

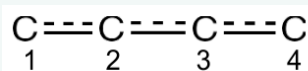
IChO 2019

Theorieaufgaben und Lösungen · Paris, Frankreich · 9 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2019/

Aufgabe 1: Unendlich tiefer Potentialtopf und Butadien

Das Buta-1,3-dien-Molekül wird häufig als $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen geschrieben. Seine chemische Reaktivität stimmt jedoch nicht mit dieser Beschreibung überein, und die π -Elektronen werden besser durch eine Verteilung entlang der drei Bindungen beschrieben:



Dieses System kann als eindimensionaler Kasten (*d. h.* als unendlich tiefer Potentialtopf) modelliert werden, in dem sich die Elektronen frei bewegen können. Die Energie eines Elektrons in einem unendlich tiefen Potentialtopf der Länge L beträgt:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$$

wobei n eine positive ganze Zahl ungleich null ist.

1.1 Zwei verschiedene Modelle werden untersucht. Skizzieren Sie für jedes Modell mindestens die drei niedrigsten Energieniveaus E_n in den jeweiligen Diagrammen und zeigen Sie dabei, wie sich die relativen Energieniveaus innerhalb der Modelle und zwischen ihnen unterscheiden.

1.2 Tragen Sie die π -Elektronen für Modell 1 in die vorangehenden Diagramme ein und geben Sie die Gesamtenergie des π -Systems in Modell 1 als Funktion von h , m_e und d an.

1.3 Tragen Sie die π -Elektronen für Modell 2 in die vorangehenden Diagramme ein und geben Sie die Gesamtenergie des π -Systems in Modell 2 als Funktion von h , m_e und d an.

Die Konjugationsenergie ist die Gesamtenergie des tatsächlichen π -Systems abzüglich der Summe der Energien von Ethylenmolekülen mit insgesamt derselben Anzahl an Elektronen.

1.4 Geben Sie die Konjugationsenergie ΔE_c von Butadien als Funktion von h , m_e und d an.

Die Modelle 1 und 2 sind zu stark vereinfacht. Im Folgenden wird ein neues Modell ausführlich beschrieben.

1.5 Zeichnen Sie drei weitere mesomere Grenzstrukturen von Butadien in Lewis-Schreibweise.

Um die Größe der Kohlenstoffatome zu berücksichtigen, wird Modell 2 nun wie folgt zu Modell 3 abgeändert:

- Die neue Länge des Potentialtopfs beträgt L , und er erstreckt sich zwischen den Abszissen 0 und L ;
- die Kohlenstoffatome befinden sich bei den Abszissen $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ und $7L/8$.

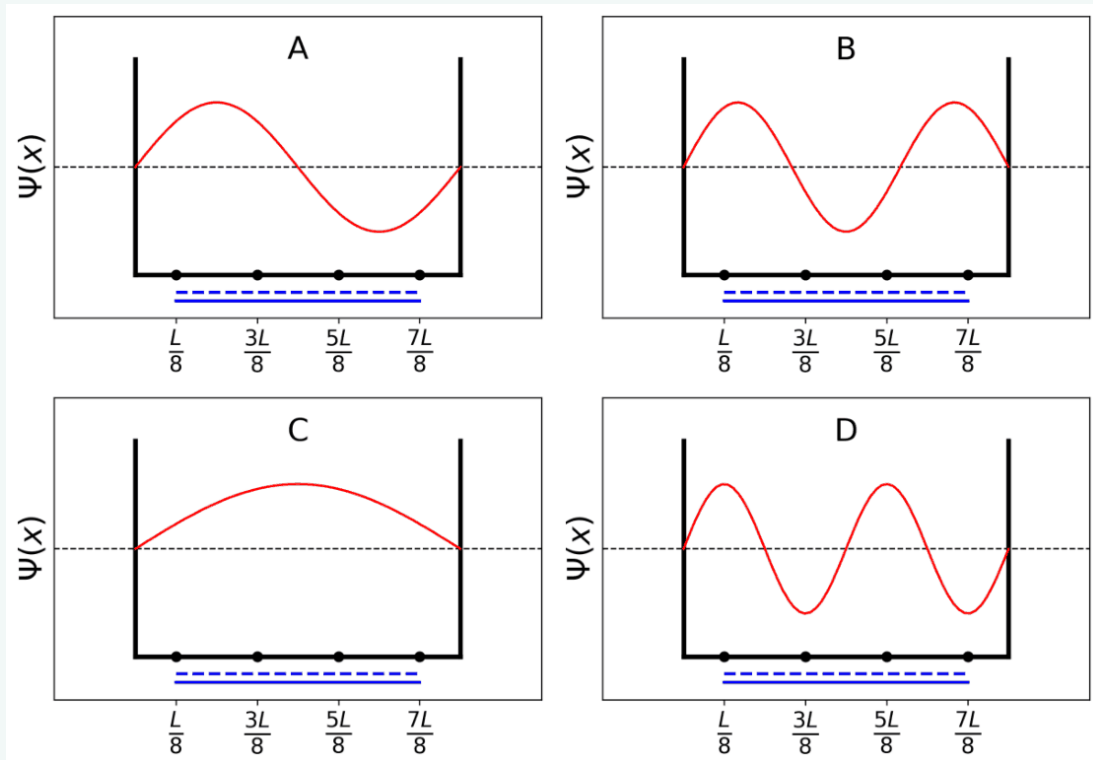
Für jedes Niveau n lautet die π -Wellenfunktion:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

und die π -Elektronendichte für ein System mit N π -Elektronen beträgt:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\Psi_i(x)|^2$$

Die vier π -Wellenfunktionen, die den Molekülorbitalen des π -Systems entsprechen, sind unten in beliebiger Reihenfolge dargestellt.



1.6 Ordnen Sie die Energien der vier π -Wellenfunktionen (E_A , E_B , E_C und E_D).

1.7 Geben Sie die Bezeichnungen (A, B, C oder D) der Orbitale an, die in Butadien mit Elektronen besetzt sind.

1.8 Geben Sie im Rahmen von Modell 3 die Werte der π -Wellenfunktionen ψ_n für die besetzten Niveaus an den Positionen 0 , $L/4$ und $L/2$ für $n = 1$ und $n = 2$ als Funktion von L an.

1.9 Geben Sie im Rahmen von Modell 3 den Wert der π -Elektronendichte an den Positionen 0 , $L/4$ und $L/2$ an.

1.10 Zeichnen Sie die π -Elektronendichte zwischen 0 und L .

1.11 Ordnen Sie die folgenden CC-Bindungen (B1, B2, ..., B5) nach zunehmender Länge und verwenden Sie dabei die Symbole $=$ oder $<$:

B1: C1–C2 im Butadienmolekül

B2: C2–C3 im Butadienmolekül

B3: C3–C4 im Butadienmolekül

B4: C–C im Ethanmolekül

Antworten

Nehmen Sie für **1.1–1.4** an, dass Modell 1 aus **zwei unabhängigen Potentialtöpfen mit jeweils der Länge d** besteht und Modell 2 aus **einem Potentialtopf der Länge $3d$** . In der gedruckten Aufgabenstellung werden diese Modelle nicht definiert. Definieren Sie

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8m_e d^2}.$$

- **1.1** Jeder Potentialtopf von Modell 1 hat seine ersten drei Niveaus bei $\varepsilon, 4\varepsilon, 9\varepsilon$. Modell 2 hat seine ersten drei Niveaus bei $\varepsilon/9, 4\varepsilon/9, \varepsilon$. Verwenden Sie eine gemeinsame Energieskala; das dritte Niveau von Modell 2 fällt mit dem ersten Niveau von Modell 1 zusammen.
- **1.2** Setzen Sie in jedem getrennten Potentialtopf zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin auf $n = 1$:

$$E_{\pi,1} = \frac{h^2}{2m_e d^2}.$$

- **1.3** Setzen Sie zwei Elektronen auf $n = 1$ und zwei auf $n = 2$:

$$E_{\pi,2} = \frac{5h^2}{36m_e d^2}.$$

- **1.4**

$$\Delta E_c = -\frac{13h^2}{36m_e d^2}.$$

- **1.5** Drei gültige ladungsgetrennte mesomere Grenzstrukturen von Buta-1,3-dien sind die Grenzstruktur mit negativem C1 und positivem C4, $[\text{CH}_2^-]\text{C}=\text{C}[\text{CH}_2^+]$; die Grenzstruktur mit positivem C1 und negativem C4, $[\text{CH}_2^+]\text{C}=\text{C}[\text{CH}_2^-]$; und die Grenzstruktur mit negativem C1 und positivem C2, $[\text{CH}_2^-][\text{CH}^+]\text{C}=\text{C}$. Jedes negativ geladene Kohlenstoffatom besitzt ein freies Elektronenpaar.

- **1.6**

$$E_C < E_A < E_B < E_D, \quad n_C = 1, n_A = 2, n_B = 3, n_D = 4.$$

- **1.7** $[C \text{ und } A]$, jeweils mit zwei Elektronen besetzt.

- **1.8** Die Paare (ψ_1, ψ_2) lauten

$$\begin{aligned} x = 0 &: (0, 0), \\ x = L/4 &: \left(\frac{1}{\sqrt{L}}, \sqrt{\frac{2}{L}} \right), \\ x = L/2 &: \left(\sqrt{\frac{2}{L}}, 0 \right). \end{aligned}$$

- 1.9

$$\rho(0) = 0, \quad \rho(L/4) = \frac{6}{L}, \quad \rho(L/2) = \frac{4}{L}.$$

- 1.10

$$\rho(x) = \frac{4}{L} \left[\sin^2 \left(\frac{\pi x}{L} \right) + \sin^2 \left(\frac{2\pi x}{L} \right) \right].$$

Die Kurve ist symmetrisch bezüglich $L/2$, verschwindet an beiden Wänden, hat Maxima von $25/(4L)$ bei ungefähr $0.290L$ und $0.710L$ und hat ein lokales Minimum von $4/L$ bei $L/2$.

- 1.11

$$B5 < B1 = B3 < B2 < B4.$$

Lösung

Buta-1,3-dien, üblicherweise Butadien genannt, hat die SMILES-Schreibweise C=CC=C. Seine vier sp^2 -Kohlenstoffatome liefern **vier π -Elektronen**. In jedem Potentialtopf kann ein räumliches Energieniveau zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin aufnehmen.

1.1

Für einen Potentialtopf beliebiger fester Länge gilt

$$E_1 : E_2 : E_3 = 1 : 4 : 9.$$

Die Abstände zwischen den Energieniveaus nehmen daher mit zunehmendem n zu.

Mit den angenommenen Längen d und $3d$ ergibt sich

$$E_n^{(1)} = n^2 \varepsilon, \quad E_n^{(2)} = \frac{n^2}{9} \varepsilon.$$

Niveau	Modell 1: jeder getrennte Potentialtopf	Modell 2: einzelner Potentialtopf
$n = 1$	ε	$\varepsilon/9$
$n = 2$	4ε	$4\varepsilon/9$
$n = 3$	9ε	ε

Verwenden Sie für die Zeichnung bei beiden Modellen dieselbe vertikale Energieskala und denselben Nullpunkt. Zeichnen Sie für Modell 1 zwei identische Energieniveauschemata, eines für jedes lokalisierte Elektronenpaar, und für Modell 2 ein Energieniveauschema.

Die ersten beiden Abstände in jedem Energieniveauschema von Modell 1 betragen 3ε und 5ε . Die entsprechenden Abstände in Modell 2 sind um den Faktor neun kleiner. Insbesondere gilt

$$E_3^{(2)} = E_1^{(1)}.$$

1.2

Jeder lokalisierte Potentialtopf enthält zwei Elektronen. Beide besetzen sein niedrigstes Niveau mit entgegengesetztem Spin. Zeichnen Sie in jedem Potentialtopf $\uparrow\downarrow$ auf $n = 1$ ein und lassen Sie die höheren Niveaus leer.

Durch Addition der vier Eielektronenenergien erhält man

$$E_{\pi,1} = 2E_1^{(1)} + 2E_1^{(1)} = 4 \frac{h^2}{8m_e d^2} = \boxed{\frac{h^2}{2m_e d^2}}.$$

1.3

Im einzelnen Potentialtopf können nur zwei Elektronen $n = 1$ besetzen, sodass die übrigen zwei $n = 2$ besetzen. Zeichnen Sie auf jedem dieser Niveaus $\uparrow\downarrow$ ein; $n = 3$ ist unbesetzt.

Daher gilt

$$\begin{aligned} E_{\pi,2} &= 2E_1^{(2)} + 2E_2^{(2)} \\ &= 2(1^2 + 2^2) \frac{h^2}{8m_e (3d)^2} \\ &= \boxed{\frac{5h^2}{36m_e d^2}}. \end{aligned}$$

1.4

Ethen, auch Ethylen genannt, hat die SMILES-Schreibweise C=C und enthält zwei π -Elektronen. Zwei Ethenmoleküle liefern daher das durch Modell 1 dargestellte Referenzsystem mit vier Elektronen.

Mit der Definition aus der Aufgabenstellung ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta E_c &= E_{\pi,2} - E_{\pi,1} \\ &= \frac{5h^2}{36m_e d^2} - \frac{h^2}{2m_e d^2} \\ &= \boxed{-\frac{13h^2}{36m_e d^2}}. \end{aligned}$$

Das negative Vorzeichen kennzeichnet die Stabilisierung des π -Systems durch Delokalisierung innerhalb dieses Modells.

Alle diese Energien haben die Einheit Joule, wenn h , m_e und d in SI-Einheiten angegeben werden.

Allgemeiner ergeben sich, wenn die fehlenden Diagramme für jeden lokalisierten Potentialtopf die Länge ℓ_1 und für den delokalisierten Potentialtopf die Länge ℓ_2 angeben, die Ergebnisse

$$E_{\pi,1} = \frac{h^2}{2m_e \ell_1^2}, \quad E_{\pi,2} = \frac{5h^2}{4m_e \ell_2^2},$$

und

$$\boxed{\Delta E_c = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{10}{\ell_2^2} - \frac{4}{\ell_1^2} \right)}.$$

1.5

Nummerieren Sie die Kohlenstoffatome wie in der Aufgabenstellung von links nach rechts. Drei mögliche zusätzliche mesomere Lewis-Grenzstrukturen sind:

Grenzstruktur von Buta-1,3-dien	Lewis-Gerüst	SMILES
R_1 : C1 negativ/C4 positiv	$\text{H}_2\text{C}^- - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2^+$	<chem>[CH2-]C=C[CH2+]</chem>
R_2 : C1 positiv/C4 negativ	$\text{H}_2\text{C}^+ - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2^-$	<chem>[CH2+]C=C[CH2-]</chem>
R_3 : C1 negativ/C2 positiv	$\text{H}_2\text{C}^- - \text{CH}^+ - \text{CH} = \text{CH}_2$	<chem>[CH2-][CH+]C=C</chem>

Zeichnen Sie in den Lewis-Strukturen **an jedem negativ geladenen Kohlenstoffatom ein freies Elektronenpaar ein**. Jedes positiv geladene Kohlenstoffatom besitzt drei Bindungen, kein freies Elektronenpaar und ein leeres p -Orbital. Verbinden Sie die Grenzstrukturen durch Mesomeriepfeile mit zwei Pfeilspitzen mit der ursprünglichen Struktur.

Die Elektronenpaarverschiebungen ausgehend von der ursprünglichen Struktur $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ sind:

- Für R_1 verschieben Sie das π -Elektronenpaar von $\text{C1}=\text{C2}$ auf C1 und das π -Elektronenpaar von $\text{C3}=\text{C4}$ in die $\text{C2}-\text{C3}$ -Bindung.
- Für R_2 führen Sie die spiegelbildlichen Verschiebungen durch: Verschieben Sie das π -Elektronenpaar von $\text{C3}=\text{C4}$ auf C4 und das π -Elektronenpaar von $\text{C1}=\text{C2}$ in $\text{C2}-\text{C3}$.
- Für R_3 verschieben Sie nur das π -Elektronenpaar von $\text{C1}=\text{C2}$ auf C1.

In jeder Struktur bleiben die Verknüpfung der Atome, die Gesamtladung und die Gesamtzahl der Elektronen erhalten. Diese ladungsgetrennten Grenzstrukturen haben ein geringeres Gewicht als die ungeladene Struktur.

Die SMILES-Schreibweisen geben die Verknüpfung der Atome und die Formalladungen an. Behalten Sie bei den mesomeren Grenzstrukturen durchgehend dieselbe Kerngeometrie bei; in der Aufgabenstellung ist keine bestimmte Konformation vorgegeben.

1.6

Die Wellenfunktion

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

hat $n - 1$ innere Knoten. Das Zählen der Knoten in den Diagrammen ergibt:

Bezeichnung	Innere Knoten	n	Energie in Einheiten von $\hbar^2/(8m_e L^2)$
C	0	1	1
A	1	2	4
B	2	3	9
D	3	4	16

Folglich gilt

$$E_C < E_A < E_B < E_D.$$

1.7

Die vier Elektronen besetzen die beiden niedrigsten Orbitale mit jeweils zwei Elektronen pro Orbital:

$$C : \uparrow\downarrow, \quad A : \uparrow\downarrow.$$

Die Orbitale B und D sind im Grundzustand unbesetzt.

1.8

Setzen Sie jede Position in die angegebene Wellenfunktion ein. Die benötigten Sinuswerte sind

$$\sin 0 = 0, \quad \sin \frac{\pi}{4} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \sin \frac{\pi}{2} = 1, \quad \sin \pi = 0.$$

Somit ergibt sich:

Wellenfunktion	$x = 0$	$x = L/4$	$x = L/2$
$\psi_1(x)$	0	$\frac{1}{\sqrt{L}}$	$\sqrt{\frac{2}{L}}$
$\psi_2(x)$	0	$\sqrt{\frac{2}{L}}$	0

Diese Wellenfunktionen haben die Dimension Länge^{-1/2}.

1.9

Für vier Elektronen ist $N/2 = 2$, also gilt

$$\rho(x) = 2(|\psi_1(x)|^2 + |\psi_2(x)|^2).$$

Daher gilt

$$\begin{aligned}\rho(0) &= 0, \\ \rho(L/4) &= 2\left(\frac{1}{L} + \frac{2}{L}\right) = \boxed{\frac{6}{L}},\end{aligned}$$

und

$$\rho(L/2) = 2\left(\frac{2}{L} + 0\right) = \boxed{\frac{4}{L}}.$$

Dies ist eine **Anzahldichte der Elektronen pro Längeneinheit**; ihre Einheit ist m⁻¹, wenn L in Metern angegeben wird.

1.10

Das Einsetzen beider besetzten Wellenfunktionen ergibt

$$\rho(x) = \frac{4}{L} \left[\sin^2\left(\frac{\pi x}{L}\right) + \sin^2\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \right].$$

Beschriften Sie für eine genaue Skizze die horizontale Achse mit x , von 0 bis L , und die vertikale Achse mit $\rho(x)$. Zeichnen Sie eine glatte Kurve mit den folgenden Eigenschaften:

- Sie beginnt bei $(0, 0)$ und endet bei $(L, 0)$, mit horizontalen Tangenten an beiden Wänden.
- Sie ist symmetrisch bezüglich $x = L/2$.
- Sie verläuft durch $(L/4, 6/L)$ und $(3L/4, 6/L)$.
- Sie hat ein lokales Minimum bei $(L/2, 4/L)$, sodass die Dichte in der Mitte positiv bleibt.
- Sie hat zwei gleich hohe Maxima, eines auf jeder Seite der Mitte.

Zur Bestimmung der Lage der Maxima gilt

$$\rho'(x) = \frac{4\pi}{L^2} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \left[1 + 4 \cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \right].$$

Die Maxima erfüllen

$$\cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right) = -\frac{1}{4}.$$

Ihre Positionen sind

$$x_{\max,1} = \frac{L}{2\pi} \arccos\left(-\frac{1}{4}\right) \approx 0.290L, \quad x_{\max,2} = L - x_{\max,1} \approx 0.710L.$$

An beiden Maxima gilt

$$\sin^2\left(\frac{\pi x}{L}\right) = \frac{5}{8}, \quad \sin^2\left(\frac{2\pi x}{L}\right) = \frac{15}{16},$$

also

$$\rho_{\max} = \frac{4}{L} \left(\frac{5}{8} + \frac{15}{16} \right) = \frac{25}{4L}.$$

Die Dichte erfüllt außerdem die erforderliche Normierung:

$$\int_0^L \rho(x) dx = \frac{4}{L} \left(\frac{L}{2} + \frac{L}{2} \right) = 4,$$

womit alle vier π -Elektronen erfasst werden.

1.11

Die äußeren Bindungen B1 und B3 sind aufgrund der Symmetrie gleichwertig. Ihre Mittelpunkte liegen bei $L/4$ und $3L/4$, wo das Modell eine höhere π -Elektronendichte ergibt als am Mittelpunkt der zentralen Bindung bei $L/2$.

Chemisch betrachtet verleiht die Konjugation der zentralen Bindung einen gewissen Doppelbindungscharakter, während die äußeren Bindungen einen stärkeren Doppelbindungscharakter als die zentrale Bindung behalten. Die äußeren Bindungen haben einen etwas geringeren Doppelbindungscharakter als die lokalisierte Doppelbindung in Ethen, $C=C$. Die zentrale Bindung hat einen stärkeren bindenden Charakter als die Einfachbindung in Ethan, CC .

Aus dem üblichen Zusammenhang zwischen höherer Bindungsordnung und kürzerer Bindungslänge folgt

$$B5 < B1 = B3 < B2 < B4.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Wasserstoffgewinnung durch Wasserspaltung

Daten:

Verbindung	H ₂ (g)	H ₂ O (l)	H ₂ O (g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285.8	-241.8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130.6	69.9	188.7	205.2

Molekularer Wasserstoff (H₂) kann als Alternative zu Brennstoffen eingesetzt werden, bei deren Verbrennung Kohlenstoffdioxid freigesetzt wird. Daher ist die Verringerung der Kosten und der Umweltauswirkungen seiner Herstellung eine große Herausforderung. Die Wasserspaltung ist hierfür eine vielversprechende Technologie.

2.1 Stellen Sie die ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Spaltung von flüssigem Wasser auf und verwenden Sie dabei für Wasser den stöchiometrischen Koeffizienten 1.

2.2 Begründen Sie anhand einer Rechnung ausschließlich mit den angegebenen thermodynamischen Daten, ob diese Reaktion bei 298 K thermodynamisch begünstigt ist.

Die Wasserspaltung kann elektrochemisch mithilfe von zwei Elektroden in einem sauren Wasserbad durchgeführt werden, die über eine Spannungsquelle miteinander verbunden sind (Abb. 1). An beiden Elektroden entstehen Gasblasen.

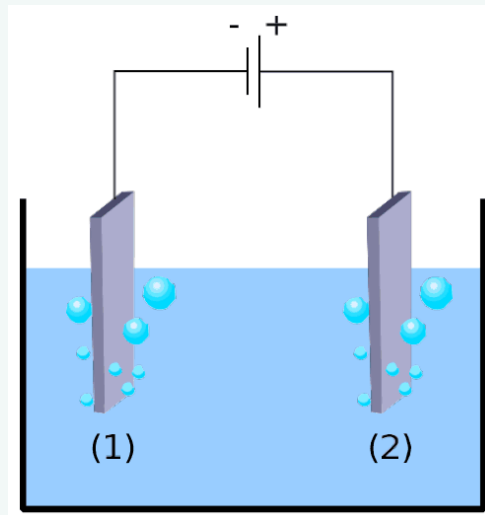


Abb. 1. Elektrochemische Zelle zur Wasserspaltung.

2.3 Stellen Sie die ausgeglichenen elektrochemischen Teilreaktionsgleichungen für die an jeder Elektrode ablaufenden Nettoreaktionen auf.

2.4 Leiten Sie ausschließlich mithilfe der angegebenen thermodynamischen Daten (oder von Frage 2) die Bedingung für die zwischen den Elektroden angelegte Spannung $\Delta E_{\text{applied}}$ im Vergleich zum (zu bestimmenden) Wert ΔE_{th} her, damit der Prozess bei 298 K thermodynamisch begünstigt ist, wenn sich alle Edukte und Produkte in ihrem Standardzustand befinden. Kreuzen Sie die richtige Bedingung an und geben Sie den Zahlenwert mit 3 Nachkommastellen an.

Experimentell ist eine höhere Spannung erforderlich, um Wasserspaltung zu beobachten. Für eine gegebene Pt-Kathode hängt die zur Beobachtung der Wasserspaltung erforderliche Mindestspannung ΔE_{min} vom Anodenmaterial ab, wie die folgende Tabelle zeigt:

Anode	ΔE_{min} (V)
IrO_x	1.6
NiO_x	1.7
CoO_x	1.7
Fe_2O_3	1.9

Die Differenz zwischen ΔE_{min} und ΔE_{th} ist für Verluste in der Vorrichtung verantwortlich.

2.5 Geben Sie den Ausdruck für den Leistungswirkungsgrad η_{elec} der Vorrichtung (den zur Wasserspaltung genutzten Anteil der Leistung) als Funktion von ΔE_{th} und ΔE_{min} an. Berechnen Sie unter Annahme einer identischen Stromstärke I den Leistungswirkungsgrad der Wasserelektrolyse bei Verwendung einer Pt-Kathode und einer Fe_2O_3 -Anode. Geben Sie die effizienteste Anode an.

Eine Alternative zur Wasserelektrolyse ist die direkte photokatalytische Wasserspaltung. Dabei wird ein Halbleiter verwendet, der durch Lichtabsorption aktiviert werden kann.

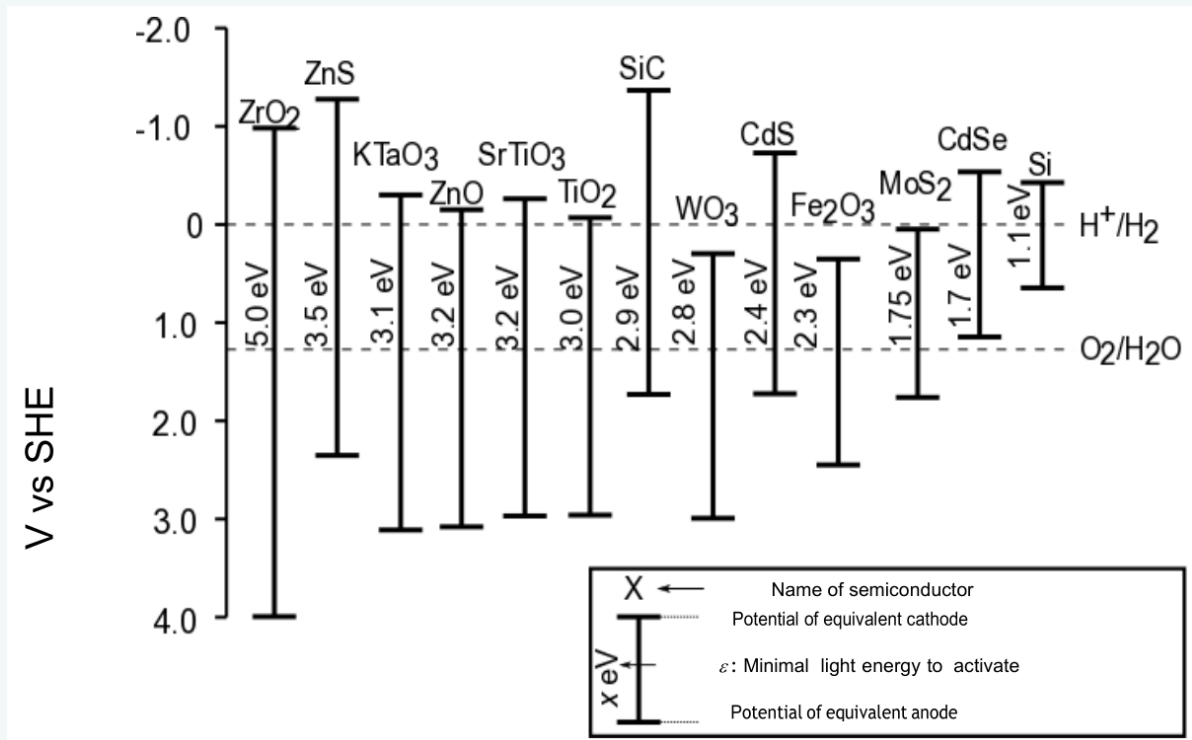


Abb. 2: Aktivierungsbedingung und äquivalente Elektrodenpotentiale verschiedener Halbleiter. Die gestrichelten Linien entsprechen den Oxidations- und Reduktionspotentialen von Wasser. SHE = Standard-Wasserstoffelektrode

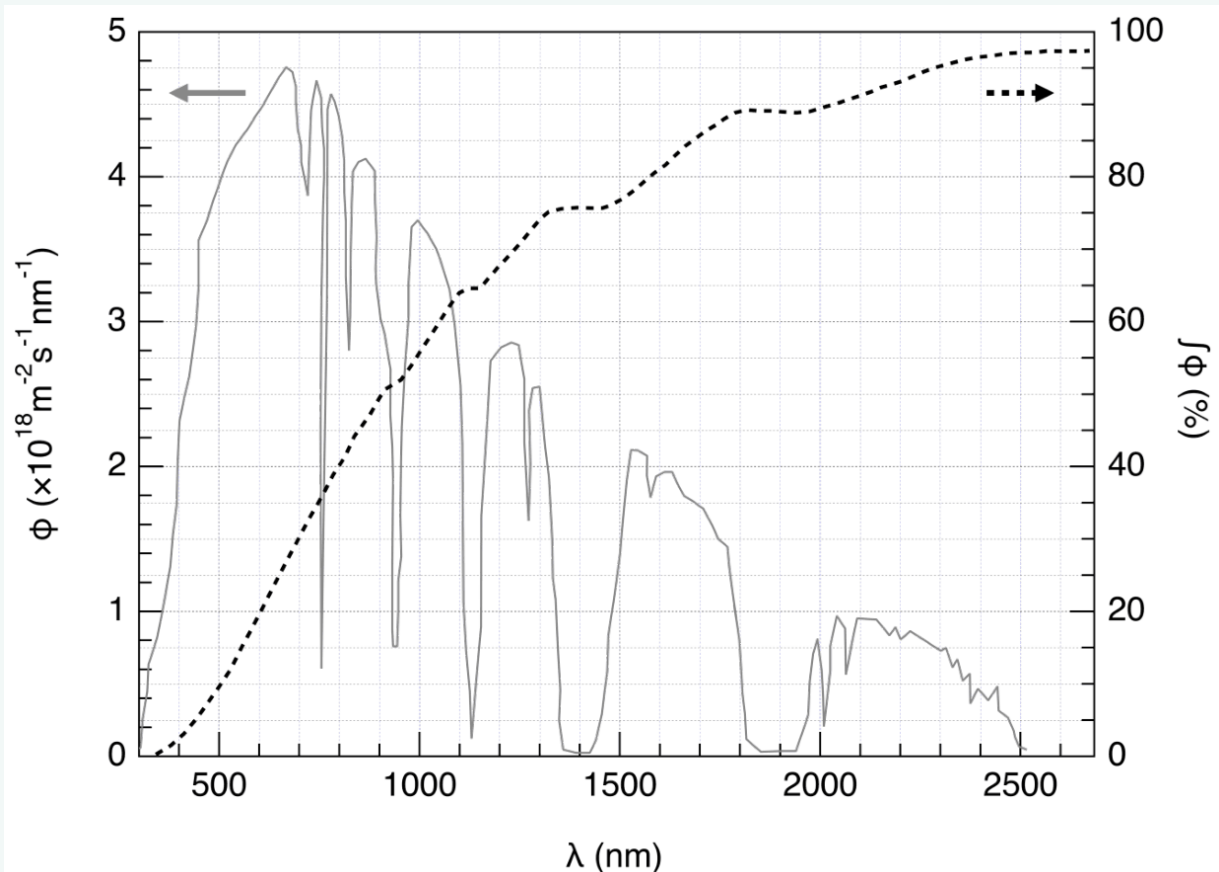


Abb. 3 – Linke Achse: Spektrale Verteilung des solaren Photonenflusses Φ . Der Photonenfluss ist die Anzahl der Photonen, die pro Flächeneinheit und Zeiteinheit auf dem Halbleiter eintreffen. Rechte Achse und gestrichelte Linie: kumulierter Photonenfluss (d. h. der Anteil des Photonenflusses mit kleinerer Wellenlänge).

2.6 Schätzen Sie den Anteil des solaren Photonenflusses ab, der die folgenden Halbleiter aktivieren kann: TiO_2 , CdS , Si . Geben Sie die für die Berechnung verwendeten Gleichungen und Einheiten ausdrücklich an.

Die Aktivierung des Halbleiters führt zu einer Änderung der Oberflächenpotentiale, sodass er als zwei Elektroden mit unterschiedlichen Potentialen betrachtet werden kann.

2.7 Wählen Sie anhand der Daten in Abb. 2 aus der folgenden Liste den Halbleiter bzw. die Halbleiter aus, die nach ihrer Aktivierung bei der Wasserspaltungsreaktion sowohl die Rolle der Anode als auch die der Kathode übernehmen können.

2.8 Geben Sie den Halbleiter an, der bei Verwendung sowohl als Kathode als auch als Anode bei einer gegebenen Sonneneinstrahlung voraussichtlich die höchste Effizienz für die Wasserspaltung aufweist.

Kürzlich wurde die Entwicklung von H_2 und O_2 bei der Bestrahlung eines Halbleiters mit simuliertem Sonnenlicht bei $T = 25^\circ\text{C}$ und p_{atm} untersucht. Bei einer einfallenden Bestrahlungsstärke von $P = 1.0 \text{ kW m}^{-2}$ und einer Photoelektrode mit einer Fläche von $S = 16 \text{ mm}^2$ wurde nach einer Reaktionszeit von $\Delta t = 1$ Stunde die Bildung von $V = 0.37 \text{ cm}^3$ $\text{H}_2(\text{g})$ gemessen.

2.9 Berechnen Sie den Leistungswirkungsgrad η_{direct} der Umwandlung.

Somit lassen sich zwei Verfahren zur Umwandlung von Sonnenenergie in Wasserstoff vergleichen: die direkte Photokatalyse und die indirekte Photoelektrolyse, bei der ein Photovoltaikmodul mit einem Elektrolyseur kombiniert wird. Der Wirkungsgrad marktüblicher Photovoltaikmodule liegt bei etwa $\eta_{\text{panels}} = 20\%$.

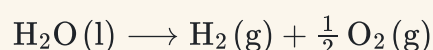
2.10 Vergleichen Sie die Leistungswirkungsgrade der beiden Verfahren, η_{direct} und η_{indirect} , bei Verwendung von Fe_2O_3 - und Pt -Elektroden für die Elektrolyse.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

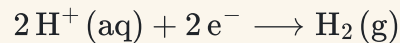
Die im Folgenden verwendeten molekularen und ionischen Spezies sind Wasser, SMILES O ; molekularer Wasserstoff, SMILES $[\text{H}][\text{H}]$; molekularer Sauerstoff, SMILES $\text{O}=\text{O}$; und das Wasserstoffion (Proton), SMILES $[\text{H}^+]$. Diese SMILES geben weder die physikalische Phase noch die Solvation in Wasser oder den Triplett-Spinzustand des molekularen Sauerstoffs an. Die Elektroden- und Halbleitermaterialien sind ausgedehnte Festkörper, deren Kristallstruktur durch einen molekularen SMILES nicht beschrieben wird.

