

IChO 2018

Theorieaufgaben und Lösungen · Bratislava und Prag, Slowakei und Tschechien · 8

Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2018/

Aufgabe 1: DNA

Palindromische Sequenzen sind eine interessante Klasse von DNA. Bei einer palindromischen doppelsträngigen DNA-Spezies (dsDNA) stimmt die in $5' \rightarrow 3'$ -Richtung gelesene Sequenz eines Strangs mit der in $5' \rightarrow 3'$ -Richtung gelesenen Sequenz des komplementären Strangs überein. Eine palindromische dsDNA besteht somit aus zwei identischen Strängen, die zueinander komplementär sind. Ein Beispiel ist das sogenannte Drew–Dickerson–Dodekanukleotid (1):



1.1 Wie viele verschiedene palindromische doppelsträngige DNA-Dodekanukleotide (d. h. dsDNA-Spezies mit zwölf Basenpaaren) gibt es?

1.2 Wie viele verschiedene palindromische doppelsträngige DNA-Undekanukleotide (d. h. dsDNA-Spezies mit elf Basenpaaren) gibt es?

Die Schmelztemperatur einer dsDNA, T_m , ist als die Temperatur definiert, bei der 50% der ursprünglichen Menge an DNA-Doppelsträngen in Einzelstränge dissoziiert sind.

1.3 Betrachten Sie das Drew–Dickerson–Dodekanukleotid (1). Nehmen Sie an, dass ein G–C-Nukleobasenpaar mehr zur Stabilität des DNA-Duplex beiträgt als ein A–T-Paar.

Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, dass sein T_m steigt, wenn ein einzelnes zufällig ausgewähltes Basenpaar durch ein G–C-Paar ersetzt wird?

Untersuchen wir nun die Thermodynamik der Bildung doppelhelikaler DNA aus Einzelsträngen sowie ihre Abhängigkeit von der Länge der DNA und von der Temperatur. Die Gleichgewichtskonstante der Assoziation von Einzelsträngen zu dsDNA unterscheidet sich für palindromische und nichtpalindromische dsDNA.

Eine dsDNA-Lösung mit der Anfangskonzentration $c_{\text{init}} = 1.00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ wurde auf T_m erhitzt, und das Gleichgewicht stellte sich ein.

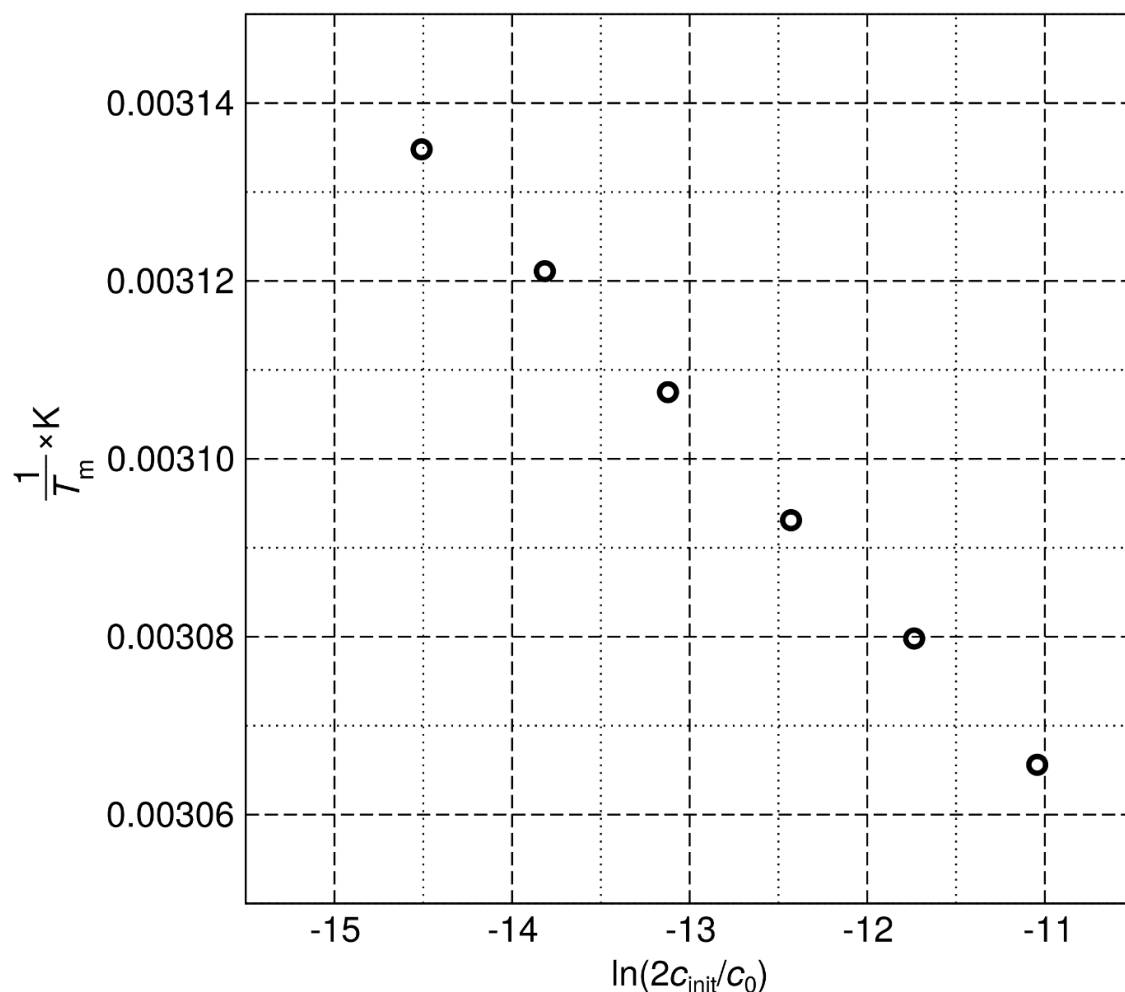
1.4 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der **Assoziation** von Einzelsträngen bei T_m sowohl für nichtpalindromische als auch für palindromische DNA.

Die mittleren Beiträge zur Gibbs-Energie der Assoziation zweier Einzelstränge zu dsDNA wurden über einen bestimmten Bereich experimenteller Bedingungen abgeschätzt. Sie betragen $-6.07 \text{ kJ mol}^{-1}$ je G-C-Paar und $-1.30 \text{ kJ mol}^{-1}$ je A-T-Paar in einer dsDNA.

1.5 Wie viele Basenpaare enthält das **kürzeste** dsDNA-Oligonukleotid, dessen T_m über 330 K liegt? Verwenden Sie bei diesem T_m die folgenden Werte der Gleichgewichtskonstante der Assoziation von Einzelsträngen zu einer dsDNA: $K_{np} = 1.00 \times 10^6$ für eine nichtpalindromische dsDNA und $K_p = 1.00 \times 10^5$ für eine palindromische dsDNA. Ist das kürzeste Oligonukleotid palindromisch oder nichtpalindromisch?

Verlassen wir schließlich die vereinfachte Vorstellung, dass die Basenpaare jeweils einzeln zur **Assoziation** der DNA-Stränge beitragen. Die Gibbs-Energie dieses Vorgangs kann als explizit temperaturabhängig betrachtet werden. Die Abhängigkeit des Kehrwerts von T_m des Drew-Dickerson-Dodekanukleotids (1) vom Logarithmus der anfänglichen Duplexkonzentration c_{init} ist unten dargestellt. (*Hinweis:* Es wird eine Standardkonzentration $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ eingeführt.)

$c_{\text{init}}/10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$	0.25	0.50	1.00	2.0	4.0	8.0
T_m/K	319.0	320.4	321.8	323.3	324.7	326.2



1.6 Berechnen Sie die Standardenthalpie ΔH° und die Standardentropie ΔS° der Assoziation von DNA-Einzelsträngen zum palindromischen doppelsträngigen Drew–Dickerson–Dodekanukleotid (1). Nehmen Sie an, dass ΔH° und ΔS° nicht von der Temperatur abhängen.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **1.1:** 4096 .
- **1.2:** 0 .
- **1.3:** $\frac{1}{3} \approx 33.3\%$.
- **1.4:** $K_{c,np} = 2.00 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $K_{c,p} = 5.00 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Die dimensionslosen Konstanten für den Standardzustand haben dieselben Zahlenwerte, wenn $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ist.
- **1.5:** 6 Basenpaare; palindromisch, alle sechs Paare G–C.
- **1.6:** $\Delta H^\circ \approx -416 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\circ \approx -1.18 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, pro Mol gebildetem Duplex.

Lösung

1.1

Ein palindromischer DNA-Strang ist mit seinem reversen Komplement identisch. Bezeichnen wir seine Basen mit $b_1, \dots, b_{12}$, so gilt

$$b_i = \overline{b_{13-i}},$$

wobei der Überstrich die komplementäre Base bezeichnet: A paart mit T und G mit C.

Die ersten sechs Positionen können jeweils eine beliebige der vier Basen enthalten. Die letzten sechs Positionen sind dadurch festgelegt:

$$N = 4^6 = 4096.$$

Es wird nicht durch zwei geteilt: Die beiden Stränge jedes palindromischen Duplex haben bereits identische Sequenzen, wenn sie in $5' \rightarrow 3'$ -Richtung gelesen werden.

1.2

Bei einem Strang mit elf Basen müsste für die mittlere Position gelten:

$$b_6 = \overline{b_6}.$$

Keine der vier Standardbasen der DNA ist zu sich selbst komplementär. Folglich kann ein DNA-Duplex mit ungerader Länge nicht palindromisch sein:

$$N = 0.$$

1.3

Der Drew–Dickerson-Duplex enthält acht G–C-Paare und vier A–T-Paare. Nach dem angegebenen Stabilitätsmodell erhöht der Ersatz eines A–T-Paars durch ein G–C-Paar die Stabilität und damit T_m ; der Ersatz eines bereits vorhandenen G–C-Paars erhöht dessen Beitrag nicht.

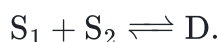
Alle zwölf Positionen werden mit gleicher Wahrscheinlichkeit ausgewählt, daher gilt

$$P(T_m \text{ steigt}) = \frac{4}{12} = \boxed{\frac{1}{3} \approx 33.3\%}.$$

1.4

Sei D ein Duplex und seien S_1, S_2 seine komplementären Einzelstränge. Diese Symbole stehen für ganze DNA-Stränge und sind keine Elementformeln.

Bei **nichtpalindromischer DNA** sind die Stränge verschieden:



Bei T_m ist die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Duplex dissoziiert:

$$[D] = \frac{c_{\text{init}}}{2}, \quad [S_1] = [S_2] = \frac{c_{\text{init}}}{2}.$$

Daher gilt

$$K_{c,\text{np}} = \frac{[D]}{[S_1][S_2]} = \frac{c_{\text{init}}/2}{(c_{\text{init}}/2)^2} = \frac{2}{c_{\text{init}}}.$$

Einsetzen ergibt

$$\boxed{K_{c,\text{np}} = 2.00 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}.$$

Bei **palindromischer DNA** gehören beide Stränge derselben Spezies S an:



Jeder dissoziierte Duplex liefert zwei Moleküle von S . Somit gilt

$$[D] = \frac{c_{\text{init}}}{2}, \quad [S] = 2 \left(\frac{c_{\text{init}}}{2} \right) = c_{\text{init}}.$$

Damit ist

$$K_{c,\text{p}} = \frac{[D]}{[S]^2} = \frac{c_{\text{init}}/2}{c_{\text{init}}^2} = \frac{1}{2c_{\text{init}}},$$

woraus folgt:

$$\boxed{K_{c,\text{p}} = 5.00 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}.$$

Die dimensionslosen Gleichgewichtskonstanten, die in thermodynamischen Logarithmen verwendet werden, lauten

$$K_{\text{np}} = \frac{2c_0}{c_{\text{init}}}, \quad K_{\text{p}} = \frac{c_0}{2c_{\text{init}}}.$$

Sie sind gleich $c_0 K_c$, sodass ihre Zahlenwerte mit den obigen übereinstimmen, wenn $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ist.

1.5

Im angegebenen additiven Modell gilt

$$\Delta G^\circ = -(6.07n_{GC} + 1.30n_{AT}) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Bei der Schmelztemperatur gilt

$$\Delta G^\circ = -RT_m \ln K.$$

Bei einer festen Anzahl von Basenpaaren wird die größte Stabilisierung — und damit das höchste T_m in diesem Modell — erreicht, wenn jedes Paar ein G–C-Paar ist. Für einen ausschließlich aus G–C-Paaren bestehenden Duplex mit n Basenpaaren gilt

$$T_m = \frac{6070n}{R \ln K},$$

wobei $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ verwendet wird.

Für **nichtpalindromische DNA** verwenden wir den in diesem Aufgabenteil angegebenen Wert $K_{np} = 10^6$:

$$T_m > 330 \text{ K} \implies n > \frac{(8.314)(330) \ln(10^6)}{6070} = 6.245.$$

Der kürzeste mögliche nichtpalindromische Duplex hat somit **sieben Basenpaare**.

Für **palindromische DNA** gilt $K_p = 10^5$:

$$n > \frac{(8.314)(330) \ln(10^5)}{6070} = 5.204.$$

Die kleinste zulässige gerade ganze Zahl ist **sechs**. Ein solches ausschließlich aus G–C-Paaren bestehendes Palindrom existiert: Man wählt drei beliebige G/C-Basen als erste Hälfte eines Strangs und verwendet anschließend deren reverses Komplement als zweite Hälfte.

Seine vorhergesagte Schmelztemperatur beträgt

$$T_m = \frac{6(6070)}{(8.314) \ln(10^5)} \approx 380 \text{ K} > 330 \text{ K}.$$

Außerdem muss ein Palindrom mit sechs Basenpaaren, das A–T-Paare enthält, mindestens zwei davon enthalten, da komplementäre Positionen paarweise auftreten. Seine maximale Stabilisierung betrüge dann

$$4(6.07) + 2(1.30) = 26.88 \text{ kJ mol}^{-1},$$

und läge damit unter dem erforderlichen Wert von

$$R(330) \ln(10^5) \approx 31.59 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Daher gilt:

Der kürzeste Duplex ist palindromisch und enthält sechs G–C-Basenpaare.

1.6

Für den palindromischen Duplex bei seiner Schmelztemperatur ergibt sich aus Teil 1.4

$$K_p = \frac{c_0}{2c_{\text{init}}}.$$

Die Kombination von

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T_m \Delta S^\circ$$

mit

$$\Delta G^\circ = -RT_m \ln K_p = RT_m \ln \left(\frac{2c_{\text{init}}}{c_0} \right)$$

ergibt

$$\frac{\Delta H^\circ}{T_m} - \Delta S^\circ = R \ln \left(\frac{2c_{\text{init}}}{c_0} \right).$$

Daraus folgt

$$\boxed{\frac{1}{T_m} = \frac{R}{\Delta H^\circ} \ln \left(\frac{2c_{\text{init}}}{c_0} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ}}.$$

Für die aufgetragenen Variablen

$$x = \ln \left(\frac{2c_{\text{init}}}{c_0} \right), \quad y = \frac{1}{T_m},$$

lauten die Steigung und der Achsenabschnitt somit

$$m = \frac{R}{\Delta H^\circ}, \quad b = \frac{\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ}.$$

Eine Geradenanpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate an alle sechs tabellierten Punkte ergibt

$$m = -1.99660 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}, \quad b = 2.84523 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

Somit ist

$$\Delta H^\circ = \frac{R}{m} = \frac{8.314}{-1.99660 \times 10^{-5}} \text{ J mol}^{-1} \approx -416.4 \text{ kJ mol}^{-1},$$

und

$$\Delta S^\circ = b \Delta H^\circ \approx (2.84523 \times 10^{-3})(-416.4 \times 10^3) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \approx -1184.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Auf eine sinnvolle Genauigkeit gerundet:

$$\boxed{\Delta H^\circ \approx -416 \text{ kJ mol}^{-1}}, \quad \boxed{\Delta S^\circ \approx -1.18 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}.$$

Die negative Enthalpie zeigt, dass die Duplexbildung exotherm ist; die negative Entropie steht mit der Assoziation und der Ordnung der Stränge im Einklang.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Überführung sterblicher Überreste im Mittelalter

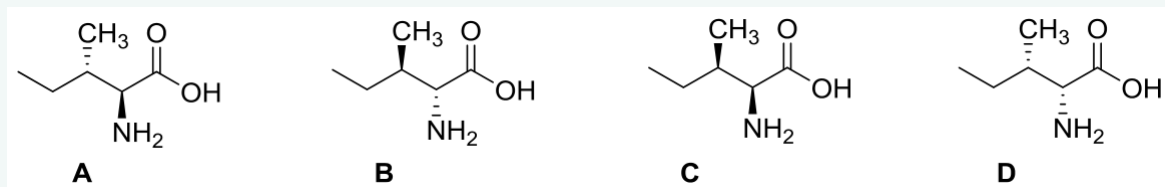
Bei Umgebungstemperaturen ist die Racemisierung eine langsame Reaktion. Daher kann sie zur Datierung biologischer Objekte und darüber hinaus zur Untersuchung ihrer thermischen Vorgeschichte genutzt werden. Betrachten wir als Beispiel L-Isoleucin (L-Ile) ((2*S*, 3*S*)-2-Amino-3-methylpentansäure). Es isomerisiert am α -Kohlenstoffatom und bildet (2*R*, 3*S*)-2-Amino-3-

methylpentansäure, auch als D-*allo*-Isoleucin bekannt. Da sich die Konfiguration nur an einem der beiden stereogenen Zentren ändert, wird dieser Vorgang als Epimerisierung und nicht als Racemisierung bezeichnet.

2.1 Wählen Sie alle zutreffenden Aussagen aus.

- ☐ D-*allo*-Isoleucin und L-Isoleucin haben die gleichen spezifischen Drehwerte, aber unterschiedliche Schmelzpunkte.
- ☐ D-*allo*-Isoleucin hat einen betragsmäßig gleichen spezifischen Drehwert wie L-Isoleucin, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen. Der Schmelzpunkt ist für beide Isomere gleich.
- ☐ D-*allo*-Isoleucin und L-Isoleucin haben unterschiedliche spezifische Drehwerte, aber die gleichen Schmelzpunkte.
- ☐ D-*allo*-Isoleucin und L-Isoleucin haben unterschiedliche spezifische Drehwerte und unterschiedliche Schmelzpunkte.
- ☐ D-*allo*-Isoleucin ist nicht optisch aktiv.

2.2 Ordnen Sie jedem Stereoisomer von Isoleucin die absolute Konfiguration zu.

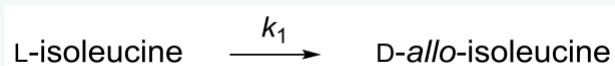


- ☐ 2*S*, 3*R* (L-*allo*-Isoleucin)
- ☐ 2*R*, 3*S* (D-*allo*-Isoleucin)
- ☐ 2*S*, 3*S* (L-Isoleucin)
- ☐ 2*R*, 3*R* (D-Isoleucin)

2.3 Die Gleichgewichtskonstante K_{ep} für die Epimerisierung von L-Isoleucin hat den Wert 1.38 (bei 374 K). Wenn wir die molare Gibbs-Energie von L-Isoleucin auf $G_m^\circ = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ setzen, bestimmen Sie die Gibbs-Energien für alle Strukturen **A–D** aus Frage 2.2 bei 374 K.

2.4 Wie groß ist die maximal mögliche Anzahl der Stereoisomere des Tripeptids Ile-Ile-Ile, wenn wir die Stereoisomerie an allen Stereozentren berücksichtigen?

Zu Beginn der Epimerisierung können wir die Rückreaktion vernachlässigen. Die Epimerisierung folgt dann einer Kinetik erster Ordnung:



Der Wert der Geschwindigkeitskonstanten beträgt bei 374 K $k_1(374 \text{ K}) = 9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ und bei 421 K $k_1(421 \text{ K}) = 1.18 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Kürzen Sie in der folgenden Rechnung die Konzentration von L-Isoleucin mit $[L]$ und die von D-*allo*-Isoleucin mit $[D]$ ab.

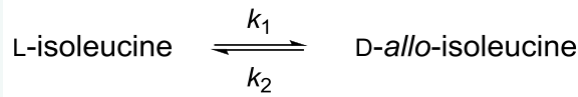
Wir können eine Größe de (Diastereomerenüberschuss) definieren:

$$de = \frac{[L] - [D]}{[L] + [D]} \times 100(\%).$$

2.5 Wir kochen L-Isoleucin 1 943 Stunden lang bei 374 K. Welchen Wert hat de (mit drei signifikanten Stellen) für L-Isoleucin a) vor dem Kochen und b) nach dem Kochen?

2.6 Wie lange dauert es, bei 298 K 10% des L-Isoleucins in D-*allo*-Isoleucin umzuwandeln?

Tatsächlich kann die Rückreaktion nicht vernachlässigt werden. Das korrekte kinetische Schema lautet



Definieren wir die Abweichung der Konzentration von ihrem Gleichgewichtswert $[L]_{eq}$

$$x = [L] - [L]_{eq}$$

Es lässt sich herleiten, dass sich x zeitlich gemäß der folgenden Gleichung entwickelt:

$$x = x(0) \times e^{-(k_1+k_2)t},$$

wobei $x(0)$ die Abweichung vom Gleichgewicht bei $t = 0$ h ist.

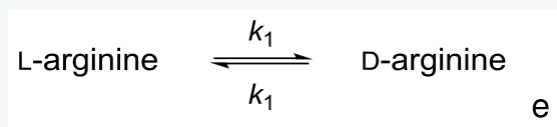
2.7 Wir kochen eine L-Isoleucinlösung mit einer Konzentration von 1.00 mol dm^{-3} 1 943 Stunden lang bei 374 K. Die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion beträgt

$k_1(374 \text{ K}) = 9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$, und K_{ep} für die Epimerisierung von L-Isoleucin hat den Wert 1.38 (bei 374 K). Kürzen Sie in der folgenden Rechnung die Konzentration von L-Isoleucin mit $[L]$ und die von D-*allo*-Isoleucin mit $[D]$ ab. Berechnen Sie (mit drei signifikanten Stellen)

a) $[L]_{eq}$,

b) den Diastereomerenüberschuss (de) nach dem Kochen.

Aminosäuren mit einem einzigen chiralen Zentrum unterliegen der Racemisierung; beispielsweise racemisiert L-Arginin:



Die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen wird beschrieben durch

$$\ln \frac{1 + \frac{[D]}{[L]}}{1 - \frac{[D]}{[L]}} = 2k_1t + C$$

Hier sind $[D]$ und $[L]$ die Konzentrationen von D- und L-Arginin zum Zeitpunkt t , k_1 ist die Geschwindigkeitskonstante, und der Term C wird anhand der Anfangskonzentrationen festgelegt.

Lothar III., Kaiser des Heiligen Römischen Reiches, starb 1137 während seiner Reise nach Sizilien. Um die Überführung der sterblichen Überreste zu erleichtern, wurde sein Leichnam unmittelbar nach seinem Tod eine gewisse Zeit lang in Wasser (373 K) gekocht. Versuchen wir, die Kochdauer

mithilfe der chemischen Kinetik abzuschätzen. Wir wissen, dass die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Racemisierung von Arginin innerhalb des Proteins bei 373 K und $\text{pH} = 7$ den Wert $5.10 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ hat.

Um die Isomerenzusammensetzung des Arginins in Lothars Knochen zu analysieren, müssen wir zunächst das Arginin in Lösung überführen. Lothars Knochen wurden 4 Stunden lang bei 383 K in stark saurem Milieu hydrolysiert. Das Verhältnis der optischen Isomere betrug $\frac{[D]}{[L]} = 0.090$.

Lothars Frau Richenza wurde nach ihrem Tod nicht gekocht. Ihre Knochen wurden nach demselben Verfahren hydrolysiert, und in diesem Fall betrug das Verhältnis $\frac{[D]}{[L]} = 0.059$.

(Beachten Sie, dass die Racemisierung auch während der Hydrolyse stattfindet, mit der Geschwindigkeitskonstanten k'_1 , die sich von k_1 unterscheidet.)

2.8 Wie lange wurde Lothar III., Kaiser des Heiligen Römischen Reiches, im Jahr 1137 in Wasser gekocht?

Hinweis: Die Racemisierung von Arginin ist bei den typischerweise in Gräbern herrschenden Temperaturen ein äußerst langsamer Prozess. Da beide Leichname erst etwa 880 Jahre alt sind, können wir die natürliche Racemisierung während dieser Zeit vernachlässigen.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1:** Wählen Sie **nur die vierte Aussage** aus: unterschiedliche spezifische Drehwerte und unterschiedliche Schmelzpunkte.
- **2.2:**

Struktur	Absolute Konfiguration	Name	Stereochemische SMILES
A	(2S, 3S)	L-Isoleucin	<chem>CC[C@H](C)[C@H](N)C(=O)O</chem>
B	(2R, 3R)	D-Isoleucin	<chem>CC[C@@H](C)[C@@H](N)C(=O)O</chem>
C	(2S, 3R)	L-allo-Isoleucin	<chem>CC[C@@H](C)[C@H](N)C(=O)O</chem>
D	(2R, 3S)	D-allo-Isoleucin	<chem>CC[C@H](C)[C@@H](N)C(=O)O</chem>

Tragen Sie in die vier Antwortkästchen von oben nach unten **C, D, A, B** ein.

- **2.3:** $G_m^\circ(\text{A}) = G_m^\circ(\text{B}) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $G_m^\circ(\text{C}) = G_m^\circ(\text{D}) = -1.00 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **2.4:** Stereoisomere.
- **2.5:** a) ; b) .
- **2.6:** .
- **2.7:** a) ; b) , bei Verwendung ungerundeter Zwischenwerte.
- **2.8:** (berechneter Wert 6.11286 h).

Lösung

2.1 — Beziehung zwischen den Stereoisomeren

L-Isoleucin ist $(2S, 3S)$, während D-*allo*-Isoleucin $(2R, 3S)$ ist. Sie unterscheiden sich an C2, haben jedoch an C3 dieselbe Konfiguration. Sie sind daher **Epimere**, eine besondere Art von Diastereomeren.

Diastereomere haben im Allgemeinen unterschiedliche physikalische Eigenschaften, darunter den spezifischen Drehwert und den Schmelzpunkt. Die für ein Enantiomerenpaar charakteristischen betragsgleichen Drehwerte mit entgegengesetztem Vorzeichen und identischen Schmelzpunkte liegen hier nicht vor. D-*allo*-Isoleucin ist chiral und optisch aktiv.

