standardreduktionspotential von Wasserstoff null ist, gilt:

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{metal}}^\circ - E_{\text{hydrogen}}^\circ = E_{\text{metal}}^\circ.$$

Der passende Tabelleneintrag ist die Reduktion von Kupfer(II)-Ionen, Cu^{2+} , SMILES [Cu+2], zu Kupfer:



Somit ist $M = Cu$.

4.2

Wasserstoff, H_2 , SMILES [H][H], wird zu Wasserstoffionen (Protonen), H^+ , SMILES [H+], oxidiert.

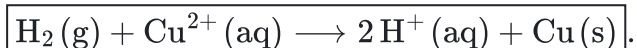
Anode:



Kathode:



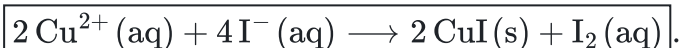
Durch Addition der Teilreaktionen erhält man



Die Atom- und die Ladungsbilanz sind ausgeglichen, und das positive Zellpotential bestätigt, dass die Reaktion unter den angegebenen Bedingungen in dieser Richtung spontan abläuft. Platin leitet Elektronen und katalysiert die Reaktion an der Wasserstoffelektrode.

4.3

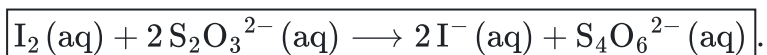
Iodidionen, I^- , SMILES [I-], reduzieren Kupfer(II) zu Kupfer(I), Cu^+ , SMILES [Cu+]. Kupfer(I) fällt als schwer lösliches Kupfer(I)-iodid aus, wodurch die Reaktion vorangetrieben wird:



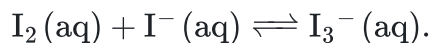
Die Zusammensetzung von Kupfer(I)-iodid kann als $[Cu^+] \cdot [I^-]$ dargestellt werden; dies stellt eine ionische Formeleinheit dar, nicht das Kristallgitter des Feststoffs.

Jedes Kupfer(II)-Ion nimmt ein Elektron auf. Zwei Iodidionen geben zwei Elektronen ab und bilden ein Iodmolekül, während zwei weitere Iodidionen in den Niederschlag eingebaut werden.

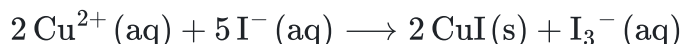
Das freigesetzte Iod, I_2 , SMILES I I, wird mit Thiosulfat, $S_2O_3^{2-}$, SMILES [O-]S(=O)(=O)[S-], titriert. Thiosulfat wird zu Tetrathionat, $S_4O_6^{2-}$, SMILES [O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-], oxidiert:



Bei einem Überschuss an Iodid bildet Iod Triiodid, I_3^- , SMILES I[I-]I:



Dies ist ein Komplexbildungsgleichgewicht, keine zusätzliche Redoxreaktion. Triiodid ist linear; diese Geometrie wird durch die SMILES-Schreibweise nicht festgelegt. Gleichwertige Schreibweisen für die beiden Redoxschritte sind



und



Beide Darstellungen ergeben dieselbe Stöchiometrie:



Die verbrauchte Stoffmenge an Thiosulfat beträgt

$$n(S_2O_3^{2-}) = (0.800 \text{ mol dm}^{-3})(25.05 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 0.02004 \text{ mol}.$$

Daher gilt:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0.02004 \text{ mol}}{25.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0.8016 \text{ mol dm}^{-3},$$

oder, auf drei signifikante Stellen gerundet,

$$\boxed{[\text{Cu}^{2+}] = 0.802 \text{ mol dm}^{-3}}.$$

4.4

Für die Gesamtreaktion in 4.2 ist die Aktivität von festem Kupfer gleich eins, sodass gilt:

$$Q = \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}(p_{\text{H}_2}/p^\circ)}.$$

Mit dem tabellierten Kupferpotential, $E^\circ = 0.340 \text{ V}$, und unter Beibehaltung der ungerundeten Konzentration aus 4.3 ergibt sich:

$$0.534 = 0.340 - 0.0130610 \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2}{0.8016(0.360)} \right).$$

Da $\ln a_{\text{H}^+} = -(\ln 10)\text{pH}$, gilt:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln[a_{\text{Cu}^{2+}}(p_{\text{H}_2}/p^\circ)] + \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}.$$

Somit gilt:

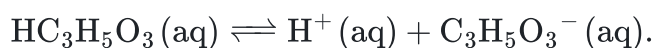
$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{0.534 - 0.340 - 0.0130610 \ln(0.8016 \times 0.360)}{0.0601483} \\ &= 3.49523. \end{aligned}$$

Daher gilt:

$$\boxed{\text{pH} = 3.50}, \quad [\text{H}^+] \approx 3.1972 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Milchsäure, $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$, ist 2-Hydroxypropansäure, SMILES CC(O)C(=O)O. Ihre konjugierte Base ist Lactat, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$, SMILES CC(O)C(=O)[O-]. Natriumlactat hat die Komponenten-SMILES CC(O)C(=O)[O-].[Na+]. In der Aufgabe ist kein Stereoisomer angegeben, daher werden keine stereochemischen Kennzeichnungen verwendet.

Die Säuredissoziation lautet



Die formalen Konzentrationen in 0.500 dm^3 betragen

$$\begin{aligned} C_{\text{acid}} &= \frac{0.050}{0.500} = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}, \\ C_{\text{lactate}} &= \frac{0.025}{0.500} = 0.050 \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Mit der üblichen Puffernäherung ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 K_a &\approx \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]} \\
 &= (3.1972 \times 10^{-4}) \frac{0.050}{0.100} \\
 &= 1.5986 \times 10^{-4}.
 \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der geringfügigen zusätzlichen Dissoziation der Milchsäure mit $h = [\text{H}^+]$ und unter Vernachlässigung der Autoprotolyse des Wassers ergibt sich:

$$K_a \approx \frac{h}{c^\circ} \frac{0.050 \text{ mol dm}^{-3} + h}{0.100 \text{ mol dm}^{-3} - h} = 1.6140 \times 10^{-4}.$$

Beide Ansätze ergeben bei der Genauigkeit der angegebenen Stoffmengen der Pufferkomponenten

$$\boxed{K_a = 1.6 \times 10^{-4}}.$$

Hier ist K_a dimensionslos, da die Konzentrationen auf c° normiert werden.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Phosphat und Silicat im Boden

Die Verteilung und Mobilität von Phosphor im Boden werden üblicherweise durch sequenzielle Extraktion untersucht. Bei der sequenziellen Extraktion werden saure oder alkalische Reagenzien eingesetzt, um den anorganischen Phosphor im Boden zu fraktionieren. Eine Bodenprobe wurde wie folgt extrahiert und analysiert:

Teil A. Bestimmung des Gesamtgehalts an Phosphat (PO_4^{3-}) und Silicat (SiO_4^{4-})

Eine Bodenprobe von 5.00 Gramm wird aufgeschlossen, wobei eine Aufschlusslösung mit einem Endvolumen von 50.0 cm^3 erhalten wird, in der der gesamte Phosphor und das gesamte Silicium gelöst sind. Im Extrakt werden die Gesamtkonzentrationen von Phosphor und Silicium bestimmt. Die ermittelten Konzentrationen betragen 5.16 mg dm^{-3} für Phosphor bzw. 5.35 mg dm^{-3} für Silicium.

5.1.1 Bestimmen Sie die Masse an PO_4^{3-} in mg pro 1.00 g Boden.

5.1.2 Bestimmen Sie die Masse an PO_4^{3-} in mg pro 1.00 g Boden.

Teil B. Bestimmung des verfügbaren PO_4^{3-} im sauren Extrakt

Phosphat kann mithilfe der Molybdänblau-Methode bestimmt werden. Ein Mol Phosphat wird in ein Mol einer Molybdänblau-Verbindung umgewandelt. Diese Methode wird zur Bestimmung von Phosphat im sauren Extrakt verwendet. Die Absorbanz (A) und die Transmission (T) werden bei 800 nm gemessen. Der molare Absorptionskoeffizient der Molybdänblau-Verbindung beträgt $6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, und alle Messungen werden in einer Küvette mit einer Schichtdicke von 1.00 cm durchgeführt.

Transmission und Absorbanz sind durch die folgenden Gleichungen gegeben:

$$\begin{aligned}
 T &= I/I_o \\
 A &= \log(I_o/I)
 \end{aligned}$$

Dabei ist I die Intensität des durchgelassenen Lichts und I_0 die Intensität des einfallenden Lichts.

5.2.1 Bei der Analyse einer Probe mit hoher Phosphatkonzentration wird eine Referenzlösung mit einer Konzentration der Molybdänblau-Verbindung von $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ verwendet, um die Absorbanz auf null einzustellen. Anschließend wird für die Probenlösung eine Transmission von 0.55 gemessen. Berechnen Sie die Phosphatkonzentration (mol dm^{-3}) in der Probenlösung.

Teil C. Bestimmung von PO_4^{3-} und SiO_4^{4-} im alkalischen Extrakt

Sowohl Phosphat- als auch Silicat-Ionen können in alkalischer Lösung mit Molybdat reagieren, wobei gelbes Molybdophosphat bzw. Molybdatosilicat entsteht. Durch anschließende Reduktion mit Ascorbinsäure entstehen intensiv gefärbte Molybdänblau-Verbindungen. Beide Komplexe zeigen ein Absorptionsmaximum bei 800 nm. Die Zugabe von Weinsäure hilft, eine Störung durch Silicat bei der Phosphatbestimmung zu verhindern.

Zwei Reihen von Phosphatstandardlösungen werden mit bzw. ohne Weinsäure behandelt, während eine Reihe von Silicatstandardlösungen ohne Weinsäure behandelt wird. Aus diesen Kalibrierkurven werden die folgenden linearen Gleichungen erhalten:

Bedingungen	Lineare Gleichungen
Phosphat mit und ohne Weinsäure	$y = 6720x_1$
Silicat ohne Weinsäure	$y = 868x_2$

y ist die Absorbanz bei 800 nm,

x_1 ist die Phosphatkonzentration in mol dm^{-3} ,

x_2 ist die Silicatkonzentration in mol dm^{-3}

Die Absorbanz der alkalischen Fraktion des Bodenextrakts bei 800 nm beträgt nach Behandlung mit Weinsäure 0.267 und ohne Weinsäure 0.510.

5.3.1 Berechnen Sie die Phosphatkonzentration im alkalischen Bodenextrakt in mol dm^{-3} und die entsprechende Phosphorkonzentration in mg dm^{-3} .

5.3.2 Berechnen Sie die Silicatkonzentration in der alkalischen Fraktion der Bodenprobe in mol dm^{-3} und die entsprechende Siliciumkonzentration in mg dm^{-3} .

Teil D. Anreicherung von Ammoniumphosphomolybdat

Eine wässrige Probenlösung von Ammoniumphosphomolybdat ($(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) mit einem Volumen von 100 cm^3 wird mit 5.0 cm^3 eines organischen Lösungsmittels extrahiert. Der Verteilungskoeffizient zwischen organischer Phase und Wasser (K_{ow}) ist als das Verhältnis der Konzentration der Verbindung in der organischen Phase (c_o) zu derjenigen in der wässrigen Phase (c_w) definiert. Für Ammoniumphosphomolybdat beträgt K_{ow} 5.0.

Der molare Absorptionskoeffizient von Ammoniumphosphomolybdat in der organischen Phase beträgt $5000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

5.4 Berechnen Sie die Gesamtmasse an Phosphor (in mg) in der ursprünglichen wässrigen Probenlösung, wenn die Absorbanz in der organischen Phase 0.200 beträgt. Die optische Schichtdicke der Küvette beträgt 1.00 cm.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **5.1.1:** 0.158 mg Phosphat, PO_4^{3-} , pro 1.00 g Boden.
- **5.1.2:** Gemäß dem gedruckten Wortlaut 0.158 mg Phosphat pro 1.00 g Boden. Falls die gemeinte Spezies Silicat, SiO_4^{4-} , ist, lautet die Antwort 0.175 mg pro 1.00 g Boden.
- **5.2.1:** $c(\text{PO}_4^{3-}) = 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **5.3.1:** $c(\text{PO}_4^{3-}) = 3.97 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, entsprechend 1.23 mg dm^{-3} Phosphor.
- **5.3.2:** $c(\text{SiO}_4^{4-}) = 2.80 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, entsprechend 7.86 mg dm^{-3} Silicium.
- **5.4:** $m(\text{P}) = 0.031 \text{ mg}$ in der ursprünglichen wässrigen Probe.

Lösung

Die quantitativ bestimmten Ionen sind **Phosphat (Orthophosphat)**, PO_4^{3-} , SMILES $\text{O=P}([\text{O-}])([\text{O-}])([\text{O-}])$, und **Orthosilicat**, SiO_4^{4-} , SMILES $[\text{O-}][\text{Si}](\text{O-})(\text{O-})(\text{O-})$. Bei beiden sind die Sauerstoffatome tetraedrisch um das Zentralatom angeordnet. Die SMILES-Darstellung des Phosphats gibt eine lokalisierte Lewis-Struktur wieder; sie bildet die mesomere Delokalisierung nicht ab.

Für die Massenumrechnungen werden die folgenden molaren Standardatommassen verwendet:

$$M(\text{P}) = 30.97, \quad M(\text{Si}) = 28.09, \quad M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}.$$

Damit gilt:

$$M(\text{PO}_4^{3-}) = 94.97 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{SiO}_4^{4-}) = 92.09 \text{ g mol}^{-1}.$$

5.1.1

Das Volumen der Aufschlusslösung beträgt

$$50.0 \text{ cm}^3 = 0.0500 \text{ dm}^3.$$

Die Phosphormasse in der gesamten Bodenprobe von 5.00 g beträgt

$$m(\text{P}) = (5.16 \text{ mg dm}^{-3})(0.0500 \text{ dm}^3) = 0.258 \text{ mg}.$$

Jedes Phosphat-Ion enthält ein Phosphoratom. Daher beträgt die Phosphatmasse pro Gramm Boden

$$\frac{m(\text{PO}_4^{3-})}{m_{\text{soil}}} = \frac{0.258 \text{ mg}}{5.00 \text{ g}} \frac{94.97}{30.97} = 0.158 \text{ mg g}^{-1}.$$

5.1.2

Wörtlich genommen wiederholt diese Teilaufgabe 5.1.1, sodass die Antwort erneut lautet:

$$0.158 \text{ mg of PO}_4^{3-} \text{ per 1.00 g of soil}.$$

Falls sich die beabsichtigte Frage auf Silicat bezieht, beträgt die Siliciummasse in der Aufschlusslösung

$$m(\text{Si}) = (5.35 \text{ mg dm}^{-3})(0.0500 \text{ dm}^3) = 0.2675 \text{ mg}.$$

Jedes Orthosilicat-Ion enthält ein Siliciumatom. Daraus ergibt sich

$$\frac{m(\text{SiO}_4^{4-})}{m_{\text{soil}}} = \frac{0.2675 \text{ mg}}{5.00 \text{ g}} \frac{92.09}{28.09} = 0.175 \text{ mg g}^{-1}.$$

5.2.1

Das Lambert-Beer'sche Gesetz lautet

$$A = \varepsilon \ell c.$$

Da das Gerät gegen eine molybdänblauhaltige Lösung auf null eingestellt wird, ist die gemessene Transmission gleich der Lichtintensität nach Durchgang durch die Probe dividiert durch die Lichtintensität nach Durchgang durch die Referenzlösung:

$$T_{\text{meas}} = \frac{I_{\text{sample}}}{I_{\text{reference}}} = 10^{-\varepsilon \ell (c_{\text{sample}} - c_{\text{reference}})}.$$

Folglich gilt:

$$-\log_{10} T_{\text{meas}} = \varepsilon \ell (c_{\text{sample}} - c_{\text{reference}}).$$

Die gemessene Absorbanzdifferenz beträgt

$$\Delta A = -\log_{10}(0.55) = 0.259637.$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} c_{\text{sample}} &= c_{\text{reference}} + \frac{\Delta A}{\varepsilon \ell} \\ &= 7.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} + \frac{0.259637}{(6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.00 \text{ cm})} \\ &= 1.13637 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Die angegebene Umwandlung von Phosphat in Molybdänblau erfolgt im Verhältnis 1:1, sodass

$$c(\text{PO}_4^{3-}) = 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

5.3.1

Weinsäure unterdrückt den Beitrag des Silicats, während die Phosphatkalibrierung unverändert bleibt. Die Absorbanz in Gegenwart von Weinsäure erfasst daher ausschließlich Phosphat:

$$0.267 = 6720 c(\text{PO}_4^{3-}),$$

wobei die Konzentration in mol dm^{-3} angegeben wird.