• 2.1

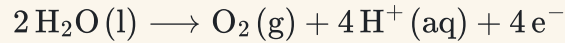


- **2.2** $\Delta_r G^\circ(298\text{ K}) = +237.1\text{ kJ mol}^{-1}$. Die Reaktion ist **unter Standardbedingungen thermodynamisch nicht begünstigt**.

- **2.3** Elektrode **(1)** ist die negative Kathode:



Elektrode **(2)** ist die positive Anode:



- **2.4**

$$\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}, \quad \Delta E_{\text{th}} = 1.229\text{ V}$$

Die Gleichheit beschreibt den reversiblen Grenzfall ohne resultierende thermodynamische Triebkraft.

- **2.5**

$$\eta_{\text{elec}} = \frac{\Delta E_{\text{th}}}{\Delta E_{\text{min}}}$$

Für Pt/Fe₂O₃ gilt $\eta_{\text{elec}} \approx 64.7\%$. Die effizienteste Anode ist **Iridiumoxid**, IrO_x, mit einem Wirkungsgrad von etwa 76.8%.

- **2.6**

Halbleiter	Maximale aktivierende Wellenlänge	Aktivierender Anteil des Photonenflusses
Titandioxid, TiO ₂	413 nm	etwa 4%
Cadmiumsulfid, CdS	517 nm	etwa 12%
Silicium, Si	1127 nm	etwa 65%

- **2.7** Unter allen Materialien in Abb. 2 sind die folgenden zu beiden Teilreaktionen fähig:

$$\text{ZrO}_2, \text{ZnS}, \text{KTaO}_3, \text{ZnO}, \text{SrTiO}_3, \text{TiO}_2, \text{SiC}, \text{CdS}.$$

- **2.8** Cadmiumsulfid, CdS.

- **2.9**

$$\eta_{\text{direct}} \approx 6.2\%$$

unter Verwendung von $p_{\text{atm}} = 1\text{ atm}$.

- **2.10**

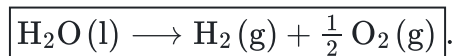
$$\eta_{\text{indirect}} = \eta_{\text{panels}} \eta_{\text{elec}} \approx 12.9\%$$

Das indirekte Verfahren ist etwa **2.1-mal so effizient** wie das gemessene direkte Verfahren.

Lösung

2.1 — Gesamtreaktion der Wasserspaltung

Aus flüssigem Wasser entstehen gasförmiger Wasserstoff und Sauerstoff. Wenn der Koeffizient von Wasser auf eins festgelegt wird, ergibt die Atombilanz



Alle folgenden molaren Reaktionsgrößen beziehen sich auf diese Gleichung: Ein Mol flüssiges Wasser wird verbraucht und ein Mol Wasserstoff gebildet.

2.2 — Thermodynamische Begünstigung bei 298 K

Die Standardreaktionsenthalpie beträgt

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}H^{\circ} &= \Delta_{\text{f}}H^{\circ}(\text{H}_2(\text{g})) + \frac{1}{2}\Delta_{\text{f}}H^{\circ}(\text{O}_2(\text{g})) - \Delta_{\text{f}}H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \\ &= 0 + \frac{1}{2}(0) - (-285.8) \\ &= +285.8 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Die Standardreaktionsentropie beträgt

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}S^{\circ} &= 130.6 + \frac{1}{2}(205.2) - 69.9 \\ &= +163.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= +0.1633 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

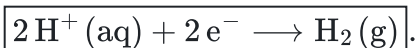
Daher gilt

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}G^{\circ} &= \Delta_{\text{r}}H^{\circ} - T\Delta_{\text{r}}S^{\circ} \\ &= 285.8 - 298(0.1633) \\ &= \boxed{+237.1366 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

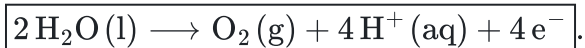
Da $\Delta_{\text{r}}G^{\circ} > 0$, ist die Wasserspaltung im Standardzustand bei 298 K thermodynamisch nicht begünstigt. Um sie anzutreiben, muss Energie zugeführt werden.

2.3 — Teilreaktionen an den Elektroden

In Abb. 1 ist Elektrode **(1)** mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbunden. Sie nimmt Elektronen auf und ist die **Kathode**, an der Wasserstoffionen reduziert werden:



Elektrode **(2)** ist mit dem Pluspol verbunden. Sie ist die **Anode**, an der Wasser oxidiert wird:



Wird die Kathodenreaktion mit zwei multipliziert und zur Anodenreaktion addiert, kürzen sich sowohl die Elektronen als auch die Wasserstoffionen heraus:



Durch Division durch zwei erhält man wieder die Gleichung aus 2.1.

2.4 — Thermodynamische Schwellenspannung

Bei der Bildung eines Mols Wasserstoff werden zwei Mol Elektronen übertragen; dies entspricht der Ladung

$$q = 2F,$$

wobei $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ gilt.

Die im reversiblen Fall benötigte elektrische Energie pro Mol ist daher

$$2F\Delta E_{\text{th}} = \Delta_r G^\circ.$$

Mit $1 \text{ V} = 1 \text{ J C}^{-1}$ ergibt sich

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{th}} &= \frac{237136.6 \text{ J mol}^{-1}}{2(96485 \text{ C mol}^{-1})} \\ &= 1.22888 \text{ V} \\ &= \boxed{1.229 \text{ V}}.\end{aligned}$$

Wenn eine angelegte Spannung elektrische Arbeit zuführt, beträgt die resultierende Änderung der Gibbs-Energie pro Mol

$$\Delta G_{\text{net}} = \Delta_r G^\circ - 2F\Delta E_{\text{applied}}.$$

Für eine thermodynamische Triebkraft in Richtung der Wasserspaltung muss gelten:

$$\Delta G_{\text{net}} < 0,$$

sodass die auszuwählende Bedingung lautet:

$$\boxed{\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}}.$$

Bei Gleichheit befindet sich die Elektrolyse an ihrer reversiblen Schwelle.

2.5 — Leistungswirkungsgrad des Elektrolyseurs

Bei der Stromstärke I beträgt die zugeführte elektrische Leistung bei der beobachteten Mindestspannung

$$P_{\text{input}} = I\Delta E_{\text{min}}.$$

Die mit der Zunahme der Gibbs-Energie der Produkte verbundene Nutzleistung beträgt

$$P_{\text{useful}} = I\Delta E_{\text{th}}.$$

Somit gilt

$$\boxed{\eta_{\text{elec}} = \frac{I\Delta E_{\text{th}}}{I\Delta E_{\text{min}}} = \frac{\Delta E_{\text{th}}}{\Delta E_{\text{min}}}}.$$

Für eine Platinkathode und eine Eisen(III)-oxid-Anode gilt

$$\eta_{\text{elec}} = \frac{1.22888}{1.9} = 0.6468 \approx \boxed{64.7\%}.$$

Die effizienteste Anode weist den niedrigsten Wert von ΔE_{min} auf. Laut Tabelle ist dies Iridiumoxid, IrO_x :

$$\eta_{\text{elec}}(\text{IrO}_x) = \frac{1.22888}{1.6} = 0.7680 \approx \boxed{76.8\%}.$$

2.6 — Zur Aktivierung befähigter Anteil des Sonnenlichts

Ein Photon aktiviert den Halbleiter, wenn seine Energie die minimale Aktivierungsenergie ε erreicht:

$$E_{\gamma} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \geq \varepsilon.$$

Die aktivierenden Wellenlängen erfüllen daher die Bedingung

$$\lambda \leq \lambda_{\max} = \frac{hc}{\varepsilon}.$$

Mit

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1},$$

und

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J},$$

ergibt sich die praktische Zahlenwertgleichung

$$\lambda_{\max} [\text{nm}] = \frac{1239.84}{\varepsilon [\text{eV}]}.$$

Aus Abb. 2 folgt:

$$\begin{aligned} \text{TiO}_2 : \quad \varepsilon &= 3.0 \text{ eV}, & \lambda_{\max} &= \frac{1239.84}{3.0} = 413 \text{ nm}, \\ \text{CdS} : \quad \varepsilon &= 2.4 \text{ eV}, & \lambda_{\max} &= \frac{1239.84}{2.4} = 517 \text{ nm}, \\ \text{Si} : \quad \varepsilon &= 1.1 \text{ eV}, & \lambda_{\max} &= \frac{1239.84}{1.1} = 1127 \text{ nm}. \end{aligned}$$

Wenn $\Phi(\lambda)$ der spektrale Photonenfluss in $\text{photons m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ ist, beträgt der aktivierende Anteil

$$f = \frac{\int_0^{\lambda_{\max}} \Phi(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} \Phi(\lambda) d\lambda}.$$

Beide Integrale haben die Einheit $\text{photons m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, sodass f dimensionslos ist. Dieser Anteil lässt sich direkt aus der gestrichelten kumulativen Kurve in Abb. 3 ablesen.

Das Ablesen dieser Kurve bei den drei Grenzwellenlängen ergibt näherungsweise

$$f_{\text{TiO}_2} \approx 4\%, \quad f_{\text{CdS}} \approx 12\%, \quad f_{\text{Si}} \approx 65\%.$$

Dies sind Anteile des **Photonenflusses**, nicht Anteile der einfallenden Strahlungsleistung.

2.7 — Halbleiter, die zu beiden Teilreaktionen fähig sind

Für die Wasserstoffentwicklung muss die äquivalente Kathode ein negativeres Potential als das Redoxpaar Wasserstoffion/Wasserstoff aufweisen:

$$E_{\text{cathode}} < E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0 \text{ V} \quad \text{gegen SHE.}$$

Für die Sauerstoffentwicklung muss die äquivalente Anode ein positiveres Potential als das Redoxpaar Sauerstoff/Wasser aufweisen:

$$E_{\text{anode}} > E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} \approx +1.229 \text{ V} \quad \text{gegen SHE.}$$

Das Potentialintervall des Halbleiters muss somit **beide** gestrichelten Linien in Abb. 2 überspannen. Da der Zahlenwert des Potentials in der Abbildung nach unten zunimmt, muss sein oberer Endpunkt oberhalb der Wasserstofflinie und sein unterer Endpunkt unterhalb der Sauerstofflinie liegen.

Materialien in Abb. 2	Wasserstoffentwicklung möglich?	Sauerstoffentwicklung möglich?	Beides möglich?
ZrO ₂ , ZnS, KTaO ₃ , ZnO, SrTiO ₃ , TiO ₂ , SiC, CdS	Ja	Ja	Ja
WO ₃ , Fe ₂ O ₃ , MoS ₂	Nein: Das äquivalente Kathodenpotential ist zu positiv	Ja	Nein
CdSe, Si	Ja	Nein: Das äquivalente Anodenpotential ist nicht positiv genug	Nein

Die vollständige Gruppe geeigneter Materialien besteht daher aus Zirkondioxid, Zinksulfid, Kaliumtantalat, Zinkoxid, Strontiumtitanat, Titandioxid, Siliciumcarbid und Cadmiumsulfid.

2.8 — Effizientester Halbleiter im angegebenen Modell

Der Halbleiter muss zunächst beide Potentialbedingungen aus 2.7 erfüllen. Unter den geeigneten Materialien hat Cadmiumsulfid die kleinste Aktivierungsenergie:

$$\varepsilon_{\text{CdS}} = 2.4 \text{ eV}.$$

Es hat daher die längste Grenzwellenlänge für die Aktivierung und kann unter diesen Materialien den größten Anteil des einfallenden solaren Photonenflusses nutzen. Für den in der Aufgabe zugrunde gelegten Vergleich gilt:

der voraussichtlich effizienteste Halbleiter ist CdS.

Obwohl Silicium einen größeren Anteil der solaren Photonen absorbiert, ermöglicht sein äquivalentes Anodenpotential keine Wasseroxidation, sodass es nicht beide Rollen übernehmen kann.

2.9 — Wirkungsgrad der direkten Umwandlung von Sonnenenergie in Wasserstoff

Im Einklang mit der Wirkungsgraddefinition in 2.5 ist die nutzbare chemische Energie die Zunahme der Gibbs-Energie, $\Delta_r G^\circ$, pro Mol erzeugten Wasserstoffs.

Der Wasserstoff wird als ideales Gas behandelt. Mit

$$p_{\text{atm}} = 101325 \text{ Pa}, \quad T = 298.15 \text{ K}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

und nach Umrechnung des Volumens,

$$V = 0.37 \text{ cm}^3 = 3.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3,$$

ergibt sich

$$\begin{aligned}
 n(\text{H}_2) &= \frac{p_{\text{atm}} V}{RT} \\
 &= \frac{(101325)(3.7 \times 10^{-7})}{(8.314)(298.15)} \\
 &= 1.51 \times 10^{-5} \text{ mol}.
 \end{aligned}$$

Die erzeugte nutzbare chemische Energie beträgt

$$\begin{aligned}
 E_{\text{chemical}} &= n(\text{H}_2) \Delta_r G^\circ \\
 &= (1.512 \times 10^{-5})(237136.6) \\
 &\approx 3.59 \text{ J}.
 \end{aligned}$$

Die einfallende Bestrahlungsstärke, die Fläche und die Bestrahlungsdauer betragen

$$P = 1.0 \times 10^3 \text{ W m}^{-2}, \quad S = 16 \times 10^{-6} \text{ m}^2, \quad \Delta t = 3600 \text{ s.}$$

Daher gilt

$$E_{\text{incident}} = PS\Delta t = (1.0 \times 10^3)(16 \times 10^{-6})(3600) = 57.6 \text{ J.}$$

Das Verhältnis der mittleren Leistungen ist gleich dem Verhältnis der Energien über dasselbe Zeitintervall:

$$\begin{aligned} \eta_{\text{direct}} &= \frac{n(\text{H}_2)\Delta_r G^\circ}{PS\Delta t} \\ &= \frac{3.59}{57.6} \\ &= 0.0623. \end{aligned}$$

Somit gilt

$$\boxed{\eta_{\text{direct}} \approx 6.2\%}.$$

2.10 — Vergleich mit photovoltaisch betriebener Elektrolyse

Das indirekte Verfahren besteht aus zwei aufeinanderfolgenden Umwandlungen: Sonnenlicht wird in elektrische Energie und diese anschließend in chemische Energie umgewandelt. Der Gesamtwirkungsgrad ist das Produkt:

$$\eta_{\text{indirect}} = \eta_{\text{panels}}\eta_{\text{elec}}.$$

Für die angegebenen Photovoltaikmodule und den Elektrolyseur mit Platin/Eisen(III)-oxid-Elektroden gilt

$$\begin{aligned} \eta_{\text{indirect}} &= 0.20 \left(\frac{1.22888}{1.9} \right) \\ &= 0.1294 \\ &\approx \boxed{12.9\%}. \end{aligned}$$

Folglich gilt

$$\frac{\eta_{\text{indirect}}}{\eta_{\text{direct}}} = \frac{0.1294}{0.0623} \approx 2.1.$$

Unter den angegebenen Bedingungen ist das indirekte Verfahren etwa doppelt so effizient wie das gemessene direkte photokatalytische Verfahren.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Über Silberchlorid

Daten bei 298 K:

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9.7; \quad pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

Bildungskonstante des Komplexes $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$: $\beta_n = 10^{7.2}$

Potentiale gegen die Standardwasserstoffelektrode:

Standardpotential von $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0.80 \text{ V}$

Formalpotential von $\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$ (in Meerwasser): $E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V}$

Teil A: Zitate aus einer Chemievorlesung von Louis Joseph Gay-Lussac

Die folgenden Zitate aus einer Chemievorlesung von Louis Joseph Gay-Lussac (französischer Chemiker und Physiker, 1778–1850) behandeln einige Eigenschaften von Silberchlorid.

Zitat A: „Ich werde nun über Silberchlorid sprechen, einen milchweißen Feststoff. Man erhält es leicht, indem man Salzsäure in eine wässrige Silbernitratlösung gießt.“

Zitat B: „Dieses Salz hat keinen Geschmack, da es unlöslich ist.“

Zitat C: „Diese Verbindung ist in Alkohol und sogar in Säuren vollständig unlöslich, mit Ausnahme von konzentrierter Salzsäure, in der sie sich leicht löst.“

Zitat D: „Dagegen ist Silberchlorid in wässriger Ammoniaklösung sehr gut löslich.“

Zitat E: „Anschließend können wir Silberchlorid wieder zum Vorschein bringen, indem wir eine Säure hinzufügen, die mit Ammoniak reagiert.“

Zitat F: „Wenn Sie eine Schale aus Silber verwenden, um salziges Meerwasser einzudampfen, erhalten Sie unreines Natriumchlorid, das mit einem milchweißen Feststoff vermischt ist.“

3.1 Zitat A: Stellen Sie die ausgeglichene chemische Reaktionsgleichung für die Synthese von AgCl(s) auf.

3.2 Zitat B: Berechnen Sie die Löslichkeit s von AgCl(s) in Wasser bei 298 K in mol dm^{-3} .

3.3 Zitat C: In einer hochkonzentrierten Chloridionenlösung bildet sich ein wohldefinierter Komplex mit der Stöchiometrie 1:2. Tragen Sie auf der folgenden qualitativen Achse (auf der pCl von links nach rechts zunimmt) in jeden Bereich die silberhaltige Spezies ein, die dort vorherrscht (bzw. bei Feststoffen vorhanden ist). pCl-Werte an den Bereichsgrenzen sind nicht erforderlich.

Zitat D: Wenn Ammoniak zu Silberchlorid gegeben wird, bildet sich ein wohldefinierter Komplex mit der Stöchiometrie n .

3.4 Stellen Sie die ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Synthese des Komplexes $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ aus Silberchlorid auf und berechnen Sie die zugehörige Gleichgewichtskonstante.

3.5 Zu 0.1 mol Silberchlorid in 1 dm^3 Wasser wird Ammoniak gegeben, bis das letzte Feststoffkörnchen verschwindet. In diesem Moment gilt $[\text{NH}_3] = 1.78 \text{ mol dm}^{-3}$. Bestimmen Sie die Stöchiometrie des Komplexes unter Vernachlässigung von Verdünnungseffekten.

3.6 Stellen Sie die ausgeglichene chemische Reaktionsgleichung zu Zitat E auf.

3.7 Nehmen Sie an, dass Meerwasser leicht basisch und reich an molekularem Sauerstoff ist und dass metallisches Silber unter diesen Bedingungen molekularen Sauerstoff reduzieren kann. Stellen Sie eine ausgeglichene chemische Reaktionsgleichung für die Bildung des in Zitat F erwähnten Feststoffs auf. Wählen Sie für molekularen Sauerstoff einen stöchiometrischen Koeffizienten von 1. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante bei 298 K.

Teil B: Die Mohr-Methode

Die Mohr-Methode beruht auf der kolorimetrischen Titration von Cl^- mit Ag^+ in Gegenwart von Kaliumchromat (2K^+ , CrO_4^{2-}). Drei Tropfen ($\sim 0.5 \text{ cm}^3$) einer K_2CrO_4 -Lösung mit etwa $c = 7.76 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ werden zu $V_0 = 20.00 \text{ cm}^3$ einer Natriumchloridlösung unbekannter

Konzentration c_{Cl} gegeben. Diese Lösung wird anschließend mit Silbernitrat (Ag^+ , NO_3^-) der Konzentration $c = 0.050 \text{ mol dm}^{-3}$ titriert, was sofort zur Bildung des Feststoffs A führt. Bei $V_{\text{Ag}} = 4.30 \text{ cm}^3$ erscheint ein roter Niederschlag (Feststoff B).

3.8 Stellen Sie die ausgeglichenen Gleichungen der beiden während des Experiments ablaufenden Reaktionen auf. Berechnen Sie die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten.

3.9 Identifizieren Sie die Feststoffe.

3.10 Berechnen Sie die unbekannte Konzentration $c(\text{Cl}^-)$ der Chloridionen in der Natriumchloridlösung.

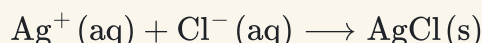
3.11 Berechnen Sie das minimale Volumen $V_{\text{Ag}}(\text{min})$, bei dem $\text{AgCl}(\text{s})$ ausfällt.

3.12 Berechnen Sie die Restkonzentration $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ der Chloridionen, wenn Silberchromat auszufallen beginnt. Begründen Sie durch den Vergleich zweier Werte, weshalb CrO_4^{2-} ein guter Indikator für den Titrationsendpunkt ist.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1**



- **3.2** $s = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

- **3.3** Von links nach rechts, mit zunehmendem pCl: **Dichloridoargentat(II)**, $[\text{AgCl}_2]^-$; **festes Silberchlorid**, $\text{AgCl}(\text{s})$; **Silber(I)-Ion**, Ag^+ .

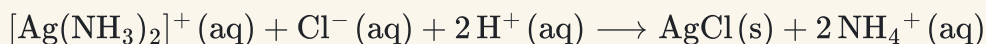
- **3.4**



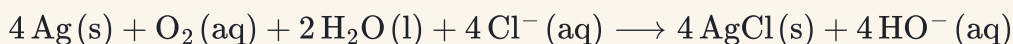
$$K = K_{\text{s1}}\beta_n = 10^{-2.5} = 3.2 \times 10^{-3}.$$

- **3.5** $n = 2$: Der Komplex ist **Diamminsilber(II)**, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

- **3.6**

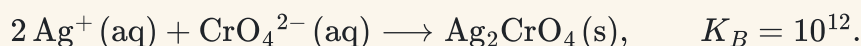
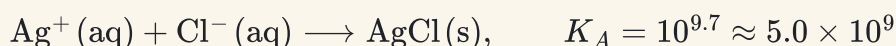


- **3.7**



Mit dem angegebenen Formalpotential ergibt sich $K \approx 2.6 \times 10^{35}$.

- **3.8**



- **3.9** A ist **Silberchlorid**, AgCl , weiß; B ist **Silberchromat**, Ag_2CrO_4 , rot.

- **3.10** Die übliche Berechnung, bei der der Endpunkt mit dem Äquivalenzpunkt gleichgesetzt wird, ergibt

$$c(\text{Cl}^-) \approx 0.01075 \text{ mol dm}^{-3} \approx 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die Berücksichtigung der am Endpunkt gelösten Ionen ergibt einen nominellen korrigierten Wert von $0.01065 \text{ mol dm}^{-3}$.

- **3.11** $V_{\text{Ag}}(\text{min}) \approx 8 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$, etwa 8 nL.
- **3.12** $[\text{Cl}^-]_{\text{res}} \approx 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Dies entspricht etwa dem 2.9×10^{-4} -fachen der Chloridkonzentration, die beim gleichen Gesamtvolumen ohne Fällung vorliegen würde: Etwa **99.97% des Chlorids sind ausgefallen.**

Lösung

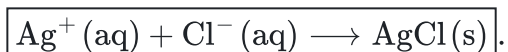
Für die Berechnungen werden die Aktivitäten durch die durch $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ dividierten Konzentrationen angenähert. Diese Normierungsfaktoren werden in den nachfolgenden Konzentrationsquotienten weggelassen. Reine Feststoffe und flüssiges Wasser haben die Aktivität eins, und Gleichgewichtskonstanten sind dimensionslos.

Die Namen und SMILES der in den Antworten verwendeten Spezies sind hier zusammengestellt. SMILES mit koordinativen Bindungen verwenden $\rightarrow$ und $\leftarrow$, um die Elektronenpaardonation des Liganden anzugeben. Beide Silberkomplexe sind linear; Chromat ist tetraedrisch. Diese Geometrien werden durch die Zeichenfolgen nicht festgelegt. Die Darstellungen der Salze führen die enthaltenen Ionen auf und beschreiben nicht deren Kristallgitter.

Spezies	Name	SMILES
Ag^+	Silber(I)-Ionen	[Ag+]
Cl^-	Chloridion	[Cl-]
$[\text{AgCl}_2]^-$	Dichloridoargentat(I)-Ionen	[Cl-] → [Ag+] ← [Cl-]
NH_3	Ammoniak	N
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Diamminsilber(I)-Ionen	[NH3] → [Ag+] ← [NH3]
H^+	Wasserstoffion oder Proton	[H+]
NH_4^+	Ammoniumion	[NH4+]
H_2O	Wasser	O
HO^-	Hydroxidion	[OH-]
O_2	Molekularer Sauerstoff	O=O
CrO_4^{2-}	Chromat	[O-][Cr](=O)(=O)[O-]
AgCl	Silberchlorid	[Ag+] · [Cl-]
Ag_2CrO_4	Silberchromat	[Ag+] · [Ag+] · [O-][Cr](=O)(=O)[O-]
Ag	Silberatom; der Feststoff ist metallisches Silber	[Ag]

3.1

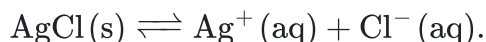
Silbernitrat liefert Silber(I)-Ionen, während Salzsäure Chloridionen liefert. Ihre Fällungsreaktion lautet



Die anderen Ionen verbleiben als Zuschauerionen in Lösung.

3.2

Das Lösungsgleichgewicht lautet



In reinem Wasser entstehen beim Auflösen gleiche Konzentrationen der beiden Ionen:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s.$$

Somit gilt

$$K_{s1} = 10^{-9.7}, \quad s = c^\circ \sqrt{K_{s1}} = 10^{-4.85} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Daraus folgt

$$s = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

„Unlöslich“ bedeutet hier schwer löslich und nicht, dass die Löslichkeit exakt null ist.

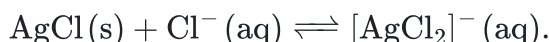
3.3

Definitionsgemäß gilt

$$\text{pCl} = -\log_{10} a_{\text{Cl}^-}.$$

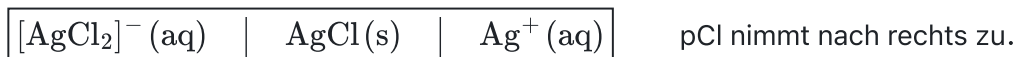
Folglich entspricht die linke Seite der Achse einer hohen Chloridkonzentration und die rechte Seite einer niedrigen Chloridkonzentration.

Bei hoher Chloridkonzentration begünstigt die Bildung des 1:2-Komplexes das Auflösen:



Bei mittlerer Chloridkonzentration liegt festes Silberchlorid vor. Bei ausreichend niedriger Chloridkonzentration erlaubt das Löslichkeitsprodukt, dass Silber überwiegend als Ag^+ gelöst bleibt.

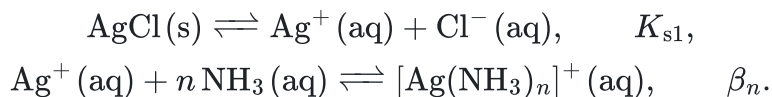
Die drei Bereiche müssen daher von links nach rechts wie folgt beschriftet werden:



Numerische Werte für die Bereichsgrenzen sind nicht erforderlich.

3.4

Wir addieren das Lösungs- und das Komplexbildungsgleichgewicht:



Ihre Summe ist



Beim Addieren von Reaktionen werden die Gleichgewichtskonstanten multipliziert:

$$K = K_{s1} \beta_n = 10^{-9.7} 10^{7.2} = 10^{-2.5}.$$

Daher gilt

$$K = 3.2 \times 10^{-3}.$$

Obwohl diese Konstante kleiner als eins ist, verschiebt eine ausreichend hohe Ammoniakkonzentration das Gleichgewicht in Richtung des Auflöserns.

3.5

Wenn das letzte Körnchen verschwindet, ist die Lösung gerade bezüglich Silberchlorid gesättigt. Unter Vernachlässigung der Verdünnung betragen die analytischen Konzentrationen von gelöstem Silber und Chlorid jeweils

$$\frac{0.1 \text{ mol}}{1 \text{ dm}^3} = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die Konzentration des freien Silbers beträgt

$$[\text{Ag}^+] = \frac{10^{-9.7}}{0.1} \approx 2.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3},$$

sodass praktisch das gesamte gelöste Silber komplexiert ist:

$$[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+] \approx 0.1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Mit der Gleichgewichtskonstante aus 3.4 ergibt sich

$$10^{-2.5} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^n} = \frac{(0.1)^2}{1.78^n}.$$

Daraus folgt

$$1.78^n = 10^{0.5}, \quad n = \frac{0.5}{\log_{10}(1.78)} = 1.997 \approx 2.$$

Somit gilt

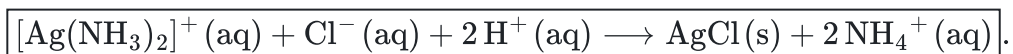
$$n = 2, \quad [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+.$$

3.6

Säure protoniert Ammoniak:

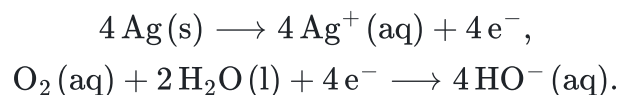


Der Entzug von freiem Ammoniak destabilisiert den Silber-Ammoniak-Komplex. Das freigesetzte Silber(I) fällt mit Chlorid aus. Die ausgeglichene Gesamtgleichung lautet

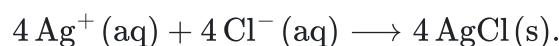


3.7

Die Teilreaktionen für Oxidation und Reduktion lauten



Die Silber(I)-Ionen fallen anschließend aus:



Durch Addition ergibt sich die gesuchte Gleichung mit dem Koeffizienten 1 für molekularen Sauerstoff:



Vor der Kopplung mit der Fällung beträgt die aus den angegebenen Potentialen berechnete Potentialdifferenz

$$\Delta E' = 0.75 - 0.80 = -0.05 \text{ V.}$$

Für vier übertragene Elektronen gilt

$$\log_{10} K_{\text{redox}} = \frac{4\Delta E'}{RT \ln(10)/F}.$$

Bei 298 K gilt $RT \ln(10)/F \approx 0.0592 \text{ V}$. Die Fällung von vier Formeleinheiten liefert den Faktor K_{s1}^{-4} , sodass

$$\begin{aligned} \log_{10} K &= \frac{4(0.75 - 0.80)}{0.0592} - 4 \log_{10} K_{s1} \\ &= -3.38 + 4(9.7) \\ &= 35.42. \end{aligned}$$

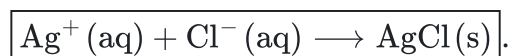
Daraus folgt

$$K \approx 2.6 \times 10^{35}.$$

Die Fällung entzieht der Lösung Silber(I)-Ionen und begünstigt die gekoppelte Oxidation stark. Da das Sauerstoffpotential als Formalpotential in Meerwasser angegeben ist, ist die berechnete Konstante entsprechend als vom Medium abhängig zu interpretieren.

3.8

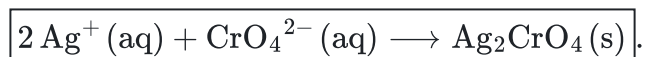
Die erste Fällungsreaktion lautet



Sie ist die Umkehrung des AuflöSENS von Silberchlorid, daher gilt

$$K_A = \frac{1}{K_{s1}} = 10^{9.7} \approx 5.0 \times 10^9.$$

Die zweite Fällungsreaktion lautet



Entsprechend gilt

$$K_B = \frac{1}{K_{s2}} = 10^{12}.$$

3.9

Feststoff A ist **Silberchlorid**, AgCl , der weiße Niederschlag, der entsteht, wenn Silber(I)-Ionen auf die anfangs reichlich vorhandenen Chloridionen treffen.

Feststoff B ist **Silberchromat**, Ag_2CrO_4 , der rote Niederschlag. Während Chlorid verbraucht wird, steigt die Konzentration des freien Silbers, bis gilt:

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = K_{s2}.$$

Dann beginnt Silberchromat auszufallen und erzeugt die Färbung am Endpunkt.

3.10

Wenn das erste Auftreten des roten Niederschlags als Äquivalenzpunkt betrachtet wird, ergibt die 1:1-Stöchiometrie von Silber zu Chlorid

$$n_{\text{Cl}^-,0} \approx cV_{\text{Ag}}.$$

Somit gilt

$$n_{\text{Cl}^-,0} \approx (0.050 \text{ mol dm}^{-3})(4.30 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 2.15 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Die ursprüngliche Probenkonzentration beträgt daher

$$c_{\text{Cl}} \approx \frac{2.15 \times 10^{-4}}{20.00 \times 10^{-3}} = 0.01075 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Mit der durch die Daten gerechtfertigten Genauigkeit ergibt sich somit

$$\boxed{c_{\text{Cl}} \approx 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Die Indikatorlösung verändert das Gesamtvolumen, aber nicht die ursprüngliche Chloridstoffmenge. Eine kleine Korrektur für die am Endpunkt gelösten Ionen wird in 3.12 berechnet.

3.11

Unter Einbeziehung des Indikators beträgt das anfängliche Lösungsvolumen ungefähr

$$V_i = 20.00 + 0.5 = 20.5 \text{ cm}^3.$$

Vor der Fällung beträgt die Chloridkonzentration daher ungefähr

$$[\text{Cl}^-]_i = \frac{2.15 \times 10^{-4} \text{ mol}}{20.5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 1.05 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Silberchlorid beginnt auszufallen, wenn sein Ionenprodukt sein Löslichkeitsprodukt erreicht:

$$[\text{Ag}^+]_{\min} = \frac{K_{\text{sl}}}{[\text{Cl}^-]_i} \approx 1.90 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Das erforderliche Volumen der Maßlösung ist so klein, dass sein Verdünnungseffekt vernachlässigbar ist:

$$\begin{aligned} V_{\text{Ag}}(\min) &\approx \frac{[\text{Ag}^+]_{\min} V_i}{c} \\ &= \frac{(1.90 \times 10^{-8})(20.5 \times 10^{-3})}{0.050} \text{ dm}^3 \\ &= 7.8 \times 10^{-9} \text{ dm}^3 \\ &= 7.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

Somit gilt

$$\boxed{V_{\text{Ag}}(\min) \approx 8 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \approx 8 \text{ nL}}.$$

Dies erklärt, weshalb die Fällung als sofort eintretend beschrieben wird.

3.12

In dem Moment, in dem Silberchromat auszufallen beginnt, ist seine ausgefällte Stoffmenge vernachlässigbar, sodass praktisch das gesamte zugegebene Chromat gelöst bleibt.