Daher ist **nur die vierte Aussage** auszuwählen. Die D/L-Bezeichnung legt für sich genommen das Vorzeichen der optischen Drehung nicht fest.

2.2 — Absolute Konfigurationen

Nummerieren Sie das Carboxyl-Kohlenstoffatom als C1, das die Aminogruppe tragende Kohlenstoffatom als C2 und das die Methylgruppe tragende Kohlenstoffatom als C3.

An **C2** lauten die Prioritäten nach Cahn–Ingold–Prelog



Stickstoff hat Vorrang vor Kohlenstoff. Um die beiden Kohlenstoffsubstituenten zu unterscheiden, wird das Carboxyl-Kohlenstoffatom so behandelt, als sei es an (O, O, O) gebunden, während C3 an (C, C, H) gebunden ist.

An **C3** lauten die Prioritäten



Die Listen der jeweils nächsten Atome für die drei Kohlenstoffsubstituenten lauten (N, C, H), (C, H, H) beziehungsweise (H, H, H).

Zeigt die Gruppe mit der niedrigsten Priorität vom Betrachter weg, ergibt die Abfolge $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ im Uhrzeigersinn *R* und gegen den Uhrzeigersinn *S*. Ein ausgefüllter Keil zeigt zum Betrachter hin; ein gestrichelter Keil zeigt vom Betrachter weg.

Für die gezeichneten Orientierungen gilt:

- An C2 ergibt die als ausgefüllter Keil dargestellte Bindung zur Aminogruppe *S*, die gestrichelte Bindung zur Aminogruppe hingegen *R*.
- An C3 ergibt die als ausgefüllter Keil dargestellte Bindung zur Methylgruppe *R*, die gestrichelte Bindung zur Methylgruppe hingegen *S*.

Folglich gilt

$$\boxed{\text{A} = (2S, 3S), \quad \text{B} = (2R, 3R), \quad \text{C} = (2S, 3R), \quad \text{D} = (2R, 3S).}$$

Ihre Namen und stereochemischen SMILES sind in der Antworttabelle angegeben. Die erforderliche Reihenfolge in den Kästchen ist **C, D, A, B**.

2.3 — Relative molare Standard-Gibbs-Energien

Für die Epimerisierung von L-Isoleucin zu D-*allo*-Isoleucin gilt

$$\Delta_{\text{r}} G^{\circ} = G_{\text{m}}^{\circ}(\text{D-}i\text{allo-Isoleucin}) - G_{\text{m}}^{\circ}(\text{L-Isoleucin}) = -RT \ln K_{\text{ep}}.$$

Mit $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ erhält man

$$\Delta_r G^\circ = -(8.314)(374) \ln(1.38) = -1.00 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} = -1.00 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Struktur A ist L-Isoleucin, dessen Referenzwert null ist. Struktur D ist D-*allo*-Isoleucin, sodass sein Wert $-1.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt.

Enantiomere haben in einer achiralen Umgebung gleiche molare Standard-Gibbs-Energien. A und B bilden ein Enantiomerenpaar; C und D bilden das andere. Daher gilt

$$G_m^\circ(\text{A}) = G_m^\circ(\text{B}) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

und

$$G_m^\circ(\text{C}) = G_m^\circ(\text{D}) = -1.00 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Dies sind Werte im Standardzustand; die Gleichgewichtszusammensetzung wird separat durch die Aktivitäten in K_{ep} berücksichtigt.

2.4 — Stereoisomere von Ile-Ile-Ile

Jeder Isoleucinrest trägt zwei stereogene Kohlenstoffatome bei. Bei der Bildung der beiden Peptidbindungen bleiben diese Zentren erhalten, sodass sich

$$n = 3 \times 2 = 6$$

Stereozentren ergeben.

Beispielsweise hat das ausschließlich aus L-Resten bestehende Stereoisomer **L-Isoleucyl-L-isoleucyl-L-isoleucin** die SMILES:

CC[C@H](C)[C@H](N)C(=O)N[C@@H]([C@H](C)CC)C(=O)N[C@@H]([C@H](C)CC)C(=O)O

Jedes der sechs Zentren kann unabhängig von den anderen eine der beiden Konfigurationen aufweisen. Die unterschiedlichen Amino- und Carboxyltermini verhindern eine innere Symmetrie, durch die unterschiedliche Zuordnungen identisch wären. Daher gilt

$$N = 2^6 = 64.$$

2.5 — Diastereomerenüberschuss bei Vernachlässigung der Rückreaktion

Anfangs enthält die Probe ausschließlich L-Isoleucin:

$$[\text{D}]_0 = 0, \quad [\text{L}]_0 = C_T,$$

wobei $C_T = [\text{L}] + [\text{D}]$ konstant bleibt.

Für eine irreversible Umsetzung erster Ordnung gilt

$$[\text{L}](t) = C_T e^{-k_1 t}, \quad [\text{D}](t) = C_T (1 - e^{-k_1 t}).$$

Damit ergibt sich

$$de(t) = (2e^{-k_1 t} - 1) \times 100\%.$$

a) Vor dem Kochen:

$$de(0) = (2 - 1) \times 100\% = 1.00 \times 10^2\%.$$

b) Nach dem Kochen:

$$k_1 t = (9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1})(1943 \text{ h}) = 0.1752586.$$

Daher gilt

$$de = (2e^{-0.1752586} - 1) \times 100\% = 67.847993 \dots \%$$

Auf drei signifikante Stellen gerundet:

$$\boxed{de = 67.8\%}.$$

2.6 — Zeit für 10% Umsatz bei 298 K

Zunächst bestimmen wir die Aktivierungsenergie mithilfe der Arrhenius-Gleichung:

$$\ln \frac{k_1(421)}{k_1(374)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{374} - \frac{1}{421} \right).$$

Daraus folgt

$$E_a = \frac{R \ln \left(\frac{1.18 \times 10^{-2}}{9.02 \times 10^{-5}} \right)}{\frac{1}{374 \text{ K}} - \frac{1}{421 \text{ K}}} = 1.3575 \dots \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \approx 136 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Unter der Annahme, dass dieselbe Arrhenius-Abhängigkeit bis hinunter zu 298 K gilt, und unter Verwendung der ungerundeten Aktivierungsenergie ergibt sich

$$k_1(298) = k_1(374) \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{374 \text{ K}} \right) \right].$$

Dies liefert

$$k_1(298) = 1.31755 \dots \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}.$$

In der in diesem Teil verwendeten Näherung einer irreversiblen Reaktion bedeutet ein Umsatz von 10%

$$\frac{[L](t)}{[L]_0} = 0.900 = e^{-k_1 t}.$$

Daher gilt

$$t = \frac{-\ln(0.900)}{1.31755 \dots \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}} = 7.99668 \dots \times 10^7 \text{ h}.$$

Mit 365 Tagen pro Jahr ergibt sich

$$\boxed{t = 8.00 \times 10^7 \text{ h} \approx 9.13 \times 10^3 \text{ Jahre.}}$$

2.7 — Reversible Epimerisierung

a) Gleichgewichtskonzentration

Im Gleichgewicht sind die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion gleich:

$$k_1[L]_{\text{eq}} = k_2[D]_{\text{eq}}.$$

Folglich gilt

$$K_{\text{ep}} = \frac{[D]_{\text{eq}}}{[L]_{\text{eq}}} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Die Gesamtkonzentration bleibt

$$C_T = [L]_{\text{eq}} + [D]_{\text{eq}} = 1.00 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Damit ergibt sich

$$[\text{L}]_{\text{eq}} = \frac{C_{\text{T}}}{1 + K_{\text{ep}}} = \frac{1.00}{2.38} \text{ mol dm}^{-3} = 0.420168 \dots \text{ mol dm}^{-3},$$

also

$$[\text{L}]_{\text{eq}} = 0.420 \text{ mol dm}^{-3}.$$

b) Diastereomerenüberschuss nach dem Kochen

Die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion beträgt

$$k_2 = \frac{k_1}{K_{\text{ep}}} = \frac{9.02 \times 10^{-5}}{1.38} = 6.53623 \dots \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}.$$

Die angegebene Relaxationsgleichung liefert

$$[\text{L}](t) = [\text{L}]_{\text{eq}} + ([\text{L}]_0 - [\text{L}]_{\text{eq}})e^{-(k_1+k_2)t}.$$

Mit $t = 1943 \text{ h}$ und ungerundeten Zwischengrößen erhält man

$$[\text{L}](t) = 0.8487494758 \dots \text{ mol dm}^{-3},$$

und

$$[\text{D}](t) = C_{\text{T}} - [\text{L}](t) = 0.1512505242 \dots \text{ mol dm}^{-3}.$$

Daher gilt

$$de = \frac{0.8487494758 \dots - 0.1512505242 \dots}{1.00} \times 100\% = 69.749895 \dots \%.$$

Der ungerundete Wert liegt knapp unter der Rundungsgrenze von 69.75%. Auf drei signifikante Stellen gerundet:

$$de = 69.7\%.$$

Durch die Rückreaktion verbleibt mehr L-Isoleucin als bei der Berechnung für eine irreversible Reaktion, was den größeren Wert von de erklärt.

2.8 — Kochdauer von Lothar III.

Die ineinander übergehenden Enantiomere sind **L-Arginin** mit *S*-Konfiguration und **D-Arginin** mit *R*-Konfiguration. Ihre SMILES für die neutrale Form der freien Aminosäure lauten:

- L-Arginin: N[C@@H](CCCNC(=N)N)C(=O)O
- D-Arginin: N[C@H](CCCNC(=N)N)C(=O)O

Wir definieren

$$r = \frac{[\text{D}]}{[\text{L}]}, \quad F(r) = \ln \frac{1+r}{1-r}.$$

Das angegebene Geschwindigkeitsgesetz bedeutet, dass ein Zeitintervall t bei einer konstanten Geschwindigkeitskonstanten k den Wert von F um $2kt$ erhöht. Daher addieren sich die aufeinanderfolgenden Beiträge des Kochens und der Hydrolyse in F .

Wir nehmen für die beiden Leichname dieselbe anfängliche stereochemische Zusammensetzung an, entsprechend dem natürlich vorkommenden L-Arginin, und vernachlässigen wie angegeben die Racemisierung während der Bestattung. Bezeichnet F_0 ihren gemeinsamen Anfangswert, so gilt für Lothar

$$F(0.090) = F_0 + 2k_1 t_b + 2k'_1(4 \text{ h}),$$

wobei t_b die Kochdauer ist. Für Richenza, die nicht gekocht wurde, gilt

$$F(0.059) = F_0 + 2k'_1(4 \text{ h}).$$

Durch Subtraktion entfallen sowohl der anfängliche Beitrag als auch die durch die Hydrolyse verursachte Racemisierung:

$$F(0.090) - F(0.059) = 2k_1 t_b.$$

Daher gilt

$$t_b = \frac{\ln\left(\frac{1.090}{0.910}\right) - \ln\left(\frac{1.059}{0.941}\right)}{2(5.10 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1})}.$$

Numerisch ergibt sich

$$t_b = \frac{0.1804883757 - 0.1181372060}{0.0102 \text{ h}^{-1}} = 6.11286 \dots \text{ h}.$$

Mit der durch die gemessenen Verhältnisse gerechtfertigten Genauigkeit gilt

$$\boxed{t_b \approx 6.1 \text{ h}}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Elektromobilität im Aufbruch

Heutige Verkehrsmittel beruhen auf der Verbrennung fossiler Brennstoffe, obwohl der Wirkungsgrad realer Verbrennungsmotoren grundsätzlich begrenzt ist und typischerweise zwischen 20 und 40% liegt.

3.1 Kreuzen Sie die Faktoren an, die den Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine erhöhen können:

- ☐ Erhöhung der Reibung in den mechanischen Teilen des Motors
- ☐ Erhöhung der Verbrennungstemperatur des Brennstoffs im Motor
- ☐ Verkleinerung des Arbeitstemperaturintervalls des Motors
- ☐ Erhöhung des Arbeitsdrucks des Gases

Brennstoffzellen bieten eine Möglichkeit, den Wirkungsgrad des Antriebs zukünftiger Fahrzeuge zu verbessern. Durch den Einsatz von Wasserstoff-Brennstoffzellen lässt sich der Wirkungsgrad des Antriebs erhöhen.

3.2 Die Standardbildungsenthalpie von flüssigem Wasser beträgt

$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.84 \text{ kJ mol}^{-1}$, und die Standardverbrennungsenthalpie von Isooctan beträgt $\Delta_c H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) = -5\,065.08 \text{ kJ mol}^{-1}$ (beide bei 323.15 K). Berechnen Sie die

spezifischen (auf die Masse bezogenen) Verbrennungsenthalpien von reinem flüssigem Isooctan und reinem gasförmigem Wasserstoff bei 232.15 K.

3.3 Berechnen Sie die elektromotorische Standardkraft (EMK) einer Brennstoffzelle, die aus gasförmigem Sauerstoff und Wasserstoff, beide als ideale Gase bei 100 kPa und 323.15 K, flüssiges Wasser erzeugt.

Verwenden Sie die folgenden Entropiedaten für 323.15 K: $S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,

$$S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 131 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

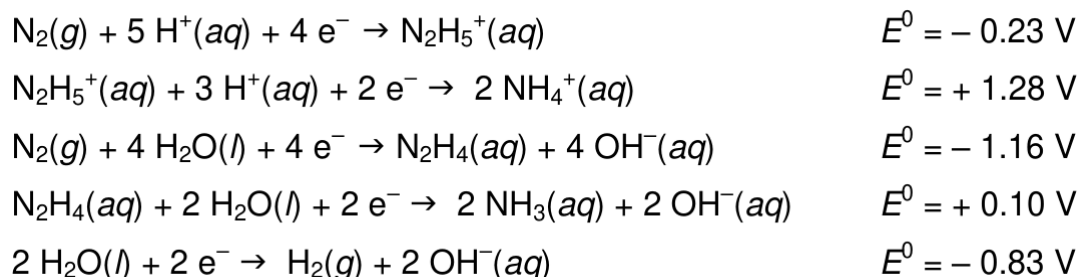
$$S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

3.4 Bestimmen Sie den idealen thermodynamischen Wirkungsgrad (η) einer Brennstoffzelle, die bei 353.15 K flüssiges Wasser erzeugt. Bei dieser Temperatur beträgt die Bildungsenthalpie von Wasser $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -281.64 \text{ kJ mol}^{-1}$ und die zugehörige Änderung der Gibbs-Energie der Reaktion $\Delta_r G^\circ = -225.85 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3.5 Eine Polymermembran-Elektrolyseanlage arbeitet bei einer Spannung von 2.00 V und wird von einer Windkraftanlage mit einer Leistung von 10.0 MW versorgt, die von 22 Uhr bis 6 Uhr mit voller Leistung lief. Bei der Elektrolyse wurden 1 090 kg reiner Wasserstoff gewonnen. Berechnen Sie die Elektrolyseausbeute, definiert als die Masse des erzeugten Wasserstoffs dividiert durch seine theoretisch erzeugbare Masse.

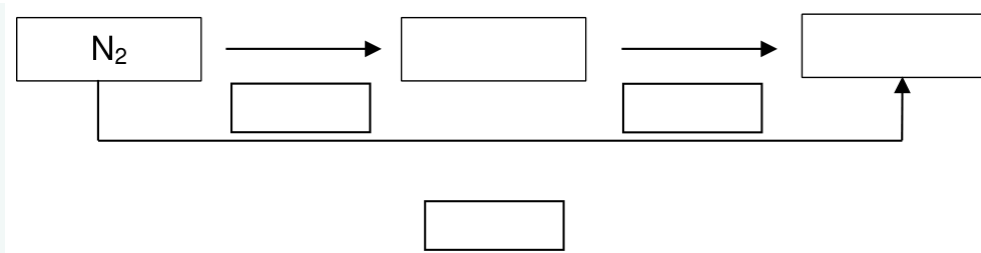
3.6 Berechnen Sie die Wasserstoffmasse, die benötigt wird, um die Strecke zwischen Prag und Bratislava (330 km) mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit von 100 km h^{-1} in einem Auto zurückzulegen, das mit einem 310-kW-Elektromotor ausgestattet ist, der im Mittel mit 15% seiner maximalen Leistung arbeitet. Nehmen Sie an, dass der Wirkungsgrad der Wasserstoffzelle zur Erzeugung elektrischer Energie 75%, der Wirkungsgrad des Elektromotors 95% und die Änderung der Gibbs-Energie bei der Verbrennung des Wasserstoffbrennstoffs $\Delta_r G = -226 \text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt.

Der geringe Wirkungsgrad der Wasserstofferzeugung und die mit seiner Speicherung verbundenen Sicherheitsprobleme behindern die Verbreitung wasserstoffbasierter Verkehrstechnologien. Hydrazin-Brennstoffzellen (N_2H_4) könnten eine geeignete Alternative sein. Die folgenden Standardreduktionspotentiale für wässrige Hydrazinsysteme stehen zur Verfügung:

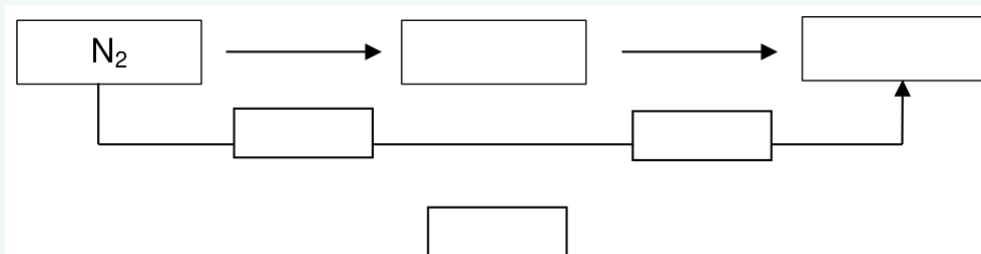


3.7 Ergänzen Sie die folgenden Latimer-Diagramme um die unter den angegebenen Bedingungen vorherrschenden Formen von Hydrazin und Ammoniak und geben Sie für jeden Pfeil, der eine elektrochemische Teilreaktion darstellt, das Redoxpotential an. Halten Sie alle erforderlichen Berechnungen fest.

a) Saures Milieu (pH = 0)



b) Basisches Milieu (pH = 14)



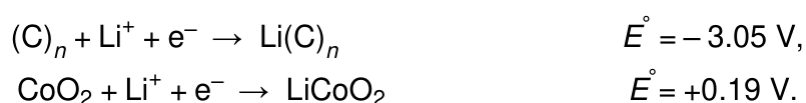
Aufgrund seiner Toxizität, seines Geruchs und seiner Auswirkungen auf die Umwelt ist die Bildung von Ammoniak in Brennstoffzellen äußerst unerwünscht.

3.8 Geben Sie die Gesamtreaktion für die Zersetzung von Hydrazin unter basischen Bedingungen zu folgenden Produkten an:

- (i) Ammoniak und Stickstoff,
- (ii) Stickstoff und Wasserstoff.

Berechnen Sie die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten bei $T = 298.15 \text{ K}$.

Wiederaufladbare Batterien auf Lithiumbasis sind eine Alternative zu Brennstoffzellen. In Lithium-Ionen-Batterien wird üblicherweise Graphit für eine der Elektroden verwendet, wobei sich Lithiumcluster zwischen den Graphitschichten einlagern. Die andere Elektrode besteht aus Lithiumcobaltoxid, das Lithiumionen reversibel aufnehmen kann, die während der Lade- und Entladevorgänge von einer Elektrode zur anderen wandern. Die für das System relevanten Teilreaktionen lassen sich formal wie folgt schreiben:



3.9 Geben Sie mithilfe des oben dargestellten Formalismus die chemische Gesamtreaktion an, die während des **Entladevorgangs** in der Batterie abläuft. Geben Sie die Oxidationszahlen des Cobaltatoms an.

3.10 Kreuzen Sie die Kästchen so an, dass sich korrekte Aussagen für die **Entladung** der in 3.9 beschriebenen Batterie auf Lithiumbasis ergeben:

Die $\text{Li}(\text{C})_n$ -Elektrode ist die	☐ Kathode	☐ weil hier Lithiumionen reduziert werden.
	☐ Anode	☐ weil hier Lithiumatome oxidiert werden.
Die LiCoO_2 -Elektrode ist die	☐ Kathode	☐ weil hier Cobaltionen reduziert werden.
	☐ Anode	☐ weil hier Cobaltionen oxidiert werden.

3.11 Nehmen Sie an, dass eine C_6 -Einheit, eine CoO_2 -Einheit und ein Li -Atom die aktive Batteriemasse bilden, die zur Übertragung eines Elektrons zwischen den Elektroden erforderlich ist. Berechnen Sie mithilfe der entsprechenden Standard-EMK die theoretische spezifische reversible Ladungskapazität (in $mAh\ g^{-1}$) und die Energiedichte (in $kWh\ kg^{-1}$) einer solchen modellhaften Lithium-Ionen-Batterie, jeweils bezogen auf die gesamte aktive Batteriemasse.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1:** Kreuzen Sie **Erhöhung der Verbrennungstemperatur** und **Erhöhung des Arbeitsdrucks des Gases** an, Letzteres durch stärkere Verdichtung.
- **3.2:** Isooctan: $-44.34\ MJ\ kg^{-1}$; Wasserstoff: $-141.8\ MJ\ kg^{-1}$, unter Verwendung der angegebenen Daten für **323.15 K**. Exakte Werte bei den in der Aufgabenstellung gedruckten **232.15 K** lassen sich aus den bereitgestellten Informationen nicht bestimmen.
- **3.3:** $E^\circ = 1.207\ V \approx 1.21\ V$.
- **3.4:** $\eta = 80.2\%$.
- **3.5:** Theoretische Wasserstoffmasse = $1.504 \times 10^3\ kg$; Elektrolyseausbeute = 72.5% .
- **3.6:** $m(H_2) = 6.92\ kg$.
- **3.7(a):** Mittleres Kästchen: Hydrazinium, $N_2H_5^+$, $N[NH_3^+]$; rechtes Kästchen: Ammonium, NH_4^+ , $[NH_4^+]$. Potentiale der aufeinanderfolgenden Pfeile: $-0.23\ V$, $+1.28\ V$; Gesamtpfeil: $+0.273\ V$.
- **3.7(b):** Mittleres Kästchen: Hydrazin, N_2H_4 , NN ; rechtes Kästchen: Ammoniak, NH_3 , N . Potentiale der aufeinanderfolgenden Pfeile: $-1.16\ V$, $+0.10\ V$; Gesamtpfeil: $-0.740\ V$.
- **3.8(i):** $3\ N_2H_4(aq) \rightarrow 4\ NH_3(aq) + N_2(g)$, mit $K \approx 1.6 \times 10^{85}$.
- **3.8(ii):** $N_2H_4(aq) \rightarrow N_2(g) + 2\ H_2(g)$, mit $K \approx 2.1 \times 10^{22}$.
- **3.9:** $Li(C)_n + CoO_2 \rightarrow (C)_n + LiCoO_2$. Die Oxidationszahl von Cobalt ändert sich von $+4$ in CoO_2 zu $+3$ in $LiCoO_2$.
- **3.10:** $Li(C)_n$: **Anode**, weil Lithiumatome im angegebenen Formalismus oxidiert werden. $LiCoO_2$: **Kathode**, weil Cobaltionen reduziert werden.
- **3.11:** $E^\circ = 3.24\ V$; theoretische spezifische Ladungskapazität $157.7\ mAh\ g^{-1} \approx 158\ mAh\ g^{-1}$; Energiedichte $0.511\ kWh\ kg^{-1}$.

Lösung

Ich verwende $F = 96485.3\ C\ mol^{-1}$, $R = 8.31446\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$ und die üblichen molaren Atommassen.

Die in der Lösung verwendeten molekularen und ionischen Spezies sind im Folgenden aufgeführt. Diese SMILES geben die Bindungsverknüpfungen und die Ladung an; Aggregatzustände und Elektronenübertragung werden in den Gleichungen gesondert angegeben.

Spezies	Name	SMILES
C ₈ H ₁₈	Isooctan, 2,2,4-Trimethylpentan	CC(C)(C)CC(C)C
H ₂	Wasserstoff	[H][H]
O ₂	Sauerstoff	O=O
H ₂ O	Wasser	O
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	O=C=O
N ₂	Stickstoff	N#N
N ₂ H ₄	Hydrazin	NN
N ₂ H ₅ ⁺	Hydraziniumion	N[NH3+]
NH ₃	Ammoniak	N
NH ₄ ⁺	Ammoniumion	[NH4+]
H ⁺	Wasserstoffion, Proton	[H+]
OH ⁻	Hydroxidion	[OH-]
Li ⁺	Lithiumion	[Li+]
Li	Lithiumatom	[Li]
Co ⁴⁺	Cobalt(IV)-Ion, formale Darstellung der Oxidationsstufe	[Co+4]
Co ³⁺	Cobalt(III)-Ion, formale Darstellung der Oxidationsstufe	[Co+3]

Graphit, (C)_n; lithiiertes Graphit, Li(C)_n; Cobalt(IV)-oxid, CoO₂; und Lithiumcobalt(III)-oxid, LiCoO₂, sind Feststoffe mit ausgedehnten Gitterstrukturen. Eine endliche molekulare SMILES-Zeichenfolge kann ihre vollständigen Gitter oder die Lithiuminterkalation nicht beschreiben. Die obigen Darstellungen der Cobaltionen beschreiben weder die Koordinationsgeometrie im Festkörper noch implizieren sie freie Cobaltionen in Lösung.

3.1 — Faktoren, die den Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine beeinflussen

Für eine reversible Wärmekraftmaschine, die zwischen einem heißen und einem kalten Wärmereservoir arbeitet, gilt

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_c}{T_h},$$

wobei beide Temperaturen in Kelvin angegeben sind.

Option	Auswahl	Begründung
Erhöhung der Reibung	Nicht ankreuzen	Durch Reibung wird nutzbare mechanische Arbeit dissipiert.
Erhöhung der Verbrennungstemperatur	Ankreuzen	Eine Erhöhung der Temperatur auf der heißen Seite kann den erreichbaren Wirkungsgrad steigern.
Verkleinerung des Arbeitstemperaturintervalls	Nicht ankreuzen	Eine Annäherung der heißen und kalten Temperaturen verringert den erreichbaren Wirkungsgrad.
Erhöhung des Arbeitsdrucks	Ankreuzen	Eine stärkere Verdichtung erhöht den Druck des Arbeitsgases und kann den Wirkungsgrad eines Verbrennungsmotors steigern.