Daher gilt:

$$c(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{0.267}{6720} = 3.97 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Jedes Phosphat-Ion enthält ein Phosphoratom, sodass die entsprechende Massenkonzentration von Phosphor beträgt:

$$\begin{aligned} \rho(\text{P}) &= (3.97321 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})(30.97 \text{ g mol}^{-1})(1000 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= 1.23 \text{ mg dm}^{-3}. \end{aligned}$$

5.3.2

Ohne Weinsäure addieren sich die beiden Absorbanzbeiträge:

$$A_{\text{without}} = 6720 c(\text{PO}_4^{3-}) + 868 c(\text{SiO}_4^{4-}).$$

Durch Subtraktion des Phosphatbeitrags ergibt sich

$$A_{\text{silicate}} = 0.510 - 0.267 = 0.243.$$

Somit gilt:

$$c(\text{SiO}_4^{4-}) = \frac{0.243}{868} = \boxed{2.80 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Jedes Silicat-Ion enthält ein Siliciumatom:

$$\begin{aligned}\rho(\text{Si}) &= (2.79954 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})(28.09 \text{ g mol}^{-1})(1000 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= \boxed{7.86 \text{ mg dm}^{-3}}.\end{aligned}$$

5.4

Zunächst wird die Gleichgewichtskonzentration von Ammoniumphosphomolybdat in der organischen Phase bestimmt:

$$c_o = \frac{A}{\varepsilon \ell} = \frac{0.200}{(5000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.00 \text{ cm})} = 4.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Mit dem Verteilungskoeffizienten

$$K_{ow} = \frac{c_o}{c_w} = 5.0,$$

ergibt sich für die im Wasser verbleibende Konzentration

$$c_w = \frac{4.00 \times 10^{-5}}{5.0} = 8.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die Stoffmengenbilanz des gelösten Stoffes erfordert die Berücksichtigung beider Phasen:

$$\begin{aligned}n_{\text{initial}} &= c_o V_o + c_w V_w \\ &= (4.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})(0.0050 \text{ dm}^3) \\ &\quad + (8.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})(0.100 \text{ dm}^3) \\ &= 2.0 \times 10^{-7} + 8.0 \times 10^{-7} \\ &= 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}.\end{aligned}$$

Somit werden nur 20% der Verbindung in die organische Phase extrahiert. Jede Formeleinheit von $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ enthält ein Phosphoratom, sodass

$$\begin{aligned}m(\text{P}) &= (1.0 \times 10^{-6} \text{ mol})(30.97 \text{ g mol}^{-1})(1000 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= 0.03097 \text{ mg} \\ &\approx \boxed{0.031 \text{ mg}}.\end{aligned}$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Eisen

Eisen (Fe) ist das vierthäufigste Element in der Erdkruste und wird seit mehr als 5.000 Jahren verwendet.

Teil A.

Reines Eisen wird leicht oxidiert, was seine Verwendung einschränkt. Das Element **X** ist eines der Legierungselemente, die zugesetzt werden, um die Oxidationsbeständigkeit von Eisen zu verbessern.

6.1 Im Folgenden sind einige Informationen über das Element **X** angegeben:

- (1) Bei der ersten Ionisierung wird ein Elektron mit den Quantenzahlen $n_1 = 4 - l_1$ entfernt.
- (2) Bei der zweiten Ionisierung wird ein Elektron mit den Quantenzahlen $n_2 = 5 - l_2$ entfernt.
- (3) Die Atommasse von **X** ist kleiner als die von Fe.

Um welches Element **X** handelt es sich?

(Geben Sie als Antwort das entsprechende Elementsymbol aus dem Periodensystem an.)

6.2 Sowohl Fe als auch **X** kristallisieren in der kubisch-raumzentrierten Struktur. Nähert man die Fe-Atome als harte Kugeln an, so beträgt das von den Fe-Atomen innerhalb der Elementarzelle eingenommene Volumen $1.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$. Das Volumen der Elementarzelle von **X** beträgt 0.0252 nm^3 . Eine lückenlose Substitutionsmischkristallreihe entsteht üblicherweise, wenn

$$\Delta R = \left(\frac{|R_X - R_{\text{Fe}}|}{R_{\text{Fe}}} \right) \times 100$$

kleiner oder gleich 15 ist, wobei R_X und R_{Fe} die Atomradien von **X** bzw. Fe sind. Können **X** und Fe eine lückenlose Substitutionsmischkristallreihe bilden?

Kreuzen Sie das entsprechende Kästchen an: ☐ JA ☐ NEIN.

Zeigen Sie Ihre Berechnung. Das Volumen einer Kugel beträgt $\frac{4}{3}\pi r^3$.

Teil B.

Eisen liegt in natürlichen Gewässern in Form von $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ vor, das in Fe^{2+} und HCO_3^- dissoziiert. Um Eisen aus Wasser zu entfernen, wird $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ zu einem unlöslichen Komplex $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oxidiert, der aus dem Wasser abfiltriert werden kann.

6.3 Fe^{2+} kann durch KMnO_4 in basischer Lösung oxidiert werden, wobei $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und MnO_2 als Niederschläge entstehen. Schreiben Sie die ausgeglichene Ionengleichung für diese Reaktion in basischer Lösung auf.

6.4 Unter diesen Bedingungen werden HCO_3^- -Ionen in CO_3^{2-} umgewandelt. Schreiben Sie die ausgeglichene Ionengleichung für diese Reaktion in basischer Lösung auf.

6.5 Eine kovalente Verbindung **A**, die mehr als 2 Atome enthält und ein potenzielles Oxidationsmittel ist, kann durch die Reaktion zwischen einem zweiatomigen Halogenmolekül (X_2) und NaQO_2 hergestellt werden.



Dabei sind x , y und z die Koeffizienten der ausgeglichenen Gleichung. Unter den binären Verbindungen aus Wasserstoff und einem Halogen hat HX den niedrigsten Siedepunkt. Bestimmen Sie **X** und zeichnen Sie, falls **A** ein ungepaartes Elektron besitzt, eine Lewis-Struktur der Verbindung **A**, in der alle Atome die Formalladung null haben.

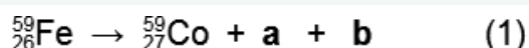
6.6 Die Verbindung **D** ist ein instabiles Oxidationsmittel, das verwendet werden kann, um $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ aus natürlichen Gewässern zu entfernen. Sie besteht aus den Elementen **G**, **Z** und Wasserstoff, und die Oxidationszahl von **Z** beträgt +1. In dieser Verbindung ist Wasserstoff an

dasjenige dieser Elemente gebunden, das die höhere Elektronegativität besitzt. Im Folgenden sind einige Informationen über die Elemente **G** und **Z** angegeben:

- (1) **G** liegt in seinem normalen Zustand als zweiatomiges Molekül G_2 vor.
- (2) **Z** hat ein Proton weniger als das Element **E**. **E** liegt unter Standardbedingungen als Gas vor. Z_2 ist ein flüchtiger Feststoff.
- (3) Die Verbindung EG_3 hat eine pyramidale Gestalt.

Bestimmen Sie die Elemente **G** und **Z** und zeichnen Sie eine Molekülstruktur der Verbindung **D**.
Teil C.

$^{59}_{26}\text{Fe}$ ist ein radiopharmazeutisches Isotop, das zur Untersuchung des Eisenstoffwechsels in der Milz verwendet wird. Dieses Isotop zerfällt wie folgt zu $^{59}_{27}\text{Co}$:



6.7 Was sind **a** und **b** in Gleichung (1)? (Markieren Sie die entsprechenden Kästchen mit $\checkmark$.)

Proton	Neutron	Beta	Positron	Alpha	Gamma
☐	☐	☐	☐	☐	☐

6.8 Betrachten Sie Gleichung (1): Lässt man das Isotop ^{59}Fe 178 Tage lang stehen, was dem n -fachen seiner Halbwertszeit ($t_{1/2}$) entspricht, so beträgt das Stoffmengenverhältnis von ^{59}Co zu ^{59}Fe 15 : 1. Wenn n eine ganze Zahl ist, wie groß ist die Halbwertszeit von ^{59}Fe in Tagen? Zeigen Sie Ihre Berechnung.

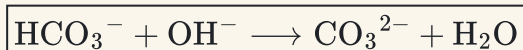
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

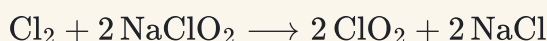
- **6.1:** $X = \text{Cr}$, Chrom.
- **6.2:** **JA**, nach dem angegebenen Kriterium. $R_{\text{Fe}} = 0.124 \text{ nm}$, $R_X = 0.127 \text{ nm}$; die relative Radiendifferenz beträgt ungefähr 2.5%.
- **6.3:**



- **6.4:**



- **6.5:** $X = \text{Cl}$; **A** ist Chlordioxid, ClO_2 , SMILES $\text{o}=[\text{Cl}]=\text{o}$.



Die geforderte Lewis-Struktur besitzt zwei Chlor-Sauerstoff-Doppelbindungen, zwei freie Elektronenpaare an jedem Sauerstoffatom sowie ein freies Elektronenpaar und ein ungepaartes Elektron am Chloratom. Alle Formalladungen sind null.

- **6.6:** $G = \text{O}$, $Z = \text{I}$. **D** ist hypoiodige Säure, HOI , SMILES $[\text{H}]\text{OI}$. Ihre Struktur ist $\text{H}-\text{O}-\text{I}$, am Sauerstoffatom gewinkelt.

- **6.7:** Markieren Sie **Beta** und **Gamma**: $a = \beta^-$, $b = \gamma$, wobei ihre Reihenfolge vertauscht werden kann.
- **6.8:** $n = 4$, und $t_{1/2} = 44.5$ Tage.

Lösung

6.1

Die Bedingungen für die Quantenzahlen lauten

$$n_1 + l_1 = 4, \quad n_2 + l_2 = 5.$$

Die zulässigen Unterschalen, die die erste Bedingung erfüllen, sind $4s$ und $3p$; diejenigen, die die zweite erfüllen, sind $5s$, $4p$ und $3d$. Bei einem Element, das leichter als Eisen ist, erfolgen die relevanten aufeinanderfolgenden Elektronenentfernungen aus $4s$ und anschließend aus $3d$.

Chrom besitzt die Grundzustandskonfiguration



Durch Entfernen seines einzigen $4s$ -Elektrons entsteht Chrom(I), Cr^+ , SMILES `[Cr+]`, mit der Konfiguration $[\text{Ar}] 3d^5$. Das nächste Elektron wird aus $3d$ entfernt, wodurch Chrom(II), Cr^{2+} , SMILES `[Cr+2]`, mit der Konfiguration $[\text{Ar}] 3d^4$ entsteht.

Somit gilt

$$(n_1, l_1) = (4, 0), \quad (n_2, l_2) = (3, 2),$$

womit beide Bedingungen erfüllt sind. Chrom hat außerdem eine kleinere Atommasse als Eisen. Daher gilt

$$X = \text{Cr}.$$

6.2

Eine kubisch-raumzentrierte Elementarzelle enthält

$$8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = 2$$

Atome. Das für Eisen angegebene Volumen ist das von diesen beiden Atomkugeln eingenommene Volumen, also gilt

$$2 \left(\frac{4}{3} \pi R_{\text{Fe}}^3 \right) = 1.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

Folglich ist

$$R_{\text{Fe}} = \left(\frac{3(1.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3)}{8\pi} \right)^{1/3} = 1.23811 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0.123811 \text{ nm}.$$

Für X ist der angegebene Wert das gesamte Volumen der Elementarzelle. Ihre Kantenlänge beträgt

$$a_X = (0.0252 \text{ nm}^3)^{1/3} = 0.293179 \text{ nm}.$$

In einer kubisch-raumzentrierten Struktur berühren sich die Atome entlang der Raumdiagonalen:

$$4R_X = \sqrt{3} a_X.$$

Daher gilt

$$R_X = \frac{\sqrt{3}}{4}(0.293179 \text{ nm}) = 0.126950 \text{ nm}.$$

Mit den ungerundeten Radien ergibt sich

$$\Delta R = \frac{|0.126950 - 0.123811|}{0.123811} \times 100 = 2.5356.$$

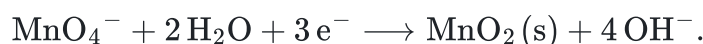
Die relative Radiendifferenz beträgt ungefähr 2.5% und liegt damit unter der angegebenen Grenze von 15%. Daher ist **JA** anzukreuzen.

6.3

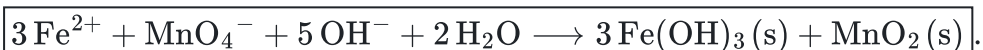
Eisen wird von der Oxidationsstufe +2 zur Oxidationsstufe +3 oxidiert:



Mangan wird von +7 im Permanganat zu +4 im Mangandioxid reduziert:



Multipliziert man die Teilreaktion des Eisens mit drei, addiert die Teilreaktionen und kürzt Elektronen und Hydroxidionen, erhält man



Die Gesamtladung auf der linken Seite beträgt $3(2) - 1 - 5 = 0$ und ist gleich der auf der rechten Seite.

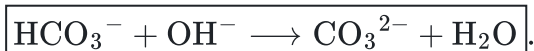
Die Namen der Spezies und ihre SMILES sind:

Formel	Name	SMILES
Fe^{2+}	Eisen(II)-Ion	[Fe+2]
MnO_4^-	Permanganation	[O-][Mn](=O)(=O)=O
OH^-	Hydroxidion	[OH-]
H_2O	Wasser	O
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Eisen(III)-hydroxid	[Fe+3].[OH-].[OH-].[OH-]
MnO_2	Mangan(IV)-oxid oder Mangandioxid	[Mn+4].[O-2].[O-2]

Bei den beiden Niederschlägen stellen die SMILES mit unverbundenen Komponenten formale ionische Formeleinheiten dar. Sie beschreiben weder die ausgedehnten Festkörperstrukturen noch die Koordinationsgeometrien der Metalle.

6.4

Hydroxid entzieht Hydrogencarbonat ein Proton:



Dies ist eine Säure-Base-Reaktion; Kohlenstoff verbleibt in der Oxidationsstufe +4.

Hydrogencarbonat, auch Bicarbonat genannt, HCO_3^- , hat den SMILES $\text{o}=\text{C}(\text{O})[\text{O-}]$. Carbonat, CO_3^{2-} , hat den SMILES $\text{o}=\text{C}([\text{O-}])[\text{O-}]$. Diese SMILES zeigen einzelne mesomere Grenzstrukturen; das Carbonation ist planar, wobei die Sauerstoffpositionen im freien Ion gleichwertig sind.

6.5

Hier ist **X** ein Halogen und unabhängig von der Bezeichnung **X** in Teil A.