Die Chromatstoffmenge beträgt

$$n_{\text{CrO}_4^{2-}} = (7.76 \times 10^{-3})(0.5 \times 10^{-3}) = 3.88 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Das Gesamtvolumen beträgt

$$V_{\text{tot}} = 20.00 + 0.5 + 4.30 = 24.8 \text{ cm}^3.$$

Daher gilt

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{3.88 \times 10^{-6}}{24.8 \times 10^{-3}} = 1.56 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Zu Beginn der Silberchromatfällung gilt

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{s2}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-12}}{1.56 \times 10^{-4}}} \approx 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Silberchlorid ist ebenfalls vorhanden, sodass

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \frac{K_{s1}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-9.7}}{8.0 \times 10^{-5}}.$$

Daraus folgt

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} \approx 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Für einen Vergleich, der die Verdünnung berücksichtigt, würde die Chloridkonzentration bei diesem Gesamtvolumen **ohne Fällung** betragen:

$$c_{\text{Cl,diluted}} = \frac{2.15 \times 10^{-4}}{24.8 \times 10^{-3}} = 8.67 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Der gelöst verbleibende Anteil beträgt ungefähr

$$\frac{[\text{Cl}^-]_{\text{res}}}{c_{\text{Cl,diluted}}} = \frac{2.50 \times 10^{-6}}{8.67 \times 10^{-3}} = 2.9 \times 10^{-4}.$$

Somit sind etwa **99.97% des Chlorids ausgefallen**, wenn der rote Feststoff erstmals erscheint. Dies macht Chromat zu einem geeigneten Endpunktindikator.

Der Endpunkt liegt dennoch geringfügig hinter dem exakten Äquivalenzpunkt. Zu Beginn der Chromatfällung ergeben die Silber- und Chloridbilanzen

$$cV_{\text{Ag}} - c_{\text{Cl}}V_0 = ([\text{Ag}^+] - [\text{Cl}^-]_{\text{res}})V_{\text{tot}}.$$

Die überschüssige Silberstoffmenge beträgt ungefähr

$$(8.0 \times 10^{-5} - 2.5 \times 10^{-6})(24.8 \times 10^{-3}) = 1.92 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Dies entspricht ungefähr 0.038 cm^3 Maßlösung oder einem Endpunktfehler von etwa 0.9%. Unter Berücksichtigung dieser Korrektur ergibt sich

$$c_{\text{Cl}} = \frac{2.15 \times 10^{-4} - 1.92 \times 10^{-6}}{20.00 \times 10^{-3}} \approx 0.01065 \text{ mol dm}^{-3},$$

was bei der Genauigkeit der angegebenen Maßlösungskonzentration weiterhin auf $1.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ gerundet wird.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Vom Schießpulver zur Entdeckung des Iods

Im 19. Jahrhundert spezialisierte sich der französische Unternehmer B. Courtois auf die Herstellung des Nitrats **A** ($M_A(\text{NO}_3)_m$), das für Schießpulver verwendet wurde. **A** wurde zunächst aus Asien importiert und später aus dem Nitrat **B** ($M_B(\text{NO}_3)_n$) durch eine Austauschreaktion mit der aus Algen gewonnenen Verbindung **C** hergestellt.

4.1 Bestimmen Sie die Formeln der Nitrate **A** und **B**, wenn bekannt ist, dass es sich um wasserfreie Salze von Alkali- oder Erdalkalimetallen (M_A und M_B) handelt. Eines der Nitrate enthält höchstens 1 Massen-% nichtmetallische Verunreinigungen, während das andere 9 ± 3 Massen-% Verunreinigungen enthält. Der Gehalt der Metalle M_A und M_B in den Proben beträgt 38.4 bzw. 22.4 Massen-%. Belegen Sie Ihre Antwort durch Berechnungen.

Zur Gewinnung von **A** wurden 262.2 g der festen Verbindung **C** zu einer Lösung gegeben, die 442.8 g **B** enthielt. Es ist bekannt, dass **B** im Überschuss vorliegt. Dabei entstanden 190.0 g eines weißen Niederschlags **D**, der durch Filtration abgetrennt wurde. Das Filtrat wurde eingedampft und das erhaltene feste Gemisch **E** erhitzt, bis die Masse der Probe (die nur Nitrite, NO_2^- , enthielt) konstant war. Das einzige gasförmige Produkt war molekularer Sauerstoff: 60.48 dm^3 bei 0°C und 1 atm (molekularer Sauerstoff kann als ideales Gas betrachtet werden).

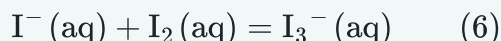
4.2 Berechnen Sie die Zusammensetzung (in Massen-%) des Gemischs **E** unter der Annahme, dass es ausschließlich die Verbindungen **A** und **B** und keine weiteren Verunreinigungen enthielt und dass **C** in reinem, wasserfreiem Zustand eingesetzt wurde.

4.3 Bestimmen Sie die Formeln der Verbindungen **C** und **D** und stellen Sie die ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Reaktion zwischen **B** und **C** auf.

Bei der Arbeit mit Algenasche beobachtete Courtois 1811, dass Kupfergefäße schneller als üblich angegriffen wurden. Während er dieses Phänomen untersuchte, betrat seine Katze das Labor und verschüttete die konzentrierte Schwefelsäurelösung auf die trockene Algenasche: Sofort stiegen violette Dämpfe aus dem Gefäß auf (1, Schwefelsäure ist das Oxidationsmittel): Iod (I_2) war soeben entdeckt worden! Iod war die Ursache der Kupferkorrosion (2). Aufgrund der medizinischen Anwendungen des Iods eröffnete Courtois jedoch einen neuen Betrieb, um es durch die Reaktion von Algen mit Chlor herzustellen (3). Heute wird Iod aus den Reaktanten (NO_3^- , I^- , H^+) (4) oder (IO_3^- , I^- , H^+) (5) hergestellt.

4.4 Stellen Sie ausgeglichene Gleichungen für die Reaktionen 1 – 5 auf.

Die Löslichkeit von Iod in Wasser ist sehr gering, steigt jedoch bei Zugabe von Iodidionen deutlich an. Gemeinsam bilden sie Ionen wie Triiodid, I_3^- :

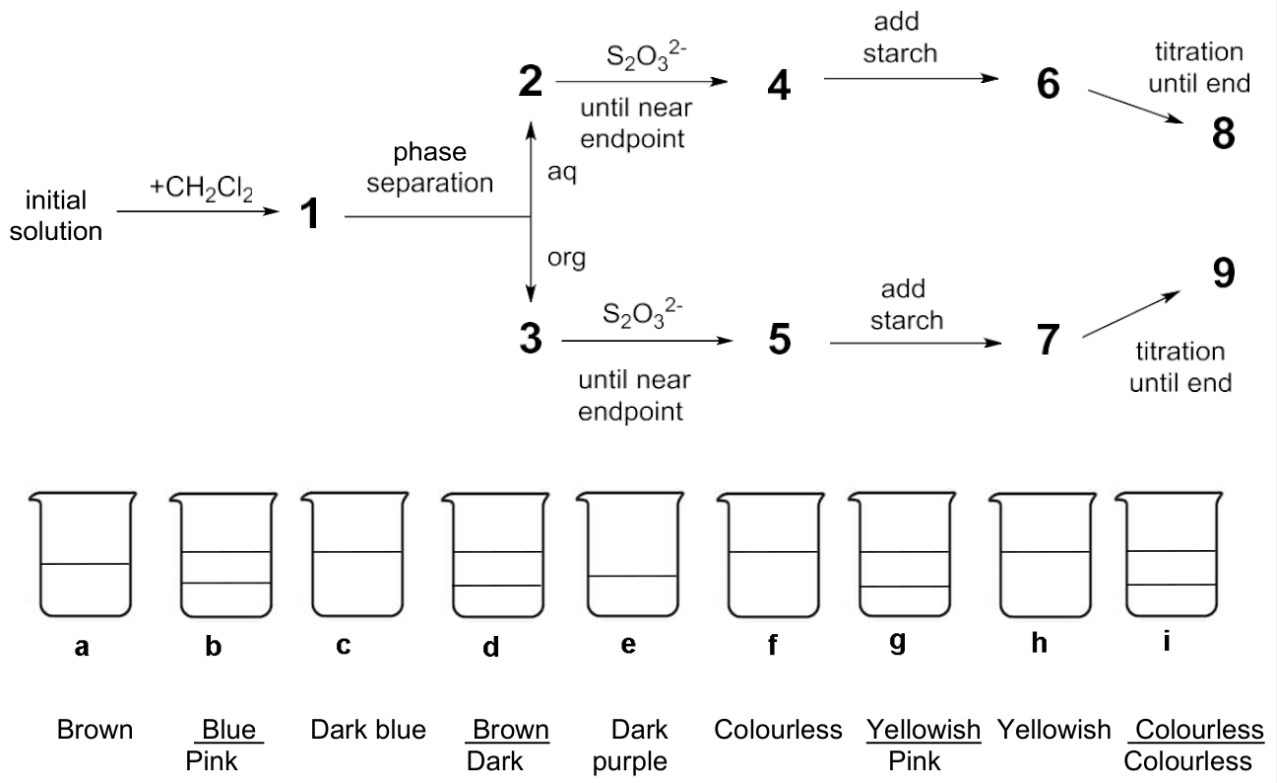


Das Gleichgewicht (6) lässt sich durch Extraktion von I_2 mit Dichlormethan untersuchen.

Tatsächlich lösen sich I^- und I_3^- nicht in organischen Lösungsmitteln, I_2 hingegen schon; nach der Extraktion ist seine Konzentration in Dichlormethan 15-mal so hoch wie in Wasser.

Der folgende Versuch wurde durchgeführt. Zur Herstellung der Ausgangslösung wurden einige Kristalle festen Iods in 50.0 cm^3 einer wässrigen Kaliumiodidlösung (0.1112 g) gelöst. Anschließend wurden 50.0 cm^3 Dichlormethan zugegeben und das Gemisch bis zur Einstellung des Gleichgewichts kräftig geschüttelt. Nach der Phasentrennung wurden die beiden Phasen in

Gegenwart von Stärke mit 16.20 cm³ (organische Phase) bzw. 8.00 cm³ (wässrige Phase) einer wässrigen Maßlösung von Natriumthiosulfat-Pentahydrat (14.9080 g in 1.000 dm³ Lösung) titriert. Der Ablauf ist nachfolgend schematisch dargestellt:



4.5 Ordnen Sie den Schritten im Schema (1–9) die zugehörigen schematischen Abbildungen (a–i) zu.

Schritte	Abbildung
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

4.6 Stellen Sie ausgeglichene Gleichungen für die beiden möglichen chemischen Reaktionen zwischen Iodspezies und Natriumthiosulfat auf, die während der Titration in der wässrigen Phase ablaufen.

4.7 Berechnen Sie die Masse des Iods, das zur Herstellung der Ausgangslösung verwendet wurde.

4.8 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K° für das Gleichgewicht der Reaktion (6).

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

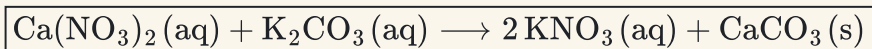
- **4.1** **A** ist Kaliumnitrat, KNO_3 , SMILES $[\text{K}^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-]$. **B** ist Calciumnitrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, SMILES $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{O}^-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-] \cdot [\text{O}^-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-]$. Ihre berechneten Verunreinigungsgehalte betragen etwa 0.70% bzw. 8.29%.

- **4.2** Unter Verwendung der Standardatommassen und des idealen Gasgesetzes ergibt sich

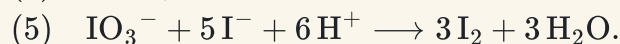
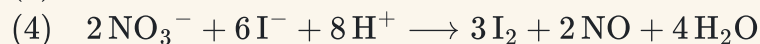
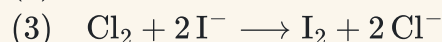
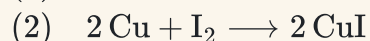
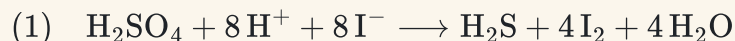
$$w(\mathbf{A}) = 74.4\%, \quad w(\mathbf{B}) = 25.6\%.$$

Die Konvention ganzzahliger molarer Massen mit $V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ liefert 74.5% und 25.5%; siehe die nachfolgende Berechnung.

- **4.3** **C** ist Kaliumcarbonat, K_2CO_3 , SMILES $[\text{K}^+] \cdot [\text{K}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{C}(=\text{O}) [\text{O}^-]$. **D** ist Calciumcarbonat, CaCO_3 , SMILES $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{O}^-] \text{C}(=\text{O}) [\text{O}^-]$.



- **4.4** Ein Satz ausgeglichener Gleichungen unter der Annahme, dass Schwefelsäure in Reaktion (1) zu Schwefelwasserstoff reduziert wird, lautet

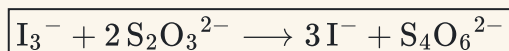
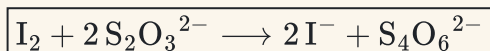


Alternative Reduktionsprodukte des Schwefels für (1) sowie die alternative Gleichung mit Stickstoffdioxid für (4) sind in der Lösung angegeben.

- **4.5**

$$1 \rightarrow d, \quad 2 \rightarrow a, \quad 3 \rightarrow e, \quad 4 \rightarrow h, \quad 5 \rightarrow g, \quad 6 \rightarrow c, \quad 7 \rightarrow b, \quad 8 \rightarrow f, \quad 9 \rightarrow i.$$

- **4.6**



- **4.7**

$$m(\text{I}_2) = 0.1845 \text{ g.}$$

- **4.8** Mit der Aktivitätsnäherung für verdünnte Lösungen ergibt sich

$$K^\circ \approx 6.9 \times 10^2$$

als dimensionslose Größe; die ungerundete Berechnung liefert ungefähr 693.

Lösung

Die nachfolgenden SMILES für ionische Salze geben deren einzelne Ionen wieder, nicht ihre Kristallstrukturen. Gewöhnliche SMILES beschreiben außerdem weder die mesomere Delokalisierung noch den Elektronenspin, die Koordinationsgeometrie oder die Molekülgeometrie vollständig.

4.1 — Identifizierung der Nitrate

Es seien z die Ladungszahl des Metalls, M seine atomare molare Masse und p der Massenanteil des reinen Nitrats in einer Probe. Das Nitration, NO_3^- , hat die SMILES [O-][N+](=O)[O-] und die molare Masse 62.01 g mol^{-1} .

Da die Verunreinigungen keinen Beitrag zum Metallgehalt leisten, beträgt der gemessene Massenanteil des Metalls

$$w = p \frac{M}{M + 62.01z}.$$

Daraus folgt

$$\frac{M}{z} = \frac{62.01w}{p - w}.$$

Die beiden zulässigen Reinheitsintervalle sind $0.99 \leq p \leq 1$ und $0.88 \leq p \leq 0.94$.

Probe und angenommene Reinheit	Erforderliches M/z , g mol^{-1}	Schlussfolgerung
B , $0.99 \leq p \leq 1$	17.90–18.13	Kein Alkali- oder Erdalkalimetall passt
B , $0.88 \leq p \leq 0.94$	19.40–21.17	Calcium passt: $40.08/2 = 20.04$
A , folglich $0.99 \leq p \leq 1$	38.66–39.29	Kalium passt: $39.10/1 = 39.10$

Die Kationen sind somit Kalium, K^+ , SMILES [K+], und Calcium, Ca^{2+} , SMILES [Ca+2], woraus sich ergibt:

$$\boxed{\mathbf{A} = \text{KNO}_3, \quad \mathbf{B} = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2.}$$

Die Verunreinigungsgehalte bestätigen diese Zuordnung unabhängig davon:

$$100(1 - p_A) = 100 \left(1 - \frac{0.384}{39.10/101.11} \right) = 0.700\%,$$

$$100(1 - p_B) = 100 \left(1 - \frac{0.224}{40.08/164.10} \right) = 8.29\%.$$

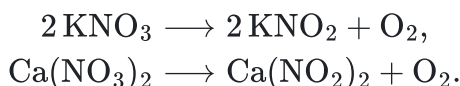
Diese Werte erfüllen die angegebenen Grenzen.

4.2 — Zusammensetzung des Gemischs E

Unter den angegebenen Reinheitsannahmen beträgt die Masse des trockenen Nitratgemischs

$$m_E = 442.8 + 262.2 - 190.0 = \boxed{515.0 \text{ g}}.$$

Für die vorgegebene Zersetzung ausschließlich zu Nitriten gilt



Die Produkte sind Kaliumnitrit, KNO_2 , SMILES [K+].[O-]N=O; Calciumnitrit, $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, SMILES [Ca+2].[O-]N=O.[O-]N=O; und molekularer Sauerstoff, O_2 , SMILES o=o. Das Nitrition selbst hat die SMILES [O-]N=O.

Bei 273.15 K und 101325 Pa gilt

$$n(\text{O}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{101325(60.48 \times 10^{-3})}{8.3144626(273.15)} = 2.69832 \text{ mol}.$$

Es seien $a = n(\text{KNO}_3)$ und $b = n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$ in **E**. Aus der Sauerstoff- und der Massenbilanz folgt

$$\frac{a}{2} + b = 2.69832,$$

$$101.11a + 164.10b = 515.0.$$

Löst man das Gleichungssystem ohne Rundung der Zwischenwerte, erhält man

$$a = 3.78836 \text{ mol}, \quad b = 0.804137 \text{ mol}.$$

Folglich gilt

$$m_A = 383.041 \text{ g}, \quad m_B = 131.959 \text{ g},$$

und

$$w_A = 74.4\%, \quad w_B = 25.6\%.$$

Die Zahlenangaben machen es außerdem sinnvoll, die Rundungskonvention ausdrücklich anzugeben. Mit den gerundeten molaren Massen $M_A = 101$ und $M_B = 164 \text{ g mol}^{-1}$ sowie $V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ lauten die Gleichungen stattdessen

$$a + 2b = 5.400, \quad 101a + 164b = 515.0.$$

Sie liefern exakt

$$a = 3.800, \quad b = 0.8000 \text{ mol},$$

also

$$w_A = \frac{383.8}{515.0}(100) = 74.5\%, \quad w_B = \frac{131.2}{515.0}(100) = 25.5\%.$$

Mit dieser Rundungskonvention werden auch die Carbonatmassen in 4.3 exakt wiedergegeben.

4.3 – Identifizierung von C und D

Zu Beginn gilt

$$n_{B,0} = \frac{442.8}{164.10} = 2.69835 \text{ mol}.$$

Die als **D** abgetrennte Stoffmenge an Calcium beträgt daher

$$n_{\text{Ca, precipitated}} = 2.69835 - 0.804137 = 1.89422 \text{ mol}.$$

Die Niederschlagsmasse pro Mol Calcium beträgt

$$\frac{190.0}{1.89422} \approx 100.3 \text{ g mol}^{-1}.$$

Nach Abzug des Calciumanteils verbleiben ungefähr

$$100.3 - 40.08 \approx 60.2 \text{ g}$$

Anion pro Mol Calcium. Damit lässt sich das Anion als Carbonat, CO_3^{2-} , SMILES [O-]C(=O)[O-], identifizieren, dessen molare Masse ungefähr 60.01 g mol^{-1} beträgt. Calciumcarbonat ist ein weißer, schwer löslicher Niederschlag.

Das entsprechende Kaliumsalz ist Kaliumcarbonat. Seine daraus abgeleitete molare Masse beträgt

$$M_C = \frac{262.2}{a/2} = \frac{262.2}{3.78836/2} \approx 138.4 \text{ g mol}^{-1},$$

was im Rahmen der oben erläuterten numerischen Konvention mit K_2CO_3 , $M = 138.21 \text{ g mol}^{-1}$, übereinstimmt.

Mit ganzzahligen molaren Massen ist die Identifizierung exakt:

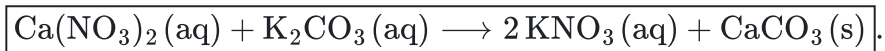
$$n_C = n_D = 1.900 \text{ mol},$$

$$M_C = \frac{262.2}{1.900} = 138.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_D = \frac{190.0}{1.900} = 100.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Somit gilt



und



4.4 — Reaktionen zur Iodbildung und zur Korrosion von Kupfer

Die zusätzlichen Spezies, die in diesen Gleichungen verwendet werden, sind nachfolgend aufgeführt.

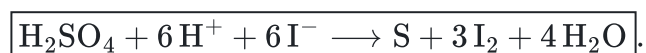
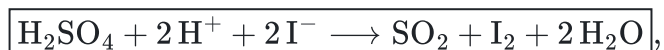
Name	Formel	SMILES
Schwefelsäure	H_2SO_4	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
Wasserstoffion	H^+	<chem>[H+]</chem>
Iodidion	I^-	<chem>[I-]</chem>
Iod	I_2	<chem>II</chem>
Schwefelwasserstoff	H_2S	<chem>S</chem>
Wasser	H_2O	<chem>O</chem>
Schwefeldioxid	SO_2	<chem>O=S=O</chem>
Elementarer Schwefel, cyclische Molekülform	S_8	<chem>S1SSSSSSS1</chem>
Kupfer	Cu	<chem>[Cu]</chem>
Kupfer(I)-iodid	CuI	<chem>[Cu+] . [I-]</chem>
Chlor	Cl_2	<chem>ClCl</chem>
Chloridion	Cl^-	<chem>[Cl-]</chem>
Stickstoffmonoxid	NO	<chem>[N]=O</chem>
Stickstoffdioxid	NO_2	<chem>O=[N+][O-]</chem>
Iodation	IO_3^-	<chem>[O-]I(=O)=O</chem>

Die SMILES für Kupfer stellt ein Atom dar, nicht das Metallgitter. Die SMILES des Schwefelrings legt dessen Kronenkonformation nicht fest; für die stöchiometrische Bilanzierung wird elementarer Schwefel im Folgenden als S geschrieben.

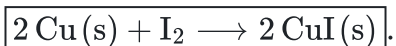
Reaktion (1). Iodid wird von -1 auf 0 oxidiert. Wird Schwefel von $+6$ auf -2 reduziert, liefern acht Iodidionen die acht benötigten Elektronen:



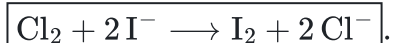
Die Aufgabenstellung legt das Reduktionsprodukt des Schwefels nicht fest. Aus konzentrierter Schwefelsäure und Iodid können auch Schwefeldioxid oder elementarer Schwefel entstehen; die ausgeglichenen Gleichungen lauten



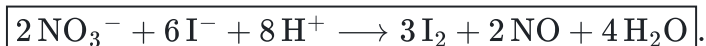
Reaktion (2). Kupfer wird zu Kupfer(I) oxidiert, während Iod zu Iodid reduziert wird:



Reaktion (3). Chlor oxidiert Iodid zu Iod und wird dabei selbst zu Chlorid reduziert:



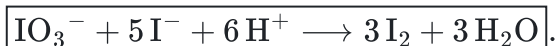
Reaktion (4). Nimmt man Stickstoffmonoxid als Reduktionsprodukt des Nitrats an, ändert sich die Oxidationszahl des Stickstoffs von +5 auf +2, wobei jedes Stickstoffatom drei Elektronen aufnimmt:



Ist stattdessen Stickstoffdioxid das Reduktionsprodukt, lautet die entsprechende ausgeglichene Gleichung



Reaktion (5). Die Oxidationszahl des Iods im Iodat ändert sich von +5 auf 0; fünf Iodidionen liefern die fünf Elektronen. Die sechs Iodatome bilden drei Iodmoleküle:



4.5 – Zuordnung der Schritte zu den Abbildungen

Dichlormethan, CH_2Cl_2 , SMILES C1CC1, hat eine höhere Dichte als Wasser, sodass die organische Phase die untere Schicht bildet. Durch Zugabe einer wässrigen Thiosulfatlösung zur abgetrennten organischen Phase entsteht eine neue obere wässrige Schicht.

Schritt	Abbildung	Beschreibung
1	d	Zwei Schichten: braune wässrige Phase über der dunklen organischen Phase
2	a	Abgetrennte wässrige Phase, braun
3	e	Abgetrennte organische Phase, dunkelviolet
4	h	Wässrige Phase nahe dem Endpunkt, gelblich
5	g	Titration der organischen Phase nahe dem Endpunkt: gelbliche obere wässrige Schicht und rosafarbene untere organische Schicht
6	c	Stärke zur wässrigen Probe gegeben: dunkelblau
7	b	Stärke während der Titration der organischen Phase zugegeben: blaue obere wässrige Schicht und rosafarbene untere organische Schicht
8	f	Titration der wässrigen Phase abgeschlossen: farblos
9	i	Titration der organischen Phase abgeschlossen: beide Schichten farblos

Die blaue Farbe entsteht durch Iod/Polyiodid, das mit helikalen Stärkekettten assoziiert ist. Stärke und ihr Indikatorkomplex haben keine einzelne, festgelegte molekulare Zusammensetzung und daher keine eindeutige molekulare SMILES.

4.6 – Titrationsreaktionen

Die relevanten Ionen sind:

Name	Formel	SMILES
Triiodid	I_3^-	<chem>I[I-]I</chem>
Thiosulfat	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>

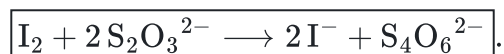
Name	Formel	SMILES
Tetrathionat	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>

Triiodid ist linear und besitzt eine Dreizentren-Vierelektronen-Bindung. Seine SMILES ist eine formale Darstellung der Verknüpfung der Atome und codiert weder diese Bindungsbeschreibung noch die Geometrie.

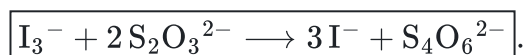
Thiosulfat wird zu Tetrathionat oxidiert:



Die Kombination mit der Reduktion des gelösten Iods ergibt



Für Triiodid gilt



Somit verbraucht ein Mol I_2 oder I_3^- jeweils zwei Mol Thiosulfat. Jedes Triiodidion enthält ein titrierbares Iodmolekül-Äquivalent.

4.7 — Masse des ursprünglich zugesetzten Iods

Natriumthiosulfat-Pentahydrat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, hat die SMILES [Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[S-].O.O.O.O.O und eine molare Masse von ungefähr $248.18 \text{ g mol}^{-1}$.

Die Konzentration der Maßlösung beträgt

$$c_T = \frac{14.9080 \text{ g}}{(248.18 \text{ g mol}^{-1})(1.000 \text{ dm}^3)} = 0.0600693 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die Titrations beider Phasen erfassen zusammen das gesamte ursprünglich zugesetzte molekulare Iod, einschließlich des Anteils, der in Triiodid umgewandelt wurde:

$$n_0(\text{I}_2) = \frac{c_T}{2} (V_{\text{org}} + V_{\text{aq}}).$$

Daher gilt

$$n_0(\text{I}_2) = \frac{0.0600693}{2} (0.01620 + 0.00800) = 7.26839 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Mit $M(\text{I}_2) = 253.80 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$m_0(\text{I}_2) = (7.26839 \times 10^{-4})(253.80) = \boxed{0.1845 \text{ g}}.$$

Das ursprünglich durch Kaliumiodid eingebrachte Iodid wird nicht als zugesetztes molekulares Iod mitgezählt und verbraucht selbst kein Thiosulfat.

4.8 — Gleichgewichtskonstante

Kaliumiodid, KI , hat die SMILES [K+].[I-] und die molare Masse $166.00 \text{ g mol}^{-1}$.

Zunächst werden die **nach der Extraktion, aber vor der Titration** vorhandenen Spezies bestimmt.

Von den Iodspezies enthält die organische Phase nur molekulares Iod. Daher gilt

$$n_{\text{I}_2, \text{org}} = \frac{c_T V_{\text{org, titrant}}}{2} = \frac{(0.0600693)(0.01620)}{2} = 4.86561 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Seine Konzentration in der 0.0500 dm^3 großen organischen Phase beträgt

$$[\text{I}_2]_{\text{org}} = \frac{4.86561 \times 10^{-4}}{0.0500} = 9.73123 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Das Verteilungsverhältnis gilt für **freies molekulares Iod**:

$$\frac{[\text{I}_2]_{\text{org}}}{[\text{I}_2]_{\text{aq}}} = 15.$$

Somit gilt

$$[\text{I}_2]_{\text{aq}} = 6.48748 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die Titration der wässrigen Phase erfasst die Summe aus molekularem Iod und Triiodid:

$$n_{\text{I}_2, \text{aq}} + n_{\text{I}_3^-, \text{aq}} = \frac{(0.0600693)(0.00800)}{2} = 2.40277 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Folglich gilt

$$[\text{I}_3^-] = \frac{2.40277 \times 10^{-4}}{0.0500} - 6.48748 \times 10^{-4} = 4.15680 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die anfängliche Stoffmenge an Kaliumiodid beträgt

$$n_{\text{KI}} = \frac{0.1112}{166.00} = 6.69880 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Bei der Bildung jedes Triiodidions wird ein Iodidion verbraucht. Da keine der beiden ionischen Spezies in die organische Phase übergeht, gilt

$$[\text{I}^-] + [\text{I}_3^-] = \frac{6.69880 \times 10^{-4}}{0.0500} = 0.0133976 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Daraus folgt

$$[\text{I}^-] = 0.0133976 - 0.00415680 = 9.24079 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante lautet

$$K^\circ = \frac{a_{\text{I}_3^-}}{a_{\text{I}^-} a_{\text{I}_2}}.$$

Mit der Näherung $a_i \simeq [i]/c^\circ$ und $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ gilt

$$K^\circ \simeq \frac{[\text{I}_3^-]c^\circ}{[\text{I}^-][\text{I}_2]_{\text{aq}}}.$$

Einsetzen ergibt

$$K^\circ \simeq \frac{(4.15680 \times 10^{-3})(1)}{(9.24079 \times 10^{-3})(6.48748 \times 10^{-4})} = 693.4.$$

Somit ist

$$K^\circ \approx 6.9 \times 10^2$$

ohne Einheit.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Azobenzol- β -Cyclodextrin-Komplexe zur Bildung von Nanomaschinen

Nanomaschinen sind molekulare Anordnungen, die die Umwandlung der Energie einer Energiequelle in eine Bewegung auf der Nanoskala für Anwendungen wie die Wirkstofffreisetzung ermöglichen. Zahlreiche Nanomaschinen nutzen die Isomerisierung von Azoverbindungen ($R-N=N-R'$) bei Bestrahlung.

5.1 Zeichnen Sie die Stereoisomere von Azobenzol ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) und zeichnen Sie eine Verbindungslinie zwischen den beiden Kohlenstoffatomen mit dem größten Abstand. Vergleichen Sie diese beiden Abstände (d_{trans} und d_{cis}).

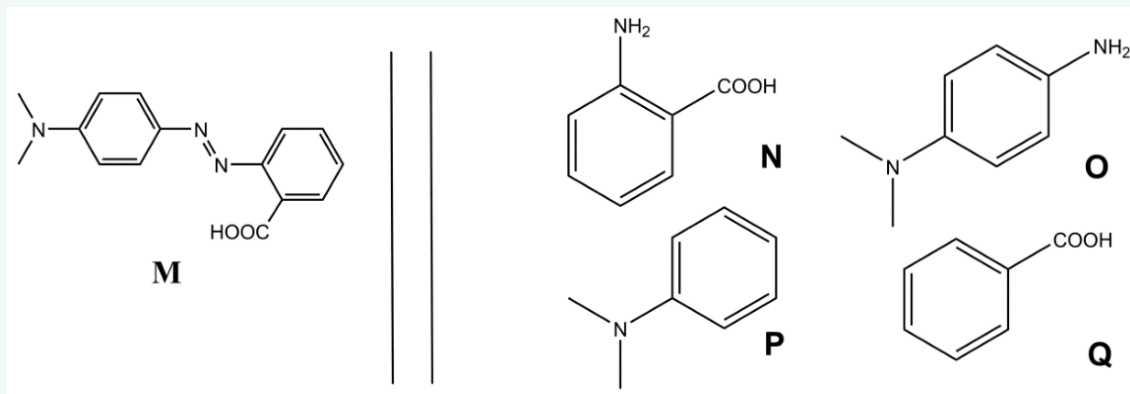


Abb. 1. Mögliche Edukte für die Synthese von M.

5.2 M kann in zwei Schritten aus einfachen Edukten synthetisiert werden (Abb. 1). Wählen Sie unter den vorgeschlagenen Edukten (N bis Q) diejenigen aus, mit denen M mit sehr hoher Regioselektivität erhalten werden kann. Natriumnitrit ($NaNO_2$) in kalter wässriger Salzsäure wird als Reagenz für den ersten Syntheseschritt verwendet.

Bestimmung der Assoziationskonstante K_t

β -Cyclodextrin (C, Abb. 2) ist ein cyclisches Heptamer der Glucose, das mit Azoverbindungen Einschlusskomplexe bilden kann. In den Aufgaben 3 bis 6 bestimmen wir spektroskopisch die Assoziationskonstante K_t , die der Bildung des Einschlusskomplexes CM_{trans} entspricht, wie in Abb. 2 dargestellt.

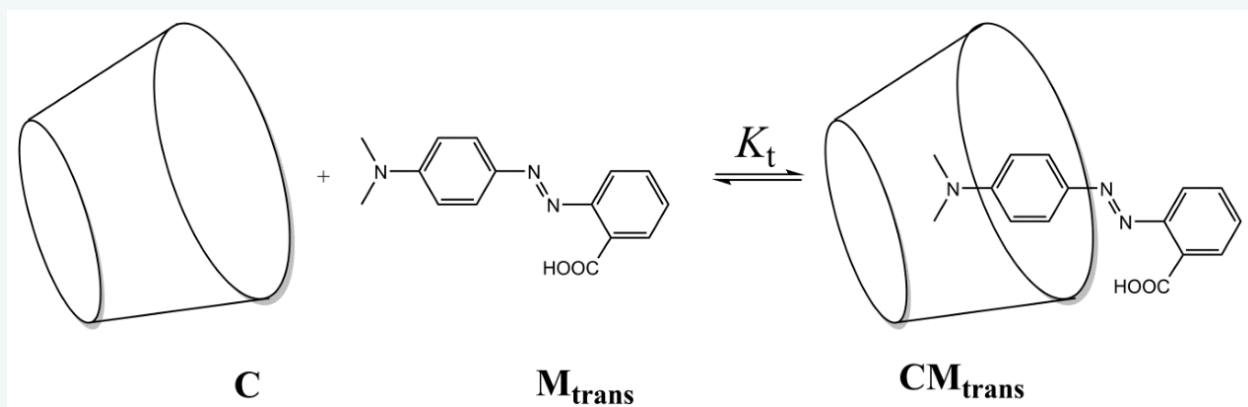


Abb. 2 – Bildung des Einschlusskomplexes CM_{trans} .

Mehrere Lösungen werden durch Mischen von **C** und **M_{trans}** in unterschiedlichen Verhältnissen hergestellt, um die Anfangskonzentrationen $[C]_0$ und $[M_{trans}]_0$ zu erreichen. Während $[M_{trans}]_0$ für alle Lösungen gleich ist, variiert $[C]_0$. Bei einer festen Wellenlänge verfolgen wir die Änderung der Extinktionsdifferenz ΔA zwischen der Extinktion der jeweiligen Lösung und derjenigen der reinen **M_{trans}**-Lösung. Die molaren Extinktionskoeffizienten von **CM_{trans}** und **M_{trans}** bezeichnen wir mit $\epsilon_{CM_{trans}}$ beziehungsweise $\epsilon_{M_{trans}}$. L ist die Weglänge des Lichtstrahls durch die Probe. Die Extinktion von **C** (ϵ_C) ist vernachlässigbar.