Der Einfluss der Verdichtung lässt sich anhand der Beziehung für den idealen Otto-Kreisprozess veranschaulichen:

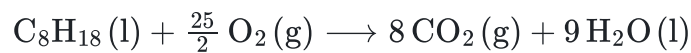
$$\eta_{\text{Otto}} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}},$$

wobei $r = V_{\text{max}}/V_{\text{min}}$ das Verdichtungsverhältnis ist und $\gamma = C_p/C_v > 1$ gilt. Eine Erhöhung von r steigert den Wirkungsgrad. Daher wird die Druckoption im Sinne einer stärkeren Verdichtung des Arbeitsgases ausgewählt.

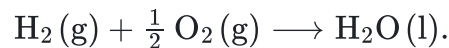
3.2 – Spezifische Verbrennungsenthalpien

Die gedruckten Temperaturangaben widersprechen einander: Die Enthalpien sind für 323.15 K angegeben, die gefragte Temperatur beträgt jedoch 232.15 K. Die folgende numerische Berechnung verwendet die bereitgestellten Daten für 323.15 K.

Die ausgeglichenen Verbrennungsgleichungen mit flüssigem Wasser als Produkt lauten



und



Die zweite Reaktion ist zugleich die Bildungsreaktion von einem Mol flüssigem Wasser aus seinen Elementen. Daher gilt

$$\Delta_c H^\circ(\text{H}_2) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.84 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Die spezifische Verbrennungsenthalpie ist die molare Verbrennungsenthalpie dividiert durch die molare Masse.

Für Isooctan gilt

$$M(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 8(12.011) + 18(1.008) = 114.232 \text{ g mol}^{-1},$$

$$h_c^\circ = \frac{-5065.08}{114.232} = -44.3403 \text{ kJ g}^{-1} = \boxed{-44.34 \text{ MJ kg}^{-1}}.$$

Für Wasserstoff gilt

$$M(\text{H}_2) = 2.016 \text{ g mol}^{-1},$$

$$h_c^\circ = \frac{-285.84}{2.016} = -141.786 \text{ kJ g}^{-1} = \boxed{-141.8 \text{ MJ kg}^{-1}}.$$

Die negativen Vorzeichen kennzeichnen die exotherme Verbrennung; die entsprechenden Beträge der freigesetzten Energie sind positiv.

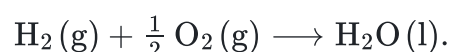
Für eine exakte Temperaturkorrektur wäre der Kirchhoffsche Satz erforderlich,

$$\Delta_c H^\circ(232.15) = \Delta_c H^\circ(323.15) + \int_{323.15}^{232.15} \Delta_r C_p^\circ(T) dT,$$

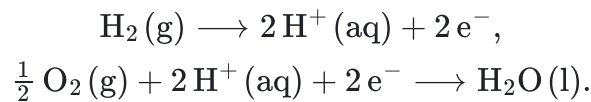
zusammen mit gegebenenfalls erforderlichen Korrekturen für Phasenübergänge. Diese Daten sind nicht angegeben.

3.3 – Standard-EMK der Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle

Für ein Mol Wasserstoff lautet die Gesamtreaktion



Sie lässt sich beispielsweise in die folgenden ausgeglichenen Teilreaktionen zerlegen:



Somit werden pro Mol Wasserstoff $n = 2$ Mol Elektronen übertragen.

Die Reaktionsentropie beträgt

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}S^\circ &= S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - \frac{1}{2}S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= 70 - 131 - \frac{205}{2} \\ &= -163.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Folglich gilt

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}G^\circ &= \Delta_{\text{r}}H^\circ - T\Delta_{\text{r}}S^\circ \\ &= -285.84 - (323.15)(-0.1635) \\ &= -233.005 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

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

$$E^\circ = \frac{233005 \text{ J mol}^{-1}}{2(96485.3 \text{ C mol}^{-1})} = \boxed{1.207 \text{ V}}.$$

Jedes Gas liegt beim Standarddruck von 100 kPa vor, und reines flüssiges Wasser hat die Aktivität eins; daher ist keine Nernst-Korrektur erforderlich.

3.4 – Idealer thermodynamischer Wirkungsgrad der Brennstoffzelle

Die maximale elektrische Arbeit beträgt $-\Delta_{\text{r}}G^\circ$, während die zugeführte Verbrennungsenergie auf der angegebenen Basis mit flüssigem Wasser $-\Delta_{\text{r}}H^\circ$ beträgt. Daher gilt

$$\eta = \frac{-\Delta_{\text{r}}G^\circ}{-\Delta_{\text{r}}H^\circ} = \frac{225.85}{281.64} = 0.80191.$$

Damit ergibt sich

$$\boxed{\eta = 80.2\%}.$$

3.5 – Elektrolyseausbeute

Die Gesamtreaktion der Elektrolyse lautet



Zur Erzeugung von einem Mol Wasserstoff werden zwei Mol Elektronen benötigt.

Die Betriebsdauer beträgt

$$t = 8.00 \text{ h} = 28800 \text{ s}.$$

Die zugeführte elektrische Energie beträgt

$$W_{\text{el}} = Pt = (10.0 \times 10^6 \text{ W})(28800 \text{ s}) = 2.88 \times 10^{11} \text{ J}.$$

Da $W_{\text{el}} = UQ$ gilt, folgt

$$Q = \frac{W_{\text{el}}}{U} = \frac{2.88 \times 10^{11}}{2.00} = 1.44 \times 10^{11} \text{ C}.$$

Die theoretische Stoffmenge an Wasserstoff beträgt

$$n_{\text{theor}}(\text{H}_2) = \frac{Q}{2F} = \frac{1.44 \times 10^{11}}{2(96485.3)} = 7.4623 \times 10^5 \text{ mol.}$$

Somit gilt

$$m_{\text{theor}} = (7.4623 \times 10^5)(2.016 \times 10^{-3}) = 1504.4 \text{ kg.}$$

Die gesuchte Massenausbeute beträgt

$$Y = \frac{m_{\text{actual}}}{m_{\text{theor}}} = \frac{1090}{1504.4} = 0.72454,$$

also

$$\boxed{Y = 72.5\%}.$$

3.6 — Für die Fahrt benötigter Wasserstoff

Die Fahrzeit beträgt

$$t = \frac{330 \text{ km}}{100 \text{ km h}^{-1}} = 3.30 \text{ h} = 11880 \text{ s.}$$

Die mittlere mechanische Ausgangsleistung beträgt

$$P_{\text{mech}} = 0.15(310) = 46.5 \text{ kW.}$$

Die erforderliche mechanische Arbeit beträgt daher

$$W_{\text{mech}} = (46.5 \text{ kJ s}^{-1})(11880 \text{ s}) = 552420 \text{ kJ.}$$

Wird die angegebene Gibbs-Energie als reversible elektrische Energie pro Mol verwendet, ergibt sich für die pro Mol Wasserstoff gewonnene nutzbare mechanische Energie

$$w_{\text{mech,m}} = \eta_{\text{cell}}\eta_{\text{motor}} |\Delta_r G| = (0.75)(0.95)(226) = 161.025 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Daraus folgt

$$n(\text{H}_2) = \frac{552420}{161.025} = 3430.65 \text{ mol,}$$
$$m(\text{H}_2) = (3430.65)(2.016 \times 10^{-3}) = \boxed{6.92 \text{ kg}}.$$

Der Wert der Gibbs-Energie stellt bereits die reversible elektrische Arbeit dar; der thermodynamische Faktor aus 3.4 wird nicht erneut angewendet.

3.7 — Latimer-Diagramme

Werden aufeinanderfolgende Reduktionsteilreaktionen addiert, addieren sich ihre Gibbs-Energien. Da

$$\Delta G_i^\circ = -n_i F E_i^\circ,$$

gilt, beträgt das kombinierte Potential

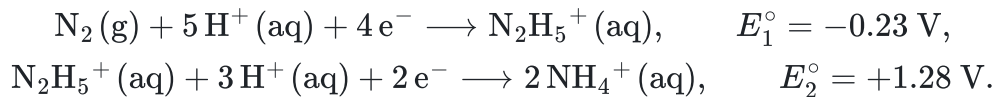
$$E_{\text{overall}}^\circ = \frac{n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ}{n_1 + n_2}.$$

Die Potentiale müssen daher mit den Elektronenzahlen gewichtet werden.

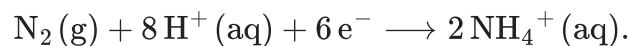
(a) Saures Milieu, pH = 0

Die durch die angegebenen Teilreaktionen im sauren Milieu dargestellten vorherrschenden Formen sind Hydrazinium, N_2H_5^+ , und Ammonium, NH_4^+ . Ihre protonierten Formen sind in stark saurer Lösung begünstigt.

Die Teilreaktionen lauten



Durch Addition ergibt sich



Somit gilt

$$E_{\text{overall}}^\circ = \frac{4(-0.23) + 2(+1.28)}{6} = \boxed{+0.273\text{ V}}.$$

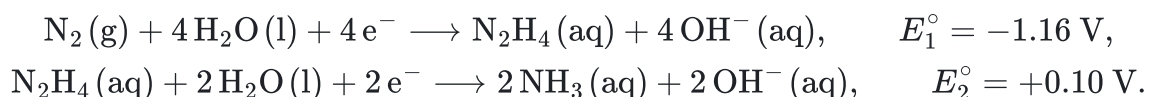
Das Diagramm ist genau wie folgt auszufüllen:

- Linkes Kästchen: Stickstoff, N_2 , bereits vorgegeben.
- Mittleres Kästchen: N_2H_5^+ .
- Rechtes Kästchen: NH_4^+ .
- Erster waagerechter Pfeil: -0.23 V .
- Zweiter waagerechter Pfeil: $+1.28\text{ V}$.
- Unterer, das mittlere Kästchen umgehender Pfeil vom linken zum rechten Kästchen: $+0.273\text{ V}$.

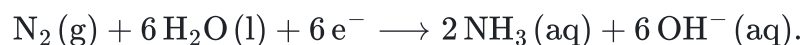
(b) Basisches Milieu, pH = 14

Unter stark basischen Bedingungen sind die entsprechenden vorherrschenden Formen neutrales Hydrazin, N_2H_4 , und Ammoniak, NH_3 .

Die Teilreaktionen lauten



Durch Addition ergibt sich



Daher gilt

$$E_{\text{overall}}^\circ = \frac{4(-1.16) + 2(+0.10)}{6} = \boxed{-0.740\text{ V}}.$$

Das Diagramm ist wie folgt auszufüllen:

- Linkes Kästchen: Stickstoff, N_2 , bereits vorgegeben.
- Mittleres Kästchen: N_2H_4 .
- Rechtes Kästchen: NH_3 .
- Erster waagerechter Pfeil: -1.16 V .
- Zweiter waagerechter Pfeil: $+0.10\text{ V}$.
- Unterer, das mittlere Kästchen umgehender Pfeil: -0.740 V .

3.8 — Hydrazinzerersetzung und Gleichgewichtskonstanten

Für eine aus Oxidations- und Reduktionsteilreaktionen zusammengesetzte Reaktion gilt

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode,red}}^{\circ} - E_{\text{anode,red}}^{\circ}.$$

Die Kombination von

$$\Delta_r G^{\circ} = -nFE_{\text{cell}}^{\circ}$$

mit

$$\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K$$

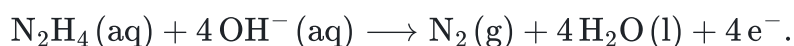
ergibt

$$\boxed{\ln K = \frac{nFE_{\text{cell}}^{\circ}}{RT}}.$$

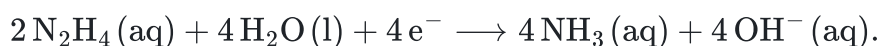
Der Wert von n und folglich auch K beziehen sich auf die ausgeglichene Reaktion genau in der angegebenen Form.

(i) Zersetzung zu Ammoniak und Stickstoff

Die Reduktionsteilreaktion von Stickstoff zu Hydrazin wird umgekehrt:



Die Reduktionsteilreaktion von Hydrazin zu Ammoniak wird mit zwei multipliziert:



Nach dem Kürzen ergibt sich



Dies ist eine Disproportionierung: Ein Teil des Stickstoffs im Hydrazin wird von der Oxidationszahl -2 auf 0 oxidiert, während der Rest von -2 auf -3 reduziert wird.

Für die obige mit ganzzahligen Koeffizienten ausgeglichene Reaktion gilt $n = 4$, und

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.10 - (-1.16) = 1.26 \text{ V}.$$

Bei 298.15 K gilt

$$\ln K = \frac{4(96485.3)(1.26)}{(8.31446)(298.15)} = 196.166.$$

Äquivalent dazu gilt

$$\log_{10} K = 85.194,$$

also

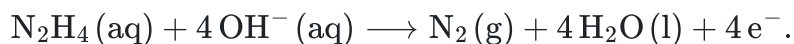
$$\boxed{K \approx 1.6 \times 10^{85}}.$$

Für ideale Gase lautet der dimensionslose Ausdruck in Aktivitäten

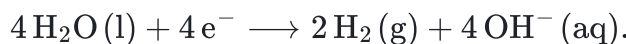
$$K = \frac{a_{\text{NH}_3}^4 (p_{\text{N}_2}/p^{\circ})}{a_{\text{N}_2\text{H}_4}^3}.$$

(ii) Zersetzung zu Stickstoff und Wasserstoff

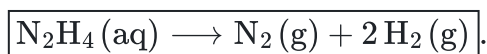
Es wird dieselbe Oxidationsteilreaktion des Hydrazins verwendet:



Die angegebene Reduktionsteilreaktion von Wasser zu Wasserstoff wird mit zwei multipliziert:



Die Gesamtreaktion lautet



Erneut gilt $n = 4$, während

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.83 - (-1.16) = 0.33 \text{ V}.$$

Daher gilt

$$\ln K = \frac{4(96485.3)(0.33)}{(8.31446)(298.15)} = 51.3767,$$

$$\log_{10} K = 22.3126,$$

und

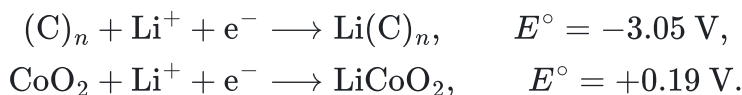
$$\boxed{K \approx 2.1 \times 10^{22}}.$$

Der entsprechende dimensionslose Ausdruck in Aktivitäten lautet

$$K = \frac{(p_{\text{N}_2}/p^{\circ})(p_{\text{H}_2}/p^{\circ})^2}{a_{\text{N}_2\text{H}_4}}.$$

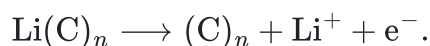
3.9 — Entladereaktion der Batterie und Oxidationszahlen von Cobalt

Die angegebenen Reduktionspotentiale lauten

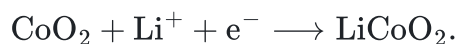


Bei der freiwillig ablaufenden Entladung läuft die Teilreaktion mit dem höheren Reduktionspotential als Reduktion ab. Die Graphit-Teilreaktion wird umgekehrt.

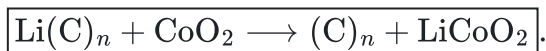
Oxidation:



Reduktion:



Durch Addition und Kürzen des Lithiumions und des Elektrons ergibt sich



Für Cobalt in CoO_2 gilt

$$x + 2(-2) = 0 \quad \Longrightarrow \quad x = +4.$$

Für Cobalt in LiCoO_2 gilt

$$(+1) + x + 2(-2) = 0 \quad \Longrightarrow \quad x = +3.$$

Somit wird Cobalt während der Entladung von **Cobalt(IV) zu Cobalt(III)** reduziert.

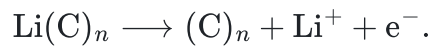
3.10 — Zuordnung der Elektroden

An der Anode findet die Oxidation statt, an der Kathode die Reduktion.

Für die $\text{Li}(\text{C})_n$ -**Elektrode** ist anzukreuzen:

- **Anode;**
- **weil hier Lithiumatome oxidiert werden.**

Diese Auswahl folgt der formalen Darstellung der Aufgabe



Für die LiCoO_2 -**Elektrode** ist anzukreuzen:

- **Kathode;**
- **weil hier Cobaltionen reduziert werden.**

Die Oxidationszahl von Cobalt ändert sich von +4 zu +3, während Lithium in die Cobaltoxidelektrode eingelagert wird. Elektronen fließen durch den äußeren Stromkreis von der Elektrode aus lithiiertem Graphit zur Cobaltoxidelektrode.

3.11 — Spezifische Ladungskapazität und Energiedichte

Die Standard-EMK bei der Entladung beträgt

$$E^\circ = E^\circ_{\text{cathode,red}} - E^\circ_{\text{anode,red}} = 0.19 - (-3.05) = \boxed{3.24 \text{ V}}.$$

Die aktive Masse, die mit der Übertragung von einem Mol Elektronen verbunden ist, enthält jeweils ein Mol C_6 , CoO_2 und Lithiumatome:

$$\begin{aligned} M_{\text{active}} &= 6(12.011) + 58.933 + 2(15.999) + 6.94 \\ &= 169.937 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Die Lithiummasse wird einmal gezählt, und die aktiven Materialien beider Elektroden werden berücksichtigt.

Ein Mol Elektronen trägt die Ladung F . Da

$$1 \text{ mAh} = 3.6 \text{ C},$$

gilt, beträgt die theoretische spezifische reversible Ladungskapazität

$$\begin{aligned} q_{\text{sp}} &= \frac{F}{M_{\text{active}}} \frac{1 \text{ mAh}}{3.6 \text{ C}} \\ &= \frac{96485.3}{3.6(169.937)} \\ &= \boxed{157.7 \text{ mAh g}^{-1}}. \end{aligned}$$

Numerisch entspricht dies auch 157.7 Ah kg^{-1} . Somit beträgt die spezifische reversible Energie

$$\begin{aligned} w_{\text{sp}} &= E^\circ q_{\text{sp}} \\ &= (3.24 \text{ V})(157.7 \text{ Ah kg}^{-1}) \\ &= 511.0 \text{ Wh kg}^{-1} \\ &= \boxed{0.511 \text{ kWh kg}^{-1}}. \end{aligned}$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Säulenchromatographie von radioaktivem Kupfer

^{64}Cu für die Positronen-Emissions-Tomographie wird durch Beschuss eines Zinktargets mit Deuteriumkernen hergestellt (im Folgenden als aktiviertes Target bezeichnet).

4.1 Geben Sie die ausgeglichene Gleichung für den Beschuss des ^{64}Zn -Kerns mit Deuteriumkernen an, bei dem ^{64}Cu entsteht. Geben Sie für alle Teilchen die entsprechenden Ordnungs- und Massenzahlen an. Lassen Sie die Ladungen außer Betracht.

Das aktivierte Target wird in konzentrierter Salzsäure ($\text{HCl}(\text{aq})$) gelöst. Dabei entsteht ein Gemisch, das Cu^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen sowie deren jeweilige Chloridokomplexe enthält.

4.2 Berechnen Sie den Stoffmengenanteil der negativ geladenen Kupferspezies bezogen auf die durch Aktivierung des Zinktargets erzeugte Kupfermenge. Nehmen Sie $[\text{Cl}^-] = 4 \text{ mol dm}^{-3}$ an. Die Gesamtkomplexbildungskonstanten β sind in Tabelle 1 angegeben.

Tragen Sie vor Beginn der Berechnung die Ladungen in die Kästchen oben rechts ein:

Cu $[\text{CuCl}]$ $[\text{CuCl}_2]$ $[\text{CuCl}_3]$ $[\text{CuCl}_4]$

Tabelle 1. Gesamtkomplexbildungskonstanten β der Cu-Spezies (die Ladungen wurden in der Formel weggelassen).

$$\beta_i = \frac{[\text{CuCl}_i]}{[\text{Cu}] \times [\text{Cl}]^i}$$

i in $[\text{CuCl}_i]$	1	2	3	4
β_i	2.36	1,49	0.690	0.055

Das Gemisch aus Cu^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen und deren jeweiligen Chloridokomplexen wurde mit einem Anionenaustauscherharz getrennt. Trocken Harz in der OH^- -Form wurde in Wasser dispergiert und die Suspension in eine Säule überführt. Um alle Austauschplätze mit Cl^- -Ionen zu besetzen (d. h. das Harz in die Cl^- -Form zu überführen), wurde das Harz mit Salzsäure und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen, um alle ungebundenen Cl^- -Ionen auszuwaschen.

4.3 Vor dem Waschen mit Salzsäure befand sich zunächst alles auf Labortemperatur. Ändert sich die Temperatur der Säule während des Waschens mit Salzsäure?

- ☐ Nein.
- ☐ Ja, die Temperatur sinkt.
- ☐ Ja, die Temperatur steigt.

Das Gemisch aus Cu^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen und deren jeweiligen Chloridokomplexen wurde auf die mit Harz gefüllte Säule aufgebracht. Als Elutionsmittel wurde eine Salzsäurelösung verwendet.

Mit der folgenden einfachen empirischen Formel lassen sich Größen berechnen, die das mittlere Elutionsverhalten sowohl der Kupferspezies als auch der Zinkspezies auf der Säule bestimmen.

Das Retentionsvolumen $\bar{V}_R$ (das Volumen der mobilen Phase, bei dem 50% der Verbindung von der Säule eluiert wurden) lässt sich wie folgt berechnen:

$$V_R = D_g \times m_{\text{resin,dry,OH form}} + V_0$$

4.4 Berechnen Sie mithilfe der mittleren massenbezogenen Verteilungskoeffizienten D_g ($D_g(\text{Cu-Spezies}) = 17.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $D_g(\text{Zn-Spezies}) = 78.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) die Retentionsvolumina V_R in cm^3 sowohl für die Kupferspezies als auch für die Zinkspezies. Die Masse des trockenen Harzes in der OH^- -Form beträgt $m_{\text{resin,dry,OH form}} = 3.72 \text{ g}$, das Totvolumen der Säule $V_0 = 4.93 \text{ cm}^3$.

(Falls Sie die Antwort nicht ermitteln können, verwenden Sie für die weiteren Berechnungen $V_R(\text{Cu-Spezies}) = 49.9 \text{ cm}^3$ und $V_R(\text{Zn-Spezies}) = 324 \text{ cm}^3$.)

Nach der einfachen empirischen Formel kann die Trennung zweier Gruppen von Spezies, **A** und **B**, als vollständig angesehen werden, wenn

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) - V_{0.999}(\mathbf{B}) > 10V_c$$

Dabei ist $V_{0.001}$ das Volumen der mobilen Phase, bei dem 0.1% von **A** von der Säule eluiert wurden, und $V_{0.999}$ das Volumen der mobilen Phase, bei dem 99.9% von **B** von der Säule eluiert wurden.

$$\begin{aligned} V_{0.001}(\mathbf{A}) &= V_R(\mathbf{A}) \times \left(1 - 6.91\sqrt{d_p/L_c}\right) \\ V_{0.001}(\mathbf{B}) &= V_R(\mathbf{B}) \times \left(1 - 6.91\sqrt{d_p/L_c}\right) \\ V_{0.999}(\mathbf{B}) &= 2V_R(\mathbf{B}) - V_{0.001}(\mathbf{B}) \end{aligned}$$

4.5 Entscheiden Sie anhand einer Berechnung, ob die Kupferspezies vollständig von den Zinkspezies getrennt wurden. Das Volumen der mit dem gequollenen Harz gefüllten Säule beträgt $V_c = 10.21 \text{ cm}^3$, der Durchmesser der Harzpartikel $d_p = 0.125 \text{ mm}$ und die Höhe des nassen Harzes im gequollenen Zustand in der Säule $L_c = 13.0 \text{ cm}$.

4.6 Berechnen Sie den theoretischen Wert der gesamten massenbezogenen Ionenaustauschkapazität des in dieser Aufgabe verwendeten trockenen Harzes, $Q_{\text{m,theor}}$, in mmol g^{-1} . Gehen Sie davon aus, dass ausschließlich Tetraalkylammoniumgruppen für den Ionenaustausch des Harzes verantwortlich waren. Es waren keine anderen stickstoffhaltigen Gruppen vorhanden. Der Massenanteil von Stickstoff im trockenen Harz betrug 4.83%.

(Falls Sie die Antwort nicht ermitteln können, verwenden Sie für die weiteren Berechnungen $Q_{\text{m,theor}} = 4.83 \text{ mmol g}^{-1}$.)

In Wirklichkeit sind nicht alle Tetraalkylammoniumgruppen am Ionenaustausch beteiligt. Zur Bestimmung der gesamten volumenbezogenen Ionenaustauschkapazität Q_v wurde die Säule, die mit 3.72 g trockenem, in die Cl^- -Form überführtem Harz gefüllt war, mit einem Überschuss an Natriumsulfatlösung gewaschen. Der Säulenauslauf wurde in einem 500 cm^3 -Messkolben aufgefangen, der anschließend mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt wurde. Ein Aliquot von 100 cm^3 wurde potentiometrisch mit einer Silbernitratlösung der Konzentration $0.1027 \text{ mol dm}^{-3}$ titriert. Das Volumen der Silbernitratlösung am Äquivalenzpunkt betrug 22.20 cm^3 . Das Volumen der mit dem gequollenen Harz gefüllten Säule, V_c , betrug 10.21 cm^3 .

4.7 Berechnen Sie Q_v des gequollenen Harzes in mmol aktiver Tetraalkylammoniumgruppen pro cm^3 gequollenem Harz.

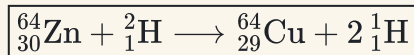
(Falls Sie die Antwort nicht ermitteln können, verwenden Sie für die weiteren Berechnungen $Q_v = 1.00 \text{ mmol cm}^{-3}$.)

4.8 Berechnen Sie den Stoffmengenanteil (x) der aktiv am Ionenaustausch beteiligten Tetraalkylammoniumgruppen.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **4.1**



Es werden zwei Protonen emittiert.