Für die Halogenwasserstoffe gilt:

- Fluorwasserstoff, **HF**, SMILES [H]F, hat aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen einen ungewöhnlich hohen Siedepunkt.
- Chlorwasserstoff, **HCl**, SMILES [H]Cl, hat den niedrigsten Siedepunkt.
- Bromwasserstoff, **HBr**, SMILES [H]Br, und Iodwasserstoff, **HI**, SMILES [H]I, weisen stärkere Dispersionswechselwirkungen als Chlorwasserstoff auf.

Somit gilt

$$\boxed{X = \text{Cl}}.$$

Um die Verbindung **A** mit ungerader Elektronenzahl zu bestimmen, nehmen wir an, dass sie p Chloratome und q Sauerstoffatome enthält. Aus dem dargestellten Reaktionsschema ergibt sich durch die Natriumbilanz $z = x$. Die Chlor- und Sauerstoffbilanzen ergeben dann

$$2 + x = py + z \Rightarrow py = 2, \quad 2x = qy.$$

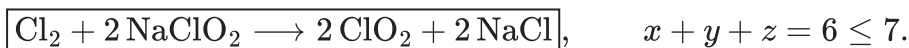
Eine ungerade Gesamtzahl an Valenzelektronen erfordert, dass $7p + 6q$ ungerade ist; somit ist p ungerade. Da $py = 2$ gilt, folgt daraus

$$p = 1, \quad y = 2, \quad q = x = z.$$

Die Forderung nach mehr als zwei Atomen ergibt $q \geq 2$. Die Schranke für die Koeffizienten ergibt

$$x + y + z = 2q + 2 \leq 7,$$

also ist $q = 2$. Somit ist **A** Chlordioxid:



Die Edukte und Produkte sind Chlor, Cl_2 , SMILES c1c1; Natriumchlorit, NaClO_2 , SMILES [Na+] . [O-]Cl=O; Chlordioxid, ClO_2 , SMILES O=[Cl]=O; und Natriumchlorid, NaCl , SMILES [Na+] . [Cl-].

Chlordioxid besitzt

$$7 + 2(6) = 19$$

Valenzelektronen. Für die geforderte Lewis-Struktur mit Formalladungen von null wird Chlor in der Mitte angeordnet, mit jeweils einer Doppelbindung zu jedem Sauerstoffatom. Jedem Sauerstoffatom werden zwei freie Elektronenpaare zugeordnet, dem Chloratom ein freies Elektronenpaar und ein ungepaartes Elektron.

Die Formalladungen betragen

$$\text{FC}(\text{Cl}) = 7 - 3 - \frac{8}{2} = 0, \quad \text{FC}(\text{O}) = 6 - 4 - \frac{4}{2} = 0.$$

Das Molekül ist gewinkelt. Der SMILES zeigt weder die freien Elektronenpaare noch den Bindungswinkel; die oben beschriebene Elektronenanordnung legt die geforderte Lewis-Darstellung fest.

6.6

Der flüchtige Feststoff, der aus zweiatomigen Molekülen besteht, ist Iod, I_2 , SMILES I I. Daher gilt

$$Z = \text{I}.$$

Iod hat die Ordnungszahl 53. Das Element mit einem Proton mehr ist somit Xenon, Xe, mit der Ordnungszahl 54, das unter Standardbedingungen ein Gas ist.

Die pyramidale Verbindung ist Xenontrioxid, XeO₃, SMILES O=[Xe](=O)=O. Ihr Xenonzentrum besitzt drei Bindungsbereiche und ein freies Elektronenpaar, woraus sich eine trigonal-pyramidale Molekülgeometrie ergibt. Daher gilt

$$G = O.$$

Dies erfüllt auch den Hinweis auf das zweiatomige Element: Sauerstoff kommt als Disauerstoff, O₂, SMILES O=O, vor. Dieser einfache SMILES kodiert nicht den elektronischen Triplettzustand von Disauerstoff.

Die Verbindung, die Wasserstoff, Sauerstoff und Iod mit Iod in der Oxidationsstufe +1 enthält, ist **hypoiodige Säure**, HOI, SMILES [H]OI:

$$(+1)_H + (-2)_O + (+1)_I = 0.$$

Sauerstoff ist elektronegativer als Iod, daher bindet Wasserstoff an Sauerstoff. Die geforderte Zeichnung ist folglich H–O–I, am Sauerstoffatom gewinkelt. Sauerstoff besitzt zwei freie Elektronenpaare und Iod drei freie Elektronenpaare.

$$\boxed{G = O, \quad Z = I, \quad D = HOI}.$$

6.7

Die Massenzahl bleibt bei 59, während die Ordnungszahl von 26 auf 27 steigt. Dies kennzeichnet einen Beta-minus-Zerfall:

$$59 = 59 + 0, \quad 26 = 27 - 1.$$

Das emittierte Betateilchen ist ein Elektron. Unter den aufgeführten Auswahlmöglichkeiten liefert Gammastrahlung die zweite Emission mit Ladung null und Massenzahl null, entsprechend der Abregung des Tochterkerns.

In der schematischen Schreibweise der Aufgabe gilt somit



Markieren Sie **Beta** und **Gamma**. Physikalisch wird beim Beta-minus-Zerfall auch ein Elektron-Antineutrino, $\bar{\nu}_e$, emittiert, das im Schema der Aufgabe weggelassen wird.

6.8

Für eine anfangs reine Probe mit N_0 Eisen-59-Kernen gilt nach n Halbwertszeiten

$$N_{\text{Fe}} = \frac{N_0}{2^n}.$$

Die Anzahl der entstandenen Cobalt-59-Kerne beträgt

$$N_{\text{Co}} = N_0 - \frac{N_0}{2^n}.$$

Das Stoffmengenverhältnis ist gleich dem Verhältnis der Kernanzahlen, also gilt

$$\frac{N_{\text{Co}}}{N_{\text{Fe}}} = \frac{N_0 - N_0/2^n}{N_0/2^n} = 2^n - 1 = 15.$$

Daher gilt

$$2^n = 16, \quad n = 4,$$

und

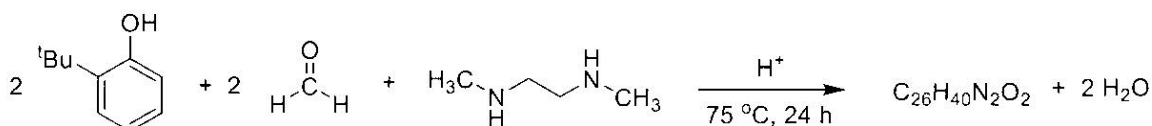
$$t_{1/2} = \frac{178 \text{ days}}{4} = 44.5 \text{ days}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 7: Rätsel zu chemischen Strukturen

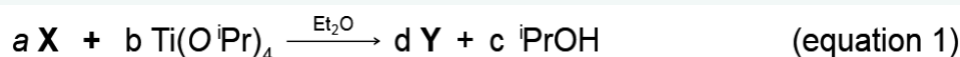
Titankomplexe wurden hinsichtlich ihrer Antitumoraktivität untersucht. Es hat sich gezeigt, dass viele Faktoren, darunter Isomerie und Größe, die Wirksamkeit der Komplexe beeinflussen. Diese Aufgabe behandelt die Synthese und Charakterisierung einiger Titankomplexe.

7.1 Die Reaktion von 2 Äquivalenten 2-tert-Butylphenol, 2 Äquivalenten Formaldehyd und *N,N'*-Dimethylethylen-1,2-diamin unter sauren Bedingungen bei 75 °C liefert drei Hauptprodukte mit derselben Summenformel $C_{26}H_{40}N_2O_2$, wie in der folgenden Gleichung gezeigt. Zeichnen Sie die Struktur jedes Produkts.



7.2 Wird bei gleicher Stöchiometrie wie in **7.1** anstelle von 2-tert-Butylphenol 2,4-Di-tert-butylphenol als Substrat verwendet, erhält man nur ein Produkt **X**. Zeichnen Sie die Struktur von **X**.

Die Reaktion zwischen **X** aus **7.2** und $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ [^iPr = Isopropyl] in Diethylether unter einer Inertgasatmosphäre lieferte bei Raumtemperatur den sechsfach koordinierten Ti-Komplex **Y** als gelben kristallinen Feststoff sowie Isopropanol.



Die UV/VIS-Spektren von **X**, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ und **Y** zeigen, dass nur das Produkt **Y** bei $\lambda = 370 \text{ nm}$ absorbiert. Durch Variation der Volumina von **X** und $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, jeweils mit einer Konzentration von 0.50 mol dm^{-3} , und unter Verwendung von Benzol als Lösungsmittel erhält man die folgenden Extinktionswerte bei $\lambda = 370 \text{ nm}$:

Volumen von X (cm ³)	Volumen von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (cm ³)	Volumen von Benzol (cm ³)	Extinktion
0	1.20	1.80	0.05
0.20	1.00	1.80	0.25
0.30	0.90	1.80	0.38
0.50	0.70	1.80	0.59
0.78	0.42	1.80	0.48
0.90	0.30	1.80	0.38

Volumen von X (cm ³)	Volumen von Ti(O ⁱ Pr) ₄ (cm ³)	Volumen von Benzol (cm ³)	Extinktion
1.10	0.10	1.80	0.17
1.20	0	1.80	0.02

7.3 Tragen Sie die entsprechenden Werte in die folgende Tabelle ein.

$\frac{\text{mol X}}{\text{mol X} + \text{mol Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4}$	Extinktion
	0.05
	0.25
	0.38
	0.59
	0.48
	0.38
	0.17
	0.02

Nächste Abbildung: Zeichnen Sie in den unten vorgesehenen Bereich ein Diagramm, das den Zusammenhang zwischen

$$\frac{\text{mol X}}{\text{mol X} + \text{mol Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4}$$

und der Extinktion zeigt.

Der Wert von

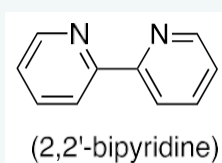
$$\frac{\text{mol X}}{\text{mol X} + \text{mol Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4}$$

bei dem die Menge des Produkts **Y** maximal ist, gibt den stöchiometrischen Anteil von **X** in der chemischen Formel von **Y** an. Geben Sie anhand des obigen Diagramms das Stoffmengenverhältnis Ti : X im Komplex **Y** an.

7.4 Der Titankomplex **Y** ist sechsfach koordiniert. Das IR-Spektrum von **Y** enthält keine breite Absorptionsbande im Bereich von 3200–3600 cm⁻¹. **Y** liegt in Form von drei Diastereomeren vor. Zeichnen Sie die Strukturen aller drei Diastereomere eindeutig und lassen Sie dabei die Stereochemie an den N-Atomen außer Betracht.

Beachten Sie, dass Sie die vollständige Struktur des Liganden nicht zeichnen müssen. Geben Sie lediglich die Donoratome an, die an der Koordination an Titan beteiligt sind; das Ligandengerüst zwischen den Donoratomen kann wie folgt gezeichnet werden:

Zum Beispiel:



(2,2'-Bipyridin)

kann wie folgt gezeichnet werden:



****Falls Sie in 7.2 keine Struktur für **X** erhalten haben, verwenden Sie das folgende Ligandensymbol zur Darstellung von **X** (**A** und **Z** sind Donoratome):**



7.5 Unter bestimmten Bedingungen liefert die in **Gleichung 1** gezeigte Reaktion nur ein Diastereomer von **Y**. Unter der Voraussetzung, dass die Strukturen von **Y** „starr“ sind (keine intramolekulare Bewegung), zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **Y** in CDCl_3 vier Singulettsignale bei δ 1.25, 1.30, 1.66 und 1.72, die den tert-Butylgruppen entsprechen. Zeichnen Sie eine Struktur des einzig möglichen Diastereomers von **Y**.

(Sie müssen die vollständige Struktur des Liganden nicht zeichnen. Geben Sie lediglich die an der Koordination beteiligten Donoratome an; das Ligandengerüst zwischen den Donoratomen kann wie in **7.4** gezeigt gezeichnet werden).

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 7.1:** Die drei Produkte sind die **ortho/ortho-**, **ortho/para-** und **para/para-Bis-Mannich-**Produkte. Ihre Namen und vollständigen SMILES sind in **Lösung 7.1** angegeben.
- 7.2:** **X** ist *N, N'*-Bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-*N, N'*-dimethylethan-1,2-diamin, $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_2$:
CN(Cc1c(O)c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1)CCN(C)Cc1c(O)c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1
- 7.3:** Die Stoffmengenanteile lauten der Reihe nach 0, 0.167, 0.250, 0.417, 0.650, 0.750, 0.917, 1.000. Das Diagramm hat sein Maximum nahe 0.50, woraus **Ti : X = 1 : 1** folgt.
- 7.4:** Mit der Schreibweise $\text{X} = \text{H}_2\text{L}$ ist **Y** der Titan(IV)-Bis(isopropoxid)-Komplex $[\text{Ti}(\text{L})(\text{O}^i\text{Pr})_2]$ mit der Summenformel $\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ti}$. Seine drei geometrischen Diastereomere weisen folgende Anordnungen auf: **I**, trans-ständige Isopropoxid-Donoren und cis-ständige Phenolat-Donoren; **II**, cis-ständige Isopropoxid-Donoren und trans-ständige Phenolat-Donoren; **III**, beide Paare cis-ständig. Die genauen Strukturen und stereochemischen SMILES sind in **Lösung 7.4** angegeben. Für Gleichung 1 gilt $a = b = d = 1$, $c = 2$.
- 7.5:** Ausgewählt wird **Isomer III**, bei dem sowohl das Isopropoxid-Paar als auch das Phenolat-Paar cis-ständig ist. Seine beiden aromatischen Ringe sind nicht äquivalent, wodurch vier unterschiedliche tert-Butylsignale möglich sind.

Lösung

7.1 — Die drei Mannich-Produkte

Die Ausgangsstrukturen sind:

- 2-tert-Butylphenol: Oc1c(C(C)(C)C)cccc1
- Formaldehyd: C=O
- *N, N'*-Dimethylethan-1,2-diamin: CNCCNC

Bei der Reaktion handelt es sich um eine Mannich-Aminomethylierung. Jede sekundäre Aminogruppe reagiert mit einem Formaldehydmolekül und einem Phenolring, wobei eine aromatische $-\text{CH}_2-\text{N}-$ Verknüpfung entsteht und Wasser, O , abgespalten wird.

Nummerieren Sie jeden Phenolring des Ausgangsstoffs so, dass sich die Hydroxygruppe an C1 und die tert-Butylgruppe an C2 befindet. Die Hydroxygruppe aktiviert die ortho- und para-Positionen. C2 ist besetzt, sodass **C6, ortho**, und **C4, para**, als Positionen zur Verfügung stehen.

Das gemeinsame Produktgerüst ist



Die unabhängige Wahl einer ortho- oder para-Verknüpfung an den beiden Ringen ergibt drei unterschiedliche Kombinationen; durch Vertauschen der beiden Enden werden ortho/para und para/ortho identisch.

Ortho/ortho-Produkt, P_{oo} :

N, N'-Bis(3-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-*N, N'*-dimethylethan-1,2-diamin.



Bringen Sie für die Zeichnung beide Aminomethylgruppen an C6 des jeweiligen Phenolrings des Ausgangsstoffs an.

Ortho/para-Produkt, P_{op} :

N-(3-tert-Butyl-2-hydroxybenzyl)-*N'*-(3-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-*N, N'*-dimethylethan-1,2-diamin.



Bringen Sie eine Aminomethylgruppe an C6 und die andere an C4 an.

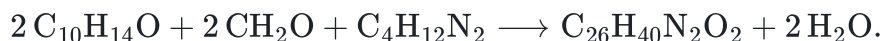
Para/para-Produkt, P_{pp} :

N, N'-Bis(3-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-*N, N'*-dimethylethan-1,2-diamin.