5.3 Zeigen Sie, dass $\Delta A = \alpha [CM_{trans}]$ gilt, und drücken Sie α durch bekannte Konstanten aus.

5.4 Zeigen Sie, dass die Konzentration von C als konstant betrachtet werden kann, $[C] \simeq [C]_0$, wenn C in großem Überschuss gegenüber **M_{trans}** vorliegt (d. h. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$).

5.5 Zeigen Sie, dass im Fall eines großen Überschusses von C gegenüber **M_{trans}** (d. h. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$) gilt:

$$\Delta A = \alpha \frac{\beta [C]_0}{1 + K_t [C]_0}$$

Drücken Sie β durch Konstanten und Anfangskonzentrationen aus.

5.6 Bestimmen Sie K_t anhand der folgenden experimentellen Kurve (Abb. 3).

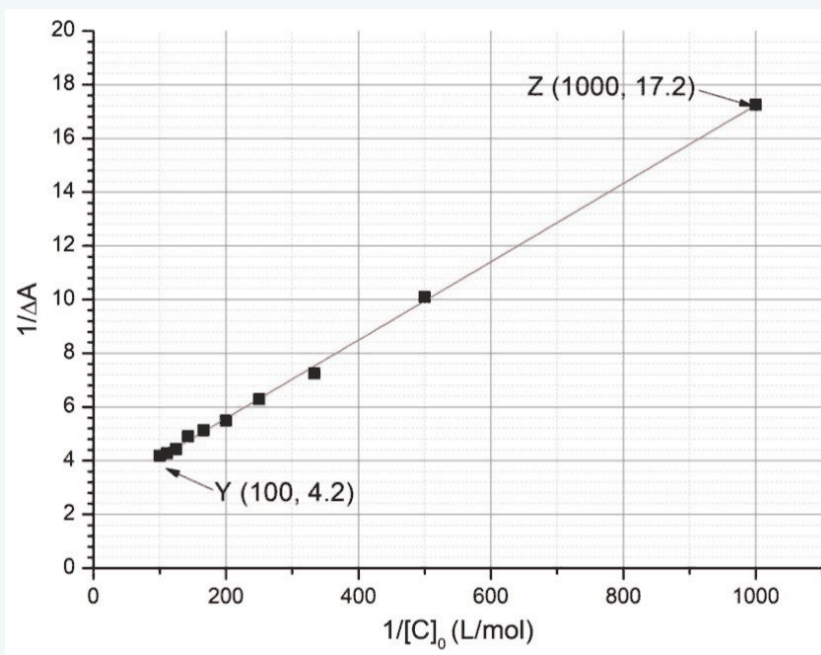


Abb. 3 – Verlauf von $1/\Delta A$ als Funktion von $1/[C]_0$.

Bestimmung der Assoziationskonstante K_c

In den Aufgaben 7 bis 9 bestimmen wir durch kinetische Untersuchungen die Assoziationskonstante K_c , die der Bildung des Einschlusskomplexes mit **M_{cis}**, **CM_{cis}**, entspricht. Eine Probe, die ausschließlich **M_{trans}** enthält, wird bestrahlt, wodurch eine bekannte Menge an **M_{cis}**, $[M_{cis}]_0$, erzeugt wird. Anschließend isomerisiert **M_{cis}** (frei oder im Einschlusskomplex) thermisch zu **M_{trans}**. In Abwesenheit von **C** folgt die Isomerisierung einer Kinetik erster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstante k_1 . Alle Komplexbildungsgleichgewichte stellen sich schneller ein als die Isomerisierungsprozesse ablaufen. Das kinetische Schema dieses Experiments ist in Abb. 4 dargestellt.

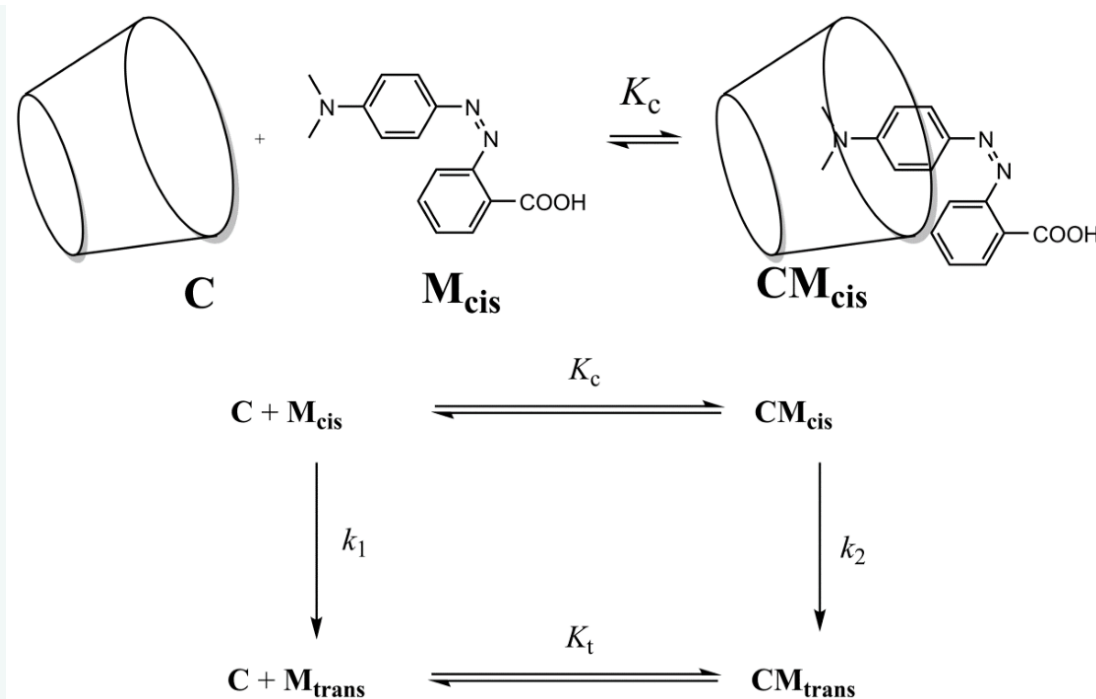


Abb. 4 – Kinetisches Schema der Isomerisierung von M_{cis} in Gegenwart von C .

Die Abnahmegeschwindigkeit r der Gesamtmenge an M_{cis} (frei und komplexiert) ist definiert als

$$r = k_1[\text{M}_{\text{cis}}] + k_2[\text{CM}_{\text{cis}}].$$

Experimentell folgt r einem scheinbaren Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung mit einer scheinbaren Geschwindigkeitskonstante k_{obs} :

$$r = k_{\text{obs}}([\text{M}_{\text{cis}}] + [\text{CM}_{\text{cis}}]).$$

5.7 Zeigen Sie, dass

$$k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta k_2[\text{C}]}{1 + K_c[\text{C}]}$$

gilt, und drücken Sie γ und δ durch bekannte Konstanten aus.

5.8 Wählen Sie die Bedingung(en), unter der bzw. denen die zu k_{obs} gehörende Halbwertszeit $t_{1/2}$ durch $t_{1/2} = \ln(2/\gamma)(1 + K_c[\text{C}]_0)$ ausgedrückt werden kann, wenn $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$ gilt.

Begründen Sie Ihre Antwort mathematisch.

5.9 Bestimmen Sie unter der Annahme, dass die Bedingung(en) aus Aufgabe 8 erfüllt ist bzw. sind, K_c durch eine lineare Regression anhand der folgenden Daten. Sie dürfen einen Taschenrechner verwenden oder ein Diagramm zeichnen.

$[\text{C}]_0$ (mol dm ⁻³)	$t_{1/2}$ (s)	$[\text{C}]_0$ (mol dm ⁻³)	$t_{1/2}$ (s)
0	3.0	$3.0 \cdot 10^{-3}$	5.9
$1.0 \cdot 10^{-4}$	3.2	$5.0 \cdot 10^{-3}$	7.7
$5.0 \cdot 10^{-4}$	3.6	$7.5 \cdot 10^{-3}$	9.9
$1.0 \cdot 10^{-3}$	4.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$	12.6

Bildung von Nanomaschinen

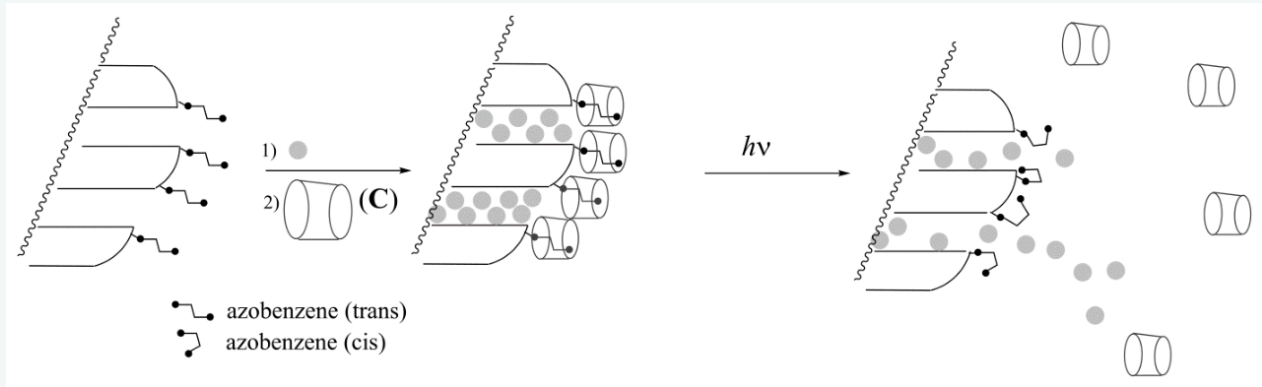


Abb. 5 – Auflösung eines Azobenzol–Cyclodextrin-Einschlusskomplexes durch eine lichtinduzierte Isomerisierung, die die Freisetzung eines Farbstoffs (graue Kreise) ermöglicht.

Eine andere Azobenzolverbindung (für die $K_c \ll K_t$ gilt), die anfangs in der *trans*-Form vorliegt, wird kovalent an Siliciumdioxid gebunden (Abb. 5). Die Poren des Siliciumdioxids sind mit einem Farbstoff gefüllt (Rhodamin B, graue Kreise in Abb. 5). Bei Zugabe von **C** bildet sich ein Einschlusskomplex, der die Poren verschließt und die Freisetzung des Farbstoffs verhindert.

5.10 Wählen Sie die am besten geeignete Bedingung (nur eine Auswahl), damit die Poren in Gegenwart von **C** zunächst verschlossen sind und der Farbstoff bei Bestrahlung freigesetzt werden kann.

Dieses mit einem Farbstoff beladene Azobenzol-Siliciumdioxid-Pulver wird so in einer Ecke einer Küvette platziert (Abb. 6), dass das Pulver nicht in die Lösung gelangen kann. Das Pulver wird bei einer Wellenlänge λ_1 bestrahlt, um die Freisetzung des Farbstoffs aus den Poren auszulösen (Abb. 5). Um diese Freisetzung absorptionsspektroskopisch zu verfolgen, messen wir die Extinktion der Lösung bei der Wellenlänge λ_2 .

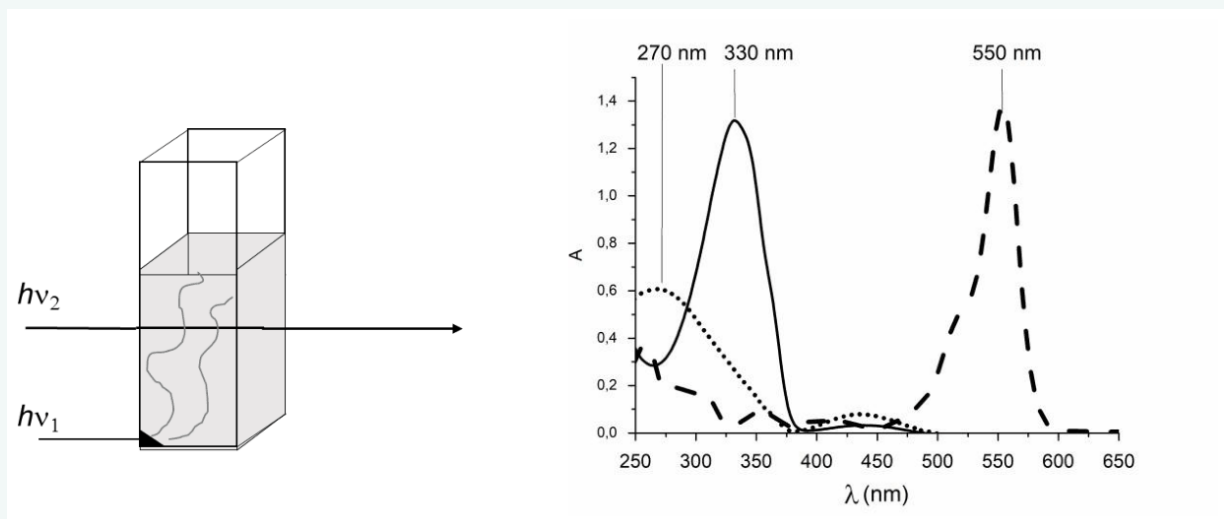


Abb. 6 – Links: Versuchsaufbau zur Verfolgung der Farbstofffreisetzung; rechts: Absorptionsspektren von trans-Azobenzol (durchgezogene Linie), cis-Azobenzol (gepunktete Linie) und Rhodamin B (gestrichelte Linie).

5.11 Bestimmen Sie λ_1 .

5.12 Bestimmen Sie λ_2 .

Antworten

- **5.1:** *trans*-(*E*)-Azobenzol, c1ccc(/N=N/c2ccccc2)cc1, und *cis*-(*Z*)-Azobenzol, c1ccc(/N=N\c2ccccc2)cc1. Für ihre maximalen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände gilt $d_{\text{trans}} > d_{\text{cis}}$.
- **5.2:** Wählen Sie **N**, Anthranilsäure, Nc1cccc1C(=O)O, und **P**, *N,N*-Dimethylanilin, CN(C)c1ccccc1. Diazotieren Sie N und koppeln Sie anschließend mit P an dessen para-Position.
- **5.3:** $\alpha = L(\varepsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}} - \varepsilon_{\text{M}_{\text{trans}}})$.
- **5.4:** $0 \leq [\text{C}]_0 - [\text{C}] \leq [\text{M}_{\text{trans}}]_0 \ll [\text{C}]_0$, daher $[\text{C}] \simeq [\text{C}]_0$.
- **5.5:** $\beta = K_t[\text{M}_{\text{trans}}]_0$.
- **5.6:** $K_t \approx 1.9 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}$.
- **5.7:** $\gamma = k_1, \quad \delta = K_c$.
- **5.8:** Bei konstanter Konzentration des freien Wirts muss $k_2 K_c [\text{C}]_0 \ll k_1$ gelten, einschließlich des Grenzfalls $k_2 = 0$. Der korrigierte Ausdruck lautet $t_{1/2} \simeq \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [\text{C}]_0)$.
- **5.9:** Die Regression ergibt $t_{1/2} = (3.0804 \text{ s}) + (935.675 \text{ s L mol}^{-1})[\text{C}]_0$, daher $K_c \approx 3.0 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}$.
- **5.10:** $K_c [\text{C}] \ll 1 \ll K_t [\text{C}]$, äquivalent dazu $1/K_t \ll [\text{C}] \ll 1/K_c$. Bei einem Überschuss des Wirts gilt $[\text{C}] \simeq [\text{C}]_0$.
- **5.11:** $\lambda_1 = 330 \text{ nm}$.
- **5.12:** $\lambda_2 = 550 \text{ nm}$.

Lösung

5.1 — Stereoisomere von Azobenzol und Abstände

Azobenzol besitzt zwei geometrische Isomere bezüglich seiner N=N-Doppelbindung:

Isomer	Name	Isomerischer SMILES
<i>trans</i>	(<i>E</i>)-Azobenzol oder (<i>E</i>)-Diphenyldiazen	<chem>c1ccc(/N=N/c2ccccc2)cc1</chem>
<i>cis</i>	(<i>Z</i>)-Azobenzol oder (<i>Z</i>)-Diphenyldiazen	<chem>c1ccc(/N=N\c2ccccc2)cc1</chem>

Zeichnen Sie für die geforderten Darstellungen die N=N-Bindung waagrecht:

- Platzieren Sie in der **trans**-Darstellung einen Phenylring links oben und den anderen rechts unten. Verbinden Sie die beiden entfernten para-Kohlenstoffatome, eines an jedem Ring, und beschriften Sie die Strecke mit d_{trans} .
- Platzieren Sie in der **cis**-Darstellung beide Phenylringe auf derselben Seite, links oben und rechts oben. Verbinden Sie in der üblichen ebenen schematischen Darstellung mit Bindungswinkeln von

ungefähr 120° am Stickstoff das am weitesten links liegende Kohlenstoffatom des linken Rings mit dem am weitesten rechts liegenden Kohlenstoffatom des rechten Rings – den nach außen gerichteten meta-Positionen – und beschriften Sie die Strecke mit d_{cis} .

Die trans-Form ist gestreckt, während die cis-Form gefaltet ist:

$$d_{\text{trans}} > d_{\text{cis}}.$$

Dies sind schematische Darstellungen. Tatsächlich ist cis-Azobenzol nicht planar; der SMILES legt die Stereochemie der Doppelbindung fest, jedoch weder die Torsionswinkel der Phenylringe noch numerische Abstände zwischen den Atomen.

5.2 — Synthese von M

Die vorgeschlagenen Edukte sind:

Bezeichnung	Name	SMILES
N	Anthranilsäure oder 2-Aminobenzoessäure	<chem>Nc1ccccc1C(=O)O</chem>
O	4-Amino- <i>N,N</i> -dimethylanilin	<chem>CN(C)c1ccc(N)cc1</chem>
P	<i>N,N</i> -Dimethylanilin	<chem>CN(C)c1ccccc1</chem>
Q	Benzoessäure	<chem>O=C(O)c1ccccc1</chem>

Wählen Sie **N** und **P**.

Diazotieren Sie zunächst die primäre aromatische Aminogruppe von N mit kaltem Natriumnitrit, $[\text{Na}^+]$, $[\text{O}^-]\text{N}=\text{O}$, in wässriger Salzsäure. Dabei entsteht das **2-Carboxybenzoldiazonium-Ion**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{c1ccccc1}[\text{N}^+]\#\text{N}$.

Die ausgeglichene Netto-Ionengleichung lautet



Die Amino-/Diazoniumgruppe und die Carboxygruppe nehmen dabei durchgehend benachbarte Positionen ein. Hier ist Nitrit $[\text{O}^-]\text{N}=\text{O}$, das Wasserstoffion $[\text{H}^+]$ und Wasser O ; das Natriumion, $[\text{Na}^+]$, und das Chloridion, $[\text{Cl}^-]$, sind Zuschauerionen.

Führen Sie anschließend die Azokupplung mit P durch:



Das entstandene Produkt ist **M, Methylrot**, dargestellt als (*E*)-2-[(4-(Dimethylamino)phenyl)diazenyl]benzoessäure:

CN(C)c1ccc(/N=N/c2ccccc2C(=O)O)cc1

Die Regioselektivität ergibt sich aus zwei Merkmalen:

1. In N ist die Carboxygruppe bereits **ortho zur späteren Azobrücke** angeordnet.
2. Die Dimethylaminogruppe von P aktiviert dessen aromatischen Ring stark für die elektrophile Azokupplung. Seine weniger sterisch gehinderte **para-Position** wird gegenüber den ortho-Positionen bevorzugt.

Mechanistisch greift der aktivierte aromatische Ring von P das endständige Stickstoffatom der Diazoniumgruppe an; die Abspaltung des Protons am angegriffenen Kohlenstoffatom stellt die Aromatizität wieder her.

Die alternative Kombination O/Q ist ungeeignet: Die Carboxygruppe von Q deaktiviert dessen Ring und dirigiert die elektrophile Substitution in die meta-Position, während für M eine Kupplung ortho zu dieser Gruppe erforderlich wäre.

5.3 — Extinktionsänderung

Es sei

$$m_0 = [\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0, \quad x = [\mathbf{CM}_{\text{trans}}].$$

Da die Komplexierung im Verhältnis 1:1 erfolgt, gilt

$$[\mathbf{M}_{\text{trans}}] = m_0 - x.$$

Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz gilt unter Vernachlässigung der Absorption des Wirts

$$A = L [\varepsilon_{\mathbf{M}_{\text{trans}}} (m_0 - x) + \varepsilon_{\mathbf{CM}_{\text{trans}}} x].$$

Für die Referenzlösung, die dieselbe Gesamtkonzentration an unkomplexiertem Gast enthält, gilt

$$A_0 = L \varepsilon_{\mathbf{M}_{\text{trans}}} m_0.$$

Folglich ist

$$\Delta A = A - A_0 = L (\varepsilon_{\mathbf{CM}_{\text{trans}}} - \varepsilon_{\mathbf{M}_{\text{trans}}}) x.$$

Damit gilt

$$\boxed{\Delta A = \alpha [\mathbf{CM}_{\text{trans}}], \quad \alpha = L (\varepsilon_{\mathbf{CM}_{\text{trans}}} - \varepsilon_{\mathbf{M}_{\text{trans}}})}.$$

Bei Konzentrationen in mol L^{-1} hat α die Einheit L mol^{-1} .

5.4 — Wirkkonzentration bei großem Überschuss

Die Stoffbilanz für den Wirt lautet

$$[\mathbf{C}]_0 = [\mathbf{C}] + [\mathbf{CM}_{\text{trans}}].$$

Höchstens der gesamte Gast kann komplexiert sein, also gilt

$$0 \leq [\mathbf{CM}_{\text{trans}}] \leq [\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0.$$

Daher ist

$$0 \leq \frac{[\mathbf{C}]_0 - [\mathbf{C}]}{[\mathbf{C}]_0} \leq \frac{[\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0}{[\mathbf{C}]_0} \ll 1.$$

Die relative Abnahme der Konzentration des freien Wirts ist vernachlässigbar:

$$\boxed{[\mathbf{C}] \simeq [\mathbf{C}]_0}.$$

5.5 — Abhängigkeit der Extinktion von der Wirkkonzentration

Die Assoziationskonstante ist

$$K_t = \frac{[\mathbf{CM}_{\text{trans}}]}{[\mathbf{C}][\mathbf{M}_{\text{trans}}]}.$$

Mit $c_0 = [\mathbf{C}]_0$ und der oben hergeleiteten Näherung gilt

$$K_t = \frac{x}{c_0(m_0 - x)}.$$

Umformen ergibt

$$\begin{aligned} x &= K_t c_0 (m_0 - x), \\ x(1 + K_t c_0) &= K_t c_0 m_0, \end{aligned}$$

$$x = \frac{K_t m_0 c_0}{1 + K_t c_0}.$$

Einsetzen in $\Delta A = \alpha x$ ergibt

$$\Delta A = \alpha \frac{K_t [\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0 [\mathbf{C}]_0}{1 + K_t [\mathbf{C}]_0}.$$

Der Vergleich mit dem gesuchten Ausdruck liefert

$$\beta = K_t [\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0.$$

Da K_t die Einheit einer inversen Konzentration hat, ist β dimensionslos.

5.6 — Bestimmung von K_t

Die Kehrwertbildung des Ausdrucks aus 5.5 ergibt

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{\alpha \beta} \frac{1}{[\mathbf{C}]_0} + \frac{K_t}{\alpha \beta}.$$

Für eine Auftragung von $y = 1/\Delta A$ gegen $X = 1/[\mathbf{C}]_0$ gilt somit

$$\text{Steigung } s = \frac{1}{\alpha \beta}, \quad \text{Achsenabschnitt } b = \frac{K_t}{\alpha \beta},$$

und daher

$$K_t = \frac{b}{s}.$$

Mit den markierten Punkten $Y = (100, 4.2)$ und $Z = (1000, 17.2)$ ergibt sich

$$s = \frac{17.2 - 4.2}{(1000 - 100) \text{ L mol}^{-1}} = 0.014444 \text{ mol L}^{-1}.$$

Der Achsenabschnitt ist

$$b = 4.2 - (0.014444 \text{ mol L}^{-1})(100 \text{ L mol}^{-1}) = 2.7556.$$

Damit gilt

$$K_t = \frac{2.7556}{0.014444 \text{ mol L}^{-1}} = 190.77 \text{ L mol}^{-1},$$

oder mit sinnvoller Genauigkeit

$$K_t \approx 1.9 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}.$$

5.7 — Scheinbare Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierung

Der cis-Gast ist (*Z*)-**Methylrot** oder (*Z*)-**2-[(4-(Dimethylamino)phenyl)diazenyl]benzoesäure**:

CN(C)c1ccc(/N=N\c2ccccc2C(=O)O)cc1

Sein Einschlusskomplex enthält diesen Gast nichtkovalent im Inneren von β -Cyclodextrin. Der SMILES des Gasts codiert nicht dessen Lage im Hohlraum des Wirts.

Das schnelle Komplexbilddgleichgewicht liefert

$$K_c = \frac{[\mathbf{CM}_{\text{cis}}]}{[\mathbf{C}][\mathbf{M}_{\text{cis}}]},$$

also gilt

$$[\mathbf{CM}_{\text{cis}}] = K_c[\mathbf{C}][\mathbf{M}_{\text{cis}}].$$

Die Abnahmegeschwindigkeit ist daher

$$r = (k_1 + k_2 K_c[\mathbf{C}])[\mathbf{M}_{\text{cis}}].$$

Die Gesamtkonzentration des cis-Gasts beträgt

$$[\mathbf{M}_{\text{cis}}] + [\mathbf{CM}_{\text{cis}}] = (1 + K_c[\mathbf{C}])[\mathbf{M}_{\text{cis}}].$$

Division der Geschwindigkeit durch die gesamte cis-Konzentration ergibt

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 + k_2 K_c[\mathbf{C}]}{1 + K_c[\mathbf{C}]}.$$

Der Vergleich mit dem angegebenen Ausdruck ergibt

$$\gamma = k_1, \quad \delta = K_c.$$

Die Dimensionen sind konsistent: γ hat die Einheit s^{-1} , während δ die Einheit L mol^{-1} hat.

5.8 — Bedingungen für den Ausdruck der Halbwertszeit

Zunächst muss der gedruckte Faktor $\ln(2/\gamma)$ zu $(\ln 2)/\gamma$ korrigiert werden. Das Argument eines Logarithmus darf nicht dimensionsbehaftet sein, und $\gamma = k_1$ hat die Einheit s^{-1} .

Die gesamte cis-Konzentration sei

$$u = [\mathbf{M}_{\text{cis}}] + [\mathbf{CM}_{\text{cis}}].$$

Wenn die Konzentration des freien Wirts konstant bleibt, gilt

$$-\frac{du}{dt} = k_{\text{obs}}u,$$

und Integration ergibt

$$u(t) = u(0)e^{-k_{\text{obs}}t}.$$

Somit gilt

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{obs}}}.$$

Mit $[\mathbf{C}] \simeq [\mathbf{C}]_0$ wird der Ausdruck aus 5.7 zu

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2 (1 + K_c[\mathbf{C}]_0)}{k_1 + k_2 K_c[\mathbf{C}]_0}.$$

Um die gesuchte lineare Abhängigkeit von der Wirtkonzentration zu erhalten, muss der zweite Term im Nenner vernachlässigbar sein:

$$k_2 K_c[\mathbf{C}]_0 \ll k_1.$$

Gleichbedeutend damit muss die Isomerisierung des komplexierten Anteils einen vernachlässigbaren Beitrag zur Gesamtgeschwindigkeit leisten:

$$k_2[\mathbf{CM}_{\text{cis}}] \ll k_1[\mathbf{M}_{\text{cis}}].$$

Dann gilt

$$t_{1/2} \simeq \frac{\ln 2}{k_1}(1 + K_c[\mathbf{C}]_0) = \frac{\ln 2}{\gamma}(1 + K_c[\mathbf{C}]_0).$$

Für $k_2 = 0$ ist der Ausdruck innerhalb des Modells mit konstanter Wirtkonzentration exakt. Die bloße Forderung $k_2 \ll k_1$ reicht nicht aus, wenn $K_c[\mathbf{C}]_0$ sehr groß ist.

Die Näherung eines Wirtüberschusses muss auch die Bindung durch das trans-Produkt berücksichtigen. Wenn nach der Bestrahlung eine erhebliche Menge an nicht umgewandeltem trans-Gast verbleibt, muss der Wirtüberschuss gegenüber der **gesamten** bindenden Gastmenge gelten, einschließlich dieses verbleibenden trans-Anteils.

5.9 — Lineare Regression und K_c

Unter den obigen Bedingungen gilt

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} + \frac{\ln 2}{k_1} K_c [\mathbf{C}]_0.$$

Mit dem Ansatz

$$t_{1/2} = a + b[\mathbf{C}]_0,$$

erhalten wir

$$a = \frac{\ln 2}{k_1}, \quad b = aK_c,$$

also

$$K_c = \frac{b}{a}.$$

Für die acht tabellierten Punkte seien $x_i = [\mathbf{C}]_{0,i}$ und $y_i = t_{1/2,i}$. Die gewöhnliche Methode der kleinsten Quadrate ergibt

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad a = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n}.$$

Mit den angegebenen Daten ergibt sich

$$a = 3.0804004 \text{ s}, \quad b = 935.67515 \text{ s L mol}^{-1}.$$

Die gesuchte Auftragung von $t_{1/2}$ gegen $[\mathbf{C}]_0$ ist somit eine ansteigende Gerade mit diesem Achsenabschnitt und dieser Steigung. Ihr R^2 beträgt ungefähr 0.9990.

Die Assoziationskonstante ist

$$K_c = \frac{935.67515 \text{ s L mol}^{-1}}{3.0804004 \text{ s}} = 303.75 \text{ L mol}^{-1}.$$

Daher gilt

$$K_c \approx 3.0 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}.$$

Die Verwendung der gerundeten Koeffizienten des Diagramms, $a = 3.1 \text{ s}$ und $b = 936 \text{ s L mol}^{-1}$, ergibt 302 L mol^{-1} , in Übereinstimmung mit diesem Ergebnis.

5.10 — Bedingungen für die lichtinduzierte Porenöffnung

Für einen Gast mit der Assoziationskonstante K beträgt der komplexierte Anteil bei einer Konzentration des freien Wirts von $[\mathbf{C}]$

$$f_{\text{bound}} = \frac{K[\mathbf{C}]}{1 + K[\mathbf{C}]}.$$

Um die Poren anfangs zu verschließen, sollte der trans-Gast überwiegend komplexiert sein:

$$f_{\text{trans}} \simeq 1 \implies K_t[\text{C}] \gg 1.$$

Nach der Bestrahlung sollte der cis-Gast überwiegend unkomplexiert sein:

$$f_{\text{cis}} \simeq 0 \implies K_c[\text{C}] \ll 1.$$

Die geeignete Bedingung lautet daher

$$\boxed{K_c[\text{C}] \ll 1 \ll K_t[\text{C}]},$$

oder äquivalent

$$\boxed{\frac{1}{K_t} \ll [\text{C}] \ll \frac{1}{K_c}}.$$

Wenn die Abnahme der Konzentration des freien Wirts vernachlässigbar ist, kann dies mithilfe von $[\text{C}]_0$ ausgedrückt werden.

Dieser Teil betrifft ausdrücklich **eine andere Azobenzolverbindung**, für die $K_c \ll K_t$ gilt. Die in 5.6 und 5.9 für M bestimmten Zahlenwerte der Konstanten gelten nicht für diese kovalent angebundene Verbindung.

5.11 — Bestrahlungswellenlänge

Die durchgezogene Absorptionskurve von trans-Azobenzol besitzt ihr starkes Maximum bei 330 nm. Bei dieser Wellenlänge absorbiert cis-Azobenzol weniger stark.

Daher wird eine bevorzugte Anregung des anfangs in der trans-Form vorliegenden Gasts erreicht mit

$$\boxed{\lambda_1 = 330 \text{ nm}}.$$

Die resultierende trans-cis-Isomerisierung schwächt die Bindung an den Wirt, entfernt die Cyclodextrin-Verschlüsse und ermöglicht die Farbstofffreisetzung.

5.12 — Beobachtungswellenlänge

Rhodamin B besitzt sein starkes Absorptionsmaximum bei 550 nm, wo beide Azobenzolisomere eine vernachlässigbare Absorption aufweisen.

Somit gilt

$$\boxed{\lambda_2 = 550 \text{ nm}}.$$

Bei dieser Wellenlänge folgt die Extinktion der Lösung gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz der Konzentration des freigesetzten Farbstoffs:

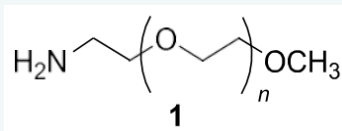
$$A_{550} = \varepsilon_{\text{RhB},550} L [\text{RhB}]_{\text{solution}}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Charakterisierung eines Blockcopolymers

Blockcopolymere, die durch die Verknüpfung verschiedener Polymere (Blöcke) erhalten werden, besitzen besondere Eigenschaften, beispielsweise die Fähigkeit zur Selbstorganisation. In dieser Aufgabe werden die Synthese und Charakterisierung solcher Makromoleküle untersucht.

Untersuchung des ersten Blocks

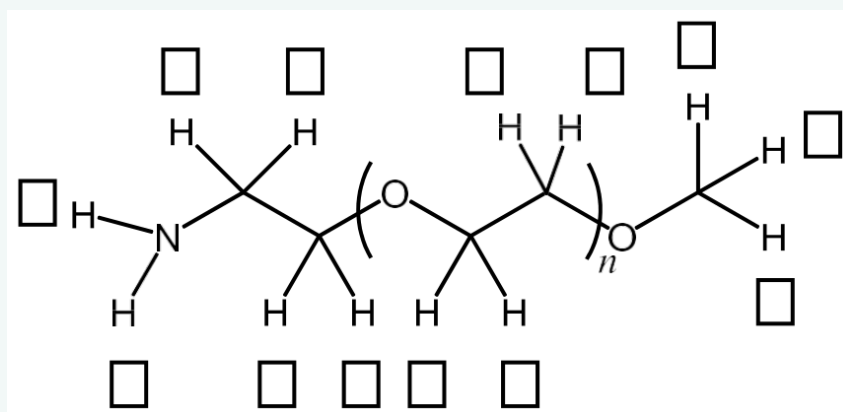


In diesem ersten Teil untersuchen wir das wasserlösliche Homopolymer 1 (α -Methoxy- ω -aminopolyethylenglykol). Das ^1H -NMR-Spektrum von 1 ($\text{DMSO-}d_6$, 60 °C, 500 MHz) enthält die folgenden Signale:

Index	δ (ppm)	Peakfläche
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

Tabelle 1, *in Gegenwart von D_2O verschwindet das Signal bei 2.7 ppm.