- **4.2** Tragen Sie von links nach rechts 2+, +, 0, −, 2− in die Kästchen ein. Der Stoffmengenanteil der negativ geladenen Kupferspezies beträgt

$$x_- = 0.629 \quad (62.9\%).$$

- **4.3** Wählen Sie „Ja, die Temperatur steigt.“

- **4.4**

$$V_R(\text{Cu}) = 69.7 \text{ cm}^3, \quad V_R(\text{Zn}) = 297 \text{ cm}^3.$$

- **4.5** Ja, die Trennung ist nach dem angegebenen Kriterium vollständig:

$$V_{0.001}(\text{Zn}) - V_{0.999}(\text{Cu}) = 148.7 \text{ cm}^3 > 102.1 \text{ cm}^3.$$

- **4.6**

$$Q_{\text{m,theor}} = 3.45 \text{ mmol g}^{-1}.$$

- **4.7**

$$Q_v = 1.117 \text{ mmol cm}^{-3}.$$

- **4.8**

$$x = 0.889 \quad (88.9\%).$$

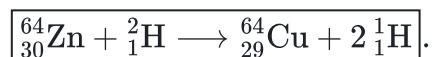
Lösung

4.1

Sowohl die Massenzahl A als auch die Ordnungszahl Z müssen erhalten bleiben. Für die Edukte gilt

$$A_{\text{total}} = 64 + 2 = 66, \quad Z_{\text{total}} = 30 + 1 = 31.$$

Nach der Bildung von ${}_{29}^{64}\text{Cu}$ müssen die übrigen Teilchen daher insgesamt die Massenzahl 2 und die Ordnungszahl 2 aufweisen. Es handelt sich um zwei Protonen:



Spezies	Name	Ordnungszahl Z	Massenzahl A
${}^{64}_{30}\text{Zn}$	Zink-64-Kern	30	64
${}^2_1\text{H}$	Deuteron	1	2
${}^{64}_{29}\text{Cu}$	Kupfer-64-Kern	29	64
${}^1_1\text{H}$	Proton	1	1

Die SMILES für die Isotopenatome lauten für Zink-64 $[{}^{64}\text{Zn}]$ und für Kupfer-64 $[{}^{64}\text{Cu}]$; das Deuteron und das Proton können als $[2\text{H}^+]$ bzw. $[1\text{H}^+]$ dargestellt werden. Die Metall-SMILES kennzeichnen Isotope als Atome; sie stellen weder die bloßen Kerne dar noch kodieren sie die Kernreaktion.

4.2

Kupfer verbleibt in der Oxidationsstufe +2. Jeder Chloridoligand trägt die Ladung -1 bei, sodass ein Komplex mit i Chloridoliganden die Ladung $2 - i$ besitzt.

Die Kästchen müssen daher von links nach rechts folgende Einträge enthalten:

$$\boxed{2+, \quad +, \quad 0, \quad -, \quad 2-}.$$

Die Spezies und ihre relativen Konzentrationen sind:

Spezies	Name	SMILES	Konzentration bezogen auf $[\text{Cu}^{2+}]$
Cu^{2+}	Kupfer(II)-Ion	$[\text{Cu}+2]$	1
$[\text{CuCl}]^+$	Chloridokupfer(II)-Ion	$[\text{Cu}+2] <- [\text{Cl}-]$	$2.36(4) = 9.44$
$[\text{CuCl}_2]$	Dichloridokupfer(II)	$[\text{Cu}+2] (<- [\text{Cl}-]) <- [\text{Cl}-]$	$1.49(4)^2 = 23.84$
$[\text{CuCl}_3]^-$	Trichloridocuprat(II)-Ion	$[\text{Cu}+2] (<- [\text{Cl}-]) (<- [\text{Cl}-]) <- [\text{Cl}-]$	$0.690(4)^3 = 44.16$
$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	Tetrachloridocuprat(II)-Ion	$[\text{Cu}+2] (<- [\text{Cl}-]) (<- [\text{Cl}-]) (<- [\text{Cl}-]) <- [\text{Cl}-]$	$0.055(4)^4 = 14.08$

Chlorid ist hier Cl^- , SMILES $[\text{Cl}-]$. Die Pfeile in diesen erweiterten SMILES bezeichnen koordinative Bindungen vom Liganden zum Metall. Lösungsmittel liganden sind wie in der Aufgabenstellung weggelassen; diese Darstellungen legen keine Koordinationsgeometrien fest. Das andere unkomplexierte Metallion im Gemisch ist Zink(II), Zn^{2+} , SMILES $[\text{Zn}+2]$.

Da die angegebenen Konstanten **Gesamtkomplexbildungskonstanten** sind, gilt

$$c_{\text{Cu, total}} = [\text{Cu}^{2+}] \left(1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{Cl}^-]^i \right).$$

Jede Spezies enthält ein Kupferatom. Der gesuchte Stoffmengenanteil ergibt sich daher aus der Summe der Konzentrationen der beiden anionischen Komplexe, dividiert durch die Gesamtkupferkonzentration:

$$\begin{aligned}
 x_- &= \frac{[[\text{CuCl}_3]^-] + [[\text{CuCl}_4]^{2-}]}{c_{\text{Cu,total}}} \\
 &= \frac{0.690(4)^3 + 0.055(4)^4}{1 + 2.36(4) + 1.49(4)^2 + 0.690(4)^3 + 0.055(4)^4} \\
 &= \frac{44.16 + 14.08}{1 + 9.44 + 23.84 + 44.16 + 14.08} \\
 &= \frac{58.24}{92.52} = 0.6294855.
 \end{aligned}$$

Somit gilt

$$x_- = 0.629 \approx 62.9\%.$$

4.3

Bei der Überführung des Harzes in seine Chloridform wird Chlorid zum Gegenion an den Austauschplätzen. Wasserstoffionen aus der Salzsäure neutralisieren die Hydroxid-Gegenionen:



Diese Neutralisation ist exotherm, sodass die Temperatur der Säule steigt.

Die relevanten Spezies sind das Wasserstoffion $[\text{H}^+]$, das Hydroxidion $[\text{OH}^-]$ und Wasser o. Wässrige Salzsäure wird durch ihre dissoziierten Ionen $[\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ dargestellt.

Wählen Sie „**Ja, die Temperatur steigt.**“

4.4

Wenden Sie die angegebene Beziehung getrennt auf die Kupfer- und Zinkspezies an:

$$V_R = D_g m_{\text{resin,dry,OH form}} + V_0.$$

Für Kupfer gilt

$$\begin{aligned}
 V_R(\text{Cu}) &= (17.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1})(3.72 \text{ g}) + 4.93 \text{ cm}^3 \\
 &= 69.658 \text{ cm}^3 \\
 &\approx \boxed{69.7 \text{ cm}^3}.
 \end{aligned}$$

Für Zink gilt

$$\begin{aligned}
 V_R(\text{Zn}) &= (78.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1})(3.72 \text{ g}) + 4.93 \text{ cm}^3 \\
 &= 296.95 \text{ cm}^3 \\
 &\approx \boxed{297 \text{ cm}^3}.
 \end{aligned}$$

Kupfer wird somit früher und Zink später eluiert.

4.5

Die später eluierenden Spezies müssen als **A** zugeordnet werden, also gilt

$$\mathbf{A} = \text{Zinkspezies}, \quad \mathbf{B} = \text{Kupferspezies}.$$

Drücken Sie zunächst den Partikeldurchmesser und die Säulenhöhe in denselben Einheiten aus:

$$d_p = 0.125 \text{ mm} = 0.0125 \text{ cm}, \quad L_c = 13.0 \text{ cm}.$$

Definieren Sie den dimensionslosen Faktor

$$f = 6.91 \sqrt{\frac{d_p}{L_c}} = 6.91 \sqrt{\frac{0.0125}{13.0}} = 0.214270.$$

Mit den ungerundeten Retentionsvolumina aus 4.4 ergibt sich

$$\begin{aligned} V_{0.001}(\text{Zn}) &= 296.95(1 - 0.214270) \text{ cm}^3 \\ &= 233.3225 \text{ cm}^3, \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} V_{0.001}(\text{Cu}) &= 69.658(1 - 0.214270) \text{ cm}^3 \\ &= 54.7324 \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} V_{0.999}(\text{Cu}) &= 2V_R(\text{Cu}) - V_{0.001}(\text{Cu}) \\ &= 2(69.658) - 54.7324 \\ &= 84.5836 \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

Der Abstand zwischen den Elutionsvolumina beträgt

$$V_{0.001}(\text{Zn}) - V_{0.999}(\text{Cu}) = 233.3225 - 84.5836 = 148.7389 \text{ cm}^3.$$

Der geforderte Mindestwert beträgt

$$10V_c = 10(10.21) = 102.1 \text{ cm}^3.$$

Da

$$\boxed{148.7 \text{ cm}^3 > 102.1 \text{ cm}^3},$$

ist die Trennung nach dem angegebenen empirischen Kriterium vollständig.

4.6

Ein Tetraalkylammonium-Austauschplatz, R_4N^+ , enthält ein Stickstoffatom und trägt eine positive Ladung. Seine allgemeine Struktur-SMILES lautet `[*][N+]([*])([*])[*]`, wobei jeder Platzhalter einen nicht näher festgelegten Alkylsubstituenten bezeichnet; die Substituenten umfassen auch die Anbindung an das Harz. Die genaue Polymerstruktur ist nicht angegeben.

Da der gesamte Stickstoff zu diesen Gruppen gehört, entspricht ein Mol Stickstoff einem Mol theoretischer Austauschplätze.

Mit der Standardmolmasse von Stickstoff $M(\text{N}) = 14.01 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$\begin{aligned} Q_{\text{m,theor}} &= \frac{w_{\text{N}}}{M(\text{N})} \\ &= \frac{0.0483}{14.01 \text{ g mol}^{-1}} \\ &= 0.00344754 \text{ mol g}^{-1} \\ &= \boxed{3.45 \text{ mmol g}^{-1}}. \end{aligned}$$

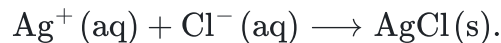
Dies ist die Kapazität, wenn jede Tetraalkylammoniumgruppe am Ionenaustausch teilnimmt.

4.7

Überschüssiges Sulfat verdrängt die austauschbaren Chlorid-Gegenionen. Jede aktive Tetraalkylammoniumgruppe bindet anfänglich ein Chloridion, sodass gilt

$$n_{\text{active groups}} = n_{\text{displaced chloride}}$$

Das Chlorid wird durch Fällung mit Silber(I) bestimmt:



Das stöchiometrische Verhältnis beträgt 1 : 1.

Die relevanten Spezies sind das Sulfation $[\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$, das Silber(I)-Ion $[\text{Ag}^+]$ und Silberchlorid $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$. Die Reagenzien sind Natriumsulfat $[\text{Na}^+][\text{Na}^+][\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$ und Silbernitrat $[\text{Ag}^+][\text{O-}][\text{N}^+](=\text{O})[\text{O-}]$. Diese durch Punkte getrennten SMILES kennzeichnen ionische Komponenten; Silberchlorid bildet ein ausgedehntes Festkörpergitter.

Die Stoffmenge an Chlorid im 100 cm^3 -Aliquot beträgt

$$\begin{aligned} n_{\text{aliquot}}(\text{Cl}^-) &= c(\text{AgNO}_3)V_{\text{eq}} \\ &= (0.1027 \text{ mol dm}^{-3})(22.20 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) \\ &= 2.27994 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ &= 2.27994 \text{ mmol}. \end{aligned}$$

Die gesamte Lösung von 500 cm^3 enthält das Fünffache dieser Stoffmenge:

$$n_{\text{active groups}} = \frac{500}{100}(2.27994) = 11.3997 \text{ mmol}.$$

Die Kapazität pro Volumeneinheit des gequollenen Harzes beträgt somit

$$\begin{aligned} Q_v &= \frac{n_{\text{active groups}}}{V_c} \\ &= \frac{11.3997 \text{ mmol}}{10.21 \text{ cm}^3} \\ &= \boxed{1.117 \text{ mmol cm}^{-3}}. \end{aligned}$$

4.8

Die gesamte Stoffmenge an Tetraalkylammoniumgruppen in den ursprünglichen 3.72 g trockenem Harz beträgt

$$\begin{aligned} n_{\text{total groups}} &= m_{\text{resin}}Q_{\text{m,theor}} \\ &= (3.72 \text{ g})(3.447537 \text{ mmol g}^{-1}) \\ &= 12.82484 \text{ mmol}. \end{aligned}$$

Der aktive Anteil beträgt daher

$$\begin{aligned} x &= \frac{n_{\text{active groups}}}{n_{\text{total groups}}} \\ &= \frac{Q_v V_c}{Q_{\text{m,theor}} m_{\text{resin}}} \\ &= \frac{11.3997}{12.82484} \\ &= 0.8888766. \end{aligned}$$

Somit gilt

$$\boxed{x = 0.889, \text{ oder } 88.9\%}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Böhmischer Granat

Das in 5.4 erwähnte dodekaedrische Aufspaltungsdiagramm und die Formel zur Definition von x, y in 5.13 sind in dieser Fassung der Aufgabe nicht abgedruckt.

AUFGABE 5

Böhmischer Granat

Böhmischer Granat (Pyrop) ist ein bekannter blutroter tschechischer Halbedelstein. Die chemische Zusammensetzung natürlicher Granate wird durch die allgemeine stöchiometrische Formel $A_3B_2(SiO_4)_3$ beschrieben, wobei A^{II} ein zweiwertiges Kation und B^{III} ein dreiwertiges Kation ist. Granate besitzen eine kubische Elementarzelle, die 8 Formeleinheiten enthält. Die Struktur umfasst 3 Arten von Polyedern: Das Kation A^{II} besetzt einen dodekaedrischen Platz (es ist von acht O-Atomen umgeben), das Kation B^{III} besetzt einen oktaedrischen Platz (es ist von sechs O-Atomen umgeben), und Si^{IV} ist von vier O-Atomen umgeben, die tetraedisch angeordnet sind.

Das häufigste Granatmineral ist Almandin mit der Formel $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$. Sein Gitterparameter beträgt $a = 11.50 \text{ \AA}$.

5.1 Berechnen Sie die theoretische Dichte von Almandin.

Der böhmische Granat hat die Zusammensetzung $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$. Die reine Verbindung ist farblos, und die Farbe natürlicher Granate stammt von Chromophoren – Übergangsmetallkationen, die Kationen des Wirtsmaterials ersetzen. Die rote Farbe des böhmischen Granats entsteht durch Spuren von Cr^{III} -Ionen auf den oktaedrischen Plätzen und Fe^{II} -Ionen auf den dodekaedrischen Plätzen.

5.2 Zeichnen Sie das Aufspaltungsdiagramm der d-Orbitale von $[Cr^{III}O_6]^{oct}$ und tragen Sie die Elektronen ein.

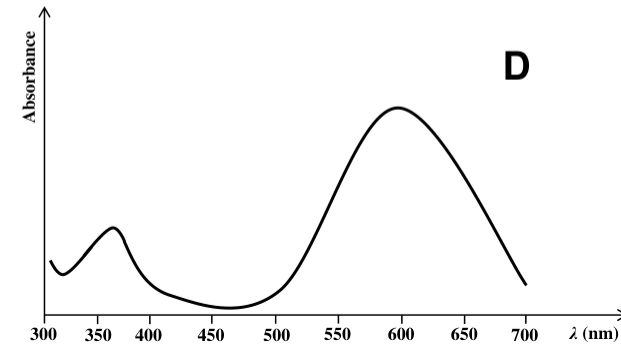
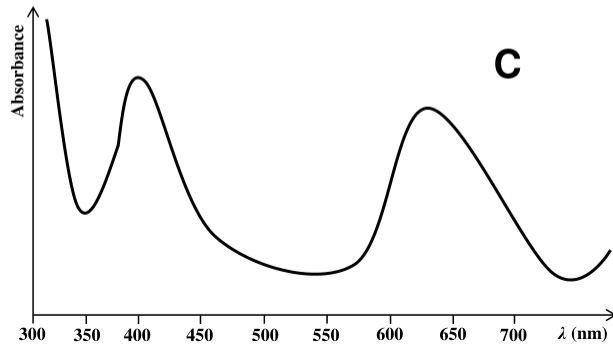
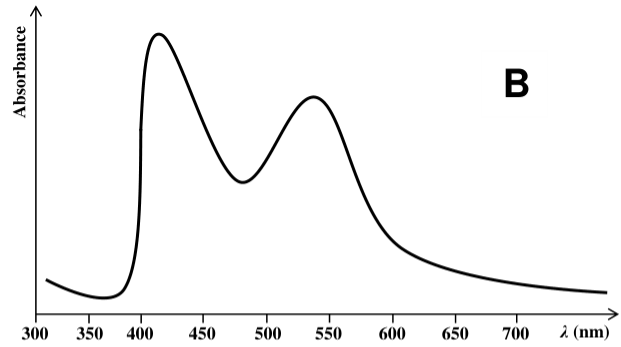
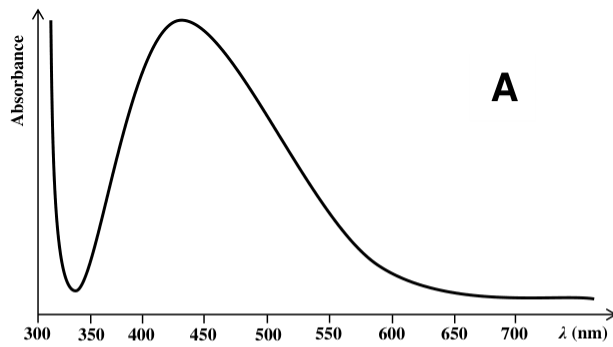
5.3 Bestimmen Sie das Element bzw. die Elemente der ersten Übergangsmetallreihe, dessen bzw. deren dreiwertige Kationen M^{III} auf einem **oktaedrischen** Platz in der Low-Spin-Konfiguration diamagnetisch und in der High-Spin-Konfiguration paramagnetisch sind.

5.4 Die folgende Abbildung zeigt die Aufspaltung der d-Orbitale im dodekaedrischen Kristallfeld. Tragen Sie die Elektronen für den Chromophor $[Fe^{II}O_8]^{dod}$ für beide möglichen Konfigurationen ein.

5.5 Leiten Sie für beide Konfigurationen die Ungleichungen (z. B. $P < E_1 + E_2 + E_3$) für die Größe der Paarungsenergie (P) im Verhältnis zu den Energien E_1 , E_2 und E_3 her.

5.6 Bestimmen Sie unter der Annahme $P > E_3$ das Element bzw. die Elemente der ersten Übergangsmetallreihe, dessen bzw. deren zweiwertiges Kation M^{II} auf einem dodekaedrischen Platz in der Low-Spin-Konfiguration diamagnetisch und in der High-Spin-Konfiguration paramagnetisch ist.

Die folgenden Abbildungen zeigen vereinfachte Absorptionsspektren von vier farbigen Mineralen – blutrotem böhmischem Granat, grünem Uwarowit, blauem Saphir und gelborangem Citrin.



5.7 Ordnen Sie die Spektren den Mineralen zu.

5.8 Wie erscheint der böhmische Granat, wenn er mit monochromatischem blaugrünem Licht beleuchtet wird?

- ☐ Rot ☐ Blau ☐ Gelborange ☐ Schwarz
☐ Gelb ☐ Blaugrün ☐ Violett ☐ Weiß

Andradit ist ein weiteres Granatmineral; seine chemische Zusammensetzung ist $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$. Eine doppelte Kationensubstitution – Ti^{IV} für Fe^{III} auf dem oktaedrischen Platz und Fe^{III} für Si^{IV} auf dem tetraedrischen Platz – führt zur Bildung von schwarzem Schorlomit. Seine chemische Zusammensetzung lässt sich als $\text{Ca}_3[\text{Fe}, \text{Ti}]_2^{\text{oct}}([\text{Si}, \text{Fe}]^{\text{tet}}\text{O}_4)_3$ ausdrücken.

5.9 Berechnen Sie den prozentualen Anteil der Si^{IV} -Ionen in einer Schorlomitprobe, der durch Fe^{III} ersetzt werden muss, wenn bekannt ist, dass 5% der Fe^{III} -Ionen auf oktaedrischen Plätzen durch Ti^{IV} ersetzt sind.

Die Farbe des Minerals wird durch zwei Chromophore verursacht: $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{oct}}$ und $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]^{\text{tet}}$. Die Zentralionen beider Chromophore besitzen die gleiche Anzahl ungepaarter Elektronen.

5.10 Zeichnen Sie die Aufspaltungsdiagramme der d-Orbitale für beide Chromophore und tragen Sie die Elektronen ein.

Ein tetraedrisches Feld verursacht eine geringere Aufspaltung als ein oktaedrisches Feld ($\Delta_{\text{tet}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{oct}}$). Überraschenderweise ist beim Fe^{III} -Ion die Energie des ersten d-d-Übergangs (der allerdings sehr schwach ist) für den oktaedrischen Chromophor kleiner ($11\,000\text{ cm}^{-1}$) als für den tetraedrischen ($22\,000\text{ cm}^{-1}$).

5.11 Berechnen Sie die Größe der Paarungsenergie (P) und die Größen der Aufspaltungen Δ_{oct} und Δ_{tet} . Nehmen Sie an, dass die Paarungsenergie in beiden Chromophoren gleich ist.

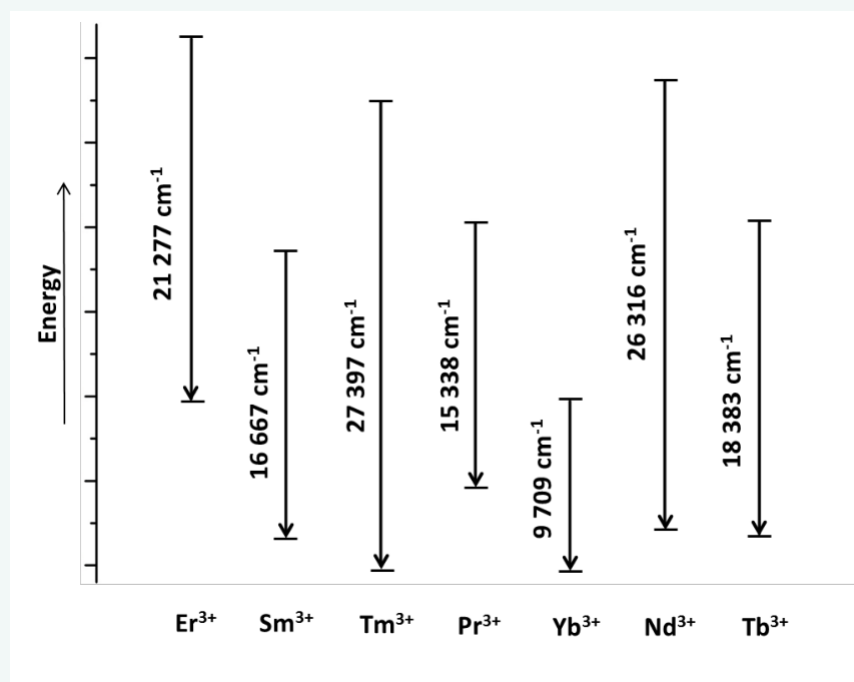
Der synthetische Granat YAG (Yttrium-Aluminium-Granat), der in der Optoelektronik verwendet wird, hat die Zusammensetzung $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Seine Struktur leitet sich von der allgemeinen Granatstruktur $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ ab, indem die Ionen Y^{III} und Al^{III} auf die A-, B- und Si-Plätze gesetzt werden.

5.12 Bestimmen Sie anhand Ihrer Kenntnisse über die relativen Ionenradien, welches Kation welchen Platz besetzt.

5.13 Für den Einsatz in der LED-Technologie wird YAG mit Ce^{III} dotiert. Bestimmen Sie die Werte von x und y in der Formel von YAG, in dem 5% der Yttriumatome durch Cer ersetzt sind. (Falls Sie kein Ergebnis erhalten, verwenden Sie $x = 2.25$ und $y = 0.75$.)

5.14 Der mit Ce^{III} dotierte YAG wird durch Glühen eines Gemischs aus Y_2O_3 , Al_2O_3 und CeO_2 in einer H_2 -Atmosphäre hergestellt. Verwenden Sie die Formel aus 5.13 und stellen Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung mit den kleinsten ganzzahligen stöchiometrischen Koeffizienten auf.

Die Dotierung der YAG-Struktur mit Seltenerdionen ermöglicht die Herstellung von Lasern mit Emissionswellenlängen vom UV- bis zum mittleren IR-Bereich. Im folgenden Schema sind vereinfachte f-f-Energieübergänge ausgewählter Seltenerdionen dargestellt.



5.15 Welches Kation besitzt einen Übergang, der der Emission von blauem Licht entspricht?

- ☐ Er^{3+} ☐ Sm^{3+} ☐ Tm^{3+} ☐ Pr^{3+}
☐ Yb^{3+} ☐ Nd^{3+} ☐ Tb^{3+}

5.16 Berechnen Sie die Emissionswellenlänge dieses Lichts.

5.17 Einer Legende zufolge verwendete Noah während seiner Reise einen Stab mit einem Granatstein zur Beleuchtung. Bestimmen Sie unter ausschließlicher Berücksichtigung des Photolumineszenzeffekts die Farbe des von seinem Stab ausgesandten Laserlichts, wenn es sich bei dem Stein um den blutroten böhmischen Granat handelte.

Antworten

Verwenden Sie für **5.4–5.6** die übliche dodekaedrische Reihenfolge der Energieniveaus

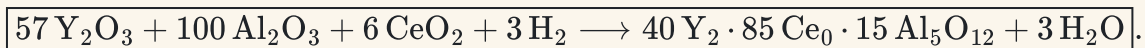
$$\varepsilon_a < \varepsilon_b < \varepsilon_c = \varepsilon_d < \varepsilon_e,$$

mit den Abständen g_L, g_M, g_H zwischen benachbarten Niveaus, von unten nach oben. Da das Diagramm fehlt, lässt sich ihre Zuordnung zu E_1, E_2, E_3 nicht bestätigen.