Bringen Sie beide Aminomethylgruppen an C4 an.

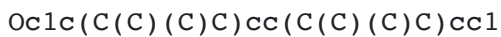
Für jedes Produkt lautet die ausgeglichene Gesamtgleichung unter den angegebenen sauren Bedingungen



Somit besitzen alle drei Strukturen die geforderte Summenformel.

7.2 — Identifizierung von X

Das neue Ausgangsphenol ist 2,4-Di-tert-butylphenol:



Seine ortho-Position C2 und seine para-Position C4 sind beide besetzt. Die Aminomethylierung erfolgt daher an jedem Ring an der verbleibenden ortho-Position C6.

Folglich ist **X** das im Abschnitt Antworten benannte und angegebene ortho/ortho-Produkt. Verwenden Sie zum Zeichnen dieselbe Diaminbrücke wie in P_{oo} und behalten Sie die tert-Butylsubstituenten an C2 und C4 jedes Phenolrings bei.

Die ausgeglichene Synthesegleichung lautet



X enthält zwei phenolische Hydroxygruppen und zwei tertiäre Aminstickstoffatome. Diese ergeben die spätere Abfolge der vier Donoratome



wobei jede gekrümmte Verbindung das Ligandengerüst zwischen aufeinanderfolgenden Donoratomen darstellt.

7.3 — Diagramm nach der Methode der kontinuierlichen Variation und Stöchiometrie

Mit x_X sei der in der Tabelle gefragte Stoffmengenanteil bezeichnet. Da beide Stammlösungen dieselbe Konzentration haben, gilt

$$x_X = \frac{cV_X}{cV_X + cV_{\text{Ti}}} = \frac{V_X}{V_X + V_{\text{Ti}}} = \frac{V_X}{1.20 \text{ cm}^3}.$$

Die Gesamtstoffmenge der beiden Reagenzien ist konstant:

$$n_X + n_{\text{Ti}} = (0.50 \text{ mol dm}^{-3})(1.20 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Jede Mischung hat außerdem dasselbe Gesamtvolumen von 3.00 cm^3 . Daher können die Extinktionen in einem Job-Diagramm direkt miteinander verglichen werden.

Die ausgefüllte Tabelle lautet:

x_X	Extinktion bei 370 nm
0.000	0.05
0.167	0.25
0.250	0.38
0.417	0.59
0.650	0.48
0.750	0.38
0.917	0.17
1.000	0.02

Tragen Sie für das geforderte Diagramm x_X auf der horizontalen Achse von 0 bis 1 und die Extinktion auf der vertikalen Achse auf. Zeichnen Sie diese acht Punkte ein. Der ansteigende und der abfallende Ast verlaufen näherungsweise geradlinig, und ihr Schnittpunkt liegt nahe $x_X = 0.50$.

Zur numerischen Überprüfung ergeben sich nach der Methode der kleinsten Quadrate für die ersten vier beziehungsweise die letzten vier Punkte die Geraden

$$A_{\text{left}} \approx 0.0454 + 1.3062x_X, \quad A_{\text{right}} \approx 1.3406 - 1.3003x_X.$$

Ihr Schnittpunkt ist

$$x_{X,\text{max}} = \frac{1.3406 - 0.0454}{1.3062 + 1.3003} \approx 0.497, \quad A_{\text{max}} \approx 0.69.$$

Das Maximum liegt zwischen den untersuchten Zusammensetzungen. Für einen Komplex mit a Liganden X pro b Titanatomen gilt

$$x_{X,\text{max}} = \frac{a}{a+b}.$$

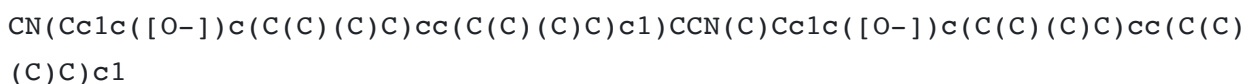
Daraus folgt

$$\text{Ti} : \text{X} = (1 - x_{X,\text{max}}) : x_{X,\text{max}} \approx 0.503 : 0.497 \approx \boxed{1 : 1}.$$

7.4 — Zusammensetzung und drei oktaedrische Diastereomere

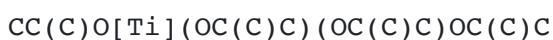
Bezeichnen wir den neutralen Liganden als H_2L . Das Fehlen der breiten Hydroxy-Absorptionsbande zeigt an, dass beide phenolischen Gruppen ihre Protonen abgegeben haben.

Der entstehende Ligand ist das **Bis(phenolat)-Dianion von X**, L^{2-} , mit der Summenformel $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$:

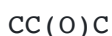


Seine beiden Phenolat-Sauerstoffatome und seine beiden tertiären Aminstickstoffatome binden an Titan. Zwei Isopropoxid-Sauerstoffdonoren vervollständigen den sechsfach koordinierten, oktaedrischen Komplex.

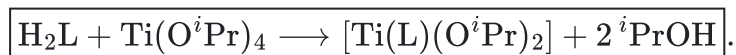
Das Reagenz ist **Titan(IV)-isopropoxid**:



Der abgespaltene Alkohol ist **Propan-2-ol (Isopropanol)**:



Die ausgeglichene Komplexbildungsreaktion lautet



Somit gilt

$$\boxed{a = b = d = 1, \quad c = 2}.$$

Die Ladungsbilanz ist mit einem neutralen Komplex vereinbar:

$$(+4)_{\text{Ti}} + (-2)_{\text{L}} + 2(-1)_{\text{isopropoxide}} = 0.$$

Die Summenformel lautet folglich $\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ti}$.

Zur Beschreibung der Geometrie bezeichnen wir die Phenolat-Donoren mit O_1, O_2 , die jeweils zugehörigen Amin-Donoren mit N_1, N_2 und die beiden Isopropoxid-Sauerstoffdonoren mit $\text{O}_{a1}, \text{O}_{a2}$. Die Verknüpfungen innerhalb des Liganden sind stets



Jedes Paar aufeinanderfolgender Donoratome muss cis-Positionen besetzen, da es einen Chelatring bildet. Daraus ergeben sich drei geometrische Klassen:

Isomer	Isopropoxid-Sauerstoffpaar	Phenolat-Sauerstoffpaar
I	trans	cis
II	cis	trans
III	cis	cis

Die folgende Tabelle legt eine genaue Zeichnung eines Vertreters jeder Klasse fest. Platzieren Sie Ti im Ursprung, wobei $+x$ nach rechts, $-x$ nach links, $+y$ nach oben, $-y$ nach unten, $+z$ zum Betrachter hin und $-z$ vom Betrachter weg zeigt. Zeichnen Sie die $+z$ -Bindung als ausgefüllten Keil und die $-z$ -Bindung als gestrichelten Keil und ergänzen Sie anschließend die drei Verbindungen des Ligandengerüsts.

Isomer	$+x$	$-x$	$+y$	$-y$	$+z$	$-z$
I	N ₁	O ₂	N ₂	O ₁	O _{a1}	O _{a2}
II	N ₁	O _{a1}	N ₂	O _{a2}	O ₁	O ₂
III	N ₁	O _{a1}	N ₂	O ₁	O ₂	O _{a2}

Im Folgenden sind die vollständigen stereochemischen SMILES dieser Vertreter angegeben. Sie verwenden die erweiterte @OH-Notation für die oktaedrische Stereochemie und -> für koordinative Bindungen vom Stickstoff zum Titan. Die Konfigurationen an den Stickstoffatomen bleiben wie gefordert bewusst unspezifiziert.

I — trans-Isopropoxid-Isomer des Titan(IV)-Komplexes:

```
[Ti@OH23]123(OC(C)C)(OC(C)C)Oc4c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)cc4CN->1(C)CCN->2(C)Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1O3
```

II — cis-Isopropoxid/trans-Phenolat-Isomer des Titan(IV)-Komplexes:

```
[Ti@OH16]123(OC(C)C)(OC(C)C)Oc4c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)cc4CN->1(C)CCN->2(C)Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1O3
```

III — cis-Isopropoxid/cis-Phenolat-Isomer des Titan(IV)-Komplexes:

```
[Ti@OH21]123(OC(C)C)(OC(C)C)Oc4c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)cc4CN->1(C)CCN->2(C)Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1O3
```

Auf der Ebene des Donorgerüsts besitzen II und III jeweils spiegelbildliche Formen. Die Zeichnung eines beliebigen der beiden Enantiomere repräsentiert die entsprechende Diastereomerenklasse.

7.5 — Auswahl anhand der tert-Butyl-NMR-Signale

Es gibt vier tert-Butylgruppen: an jedem aromatischen Ring eine ortho- und eine para-ständig zum Phenolat-Sauerstoffatom.

In I und II werden die beiden Ligandenarme durch Symmetrioperationen ineinander überführt. Folglich sind die beiden ortho-tert-Butylgruppen untereinander äquivalent, ebenso die beiden para-tert-Butylgruppen. Für diese Anordnungen werden **zwei tert-Butylsignale** erwartet, die jeweils 18 H entsprechen.

In **III** haben die beiden Phenolat-Donoren unterschiedliche trans-ständige Partner:

- O₁ steht trans zum Amin-Donor des gegenüberliegenden Arms, N₂.
- O₂ steht trans zu einem Isopropoxid-Sauerstoffatom, O_{a2}.

Keine Symmetrieeoperation überführt die beiden aromatischen Ringe ineinander. Alle vier tert-Butylgruppen können daher chemisch nicht äquivalent sein und **vier Singulett**s ergeben, die jeweils 9 H entsprechen.

Die geforderte Zeichnung ist somit genau **Isomer III** in der Koordinatentabelle:

cis-ständige Isopropoxid-Donoren; cis-ständige Phenolat-Donoren; nicht äquivalente Ligandenarme.

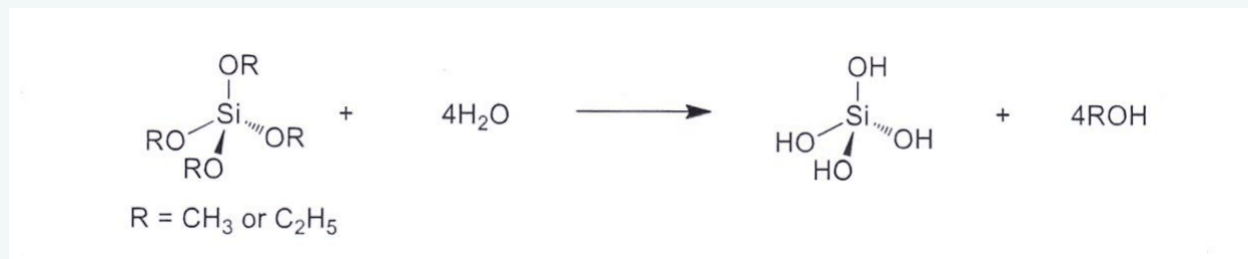
Sein Name und sein stereochemischer SMILES sind oben unter III angegeben. Jedes der beiden Enantiomere sowie ein racemisches Gemisch ergeben in achiralem CDCl₃ dasselbe Spektrum; diese Daten erlauben keine Zuordnung der absoluten Konfiguration.

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

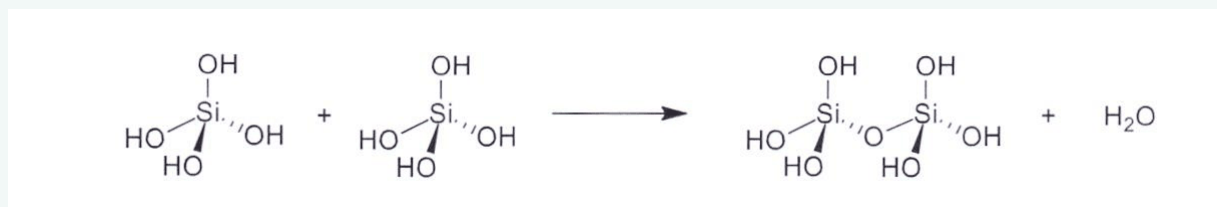
Aufgabe 8: Siliciumdioxidoberfläche

Siliciumdioxid kommt in verschiedenen Formen vor, beispielsweise amorph und kristallin. Siliciumdioxid kann *über* das Sol-Gel-Verfahren unter Verwendung von Siliciumalkoxiden wie Tetramethoxysilan (TMOS) und Tetraethoxysilan (TEOS) synthetisiert werden, wie im Folgenden im Einzelnen dargestellt:

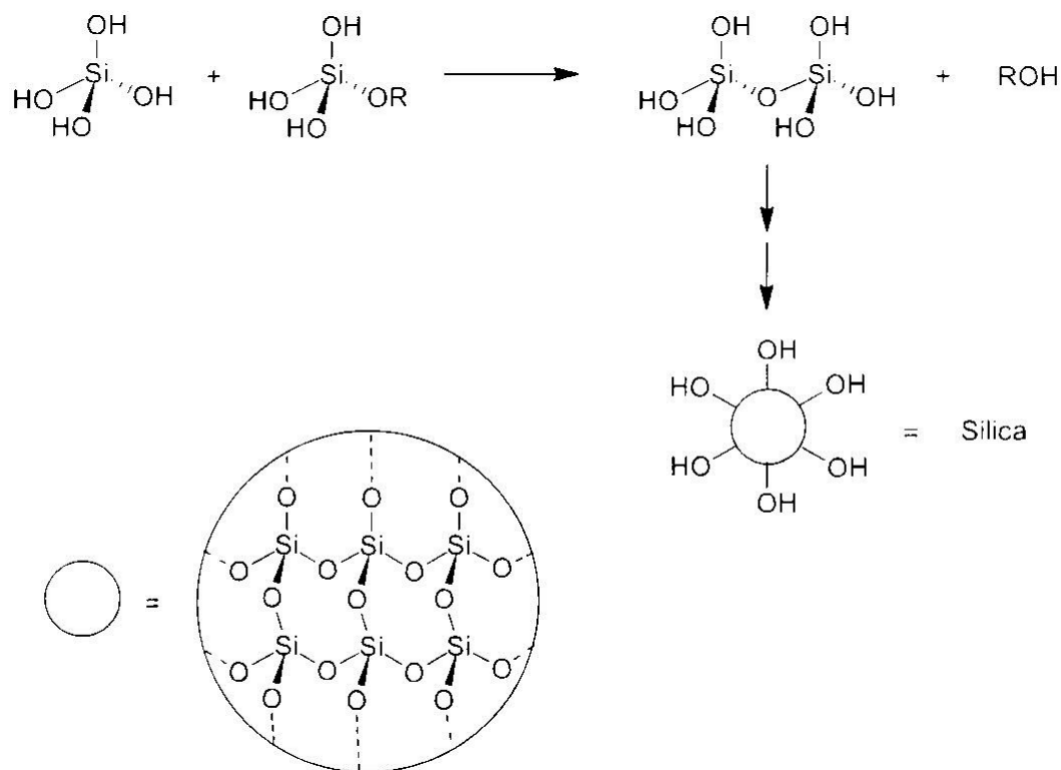
a. Hydrolyse



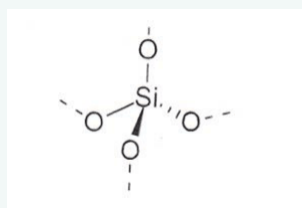
b. Kondensation unter Wasserabspaltung



c. Kondensation unter Alkoholabspaltung

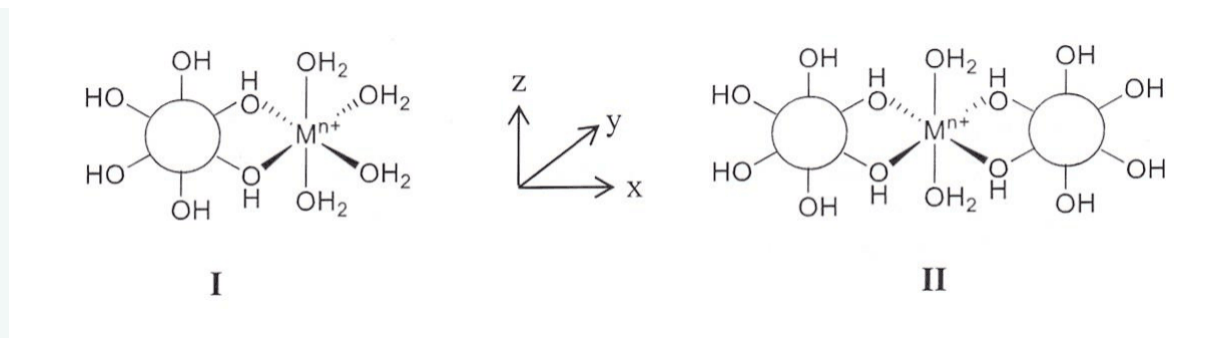


Im Inneren von Siliciumdioxid sind alle Siliciumatome tetraedrisch an vier Sauerstoffatome gebunden und bilden so ein dreidimensionales Festkörpersnetzwerk. Die im Inneren von Siliciumdioxid vorliegenden Siliciumumgebungen sind nachstehend dargestellt:



8.1 An der **Oberfläche** von Siliciumdioxid werden üblicherweise drei Umgebungen der Siliciumatome beobachtet (ähnlich dem obigen Beispiel). Die drei Strukturen dieser Siliciumumgebungen sind in die vorgesehenen Kästchen **einzuzeichnen**.