6.1 Ordnen Sie die ^1H -NMR-Signale (a, b, c, d) aus Tabelle 1 den jeweils entsprechenden Protonen zu.

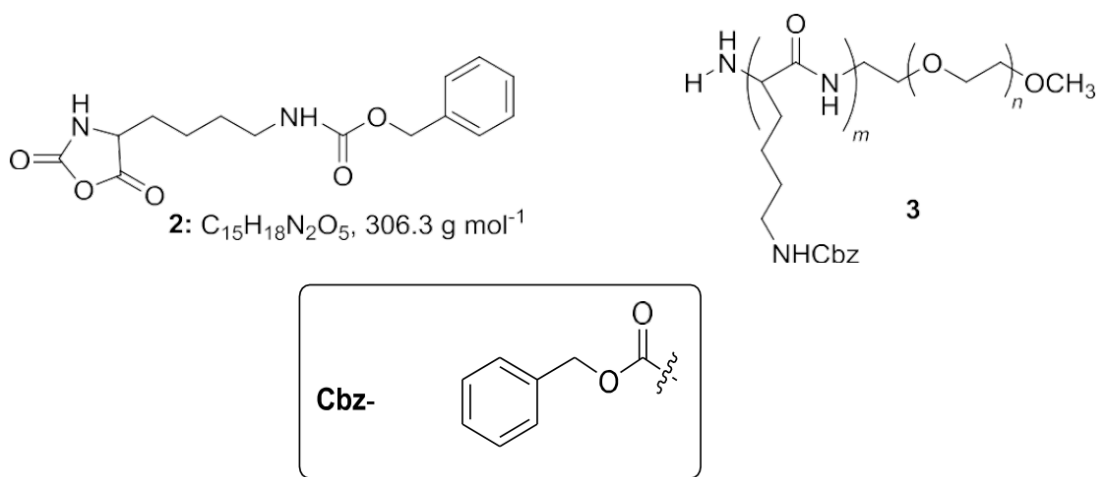


6.2 Drücken Sie den mittleren Polymerisationsgrad n als Funktion der Fläche $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ des NMR-Peaks der Wiederholungseinheit und der Fläche A_{OCH_3} des NMR-Peaks der Methyldengruppe aus. Berechnen Sie n .

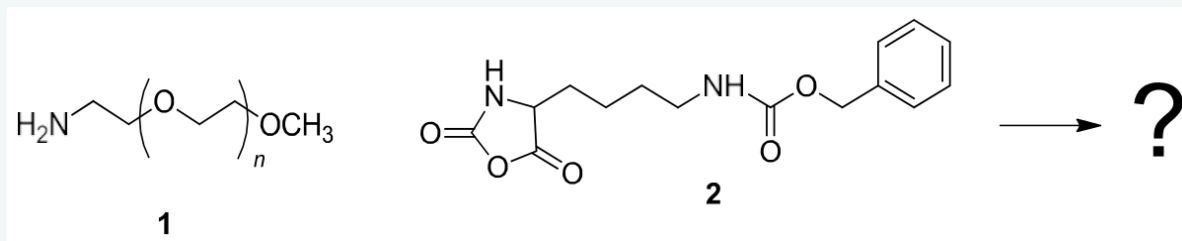
Untersuchung eines Diblockcopolymers

Die Synthese des zweiten Blocks des Copolymers erfolgt durch die Reaktion von 1 mit 2 (ϵ -(Benzyloxycarbonyl)-lysine- N -carboxyanhydrid).

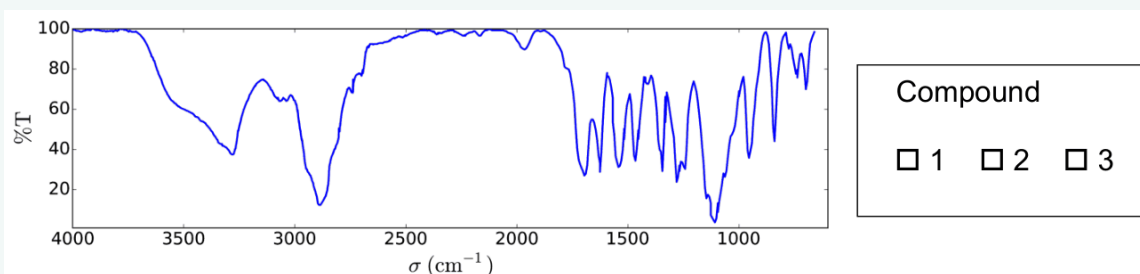
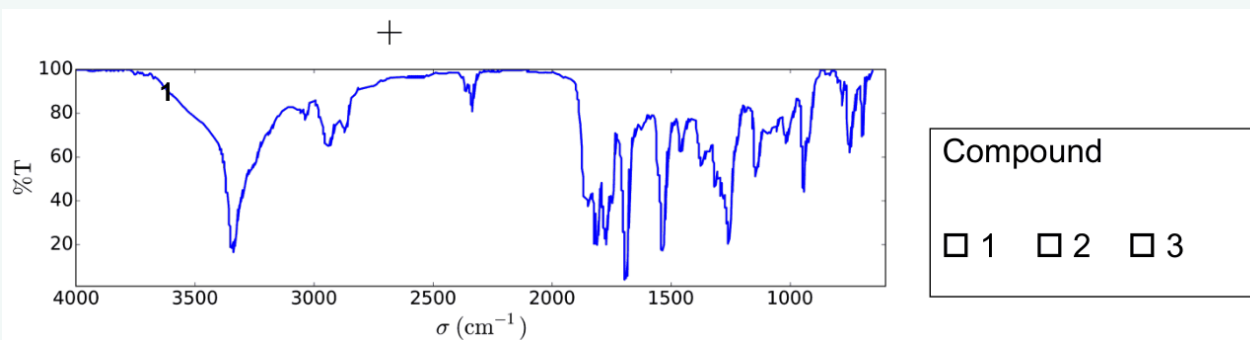
Dabei entsteht das Blockcopolymer 3.

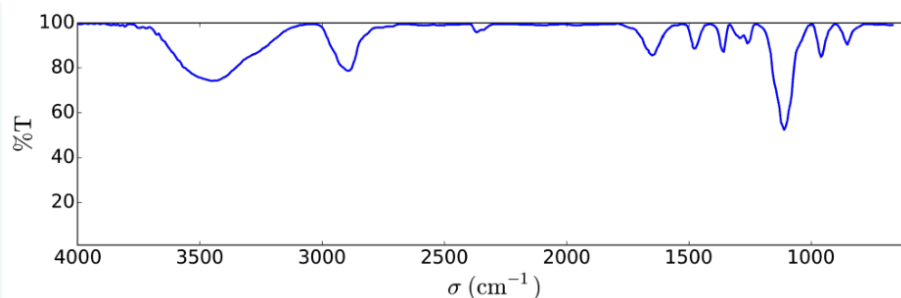


6.3 Zeichnen Sie das Reaktionsintermediat, das im ersten Schritt der Addition von 1 an 2 gebildet wird. Der zweite Schritt des Mechanismus führt zur Bildung eines Gasmoleküls, **G**. Zeichnen Sie dessen Struktur.



6.4 Zur Charakterisierung der Verbindungen werden Infrarotmessungen (IR) durchgeführt. Ordnen Sie die drei IR-Spektren den Verbindungen 1, 2 und 3 zu.





Compound

☐ 1
☐ 2
☐ 3

6.5 Das ^1H -NMR-Spektrum des Copolymers 3 (in $\text{DMSO}-d_6$, bei $60\text{ }^\circ\text{C}$, 500 MHz) ist in Abb. 1 dargestellt. Berechnen Sie mithilfe einiger oder aller NMR-Signale, deren Flächen in Tabelle 2 angegeben sind, seine zahlenmittlere molare Masse $\bar{M}_n$. Verwenden Sie dabei n aus Frage 2. Kreisen Sie die Atomgruppe(n) ein, die Sie für Ihre Berechnungen verwendet haben, und geben Sie die zugehörigen Symbole (α , β ...) an.

Tabelle 2

Peak	Fläche
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622

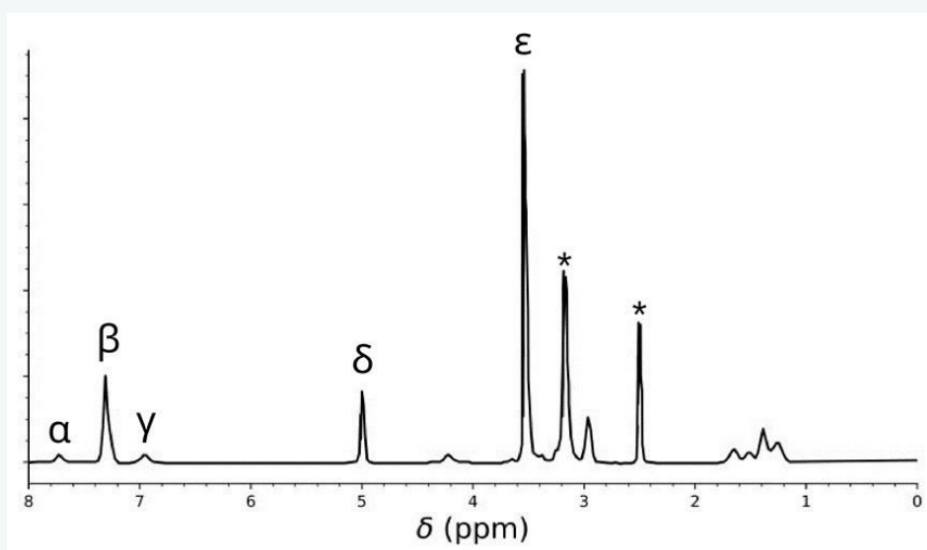


Abb. 1 – Die mit * gekennzeichneten Signale stammen vom Lösungsmittel und von Wasser.

Diese Reaktion von 1 mit 2 lieferte bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ die Copolymere 3a nach 20 h, 3b nach 25 h und 3c nach 30 h Reaktionszeit. Die Ergebnisse von Untersuchungen mittels Größenausschlusschromatographie (SEC) sind in Abb. 2 dargestellt.

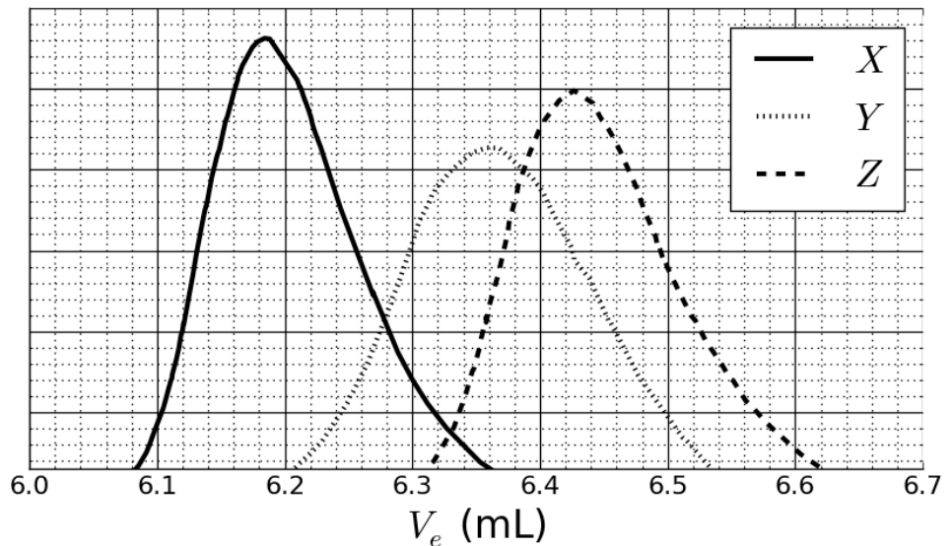


Abb. 2 – SEC-Chromatogramme von 3a, 3b und 3c als Funktion des Elutionsvolumens V_e .

6.6 Ordnen Sie die Signale in Abb. 2 den Copolymeren 3a, 3b und 3c zu.

3a: ☐ X ☐ Y ☐ Z

3b: ☐ X ☐ Y ☐ Z

3c: ☐ X ☐ Y ☐ Z

Zur Kalibrierung des Chromatogramms wurde eine Mischung von Standardpolymeren mit bekannten molaren Massen (3, 30, 130, 700 und 7000 kg mol^{-1}) untersucht (Abb. 3).

Der Logarithmus der molaren Masse ist eine lineare Funktion des Elutionsvolumens V_e .

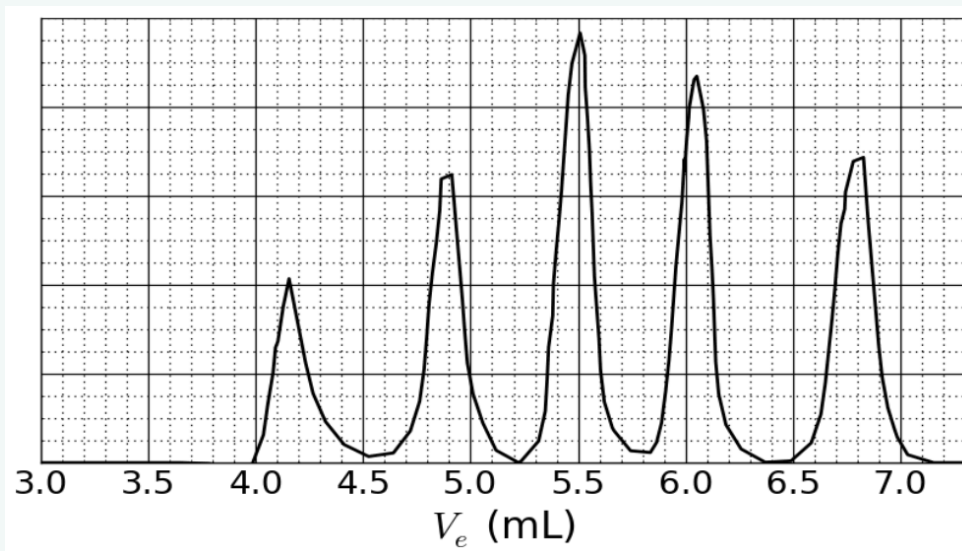
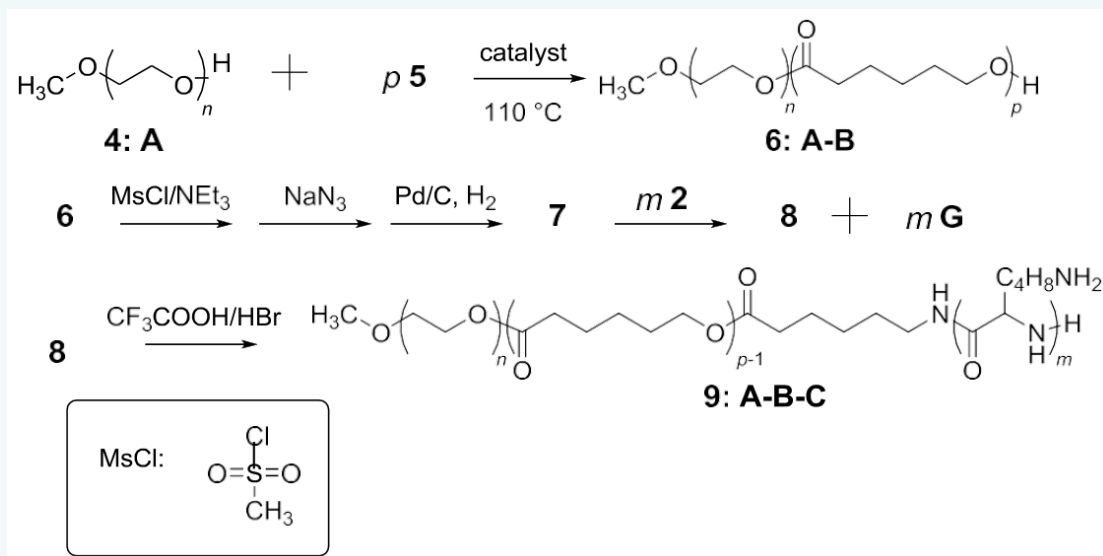


Abb. 3 – SEC-Chromatogramm der Mischung der Standards.

6.7 Bestimmen Sie anhand der SEC-Kurven in Abb. 2 und 3 das V_e des Polymers, das Kurve X entspricht, und schätzen Sie damit den Polymerisationsgrad m seines zweiten Blocks ab. Erläutern Sie Ihre Berechnung ausführlich; Sie dürfen einen Taschenrechner verwenden oder ein Diagramm zeichnen.

Synthese eines Triblockcopolymers

Für biologische Anwendungen, bei denen Mizellen gebildet werden, kann ein Triblockcopolymer 9 durch Einführen eines mittleren Blocks B unter Verwendung des Monomers 5 synthetisiert werden.



6.8 Zeichnen Sie die Strukturen von 5, 7 und 8.

6.9 Amphiphile Blockcopolymere wie 9: A-B-C können für medizinische Anwendungen eingesetzt werden, da sie sich in Wasser (pH = 7) selbst zu Mizellen organisieren, die als Wirkstoffträger dienen können. Ordnen Sie jedem Block des Copolymers eine Eigenschaft zu. Zeichnen Sie ein Schema der Mizelle mit nur 4 Polymerketten.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

In den folgenden Strukturfragmenten bezeichnet [*] den Rest der Kette, der in der Lösung ausdrücklich definiert wird.

- 6.1:** **a:** beide Aminprotonen; **b:** die drei Methoxyprotonen; **c:** die beiden Protonen am Kohlenstoffatom, das direkt an den Aminostickstoff gebunden ist; **d:** alle übrigen Methylenprotonen.
- 6.2:** Unter Verwendung des gesamten beobachteten Peaks d:

$$n = \frac{3A_{\text{OC}_2\text{H}_4}}{4A_{\text{OCH}_3}} - \frac{1}{2} = 110.9 \approx 111.$$

- 6.3:** Das ringgeöffnete Intermediat ist das N^α -Carbaminsäureaddukt, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{NC}(\text{CCCCNC}(=\text{O})\text{OCc1ccccc1})\text{C}(=\text{O})\text{N}[*]$. Es spaltet **Kohlenstoffdioxid**, $G = \text{CO}_2$, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, ab.
- 6.4:** Die drei Spektren entsprechen in Leserichtung

2, 3, 1.

- **6.5:** Der geschützte Lysinblock enthält ungefähr 17 Reste:

$$M_n(3) \approx 9.4 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}.$$

Verwenden Sie β , die Cbz-Phenylprotonen, und ϵ , die PEG-Methylenprotonen; δ , die benzyllische Cbz-Methylengruppe, liefert dasselbe Ergebnis.

- **6.6:** $3a = Z$, $3b = Y$, $3c = X$.
- **6.7:** $V_e(X) \approx 6.18 \text{ mL}$; daraus ergeben sich näherungsweise $M_X \approx 1.9 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ und $m \approx 52$.
- **6.8:** **5:** ϵ -Caprolacton, O=C1OCCCCC1. **7:** aminoterminiertes PEG–Poly(ϵ -caprolacton), das auf [*]C(=O)CCCCN endet. **8:** PEG–Poly(ϵ -caprolacton)–Poly(N^ϵ -Cbz-lysin), das durch Anlagerung von m geschützten Lysinresten an den terminalen Stickstoff von **7** gebildet wird; seine Peptid-Wiederholungseinheit ist [*]C(=O)C(CCCNC(=O)OCc1ccccc1)N[*].
- **6.9:** **A:** neutrales hydrophiles PEG. **B:** hydrophobes Poly(ϵ -caprolacton). **C:** hydrophiles, positiv geladenes Polylysin. Zeichnen Sie vier B-Segmente, die im Mizellkern zusammenliegen, mit vier A-Armen und vier C-Armen, die in das Wasser hineinragen.

Lösung

Bei Polymeren mit variabler Kettenlänge kann ein einzelner gewöhnlicher SMILES-Ausdruck nicht die gesamte Verteilung angeben. Im Folgenden bedeutet eine **SMILES-Konstruktion**, dass die angegebenen Zeichenketten aneinandergesetzt werden, wobei ein Fragment so oft wiederholt wird, wie es die angegebene ganze Zahl vorgibt. Die begleitenden Formeln definieren die Verknüpfung und die mittleren Anzahlen der Wiederholungseinheiten.

Die vorgegebenen Strukturen legen die absolute Stereochemie an den α -Kohlenstoffatomen des Lysins nicht fest. Dementsprechend bleibt die Konfiguration dieser Stereozentren in den SMILES-Ausdrücken unspezifiziert; bei den dargestellten Reaktionen bleibt ihre Konfiguration erhalten.

6.1 — Zuordnung der Protonensignale

Verbindung **1**, α -Methoxy- ω -aminopolyethylenglykol, besitzt die Verknüpfung



Ihre SMILES-Konstruktion lautet, vom Methoxyende aus gelesen, CO + n Kopien von CCO + CCN.

Signal	Zuordnung	Anzahl der Protonen pro Kette	Begründung
a, 2.7 ppm	Terminale NH_2 -Gruppe	2	Diese austauschbaren Protonen verschwinden nach Zugabe von Deuteriumoxid.
b, 3.3 ppm	Terminale OCH_3 -Gruppe	3	Ihr Integral beträgt das $3/2$ -Fache jedes der beiden Endgruppenintegrale für jeweils zwei Protonen.
c, 3.4 ppm	NH_2-CH_2	2	Dies ist die verbleibende unterscheidbare terminale Methylengruppe mit zwei Protonen.
d, ungefähr 3.5 ppm	Alle anderen Methylengruppen	$4n + 2$	Dies sind die Protonen der an Sauerstoff angrenzenden Methylengruppen der PEG-Kette.

Tragen Sie für die verlangte Zeichnung **a** in beide Kästchen neben den an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatomen ein, **b** in alle drei Kästchen neben den Wasserstoffatomen der terminalen Methylgruppe, **c** in beide Kästchen an der direkt an Stickstoff gebundenen Methylengruppe und **d** in alle übrigen Kästchen für Methylenprotonen.

Deuteriumoxid ist schweres Wasser, SMILES [2H]O[2H]; durch den Austausch der Aminowasserstoffatome gegen Deuterium verschwinden diese Kerne aus dem Protonen-NMR-Spektrum.

6.2 – Polymerisationsgrad des ersten Blocks

Sei q das Integral, das einem Proton pro Kette entspricht. Für die Methoxygruppe gilt

$$A_{\text{OCH}_3} = 3q.$$

Die gezeichnete Struktur enthält zusätzlich zu den n Oxyethyleinheiten eine an Sauerstoff angrenzende terminale Methylengruppe außerhalb der Klammern. Daher gilt für den vollständigen Peak d

$$A_d = (4n + 2)q.$$

Folglich gilt

$$\frac{A_d}{A_{\text{OCH}_3}} = \frac{4n + 2}{3},$$

und

$$n = \frac{1}{4} \left(\frac{3A_d}{A_{\text{OCH}_3}} - 2 \right).$$

Numerisch ergibt sich

$$n = \frac{1}{4} \left(\frac{3(133.7)}{0.9} - 2 \right) = 110.9167 \approx 111.$$

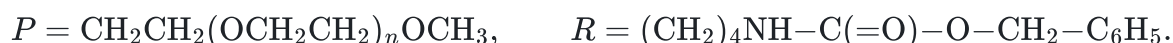
Wenn $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ ein bereits korrigiertes Integral bezeichnet, das **nur** die Wiederholungseinheiten innerhalb der Klammern umfasst, dann gilt

$$A_{\text{OC}_2\text{H}_4}^{\text{repeat}} = A_d - \frac{2}{3} A_{\text{OCH}_3}, \quad n = \frac{3A_{\text{OC}_2\text{H}_4}^{\text{repeat}}}{4A_{\text{OCH}_3}}.$$

Damit sind das bekannte Verhältnis von Wiederholungseinheiten zu Endgruppen und der um den Endgruppenbeitrag korrigierte Ausdruck miteinander vereinbar.

6.3 – Ringöffnung und Gasfreisetzung

Wir definieren



Das initiiierende Amin ist somit $P-\text{NH}_2$. Die Benzyloxycarbonyl-Schutzgruppe, auch **Cbz** genannt, besitzt als angehängtes Fragment den SMILES-Ausdruck [*]C(=O)OCc1ccccc1.

Verbindung **2**, N^ϵ -Cbz-lysin- N -carboxyanhydrid, besitzt den SMILES-Ausdruck:



Das Amin greift die Carbonylgruppe an, die von der Carboxylgruppe der Aminosäure stammt – die Ringcarbonylgruppe neben dem α -Kohlenstoffatom. Die π -Elektronen der Carbonylgruppe werden zum Sauerstoff verschoben.

Bei Betrachtung der einzelnen Elementarschritte ist das unmittelbar entstehende **zwitterionische tetraedrische Additionsintermediat**:

O=C1OC([O-])([NH2+][*])C(CCCCNC(=O)OCc2ccccc2)N1

Hier steht [*] für *P*. Behalten Sie beim Zeichnen den fünfgliedrigen Ring bei, ersetzen Sie die angegriffene Carbonylgruppe durch ein tetraedrisches Kohlenstoffatom mit einer O^--Gruppe und binden Sie die angreifende NH2^+ -P-Gruppe an dieses Kohlenstoffatom.

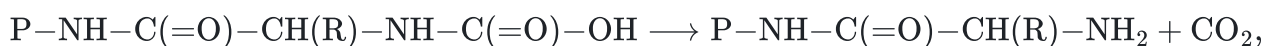
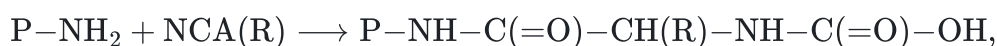
Beim Zerfall dieses Intermediats wird die Acyl-Sauerstoff-Bindung des Rings gespalten. Durch Protonenübertragung entsteht das **ringgeöffnete N^α -Carbaminsäureaddukt**:



Sein SMILES-Ausdruck lautet:

O=C(O)NC(CCCCNC(=O)OCc1ccccc1)C(=O)N[*]

Dies ist das Intermediat unmittelbar vor dem gasbildenden Schritt. Seine Bildung und Zersetzung lassen sich schreiben als



wobei *NCA(R)* das Monomer 2 bezeichnet.

Das erste Insertionsprodukt, das **PEG-Amid von N^ϵ -Cbz-lysin**, besitzt den SMILES-Ausdruck:

NC(CCCCNC(=O)OCc1ccccc1)C(=O)N[*]

Seine neu gebildete Aminogruppe kann ein weiteres Monomer angreifen, wodurch der Peptidblock weiterwächst. Pro eingebautem Monomer wird ein Gasmolekül freigesetzt.

Somit ist **G Kohlenstoffdioxid**, CO2, SMILES o=c=o. Zeichnen Sie es als lineares Molekül mit einem O-C-O-Winkel von 180° .

Die gesamte Polymerisation lautet



6.4 – Identifizierung der IR-Spektren

Spektrum in Leserichtung	Verbindung	Charakteristische Merkmale
Erstes Spektrum	2	Starke Carbonylbanden des cyclischen Anhydrids bei hohen Wellenzahlen, ungefähr im Bereich $1850-1780\text{ cm}^{-1}$, zusammen mit der Cbz-Carbamatcarbonylbande.
Zweites Spektrum	3	Peptid-/Carbamatcarbonyl- und Amidbanden zusammen mit einer starken PEG-Etherabsorption bei etwa 1100 cm^{-1} .
Drittes Spektrum	1	Starke Etherabsorption und Aminogruppenabsorption, jedoch keine starke Carbonylbande.

Durch die Ringöffnung wird die cyclische Anhydridfunktion von 2 verbraucht, und es entstehen Peptidamidbindungen in 3. Verbindung 1 enthält keine Carbonylgruppen.

6.5 — Zahlenmittlere molare Masse aus NMR-Daten

Verbindung **3** ist PEG–block–Poly(N^ϵ -Cbz-lysin). Ihr SMILES-Ausdruck wird erhalten, indem m Kopien von

C(=O)C(CCCCNC(=O)OCc1ccccc1)N

an die SMILES-Konstruktion für Verbindung 1 angehängt werden.

Die folgenden Signale nicht austauschbarer Protonen sind ausreichend:

Signal	Gruppe	Protonenzahl pro Kette
β , ungefähr 7.3 ppm	Cbz-Phenylgruppen	$5m$
δ , ungefähr 5.0 ppm	Benzyliche Cbz- $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen	$2m$
ϵ , ungefähr 3.5 ppm	An Sauerstoff angrenzende PEG-Methylengruppen	$4n + 2$

Die beiden Cbz-Signale stimmen nach Normierung exakt überein:

$$\frac{A_\beta}{5} = \frac{119}{5} = 23.8, \quad \frac{A_\delta}{2} = \frac{47.6}{2} = 23.8.$$

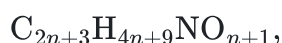
Mit $n \approx 111$ ergibt sich

$$m = \frac{A_\beta/5}{A_\epsilon/(4n+2)} = \frac{119/5}{622/446} = 17.07 \approx 17.$$

Wenn nur die PEG-Wiederholungseinheiten innerhalb der Klammern verwendet und die beiden terminalen Methylenprotonen vernachlässigt würden, ergäbe sich $m = 16.99$, also dasselbe angegebene Ergebnis.

Kreisen Sie wie verlangt die **Cbz-Phenylringe mit ihren fünf aromatischen Wasserstoffatomen** ein und kennzeichnen Sie diese mit β ; kennzeichnen Sie die **PEG-Methylengruppen, die zum Signal bei 3.5 ppm beitragen**, mit ϵ . Die benzylichen Cbz-Methylengruppen können zusätzlich eingekreist und mit δ gekennzeichnet werden.

Die Summenformel des Initiators 1 lautet



sodass für seine molare Masse gilt:

$$M(1) = nM(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) + M(\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}) \approx 44.05n + 75.11.$$

Für $n = 111$ gilt

$$M(1) \approx 4965 \text{ g mol}^{-1}.$$

Jedes eingebaute Monomer verliert ein Kohlenstoffdioxidmolekül. Der geschützte Lysinrest besitzt daher die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ und die molare Masse

$$M_{\text{residue}} = M(2) - M(\text{CO}_2) = 306.3 - 44.0 = 262.3 \text{ g mol}^{-1}.$$

Damit gilt

$$M_n(3) = M(1) + mM_{\text{residue}},$$

$$M_n(3) \approx 4965 + 17.07(262.3) \approx 9.44 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}.$$

Mit angemessener Genauigkeit ergibt sich

$$M_n(3) \approx 9.4 \text{ kg mol}^{-1}.$$

6.6 — Zuordnung der SEC-Kurven

Bei der Größenausschlusschromatographie dringen größere Polymerknäuel in weniger Poren ein und eluieren bei kleineren Volumina.

Mit fortschreitender Polymerisation wächst der zweite Block. Unter den angegebenen Vergleichsbedingungen gilt daher

$$M(\mathbf{3c}) > M(\mathbf{3b}) > M(\mathbf{3a}),$$

und für die Elutionsvolumina gilt die umgekehrte Reihenfolge.

Da X zuerst, Y danach und Z zuletzt eluiert, gilt

$$\mathbf{3a} = Z, \quad \mathbf{3b} = Y, \quad \mathbf{3c} = X.$$

6.7 — Abschätzung der Länge des zweiten Blocks mittels SEC

Das Maximum der Kurve X liegt ungefähr bei

$$V_e(X) \approx 6.18 \text{ mL}.$$

Ordnen Sie die Standards von der größten molaren Masse beim kleinsten Elutionsvolumen bis zur kleinsten molaren Masse beim größten Volumen zu. Aus Abb. 3 lassen sich näherungsweise folgende Werte ablesen:

V_e / mL	$M / \text{kg mol}^{-1}$
4.15	7000
4.90	700
5.50	130
6.05	30
6.80	3

Eine lineare Anpassung an diese fünf Punkte ergibt

$$\log_{10} \left(\frac{M}{\text{kg mol}^{-1}} \right) \approx 9.046 - 1.258 \frac{V_e}{\text{mL}}.$$

Bei $V_e = 6.18 \text{ mL}$ gilt

$$M_X \approx 10^{9.046 - 1.258(6.18)} \approx 18.7 \text{ kg mol}^{-1}.$$

Subtraktion des Beitrags des PEG-Initiators und Division durch die molare Masse des geschützten Lysinrests ergeben

$$m_X = \frac{M_X - M(1)}{M_{\text{residue}}},$$
$$m_X \approx \frac{18\,700 - 4965}{262.3} \approx 52.$$

Somit gilt

$$m_X \approx 5.2 \times 10^1.$$

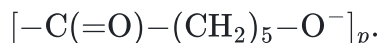
Dies ist eine auf dem Diagramm beruhende Abschätzung für den SEC-Peak. Ihre Genauigkeit ist geringer, als die angegebenen Ziffern der Zwischenrechnungen vermuten lassen.

6.8 — Strukturen von 5, 7 und 8

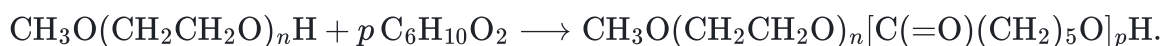
Verbindung 5 ist ϵ -Caprolacton, auch Oxepan-2-on genannt:



Zeichnen Sie einen siebengliedrigen cyclischen Ester mit einem Carbonylkohlenstoffatom, einem Ringsauerstoffatom und fünf Methylenkohlenstoffatomen. Seine ringöffnende Polymerisation ergibt den Polyesterblock

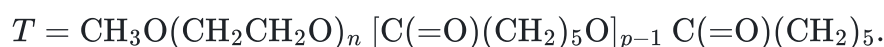


Das Lacton wird ohne Abspaltung eines kleinen Moleküls eingebaut:



Dies ist die Reaktion von 4 mit p Molekülen von 5 unter Bildung von 6.

Für eine kompakte Darstellung der Strukturformeln definieren wir



Dann ist Verbindung 6 gleich $T-\text{OH}$.

Verbindung 7 ist das entsprechende aminoterminierte PEG–Poly(ϵ -caprolacton):

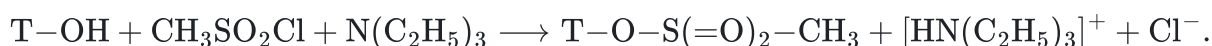


Ihre SMILES-Konstruktion lautet:

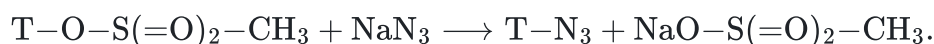
- CO;
- gefolgt von n Kopien von CCO;
- gefolgt von $p - 1$ Kopien von C(=O)CCCCO;
- gefolgt von C(=O)CCCCN.

Die drei Umwandlungen ersetzen die terminale Hydroxygruppe durch eine Aminogruppe.

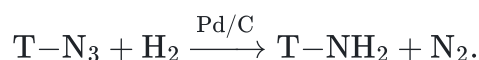
Zunächst aktiviert die Mesylierung den Alkohol:



Anschließend verdrängt Azid das Methansulfonat:



Schließlich wird das organische Azid durch katalytische Hydrierung reduziert:



Die relevanten Spezies und ihre SMILES-Ausdrücke sind:

Spezies	SMILES
Methansulfonylchlorid	CS(=O)(=O)Cl
Triethylamin	CCN(CC)CC
Triethylammoniumchlorid	CC[NH+](CC)CC.[Cl-]
Polymer-Methansulfonat, mit $[*] = T$	[*]OS(=O)(=O)C
Natriumazid	[Na+].[N-]=[N+]=[N-]
Polymer-Azid, mit $[*] = T$	[*]N=[N+]=[N-]

Spezies	SMILES
Natriummethansulfonat	<chem>[Na+].CS(=O)(=O)[O-]</chem>
Wasserstoff	<chem>[H][H]</chem>
Stickstoff	<chem>N#N</chem>

Verbindung 8 ist PEG–Poly(ε-caprolacton)–Poly(*N*^ε-Cbz-lysin):



Ihre SMILES-Konstruktion besteht aus der vollständigen Konstruktion für 7, gefolgt von *m* Kopien von C(=O)C(CCCCNC(=O)OCc1ccccc1)N

Somit wird der terminale Stickstoff von 7 zum Amidstickstoff, der die Blöcke B und C verbindet. Am anderen Ende des Peptidblocks bleibt eine Aminogruppe erhalten.