- **5.1:** $\rho = 4.348 \text{ g cm}^{-3}$.
- **5.2:** Chrom(III), Cr^{3+} , $[\text{Cr}+3]$: d^3 , Konfiguration $t_{2g}^3 e_g^0$, mit drei ungepaarten Elektronen.
- **5.3:** **Cobalt**, in Form von Cobalt(III), Co^{3+} , $[\text{Co}+3]$: Low-Spin t_{2g}^6 , High-Spin $t_{2g}^4 e_g^2$.
- **5.4:** Eisen(II), Fe^{2+} , $[\text{Fe}+2]$, ist d^6 . Niedrigerer Spin: $a^2 b^2 c^1 d^1 e^0$, zwei ungepaarte Elektronen. High-Spin: $a^2 b^1 c^1 d^1 e^1$, vier ungepaarte Elektronen.
- **5.5:** Niedrigerer Spin bei $P < g_M + g_H$; High-Spin bei $P > g_M + g_H$. Wenn E_1, E_2, E_3 von unten nach oben angeordnet sind, ist der Schwellenwert $E_2 + E_3$; bei einer Anordnung von oben nach unten ist er $E_1 + E_2$.
- **5.6:** Die möglichen diamagnetischen Ionen mit niedrigerem Spin sind Titan(II), $[\text{Ti}+2]$, Chrom(II), $[\text{Cr}+2]$, und Nickel(II), $[\text{Ni}+2]$; hierfür muss jeweils $P < g_L$, $P < g_M$ bzw. $P < g_H$ gelten. Die Bedingung $P > E_3$ schließt das diesem Abstand zugeordnete Ion aus. **Bei einer Anordnung von E_1, E_2, E_3 von unten nach oben lautet die Antwort Titan und Chrom; bei einer Nummerierung von oben nach unten lautet sie Chrom und Nickel.**
- **5.7:** A: Citrin; B: böhmischer Granat; C: Uwarowit; D: Saphir.
- **5.8:** Schwarz, im vorgesehenen Absorptionsmodell.
- **5.9:** 3.33% der Silicium(IV)-Plätze.
- **5.10:** Eisen(III), Fe^{3+} , $[\text{Fe}+3]$, liegt auf beiden Plätzen als High-Spin- d^5 vor: oktaedrisch $t_{2g}^3 e_g^2$, tetraedrisch $e^2 t_2^3$. Beide besitzen fünf ungepaarte Elektronen.
- **5.11:** In spektroskopischen Einheiten,

$$\frac{P}{hc} = 30\,800 \text{ cm}^{-1}, \quad \frac{\Delta_{\text{oct}}}{hc} = 19\,800 \text{ cm}^{-1}, \quad \frac{\Delta_{\text{tet}}}{hc} = 8\,800 \text{ cm}^{-1}.$$
- **5.12:** Yttrium(III), $[\text{Y}+3]$, besetzt die achtfach koordinierten A-Plätze. Aluminium(III), $[\text{Al}+3]$, besetzt sowohl die sechsfach koordinierten B-Plätze als auch die vierfach koordinierten Si-Plätze.
- **5.13:** Wird die Formel als $\text{Y}_x \text{Ce}_y \text{Al}_5 \text{O}_{12}$ angenommen, gilt $x = 2.85, y = 0.15$. Das substituierende Ion ist Cer(III), $[\text{Ce}+3]$.

• 5.14:



Das molekulare Edukt und das molekulare Produkt sind Wasserstoff [H][H] und Wasser o.

• 5.15: Er^{3+} , Erbium(III), [Er+3].

• 5.16: $\lambda = 470.0 \text{ nm}$.

• 5.17: Blaugrün, unter der Annahme, dass das emittierte Licht demselben elektronischen Übergang entspricht, bei dem der Granat absorbiert.

Lösung

Granate und Metalloxide sind ausgedehnte kristalline Festkörper, sodass ein molekularer SMILES-Ausdruck ihre Strukturen nicht beschreiben würde. Die obigen SMILES-Ausdrücke für atomare Ionen kennzeichnen die relevanten Ionen, codieren jedoch weder deren Koordinationsgeometrie noch das gemeinsame Sauerstoffgitter. Die Sauerstoffplätze sind formal mit Oxidionen, O^{2-} , [O-2], besetzt.

5.1 — Dichte von Almandin

Mit den Standardatommassen gilt

$$\begin{aligned} M(\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3) &= 3M(\text{Fe}) + 2M(\text{Al}) + 3M(\text{Si}) + 12M(\text{O}) \\ &= 497.74 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Jede Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten, also

$$m_{\text{cell}} = \frac{8M}{N_A}.$$

Das Zellvolumen beträgt

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (11.50 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 1.520875 \times 10^{-21} \text{ cm}^3.$$

Daher gilt

$$\rho = \frac{8(497.74 \text{ g mol}^{-1})}{(6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(1.520875 \times 10^{-21} \text{ cm}^3)} = \boxed{4.348 \text{ g cm}^{-3}}.$$

5.2 — Oktaedrisches Chrom(III)

Chrom(III) besitzt drei d -Elektronen. In einem oktaedrischen Feld liegen die drei t_{2g} -Orbitale unter den beiden e_g -Orbitalen. Nach der Hundschen Regel wird jedes der tiefer liegenden Orbitale mit einem Elektron besetzt.

Die geforderte Zeichnung enthält:

Niveau	Orbitale	Elektronenbesetzung
Oberes e_g	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	Beide leer
Unteres t_{2g}	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	$\uparrow, \uparrow, \uparrow$

Somit gilt

$$\boxed{t_{2g}^3 e_g^0}, \quad S = \frac{3}{2}.$$

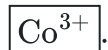
Die sechs benachbarten Sauerstoffatome liegen entlang der drei zueinander senkrechten Koordinationsachsen. Diese Geometrie wird durch den SMILES-Ausdruck des Zentralions nicht dargestellt.

5.3 — Oktaedrisches dreiwertiges Ion mit einem diamagnetischen Low-Spin-Zustand

Die gesuchte Konfiguration ist d^6 :

- Low-Spin: Alle sechs Elektronen besetzen t_{2g} und bilden drei Paare.
- High-Spin: $t_{2g}^4 e_g^2$, mit vier ungepaarten Elektronen.

Für ein dreiwertiges Ion der ersten Übergangsmetallreihe entspricht d^6 Cobalt(III):



Ein d^0 -Ion wäre in beiden Konfigurationen diamagnetisch und würde daher die Anforderungen der Aufgabe nicht erfüllen.

5.4 — Dodekaedrisches Eisen(II)

Eisen(II) besitzt sechs d -Elektronen.

Da das Diagramm des Antwortbogens fehlt, wird das übliche dodekaedrische Schema anhand der energetischen Reihenfolge beschrieben: ein niedrigstes nicht entartetes Niveau a , ein zweites nicht entartetes Niveau b , ein entartetes Paar c, d und ein höchstes nicht entartetes Niveau e .

Die geforderten Besetzungen sind:

Niveau, höchstes zuerst	Konfiguration mit niedrigerem Spin	High-Spin-Konfiguration
e	Leer	$\uparrow$
c, d	$\uparrow, \uparrow$	$\uparrow, \uparrow$
b	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
a	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$

Folglich gilt

$$\begin{aligned} \text{Niedrigerer Spin: } a^2 b^2 c^1 d^1, \quad S &= 1, \\ \text{High-Spin: } a^2 b^1 c^1 d^1 e^1, \quad S &= 2. \end{aligned}$$

Beide sind paramagnetisch. Die Paarung der beiden Elektronen in nur einem der entarteten c, d -Orbitale würde zusätzliche Paarungsenergie erfordern, ohne ihre Orbitalenergie abzusenken, und ist daher ungünstig.

5.5 — Ungleichungen für die Paarungsenergie

Wir definieren

$$g_L = \varepsilon_b - \varepsilon_a, \quad g_M = \varepsilon_c - \varepsilon_b, \quad g_H = \varepsilon_e - \varepsilon_c.$$

Wird für jedes doppelt besetzte Orbital ein Paarungsenergieaufwand P angesetzt, ergibt sich

$$U_{\text{LS}} = 2\varepsilon_a + 2\varepsilon_b + 2\varepsilon_c + 2P$$

und

$$U_{\text{HS}} = 2\varepsilon_a + \varepsilon_b + 2\varepsilon_c + \varepsilon_e + P.$$

Ihre Differenz beträgt

$$-- \quad -- \quad - \quad -$$

$$U_{\text{HS}} - U_{\text{LS}} = \varepsilon_e - \varepsilon_b - P = g_M + g_H - P.$$

Somit gilt

$P < g_M + g_H$: Konfiguration mit niedrigerem Spin, $P > g_M + g_H$: High-Spin-Konfiguration.

Bei Gleichheit haben die beiden Konfigurationen in diesem Modell dieselbe Energie.

Der physikalische Schwellenwert ist somit **der Abstand zwischen dem höchsten und dem zweitniedrigsten Orbital**. In den Symbolen des fehlenden Diagramms lautet sein Ausdruck:

Bezeichnung der Abstände, von unten nach oben	Bedingung für niedrigeren Spin	Bedingung für High-Spin
E_1, E_2, E_3	$P < E_2 + E_3$	$P > E_2 + E_3$
E_3, E_2, E_1	$P < E_1 + E_2$	$P > E_1 + E_2$

5.6 — Diamagnetische zweiwertige Ionen im dodekaedrischen Feld

Eine ungerade Elektronenzahl kann kein diamagnetisches Ion ergeben. Für gerade Elektronenzahlen sind die möglichen vollständig besetzten unteren Niveaus:

Ion	d-Elektronenzahl	Diamagnetische Besetzung	Bedingung für diese Besetzung
Titan(II), Ti^{2+}	d^2	a^2	$P < g_L$
Chrom(II), Cr^{2+}	d^4	a^2b^2	$P < g_M$
Nickel(II), Ni^{2+}	d^8	$a^2b^2c^2d^2$	$P < g_H$

Jedes besitzt eine paramagnetische High-Spin-Konfiguration. Das d^6 -Ion bleibt in seiner Konfiguration mit niedrigerem Spin paramagnetisch, wie in 5.4 festgestellt wurde; ein d^{10} -Ion bleibt diamagnetisch.

Die angegebene Bedingung $P > E_3$ schließt diejenige Konfiguration mit abgeschlossenen Schalen aus, die $P < E_3$ erfordert:

- Falls $E_3 = g_H$, lautet die Antwort **Titan und Chrom**.
- Falls $E_3 = g_L$, lautet die Antwort **Chrom und Nickel**.
- Falls $E_3 = g_M$, lautet die Antwort **Titan und Nickel**.

Das ursprüngliche Diagramm wird benötigt, um den beabsichtigten Fall auszuwählen, ohne seine Beschriftung vorauszusetzen.

5.7 — Zuordnung der Absorptionsspektren

Die beobachtete Farbe entsteht durch sichtbare Wellenlängen, die vergleichsweise schwach absorbiert werden.

Spektrum	Mineral	Begründung
A	Citrin	Starke Absorption im violett-blauen Bereich lässt überwiegend gelboranges Licht übrig.
B	Böhmischer Granat	Starke Absorption von blauem und grünem Licht bei wesentlich schwächerer Absorption von rotem Licht führt zu einem roten Erscheinungsbild.
C	Uwarowit	Absorption im violetten/blauen und im roten Bereich lässt ein Transmissionsfenster im Grünen offen.

Spektrum	Mineral	Begründung
D	Saphir	Starke Absorption im gelb-orangen/roten Bereich lässt blaues Licht relativ wenig absorbiert.

5.8 — Granat unter monochromatischer blaugrüner Beleuchtung

Blaugrünes Licht fällt in einen stark absorbierten Bereich des Granatspektrums. Im vorgesehenen Modell der gewöhnlichen Körperfarbe tritt wenig Licht aus, und es gibt keinen einfallenden roten Anteil, der das übliche rote Erscheinungsbild erzeugen könnte.

Die Antwort lautet daher

Schwarz.

5.9 — Gekoppelte Substitution in Schorlomit

Der Ersatz von Eisen(III), Fe^{3+} , durch Titan(IV), Ti^{4+} , $[\text{Ti}+4]$, erhöht die positive Ladung pro Substitution um eins.

Der Ersatz von Silicium(IV), Si^{4+} , $[\text{Si}+4]$, durch Eisen(III) verringert sie um eins. Ladungsneutralität erfordert daher eine gleiche **Anzahl** dieser beiden Substitutionen.

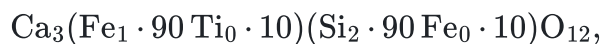
Pro Formeleinheit gibt es zwei oktaedrische Eisenplätze und drei tetraedrische Siliciumplätze. Somit gilt

$$n(\text{oktaedrische Substitutionen}) = 0.05 \times 2 = 0.10.$$

Es müssen ebenso 0.10 tetraedrische Plätze substituiert werden, woraus sich ergibt:

$$\frac{0.10}{3} \times 100\% = 3.33\%.$$

Die entsprechende Zusammensetzung nach Gitterplätzen lässt sich schreiben als



wobei die erste Klammer oktaedrische und die zweite tetraedrische Plätze beschreibt.

5.10 — Eisen(III) auf oktaedrischen und tetraedrischen Plätzen

Eisen(III) ist d^5 . Das schwache Feld der Sauerstoffliganden führt insbesondere bei tetraedrischer Koordination zur High-Spin-Konfiguration. Beide Chromophore besitzen folglich fünf ungepaarte Elektronen, im Einklang mit der Aufgabenstellung.

Für den **oktaedrischen** Chromophor ist Folgendes zu zeichnen:

Niveau	Besetzung
Oberes e_g , zwei Orbitale	$\uparrow, \uparrow$
Unteres t_{2g} , drei Orbitale	$\uparrow, \uparrow, \uparrow$

Daraus folgt

$$t_{2g}^3 e_g^2.$$

Für den **tetraedrischen** Chromophor kehrt sich die Reihenfolge um: Die beiden e -Orbitale liegen tiefer und die drei t_2 -Orbitale höher.

Niveau	Besetzung
Oberes t_2 , drei Orbitale	$\uparrow, \uparrow, \uparrow$
Unteres e , zwei Orbitale	$\uparrow, \uparrow$

Daraus folgt

$$\boxed{e^2 t_2^3}.$$

Für beide gilt $S = 5/2$. Die tetraedrische Zeichnung stellt vier benachbarte Sauerstoffatome an den Ecken eines Tetraeders dar; die oktaedrische Zeichnung stellt sechs Nachbarn entlang der Koordinationsachsen dar.

5.11 — Paarungsenergie und Kristallfeldaufspaltungen

In jedem High-Spin- d^5 -Grundzustand enthält jedes Orbital ein Elektron. Bei der betrachteten Anregung wird ein Elektron aus einem höheren Orbital in ein tieferes Orbital überführt, wo es ein Paar bilden muss.

Dies senkt die Eielektronen-Orbitalenergie um Δ , erfordert aber die Paarungsenergie P . Die Nettoenergie beträgt daher

$$E_{\text{transition}} = P - \Delta.$$

Für das oktaedrische Ion ändert sich die Konfiguration gemäß

$$t_{2g}^3 e_g^2 \longrightarrow t_{2g}^4 e_g^1.$$

Für das tetraedrische Ion gilt

$$e^2 t_2^3 \longrightarrow e^3 t_2^2.$$

Jede angeregte Konfiguration besitzt drei statt fünf ungepaarte Elektronen. Die Änderung des Gesamtspins erklärt, warum diese Übergänge schwach sind.

Wir definieren spektroskopische Energien

$$\tilde{P} = \frac{P}{hc}, \quad \tilde{\Delta} = \frac{\Delta}{hc}.$$

Die angegebenen Übergänge erfordern

$$\tilde{P} - \tilde{\Delta}_{\text{oct}} = 11\,000 \text{ cm}^{-1},$$

$$\tilde{P} - \tilde{\Delta}_{\text{tet}} = 22\,000 \text{ cm}^{-1},$$

mit

$$\tilde{\Delta}_{\text{tet}} = \frac{4}{9} \tilde{\Delta}_{\text{oct}}.$$

Subtraktion der ersten Gleichung von der zweiten ergibt

$$\left(1 - \frac{4}{9}\right) \tilde{\Delta}_{\text{oct}} = 11\,000 \text{ cm}^{-1}.$$

Daher gilt

$$\boxed{\tilde{\Delta}_{\text{oct}} = 19\,800 \text{ cm}^{-1}},$$

$$\boxed{\tilde{\Delta}_{\text{tet}} = 8\,800 \text{ cm}^{-1}},$$

und

$$\tilde{P} = 11\,000 + 19\,800 = 30\,800 \text{ cm}^{-1}.$$

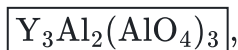
Da P beide Aufspaltungen übersteigt, sind die angenommenen High-Spin-Grundzustände konsistent.

5.12 — Kationenplätze in YAG

Yttrium(III) ist erheblich größer als Aluminium(III). Es besetzt daher die größeren, achtfach koordinierten dodekaedrischen A-Plätze.

Aluminium(III) besetzt sowohl die sechsfach koordinierten oktaedrischen B-Plätze als auch die vierfach koordinierten tetraedrischen Plätze, die normalerweise von Silicium besetzt sind.

Die Platzzuordnung lautet



gleichbedeutend mit $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

5.13 — Fünfprozentige Substitution durch Cer

Wird die fehlende Formel als $\text{Y}_x\text{Ce}_y\text{Al}_5\text{O}_{12}$ interpretiert, gibt es drei Yttriumplätze pro Formeleinheit:

$$x + y = 3.$$

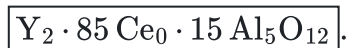
Werden 5% davon durch Cer(III) ersetzt, ergibt sich

$$y = 0.05(3) = 0.15, \quad x = 3 - 0.15 = 2.85.$$

Somit gilt

$$x = 2.85, \quad y = 0.15,$$

und die Zusammensetzung ist



Die Substitution ist isovalent und erfordert daher keinen ladungskompensierenden Defekt.

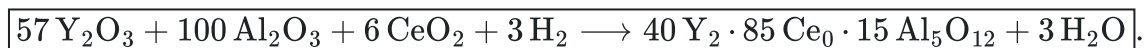
5.14 — Herstellung von cer-dotiertem YAG

Die Edukte sind Yttrium(III)-oxid, Aluminiumoxid, Cer(IV)-oxid und Wasserstoff. Cer wird von +4 in CeO_2 zu +3 im Granat reduziert, während Wasserstoff Wasser bildet.

Für eine Formeleinheit lautet die ausgeglichene Gleichung



Multiplikation mit 40 ergibt



Beide Seiten enthalten 114 Y-, 200 Al-, 6 Ce-, 483 O- und 6 H-Atome. Die Koeffizienten haben keinen gemeinsamen Teiler. Insbesondere ist der Koeffizient von Yttriumoxid das 57/40-Fache des Produktkoeffizienten, sodass 40 der kleinste zulässige positive ganzzahlige Produktkoeffizient ist.

Die molekularen Spezies sind Wasserstoff, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$, und Wasser, H_2O , o.

5.15 — Blau emittierendes Kation

Blaues Licht im Bereich von 450–495 nm entspricht ungefähr

$$20\,200\text{--}22\,200\text{ cm}^{-1}.$$

Der im Diagramm angegebene Übergang bei $21\,277\text{ cm}^{-1}$ liegt in diesem Intervall und gehört zu

$$\boxed{\text{Er}^{3+}}.$$

5.16 — Emissionswellenlänge

Wellenlänge und Wellenzahl sind Kehrwerte voneinander:

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}}.$$

Somit gilt

$$\lambda = \frac{1}{21\,277\text{ cm}^{-1}} = 4.69991 \times 10^{-5}\text{ cm} = 469.991\text{ nm}.$$

Daher gilt

$$\boxed{\lambda \approx 470.0\text{ nm}}.$$

5.17 — Farbe der Photolumineszenz

In der beabsichtigten Interpretation kehrt die Emission den für die Absorption verantwortlichen elektronischen Übergang um.

Der Granat erscheint unter weißer Beleuchtung blutrot, weil er den komplementären blaugrünen Anteil stark absorbiert. Bei der Umkehr dieses Absorptionsübergangs werden Photonen mit der entsprechenden blaugrünen Energie emittiert.

Die beabsichtigte Antwort lautet daher

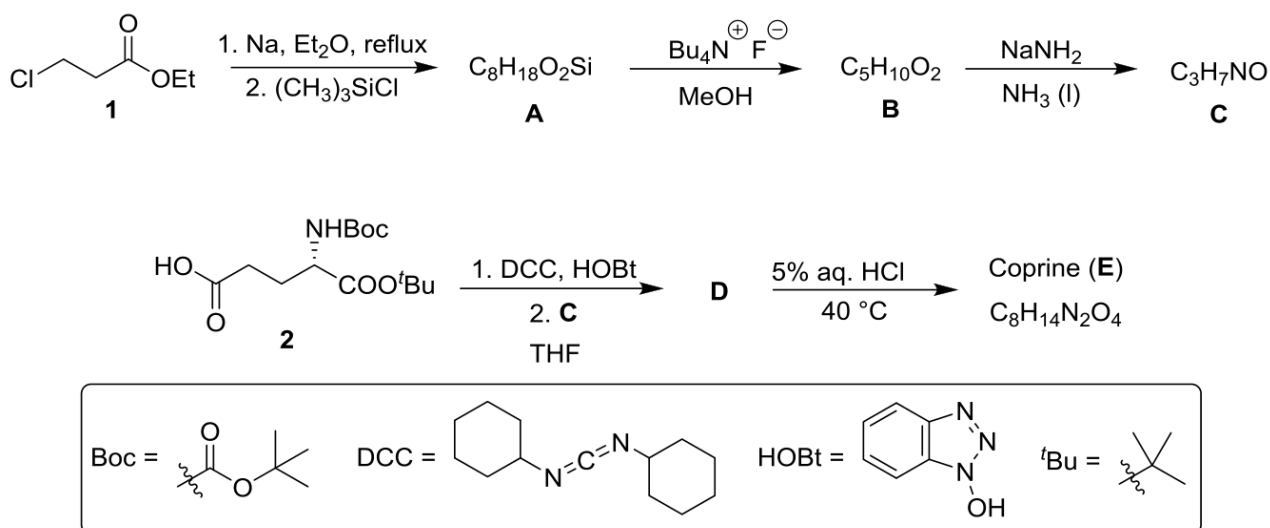
$$\boxed{\text{Blaugrün}}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Auf zum Pilzesammeln

Pilzesammeln gehört zu den traditionellen Freizeitbeschäftigungen in Tschechien und der Slowakei. Während einige unserer Pilzarten essbar sind, sind andere ungenießbar oder sogar giftig.

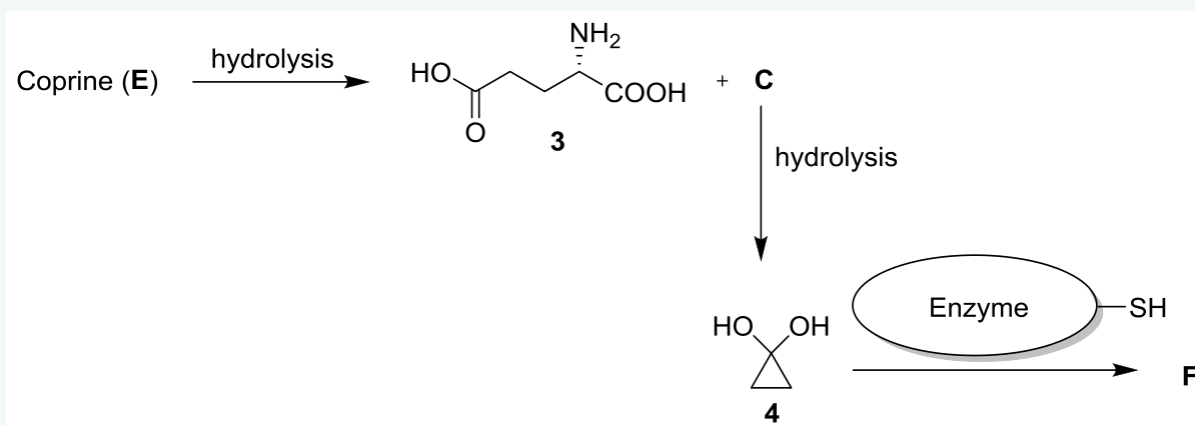
Der Faltentintling (*Coprinopsis atramentaria*) gilt als essbar und schmackhaft. Er enthält einen Naturstoff namens Coprin (**E**), der sich leicht aus 3-Chlorpropansäureethylester (**1**) synthetisieren lässt.



6.1 Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A–E**, gegebenenfalls einschließlich der Stereochemie.

Hinweis: Die erste Reaktion, bei der Verbindung **A** entsteht, verläuft über eine metallorganische Verbindung, die anschließend cyclisiert.

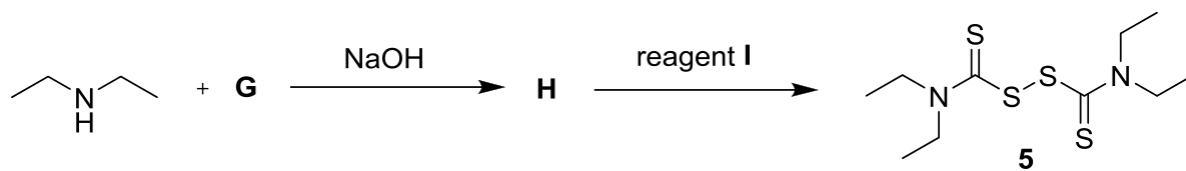
Im menschlichen Körper wird Coprin zu L-Glutaminsäure (**3**) und den Verbindungen **C** und **4** hydrolysiert, die für die unerwünschten Nebenwirkungen von Coprin verantwortlich sind. Sie hemmen das Enzym Acetaldehyd-Dehydrogenase, das am Alkoholstoffwechsel beteiligt ist. Wird das Enzym gehemmt, reichert sich der durch Alkohol-Dehydrogenase gebildete Acetaldehyd im Körper an und verursacht starke Katersymptome (den sogenannten Antabus-Effekt). Das aktive Zentrum des Enzyms enthält eine Cystein-SH-Gruppe, die entweder durch Verbindung **C** oder durch **4** blockiert wird.



Enzym = Acetaldehyd-Dehydrogenase

6.2 Zeichnen Sie unter Verwendung des obigen Piktogramms für Acetaldehyd-Dehydrogenase die Struktur **F** des durch Verbindung **4** gehemmten Enzyms.

Der Antabus-Effekt wurde nach Antabus (**5**) benannt, dem bekanntesten Arzneimittel zur Behandlung der Alkoholabhängigkeit. Dieses Arzneimittel lässt sich nach dem folgenden Schema synthetisieren.