Siliciumdioxid kann als wirksames Adsorbens für Metallionen in Wasser eingesetzt werden. Die vorgeschlagene Struktur des Metall-Siliciumdioxid-Komplexes ist wie folgt:



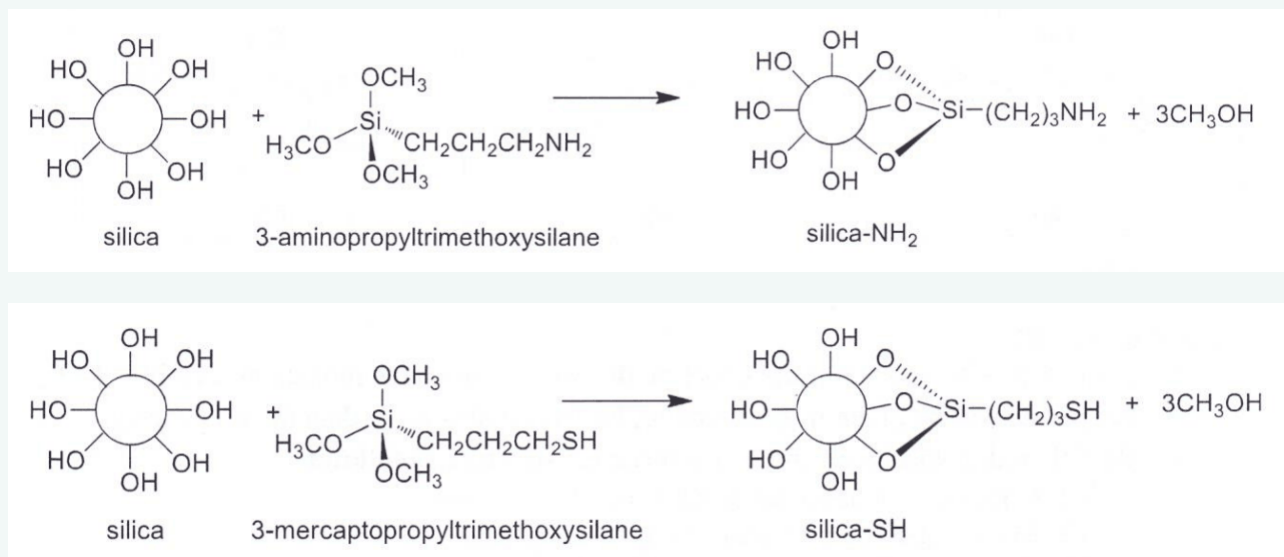
8.2 Nach der Adsorption von Cu^{2+} ändert sich die Farbe des Siliciumdioxids von Weiß zu Hellblau. Das Spektrum im sichtbaren Bereich zeigt eine breite Absorptionsbande (mit einer Schulter) bei $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$.

Wenn Cu^{2+} an Siliciumdioxid binden und dabei eine ähnliche Struktur wie **II** annehmen kann, zeichnen Sie das Aufspaltungsdiagramm der d -Orbitale des Cu^{2+} -Ions einschließlich der Bezeichnungen der d -Orbitale im Komplex und **geben** Sie den bzw. die entsprechenden elektronischen Übergänge für die Absorption im sichtbaren Bereich **an**.

8.3 Wenn die Ionen der ersten Übergangsmetallreihe mit Siliciumdioxid analoge Komplexe wie Cu^{2+} bilden, welche Metallionen weisen dann analoge elektronische Übergänge wie Cu^{2+} auf?

Die Metallionen müssen in der Oxidationsstufe +2 oder +3 vorliegen. Beachten Sie, dass die Silanolgruppen ($\text{Si}-\text{OH}$) und Wasser schwache Ligandenfelder erzeugen.

Siliciumdioxid bindet jedoch unspezifisch verschiedene Arten von Metallionen. Um die Selektivität zu erhöhen, wurde die Siliciumdioxidoberfläche durch Aufpfropfen verschiedener organischer Moleküle wie 3-Aminopropyltrimethoxysilan und 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan modifiziert.



8.4 Wenn Hg^{2+} ausschließlich an die Schwefelbindungsstellen in Siliciumdioxid-SH bindet, entsteht der **symmetrische** Komplex $[\text{Hg}(\text{silica}-\text{SH})_2]^{2+}$. Zeichnen Sie die Struktur von $[\text{Hg}(\text{silica}-\text{SH})_2]^{2+}$, geben Sie die Richtung der Bindungsachsen an und zeichnen Sie die entsprechende Aufspaltung der d -Orbitale. (Sie dürfen $\text{R}-\text{SH}$ verwenden, anstatt die gesamte Struktur von Siliciumdioxid-SH zu zeichnen.)

Die Struktur: Aufspaltungsdiagramm der d -Orbitale:

8.5 Geben Sie an, ob die folgenden Aussagen richtig oder falsch sind:

a) In $[(\text{Hg}(\text{silica}-\text{SH})_x)]^{2+}$ tritt ein $d-d$ -Übergang auf.

☐ Richtig ☐ Falsch

b) Bei ähnlicher Geometrie wird für $[\text{Cu}(\text{silica}-\text{NH}_2)_x]^{2+}$ eine ähnliche Farbe wie bei anderen Kupfer(II)-Aminkomplexen erwartet.

☐ Richtig ☐ Falsch

c) In den Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich ist λ_{max} von $[\text{Cu}(\text{silica}-\text{NH}_2)_x]^{2+}$ größer als das von $[\text{Cu}(\text{silica}-\text{OH})_x]^{2+}$.

☐ Richtig ☐ Falsch

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

In den nachstehenden SMILES der Oberflächenfragmente steht $[*]$ für eine Anbindung an die übrige Struktur. Diese Fragmente beschreiben die lokale Verknüpfung, nicht das vollständige Siliciumdioxidnetzwerk.

- **8.1:** Die drei hydroxylierten tetraedrischen Siliciumumgebungen sind:
- **Monohydroxylstelle, Q^3 :** drei verbrückende Sauerstoffatome und eine Hydroxylgruppe; Fragment-SMILES $\text{O}[\text{Si}](\text{O}[*])(\text{O}[*])\text{O}[*]$.
- **Geminale Dihydroxylstelle, Q^2 :** zwei verbrückende Sauerstoffatome und zwei Hydroxylgruppen; Fragment-SMILES $\text{O}[\text{Si}](\text{O})(\text{O}[*])\text{O}[*]$.
- **Trihydroxylstelle, Q^1 :** ein verbrückendes Sauerstoffatom und drei Hydroxylgruppen; Fragment-SMILES $\text{O}[\text{Si}](\text{O})(\text{O})\text{O}[*]$.
- **8.2:** Kupfer(II), Cu^{2+} , $[\text{Cu}+2]$, hat die Konfiguration $3d^9$. Für das übliche tetragonal gestreckte Oktaeder lautet eine gebräuchliche Reihenfolge

$$d_{xz} = d_{yz} < d_{xy} < d_{z^2} < d_{x^2-y^2}.$$

Das höchste Orbital ist einfach besetzt; alle anderen sind doppelt besetzt. Die Absorption umfasst

$$d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}, \quad d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}, \quad (d_{xz}, d_{yz}) \rightarrow d_{x^2-y^2}.$$

Die relative Reihenfolge der beiden mittleren Niveaus hängt von der Stärke der Verzerrung ab.

- **8.3: Chrom(II), Cr^{2+} , $[\text{Cr}+2]$, und Mangan(III), Mn^{3+} , $[\text{Mn}+3]$.** Beide besitzen eine High-Spin-Konfiguration $3d^4$.
- **8.4: Lineares Bis(thiol)quecksilber(II), $[\text{Hg}(\text{RSH})_2]^{2+}$;** SMILES des Koordinationsfragments $[*][\text{SH}]\text{--}[\text{Hg}+2]\text{--}[\text{SH}][*]$. Ordnen Sie die beiden Schwefeldonoren auf der $+z$ - und der $-z$ -Achse an:

$$\angle \text{S--Hg--S} = 180^\circ, \quad d_{xy} = d_{x^2-y^2} < d_{xz} = d_{yz} < d_{z^2}.$$

Alle fünf Orbitale sind doppelt besetzt.

- 8.5: (a) Falsch; (b) Richtig; (c) Falsch.

Lösung

8.1 — Siliciumumgebungen an der Oberfläche

Jedes Siliciumatom bleibt tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen koordiniert. Im Inneren bilden alle vier Sauerstoffatome Brücken zu anderen Siliciumatomen. An einer hydroxylierten Oberfläche enden einige dieser Positionen stattdessen als Silanolgruppen.

Die Schreibweise Q^n gibt die Anzahl der an ein Siliciumatom gebundenen verbrückenden Sauerstoffatome an. Die drei teilweise kondensierten, mit der Oberfläche verbundenen Möglichkeiten sind somit:

Stelle	Lokale Strukturformel	Verbrückende Sauerstoffatome	Endständige Hydroxylgruppen
Monohydroxyl, Q^3	$\text{Si}(\text{OH})(\text{O}-\text{Si})_3$	3	1
Geminales Dihydroxyl, Q^2	$\text{Si}(\text{OH})_2(\text{O}-\text{Si})_2$	2	2
Trihydroxyl, Q^1	$\text{Si}(\text{OH})_3(\text{O}-\text{Si})$	1	3

Diese Formeln bezeichnen Fragmente: Von jedem äußeren Siliciumatom setzt sich die Struktur in den Festkörper hinein fort.

Zeichnen Sie zum Ausfüllen der Kästchen ein zentrales Siliciumatom mit vier tetraedrisch ausgerichteten Bindungen zu Sauerstoffatomen. Kennzeichnen Sie im ersten Kästchen ein Sauerstoffatom als Teil einer Hydroxylgruppe und führen Sie die anderen drei in das Netzwerk weiter; verwenden Sie im zweiten jeweils zwei davon und im dritten drei Hydroxylgruppen und eine Verbindung zum Netzwerk. Die entsprechenden Fragment-SMILES sind im Abschnitt Antworten angegeben.

Eine Stelle ohne verbrückendes Sauerstoffatom wäre eine abgelöste, vollständig hydroxylierte Siliciumspezies und kein mit der Siliciumdioxidoberfläche verbundenes Siliciumatom.

8.2 — Orbitalaufspaltung und Absorption bei Kupfer

Kupfer(II), Cu^{2+} , $[\text{Cu}+2]$, hat die Konfiguration



In Struktur II umgeben vier Sauerstoffdonoren der Silanolgruppen an der Oberfläche das Metall in der xy -Ebene, während zwei Wasserliganden die axialen Positionen entlang z einnehmen. Wasser, H_2O , hat den SMILES o.

Der Kupferoberflächenkomplex lässt sich durch den SMILES des Koordinationsfragments $[\text{Cu}+2]$ ($<-\text{[OH2]}>$) ($<-\text{[OH2]}>$) ($<-\text{[OH]}[*]>$) ($<-\text{[OH]}[*]>$) ($<-\text{[OH]}[*]>$) ($<-\text{[OH]}[*]>$) darstellen, wobei jeder Platzhalter für ein Siliciumatom an der Oberfläche steht. Die Pfeile für koordinative Bindungen geben die Elektronenpaardonation vom Sauerstoff zum Metall an; der SMILES legt weder die oktaedrische Geometrie noch die Bindungslängen fest.

In einem idealen oktaedrischen Feld lautet die Konfiguration



Die ungleichmäßige Besetzung der e_g -Orbitale macht diese Konfiguration Jahn–Teller-aktiv. Die übliche Verzerrung bei Kupfer(II) ist eine axiale Streckung: Die beiden Bindungen entlang z sind länger als die vier äquatorialen Bindungen.

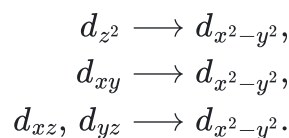
Daraus folgt:

- $d_{x^2-y^2}$, das auf die vier äquatorialen Donoren ausgerichtet ist, wird zum höchsten Orbital.
- d_{z^2} wird gegenüber $d_{x^2-y^2}$ abgesenkt.
- d_{xz} und d_{yz} werden gegenüber d_{xy} abgesenkt und bleiben untereinander entartet.

Zeichnen Sie für eine übliche mäßige Streckung die folgenden Niveaus mit nach oben zunehmender Energie:

Position	Orbital(e)	Besetzung
Höchstes	$d_{x^2-y^2}$	$\uparrow$
Nächstes	d_{z^2}	$\uparrow\downarrow$
Nächstes	d_{xy}	$\uparrow\downarrow$
Niedrigstes	d_{xz}, d_{yz}	$\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow$

Zeichnen Sie von jedem niedrigeren Energieniveau nach oben gerichtete Absorptionspfeile zu $d_{x^2-y^2}$:



Jede Anregung füllt die unbesetzte Stelle in $d_{x^2-y^2}$ und hinterlässt eine unbesetzte Stelle in einem niedrigeren Orbital. Es gibt drei unterschiedliche Übergangsenergien, da d_{xz} und d_{yz} entartet sind.

Diese Übergänge können sich zu der beobachteten breiten Bande mit einer Schulter überlagern. Das angegebene Maximum bei 550 nm legt keine separate Wellenlänge für jeden Übergang fest.

8.3 — Weitere Ionen mit analogen Übergängen

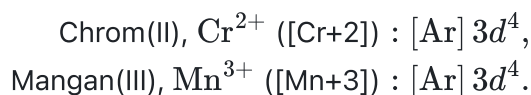
Die relevante Analogie besteht darin, dass dieselben orbitalen Anregungen in das höchste Orbital $d_{x^2-y^2}$ möglich sind.

Bei einem High-Spin- d^4 -Ion befindet sich in jedem der vier niedrigeren Orbitale ein Elektron, während $d_{x^2-y^2}$ leer bleibt:

Orbital(e)	Kupfer(II), d^9	High-Spin- d^4
$d_{x^2-y^2}$	$\uparrow$	Leer
d_{z^2}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
d_{xy}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
d_{xz}, d_{yz}	$\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow$	$\uparrow \quad \uparrow$

Somit sind dieselben drei in 8.2 gezeigten Anregungstypen möglich, ohne den Gesamtspin zu ändern. High-Spin- d^4 mit der oktaedrischen Konfiguration $t_{2g}^3 e_g^1$ weist ebenfalls eine ungleichmäßige e_g -Besetzung auf und ist stark Jahn–Teller-aktiv.