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung für das Kettenwachstum lautet



Um 8 zu zeichnen, nehmen Sie Struktur 9 aus der Aufgabenstellung und ersetzen Sie **jede NH₂-Gruppe einer Lysin-Seitenkette** durch



Die abschließende Säurebehandlung entfernt diese Cbz-Gruppen. Für die in Struktur 9 gezeigten neutralen Aminogruppen lautet die Bilanz der Schutzgruppenabspaltung



Bromwasserstoff besitzt den SMILES-Ausdruck Br; das saure Lösungsmittel Trifluoressigsäure hat den Ausdruck O=C(O)C(F)(F)F; das Nebenprodukt Benzylbromid hat den Ausdruck BrCc1ccccc1. Im sauren Reaktionsgemisch werden die freigesetzten Amine durch zusätzliche Säure protoniert.

Die neutrale Verknüpfung von 9, PEG–Poly(ε-caprolacton)–Polylysin, erhält man, indem *m* Kopien von C(=O)C(CCCCN)N

an die Konstruktion für 7 angehängt werden.

6.9 — Eigenschaften der Blöcke und Mizelle aus vier Ketten

Block	Chemische Identität	Repräsentativer SMILES-Ausdruck der Wiederholungseinheit	Eigenschaft bei pH 7
A	Polyethylenglykol	<chem>[*]CCO[*]</chem>	Hydrophil und elektrisch neutral
B	Poly(ε-caprolacton)	<chem>[*]C(=O)CCCCCO[*]</chem>	Hydrophob und elektrisch neutral
C	Polylysin	<chem>[*]C(=O)C(CCCC[NH3+])N[*]</chem>	Hydrophil und positiv geladen

PEG wird über seine Ethersauerstoffatome hydratisiert. Der Caprolactonblock enthält lange Methylensequenzen und lagert sich bevorzugt im hydrophoben Mizellkern ein. Die Aminogruppen der Lysin-Seitenketten sind bei pH 7 überwiegend protoniert, wodurch $-\text{NH}_3^+$ -Gruppen und ein hydratisierter, kationischer Block entstehen. Die freie terminale Aminogruppe kann ebenfalls protoniert werden.

Zeichnen Sie für die verlangte **Mizelle aus vier Ketten** die folgende Anordnung:

1. Zeichnen Sie einen Kreis, der den hydrophoben Kern darstellt.
2. Platzieren Sie genau vier gefaltete B-Segmente darin und beschriften Sie sie mit B_1 bis B_4 .
3. Platzieren Sie für jede Kette i sowohl ihre A-B- als auch ihre B-C-Verknüpfungsstelle nahe der Kernoberfläche.
4. Lassen Sie einen hydratisierten A_i -Arm und einen positiv geladenen C_i -Arm nach außen in das Wasser hineinragen.

Jede durchgehende Kette verläuft somit von einem außen liegenden A-Arm durch ein im Kern verborgenes B-Segment und durch einen außen liegenden C-Arm wieder nach außen. Die Zeichnung enthält **vier B-Segmente im Kern und acht hydrophile äußere Arme: vier A und vier C**. Markieren Sie positive Ladungen entlang der C-Arme.

SMILES beschreibt die kovalente Verknüpfung jeder Kette; es stellt weder diese gefaltete Konformation noch den nichtkovalenten Mizellverband dar.

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

Aufgabe 7: Ringbewegung in einem [2]Catenan

Im Jahr 2016 wurde der Nobelpreis für Chemie an J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart und B. L. Feringa „für den Entwurf und die Synthese molekularer Maschinen“ verliehen. Ein Beispiel dafür ist ein [2]Catenan, ein Molekül, das aus zwei ineinander verschlungenen Ringen besteht. In diesem System enthält ein Makrocyclus einen einzelnen Phenanthrolinliganden (zweizählig), und der zweite enthält zwei Liganden: einen Phenanthrolin- und einen Terpyridinliganden (dreizählig). Ein Kupferion wird von je einem Liganden aus jedem Makrocyclus koordiniert. Je nach Oxidationsstufe des Kupfers (+I oder +II) ergeben sich zwei Konfigurationen (Abb. 1).

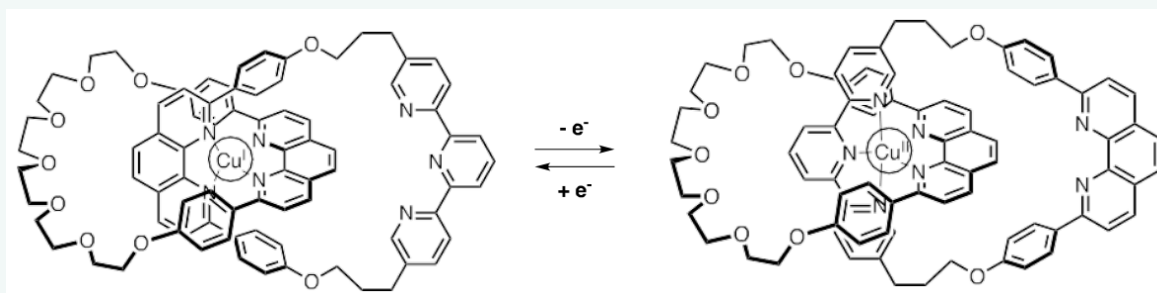
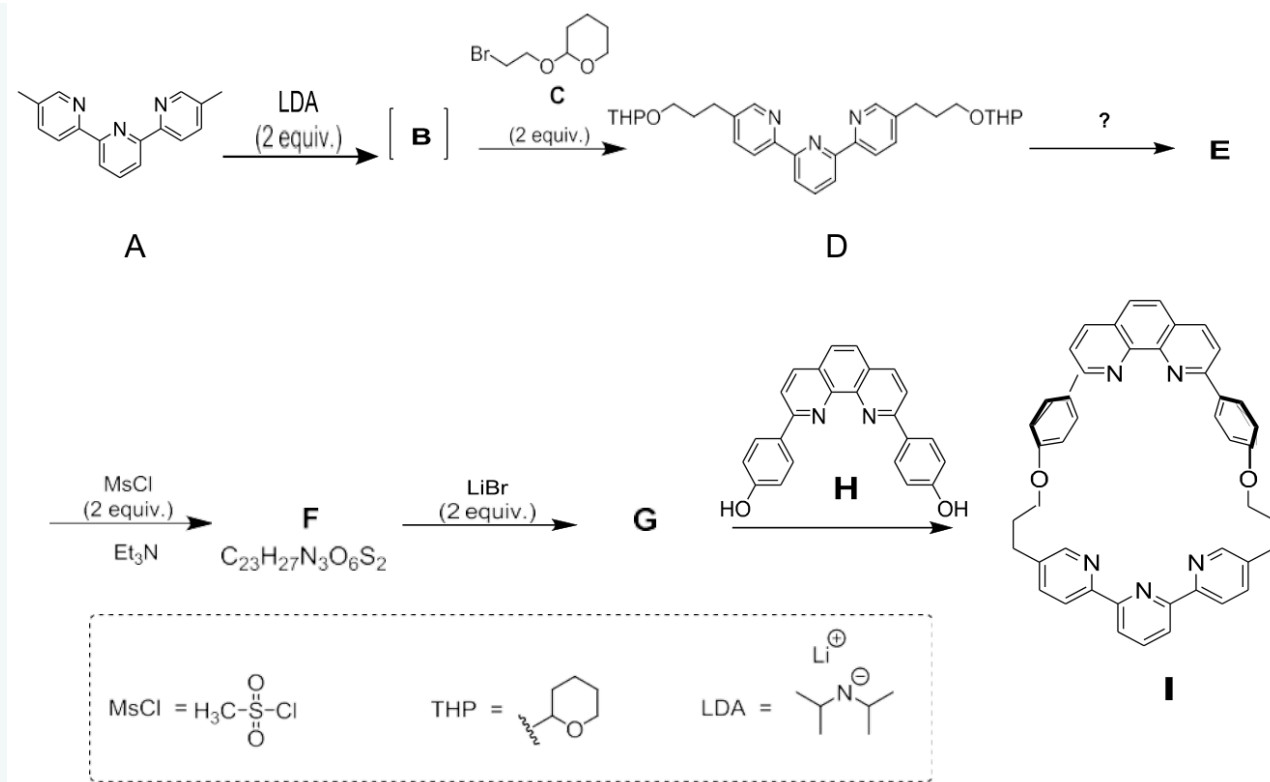


Abb. 1 – Multistabilität eines Rings in einem [2]Catenan.

Die Synthese des Makrocyclus erfolgt wie folgt:



7.1 Zeichnen Sie die Struktur von **B**.

7.2 Zeichnen Sie die Strukturen von **E**, **F** und **G**.

7.3 Wählen Sie aus den folgenden Reaktionsbedingungen diejenigen aus, unter denen **E** aus **D** hergestellt werden kann.

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ NaBH_4 , CH_3OH
- ☐ H_2 , Pd/C, THF

Kreuzen Sie das zutreffende Kästchen an.

7.4 In der Synthesestrategie wird MsCl verwendet, um Folgendes zu erhalten:

- ☐ eine Abgangsgruppe
- ☐ eine Schutzgruppe
- ☐ eine deaktivierte Gruppe
- ☐ eine dirigierende Gruppe

Kreuzen Sie das zutreffende Kästchen an.

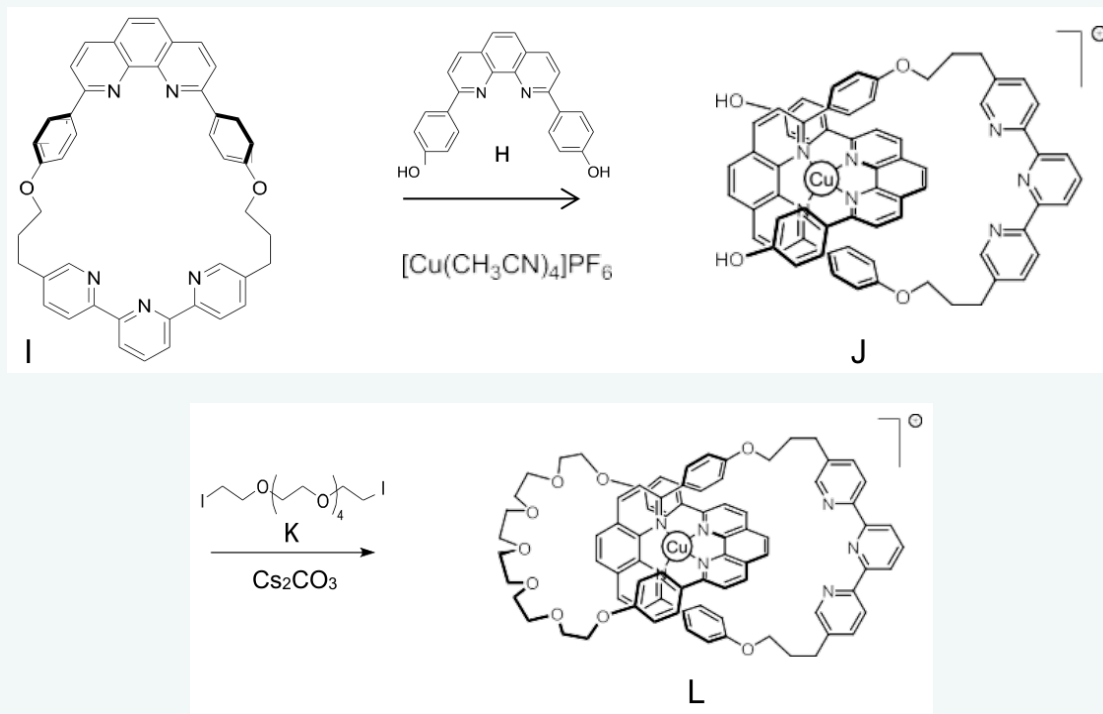
7.5 **G** wird durch die Reaktion von **F** mit LiBr in Aceton erhalten. Bei dieser Reaktion handelt es sich um:

- ☐ eine elektrophile aromatische Substitution,
- ☐ eine nucleophile aromatische Substitution,
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

Kreuzen Sie die zutreffenden Kästchen an.

7.6 Zeichnen Sie den Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der Reaktion **F** → **G** unter Darstellung der räumlichen Geometrie. Stellen Sie nur ein Reaktionszentrum dar. Die Hauptkohlenstoffkette kann als Rest R dargestellt werden.

Die Synthese des [2]Catenans **L** nutzt den Templateeffekt eines Kupferkomplexes:



7.7 Geben Sie die vollständige Elektronenkonfiguration von Cu(0) im Grundzustand an. Geben Sie die Oxidationsstufe von Cu im Komplex **J** an und schreiben Sie die Elektronenkonfiguration von Cu im freien Ion auf, das **J** entspricht.

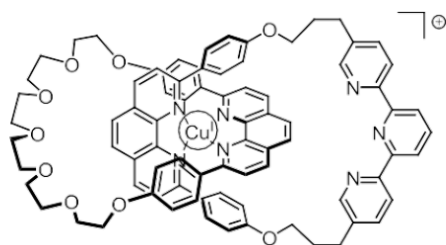
7.8 Wählen Sie die Geometrie des Kupferions in **L** aus. Zeichnen Sie unter Annahme einer idealen Geometrie der Liganden um das Kupferzentrum die Energieniveaus der d-Orbitale gemäß der Kristallfeldtheorie. Tragen Sie die Elektronen in das Orbitaldiagramm ein. Geben Sie den maximalen Wert des Spins (S) für diesen Komplex an. Die Geometrie des Cu in **L** ist:

- ☐ oktaedrisch,
- ☐ tetraedrisch,
- ☐ quadratisch-planar,
- ☐ trigonal-bipyramidal.

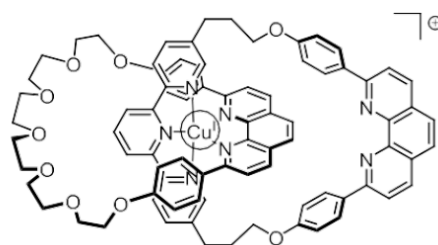
7.9 Wählen Sie aus den folgenden Verbindungen diejenigen aus, die das Kupferion aus **L** entfernen können, um das freie [2]Catenan zu erhalten (kreuzen Sie die zutreffenden Kästchen an):

- ☐ CH_3CN
- ☐ NH_4PF_6
- ☐ KCN
- ☐ tren

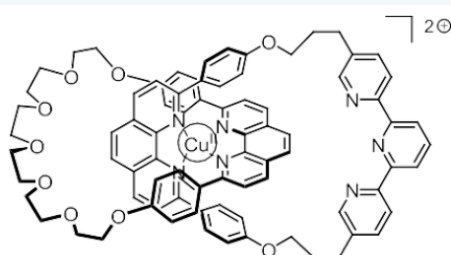
Im [2]Catenan **L** kann das Kupferion in zwei Oxidationsstufen (+I) oder (+II) vorliegen, die jeweils eine unterschiedliche Koordinationssphäre aufweisen (vierfach bzw. fünffach koordiniert).



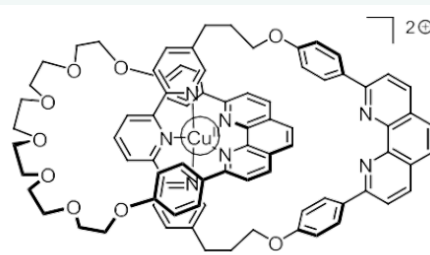
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$



$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$



$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$



$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_5$

Abb. 2 – Zustände des [2]Catenats L

Die Stabilität von Cu(I)-Komplexen lässt sich durch einen Vergleich ihrer elektronischen Strukturen mit der eines Edelgases abschätzen.

7.10 Tragen Sie in die Kästchen eine Zahl oder ein Kreuz ein:

- Der $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ -Komplex hat (Zahl) Elektronen in der Koordinationssphäre des Metalls.
- Der $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ -Komplex hat (Zahl) Elektronen in der Koordinationssphäre des Metalls.
- Der $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ -Komplex ist (ankreuzen):

- ☐ stabiler als der $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ -Komplex oder
- ☐ weniger stabil als der $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ -Komplex.

7.11 Tragen Sie in die durchgezogen umrandeten Kästchen die Bezeichnungen der beteiligten Komplexe aus Abb. 2 ein und vervollständigen Sie die Abfolge zur elektrochemischen Steuerung des Systems. Verwenden Sie für die gestrichelt umrandeten Kästchen die folgende Notation:



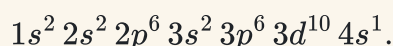
(Rotation) ; $+e^-$; $-e^-$.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

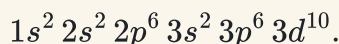
Antworten

Hier bezeichnet **Terpyridin** das 2, 2' : 6', 2''-Terpyridingerüst. SMILES werden bei der ersten Angabe jeder gefragten Struktur angegeben; spätere Buchstabenbezeichnungen beziehen sich auf diese Strukturen.

- **7.1 — B:** Das Dilithiumderivat von **A**, bei dem beide Methylsubstituenten in $-\text{CH}_2-$ -Carbanionen umgewandelt sind: **5,5''-Bis(lithiomethyl)-2,2':6',2''-terpyridin**.
SMILES: [Li+].[Li+].[CH2-]c1ccc(-c2cccc(-c3ccc([CH2-])cn3)n2)nc1
- **7.2 — E, F und G:**
- **E:** 5,5''-Bis(3-hydroxypropyl)-2,2':6',2''-terpyridin.
SMILES: OCCCCc1ccc(-c2cccc(-c3ccc(CCCO)cn3)n2)nc1
- **F:** 5,5''-Bis[3-(methansulfonyloxy)propyl]-2,2':6',2''-terpyridin.
SMILES: CS(=O)(=O)OCCCCc1ccc(-c2cccc(-c3ccc(CCCOS(=O)(=O)C)cn3)n2)nc1
- **G:** 5,5''-Bis(3-brompropyl)-2,2':6',2''-terpyridin.
SMILES: BrCCCCc1ccc(-c2cccc(-c3ccc(CCCBr)cn3)n2)nc1
- **7.3:** Nur H^+ , H_2O auswählen: Wässrige Säure entfernt die THP-Schutzgruppen.
- **7.4:** eine **Abgangsgruppe** auswählen.
- **7.5:** Nur $\text{S}_{\text{N}}2$ auswählen.
- **7.6:** Zeichnen Sie einen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Übergangszustand mit **kollinear angeordnetem $\text{Br}\cdots\text{C}\cdots\text{O}$** , einer teilweise gebildeten $\text{C}-\text{Br}$ - und einer teilweise gebrochenen $\text{C}-\text{O}$ -Bindung. Die Substituenten **R**, **H** und **H** des Kohlenstoffatoms liegen in einer Ebene senkrecht zu dieser Achse.
- **7.7:** Kupferatom, $[\text{Cu}]$:



Kupfer in **J** hat die Oxidationsstufe **+I**. Das freie Kupfer(I)-Ion, $[\text{Cu}^+]$, hat:



- **7.8: Tetraedrisch;** tiefer liegende e -Orbitale und höher liegende t_2 -Orbitale, besetzt als $e^4 t_2^6$. Jedes d-Orbital ist doppelt besetzt; $S_{\text{max}} = 0$.
- **7.9: KCN und tren** auswählen:
- Kaliumcyanid: [K+].[C-]#N
- Tris(2-aminoethyl)amin, tren: NCCN(CCN)CCN
- **7.10: 18 Elektronen, 20 Elektronen, und $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ ist stabiler.** Die entsprechenden effektiven Ordnungszahlen einschließlich der Rumpfelektronen des Metalls betragen 36 und 38.
- **7.11:** Der Zyklus lautet



Lösung

7.1 — Bildung und Struktur von B

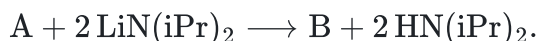
Verbindung **A** ist **5,5''-Dimethyl-2,2':6',2''-terpyridin**, SMILES

Cc1ccc(-c2cccc(-c3ccc(C)cn3)n2)nc1.

Lithiumdiisopropylamid, **LDA**, ist eine starke, sterisch gehinderte Base:

[Li+].CC(C)[N-]C(C)C.

Jedes Äquivalent entfernt ein Proton von einem der Methylsubstituenten. Mit zwei Äquivalenten werden beide Methylgruppen zu Pyridylmethyl-Carbanionen:



Die konjugierte Säure ist **Diisopropylamin**, CC(C)NC(C)C.

Behalten Sie zum Zeichnen von **B** alle drei Pyridinringe und ihre Verknüpfungen genau wie in **A** bei und ersetzen Sie jede $-\text{CH}_3$ -Gruppe durch $-\text{CH}_2^-$. Fügen Sie zwei Li^+ -Gegenionen hinzu. Die ionische SMILES-Schreibweise im Abschnitt Antworten legt weder die Lithiumkoordination noch die Aggregation fest.

Das Elektrophil **C** ist **2-(2-Bromethoxy)tetrahydro-2H-pyran**,
BrCCOC1CCCCO1.

Jedes Carbanion greift dessen primäres bromiertes Kohlenstoffatom an:



Folglich hat jeder Arm in **D** die Struktur



Das ursprüngliche Methylkohlenstoffatom liefert die erste Methylengruppe; **C** liefert die nächsten beiden.

7.2 — Strukturen von E, F und G

Das Terpyridingerüst und die beiden Seitenketten mit je drei Kohlenstoffatomen bleiben während dieser Umwandlungen unverändert. Nur die endständigen funktionellen Gruppen ändern sich:

Verbindung	Jeweiliger Substituent an den Positionen 5 und 5''	Summenformel
E	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$
F	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}(=\text{O})_2\text{CH}_3$	$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$
G	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{N}_3$

Somit gilt:

1. Die Entfernung der THP-Gruppen ergibt das Diol **E**.
2. Die Mesylierung beider Alkoholgruppen ergibt das Dimesylat **F**.
3. Der Austausch beider Mesylatgruppen gegen Bromid ergibt das Dibromid **G**.

Zur Konsistenzprüfung: Die Umwandlung jeder Alkoholgruppe in ein Mesylat fügt netto $\text{CH}_2\text{O}_2\text{S}$ hinzu. Daher gilt



was mit der für **F** angegebenen Formel übereinstimmt.

7.3 — Bedingungen für D → E

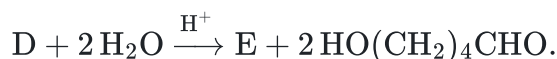
Verbindung **D** ist **5,5''-Bis[3-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)propyl]-2,2':6',2''-terpyridin**, SMILES
c1cc(-c2ccc(CCCOC3CCCCO3)cn2)nc(-c2ccc(CCCOC3CCCCO3)cn2)c1.

Ihre THP-Ether sind Acetale. Acetale werden säurekatalysiert hydrolysiert, wobei die geschützten Alkohole zurückgebildet werden. Auszuwählen ist:



Hier ist das Proton [H⁺] und Wasser O.

Eine ausgeglichene Gleichung, in der das aus THP hervorgehende Produkt in seiner offenkettigen Form geschrieben wird, lautet



Das Nebenprodukt ist **5-Hydroxypentanal**, O=CCCCO, das mit seinem cyclischen Halbacetal im Gleichgewicht stehen kann.

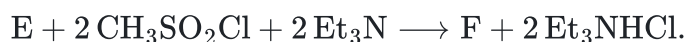
Die anderen aufgeführten Bedingungen bewirken nicht die erforderliche Abspaltung der Schutzgruppen:

- Wässrige Hydroxidlösung hydrolysiert ein Acetal normalerweise nicht.
- Natriumborhydrid in Methanol spaltet diese THP-Acetale nicht.
- Wasserstoff mit Pd/C ist nicht die geeignete Hydrogenolysemethode für THP-Ether.

In der Aufgabe ist für die THP-Acetalkohlenstoffatome keine absolute Konfiguration angegeben, daher bleibt diese Stereochemie in den entsprechenden SMILES unbestimmt.

7.4 — Rolle von MsCl

Methansulfonylchlorid, auch Mesylchlorid genannt, ist CS(=O)(=O)Cl. Es wandelt jede Alkoholgruppe in einen Methansulfonsäureester um:



Triethylamin, CCN(CC)CC, nimmt die Protonen auf und ergibt **Triethylammoniumchlorid**, CC[NH+](CC)CC.[Cl-].

Durch die Umwandlung wird eine schlechte Abgangsgruppe, Hydroxid, durch eine gute Abgangsgruppe, **Methansulfonat**, auch **Mesylat** genannt, CS(=O)(=O)[O-], ersetzt.

Die richtige Auswahl lautet daher **eine Abgangsgruppe**.

7.5 — Mechanismus von F → G

Lithiumbromid, [Li+].[Br-], liefert **Bromidionen**, [Br-]. Bromid greift das primäre Kohlenstoffatom an, das die Mesylatgruppe trägt, und verdrängt Mesylat:



Das als Nebenprodukt entstehende Salz ist **Lithiummethansulfonat**, [Li+].CS(=O)(=O)[O-].

Dies ist eine S_N2-Reaktion, weil:

- die Substitution an einem primären, gesättigten Kohlenstoffatom stattfindet;
- Bromid ein Nucleophil ist;
- Mesylat eine gute Abgangsgruppe ist;
- **Aceton**, CC(=O)C, ein polar-aprotisches Lösungsmittel ist, das diese Substitution begünstigt.

Das reagierende Kohlenstoffatom ist nicht aromatisch, und die Bildung eines primären Carbokations ist nicht erforderlich.

7.6 – Übergangszustand und seine dreidimensionale Geometrie

Schreiben Sie das Substrat für ein Reaktionszentrum als RCH_2OMs , ein **primäres Alkylmethansulfonat**, mit der allgemeinen SMILES-Schreibweise *COS(=O)(=O)C . Das Sternchen steht für den Rest des Moleküls.

Der einzige, konzertierte Substitutionsschritt lautet



Das entsprechende **primäre Alkylbromid** hat die allgemeine SMILES-Schreibweise *CBr .

Ein schematischer Übergangszustand ist



Die geforderte Zeichnung sollte Folgendes zeigen:

- Das angreifende Bromid und das abgehende Sauerstoffatom auf entgegengesetzten Seiten des Kohlenstoffatoms, mit
$$\angle \text{Br}-\text{C}-\text{O} = 180^\circ.$$
- Gestrichelte oder gepunktete axiale Bindungen für die entstehende $\text{C}-\text{Br}$ -Bindung und die brechende $\text{C}-\text{O}$ -Bindung.
- Die drei übrigen Substituenten, R , H und H , mit Winkeln von etwa 120° zueinander in einer Ebene senkrecht zur Angriffsachse.
- Eine Gesamtladung von -1 und ein Doppelkreuz als Symbol für den Übergangszustand.

Legen Sie für eine perspektivische Zeichnung die Angriffsachse horizontal, verwenden Sie einen gewöhnlichen Bindungsstrich zu R und einen ausgefüllten sowie einen gestrichelten Keil für die beiden Bindungen zu den Wasserstoffatomen.

Der Elektronenfluss verläuft von einem freien Elektronenpaar des Bromids zum Kohlenstoffatom, während das bindende Elektronenpaar der $\text{C}-\text{O}$ -Bindung auf das abgehende Sauerstoffatom übergeht. Gewöhnliche SMILES können die partiellen Bindungen dieses Übergangszustands nicht darstellen. Der Rückseitenangriff führt zu einer Inversion der lokalen tetraedrischen Anordnung, obwohl dieses Kohlenstoffatom nicht stereogen ist, da es zwei Wasserstoffatome trägt.

7.7 – Elektronenkonfigurationen des Kupfers und Oxidationsstufe in J

Kupfer hat die Ordnungszahl 29. Seine Elektronenkonfiguration im Grundzustand ist



Der Grundzustand ist somit $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ und nicht $[\text{Ar}] 3d^9 4s^2$.

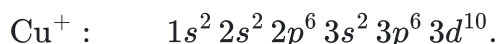
Die Stickstoffdonoren in **J** sind neutral, und der Komplex ist einfach positiv geladen. Daher gilt

$$\boxed{\text{Oxidationsstufe des Kupfers in J} = +\text{I}}.$$

Bei der Ionisierung wird das $4s$ -Elektron entfernt:



Das freie Kupfer(I)-Ion hat folglich die Konfiguration



7.8 — Geometrie, Kristallfeldaufspaltung und Spin

In **L** bindet Kupfer(I) an zwei zweizählige Phenanthrolineinheiten, wodurch sich vier Stickstoffdonoren ergeben. Seine annähernd **tetraedrische** Koordination wird für das geforderte Orbitaldiagramm als T_d idealisiert.

In einem tetraedrischen Feld liegt das e -Paar unterhalb des t_2 -Triplets:

Niveau	Orbitale	Energie relativ zum Schwerpunkt	Besetzung
Höheres t_2	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	$+\frac{2}{5}\Delta_t$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
Tieferes e	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	$-\frac{3}{5}\Delta_t$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$

Zeichnen Sie für das Diagramm zwei entartete horizontale Linien unterhalb von drei entarteten horizontalen Linien und tragen Sie auf jeder Linie zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin ein:

$$d^{10} = e^4 t_2^6.$$

Alle Elektronen sind gepaart, daher gilt

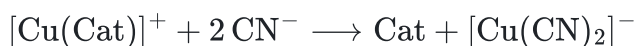
$$S_{\max} = 0.$$

7.9 — Entfernung des Kupfers

Wählen Sie **Kaliumcyanid** und **tren** aus.

Cyanid bildet sehr stabile Kupfer(I)-Komplexe und konkurriert wirksam mit den Stickstoffdonoren des Catenans. Tren — **Tris(2-aminoethyl)amin** — ist ein vierzähliger Ligand, der Kupfer durch Chelatbildung binden kann.

Cat bezeichne das neutrale, mechanisch verschlungene Catenan. Beispielhafte Gleichungen für den Ligandenaustausch lauten



und



Die genaue Koordinationszahl der Cyanidliganden kann von der Cyanidkonzentration abhängen; die erste Gleichung veranschaulicht die Bildung von **Dicyanidocuprat(I)**. Seine Komponenten-SMILES lautet $[\text{Cu}^+] \cdot [\text{C}^-] \# \text{N} \cdot [\text{C}^-] \# \text{N}$, mit zwei über Kohlenstoff gebundenen Cyanidliganden.

Der **Kupfer(I)-tren-Komplex** hat die Komponenten-SMILES $[\text{Cu}^+] \cdot \text{NCCN}(\text{CCN})\text{CCN}$, wobei tren die Koordination über Stickstoff bereitstellt.

Acetonitril, $\text{CC}\# \text{N}$, konkurriert unter den vorgesehenen Bedingungen nicht ausreichend stark mit dem chelatisierenden Catenan. **Ammoniumhexafluorophosphat**, $[\text{NH}_4^+] \cdot \text{F}[\text{P}^-](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$, liefert keinen geeigneten Liganden zur Bindung des Kupfers.

Durch die Entfernung des Kupfers werden die beiden geschlossenen Ringe nicht getrennt: Ihre mechanische Verschlingung bleibt bestehen.

7.10 — Elektronenzahlen und relative Stabilität

Kupfer(I) liefert zehn d-Elektronen. Jeder neutrale Stickstoffdonor steuert ein freies Elektronenpaar, also zwei Elektronen, bei.

Für den vierfach koordinierten Zustand gilt

$$N_e(\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4) = 10 + 4(2) = \boxed{18}.$$

Für den fünffach koordinierten Zustand gilt

$$N_e(\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5) = 10 + 5(2) = \boxed{20}.$$

Unter Einbeziehung der 18 Rumpfelektronen des Metalls ergeben sich die effektiven Ordnungszahlen

$$18 + 18 = 36$$

bzw.

$$18 + 20 = 38,$$

wobei die erste Krypton entspricht.

Im Rahmen der in der Aufgabe geforderten Argumentation anhand der Elektronenzahl erreicht der vierfach koordinierte Kupfer(I)-Zustand die günstige Zahl von 18 Elektronen. Daher gilt

$$\boxed{\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4 \text{ ist stabiler als } \text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5}.$$

7.11 — Elektrochemisch gesteuerter Zyklus

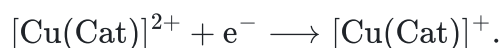
Die Elektronenübertragung ändert zunächst die Oxidationsstufe. Die anschließende relative Rotation der Ringe ändert, welche Bindungsstelle das Kupfer koordiniert.

Schritt	Ausgangszustand	Vorgang	Ergebnis
1	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$	Ein Elektron entfernen	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$
2	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$	Ringrotation	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_5$
3	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_5$	Ein Elektron hinzufügen	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$
4	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$	Ringrotation	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$

Die ausgeglichenen Elektronenübertragungsschritte, wobei Cat das unveränderte Catenangerüst bezeichnet, lauten



und



Die Donorkombinationen sind:

- **N4:** je ein Phenanthrolin aus jedem Makrocyclus, also $2 + 2 = 4$ Stickstoffdonoren.
- **N5:** das Phenanthrolin des kleineren Makrocyclus und das Terpyridin des größeren Makrocyclus, also $2 + 3 = 5$ Stickstoffdonoren.

Die Bezeichnungen N4 und N5 geben die Anzahl koordinierter Stickstoffatome an; das Molekülgerüst nimmt während der Rotation keinen Stickstoff auf und verliert auch keinen.

Zur geforderten Identifizierung der Komplexe geben die folgenden **Komponenten-SMILES** die vollständigen kovalenten Ringstrukturen und die Kupferladung an. Die Cu–N-Koordination wird durch die obigen Beschreibungen der Donoren festgelegt. Die mechanische Verschlingung und die relativen Ringkonformationen werden durch diese Zeichenfolgen nicht dargestellt.