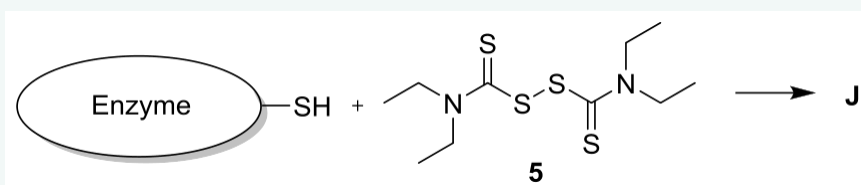
6.3 Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **G** und **H**.

Hinweis: Verbindung H enthält fünf Kohlenstoffatome.

6.4 Markieren Sie in der folgenden Liste alle möglichen Reagenzien, die für **I** verwendet werden könnten.

☐ <i>m</i> -Chlorperbenzoesäure (mCPBA)	☐ verdünntes H_2O_2
☐ $\text{Zn} / \text{CH}_3\text{COOH}$	☐ NaBH_4
☐ I_2	☐ heiße konzentrierte H_2SO_4
☐ $\text{K}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$	☐ AlCl_3

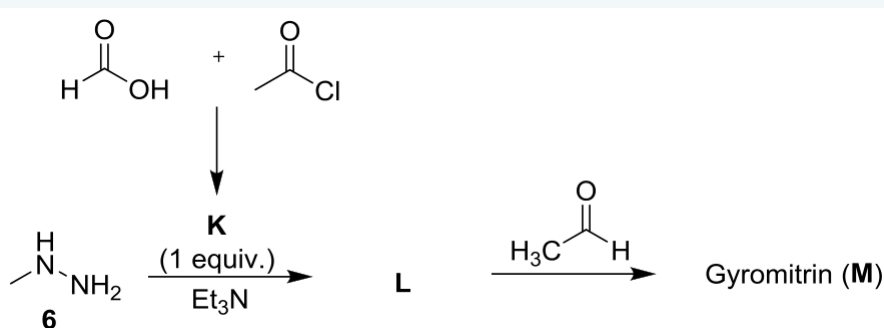
Die Art und Weise, wie Antabus die Acetaldehyd-Dehydrogenase hemmt, ähnelt der Wirkung der Verbindungen **C** und **4**.



Enzym = Acetaldehyd-Dehydrogenase

6.5 Zeichnen Sie unter Verwendung des obigen Piktogramms für Acetaldehyd-Dehydrogenase die Struktur **J** des durch Antabus (**5**) gehemmten Enzyms. *Hinweis: Die Struktur sollte drei Schwefelatome enthalten.*

Die Frühjahrslorchel (*Gyromitra esculenta*) ist ein weiterer interessanter Pilz. Obwohl sie früher als essbar galt (*esculentus* bedeutet auf Lateinisch essbar), gibt es eindeutige Belege dafür, dass dieser Pilz aufgrund seines Gehalts an Gyromitrin (**M**) giftig ist. Dieser Naturstoff lässt sich aus *N*-Methylhydrazin (**6**) herstellen:



6.6 Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **K – M**.

Im menschlichen Körper wird Gyromitrin (**M**) hydrolysiert und setzt dabei *N*-Methylhydrazin (**6**) frei, das stark hepatotoxisch ist. Die Hydrolyse von Gyromitrin (**M**) setzt ein, sobald es in das saure Milieu des menschlichen Magens gelangt, wo sowohl seine Amid- als auch seine Imingruppe

hydrolysiert werden.

Betrachten wir die Hydrolyse der Amidgruppe im Gyromitrinmolekül. Die Schwingungswellenzahl der Streckschwingung der betreffenden C–N-Bindung beträgt $1\,293.0\text{ cm}^{-1}$, und die Form der Potentialenergiefläche ändert sich durch die Isotopensubstitution nicht wesentlich.

6.7 Berechnen Sie den höchstmöglichen hypothetischen kinetischen Isotopeneffekt bei der menschlichen Körpertemperatur von $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ für die gegebene Hydrolysereaktion unter der Annahme, dass die beiden betreffenden Stickstoff- und Kohlenstoffatome gleichzeitig ersetzt wurden: ^{14}N durch das Isotop ^{15}N und ^{12}C durch das Isotop ^{13}C . Berücksichtigen Sie, dass nur die Nullpunktsschwingungsenergie die Geschwindigkeitskonstanten beeinflusst. Nehmen Sie an, dass die molaren Massen aller Isotope ganzzahlig sind. Rechnen Sie in allen Schritten mit fünf signifikanten Stellen.

6.8 Nach diesen Isotopensubstitutionen unterscheiden sich die Hydrolysegeschwindigkeiten nicht wesentlich. Welcher der folgenden Schritte ist *am wahrscheinlichsten* der geschwindigkeitsbestimmende Schritt?

- ☐ Nucleophiler Angriff von Wasser auf eine protonierte Amidgruppe
- ☐ Spaltung der C–N-Bindung
- ☐ Protonierung des Gyromitrinmoleküls

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

In den SMILES der Enzymaddukte steht * für den Rest des Enzyms, der an das Schwefelatom des Cysteins im aktiven Zentrum gebunden ist.

• 6.1

Verbindung	Identifizierung	SMILES
A	1-Ethoxy-1-(trimethylsilyloxy)cyclopropan	<chem>CCOC1(O[Si](C)(C)C)CC1</chem>
B	1-Ethoxycyclopropan-1-ol	<chem>CCOC1(O)CC1</chem>
C	1-Aminocyclopropan-1-ol	<chem>NC1(O)CC1</chem>
D	N^{α} -Boc-geschützter Coprin- α -tert-butylester; Aminosäurezentrum S	<chem>CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](CCC(=O)NC1(O)CC1)C(=O)OC(C)(C)C</chem>
E	Coprin, N^5 -(1-Hydroxycyclopropyl)-L-glutamin; Aminosäurezentrum S	<chem>N[C@@H](CCC(=O)NC1(O)CC1)C(=O)O</chem>

- 6.2 F** ist das enzymgebundene Cyclopropanon-Hemithioketal, *SC1(O)CC1. Dasselbe Cyclopropan-Kohlenstoffatom trägt OH und S–Enzyme.
- 6.3 G** ist Kohlenstoffdisulfid, S=C=S. **H** ist Natrium- N , N -diethyldithiocarbamat, CCN(CC)C(=S)[S-].[Na+].
- 6.4** Auszuwählen sind:
 - m -Chlorperbenzoesäure, O=C(O)c1cccc(Cl)c1;

- verdünntes Wasserstoffperoxid, H_2O_2 ;
- I_2 , I^- .

Heiße konzentrierte Schwefelsäure nicht auswählen: Sie fördert die Zersetzung des Dithiocarbamats.

- **6.5 J** ist das gemischte Disulfid aus Enzym und Diethyldithiocarbamat, *SSC(=S)N(CC)CC . Zeichnen Sie $\text{Enzyme-S-S-C(=S)-N(Et)}_2$.
- **6.6**

Verbindung	Identifizierung	SMILES
K	Essigsäure-Ameisensäure-Anhydrid, das gemischte Anhydrid aus Essigsäure und Ameisensäure	<chem>CC(=O)OC=O</chem>
L	<i>N</i> -Amino- <i>N</i> -methylformamid	<chem>CN(N)C=O</chem>
M	Gyromitrin, Acetaldehyd- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -formylhydrazon	<chem>CC=NN(C)C=O</chem>

Das vorgegebene Schema legt die *E/Z*-Geometrie des Hydrazons nicht fest.

- **6.7**

$$\left(\frac{k_{\text{light}}}{k_{\text{heavy}}} \right)_{\text{max}} \approx 1.12$$

Bei Rundung der Zwischenergebnisse auf fünf signifikante Stellen ergibt sich **1.1165**; mit zusätzlichen Rechenstellen ergibt sich **1.1166**.

- **6.8** Auszuwählen ist **nucleophiler Angriff von Wasser auf eine protonierte Amidgruppe**.

Lösung

In allen Gleichungen bezeichnet **Et** Ethyl und **Enz** den Enzymrest, der an das Schwefelatom seines aktiven Zentrums gebunden ist. Für die Bilanzen der Hydrolyse und der Schutzgruppenabspaltung werden neutrale organische Strukturen verwendet; die Protonierung in saurer Lösung ändert die ermittelte Konnektivität nicht.

6.1 — Synthese von Coprin

Bildung von A. Der Ausgangsstoff **1** ist 3-Chlorpropansäureethylester, CCOC(=O)CCCl. Natrium erzeugt dessen Organonatriumderivat:



Das Zwischenprodukt, 3-Natriopropansäureethylester, hat die ionische SMILES CCOC(=O)[CH2-].[Na+]. Sein endständiges Carbanion greift die Carbonylgruppe des Esters intramolekular an. Die π -Elektronen der Carbonylgruppe werden auf den Sauerstoff verschoben, wobei ein dreigliedriger Ring entsteht: Natrium-1-ethoxycyclopropan-1-olat, CCOC1([O-])CC1.[Na+].

Chlortrimethylsilan, C[Si](C)(C)Cl, fängt dieses Alkoholat am Sauerstoff ab, wobei **A** entsteht. Die Gesamtbilanz lautet



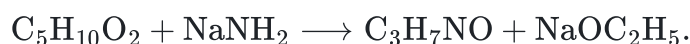
Natriumchlorid ist $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$. Die Struktur von **A** enthält die erforderlichen acht Kohlenstoffatome: drei im Ring, zwei in der Ethoxygruppe und drei am Silicium.

Bildung von B. Fluorid, $[\text{F}^-]$, greift am Silicium an und entfernt die Trimethylsilyl-Schutzgruppe. Methanol, CO , liefert das Proton für den freigesetzten Sauerstoff. Eine ausgeglichene Nettoionengleichung lautet



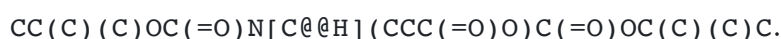
Das siliciumhaltige Produkt ist Fluortrimethylsilan, $\text{C}[\text{Si}](\text{C})(\text{C})\text{F}$; Methanolat ist $\text{C}[\text{O}^-]$. Somit ist **B** das Ethylhalbketal des Cyclopropanons mit OH und OEt am selben Ringkohlenstoffatom.

Bildung von C. Natriumamid, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{NH}_2^-]$, in flüssigem Ammoniak, N , ersetzt die Ethoxygruppe durch eine Aminogruppe. Die formale Gesamtbilanz lautet



Natriumethanolat ist $\text{CC}[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$. Die Umwandlung kann über Cyclopropanon, $\text{O}=\text{C}1\text{CC}1$, verlaufen, gefolgt von der Addition des Stickstoffnucleophils und einer Protonenübertragung. Folglich ist **C** das entsprechende Halbaminal, 1-Aminocyclopropan-1-ol.

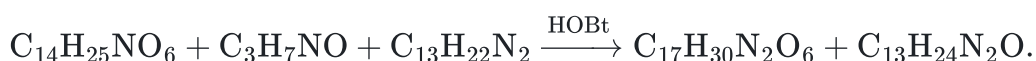
Bildung von D. Verbindung **2** ist *N*-Boc-L-glutaminsäure- α -tert-butylester:



Seine Carboxylgruppe in der Seitenkette ist frei, während seine α -Amino- und α -Carboxylgruppe geschützt sind. Die Kupplung verbindet daher die Carboxylgruppe der Seitenkette mit der Aminogruppe von **C**, wobei **D** entsteht.

Dicyclohexylcarbodiimid, DCC, $\text{C}1\text{CCCCC}1\text{N}=\text{C}=\text{NC}1\text{CCCCC}1$, wird zu 1,3-Dicyclohexylharnstoff, $\text{O}=\text{C}(\text{NC}1\text{CCCCC}1)\text{NC}1\text{CCCCC}1$. HOBt, 1-Hydroxybenzotriazol, $\text{O}=\text{N}1\text{nncc}2\text{ccccc}21$, unterstützt die Acylaktivierung; Tetrahydrofuran, $\text{C}1\text{CCOC}1$, ist das Lösungsmittel.

Die ausgeglichene Gesamtgleichung der Kupplung in Summenformeln lautet



Die Edukte sind **2**, **C** und DCC; die Produkte sind **D** und Dicyclohexylharnstoff. DCC nimmt formal die Bestandteile des bei der Amidbildung freigesetzten Wassers auf.

Bildung von E. Wässriger Chlorwasserstoff, Cl , entfernt beide säurelabilen Schutzgruppen. Die Boc-Gruppe setzt Kohlenstoffdioxid, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, frei; die tert-Butyl-Abspaltung lässt sich unter Verwendung von 2-Methylpropen, $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$, bilanzieren:



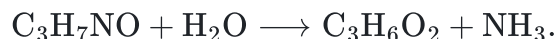
Dadurch entsteht Coprin **E** mit einer freien α -Aminogruppe und einer freien α -Carboxylgruppe.

Das Stereozentrum der Aminosäure behält die in **2** vorgegebene *S*-Konfiguration bei. Keiner dieser Schritte erfordert die Spaltung einer Bindung an diesem Stereozentrum. Das substituierte Cyclopropan-Kohlenstoffatom ist nicht stereogen, da seine beiden Ringwege identisch sind.

6.2 – Hemmung durch Verbindung 4

Die angegebenen Hydrolysen lassen sich wie folgt bilanzieren:





Die Produkte der ersten Gleichung sind L-Glutaminsäure **3**, N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)O, und **C**. Die zweite liefert Cyclopropan-1,1-diol **4**, OC1(O)CC1, und Ammoniak. Wasser ist o.

Verbindung **4** ist das Hydrat des Cyclopropanons:



Das durch *s dargestellte Enzymthiol addiert an Cyclopropanon. Schwefel bildet eine Bindung zum Carbonylkohlenstoffatom, die π -Bindung der Carbonylgruppe wird zum Sauerstoff hin geöffnet, und eine Protonenübertragung liefert das Hemithioketal **F**.

Die Nettobilanz ausgehend vom Hydrat lautet

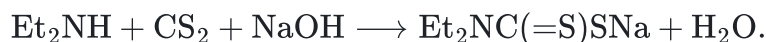


Hier bezeichnet die Produktformel **F**, *SC1(O)CC1. Behalten Sie für die geforderte Zeichnung das Enzymoval bei und verbinden Sie es über Schwefel mit einem Eckpunkt eines Cyclopropandriehcks. Fügen Sie an demselben Eckpunkt eine OH-Gruppe hinzu. Der Cyclopropanring bleibt intakt.

6.3 — Identifizierung von G und H

Diethylamin, CCNCC, enthält bereits vier Kohlenstoffatome. Kohlenstoffdisulfid **G** liefert das fünfte Kohlenstoffatom, das in **H** benötigt wird.

Das Amin greift das elektrophile Kohlenstoffatom des Kohlenstoffdisulfids an, und Natriumhydroxid, [Na+].[OH-], entfernt das an Stickstoff gebundene Proton:



Somit ist **H** Natrium-*N*, *N*-diethyldithiocarbamat. Seine vier Kohlenstoffatome in den Ethylgruppen und das eine Thiocarbonyl-Kohlenstoffatom erklären den Hinweis auf die fünf Kohlenstoffatome.

6.4 — Geeignete Oxidationsmittel

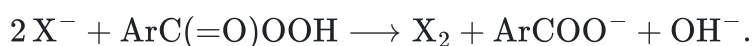
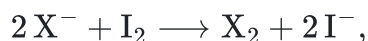
Antabus **5** ist Disulfiram, Tetraethylthiuramdisulfid:



Es bezeichne X^- das *N*, *N*-Diethyldithiocarbamat-Anion, CCN(CC)C(=S)[S-], und X_2 Disulfiram, dessen zwei Einheiten durch eine S—S-Bindung verbunden sind. Die erforderliche Oxidationshalbreaktion lautet



Die drei geeigneten Reagenzien liefern die folgenden ausgeglichenen Nettoionengleichungen:



In der letzten Gleichung ist Ar 3-Chlorphenyl, das Oxidationsmittel ist also mCPBA. Die ionischen Nebenprodukte sind Iodid, [I-]; Hydroxid, [OH-]; und 3-Chlorbenzoat, O=C([O-])c1cccc(Cl)c1.

Heiße konzentrierte Schwefelsäure ist ungeeignet. Schwefelsäure, OS(=O)(=O)O, säuert das Dithiocarbamat stark an. Die entstehende *N*, *N*-Diethyldithiocarbaminsäure, CCN(CC)C(=S)S, lässt sich leicht in Diethylamin und Kohlenstoffdisulfid spalten; Erhitzen fördert diese Zersetzung. Unter Einbeziehung der Protonierung des freigesetzten Amins ergibt sich



Das protonierte Amin ist Diethylammonium, CC[NH2+]CC. Der oxidierende Charakter der Schwefelsäure macht heiße konzentrierte Schwefelsäure daher nicht zu einem geeigneten Reagenz, um dieses Substrat zu erhalten und zu kuppeln.

Auch die anderen nicht ausgewählten Reagenzien bewirken die erforderliche Oxidation nicht:

Reagenz	Name und SMILES	Begründung
Zn / <chem>CH3COOH</chem>	Zink <chem>[zn]</chem> ; Essigsäure <chem>CC(=O)O</chem>	Ein reduzierendes System
<chem>NaBH4</chem>	Natriumborhydrid <chem>[Na+].[BH4-]</chem>	Ein Reduktionsmittel
<chem>K2CO3</chem> , <chem>H2O</chem>	Kaliumcarbonat <chem>[K+].[K+].[O-]C(=O)[O-]</chem> ; Wasser <chem>O</chem>	Sorgt für basische Bedingungen, bewirkt aber nicht die erforderliche Oxidation
<chem>AlCl3</chem>	Aluminiumchlorid <chem>C1[Al](Cl)Cl</chem>	Eine Lewis-Säure, nicht das erforderliche Oxidationsmittel

6.5 — Hemmung durch Disulfiram

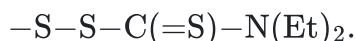
Das Cystein-Schwefelatom des Enzyms greift ein Schwefelatom der Disulfidbindung des Disulfirams an. Die Spaltung dieser Bindung setzt eine Diethyldithiocarbamat-Einheit frei und hinterlässt das Enzym als gemischtes Disulfid.

Eine ausgeglichene Gleichung mit neutralen Formen lautet



Das zweite Produkt ist die oben identifizierte Dithiocarbaminsäure.

Zeichnen Sie für **J** das Enzymoval, gefolgt von



Seine drei Schwefelatome sind das ursprüngliche Cystein-Schwefelatom, das Schwefelatom, das dieses mit dem Thiocarbonyl-Kohlenstoffatom verbindet, und das Thiocarbonyl-Schwefelatom. Dies entspricht *SSC(=S)N(CC)CC.

6.6 — Synthese von Gyromitrin

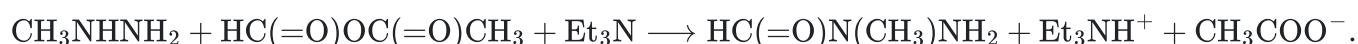
Bildung von K. Ameisensäure, O=CO, reagiert mit Acetylchlorid, CC(=O)Cl, zum gemischten Anhydrid **K**:



Dieses gemischte Anhydrid stellt eine aktivierte Formylgruppe bereit.

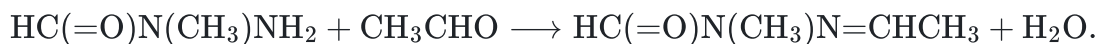
Bildung von L. *N*-Methylhydrazin **6**, CNN, wird am methyltragenden Stickstoffatom formyliert, wobei **L** entsteht. Die endständige NH2-Gruppe muss für die anschließende Kondensation mit dem Aldehyd verfügbar bleiben.

Triethylamin, CCN(CC)CC, fängt die gebildete Säure ab. Eine zusammengefasste Bilanz lautet



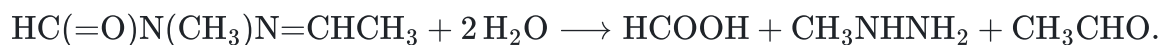
Das als Nebenprodukt entstehende Salz ist Triethylammoniumacetat, CC[NH+](CC)CC.CC(=O)[O-].

Bildung von M. Die verbleibende endständige Aminogruppe kondensiert mit Acetaldehyd, auch Ethanal genannt, CC=O, unter Abspaltung von Wasser:



Das Produkt ist Gyromitrin **M**. Es enthält sowohl die Formamidgruppe als auch die im Text beschriebene Hydrazon-C=N-Gruppe. Das Reaktionsschema legt seine Konnektivität fest, bestimmt jedoch nicht seine *E/Z*-Konfiguration.

Für die Hydrolyse beider Gruppen lautet die Gesamtbilanz



Die Produkte sind somit Ameisensäure, *N*-Methylhydrazin und Acetaldehyd.

6.7 — Maximaler hypothetischer kinetischer Isotopeneffekt

Für eine harmonische Bindungsstreckschwingung gilt

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}},$$

wobei f die Kraftkonstante und μ die reduzierte Masse ist. Die unveränderte Potentialenergiefläche bedeutet, dass f durch die Isotopensubstitution unverändert bleibt.

Die reduzierten Massen sind

$$\begin{aligned}\mu_{\text{light}} &= \frac{12 \times 14}{12 + 14} \text{ u} = 6.4615 \text{ u}, \\ \mu_{\text{heavy}} &= \frac{13 \times 15}{13 + 15} \text{ u} = 6.9643 \text{ u}.\end{aligned}$$

Daher gilt

$$\frac{\tilde{\nu}_{\text{heavy}}}{\tilde{\nu}_{\text{light}}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{light}}}{\mu_{\text{heavy}}}} = 0.96323,$$

und

$$\tilde{\nu}_{\text{heavy}} = (1293.0)(0.96323) = 1245.5 \text{ cm}^{-1}.$$

Die molare Nullpunktsenergie dieser Schwingungsmode ist

$$E_0 = \frac{1}{2} N_{\text{A}} h c \tilde{\nu}.$$

Der **maximale** Effekt tritt auf, wenn die betreffende Streckschwingung im Übergangszustand vollständig entfällt. Ihre isotonenabhängige Nullpunktsenergie­differenz trägt dann vollständig zur Differenz der Aktivierungsenergien bei:

$$\Delta E_{\text{heavy}}^{\ddagger} - \Delta E_{\text{light}}^{\ddagger} = E_{0,\text{light}} - E_{0,\text{heavy}}.$$

Unter Verwendung der Standardkonstanten mit fünf signifikanten Stellen,

$$\begin{aligned}h &= 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ c &= 2.9979 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, \\ N_{\text{A}} &= 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \\ R &= 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},\end{aligned}$$

beträgt die Differenz mit der gerundeten Wellenzahl als Zwischenwert

$$\begin{aligned}\Delta E_0 &= \frac{1}{2} N_A h c (1293.0 - 1245.5) \text{ cm}^{-1} \\ &= 284.11 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Die Temperatur ist

$$T = 37 + 273.15 = 310.15 \text{ K},$$

somit gilt

$$RT = 2578.7 \text{ J mol}^{-1}.$$

Da nur die Nullpunktsenergien die Geschwindigkeitskonstanten beeinflussen sollen, gilt

$$\begin{aligned}\left(\frac{k_{\text{light}}}{k_{\text{heavy}}}\right)_{\text{max}} &= \exp\left(\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \\ &= \exp(0.11018) \\ &= \boxed{1.1165}.\end{aligned}$$

Das leichte Molekül kann in diesem Grenzmodell somit ungefähr **12% schneller** hydrolysiert werden.

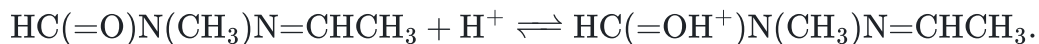
Werden durchgehend zusätzliche Rechenstellen beibehalten, ergeben sich stattdessen

$\Delta E_0 = 284.38 \text{ J mol}^{-1}$ und ein auf fünf signifikante Stellen angegebenes Verhältnis von 1.1166. Die Differenz beruht ausschließlich auf der Rundung von Zwischenergebnissen.

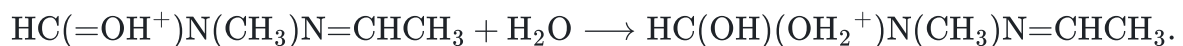
6.8 — Wahrscheinlichster geschwindigkeitsbestimmender Schritt

Die beste Wahl ist der **nucleophile Angriff von Wasser auf das protonierte Amid**.

Die Protonierung der Carbonylgruppe ist normalerweise ein schnelles Vorgleichgewicht. Die betreffende protonierte Spezies ist O-protoniertes Gyromitrin, $\text{CC}=\text{NN}(\text{C})\text{C}=[\text{OH}^+]$:



Wasser greift anschließend das aktivierte Carbonylkohlenstoffatom an:



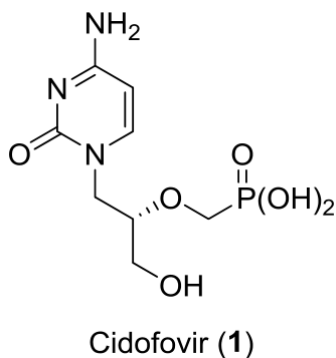
Das Produkt dieser Addition ist das protonierte tetraedrische Zwischenprodukt, $\text{CC}=\text{NN}(\text{C})\text{C}(\text{O})[\text{OH}_2^+]$.