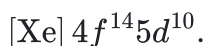
Die Ionen der ersten Übergangsmetallreihe mit dieser Konfiguration in den zulässigen Oxidationsstufen sind:



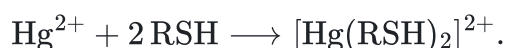
Die Bedingung eines schwachen Ligandenfeldes stellt sicher, dass diese d^4 -Ionen im High-Spin-Zustand vorliegen. Ihre Übergangswellenlängen müssen nicht mit denen von Kupfer(II) übereinstimmen.

8.4 – Quecksilberkomplex und Orbitalaufspaltung

Quecksilber(II), Hg^{2+} , $[\text{Hg}+2]$, hat die Konfiguration



Der Ligand ist ein neutrales, an der Oberfläche verankertes Thiol, RSH , dargestellt durch den Fragment-SMILES $[*]\text{S}$. Schwefel stellt ein freies Elektronenpaar zur Verfügung, ohne sein Wasserstoffatom abzugeben:



Das Produkt ist Bis(thiol)quecksilber(II) mit dem SMILES des Koordinationsfragments $[*][\text{SH}] \rightarrow [\text{Hg}+2] <- [\text{SH}][*]$.

Für die geforderte Zeichnung:

1. Platzieren Sie Quecksilber im Ursprung.
2. Platzieren Sie einen Schwefeldonor auf $+z$ und den anderen auf $-z$.
3. Zeichnen Sie von jedem Liganden eine koordinative Bindung vom Schwefel zum Quecksilber. Jedes Schwefelatom behält außerdem seine Bindungen an Wasserstoff und R .
4. Zeichnen Sie die Koordinationseinheit linear mit $\angle \text{S}-\text{Hg}-\text{S} = 180^\circ$. Wählen Sie x und y senkrecht zu dieser Achse.

Zeichnen Sie für das übliche lineare Kristallfeld:

Position	Orbital(e)	Besetzung
Höchstes	d_{z^2}	$\uparrow\downarrow$
Mittleres	d_{xz}, d_{yz}	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
Niedrigstes	$d_{xy}, d_{x^2-y^2}$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$

Das d_{z^2} -Orbital zeigt direkt auf die beiden Donoren und erfährt die stärkste Destabilisierung. Die beiden auf die dazu senkrechte Ebene beschränkten Orbitale liegen am niedrigsten. Die Zylindersymmetrie um die Bindungsachse führt zu den angegebenen Entartungen.

8.5 – Richtig oder falsch

(a) Falsch. Quecksilber(II) hat die Konfiguration d^{10} . Jedes d -Orbital ist vollständig besetzt, sodass kein unbesetzter d -Orbitalzustand vorhanden ist, in den ein d -Elektron angeregt werden kann.

(b) Richtig. Die primäre Aminogruppe an der Oberfläche, RNH_2 , hat den Fragment-SMILES $[*]\text{N}$; ihre Koordination an Kupfer lässt sich lokal als $[*]\text{N} \rightarrow [\text{Cu}+2]$ darstellen. Bei vergleichbaren Koordinationsgeometrien erzeugt die Koordination über Stickstoff ein ähnliches Ligandenfeld wie in anderen Kupfer(II)-Aminokomplexen, sodass eine ähnliche Farbe zu erwarten ist.

(c) Falsch. Amin-Stickstoffdonoren erzeugen im Allgemeinen ein stärkeres Ligandenfeld als Silanol-Sauerstoffdonoren. Bei vergleichbaren Geometrien nehmen die entsprechenden Übergangsenergien daher zu:

$$\Delta_{\text{amine}} > \Delta_{\text{silanol}}.$$

Da

$$E = \frac{hc}{\lambda},$$

gilt, ist die folgende Beziehung zwischen den Wellenlängen zu erwarten:

$$\lambda_{\text{max,amine}} < \lambda_{\text{max,silanol}}.$$

Die Aussage nennt die entgegengesetzte Ungleichung.

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

Aufgabe 9: Ins Unbekannte

Die organische Verbindung **A** ist **chiral**, enthält nur drei Elemente und hat eine Molekülmasse (MW) von 149 (auf eine ganze Zahl gerundet).

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **A** zeigt unter anderem drei Arten aromatischer Protonen, und ihr ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt acht Signale, von denen vier im Bereich von 120-140 ppm liegen.

Die Verbindung **A** kann durch Umsetzung einer Carbonylverbindung mit Methylamin und anschließende Behandlung mit NaBH_3CN hergestellt werden.

9.1 Geben Sie alle möglichen Strukturformeln der Verbindung **A** an. Die Stereochemie muss nicht angegeben werden; führen Sie **keine** Stereoisomere auf.

9.2 Eines der Stellungsisomere der Verbindung **A** (Struktur **A1**, **A2** oder **A3**) kann aus Verbindung **B** oder **C** und **D** synthetisiert werden, wie im nachstehenden Schema gezeigt. Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **B-F** und des Stellungsisomers der Verbindung **A** an.

9.3 Die Verbindung **A** ist die (*R*)-Form einer der Strukturen **A1–A3**. Sie kann aus den vicinalen Diolen **X** und **Y** hergestellt werden, wie im nachstehenden Schema gezeigt. Die beiden Diole sind Konstitutionsisomere, und jede Struktur enthält ein Kohlenstoffatom weniger als die Verbindung **A**.

Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **G-N**, **X**, **Y** und der (*R*)-Form der Verbindung **A** an. Sie müssen die Stereochemie aller Verbindungen angeben.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Die Bezeichnungen **A1–A3** werden im Folgenden für diese Lösung vergeben. Ph bezeichnet die Phenylgruppe, deren SMILES mit markierter Bindungsstelle `[*]c1ccccc1` lautet.

- 9.1.** Die drei gesuchten Konstitutionsisomere sind:

Bezeichnung	Name	Halbstrukturformel	SMILES
A1	N-Methyl-1-phenylpropan-1-amin	$\text{PhCH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	<code>CCC(NC)c1ccccc1</code>

Bezeichnung	Name	Halbstrukturformel	SMILES
A2	N-Methyl-1-phenylpropan-2-amin	$\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3$	<chem>CC(NC)Cc1ccccc1</chem>
A3	N-Methyl-2-phenylpropan-1-amin	$\text{PhCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHCH}_3$	<chem>CC(CNC)c1ccccc1</chem>

- **9.2. B–F und das ausgewählte Stellungsisomer lassen sich nicht eindeutig identifizieren:** Das Reaktionsschema mit den Zusammenhängen zwischen ihnen und den Reagenzien ist in der Aufgabenstellung nicht abgedruckt.
- **9.3. X und Y enthalten jeweils neun Kohlenstoffatome.** Ihre Strukturen und ihre Stereochemie, die Zuordnungen **G–N** sowie die Identität der ausgewählten Verbindung **A** lassen sich ohne das fehlende Schema nicht bestimmen. Die drei möglichen (*R*)-konfigurierten Endstrukturen sind:

Kandidat	Name	Stereochemische SMILES
(<i>R</i>)-A1	(1 <i>R</i>)-N-Methyl-1-phenylpropan-1-amin	<chem>CC[C@H](NC)c1ccccc1</chem>
(<i>R</i>)-A2	(2 <i>R</i>)-N-Methyl-1-phenylpropan-2-amin	<chem>C[C@H](NC)Cc1ccccc1</chem>
(<i>R</i>)-A3	(2 <i>R</i>)-N-Methyl-2-phenylpropan-1-amin	<chem>C[C@H](CNC)c1ccccc1</chem>

Lösung

9.1

Methylamin, CN , und Natriumcyanoborhydrid, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}_3^-] \text{C}\equiv\text{N}$, bewirken eine **reduktive Aminierung**. Die Carbonylgruppe wird in ein Kohlenstoffatom umgewandelt, das eine N-Methylaminogruppe, $-\text{NHCH}_3$, trägt.

Die ausgeglichene Nettoreaktion, wobei 2 $[\text{H}]$ für die bei der Reduktion zugeführten Reduktionsäquivalente steht, lautet



Das Nebenprodukt ist Wasser, o. Bei einem Aldehyd ist einer der Reste R^1 oder R^2 ein Wasserstoffatom.

Mechanistisch greift Methylamin das Carbonylkohlenstoffatom an. Protonenübertragungen und die Abspaltung von Wasser erzeugen eine Imin-/Iminium-Zwischenstufe; die Addition eines Hydridions an deren Kohlenstoffatom liefert das Amin.

Da das Produkt Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff enthält, sind dies seine drei Elemente.

Die übliche Interpretation des NMR-Musters ist ein **monosubstituierter Benzolring**:

- Die aromatischen Protonen befinden sich in drei Umgebungen: ortho, meta und para, die normalerweise 2 : 2 : 1 Protonen entsprechen.
- Die aromatischen Kohlenstoffatome befinden sich in vier Umgebungen: ipso, ortho, meta und para.

Somit entfallen auf sechs aromatische Kohlenstoffatome vier Kohlenstoffsignale. Die übrigen vier Signale entsprechen vier unterschiedlichen nichtaromatischen Kohlenstoffatomen, was insgesamt zehn Kohlenstoffatome ergibt. Bei einem Stickstoffatom erfordert die Molekülmasse fünfzehn

Wasserstoffatome:

$$10(12) + 15(1) + 14 = 149.$$

Die Summenformel lautet daher

$$\boxed{\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}}, \quad M \approx 149 \text{ g mol}^{-1}.$$

Ihr Ungesättigtheitsgrad beträgt

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 + 1 - 15}{2} = 4.$$

Der Benzolring erklärt alle vier Doppelbindungsäquivalente. Der übrige Teil muss daher gesättigt und acyclisch sein.

Eines der vier nichtaromatischen Kohlenstoffatome gehört zur N-Methylgruppe. Die Anordnung der übrigen drei Kohlenstoffatome zwischen der Phenylgruppe und der N-Methylaminogruppe ergibt die drei in den Antworten aufgeführten chiralen Strukturen:

- **A1:** Das stereogene Kohlenstoffatom trägt NHCH_3 , Phenyl, Ethyl und Wasserstoff.
- **A2:** Das stereogene Kohlenstoffatom trägt NHCH_3 , Benzyl, Methyl und Wasserstoff.
- **A3:** Das stereogene Kohlenstoffatom trägt CH_2NHCH_3 , Phenyl, Methyl und Wasserstoff.

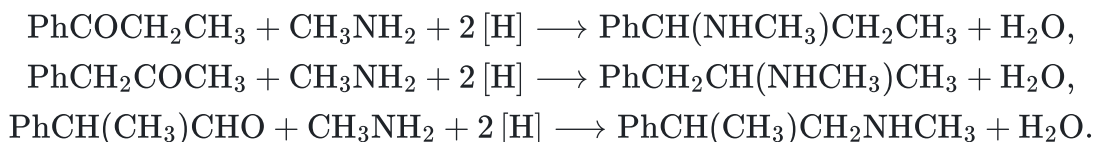
Jede Struktur besitzt vier unterschiedliche nichtaromatische Kohlenstoffumgebungen, was mit insgesamt acht Kohlenstoffsignalen übereinstimmt.

Die anderen gesättigten Anordnungen erfüllen die Chiralitätsbedingung nicht. N-Methyl-3-phenylpropan-1-amin, CNCCCC1CCCCC1, besitzt kein Kohlenstoffstereozentrum. N-Methyl-2-phenylpropan-2-amin, CNC(C)(C)C1CCCCC1, trägt zwei identische Methylgruppen an seinem substituierten Kohlenstoffatom; ihm fehlt außerdem das an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom, das bei einer gewöhnlichen reduktiven Aminierung eingeführt wird. Aufgrund der Stickstoffinversion liegt bei diesen gewöhnlichen acyclischen Aminen am Stickstoff kein konfigurationsstabiles Stereozentrum vor.

Die entsprechenden Carbonylvorstufen bestätigen den angegebenen Herstellungsweg:

Produkt	Carbonylvorstufe	SMILES der Vorstufe
A1	1-Phenylpropan-1-on oder Propiophenon	<chem>CCC(=O)c1ccccc1</chem>
A2	1-Phenylpropan-2-on oder Phenylaceton	<chem>CC(=O)Cc1ccccc1</chem>
A3	2-Phenylpropanal	<chem>CC(C=O)c1ccccc1</chem>

Ihre ausgeglichenen Nettoreaktionen lauten



Bei **A3** ist das stereogene Kohlenstoffatom bereits in der Aldehydvorstufe vorhanden.

9.2

Der bereitgestellte Text enthält keine Strukturen, Reagenzien, Reaktionsbedingungen oder Verknüpfungen zwischen den Bezeichnungen **B–F**. Diese Einzelheiten stehen im fehlenden Schema.

Die oben genannten Carbonylvorstufen zeigen mögliche Herstellungswege für alle drei Kandidaten auf, lassen sich jedoch ohne das Schema nicht **B–F** zuordnen. Auch der übrige Text legt kein bestimmtes Stellungsisomer fest. Konkrete Zuordnungen würden daher das Erfinden von Informationen erfordern.

9.3

Aus Teil 9.1 folgt, dass **A** zehn Kohlenstoffatome enthält. Daher gilt

$$n_C(X) = n_C(Y) = 10 - 1 = \boxed{9}.$$

Ein vicinales Diol besitzt Hydroxygruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen. Diese Bedingung, die Konstitutionsisomerie und die Anzahl der Kohlenstoffatome legen die Kohlenstoffgerüste oder absoluten Konfigurationen von **X** und **Y** nicht fest. Die ausgelassenen Reaktionen werden auch benötigt, um zu bestimmen, an welchen Stellen die Stereochemie in **G–N** erhalten bleibt, invertiert oder neu festgelegt wird.

Die Forderung nach der (*R*)-Konfiguration lässt sich dennoch für jede mögliche Endstruktur präzise angeben. Ihre Cahn–Ingold–Prelog-Prioritäten lauten:

Kandidat	Priorität 1	Priorität 2	Priorität 3	Priorität 4
A1	–NHCH ₃	Phenyl	–CH ₂ CH ₃	–H
A2	–NHCH ₃	–CH ₂ Ph	–CH ₃	–H
A3	–CH ₂ NHCH ₃	Phenyl	–CH ₃	–H

Bei **A1** hat Phenyl eine höhere Priorität als Ethyl, weil beim nächsten Vergleich unter Anwendung der Duplikatatom-Konvention für Mehrfachbindungen (C, C, C) mit (C, H, H) verglichen wird. Bei **A2** hat Benzyl entsprechend eine höhere Priorität als Methyl. Bei **A3** weist das Kohlenstoffatom der Aminomethylgruppe die Vergleichsliste (N, H, H) auf und hat daher eine höhere Priorität als das Phenylkohlenstoffatom.

Um eine der geforderten (*R*)-Strukturen zu zeichnen, richten Sie das Wasserstoffatom vom Betrachter weg aus und ordnen Sie die Prioritäten 1 → 2 → 3 im Uhrzeigersinn an. Die stereochemischen SMILES in den Antworten codieren diese Konfigurationen. Das fehlende Schema ist erforderlich, um zu entscheiden, welche davon **A** ist.

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

Aufgabe 10: Totalsynthese von Alkaloiden

Alkaloide sind eine Klasse stickstoffhaltiger Naturstoffe. Ihre strukturelle Komplexität und ihre ausgeprägten biologischen Aktivitäten haben Aufmerksamkeit erregt. Zwei repräsentative Beispiele für Alkaloide – Sauristolactam und Pancratistatin – stehen im Mittelpunkt der folgenden Fragen.