Kupfer(I)-[2]Catenan, das die Koordinationszustände $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ und $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ umfasst:

[Cu+].01CCCc2ccc(-c3cccc(-c4ccc(CCCOc5ccc(-c6ccc7ccc8ccc(-c9ccc1cc9)nc8c7n6)cc5)cn4)n3)nc2.01CCOCCOCCOCCOCCOCCOc2ccc(-c3ccc4ccc5ccc(-c6ccc1cc6)nc5c4n3)cc2

Kupfer(II)-[2]Catenan, das die Koordinationszustände $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$ und $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_5$ umfasst:

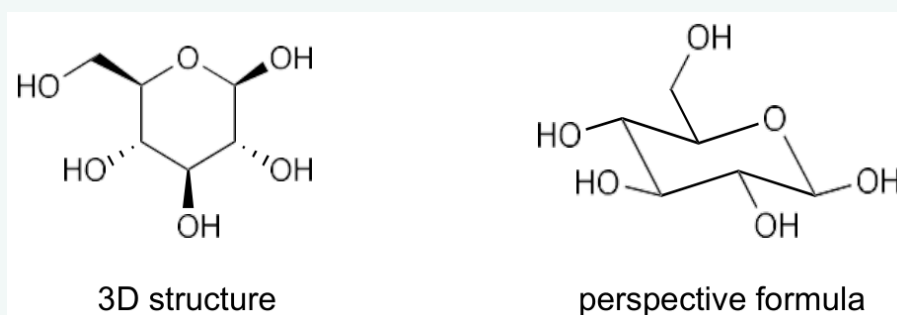
[Cu+2].01CCCc2ccc(-c3cccc(-c4ccc(CCCOc5ccc(-c6ccc7ccc8ccc(-c9ccc1cc9)nc8c7n6)cc5)cn4)n3)nc2.01CCOCCOCCOCCOCCOCCOc2ccc(-c3ccc4ccc5ccc(-c6ccc1cc6)nc5c4n3)cc2

In beiden Fällen sind die beiden organischen Komponenten als **mechanisch ineinander verschlungen** zu verstehen, nicht als getrennte, frei voneinander trennbare Moleküle.

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

Aufgabe 8: Identifizierung und Synthese von Inositolen

In dieser Aufgabe werden die Begriffe „3D-Struktur“ und „perspektivische Formel“ so verwendet, wie es in der folgenden Abbildung für β -Glucose gezeigt ist.



Inositole sind Cyclohexan-1,2,3,4,5,6-hexole. Einige dieser sechsgliedrigen Carbocyclen, insbesondere *myo*-Inositol, sind an einer Reihe biologischer Prozesse beteiligt.

Struktur von *myo*-Inositol

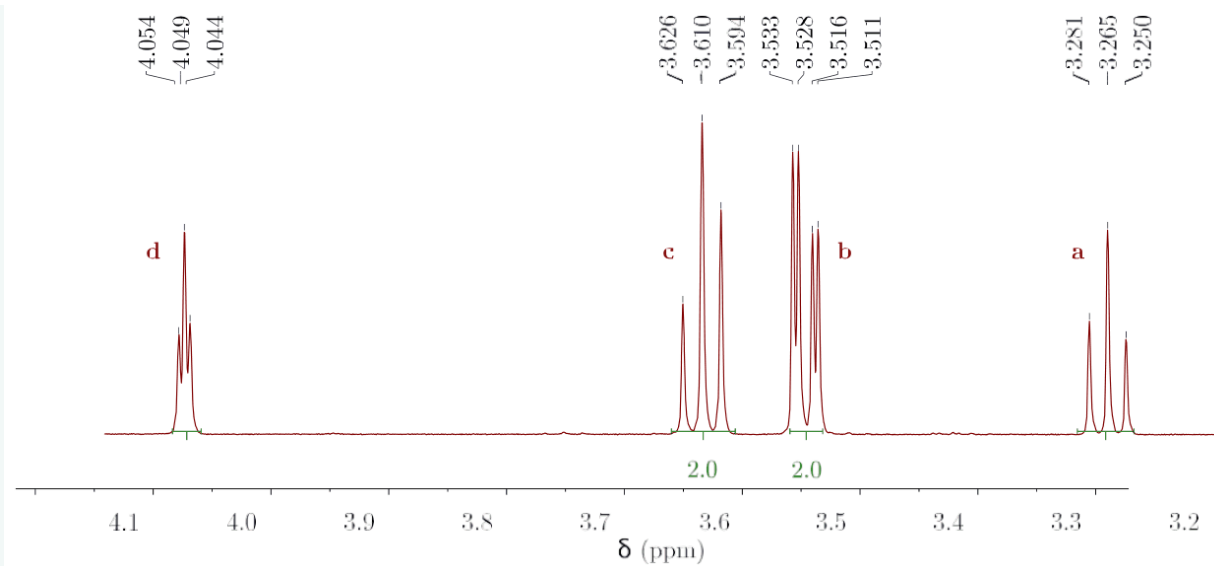
8.1 Zeichnen Sie die Strukturformel der Inositole ohne stereochemische Angaben.

Diese Molekülfamilie umfasst 9 verschiedene Stereoisomere einschließlich der Enantiomere.

8.2 Zeichnen Sie alle 3D-Strukturen der optisch aktiven Stereoisomere.

Hier wird die Struktur eines bestimmten Inositols, des sogenannten *myo*-Inositols, untersucht. Nur eines seiner Sesselkonformere überwiegt, und dessen Struktur lässt sich aus seinem ^1H -NMR-Spektrum ableiten. Das unten stehende Spektrum (nächste Seite) wurde bei 600 MHz in D_2O aufgenommen. Im Spektrum wurde kein weiteres Signal dieser Verbindung beobachtet. Die Integration ist im folgenden Spektrum unter jedem Signal angegeben.

8.3 Geben Sie die Summenformel der in dieser Probe vorherrschenden, von *myo*-Inositol abgeleiteten Verbindung an, die mit der Anzahl der im ^1H -NMR-Spektrum beobachteten Protonen vereinbar ist.

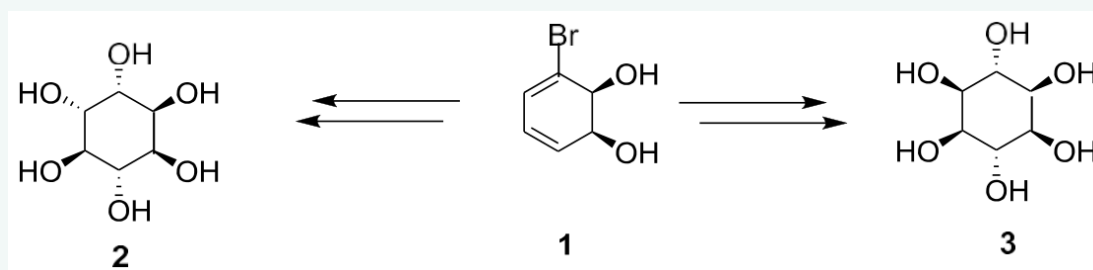


8.4 Geben Sie anhand der Anzahl und der Integrale der Protonensignale an, wie viele Symmetrieebenen dieses Molekül besitzt.

8.5 Vervollständigen Sie die folgende perspektivische Zeichnung der stabilsten Konformation von *myo*-Inositol. Kennzeichnen Sie anschließend jedes Wasserstoffatom mit dem entsprechenden Buchstaben (a, b, c oder d) gemäß dem obigen NMR-Spektrum. Proton a muss in der folgenden Darstellung am Kohlenstoffatom a sitzen. Zeichnen Sie die zugehörige 3D-Struktur.

Synthese von Inositolen

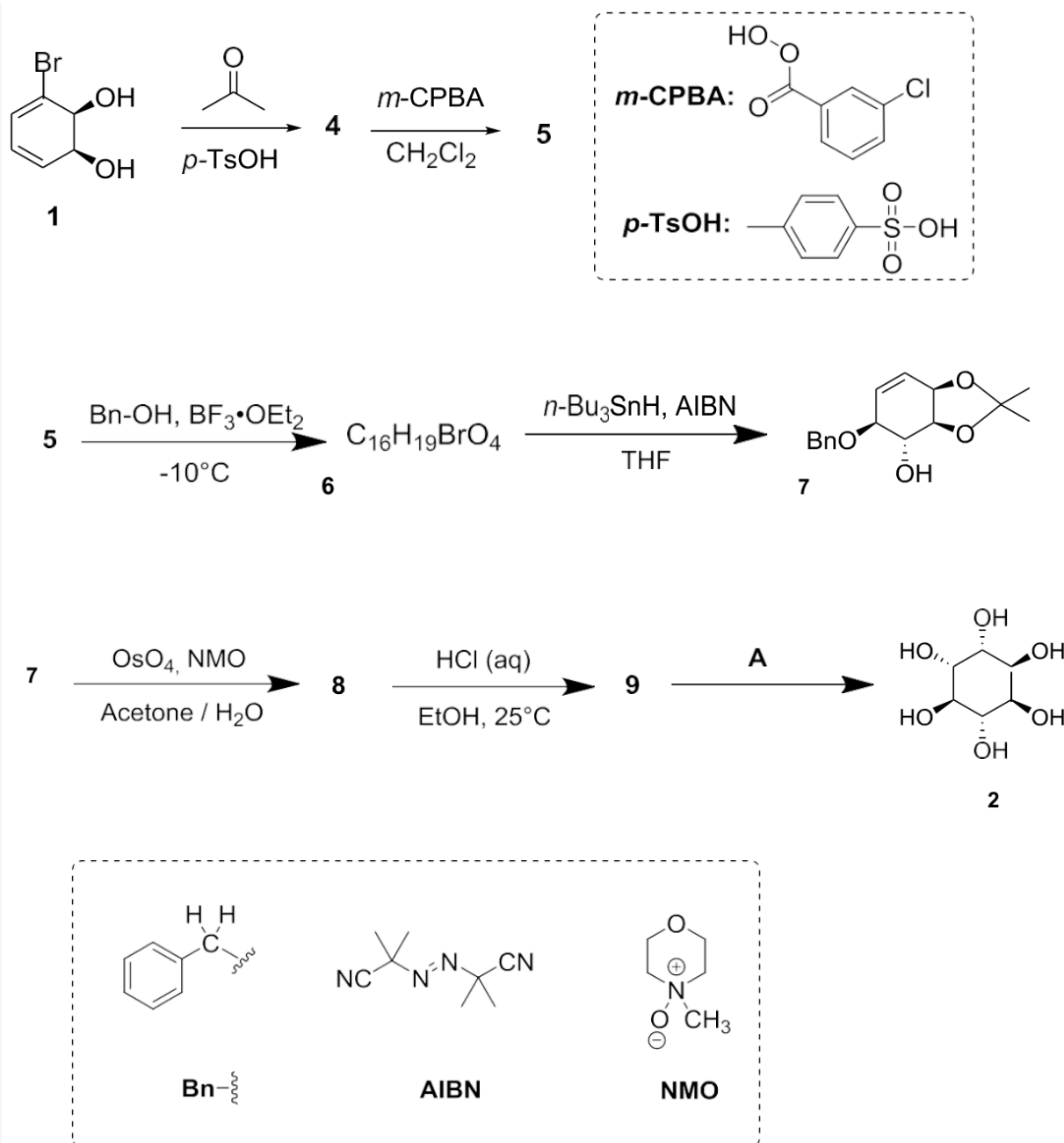
Für medizinische Anwendungen ist es nützlich, einige Inositolphosphate in großem Maßstab zu synthetisieren. Wir betrachten die Synthese von Inositol **2** aus Bromdiol **1**.



8.6 Wählen Sie die zutreffende(n) strukturelle(n) Beziehung(en) zwischen **2** und **3** aus. Kreuzen Sie die entsprechenden Kästchen an.

- ☐ Enantiomere
- ☐ Epimere
- ☐ Diastereomere
- ☐ Atropisomere

Inositol **2** lässt sich in 7 Schritten aus Verbindung **1** erhalten.



8.7 Zeichnen Sie die 3D-Struktur von **4**.

8.8 Die Reaktion, die zu **5** führt, findet an der Doppelbindung mit der höchsten Elektronendichte statt. Betrachten Sie die unten dargestellte Struktur von 1-Bromcyclohexa-1,3-dien, die eine Teilstruktur von **4** ist. Kreisen Sie die Doppelbindung mit der höchsten Elektronendichte ein. Stellen Sie alle vom Brom ausgehenden elektronischen Effekte dar.

8.9 Zeichnen Sie die 3D-Struktur des Hauptdiastereomers **5**.

8.10 Geben Sie die Gesamtzahl der Stereoisomere von **5** an, die bei dieser Synthese ausgehend von enantiomerenreiner Verbindung **1** erhalten werden können.

8.11 Beim Schritt **5** $\rightarrow$ **6** kann ein weiteres Produkt mit derselben Summenformel entstehen, das als **6'** bezeichnet wird. Zeichnen Sie die 3D-Strukturen von **6** und **6'**.

8.12 Zeichnen Sie die 3D-Strukturen der Hauptdiastereomere **8** und **9**.

8.13 Wählen Sie die geeigneten Reaktionsbedingungen **A** aus, um **2** zu erhalten. Kreuzen Sie die entsprechenden Kästchen an.

- ☐ H_2 , Pd/C
- ☐ K_2CO_3 , HF
- ☐ HCOOH , H_2O
- ☐ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

8.14 Wenn Verbindung **1** kein Brom enthält, würde neben **2** ein weiteres Stereoisomer erhalten werden. Nehmen Sie an, dass die Stereoselektivität der während der Synthese ablaufenden Reaktionen unverändert bleibt und in den nachfolgenden Schritten dieselbe Anzahl an Äquivalenten wie für **2** eingesetzt wird. Zeichnen Sie die 3D-Struktur dieses Stereoisomers und geben Sie seine Beziehung zu **2** an (kreuzen Sie die entsprechenden Kästchen an).

- ☐ Enantiomere
- ☐ Epimere
- ☐ Diastereomere
- ☐ Atropisomere

8.15 Wählen Sie die Schritte der Synthese von **2** aus **1** aus, in denen Schutzgruppen oder dirigierende Gruppen entfernt werden.

☐ 1 → 4	☐ 7 → 8
☐ 4 → 5	☐ 8 → 9
☐ 5 → 6	☐ 9 → 2
☐ 6 → 7	

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Für präzise Beschreibungen der Zeichnungen wird ein Sechseck **ausgehend von seiner oberen Ecke im Uhrzeigersinn** nummeriert: C1 oben, C2 rechts oben, C3 rechts unten, C4 unten, C5 links unten und C6 links oben. Diese Hilfsnummerierung wird im Folgenden durchgehend verwendet.

Ein + bezeichnet einen ausgefüllten Keil zum Betrachter hin; ein – bezeichnet einen schraffierten Keil vom Betrachter weg. Eine Folge aus sechs Vorzeichen gibt die Richtungen der Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindungen an C1–C6 an. An jedem gesättigten Ringkohlenstoffatom liegt das Wasserstoffatom auf der gegenüberliegenden Seite.

- **8.1 Inositol, Cyclohexan-1,2,3,4,5,6-hexol:** ein sechsgliedriger Kohlenstoffring, der an jedem Kohlenstoffatom eine Hydroxygruppe trägt.
SMILES ohne Stereochemie: OC1C(O)C(O)C(O)C(O)C1O.
- **8.2** Nur die **beiden chiro-Inositol-Enantiomere**, das D/L-Paar, sind optisch aktiv. Zwei spiegelbildliche Zeichnungen sind:

Chiro-Inositol-Enantiomer I, zugleich Verbindung **2**: (–, +, +, –, +, –).

O[C@@H]1[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O

Chiro-Inositol-Enantiomer II, sein Spiegelbild: (+, −, −, +, −, +).

O[C@H]1[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O

- **8.3 An den Hydroxygruppen deuteriertes myo-Inositol** mit der Summenformel

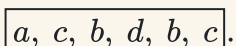


Seine sechs Hydroxygruppen liegen überwiegend als OD vor.

SMILES: [2H]O[C@@H]1[C@@H](O[2H])[C@H](O[2H])[C@H](O[2H])[C@H](O[2H])[C@H]1O[2H].

- **8.4 Eine Symmetrieebene.**

- **8.5 Myo-Inositol** besitzt in seiner vorherrschenden Sesselform **fünf äquatoriale Hydroxygruppen und eine axiale Hydroxygruppe**. Wasserstoff **d** steht äquatorial; die anderen fünf Ringwasserstoffatome stehen axial. Beginnend am vorgegebenen Kohlenstoffatom a lauten die Wasserstoffkennzeichnungen entlang des Rings



In einer entsprechenden Sechseckzeichnung sind die Hydroxygruppen in die Richtungen (−, +, −, −, −, +) orientiert.

SMILES: O[C@@H]1[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H]1O.

- **8.6 Epimere und Diastereomere** ankreuzen.
- **8.7 Bromdiolacetonid 4:** Die beiden ursprünglichen Sauerstoffatome an C2 und C3 werden über eine gemeinsame $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe verbunden. Beide Bindungen zwischen Ringkohlenstoff und Sauerstoff bleiben ausgefüllte Keile. Brom an C1 sowie die Doppelbindungen $\text{C1}=\text{C6}$ und $\text{C4}=\text{C5}$ bleiben erhalten.
SMILES: BrC1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@H]3[C@H](O3)C=CC=1.
- **8.8 $\text{C4}=\text{C5}$** einkreisen, also die Doppelbindung, die **kein** Brom trägt. Brom übt einen **negativen induktiven Effekt**, $-I$, und einen **positiven mesomeren Effekt**, $+M$ aus.
- **8.9 Epoxid 5:** $\text{C4}=\text{C5}$ wird epoxidiert, wobei **beide Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindungen des Epoxids auf der durch schraffierte Keile dargestellten Seite** liegen, gegenüber dem Acetonid.
SMILES: BrC1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@H]3[C@H](O3)C=1.
- **8.10 2** Stereoisomere: **zwei Diastereomere**.
- **8.11** Die beiden **regioisomeren Ringöffnungsprodukte mit Benzylalkohol** sind:

6: C4 trägt OH an einem schraffierten Keil; C5 trägt OBn an einem ausgefüllten Keil.

BrC1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@H](O)[C@@H](OCc2ccccc2)C=1

6': C4 trägt OBn an einem ausgefüllten Keil; C5 trägt OH an einem schraffierten Keil.

BrC1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@@H](OCc2ccccc2)[C@H](O)C=1

Bei beiden bleiben das ursprüngliche Acetonid und die bromierte Doppelbindung $\text{C1}=\text{C6}$ erhalten.

- **8.12 Geschütztes chiro-Inositol 8:** An **C1 und C6** von **7** werden Hydroxygruppen mit schraffierten Keilen hinzugefügt; Acetonid und Benzylether bleiben erhalten.
O[C@@H]1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@H](O)[C@@H](OCc2ccccc2)[C@@H]1O

Monobenzylgeschütztes chiro-Inositol 9: Das Acetonid von **8** wird hydrolysiert, wodurch die Hydroxygruppen an C2 und C3 mit ausgefüllten Keilen freigesetzt werden. Der Benzylether an C5 bleibt erhalten.

O[C@@H]1[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](OCc2ccccc2)[C@@H]1O

- **8.13** Nur H₂, Pd/C ankreuzen.
- **8.14** Das zusätzliche Produkt ist **das Enantiomer von 2**, also **ent-2**. In der ursprünglichen Ringorientierung lauten die Richtungen seiner Hydroxygruppen (–, +, +, –, –, +).
SMILES: O[C@@H]1[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H]1O.
Nur **Enantiomere** ankreuzen.
- **8.15** Ankreuzen:

6 → 7, 8 → 9, 9 → 2.

Lösung

8.1 — Verknüpfung der Atome im Inositol

Cyclohexan-1,2,3,4,5,6-hexol besteht aus sechs zu einem Ring verbundenen CH(OH)-Einheiten. Zeichnen Sie daher ein Sechseck, an dessen jeder Ecke eine Hydroxygruppe über eine gewöhnliche Einfachbindung gebunden ist, ohne ausgefüllte oder schraffierte Keile.

Die Summenformel lautet C₆H₁₂O₆. Die Konstitution wird durch die in 8.1 angegebene SMILES ohne stereochemische Angaben dargestellt.

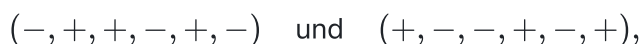
8.2 — Optisch aktive Stereoisomere

Die neun Konfigurationsisomere umfassen sieben achirale Formen und ein Enantiomerenpaar: **D- und L-chiro-Inositol**.

Dies lässt sich direkt überprüfen, indem jeder Hydroxygruppe eine der beiden Ringseiten zugeordnet wird. Eine zyklische Drehung des Sechsecks erhält die Reihenfolge der Seitenvorzeichen. Beim Wenden des Sechsecks wird ihre Reihenfolge umgekehrt und jedes Vorzeichen geändert. Bei einer Spiegelung wird jedes Vorzeichen geändert, ohne ihre Reihenfolge umzukehren.

Die Klassifizierung der Seitenmuster unter eigentlichen Drehungen ergibt neun unterschiedliche Konfigurationen. Sieben sind mit ihrem eigenen Spiegelbild identisch; die beiden chiro-Konfigurationen sind es nicht.

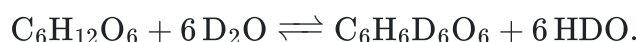
Das in den Antworten angegebene Paar,



liefert somit die beiden geforderten Zeichnungen. Jeder ausgefüllte Keil wird im Spiegelbild zu einem schraffierten Keil. Ihre Konfigurationen sind in den beiden stereochemischen SMILES codiert; eine bestimmte Sesselkonformation wird durch SMILES nicht codiert.

8.3 — Austausch der Hydroxywasserstoffatome

Jedes Inositolmolekül enthält sechs an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome und sechs Hydroxywasserstoffatome. In schwerem Wasser werden die Hydroxywasserstoffatome gegen Deuterium ausgetauscht:



Schweres Wasser ist Deuteriumoxid, $[2\text{H}]_2\text{O}$; monodeuteriertes Wasser ist $[2\text{H}]\text{O}$.

Die sechs an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome bleiben mittels ^1H -NMR beobachtbar. Die sechs Deuteriumatome der OD-Gruppen tragen nicht zu diesem Spektrum bei. Folglich ist das vorherrschende Isotopolog



8.4 — Molekülsymmetrie

Die vier Resonanzen entsprechen Protonenanzahlen im Verhältnis

$$1 : 2 : 2 : 1.$$

Somit sind zwei Ringwasserstoffatome jeweils einzigartig, während die übrigen vier zwei äquivalente Paare bilden.

Eine Spiegelebene durch die Kohlenstoffatome, die **a** und **d** tragen, lässt diese beiden Wasserstoffatome jeweils unverändert und vertauscht die beiden **b**-Wasserstoffatome sowie die beiden **c**-Wasserstoffatome miteinander. Die vorherrschende Sesselform besitzt daher **eine Spiegelebene**.

In der Hilfsnummerierung verläuft diese Ebene durch C1 und C4 und vertauscht C2 mit C6 sowie C3 mit C5.

8.5 — NMR-Zuordnung und vorherrschende Sesselform

Bei einer Spektrometerfrequenz von 600 MHz gilt

$$J \text{ (Hz)} = 600 \text{ (Hz ppm}^{-1}) \times \Delta\delta \text{ (ppm)}.$$

Beispielsweise ergibt der Abstand zwischen benachbarten Linien des Signals **d**

$$J_d = 600(4.054 - 4.049) = 3.0 \text{ Hz}.$$

Für Signal **c** gilt

$$J_c \approx 600(3.626 - 3.610) = 9.6 \text{ Hz}.$$

Für das Dublett von Dubletts **b** sind die beiden scheinbaren Kopplungskonstanten

$$J_{\text{small}} = 600(3.533 - 3.528) = 3.0 \text{ Hz},$$

$$J_{\text{large}} = 600(3.533 - 3.516) = 10.2 \text{ Hz}.$$

Das Spektrum lässt sich daher wie folgt zusammenfassen. Die Werte sind scheinbare Aufspaltungen, die aus den gerundeten Peakbeschriftungen abgelesen wurden.

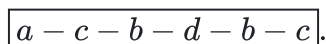
Signal	Ungefähres δ / ppm	Anzahl der Wasserstoffatome	Erscheinungsbild	Kopplungsinformation
a	3.265	1	Triplett	Zwei große Kopplungen, ungefähr 9–10 Hz
b	3.522	2	Dublett von Dubletts	Eine große Kopplung, ungefähr 10.2 Hz, und eine kleine Kopplung, 3.0 Hz
c	3.610	2	Scheinbares Triplett	Zwei ähnlich große Kopplungen, ungefähr 9.6 Hz
d	4.049	1	Triplett	Zwei kleine Kopplungen, 3.0 Hz

In einer Cyclohexan-Sesselform sind benachbarte axiale Wasserstoffatome annähernd antiperiplanar angeordnet und weisen eine große vicinale Kopplung auf. Ein axial-äquatoriales Paar ergibt eine wesentlich kleinere Kopplung.

Daher gilt:

- **a** steht axial und besitzt zwei axiale **c**-Nachbarn.
- Jedes **c** steht axial zwischen axialem **a** und axialem **b**.
- Jedes **b** steht axial zwischen axialem **c** und äquatorialem **d**.
- **d** steht äquatorial und besitzt zwei äquivalente axiale **b**-Nachbarn.

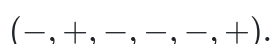
Die Reihenfolge entlang des Rings lautet folglich



Um die unvollständige Sesselform zu ergänzen, wird das vorgegebene Kohlenstoffatom a als C1 bezeichnet und diese Reihenfolge entlang des Rings fortgesetzt. Eine präzise Beschreibung der Sesselform lautet:

Kohlenstoffatom	Wasserstoffkennzeichnung	Orientierung des Wasserstoffatoms	Orientierung der Hydroxygruppe
C1	a	Axial, nach oben	Äquatorial, nach unten
C2	c	Axial, nach unten	Äquatorial, nach oben
C3	b	Axial, nach oben	Äquatorial, nach unten
C4	d	Äquatorial, nach oben	Axial, nach unten
C5	b	Axial, nach oben	Äquatorial, nach unten
C6	c	Axial, nach unten	Äquatorial, nach oben

Die entsprechende Sechseckzeichnung mit ausgefüllten und schraffierten Keilen hat die Hydroxygruppenrichtungen



Diese Sesselform besitzt nur **eine axiale Hydroxygruppe**. Eine Ringinversion würde fünf axiale Hydroxygruppen erzeugen und dadurch ungünstige axiale Wechselwirkungen verstärken, sodass die dargestellte Sesselform überwiegt.

8.6 — Beziehung zwischen 2 und 3

Verbindung **2** ist das in 8.2 angegebene chiro-Inositol-Enantiomer.

Verbindung **3**, ihr C6-Epimer, ist ein Stereoisomer von Cyclohexan-1,2,3,4,5,6-hexol mit der SMILES O[C@H]1[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H]1O.

Die Konfigurationen ihrer Hydroxygruppen sind



Nur an C6 ändert sich die Konfiguration. Sie sind daher **Epimere** und somit auch **Diastereomere**. Sie sind weder Spiegelbilder noch Atropisomere.

8.7 — Bildung von Acetonid 4

Das Ausgangsmaterial **1** ist das dargestellte Enantiomer von **cis-3-Bromcyclohexa-3,5-dien-1,2-diol**:
BrC1[C@H](O)[C@H](O)C=CC=1.

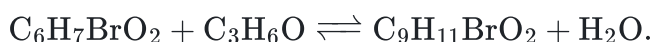
Aceton, auch Propan-2-on, CC(=O)C, reagiert mit dem cis-Diol unter Katalyse durch **p-Toluolsulfonsäure**, Cc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1.

Die beiden Sauerstoffatome des Diols werden über das Kohlenstoffatom verbunden, das ursprünglich zur Carbonylgruppe des Acetons gehörte. Die entstehende Brücke ist



Dabei entsteht ein fünfgliedriges cyclisches Acetal, das üblicherweise als **Acetonid** bezeichnet wird. Die ursprünglichen Bindungen zwischen Ringkohlenstoff und Sauerstoff bleiben erhalten, sodass beide weiterhin als ausgefüllte Keile dargestellt werden.

Die ausgeglichene Nettoreaktion lautet



Wasser hat die SMILES o. Verbindung **4** hat die Summenformel C9H11BrO2; ihre vollständige stereochemische SMILES ist in den Antworten angegeben.

8.8 — Elektronische Effekte des Broms

Die Modellteilstruktur ist **1-Bromcyclohexa-1,3-dien**, BrC1=CC=CCC1. In der Hilfsnummerierung verläuft ihre konjugierte Kette als

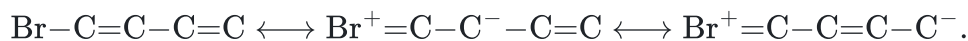


Brom besitzt zwei relevante elektronische Effekte:

1. **Negativer induktiver Effekt**, $-I$. Es zieht Elektronendichte über die Kohlenstoff–Brom-Sigmabindung ab. Zeichnen Sie den Bindungspolarisierungspfeil in Richtung Brom. Dieser Elektronenentzug ist in der Nähe der bromierten Doppelbindung am stärksten.
2. **Positiver mesomerer Effekt**, $+M$. Ein freies Elektronenpaar des Broms kann in das konjugierte System abgegeben werden.

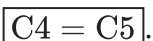
Zeichnen Sie für die Elektronenverschiebungspfeile der Mesomerie einen gekrümmten Pfeil von einem freien Elektronenpaar des Broms in die Br–C1-Bindung und verschieben Sie die π -Elektronen von $\text{C1}=\text{C6}$ auf C6. Die entstehende negative Ladung kann anschließend delokalisiert werden: Verschieben Sie das freie Elektronenpaar an C6 in die $\text{C6}-\text{C5}$ -Bindung und die π -Elektronen von $\text{C5}=\text{C4}$ auf C4.

Unter Weglassen des übrigen Rings lauten diese Grenzstrukturen



Die entsprechenden ladungsgetretenen Grenzstrukturen des Modellmoleküls können als [Br+]=C1[CH-]C=CCC1 und [Br+]=C1C=C[CH-]CC1 codiert werden. Dabei handelt es sich um mesomere Grenzstrukturen, nicht um separate Reaktionsprodukte.

Der Doppelbindung, die unmittelbar Brom trägt, wird durch dessen induktiven Effekt stärker Elektronendichte entzogen. Die elektronenreichere und daher einzukreisende Doppelbindung ist



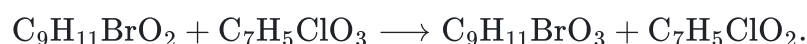
8.9 — Bildung und Konfiguration von Epoxid 5

Das Reagenz ist **m-Chlorperbenzoesäure**, auch m-CPBA, O=C(=O)c1cccc(Cl)c1.

Bei der Epoxidierung mit einer Persäure wird in einer konzertierten Reaktion ein Sauerstoffatom auf beide Kohlenstoffatome eines Alkens übertragen. Die beiden neuen Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindungen entstehen daher auf derselben Seite.

Das Acetonid liegt auf der durch ausgefüllte Keile dargestellten Seite. Der Angriff an C4=C5 von der weniger gehinderten gegenüberliegenden Seite liefert das Hauptepoxid **5**, bei dem beide Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindungen des Epoxids schraffiert sind. Die ursprünglichen Konfigurationen an C2 und C3 bleiben unverändert.

Die ausgeglichene Reaktion lautet



Das Nebenprodukt ist **m-Chlorbenzoesäure**, O=C(O)c1cccc(Cl)c1. Das Lösungsmittel

Dichlormethan hat die SMILES ClCCl.

8.10 — Anzahl der möglichen Stereoisomere von 5

Die Epoxidierung kann von beiden Seiten der ausgewählten Doppelbindung erfolgen.

Die ursprünglichen Stereozentren von enantiomerenreinem **1** bleiben unverändert, sodass sich die beiden Produkte nur in der Seite unterscheiden, auf der sich das Epoxid befindet. Sie sind **Diastereomere**.

Die beiden neuen Zentren des Epoxids werden gemeinsam mit einer festgelegten relativen Konfiguration gebildet; ihre Konfigurationen können nicht unabhängig voneinander gewählt werden. Somit gilt

$$N = 2.$$

Das in geringerer Menge entstehende Epoxid, bei dem beide Epoxidbindungen auf der durch ausgefüllte Keile dargestellten Seite liegen, hat die SMILES

BrC1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@@H]3[C@@H](O3)C=1.

8.11 — Epoxidöffnung zu 6 und 6'

Benzylalkohol, OCc1ccccc1, öffnet das durch eine Lewis-Säure aktivierte Epoxid.

Bortrifluorid-Diethyletherat kann anhand seiner Bestandteile als FB(F)F.CCOCC dargestellt werden; im tatsächlichen Addukt koordiniert der Ethersauerstoff an Bor. Die SMILES mit getrennten Komponenten codiert diese koordinative Bindung nicht.

Der Rückseitenangriff spaltet die Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindung des Epoxids am angegriffenen Kohlenstoffatom. Die eintretende Benzyloxygruppe und die verbleibende Hydroxygruppe stehen folglich **anti** zueinander.

Für **6**:

- Benzylalkohol greift C5 an.
- An C5 wird die schraffierte Epoxidbindung durch eine Benzyloxybindung mit ausgefülltem Keil ersetzt.
- Der Sauerstoff an C4 verbleibt auf der durch schraffierte Keile dargestellten Seite und wird zu einer Hydroxygruppe.

Für **6'**:

- Benzylalkohol greift C4 an.
- C4 erhält eine Benzyloxygruppe mit ausgefülltem Keil.
- C5 behält den mit einem schraffierten Keil gebundenen Sauerstoff, der zu einer Hydroxygruppe wird.

Beide Produkte entsprechen der angegebenen Summenformel:



Die dargestellte Struktur von **7** weist **6** als das Produkt mit der Benzyloxygruppe an C5 und der Hydroxygruppe an C4 aus.

Die anschließende radikalische Reaktion ersetzt Brom durch Wasserstoff, ohne diese Stereozentren zu verändern. **Geschütztes Cyclohexentetrol 7** hat die SMILES

C1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@H](O)[C@@H](OCc2ccccc2)C=1.

Die ausgeglichene Debromierung lautet



Die Butylgruppen sind hier unverzweigte Butylgruppen. **Tri-n-butylzinnhydrid** ist [SnH](CCCC)(CCCC)CCCC; **Tri-n-butylzinnbromid** ist Br[Sn](CCCC)(CCCC)CCCC.

Der Radikalstarter **AIBN**, 2,2'-Azobis(2-methylpropanitril), ist CC(C)(C#N)N=NC(C)(C)C#N. Das Lösungsmittel **Tetrahydrofuran** ist C1CCOC1.

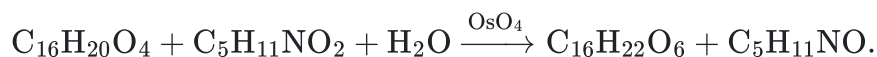
8.12 — Dihydroxylierung und Abspaltung des Acetonids

Bildung von 8. Osmiumtetroxid, O=[Os](=O)(=O)=O, addiert an die verbleibende Doppelbindung C1=C6 durch **syn-Dihydroxylierung**.

Die weniger gehinderte Seite liegt den durch ausgefüllte Keile dargestellten Acetonid- und Benzyloxysubstituenten gegenüber. Beide neuen Hydroxygruppen befinden sich daher an C1 und C6 auf der durch schraffierte Keile dargestellten Seite. Die bereits vorhandenen Konfigurationen bleiben unverändert.

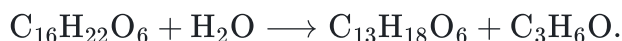
Das Reoxidationsmittel ist **N-Methylmorpholin-N-oxid**, auch NMO, C[N+](1([O-])CCOCC1). Sein Reduktionsprodukt ist **N-Methylmorpholin**, CN1CCOCC1.

Eine ausgeglichene Nettogleichung für die katalytische Oxidation lautet



Somit ist **8** das in den Antworten angegebene benzyl- und acetonidgeschützte chiro-Inositol.