Während dieser Addition bleibt die C–N-Bindung des Amids intakt. Ein kleiner Isotopeneffekt ist daher damit vereinbar, dass die Addition geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei einer weitgehenden Spaltung der C–N-Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wäre ein ausgeprägter primärer Isotopeneffekt zu erwarten. Unter den vorgegebenen Möglichkeiten ist die Addition von Wasser folglich am wahrscheinlichsten der langsame Schritt.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

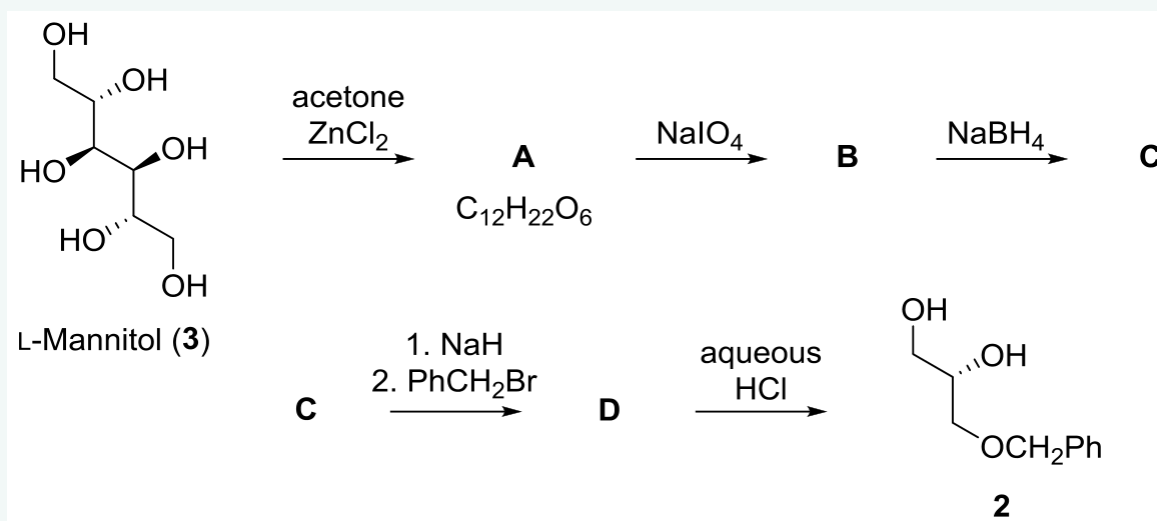
Aufgabe 7: Cidofovir

Cidofovir (**1**), das ursprünglich von der Arbeitsgruppe von Professor Holy in der ehemaligen Tschechoslowakei entwickelt und hergestellt wurde, ist ein Nukleotidanalogon mit antiviraler Wirkung. Es wird zur Behandlung von Virusinfektionen eingesetzt, überwiegend bei Patienten mit AIDS.



Cidofovir (**1**)

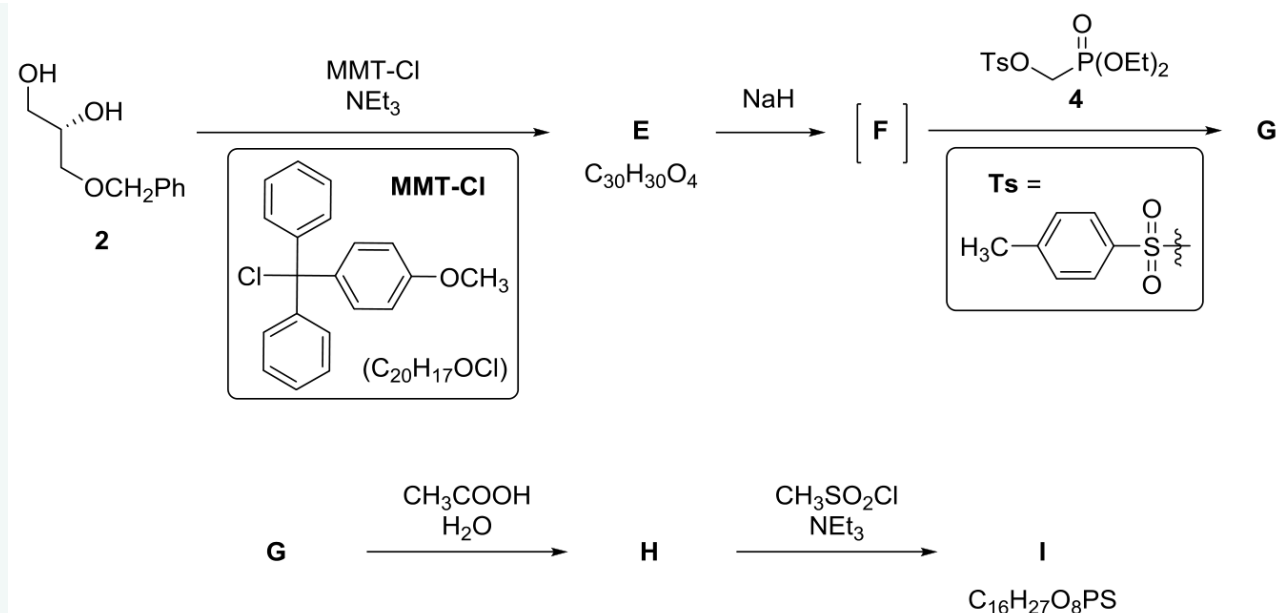
Das Schlüsselintermediat bei der Synthese von Cidofovir ist das optisch reine Diol **2**, das aus L-Mannitol (**3**) hergestellt werden kann.



7.1 Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen **A–D** einschließlich ihrer Stereochemie. Ein Molekül **A** ergibt zwei Moleküle **B**.

7.2 Zeichnen Sie die Strukturformeln aller alternativen Stereoisomere der Verbindung **3**, die in derselben Reaktionsfolge eingesetzt werden könnten, um ausschließlich dasselbe Produkt **2** zu erhalten.

Diol **2** wird weiter modifiziert, um Verbindung **I** zu erhalten. Die Synthese des Phosphonats **4**, das zur Umwandlung von Verbindung **F** in **G** verwendet wird, wird später behandelt.



7.3 Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen **E–I** einschließlich ihrer Stereochemie. Verwenden Sie die Abkürzung MMT für die (4-Methoxyphenyl)diphenylmethylgruppe.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 7.1.** Die vier Verbindungen sind:

Verbindung	Name	Stereochemischer SMILES
A	1,2:5,6-Di-O-isopropyliden-L-mannitol	<chem>CC1(C)OC[C@H]([C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]2COC(C)(C)O2)O1</chem>
B	(4S)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-carbaldehyd	<chem>CC1(C)OC[C@H](C=O)O1</chem>
C	[(4R)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl]methanol oder (R)-Solketal	<chem>CC1(C)OC[C@H](CO)O1</chem>
D	(4R)-4-[(Benzyloxy)methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan	<chem>CC1(C)OC[C@H](COCc2ccccc2)O1</chem>

- 7.2.** Es gibt zwei verschiedene alternative Stereoisomere:

Name	Absolute Konfiguration entlang der Hexitolkette	Stereochemischer SMILES
L-Altritol	(2S, 3R, 4S, 5S)	<chem>OC[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)CO</chem>
L-Iditol	(2S, 3R, 4R, 5S)	<chem>OC[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)CO</chem>

Um ihre Fischer-Projektionen zu zeichnen, setzen Sie CH₂OH an beide Enden einer senkrechten Kette. Ordnen Sie die Hydroxygruppen von C2 bis C5 bei L-Altritol **rechts–links–links–links** und bei L-Iditol **rechts–links–rechts–links** an. Setzen Sie jeweils gegenüber jeder Hydroxygruppe ein Wasserstoffatom.

- **7.3.** MMT bezeichnet die (4-Methoxyphenyl)diphenylmethylgruppe. In den SMILES ist sie ausgeschrieben, damit die Zeichenfolgen chemisch gültig bleiben.

Verbindung	Name	Stereochemischer SMILES
E	(2R)-3-(Benzyloxy)-1-(MMT-oxy)propan-2-ol	<chem>COc1ccc(C(OC[C@H](O)COCc2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)cc1</chem>
F	Natrium-(2R)-3-(benzyloxy)-1-(MMT-oxy)propan-2-olat	<chem>COc1ccc(C(OC[C@H]([O-])COCc2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)cc1.[Na+]</chem>
G	{[(2R)-3-(Benzyloxy)-1-(MMT-oxy)propan-2-yl]oxymethyl}phosphonsäurediethylester	<chem>COc1ccc(C(OC[C@H](OCP(=O)(OCC)OCC)COCc2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)cc1</chem>
H	{[(2S)-3-(Benzyloxy)-1-hydroxypropan-2-yl]oxymethyl}phosphonsäurediethylester	<chem>OC[C@H](OCP(=O)(OCC)OCC)COCc1ccccc1</chem>
I	{[(2R)-3-(Benzyloxy)-1-(methansulfonyloxy)propan-2-yl]oxymethyl}phosphonsäurediethylester	<chem>CS(=O)(=O)OC[C@H](OCP(=O)(OCC)OCC)COCc1ccccc1</chem>

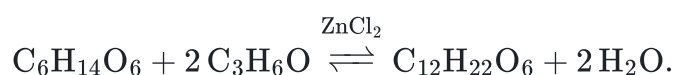
Lösung

7.1. Identifizierung von A–D

Nummerieren Sie die ursprüngliche Hexitolkette mit C1–C6. L-Mannitol (**3**) ist (2*S*, 3*S*, 4*S*, 5*S*)-Hexan-1,2,3,4,5,6-hexol, SMILES OC[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)CO.

Bildung von A: Schutz der beiden endständigen Dirole.

Aceton, CC(=O)C, bildet mit vicinalen Diolen cyclische Ketale. Die Summenformel von **A** entspricht dem Einbau von zwei Acetonmolekülen unter Abspaltung von zwei Wassermolekülen:



Damit ein spaltbares zentrales Diol erhalten bleibt und anschließend zwei identische Fragmente mit je drei Kohlenstoffatomen entstehen, müssen die geschützten Paare **01/02** und **05/06** sein. Somit enthält **A** zwei fünfgliedrige Acetonidringe mit jeweils einer O–C(CH₃)₂–O-Brücke. Die Hydroxygruppen an C3 und C4 bleiben frei.

An keinem stereogenen Kohlenstoffatom findet eine Substitution oder Epimerisierung statt. Die ursprünglichen räumlichen Konfigurationen bleiben erhalten.

Bildung von B: Periodatspaltung.

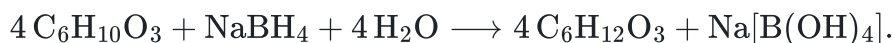
Das freie vicinale C3–C4-Diol bildet einen Periodatester und wird unter oxidativer Spaltung der C3–C4-Bindung umgesetzt. Jedes dieser Kohlenstoffatome wird zu einem Aldehydkohlenstoffatom:



Die beiden Hälften besitzen dieselbe absolute Konfiguration, sodass ein Molekül **A** zwei Moleküle **B**, das oben aufgeführte **(S)-Glycerinaldehydacetonid**, ergibt. Seine ursprüngliche endständige CH_2OH -Gruppe und das benachbarte Sauerstoffatom bleiben in den Acetonidring eingebunden.

Bildung von C: Reduktion des Aldehyds.

Natriumborhydrid reduziert den Aldehydsubstituenten von **B** zu CH_2OH , während das Acetonid intakt bleibt. Eine ausgeglichene Nettogleichung unter Einbeziehung der Protonierung und Aufarbeitung in wässrigem Medium lautet



Dabei entsteht **C**, (R)-Solketal. Es wird kein neues Stereozentrum gebildet: Das Aldehydkohlenstoffatom wird zu einem Methylenkohlenstoffatom.

Der Deskriptor wechselt von *S* in **B** zu *R* in **C**, weil die Reduktion die CIP-Prioritätsreihenfolge der beiden Kohlenstoffsubstituenten ändert. Dies bedeutet **keine** Inversion am vorhandenen Stereozentrum.

Bildung von D: Benzylierung des freien Alkohols.

Natriumhydrid deprotoniert die einzige freie Hydroxygruppe von **C** unter Freisetzung von Wasserstoff. Das entstandene Alkoholat greift Benzylbromid, BrC_6H_5 , in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion an dessen benzylischem Kohlenstoffatom an.

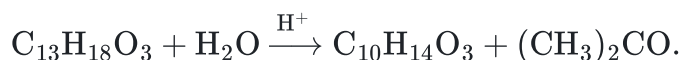
Mit **R** als Bezeichnung für den geschützten Glycerinrest lautet die zusammengefasste ausgeglichene Gleichung



Folglich erhält man **D**, indem die exocyclische CH_2OH -Gruppe von **C** durch $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$ ersetzt wird. Das Acetonid und die stereochemische Anordnung bleiben erhalten.

Hydrolyse von D zur Überprüfung von Produkt 2.

Wässrige Salzsäure hydrolysiert das Acetonid und stellt dabei die primäre und die sekundäre Hydroxygruppe wieder her:



Der Benzylether bleibt erhalten. Das Produkt ist **(2S)-3-(Benzyloxy)propan-1,2-diol (2)**, SMILES $\text{OC}[\text{C@H}](\text{O})\text{COCc1ccccc1}$, genau das in der Aufgabenstellung gezeigte Stereoisomer.

Für eine Zeichnung, die der vorgegebenen Orientierung entspricht, platzieren Sie den CH_2OH -Arm oberhalb und den $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$ -Arm unterhalb des Stereozentrums; zeichnen Sie die Bindung zur zentralen Hydroxygruppe als gestrichelten Keil, der hinter die Zeichenebene weist.

7.2. Alternative Ausgangsstereoisomere

Nur die ursprünglichen Stereozentren an **C2** und **C5** bleiben im Verlauf der Reaktionsfolge erhalten. Die Zentren an C3 und C4 gehen verloren, wenn Periodat diese Kohlenstoffatome in Aldehydgruppen umwandelt.

Damit beide Hälften ausschließlich das vorgegebene Produkt **2** ergeben, müssen C2 und C5 daher jeweils die in L-Mannitol vorliegenden Konfigurationen beibehalten: $2S$ und $5S$. Die Konfigurationen an C3 und C4 können unabhängig voneinander gewählt werden:

C2	C3	C4	C5	Identität
S	S	S	S	Ursprüngliches L-Mannitol
S	R	S	S	L-Altritol
S	S	R	S	Dasselbe L-Altritol, vom gegenüberliegenden Ende aus nummeriert
S	R	R	S	L-Iditol

Die beiden gemischten Konfigurationen in den mittleren Zeilen beschreiben **dasselbe Molekül**, da die endständigen Gruppen identisch sind und die Kette von beiden Enden aus nummeriert werden kann.

Somit gibt es genau **zwei weitere Ausgangsstereoisomere**, L-Altritol und L-Iditol. Ihre endständigen, als Acetonid geschützten Fragmente sind nach der Spaltung mit **B** identisch, unabhängig von den Konfigurationen der beiden Kohlenstoffatome, zwischen denen die Spaltung erfolgt.

7.3. Identifizierung von E–I

Während dieser gesamten Reaktionsfolge bleiben das Kohlenstoffgerüst und die räumliche Anordnung am Stereozentrum erhalten. Um jedes Zwischenprodukt in der für **2** verwendeten Orientierung zu zeichnen, belassen Sie den oberen primären Kohlenstoffarm und den unteren benzylgeschützten Kohlenstoffarm in der Ebene und richten Sie die Bindung vom zentralen Kohlenstoffatom zum Sauerstoff weiterhin hinter die Ebene.

Bildung von E: selektiver Schutz der primären Hydroxygruppe.

Die sperrige MMT-Gruppe schützt die sterisch weniger gehinderte **primäre Hydroxygruppe**. Die sekundäre Hydroxygruppe bleibt frei.

MMT-Chlorid ist (4-Methoxyphenyl)diphenylmethylchlorid, SMILES COC1=CC=C(C(C1)(C2=CC=CC=C2)C3=CC=CC=C3)CCl. Triethylamin fängt den entstehenden Chlorwasserstoff ab:



Somit besitzt **E** die Konnektivität



mit der in seinem SMILES angegebenen Stereochemie.

Die Überprüfung der Summenformel ergibt



in Übereinstimmung mit der angegebenen Summenformel von **E**.

Bildung von F: Bildung des sekundären Alkoholats.

Natriumhydrid entfernt das Proton der verbleibenden sekundären Hydroxygruppe:

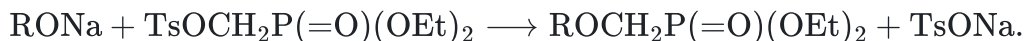


Somit ist **F** das Natriumalkoholat von **E**. Sein zentraler Substituent ist O^- , mit Na^+ als Gegenion. Der ionische SMILES legt keine bestimmte Natriumkoordination, Solvation oder Aggregationsform fest.

Bildung von G: Phosphonomethylierung am Sauerstoff.

Reagenz **4** ist **(Tosyloxymethyl)phosphonsäurediethylester**, SMILES CCOP(=O)(COS(=O)c1ccc(C)cc1)OCC.

Das Alkoholatsauerstoffatom von **F** greift das Methylenkohlenstoffatom an, das die Tosylat-Abgangsgruppe trägt:



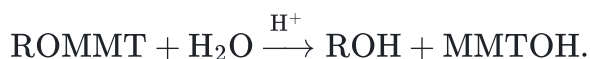
Dadurch wird der zentrale Substituent



eingeführt, und es entsteht **G**. Die neue Bindung wird zwischen dem Alkoholatsauerstoffatom und dem Methylenkohlenstoffatom des Reagenzes gebildet. Keine Bindung am vorhandenen stereogenen Kohlenstoffatom wird dabei ersetzt.

Bildung von H: Entfernung von MMT.

Wässrige Essigsäure spaltet den säurelabilen MMT-Ether und stellt den primären Alkohol wieder her:



Die Benzylether- und die Phosphonsäurediethylestergruppe bleiben intakt. Somit besitzt **H** die Konnektivität

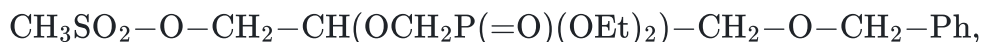


Bildung von I: Mesylierung des primären Alkohols.

Methansulfonylchlorid, CS(=O)(=O)Cl, wandelt die primäre Hydroxygruppe von **H** in ihren Methansulfonsäureester um. Triethylamin fängt den Chlorwasserstoff ab:

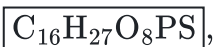


Das Produkt besitzt daher die Konnektivität



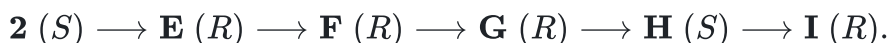
mit der in der Antworttabelle angegebenen Stereochemie von **I**.

Ausgehend von $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{P}$ für **H** ergibt der Ersatz des Hydroxygruppenwasserstoffs durch SO_2CH_3



in Übereinstimmung mit der vorgegebenen Summenformel.

Die absoluten Deskriptoren entlang dieser Reaktionsfolge sind



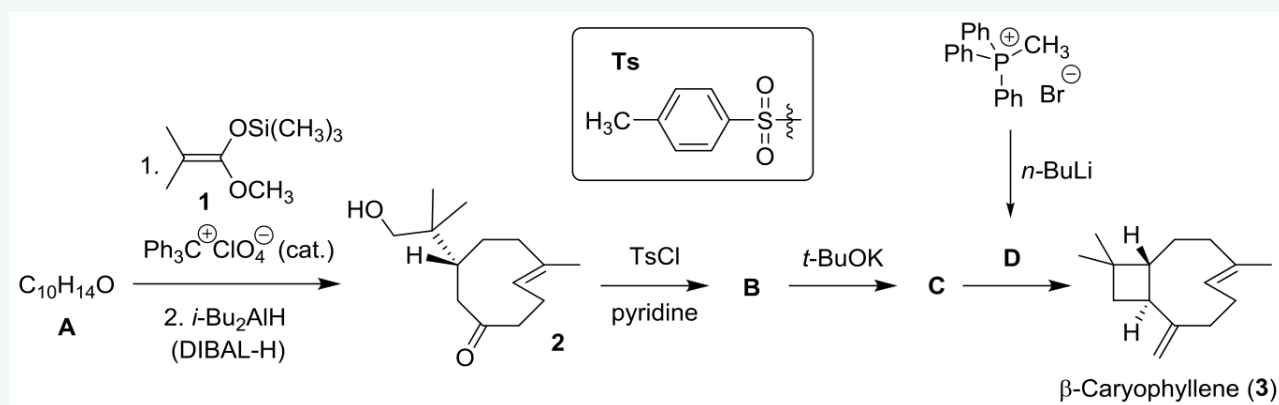
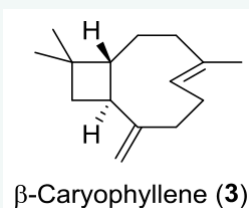
Diese Änderungen der *R/S*-Bezeichnungen ergeben sich ausschließlich aus Änderungen der CIP-Prioritäten. **Am erhalten gebliebenen Stereozentrum findet weder eine Inversion noch ein Verlust der Konfiguration statt.**

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

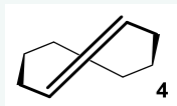
Aufgabe 8: Caryophyllen

β -Caryophyllen (**3**) ist ein natürlich vorkommendes Sesquiterpen, das im Gewürznelkenbaum und in einigen traditionellen tschechischen und slowakischen Pflanzen wie dem Hopfen oder der Winterlinde enthalten ist.

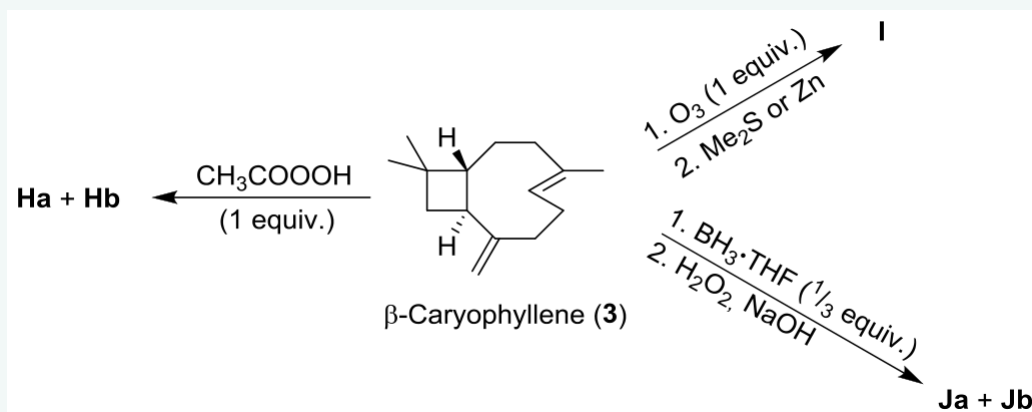
Die Synthese von β -Caryophyllen geht von einem einzelnen Enantiomer des Dienons **A** aus. Die Reaktion von **A** mit dem Silylketenacetal **1**, gefolgt von sofortiger Reduktion und wässriger Aufarbeitung, liefert das Keton **2**. Dieses Zwischenprodukt reagiert anschließend mit Tosylchlorid zu **B**. Die basische Cyclisierung dieser Verbindung ergibt **C**. Schließlich liefert die Reaktion von **C** mit dem Ylid **D** β -Caryophyllen.



8.3 Zeichnen Sie die Struktur des Enantiomers des Cycloalkens **4**.

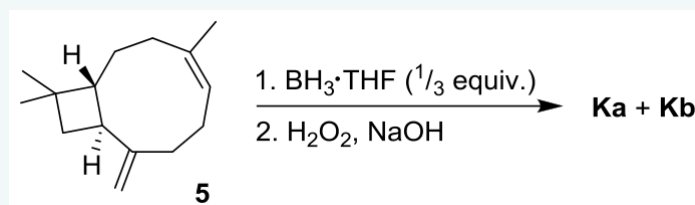


Die beiden Doppelbindungen in β -Caryophyllen zeigen unterschiedliche Reaktivität: Die Doppelbindung im Ring (endocyclisch) ist aufgrund der Ringspannung reaktiver als die andere (exocyclische).



8.4 Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen **Ha + Hb**, **I** und **Ja + Jb** einschließlich der jeweiligen Stereochemie. *Hinweis: Ha + Hb und Ja + Jb sind Diastereomerenpaare.*

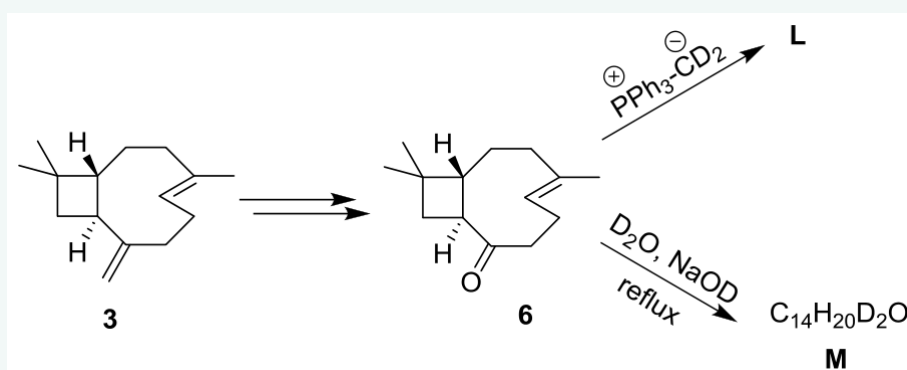
Interessanterweise kehrt sich die Reaktivität der Doppelbindungen um, wenn Isocaryophyllen (**5**) anstelle von β -Caryophyllen (**3**) verwendet wird.



8.5 Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen **Ka** und **Kb**.

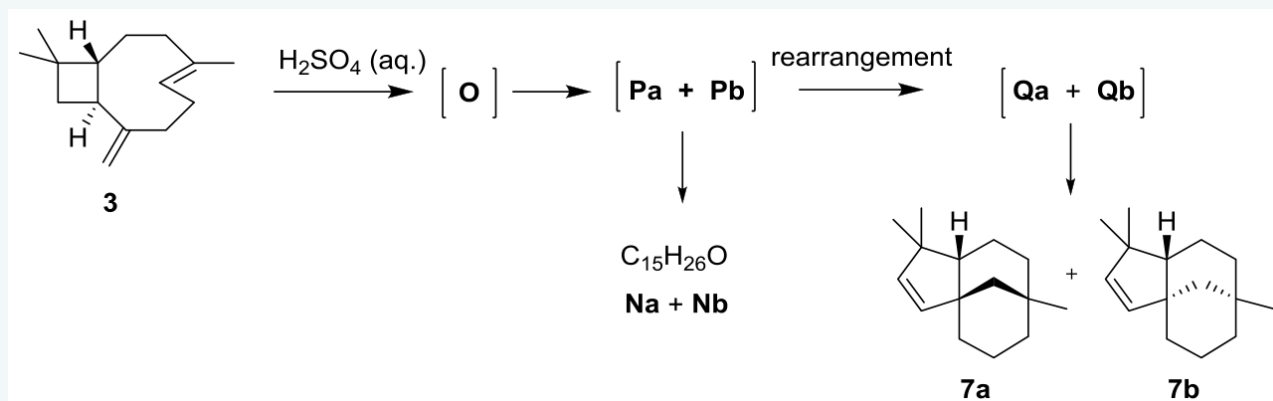
Hinweis: Ka + Kb sind ein Diastereomerenpaar.