Teil A

Sauristolactam weist eine ausgezeichnete Zytotoxizität gegenüber verschiedenen Krebszelllinien auf. Es lässt sich mithilfe der auf dieser Seite dargestellten Synthesesequenz herstellen. (Die ¹H-NMR-Spektren wurden in CDCl₃ bei 300 MHz aufgenommen.)

10.1 Zeichnen Sie die Strukturen von **A-G** in der Synthesesequenz.

Teil B

Pancratistatin, das aus einer auf Hawaii heimischen Pflanze, der Spinnenlilie, isoliert wurde, zeigt neben seiner ausgezeichneten antiviralen Aktivität sowohl in vitro als auch in vivo eine starke Hemmwirkung auf das Wachstum von Krebszellen.



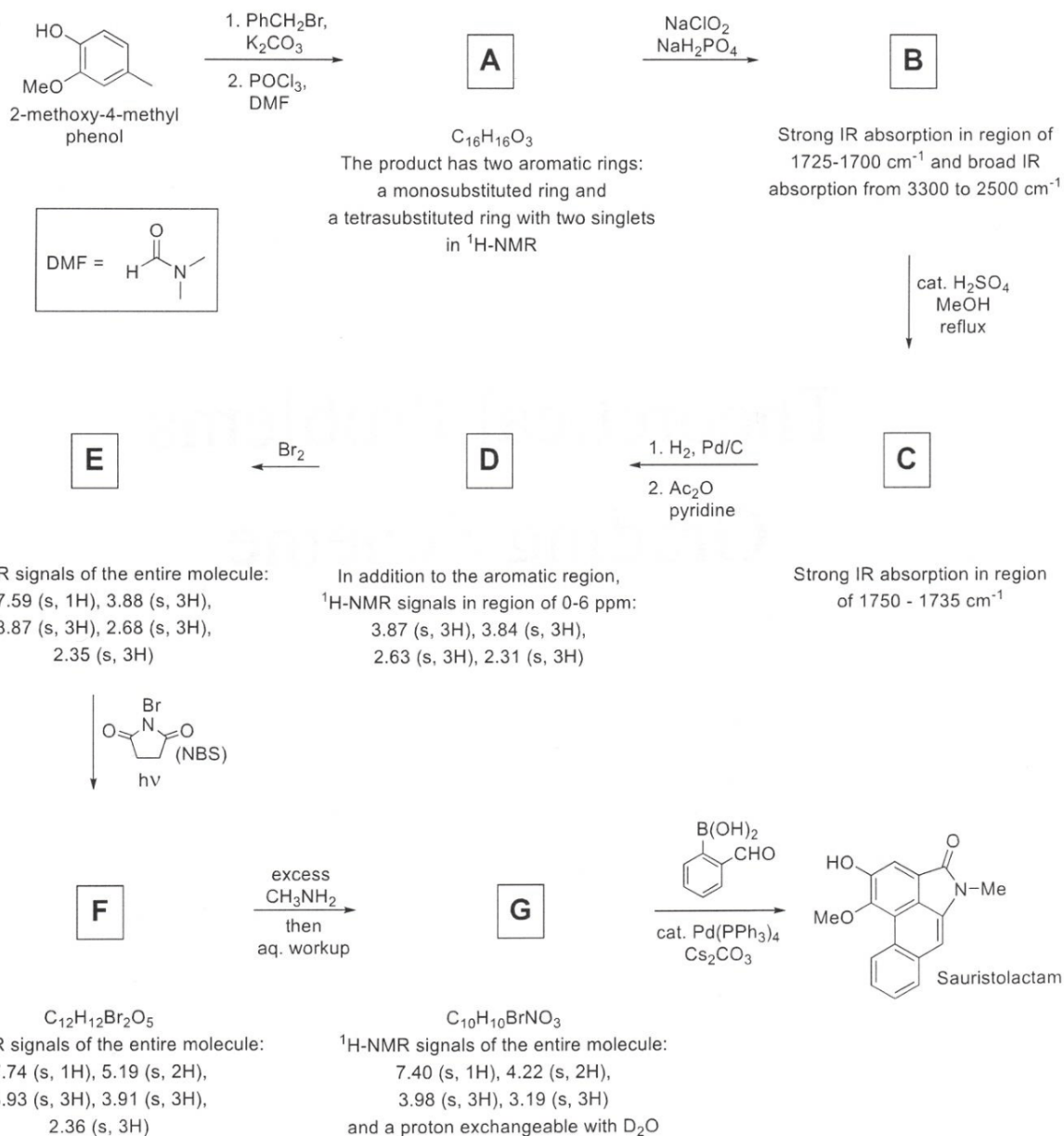
Pancratistatin

Pancratistatin konnte über die Zwischenprodukte **X1** und **X2** erfolgreich synthetisiert werden. Die Synthese dieser Zwischenprodukte ist im beigefügten Schema dargestellt.

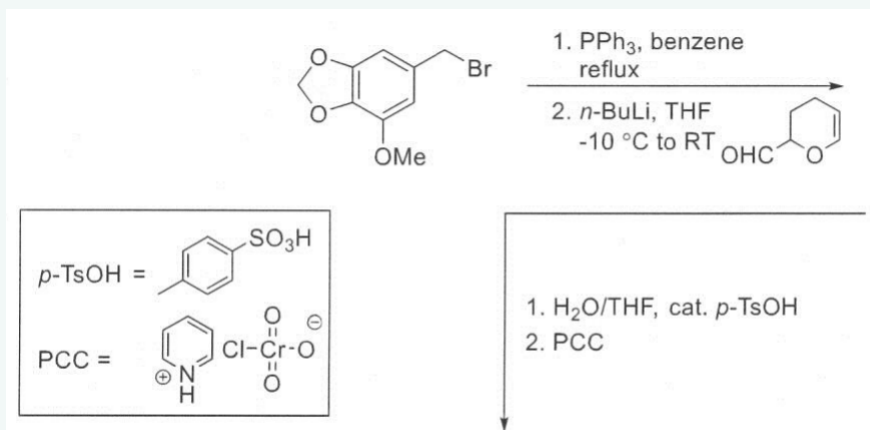
10.2 Zeichnen Sie die Strukturen von **A** und **B**.

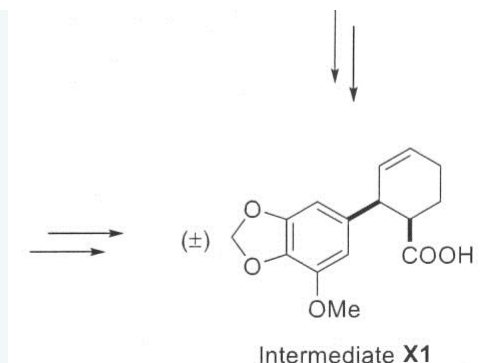
10.3 Das Zwischenprodukt **X1** (ein einzelnes Enantiomer mit der dargestellten Stereochemie) ist mit Deuterium in der unten angegebenen Konfiguration markiert. Schlagen Sie die dreidimensionale Sesselstruktur der Verbindung **E** und die Struktur der Verbindung **F** unter Angabe der Stereochemie vor. Ist **Y** ein Proton (^1H) oder ein Deuterium (^2H)?

Synthesesequenz:



Schema der Synthese von Pancratistatin und Strukturen der Verbindungen A und B:





Zwischenprodukt X1

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 10.1. Die Strukturen sind:

Verbindung	Name	SMILES
A	5-(Benzyloxy)-4-methoxy-2-methylbenzaldehyd	<chem>COc1cc(C)c(C=O)cc1OCc1ccccc1</chem>
B	5-(Benzyloxy)-4-methoxy-2-methylbenzoesäure	<chem>COc1cc(C)c(C(=O)O)cc1OCc1ccccc1</chem>
C	Methyl-5-(benzyloxy)-4-methoxy-2-methylbenzoat	<chem>COc1cc(C)c(C(=O)OC)cc1OCc1ccccc1</chem>
D	Methyl-5-acetoxy-4-methoxy-2-methylbenzoat	<chem>COc1cc(C)c(C(=O)OC)cc1OC(C)=O</chem>
E	Methyl-5-acetoxy-3-brom-4-methoxy-2-methylbenzoat	<chem>COc1c(Br)c(C)c(C(=O)OC)cc1OC(C)=O</chem>
F	Methyl-5-acetoxy-3-brom-2-(bromomethyl)-4-methoxybenzoat	<chem>COc1c(Br)c(CBr)c(C(=O)OC)cc1OC(C)=O</chem>
G	4-Brom-6-hydroxy-5-methoxy-2-methylisoindolin-1-on	<chem>CN1Cc2c(Br)c(OC)c(O)cc2C1=O</chem>

- 10.2. Die beiden sichtbaren Reaktionsschritte ergeben die folgenden Produkte. **Ihre Zuordnung zu A beziehungsweise B ist erschlossen: Die beschrifteten Produktfelder liegen außerhalb des bereitgestellten Bildausschnitts.**

Erschlossene Bezeichnung	Name	SMILES
A, Produkt der Wittig-Reaktion	2-[2-(7-Methoxy-1,3-benzodioxol-5-yl)ethenyl]-3,4-dihydro-2H-pyran	<chem>COc1cc(C=CC2CCC=C2O)cc2OCc12</chem>
B, Produkt nach Behandlung mit	6-[2-(7-Methoxy-1,3-benzodioxol-5-yl)ethenyl]oxan-2-on, ein sechsgliedriges Lacton	<chem>COc1cc(C=CC2CCCC(=O)O2)cc2OCc12</chem>

Erschlossene Bezeichnung	Name	SMILES
wässriger Säure und PCC		

Diese SMILES geben die Konnektivität an. Aus dem beschnittenen Schema lässt sich für diese Produkte weder eine *E/Z*-Zuordnung noch eine absolute Konfiguration ableiten.

- **10.3. E, F und die Identität von Y lassen sich anhand der Aufgabe in der abgedruckten Form nicht eindeutig bestimmen.** Die deuteriummarkierte Struktur und die Reaktionssequenz, die diese Verbindungen definiert, fehlen. Das sichtbare **X1** weist **cis**-ständige Aryl- und Carboxylsubstituenten auf und ist ausdrücklich als Racemat dargestellt.

Lösung

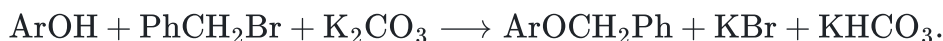
10.1. Identifizierung von A–G

Für **A–F** wird der aromatische Ring so nummeriert, dass das Kohlenstoffatom mit der Aldehydgruppe oder der von einer Carboxylgruppe abgeleiteten Gruppe C1 ist. Die ursprüngliche Methylgruppe am Ring befindet sich dann an C2, die Methoxygruppe an C4 und der geschützte phenolische Sauerstoff an C5.

Bildung von A: Schützung und regioselektive Formylierung

Das Ausgangsmaterial ist 2-Methoxy-4-methylphenol, COc1cc(C)ccc1O.

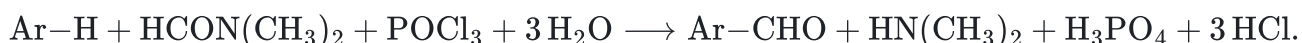
Benzylbromid und Kaliumcarbonat schützen seine phenolische Hydroxygruppe als Benzylether, wobei 1-(Benzyloxy)-2-methoxy-4-methylbenzol, COc1cc(C)ccc1OCC1CCCCC1, entsteht. Eine ausgeglichene Darstellung lautet



Die Behandlung mit POCl3/DMF ist eine Vilsmeier–Haack-Formylierung. Die Formylierung erfolgt **para zur Methoxygruppe und ortho zur Methylgruppe**.

Die NMR-Beschreibung legt diese Position fest. Bei der Nummerierung des Ausgangsphenols verbleiben nach Einführung der Formylgruppe an C5 Wasserstoffatome an C3 und C6. Diese stehen para zueinander und erscheinen als zwei aromatische Singulets. Die Benzylschutzgruppe liefert den monosubstituierten Phenylring.

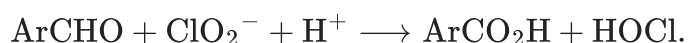
Eine formale ausgeglichene Gleichung einschließlich der wässrigen Aufarbeitung lautet



Somit ist **A 5-(Benzyloxy)-4-methoxy-2-methylbenzaldehyd** mit der geforderten Summenformel $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$.

A → B: Aldehydoxidation

Gepuffertes Natriumchlorit oxidiert den Aldehyd zu einer Carbonsäure:

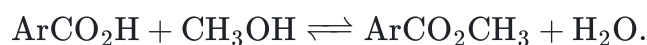


Die starke Carbonylabsorption bei $1725\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ weist zusammen mit der breiten Absorption bei $3300\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ auf eine Carbonsäure hin.

Daher ist **B 5-(Benzyloxy)-4-methoxy-2-methylbenzoesäure**.

B → C: Veresterung

Methanol und eine katalytische Menge Schwefelsäure ergeben durch Fischer-Veresterung den Methylester:



Die angegebene Carbonylabsorption bei $1750\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$ stützt die Zuordnung als Ester.

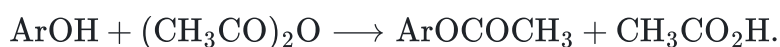
Somit ist **C Methyl-5-(benzyloxy)-4-methoxy-2-methylbenzoat**.

C → D: Hydrogenolyse und Acetylierung

Wasserstoff entfernt in Gegenwart von Palladium die Benzylschutzgruppe:



Das entstehende Phenol wird acetyliert:



Folglich ist **D Methyl-5-acetoxy-4-methoxy-2-methylbenzoat**.

Seine vier Drei-Protonen-Singulets stehen im Einklang mit:

Signale, δ/ppm	Zuordnung
3.87 und 3.84	Aromatische Methoxygruppe und Methylester
2.63	Methylgruppe am Ring
2.31	Methylgruppe des Acetats

Die beiden Methoxyresonanzen müssen zur Identifizierung der Struktur nicht einzeln unterschieden werden.

D → E: Aromatische Bromierung

Die Bromierung ersetzt das Wasserstoffatom an C3:



C3 wird durch die benachbarte Methoxygruppe aktiviert. Das verbleibende aromatische Wasserstoffatom ist H6, das neben der Estergruppe liegt, im Einklang mit seinem relativ weit tieffeldverschobenen Singulett bei $\delta 7.59\text{ ppm}$.

Somit ist **E Methyl-5-acetoxy-3-brom-4-methoxy-2-methylbenzoat**.

Sein Spektrum erfasst ein aromatisches Wasserstoffatom und vier Methylgruppen, entsprechend $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrO}_5$.

E → F: Benzylische Bromierung

N-Bromsuccinimid bromiert unter Bestrahlung die benzyliche Methylgruppe:



Hier ist NBS N-Bromsuccinimid, $\text{O}=\text{C}1\text{CCC}(=\text{O})\text{N1Br}$; Succinimid ist $\text{O}=\text{C}1\text{CCC}(=\text{O})\text{N1}$.

Das Bromatom am Aromaten bleibt an seiner Position. Die Umwandlung von CH_3 in CH_2Br erklärt:

- das Verschwinden des benzylichen Drei-Protonen-Signals;

- das Auftreten eines Zwei-Protonen-Singulets bei $\delta 5.19$ ppm;
- die Summenformel $C_{12}H_{12}Br_2O_5$.

Daher ist **F Methyl-5-acetoxy-3-brom-2-(brommethyl)-4-methoxybenzoat**.

F → G: Substitution, Lactambildung und Entschützung

Methylamin verdrängt zunächst das benzyliche Bromid, wodurch ein über die Seitenkette gebundenes sekundäres Amin entsteht. Dieses Amin greift den benachbarten Methylester intramolekular an, wobei Methanol abgespalten und ein fünfgliedriges Lactam gebildet wird.