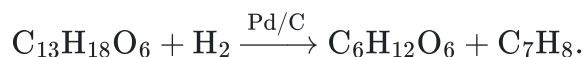
Bildung von 9. Wässrige Säure hydrolysiert das Acetonid, wobei die Hydroxygruppen an C2 und C3 zurückgebildet werden und Aceton freigesetzt wird. Die ursprünglichen Bindungen zwischen Ringkohlenstoff und Sauerstoff bleiben erhalten, sodass diese Hydroxygruppen weiterhin mit ausgefüllten Keilen dargestellt werden.



Der Benzylether bleibt bei dieser Behandlung erhalten. Daher ist **9** der C5-Monobenzylether von **2**, bei dem alle sechs Ringkonfigurationen bereits den im Endprodukt erforderlichen entsprechen.

8.13 — Bedingungen zur Abspaltung des Benzylethers

Wasserstoff, [H][H], spaltet mit Palladium auf Kohle den Benzylether durch Hydrogenolyse:



Das organische Nebenprodukt ist **Toluol**, Cc1ccccc1.

Die Spaltung erfolgt an der Benzyl–Sauerstoff-Bindung; die Bindung zwischen dem Inositol-Kohlenstoffatom und Sauerstoff bleibt intakt. Folglich bleibt die Konfiguration an C5 erhalten.

Die richtige Auswahl ist daher



Die anderen aufgeführten Bedingungen bewirken nicht die erforderliche Hydrogenolyse des Benzylethers.

8.14 — Ohne Brom erhaltenes Produkt

Ohne Brom wird das cis-Diol als Ausgangsstoff zu einem achiralen Dien mit symmetrieäquivalenten Doppelbindungen, dargestellt durch

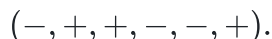


Die beiden Doppelbindungen sind enantiotop. Dieselbe Bevorzugung einer Seite bei der Epoxidierung kann daher zu zwei spiegelbildlich zueinander verlaufenden Reaktionsfolgen führen.

Eine Reaktionsfolge epoxidiert C4=C5 und liefert **2**. Bei der anderen:

1. C1=C6 wird auf der durch schraffierte Keile dargestellten Seite epoxidiert.
2. Die entsprechende Epoxidöffnung liefert eine Hydroxygruppe mit schraffiertem Keil an C1 und eine Benzyloxygruppe mit ausgefülltem Keil an C6.
3. Die syn-Dihydroxylierung liefert Hydroxygruppen mit schraffierten Keilen an C4 und C5.
4. Die Schutzgruppenabspaltung setzt alle sechs Hydroxygruppen frei.

Die abschließende Folge der Seitenvorzeichen in der ursprünglichen Orientierung lautet



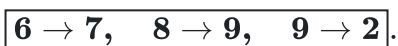
Dies ist nach einer Drehung der Zeichnung das Spiegelbild von **2**. Die zugehörige stereochemische SMILES ist in 8.14 angegeben.

Obwohl bei unveränderter ursprünglicher Atomkennzeichnung zwei Positionen unterschiedlich erscheinen, ist die korrekte Beziehung zwischen den Gesamtmolekülen **Enantiomerie**, nicht Epimerie. Nur **Enantiomere** ankreuzen.

8.15 — Entfernung von Schutzgruppen oder dirigierenden Gruppen

Schritt	Entfernte Gruppe	Funktion in der Synthese
6 → 7	Brom	Differenziert vorübergehend die beiden Doppelbindungen elektronisch
8 → 9	Acetonid	Schützt das ursprüngliche cis-Diol
9 → 2	Benzylgruppe	Schützt die durch Epoxidöffnung eingeführte Hydroxygruppe

Die gesuchten Abspaltungsschritte sind somit

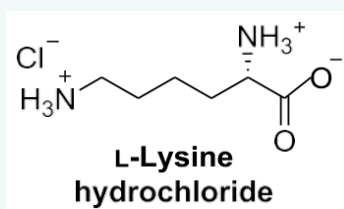


Die Ergebnisse wurden mit den von den Veranstaltern veröffentlichten offiziellen Ergebnissen abgeglichen.

Aufgabe 9: Synthese von Levobupivacain

Teil I.

Das Lokalanästhetikum Bupivacain (unter dem Handelsnamen Marcaine erhältlich) steht auf der Liste der unentbehrlichen Arzneimittel der Weltgesundheitsorganisation. Obwohl der Wirkstoff derzeit als racemisches Gemisch verwendet wird, wurde gezeigt, dass ein Enantiomer von Bupivacain, Levobupivacain, weniger kardiotoxisch und damit sicherer als das Racemat ist. Levobupivacain kann aus der natürlichen Aminosäure L-Lysin synthetisiert werden.

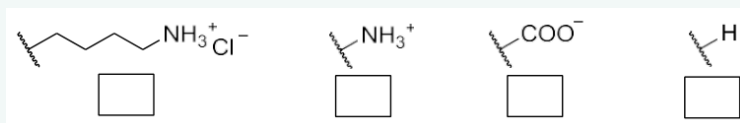


L-Lysinhydrochlorid

9.1 Bestimmen Sie die absolute Konfiguration des stereogenen Zentrums in L-Lysinhydrochlorid und begründen Sie Ihre Antwort, indem Sie die Substituenten nach ihrer Priorität ordnen.

Konfiguration: ☐ *R* ☐ *S*

Priorität $1 > 2 > 3 > 4$:



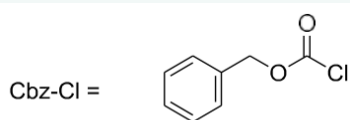
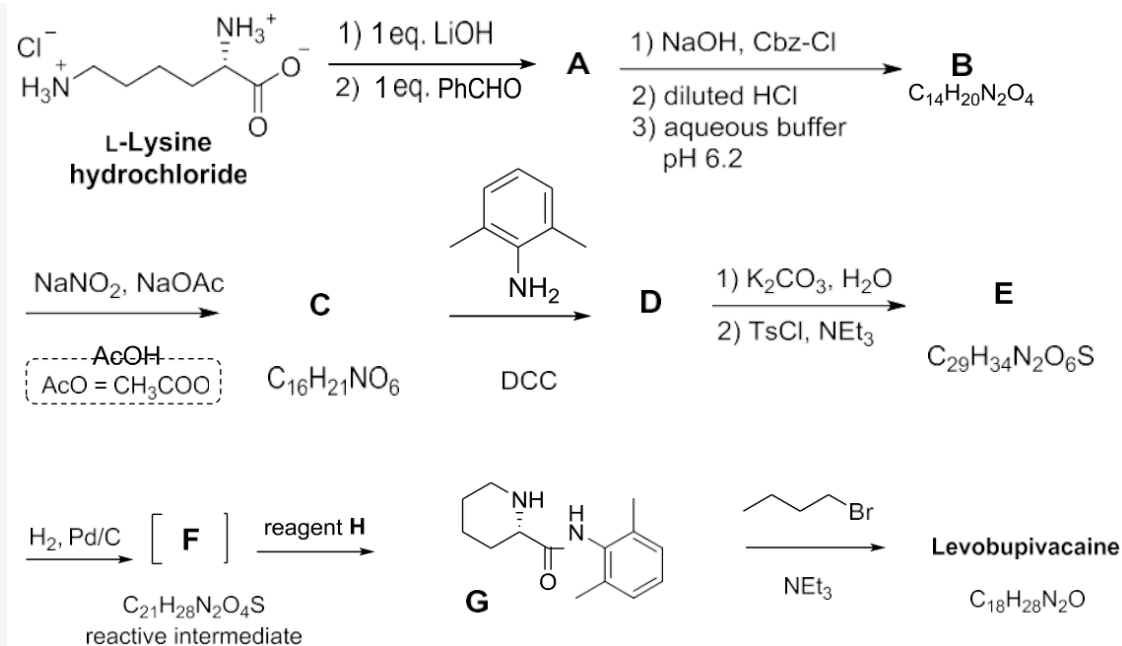
9.2 Das Präfix L in L-Lysin bezeichnet die relative Konfiguration. Wählen Sie alle richtigen Aussagen aus:

- ☐ Natürliche L-Aminosäuren sind linksdrehend.
- ☐ Natürliche L-Aminosäuren können linksdrehend oder rechtsdrehend sein.
- ☐ Alle natürlichen L-Aminosäuren sind (*S*).
- ☐ Alle natürlichen L-Aminosäuren sind (*R*).

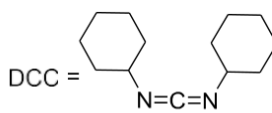
Häufig soll nur eine der Aminogruppen in L-Lysin reagieren. Ein Cu^{2+} -Salz mit überschüssigem Hydroxid in wässriger Lösung kann die Reaktivität einer der Aminogruppen selektiv maskieren. Nach der Komplexbildung steht nur die nicht komplexierte NH_2 -Gruppe für eine Reaktion zur Verfügung.

9.3 Zeichnen Sie die Struktur des intermediären Komplexes unter Berücksichtigung der Tatsache, dass L-Lysin als zweizähniger Ligand wirkt und dass in Gegenwart von wässriger Hydroxidlösung zwei L-Lysin-Moleküle an ein Cu^{2+} -Ion koordinieren.

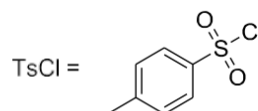
Glücklicherweise reagiert bei der unten dargestellten Synthese von Levobupivacain dieselbe Aminogruppe auch ohne Cu^{2+} -Salz.



(benzyloxycarbonyl chloride)



(N,N'-dicyclohexylcarbodiimide)



(p-toluenesulfonyl chloride)

Ab hier können Sie die im obigen Schema vorgeschlagenen Abkürzungen verwenden.

9.4 Zeichnen Sie die Struktur der Verbindung **A** mit der entsprechenden Stereochemie.

9.5 Die Umwandlung von L-Lysin in **A** ist (wählen Sie die richtige(n) Antwort(en) aus):

- ☐ eine enantioselektive Reaktion
- ☐ eine enantiospezifische Reaktion
- ☐ eine regioselektive Reaktion

9.6 Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen **B – F** mit der entsprechenden Stereochemie.

9.7 Welche Rolle spielt DCC bei der Umwandlung **C** → **D**? Kreuzen Sie die zutreffenden Kästchen an.

- ☐ Schutzgruppe für die Aminogruppe.
- ☐ Schutzgruppe für die Hydroxygruppe.
- ☐ Aktivierungsreagenz für die Bildung der Amidbindung.

9.8 TsCl wird in der Synthese verwendet, um Folgendes zu ermöglichen (kreuzen Sie die zutreffenden Kästchen an):

- ☐ Nukleophile Substitution einer Aminogruppe.
- ☐ Elektrophile Substitution einer Aminogruppe.
- ☐ Nukleophile Substitution einer Hydroxygruppe.
- ☐ Elektrophile Substitution einer Hydroxygruppe.

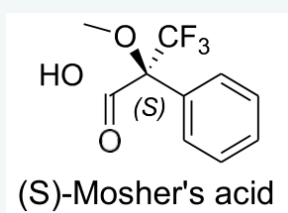
9.9 Markieren Sie alle möglichen Reagenzien, die als Reagenz **H** verwendet werden könnten:

☐ verdünnte HCl	☐ Zn/HCl
☐ K ₂ CO ₃	☐ H ₂ SO ₄
☐ verdünnte KMnO ₄ -Lösung	☐ verdünnte NaOH-Lösung
☐ SOCl ₂	☐ PCl ₅

9.10 Zeichnen Sie die Struktur von Levobupivacain mit der entsprechenden Stereochemie.

Teil II.

Die Synthese von Levobupivacain erfordert die Verwendung von enantiomerenreinem L-Lysin. Eine gängige Methode zur Bestätigung der Enantiomerenreinheit von Aminosäuren ist ihre Umwandlung in ein Amid mithilfe der Mosher-Säure (siehe unten die Struktur des (*S*)-Isomers).



(*S*)-Mosher-Säure

9.11 Zeichnen Sie die Struktur des Amids, das entsteht, wenn die α -Aminogruppe von L-Lysin mit (*S*)-Mosher-Säure derivatisiert wird. Stellen Sie die Stereochemie jedes chiralen Zentrums eindeutig dar.

9.12 Wie viele Produkte entstehen aus racemischem Lysin und (*S*)-Mosher-Säure (gehen Sie davon aus, dass nur die α -Aminogruppe des Lysins derivatisiert wird)? Kreuzen Sie die zutreffenden Kästchen an.

- ☐ Zwei Diastereomere.
- ☐ Vier Diastereomere.
- ☐ Ein racemisches Gemisch aus zwei Enantiomeren.
- ☐ Vier Verbindungen: zwei Enantiomere und zwei Diastereomere.

9.13 Wählen Sie die Methode(n) aus, mit denen sich die Enantiomerenreinheit von Lysin nach seiner Derivatisierung mit (*S*)-Mosher-Säure quantitativ bestimmen lässt. Kreuzen Sie die zutreffenden Kästchen an:

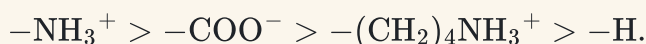
- ☐ NMR-Spektroskopie
- ☐ Flüssigkeitschromatographie
- ☐ NMR-Spektroskopie
- ☐ Flüssigkeitschromatographie

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Cbz steht für Benzyloxycarbonyl; Ts steht für *p*-Toluolsulfonyl. Die nachstehenden stereochemischen SMILES geben die Konfigurationen unabhängig von der Orientierung einer Zeichnung an.

- **9.1:** *S*. Prioritäten:



Tragen Sie von links nach rechts **3, 1, 2, 4** in die vier Kästchen ein.

- **9.2:** Kreuzen Sie nur „**Natürliche L-Aminosäuren können linksdrehend oder rechtsdrehend sein.**“ an.
- **9.3:** **Bis(L-lysinato)kupfer(II)**, wobei jeder Ligand über seinen α -**Aminostickstoff und ein Carboxylat-Sauerstoffatom** koordiniert. Beide endständigen Aminogruppen bleiben frei.

SMILES mit koordinativen Bindungen: [Cu+2]12(<-N[C@@H](CCCCN)C(=O)[O-]->1)<-N[C@@H](CCCCN)C(=O)[O-]->2

Zeichnen Sie einen quadratisch-planaren CuN_2O_2 -Kern mit zwei fünfgliedrigen Chelatringen; eine Anordnung, bei der die beiden Stickstoffdonoren einander gegenüberliegen, ist geeignet. Der SMILES-Code beschreibt die Koordinationsverknüpfungen, nicht diese Geometrie.

- **9.4: A:** N^ε -**Benzyliden-L-lysin**, als Zwitterion dargestellt; das ursprüngliche Stereozentrum bleibt *S*.

[NH3+][C@@H](CCCCN=Cc1ccccc1)C(=O)[O-]

- **9.5:** Kreuzen Sie „**eine regioselektive Reaktion.**“ an.
- **9.6:** Alle fünf Verbindungen behalten die *2S*-Konfiguration bei.

Verbindung	Name	Stereochemischer SMILES-Code
B	N^α -Cbz-L-lysin, zwitterionische Form	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N[C@@H](CCCC[NH3+])C(=O)[O-]</chem>
C	(2 <i>S</i>)-6-Acetoxy-2-(Cbz-amino)hexansäure	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N[C@@H](CCCCOC(C)=O)C(=O)O</chem>
D	(2 <i>S</i>)-6-Acetoxy-2-(Cbz-amino)-N-(2,6-dimethylphenyl)hexanamid	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N[C@@H](CCCCOC(C)=O)C(=O)Nc1c(C)cccc1C</chem>
E	(2 <i>S</i>)-2-(Cbz-amino)-N-(2,6-dimethylphenyl)-6-(tosyloxy)hexanamid	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N[C@@H](CCCCOS(=O)(=O)c1ccc(C)cc1)C(=O)Nc1c(C)cccc1C</chem>
F	(2 <i>S</i>)-2-Amino-N-(2,6-dimethylphenyl)-6-(tosyloxy)hexanamid	<chem>N[C@@H](CCCCOS(=O)(=O)c1ccc(C)cc1)C(=O)Nc1c(C)cccc1C</chem>

- **9.7:** Kreuzen Sie „**Aktivierungsreagenz für die Bildung der Amidbindung.**“ an.

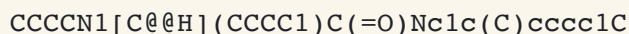
DCC ist **N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid**, C1CCCCC1N=C=NC1CCCCC1.

- **9.8:** Kreuzen Sie „**Nukleophile Substitution einer Hydroxygruppe.**“ an.

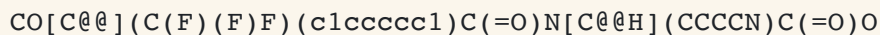
TsCl ist **p-Toluolsulfonylchlorid**, Cc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1.

- **9.9:** Kreuzen Sie **Kaliumcarbonat**, K_2CO_3 , [K+] . [K+] . [O-]C(=O)[O-], und **verdünnte Natriumhydroxidlösung**, NaOH , [Na+] . [OH-], an.

- **9.10: Levobupivacain: (2S)-1-Butyl-N-(2,6-dimethylphenyl)piperidin-2-carboxamid.**



- **9.11: Das α -N-[(S)-Mosher-acyl]-Derivat von L-Lysin.** Sowohl das Mosher-Zentrum als auch das Lysin-Zentrum sind *S*.



- **9.12: Kreuzen Sie „Zwei Diastereomere.“ an.** Ihre Konfigurationen, in der Reihenfolge (**Mosher-Zentrum, Lysin-Zentrum**), sind (*S, S*) und (*S, R*).
- **9.13: Sowohl NMR-Spektroskopie als auch Flüssigkeitschromatographie.** Da die gedruckte Aufgabe beide Auswahlmöglichkeiten ohne nähere Einschränkung wiederholt, beschreiben alle vier gedruckten Einträge anwendbare Methoden.

Lösung

9.1 — Absolute Konfiguration von L-Lysin

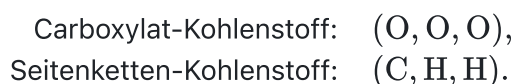
Das dargestellte L-Lysinhydrochlorid ist **(S)-2,6-Diaminohexansäurehydrochlorid**:



Für das stereogene Kohlenstoffatom werden die unmittelbar gebundenen Atome verglichen. Stickstoff hat eine höhere Ordnungszahl als Kohlenstoff, während Wasserstoff die niedrigste hat:



Um die beiden Kohlenstoffsubstituenten zu unterscheiden, vergleicht man die an diese Kohlenstoffatome gebundenen Atome, wobei eine Doppelbindung gemäß der CIP-Konvention für Duplikatatomme berücksichtigt wird:



Daher gilt:



In der vorgegebenen Zeichnung zeigt die Aminogruppe vom Betrachter weg und das nicht explizit eingezeichnete Wasserstoffatom zum Betrachter hin. Die scheinbar im Uhrzeigersinn verlaufende Reihenfolge $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ muss deshalb umgekehrt werden, woraus sich *S* ergibt. Das Chlorid-Gegenion geht nicht in den Prioritätsvergleich ein.

9.2 — Relative Konfiguration und optische Drehung

Die Bezeichnung **L** beschreibt eine relative stereochemische Beziehung; sie legt nicht das Vorzeichen der optischen Drehung fest. Folglich kann eine L-Aminosäure linksdrehend oder rechtsdrehend sein.

Ebenso bedeutet L nicht immer *S*. Beispielsweise hat **L-Cystein**, N[C@@H](CS)C(=O)O, die *R*-Konfiguration: Seine schwefelhaltige Seitenkette hat beim CIP-Vergleich eine höhere Priorität als seine Carboxylgruppe.

Somit ist nur die zweite Aussage richtig.

9.3 — Kupferkomplex

Bei einem Überschuss an Hydroxid ist die Carboxylgruppe deprotoniert, und beide Aminogruppen können als neutrale Amine vorliegen. Jeder Lysinat-Ligand bindet über:

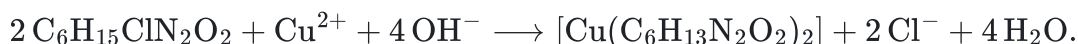
1. das freie Elektronenpaar des α -Aminostickstoffs;
2. ein Carboxylat-Sauerstoffatom.

Dadurch entsteht ein günstiger fünfgliedriger Chelatring mit der Abfolge



Zwei solche Liganden ergeben **Bis(L-lysinato)kupfer(II)**, dessen Koordinations-SMILES unter Antworten angegeben ist. Jeder Ligand trägt die Ladung -1 , sodass der Komplex mit Cu^{2+} neutral ist.

Eine ausgeglichene Gleichung, ausgehend vom in der Aufgabe dargestellten Hydrochlorid, lautet



Die Zeichnung sollte zwei fünfgliedrige Chelatringe um das Kupfer zeigen. Beide Stereozentren bleiben *S*, und beide endständigen ε -Aminogruppen ragen nach außen, ohne zu koordinieren. Diese endständigen Aminogruppen stehen weiterhin für Reaktionen zur Verfügung.

9.4 — Identifizierung von A

Benzaldehyd, O=Cc1ccccc1, kondensiert selektiv mit der endständigen ε -Aminogruppe zu einer **Schiff-Base**, also einem Imin.

Die Abfolge ist:

- Lithiumhydroxid neutralisiert ein Säureäquivalent;
- die endständige Aminogruppe reagiert mit Benzaldehyd;
- durch Wasserabspaltung entsteht das endständige Benzylidenimin.

Die ausgeglichene Gesamtgleichung lautet



Somit ist **A** N^ε -Benzyliden-L-lysin. Seine endständige Gruppe ist $-\text{N}=\text{CHPh}$, während die α -Aminogruppe für die anschließende Einführung einer Schutzgruppe verfügbar bleibt.

Am stereogenen Kohlenstoffatom wird keine Bindung gebrochen. Zeichnen Sie seine Substituenten in derselben räumlichen Anordnung wie im Ausgangsstoff Lysin: *S*. Der SMILES-Code lässt die *E/Z*-Geometrie des Imins offen, da diese durch das Schema nicht festgelegt wird.

9.5 — Einordnung der Umwandlung

Die Reaktion unterscheidet zwischen zwei Aminogruppen an verschiedenen Positionen und bildet das Imin an der endständigen ε -Aminogruppe. Sie ist daher **regioselektiv**.

Es entsteht kein neues stereogenes Zentrum, und die Reaktion trifft keine Auswahl zwischen Enantiomeren. Das vorhandene *S*-Zentrum bleibt einfach erhalten. Dementsprechend ist „enantioselektiv“ nicht zutreffend.

9.6 — Identifizierung von B–F

Die Reaktionsfolge nutzt das endständige Imin als vorübergehende Schutzgruppe, sodass die α -Aminogruppe unabhängig davon geschützt werden kann.

A → B: Die α -Aminogruppe schützen, dann das Imin entfernen.

Chlorameisensäurebenzylester, auch Cbz-Cl, O=C(Cl)OCc1ccccc1, überführt die freie α -Aminogruppe in ein Cbz-Carbamat. Verdünnte Salzsäure hydrolysiert anschließend das endständige Imin, wobei Benzaldehyd freigesetzt und die endständige Aminogruppe wiederhergestellt wird.

Eine ausgeglichene Nettogleichung für die Einführung der Schutzgruppe mit anschließender Iminhydrolyse lautet



Die Säure-Base-Aufarbeitung legt den endgültigen Protonierungszustand fest. Bei pH 6.2 wird **B**, N^α -Cbz-L-lysin, überwiegend mit einer Carboxylatgruppe und einer endständigen Ammoniumgruppe dargestellt, wie in seinem SMILES-Code gezeigt.

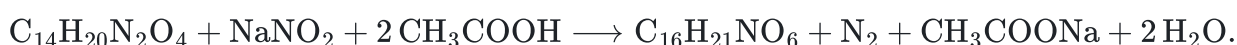
Seine Summenformel ist die angegebene Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$.

B → C: Die endständige Aminogruppe durch Acetat ersetzen.

Angesäuertes Nitrit erzeugt salpetrige Säure, $\text{ON}=\text{O}$. Das ungeschützte endständige primäre Amin wird nitrosiert und desaminiert, wobei Stickstoff freigesetzt wird. Im Essigsäure/Acetat-Medium erhält das endständige Kohlenstoffatom eine Acetoxygruppe.

Essigsäure ist CC(=O)O; ein Acetoxy-Substituent hat die Verknüpfung -O-C(=O)-CH3.

Eine mit den Reagenzien vereinbare ausgeglichene Nettogleichung lautet



Der geschützte α -Stickstoff bleibt unverändert. Somit ist **C** das endständige Acetat mit der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_6$. Diese Formel unterscheidet es vom entsprechenden endständigen Alkohol.

C → D: Das aromatische Amid bilden.

Die Carbonsäure reagiert mit **2,6-Dimethylanilin**, Nc1c(C)cccc1C, wobei DCC als Kupplungsreagenz verwendet wird. Das endständige Acetat und die Cbz-Gruppe bleiben unverändert.

DCC wird zu **N,N'-Dicyclohexylharnstoff**, O=C(NC1CCCCC1)NC1CCCCC1.

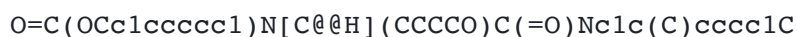
Die ausgeglichene Kupplungsgleichung lautet



Demnach ist **D** das N -(2,6-Dimethylphenyl)carboxamid mit der Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$.

D → E: Das Acetat hydrolysieren, dann das Tosylat bilden.

Wässrige Kaliumcarbonatlösung entfernt die endständige Acetylenschutzgruppe. Das Zwischenprodukt ist **(2S)-2-(Cbz-amino)-N-(2,6-dimethylphenyl)-6-hydroxyhexanamid**:



Seine Formel ist $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$. Die Hydrolyse lässt sich in ionischer Form ausgleichen:



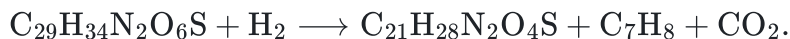
Der entstandene Alkohol reagiert mit TsCl und **Triethylamin**, CCN(CC)CC, zum endständigen Tosylat **E**:



Die Produktformel stimmt mit der angegebenen Formel $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$ überein.

E → F: Die Cbz-Gruppe durch Hydrogenolyse entfernen.

Wasserstoff in Gegenwart von Palladium auf Kohle entfernt die Cbz-Schutzgruppe. Neben dem freien Amin entstehen **Toluol**, Cc1ccccc1, und **Kohlenstoffdioxid**, O=C=O:



Somit enthält **F** eine freie α -Aminogruppe und ein endständiges Tosylat. Seine Formel ist die angegebene Formel C_{21}H_{28}N_2O_4S.

In allen Verbindungen **B–F** behalten die Bindungen am ursprünglichen stereogenen Kohlenstoffatom ihre räumliche Anordnung bei. Stickstoff bleibt der Substituent mit der höchsten Priorität, die von der Carboxylgruppe abgeleitete Gruppe bleibt an zweiter und die Seitenkette an dritter Stelle. Jede Verbindung bleibt daher *2S*.

9.7 — Rolle von DCC

DCC aktiviert die Carboxylgruppe von **C** für die Amidbildung.

Die Carboxylgruppe reagiert mit dem Carbodiimid zu einem aktivierten Acyl-Zwischenprodukt, das üblicherweise als **O-Acylisoharnstoff** beschrieben wird. Der Anilinstickstoff greift den Acylkohlenstoff an, und der Zerfall des Zwischenprodukts liefert das Amid **D** und Dicyclohexylharnstoff.

DCC ist somit ein **Aktivierungsreagenz für die Bildung der Amidbindung**, keine Amino- oder Hydroxyschutzgruppe.

9.8 — Rolle von TsCl

Eine unveränderte Hydroxygruppe ist eine schlechte Abgangsgruppe. Durch Tosylierung wird sie in einen Sulfonsäureester, $-\text{OTs}$, überführt.

Beim anschließenden Ringschluss greift der Aminostickstoff das Kohlenstoffatom an, das diese Gruppe trägt, und verdrängt das ***p*-Toluolsulfonat-Anion**, Cc1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1.

Folglich ermöglicht TsCl die **nukleophile Substitution der Hydroxygruppe**, nachdem diese in ein Tosylat umgewandelt wurde.

9.9 — Reagenz H und Ringschluss

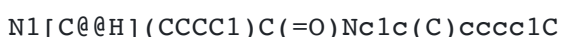
Die freie α -Aminogruppe in **F** greift das endständige, das Tosylat tragende Kohlenstoffatom in einer intramolekularen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion an. Der entstehende Ring enthält:

- den Aminostickstoff;
- das ursprüngliche stereogene Kohlenstoffatom;
- die vier dazwischenliegenden Methylen-Kohlenstoffatome.

Es handelt sich daher um einen **sechsgliedrigen Piperidinring**.

Das unmittelbare Cyclisierungsprodukt ist eine Ammoniumspezies; eine Base entfernt ein Proton und liefert das neutrale sekundäre Amin. Eine Base hält außerdem das Ausgangsamin in seiner unprotonierten, nukleophilen Form verfügbar. Geeignet sind **Kaliumcarbonat** und **verdünnte Natriumhydroxidlösung**.

Das Produkt **G** ist **(2S)-N-(2,6-Dimethylphenyl)piperidin-2-carboxamid**:



Ausgeglichene Gleichungen für die beiden geeigneten Basen lauten



und



Säuren protonieren die Aminogruppe und unterdrücken ihre Nukleophilie. Die aufgeführten oxidierenden, reduzierenden und chlorierenden Alternativen schaffen nicht die erforderlichen basischen Cyclisierungsbedingungen.

Die Substitution erfolgt an einem endständigen Methylen-Kohlenstoffatom, nicht am ursprünglichen Stereozentrum. Dessen *S*-Konfiguration bleibt erhalten.

9.10 — Levobupivacain

Der sekundäre Ringstickstoff von **G** reagiert mit **1-Brombutan**, CCCCBr , durch nukleophile Substitution, wobei eine *n*-Butylgruppe eingeführt wird. Triethylamin nimmt das Proton auf, das bei der Bildung des neutralen tertiärenamins freigesetzt wird.

Die ausgeglichene Gleichung lautet

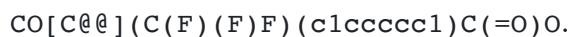


Das entstehende **Levobupivacain** ist **(2*S*)-1-Butyl-N-(2,6-dimethylphenyl)piperidin-2-carboxamid**, dessen SMILES-Code unter Antworten angegeben ist.

Verwenden Sie für die geforderte Zeichnung einen Piperidinring mit einer *n*-Butylgruppe am Stickstoff und einem $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(2,6\text{-Dimethylphenyl})$ -Substituenten an C2. Stellen Sie C2 als *S* dar. Eine bestimmte Sesselkonformation ist nicht erforderlich.

9.11 — Mosher-Amid von L-Lysin

(S)-Mosher-Säure, auch **(S)-3,3,3-Trifluor-2-methoxy-2-phenylpropansäure**, ist

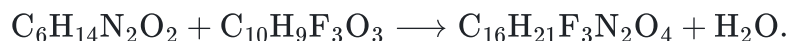


Die Darstellung der Atomverknüpfungen in der neutralen Form von **L-Lysin** lautet



Die Carboxylgruppe der Mosher-Säure bildet mit dem α -**Aminostickstoff** des Lysins ein Amid. Die Carboxylgruppe und die endständige Aminogruppe des Lysins bleiben unverändert.

Die formale Kondensationsbilanz lautet



Dies stellt die Nettoamidierung dar; die experimentelle Bildung des Amids erfordert eine geeignete Aktivierung der Carboxylgruppe.

An keinem der beiden stereogenen Kohlenstoffatome findet eine Substitution statt. Beide bleiben *S*. Am Mosher-Zentrum ist die Prioritätsreihenfolge im Amid

Methoxy-Sauerstoff > Trifluormethyl-Kohlenstoff > Amid-Carbonylkohlenstoff > Phenyl-Kohlenstoff.

Somit bleibt bei der Amidierung auch der *S*-Deskriptor des Mosher-Zentrums erhalten.

Verbinden Sie in der Zeichnung den Carbonylkohlenstoff der Mosher-Säure mit dem α -Stickstoff des Lysins und kennzeichnen Sie beide stereogenen Zentren mit *S*. Der vollständige SMILES-Code des Produkts ist in Antwort 9.11 angegeben; er verwendet die Darstellung als neutrale Säure und neutrales Amin.

9.12 — Produkte aus racemischem Lysin

Racemisches Lysin enthält beide Konfigurationen am α -Kohlenstoffatom. Die Reaktion mit einem einzigen Enantiomer der Mosher-Säure ergibt:

Produkt	Konfiguration: (Mosher, Lysin)
(S)-Mosher-Amid von L-Lysin	(S, S)
(S)-Mosher-Amid von D-Lysin	(S, R)

Das zweite Produkt, **das α -N-[(S)-Mosher-acyl]-Derivat von D-Lysin**, hat den SMILES-Code

CO[C@@](C(F)(F)F)(c1ccccc1)C(=O)N[C@H](CCCCN)C(=O)O.

Diese Produkte unterscheiden sich nur an einem ihrer beiden stereogenen Zentren und sind daher **Diastereomere**. Sie sind keine Spiegelbilder: Das Mosher-Zentrum hat in beiden dieselbe Konfiguration.

Es entstehen folglich **zwei Diastereomere**.

9.13 — Quantitative Bestimmung der Enantiomerenreinheit

Die Derivatisierung überführt die ursprünglichen Enantiomere in Diastereomere. Diese können auch in einer achiralen analytischen Umgebung unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.

NMR-Spektroskopie: Die beiden Derivate können unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen. Die Integration geeigneter aufgelöster Signale unter quantitativen Bedingungen liefert ihr Stoffmengenverhältnis. Die ^{19}F -Resonanzen der Trifluormethylgruppen sind besonders nützlich, da jedes Derivat drei äquivalente Fluorkerne beiträgt.

Für Integrale I_L, I_D , die p_L, p_D Kerne pro Molekül repräsentieren, gilt

$$\frac{n_L}{n_D} = \frac{I_L/p_L}{I_D/p_D}.$$

Flüssigkeitschromatographie: Die Diastereomere können unterschiedliche Retentionszeiten aufweisen, auch an einer geeigneten achiralen stationären Phase. Die Flächen aufgelöster Peaks liefern nach Berücksichtigung der Detektoransprechfaktoren ihr Stoffmengenverhältnis:

$$\frac{n_L}{n_D} = \frac{A_L/r_L}{A_D/r_D},$$

wobei A_i die Peakfläche und r_i das Ansprechverhalten pro Stoffmenge bezeichnet.

Die ursprüngliche Zusammensetzung des Lysins ergibt sich aus

$$\%L = 100 \frac{n_L}{n_L + n_D},$$

und der Betrag des Enantiomerenüberschusses ist

$$ee(\%) = 100 \frac{|n_L - n_D|}{n_L + n_D}.$$

Dies setzt eine Derivatisierung ohne Racemisierung und ohne ungleiche, unkorrigierte Umsetzung der beiden Lysin-Enantiomere voraus. Beide aufgeführten analytischen Methoden sind daher geeignet.

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