Isotopenmarkierte Verbindungen sind unschätzbare Hilfsmittel zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, zur Strukturaufklärung sowie für massen- oder NMR-spektroskopische Untersuchungen. Betrachten wir die Synthese einiger markierter Analoga von β -Caryophyllen.



8.6 Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen **L** und **M** einschließlich der jeweiligen Stereochemie.

β -Caryophyllen (**3**) geht eine säurekatalysierte Cyclisierung ein, die zu einem komplexen Produktgemisch führt. Darin sind das Diastereomerenpaar **Na + Nb** und das Diastereomerenpaar **7a + 7b** am häufigsten vertreten. Die Reaktion beginnt mit der Protonierung der reaktiveren internen Doppelbindung unter Bildung des Kations **O**. Dieses cyclisiert ohne Spaltung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung zu den diastereomeren tricyclischen Kationen **Pa** und **Pb**, die durch Hydratisierung die Zielalkohole **Na** und **Nb** ergeben. Alternativ lagern sich die Kationen **Pa** und **Pb** unter Spaltung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung zu den Kationen **Qa** und **Qb** um, die durch Deprotonierung die Verbindungen **7a** und **7b** ergeben.



8.7 Zeichnen Sie die Strukturen einschließlich der jeweiligen Stereochemie der **drei** Zwischenprodukte **O**, **Pa**, **Qa**, die zum Diastereomer **7a** führen, einschließlich der jeweiligen Stereochemie.

8.8 Zeichnen Sie die Strukturen der Diastereomere **Na + Nb**.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Verwenden Sie für präzise Strukturbeschreibungen die folgenden **Kohlenstoffbezeichnungen**, unabhängig von den fett gedruckten Verbindungsnummern:

- Der neungliedrige Ring ist $C1 - C2 - C3 - C4 - C5 - C6 - C7 - C8 - C9 - C1$.
- Der Cyclobutanring ist $C1 - C9 - C10 - C11 - C1$.
- $C12$ ist die Methylgruppe an $C4$; $C13$ ist das exocyclische Methylenkohlenstoffatom an $C8$; $C14$, $C15$ sind die Methylgruppen an $C11$.

Damit ist **3**, β -Caryophyllen, die $(1R, 4E, 9S)$ -Verbindung:



In den folgenden Namen und Beschreibungen werden diese Kohlenstoffbezeichnungen beibehalten, sofern kein vollständiger systematischer Name des tricyclischen Systems angegeben wird. Die Bezeichnungen a/b innerhalb der Epoxid- und Hydroborierungspaare sind willkürlich.

- **8.1**

Verbindung	Identifizierung	SMILES
A	(2 <i>Z</i> , 6 <i>E</i>)-6-Methylcyclonona-2,6-dien-1-on als das einzelne planare Enantiomer, das der dargestellten Synthese entspricht	<chem>O=C1/C=C\CC/C(C)=C/CC1</chem>
B	Das primäre O-Tosylat von 2 unter Beibehaltung seiner vorhandenen Stereochemie	<chem>[C@@H]1(C(C)(C)C(=O)O)C(=O)C2CC(C)CC2)CC/C(C)=C/CCC(=O)C1</chem>
C	Von Caryophyllen abgeleitetes C8-Keton; identisch mit Verbindung 6	<chem>[C@@H]12CC/C(C)=C/CCC(=O)[C@H]1CC2(C)C</chem>
D	Methylentriphenylphosphoran, in seiner Ylidform dargestellt	<chem>[CH2-][P+](c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1</chem>

Gewöhnliches SMILES legt die beiden Alkengeometrien von **A** fest, unterscheidet aber nicht zwischen seinen planaren Enantiomeren. Die erforderliche Zeichnung wird in Lösung 8.1 beschrieben.

• 8.2

E: Peressigsäure, eine geeignete Peroxysäure als Epoxidierungsreagenz: CC(=O)OO.

F: *trans*-2-(Diphenylphosphanyl)cyclooctan-1-ol, **racemisches Gemisch:**

- (1*R*, 2*R*): O[C@H]1[C@H](P(c2ccccc2)c2ccccc2)CCCCC1
- (1*S*, 2*S*): O[C@@H]1[C@@H](P(c2ccccc2)c2ccccc2)CCCCC1

In trockenem THF liegt **F** vor der Protonierung als sein Lithiumalkoxid vor; siehe Lösung 8.2.

G: *trans*-2-(Diphenylphosphoryl)cyclooctan-1-ol, **racemisches Gemisch:**

- (1*R*, 2*R*): O[C@H]1[C@H](P(=O)(c2ccccc2)c2ccccc2)CCCCC1
- (1*S*, 2*S*): O[C@@H]1[C@@H](P(=O)(c2ccccc2)c2ccccc2)CCCCC1

• 8.3

Die Antwort ist das **entgegengesetzte planare Enantiomer von (*E*)-Cycloocten**, das durch Spiegelung der vollständigen Zeichnung von **4** von links nach rechts einschließlich ihrer perspektivisch dargestellten Bindungen erhalten wird.

SMILES: C1CC/C=C/CCC1

Beide planaren Enantiomere haben dieses gewöhnliche SMILES. Ihre entgegengesetzte Händigkeit des Rings muss geometrisch dargestellt werden.

• 8.4

Verbindung	Identifizierung	SMILES
Ha	C4, C5-Epoxid von β-Caryophyllen; neue Konfigurationen 4 <i>S</i> , 5 <i>S</i>	<chem>[C@@H]12CC[C@@]3(C)[C@H](CCC(=C)[C@H]1CC2(C)C)O3</chem>

Verbindung	Identifizierung	SMILES
Hb	Das andere <i>C</i> 4, <i>C</i> 5-Epoxid; neue Konfigurationen <i>4R</i> , <i>5R</i>	<chem>[C@@H]12CC[C@]3(C)[C@@H](CCC(=C)[C@H]1CC2(C)C)O3</chem>
I	4-[(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-3,3-Dimethyl-2-(3-oxobutyl)cyclobutyl]pent-4-enal, das Produkt der endocyclischen Ozonolyse	<chem>[C@@H]1(CCC(C)=O)[C@@H](C(CCC=O)=C)CC1(C)C</chem>
Ja	<i>C</i> 5-Alkohol aus der internen Hydroborierung-Oxidation; neue Konfigurationen <i>4R</i> , <i>5S</i>	<chem>[C@@H]12CC[C@@H](C)[C@@H](O)CCC(=C)[C@H]1CC2(C)C</chem>
Jb	Der andere <i>C</i> 5-Alkohol; neue Konfigurationen <i>4S</i> , <i>5R</i>	<chem>[C@@H]12CC[C@H](C)[C@H](O)CCC(=C)[C@H]1CC2(C)C</chem>

Bei allen bleiben die ursprünglichen Konfigurationen an *C*1, *C*9 erhalten. Die exocyclische Methylengruppe bleibt bei allen drei Reaktionen erhalten.

• 8.5

Ka und **Kb** sind die beiden *C*8-Epimere des primären Alkohols, der durch Umwandlung der exocyclischen =CH₂-Gruppe von Isocaryophyllen in –CH₂OH erhalten wird. Das interne *Z*-Alken bleibt unverändert.

Verbindung	Neue Konfiguration	SMILES
Ka , von Isocaryophyllen abgeleiteter <i>C</i> 13-Alkohol	<i>C</i> 8 = <i>S</i>	<chem>[C@@H]12CC/C(C)=C\CC[C@H](CO)[C@H]1CC2(C)C</chem>
Kb , sein <i>C</i> 8-Epimer	<i>C</i> 8 = <i>R</i>	<chem>[C@@H]12CC/C(C)=C\CC[C@@H](CO)[C@H]1CC2(C)C</chem>

• 8.6

Verbindung	Identifizierung	SMILES
L	β-Caryophyllen mit exocyclischem =CD ₂ , Summenformel C ₁₅ H ₂₂ D ₂	<chem>[C@@H]12CC/C(C)=C/CCC(=C([2H])([2H]))[C@H]1CC2(C)C</chem>
M	<i>C</i> 7, <i>C</i> 7-dideutiertes Keton 6 , Summenformel C ₁₄ H ₂₀ D ₂ O	<chem>[C@@H]12CC/C(C)=C/CC([2H])([2H])C(=O)[C@H]1CC2(C)C</chem>

• 8.7

Zwischenprodukt	Identifizierung	SMILES
O	Durch Protonierung an <i>C</i> 5 gebildetes <i>C</i> 4-Carbokation: (1 <i>R</i> ,9 <i>S</i>)-4,11,11-Trimethyl-8-methylidenbicyclo[7.2.0]undecan-4-ylum	<chem>[C@@H]12CC[C+](C)CCCC(=C)[C@H]1CC2(C)C</chem>
Pa	Durch <i>C</i> 4 – <i>C</i> 13-Cyclisierung gebildetes <i>C</i> 8-Carbokation: (2 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,8 <i>S</i>)-4,4,8-	<chem>[C@@H]12CC[C@]3(C)CCC[C+](C3)[C@H]1CC2(C)C</chem>

Zwischenprodukt	Identifizierung	SMILES
	Trimethyltricyclo[6.3.1.0 ^{2,5}]dodecan-1-ylum	
Qa	Durch Umlagerung gebildetes C ⁹ -Carbokation: (1S,5S,8S)-4,4,8-Trimethyltricyclo[6.3.1.0 ^{1,5}]dodecan-2-ylum	<chem>[C@@H]12CC[C@]3(C)CCC[C@]1(C3)[CH+]CC2(C)C</chem>

• 8.8

Beide Produkte sind Stereoisomere von **4,4,8-Trimethyltricyclo[6.3.1.0^{2,5}]dodecan-1-ol**, dem Caryolan-1-ol-Gerüst.

Verbindung	Konfigurationen in diesem tricyclischen Namen	SMILES
Na	(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i> , 5 <i>R</i> , 8 <i>S</i>)	<chem>[C@@H]12CC[C@]3(C)CCC[C@@](O)(C3)[C@H]1CC2(C)C</chem>
Nb	(1 <i>S</i> , 2 <i>S</i> , 5 <i>R</i> , 8 <i>R</i>)	<chem>[C@@H]12CC[C@@]3(C)CCC[C@](O)(C3)[C@H]1CC2(C)C</chem>

Lösung

8.1 — Konjugierte Addition, Cyclobutanbildung und Methylenierung

Das Silylketenacetal **1** ist das Trimethylsilylketenacetal von Isobuttersäuremethylester:



Sein Kohlenstoffatom, das die beiden Methylgruppen trägt, ist nukleophil. In **2** ist dieses Kohlenstoffatom zu C¹¹ geworden, das an C¹, zwei Methylgruppen und eine Hydroxymethylgruppe gebunden ist.

Durch retrosynthetische Trennung der C¹ – C¹¹-Bindung lässt sich **A** folglich als α,β-ungesättigtes Keton identifizieren, dessen konjugierte Doppelbindung C⁹ = C¹ ist. Das andere Alken, C⁴ = C⁵, ist bereits vorhanden.

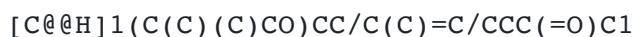
Für die geforderte Zeichnung von **A**:

1. Gehen Sie von dem in **2** gezeichneten neungliedrigen Ring aus.
2. Entfernen Sie den vollständigen –C(CH₃)₂CH₂OH-Substituenten von C¹.
3. Ersetzen Sie C¹ – C⁹ durch eine **cis**- bzw. *Z*-Doppelbindung.
4. Behalten Sie das interne *E*-Alken und die Händigkeit des Rings bei, die der dargestellten enantiomeren Reihe entspricht.

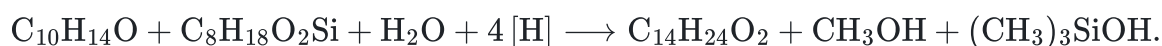
Die Nummerierung des monocyclischen Ketons ausgehend von seiner Carbonylgruppe ergibt (2*Z*, 6*E*)-6-Methylcyclonona-2,6-dien-1-on. Seine Summenformel ist wie gefordert C₁₀H₁₄O. Seine Chiralität beruht auf dem gefalteten trans-Cycloalkenring und nicht auf einem tetraedrischen stereogenen Kohlenstoffatom.

Die erste Reaktion ist eine **Mukaiyama–Michael-Addition**. Das Ketenacetal greift am β -Kohlenstoffatom $C1$ an; das vom Keton stammende Sauerstoffatom liegt zunächst in einem silylierten Enol-Zwischenprodukt vor. Die sofortige Reduktion mit DIBAL-H wandelt die vom Ester stammende Gruppe in $-\text{CH}_2\text{OH}$ um. Die wässrige Aufarbeitung stellt das Keton wieder her.

Das entstehende Hydroxyketon **2** ist:

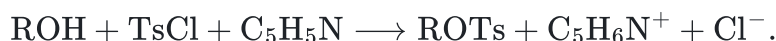


Eine ausgeglichene Nettogleichung der organischen Umsetzung, in der $[\text{H}]$ für ein formales reduzierendes Wasserstoffäquivalent steht, lautet



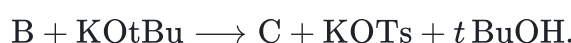
Die vier reduzierenden Wasserstoffäquivalente entsprechen den beiden Hydridübertragungen und den Protonierungsschritten, die zur Reduktion eines Esters zu einem primären Alkohol erforderlich sind.

Tosylchlorid wandelt den primären Alkohol in **B** um. Es wird keine Bindung zu einem stereogenen Kohlenstoffatom gespalten, sodass die vorhandene Konfiguration erhalten bleibt:



Hier steht ROH für **2** und ROTs für **B**.

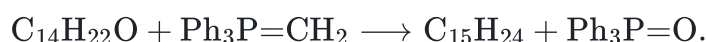
Kalium-tert-butanolat entfernt anschließend ein α -Wasserstoffatom von $C9$. Das entstehende Enolat greift intramolekular am primären Kohlenstoffatom $C10$ an, verdrängt Tosylat und bildet die $C9 - C10$ -Bindung. Dadurch wird der viergliedrige Ring $C1 - C9 - C10 - C11$ geschlossen, wobei **C** mit der im Endprodukt gezeigten trans-Stereochemie der Ringverknüpfung entsteht:



Schließlich liefert die Deprotonierung von Methyltriphenylphosphoniumbromid **D**:



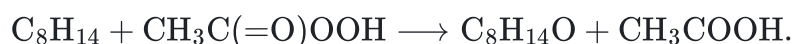
Die Wittig-Reaktion ersetzt den Carbonylsauerstoff an $C8$ durch CH_2 :



Das phosphorhaltige Produkt ist Triphenylphosphinoxid, $\text{O}=\text{P}(\text{c1ccccc1})(\text{c1ccccc1})\text{c1ccccc1}$.

8.2 – Epoxidöffnung und stereospezifische Eliminierung

Das Ausgangsalen ist cis-Cycloocten, $\text{C1CC}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{CCC1}$. Eine Peroxysäure wie Peressigsäure **E** epoxidiert es in einem Schritt:



Das Produkt ist meso-1,2-Epoxycyclooctan:



Lithiumdiphenylphosphid öffnet das Epoxid durch einen Rückseitenangriff. Die Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindung am angegriffenen Kohlenstoffatom wird gespalten, sodass die Phosphorgruppe und der verbleibende Sauerstoffsubstituent **trans** zueinander stehen.

Die beiden Epoxidkohlenstoffatome sind enantiotop. Der Angriff an einem der beiden liefert jeweils ein Mitglied des $(R, R)/(S, S)$ -Paares. Da die Reagenzien achiral sind, ist **F racemisch**.

Streng genommen ist das unmittelbare Produkt in trockenem THF Lithium-trans-2-(diphenylphosphanyl)cyclooctan-1-olat. Ein Enantiomer ist

[Li+].[O-][C@H]1[C@H](P(c2ccccc2)c2ccccc2)CCCCC1

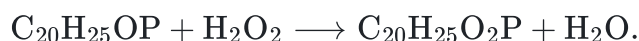
und beim anderen sind beide @-Symbole durch @@ ersetzt. Seine Bildung wird durch folgende ausgeglichene Gleichung beschrieben:



Die im anschließenden essigsäurehaltigen Medium mögliche Protonierung ergibt den Alkohol **F**:



Wasserstoffperoxid oxidiert das Phosphin zum Phosphinoxid **G**, ohne die Konfigurationen an den Kohlenstoffatomen zu verändern:



Somit **ist auch G racemisch**. Phosphor führt kein zusätzliches stereogenes Zentrum ein, da seine beiden Phenylsubstituenten identisch sind.

Natriumhydrid deprotoniert den Alkohol. Das Alkoxid greift am Phosphor an, und die entstehende cyclische Eliminierungsanordnung zerfällt zum *E*-Alken. Die Nettogleichung lautet



Das Phosphorprodukt ist Natriumdiphenylphosphinat:

[Na+].[O-]P(=O)(c1ccccc1)c1ccccc1

Die beiden Enantiomere von **G** ergeben die beiden planaren Enantiomere von trans-Cycloocten.

8.3 — Enantiomer von trans-Cycloocten

Die Doppelbindung bleibt *E*. Was sich ändert, ist die Händigkeit des Rings, der um diese Doppelbindung herum verläuft.

Eine genaue Zeichenanweisung lautet: **Spiegeln Sie jedes Merkmal der vorgegebenen Zeichnung an einer vertikalen Spiegelachse**, einschließlich der fett gezeichneten perspektivischen Bindungen.

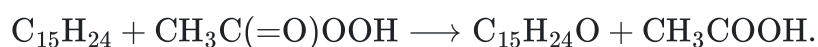
Dadurch entsteht das entgegengesetzte planare Enantiomer.

Das gewöhnliche SMILES c1CC/C=C/CCC1 codiert die Konnektivität und die *E*-Geometrie, aber nicht diese konformationelle Händigkeit.

8.4 — Selektive Reaktionen der internen Doppelbindung

Die Aufgabenstellung legt fest, dass die gespannte interne *C*4 = *C*5-Doppelbindung bevorzugt reagiert.

Epoxidierung. Peressigsäure überträgt Sauerstoff in einer konzertierten, stereospezifischen Reaktion auf das Alken:



Die Annäherung von den beiden Seiten ergibt **Ha** und **Hb**. Die beiden Bindungen zum neu eingeführten Sauerstoffatom werden von derselben Seite aus gebildet. Die ursprüngliche räumliche Beziehung des *E*-Alkens bleibt daher im Epoxid erhalten: Die beiden weiterführenden Ringabschnitte bleiben am Epoxid trans zueinander angeordnet.

Die neuen Konfigurationen sind $4S, 5S$ im aufgeführten **Ha** und $4R, 5R$ in **Hb**. Da die bereits vorhandenen Konfigurationen an $C1, C9$ unverändert bleiben, sind die Produkte Diastereomere.

Ozonolyse. Die Spaltung von $C4 = C5$ ergibt:

- ein Keton an $C4$, da dieses Alkenkohlenstoffatom eine Methylgruppe trägt;
- einen Aldehyd an $C5$, da dieses Alkenkohlenstoffatom ein Wasserstoffatom trägt.

Der neungliedrige Ring öffnet sich, während der Cyclobutanring und die exocyclische Methylengruppe unverändert bleiben. Dies ergibt **I**. Mit Dimethylsulfid als Reduktionsmittel lautet die ausgeglichene Nettogleichung



Hydroborierung–Oxidation. Bor bindet bevorzugt an das weniger substituierte Kohlenstoffatom $C5$, und Wasserstoff bindet an $C4$. Die Addition erfolgt syn. Bei der Oxidation wird die Kohlenstoff–Bor-Bindung unter Retention am Kohlenstoffatom durch eine Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindung ersetzt.

Somit stehen das addierte Wasserstoffatom an $C4$ und die OH-Gruppe an $C5$ syn zueinander. Die Addition von den beiden Seiten des Alkens ergibt **Ja** und **Jb** mit den oben aufgeführten Konfigurationen.

Ein Boranmolekül hat drei B–H-Bindungen, sodass $\frac{1}{3}$ Äquivalent eine Hydroborierung pro Substratmolekül ermöglicht. Eine ausgeglichene Nettogleichung in basischer wässriger Lösung lautet



8.5 — Hydroborierung von Isocaryophyllen

Isocaryophyllen **5** besitzt das interne Z -Alken:



Hier reagiert die exocyclische Doppelbindung bevorzugt. Bor addiert an das terminale $C13$, und Wasserstoff addiert an $C8$. Die Oxidation ergibt daher eine an $C8$ gebundene **primäre Hydroxymethylgruppe**, $-CH_2OH$.

Nur $C8$ wird zu einem neuen stereogenen Zentrum. Die Addition von seinen beiden Seiten ergibt **Ka** und **Kb**, die entgegengesetzte Konfigurationen an $C8$ aufweisen, während die ursprünglichen Konfigurationen der Ringverknüpfung und das interne Z -Alken erhalten bleiben.

Die Nettobilanz lautet wiederum



nun mit **5** als Substrat und **Ka/Kb** als Produkten.

8.6 — Einbau von Deuterium

Bildung von L. Das Reagenz ist Dideuteriomethylentriphenylphosphoran:



Sein Kohlenstoffatom wird zum exocyclischen Kohlenstoffatom des Wittig-Produkts. Beide Deuteriumatome befinden sich daher an $C13$:

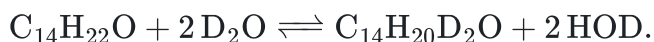


Die vorhandene Alkengeometrie und die Stereochemie der Ringverknüpfung bleiben unverändert.

Bildung von M. Durch basenkatalysierte Enolisierung werden die beiden α -Wasserstoffatome an der Methylengruppe $C7$ ausgetauscht. Wiederholte Deprotonierung und Deuterierung in überschüssigem schwerem Wasser ergibt $C7D_2$.

Die andere α -Position, $C9$, ist die geometrisch eingeschränkte Ringverknüpfungsstelle. Eine Enolisierung an dieser Stelle würde eine stark gespannte Geometrie der Ringverknüpfung erfordern; ihr Wasserstoffatom bleibt im angegebenen Produkt erhalten. Somit befinden sich beide Deuteriumatome an $C7$, anstatt auf die beiden α -Kohlenstoffatome verteilt zu sein.

Die Austauschbilanz lautet

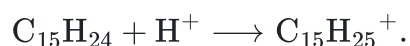


Dies ergibt genau die für **M** angegebene Summenformel.

8.7 – Carbokation-Cyclisierung und Umlagerung

Alle drei gefragten Kationen haben die Summenformel $C_{15}H_{25}^+$.

Bildung von O. Die Protonierung erfolgt an $C5$ des internen Alkens, wodurch die positive Ladung am methylysubstituierten $C4$ entsteht. Dies ergibt das tertiäre Carbokation **O**:



Die exocyclische $C8 = C13$ -Doppelbindung bleibt für einen intramolekularen Angriff verfügbar.

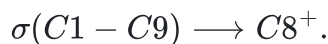
Bildung von Pa. Das exocyclische Alken greift das $C4$ -Carbokation über sein terminales Kohlenstoffatom $C13$ an:

- Die neue Bindung ist $C4 - C13$;
- $C8 = C13$ wird zu einer Einfachbindung;
- die positive Ladung wandert zu $C8$.

In diesem Schritt wird keine Kohlenstoff–Kohlenstoff–Einfachbindung gespalten. Die neu gebildete Methylenbrücke ergibt das tricyclische Caryolan-Gerüst.

Die beiden möglichen Konfigurationen am nun tetraedrischen $C4$ ergeben **Pa** und **Pb**. Die Konfiguration von **Pa** wird durch die Anforderung festgelegt, dass die anschließende Umlagerung die in **7a** gezeichnete, nach vorn gerichtete Brücke ergibt.

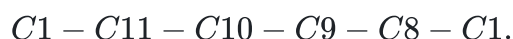
Bildung von Qa. Der benachbarte Cyclobutanring geht eine Wagner–Meerwein-Umlagerung ein:



Im Einzelnen:

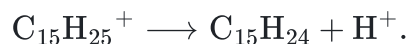
- $C1 - C9$ wird gespalten;
- $C1 - C8$ wird gebildet;
- die positive Ladung wandert von $C8$ zu $C9$.

Dadurch wird der Cyclobutanring zum fünfgliedrigen Ring erweitert:



Bei der Wanderung bleibt die räumliche Konfiguration am wandernden Ende erhalten. Einige *R/S*-Deskriptoren ändern sich aufgrund veränderter CIP-Prioritäten, ohne dass eine Inversion der beibehaltenen Stereochemie stattfindet.

Schließlich bildet die Abspaltung eines Protons von *C*10 die Doppelbindung *C*9 = *C*10, wodurch **7a** entsteht und die Säure regeneriert wird:



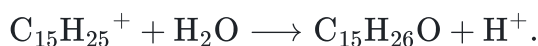
Das entstehende **7a**, (1*S*,5*S*,8*S*)-4,4,8-Trimethyltricyclo[6.3.1.0^{1,5}]dodec-2-en, ist

[C@H]12CC[C@]3(C)CCC[C@]1(C3)C=CC2(C)C

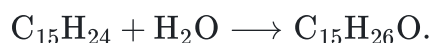
Dies gibt die Alkenposition und die nach vorn gerichtete Methylenbrücke der vorgegebenen Zeichnung wieder.

8.8 — Hydratisierung von Pa und Pb

Wasser greift das *C*8-Carbokation von **Pa** oder **Pb** an. Die Deprotonierung des entstehenden Oxoniumions ergibt **Na** oder **Nb**:



Die säurekatalysierte Hydratisierung lautet insgesamt daher



Der ursprüngliche Cyclobutanring bleibt unverändert. Beide Produkte enthalten:

- die neue *C*4 – *C*13-Bindung;
- die *C*4 – *C*13 – *C*8-Methylenbrücke;
- OH an *C*8;
- die ursprüngliche stereochemische Anordnung an *C*1, *C*9.

Beim gefragten Paar sind die beiden neuen Brückenkopfkonfigurationen an *C*4, *C*8 gemeinsam umgekehrt. In einer schematischen Zeichnung des großen Rings liegt die Methylenbrücke auf einer Seite, während die Methylgruppe an *C*4 und die OH-Gruppe an *C*8 zur gegenüberliegenden Seite weisen. Die Umkehrung dieser neuen stereochemischen Merkmale ergibt das andere Diastereomer, wobei die ursprüngliche Stereochemie der Ringverknüpfung erhalten bleibt.

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