Überschüssiges Methylamin entfernt außerdem das phenolische Acetat durch Aminolyse; die wässrige Aufarbeitung liefert das Phenol.

Eine ausgeglichene Nettogleichung für diesen Reaktionsweg lautet



Die organischen Nebenprodukte sind Methanol, CO, und N-Methylacetamid, $CNC(C)=O$; das Salz ist Methylammoniumbromid, $C[NH_3^+] \cdot [Br^-]$.

Das Produkt ist **4-Brom-6-hydroxy-5-methoxy-2-methylisoindolin-1-on, G**.

Zum Zeichnen der Struktur wird ein fünfgliedriges Lactam an den Benzolring anelliert. Seine nichtaromatische Sequenz lautet



Das aromatische Kohlenstoffatom neben dem mit der Methylengruppe verbundenen Ringverknüpfungatom trägt Brom; die nächsten beiden aromatischen Kohlenstoffatome tragen eine Methoxy- beziehungsweise eine Hydroxygruppe.

Jedes angegebene NMR-Merkmal wird erklärt:

Beobachtung	Zuordnung in G
$\delta 7.40$, Singulett, 1 H	Einziges aromatisches Wasserstoffatom
$\delta 4.22$, Singulett, 2 H	Methylengruppe des Lactamrings
$\delta 3.98$, Singulett, 3 H	Methoxygruppe
$\delta 3.19$, Singulett, 3 H	N-Methylgruppe
Ein austauschbares Proton	Phenolische OH-Gruppe

Insgesamt sind es zehn Wasserstoffatome, im Einklang mit $C_{10}H_{10}BrNO_3$.

Die abschließende Reaktion ermöglicht eine weitere Überprüfung der Konnektivität: Die Suzuki-Kupplung ersetzt das Bromatom am Aromaten durch die ortho-Formylphenylgruppe. Eine anschließende intramolekulare Kondensation unter Beteiligung der Methylengruppe des Lactams schließt den zusätzlichen Ring und liefert **Sauristolactam**,
COc1c(O)cc2c3c(cc4ccccc4c13)N(C)C2=O.

10.2. Produkte der sichtbaren Reaktionen in Teil B

Das aromatische Ausgangsmaterial ist **6-(Brommethyl)-4-methoxy-1,3-benzodioxol**,
COc1cc(CBr)cc2OCOc12.

In der folgenden Erörterung bezeichnet **Ar 7-Methoxy-1,3-benzodioxol-5-yl**, dargestellt als Fragment mit Bindungsstelle durch *c1cc(OC)c2OCoc2c1.

Erster sichtbarer Reaktionsschritt: Wittig-Olefinierung

Triphenylphosphin wandelt das Benzylbromid in ein Phosphoniumsalz um. Deprotonierung mit *n*-Butyllithium ergibt das entsprechende benzyllische Wittig-Ylid.

Seine Darstellung als ladungsgetrennte mesomere Grenzstruktur lautet COc1cc([CH-])[P+](c2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)cc2OCoc12.

Der Aldehyd-Reaktionspartner ist **3,4-Dihydro-2H-pyran-2-carbaldehyd**, O=CC1CCC=CO1.

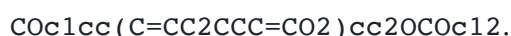
Die ausgeglichene Olefinierungsreaktion lautet



wobei *R* die 3,4-Dihydro-2H-pyran-2-yl-Gruppe ist. Das Nebenprodukt ist Triphenylphosphinoxid, O=P(c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1.

Das Aldehyd-Kohlenstoffatom wird zu einem Kohlenstoffatom der neuen Alkendoppelbindung; das ursprüngliche benzyllische Kohlenstoffatom wird zum anderen. Die vorhandene Enolether-Doppelbindung bleibt unverändert.

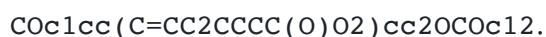
Die entstehende Struktur, die vorläufig **A** zugeordnet wird, lautet daher



Zweiter sichtbarer Reaktionsschritt: Hydratisierung mit anschließender Lactonbildung

Wässrige Säure hydratisiert den cyclischen Enolether, wobei ein cyclisches Halbacetal, auch Lactol genannt, entsteht:

6-[2-(7-Methoxy-1,3-benzodioxol-5-yl)ethenyl]oxan-2-ol,



Die Änderung der Summenformel lautet

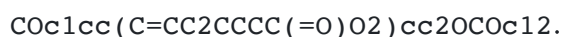


PCC oxidiert das Halbacetal-Kohlenstoffatom zu einer Ester-Carbonylgruppe, wodurch das sechsgliedrige Lacton entsteht. Die Oxidations-Teilgleichung lautet

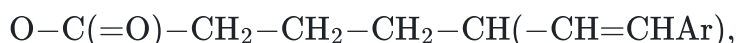


Somit ist das Produkt, das vorläufig **B** zugeordnet wird,

6-[2-(7-Methoxy-1,3-benzodioxol-5-yl)ethenyl]oxan-2-on,



Für die Zeichnung wird ein sechsgliedriger Ring mit der Sequenz



verwendet, der zum Ringsauerstoff zurückgeschlossen wird. Die Aryl-Alken-Einheit bleibt intakt.

10.3. Was sich aus dem sichtbaren X1 ableiten lässt

Die in der Aufgabenstellung gezeigte Struktur von X1 ist **(±)-cis-2-(7-Methoxy-1,3-benzodioxol-5-yl)cyclohex-3-en-1-carbonsäure**.

Ihre beiden Enantiomere lassen sich folgendermaßen darstellen:

- O=C(O)[C@H]1[C@@H](C2CC(OC)C3OCOC3C2)C=CCC1
- O=C(O)[C@@H]1[C@H](C2CC(OC)C3OCOC3C2)C=CCC1

Sowohl die Bindung zur Arylgruppe als auch die zur Carboxylgruppe ist als ausgefüllter Keil gezeichnet, wodurch ihre **cis**-Beziehung festgelegt ist. Die Kennzeichnung ($\pm$) bezeichnet das Racemat.

Frage 10.3 bezieht sich jedoch auf eine separate Zeichnung, die Folgendes enthält:

1. ein bestimmtes einzelnes Enantiomer von **X1**;
2. ein Deuteriumatom an einer bestimmten Position und mit einer bestimmten Konfiguration;
3. die Umwandlungen, die **E**, **F** und **Y** definieren.

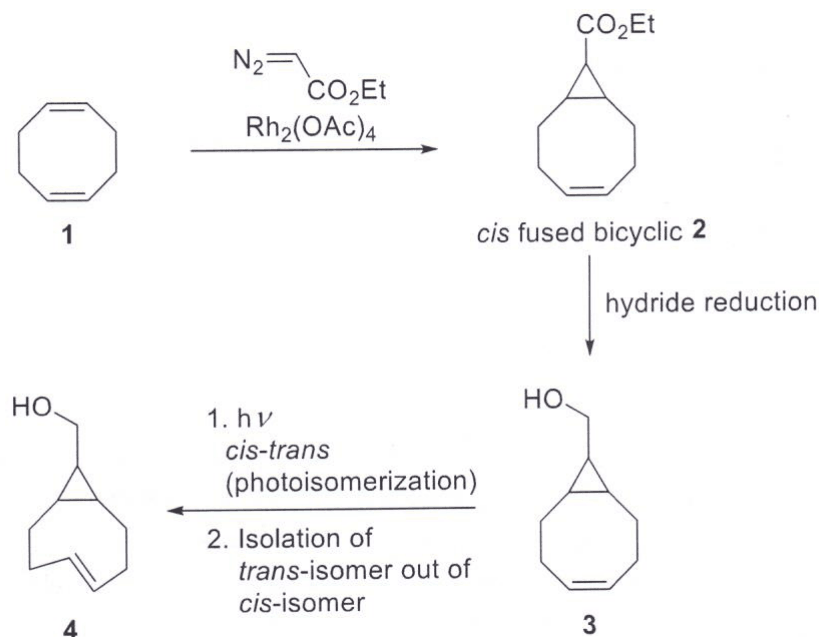
Keines dieser Details ist in den bereitgestellten Ausschnitten zu sehen. Folglich lässt sich aus den verfügbaren Informationen weder eine eindeutige Sesselkonformation für **E** noch eine stereochemische Struktur für **F** oder eine Zuordnung von **Y** als ^1H oder ^2H ableiten.

Die Ergebnisse wurden mit den von den Veranstaltern veröffentlichten offiziellen Ergebnissen abgeglichen. Wo diese Lösung von der offiziellen Lösung abweicht, enthält die offizielle Lösung einen Fehler oder Druckfehler.

Aufgabe 11: Verdrillung & Chiralität

trans-Cycloocten besitzt eine Chiralitätsebene und eine hohe Racemisierungsbarriere. Die Doppelbindung von *trans*-Cycloocten ist verdrillt; infolgedessen zeigt das Molekül bei Cycloadditionsreaktionen eine ungewöhnliche Reaktivität.

Im Jahr 2011 entwickelten Fox und Mitarbeiter eine photochemische Synthese verschiedener *trans*-Cycloocten-Derivate. Der Prozess ist nicht stereokontrolliert, und das Syntheschema ist nachstehend dargestellt.



11.1 Zeichnen Sie alle möglichen Stereoisomere der Verbindung **3**, die durch Reduktion der Verbindung **2** erhalten werden könnten. Die Zuordnung der *R*, *S*-Konfiguration ist nicht erforderlich.

11.2 i) Wenn eines der Stereoisomere der Verbindung **3** in die Verbindung **4** umgewandelt wird, wie viele stereoisomere Formen der Verbindung **4** werden erhalten?

ii) Die Anzahl der möglichen stereoisomeren Formen der Verbindung **4** =

iii) Falls mehr als ein Stereoisomer vorliegt, lassen sich die erhaltenen Stereoisomere der Verbindung **4** durch achirale Chromatographie trennen? Kreuzen Sie den entsprechenden Kreis an.

☐ Ja ☐ Nein

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 11.1:** Zwei *cis*-anellierte Stereoisomere von [(4*Z*)-Bicyclo[6.1.0]non-4-en-9-yl]methanol:
- Syn**, mit CH₂OH auf derselben Seite wie die beiden Brückenkopf-Wasserstoffatome:
OC[C@@H]1[C@H]2CC/C=C\CC[C@@H]12.
- Anti**, mit CH₂OH auf der gegenüberliegenden Seite:
OC[C@H]1[C@H]2CC/C=C\CC[C@@H]12.
- 11.2(i):** Zwei, die ein Enantiomerenpaar bilden.
- 11.2(ii):** unter der in (i) genannten Bedingung, dass von einem einzigen Stereoisomer ausgegangen wird. Zählt man die Produkte aus **beiden** Stereoisomeren von **3**, ergeben sich insgesamt **vier** Formen.

- **11.2(iii): Nein.** Kreuzen Sie den Kreis **Nein** an.

Lösung

11.1

Nummerieren Sie das bicyclische Gerüst so, dass die Brückenkopfatome des Cyclopropans C1 und C8 sind und sein substituententragendes Kohlenstoffatom C9 ist. Die cis-Anellierung erfordert, dass die beiden Brückenkopf-Wasserstoffatome auf **derselben Seite** des Cyclopropans liegen.

Verbindung **2** ist Ethyl-(4Z)-bicyclo[6.1.0]non-4-en-9-carboxylat. Ihr cis-anelliertes syn-Stereoisomer ist beispielsweise CCOC(=O)[C@H]1[C@H]2CC/C=C\CC[C@@H]12. Die Hydridreduktion wandelt den Estersubstituenten in CH2OH um, wobei die relativen Konfigurationen des Cyclopropans erhalten bleiben. Das neu gebildete Methylen-Kohlenstoffatom trägt zwei Wasserstoffatome, sodass bei dieser Reduktion kein neues stereogenes Zentrum entsteht.

Für den Hydroxymethylsubstituenten gibt es relativ zu den Brückenkopf-Wasserstoffatomen zwei Möglichkeiten:

Stereoisomer von 3	Genaue Zeichenanweisungen
3-syn	Zeichnen Sie beide Bindungen zu den Brückenkopf-H-Atomen als ausgefüllte Keile. Zeichnen Sie die C9-CH ₂ OH-Bindung als ausgefüllten Keil und die C9-H-Bindung als gestrichelten Keil.
3-anti	Behalten Sie beide Bindungen zu den Brückenkopf-H-Atomen als ausgefüllte Keile bei. Zeichnen Sie die C9-CH ₂ OH-Bindung als gestrichelten Keil und die C9-H-Bindung als ausgefüllten Keil.

Behalten Sie in beiden Zeichnungen die **cis-** bzw. *Z*-Doppelbindung bei.

Die beiden Konfigurationen sind **diastereomer**, doch jede ist achiral: Aufgrund der Symmetrie, die die beiden Ringhälften miteinander verknüpft, ist das jeweilige Spiegelbild mit dem Molekül selbst identisch. Die Umkehrung aller ausgefüllten und gestrichelten Keile erzeugt daher keine zusätzlichen Stereoisomere. Gewöhnliche, ineinander übergehende Ringkonformationen werden nicht separat gezählt.

Somit gilt:

$$N(\mathbf{3}) = 2.$$

11.2(i)

Die Photoisomerisierung ändert die Doppelbindung von *Z* zu *E*, während die relative Konfiguration des Cyclopropans erhalten bleibt. Die trans-Doppelbindung zwingt den achtegliedrigen Ring in eine verdrehte Anordnung mit **planarer Chiralität**.

Für jedes einzelne Stereoisomer von **3** sind zwei entgegengesetzte, spiegelbildliche Verdrehungen möglich. Da das Ausgangsstereoisomer achiral ist, bilden diese Produkte ein **Enantiomerenpaar**, das unter achiralen Bedingungen als Racemat entsteht.

Verbindung **4** ist das entsprechende cis-anellierte **[(4E)-Bicyclo[6.1.0]non-4-en-9-yl]methanol**:

Ausgangsstereoisomer	Produktfamilie und SMILES	Planare Konfigurationen
3-syn	Syn-4, <chem>OC[C@@H]1[C@H]2CC/C=C/CC[C@@H]12</chem>	Zwei entgegengesetzte planare Konfigurationen, R_p und S_p
3-anti	Anti-4, <chem>OC[C@H]1[C@H]2CC/C=C/CC[C@@H]12</chem>	Zwei entgegengesetzte planare Konfigurationen, R_p und S_p

Diese SMILES legen die Stereochemie des Cyclopropans und die E -Doppelbindung fest. **Die übliche isomere SMILES-Notation unterscheidet die beiden planaren Enantiomere nicht:** Für jede Zeile sind zusätzlich zwei Zeichnungen mit entgegengesetzten Ringverdrillungen erforderlich.

Folglich erhält man aus **einem** Stereoisomer von **3**:

$$N(4 \text{ erhalten}) = 2.$$

11.2(ii)

Wird das Kästchen als Antwortfeld für das in (i) beschriebene Experiment verstanden, tragen Sie ein:

$$\boxed{2}.$$

Werden stattdessen alle aus **beiden** Stereoisomeren von **3** erhältlichen Formen gezählt, gibt es zwei Enantiomerenpaare:

$$N(4 \text{ insgesamt}) = 2 \text{ Vorstufenkonfigurationen} \times 2 \text{ planare Konfigurationen} = \boxed{4}.$$

11.2(iii)

Die beiden Produkte, die aus einem einzigen Stereoisomer von **3** erhalten werden, sind Enantiomere. Sie zeigen identische Wechselwirkungen mit einer achiralen stationären Phase und einer achiralen mobilen Phase, sodass sie durch achirale Chromatographie nicht getrennt werden können.

Kreuzen Sie daher **Nein** an.

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