

ICHO 2020

Theorieaufgaben und Lösungen · Istanbul, Türkei (als Fernwettbewerb ausgetragen) · 9 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2020/

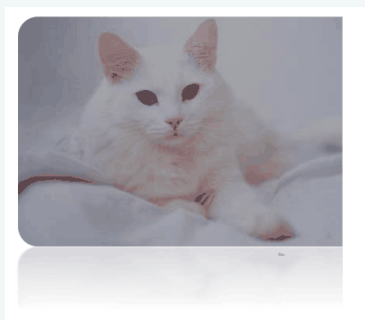
Aufgabe 1: Zwei Schönheiten der Türkei: die Van-Katze und die Ankara-Katze



Die Van-Katze, die schönste aller Katzen, ist eine reinrassige Katze, die ausschließlich im Einzugsgebiet des Vansees lebt. Eine weitere endemische Katzenrasse ist die Ankara-Katze. Diese Katzen werden Angorakatzen genannt. Ihr wichtigstes Merkmal sind ihre zwei unterschiedlichen Augenfarben.



Van-Katze



Ankara-Katze

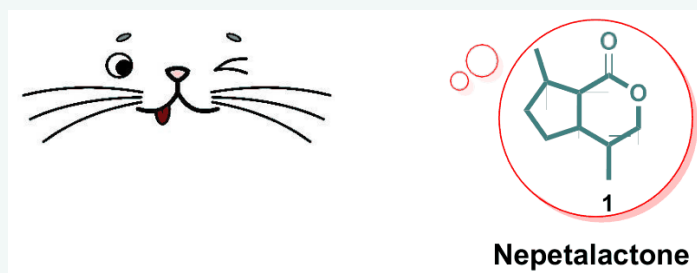


Nepeta cataria (Echte Katzenminze)

Genau wie Menschen können Katzen manchmal gestresst und wütend sein. So wie Melatonin Menschen glücklich macht, kann ein Naturstoff den Stress von Katzen verringern und sie glücklich machen. Nepetalacton ist eine organische Verbindung, die aus der Katzenminze (*Nepeta cataria*) isoliert wird und als Lockstoff für Katzen wirkt. Nepetalacton ist eine von Isopren abgeleitete bicyclische Monoterpenoidverbindung mit zehn Kohlenstoffatomen und zwei anellierten Ringen: einem Cyclopentan- und einem Lactonring.

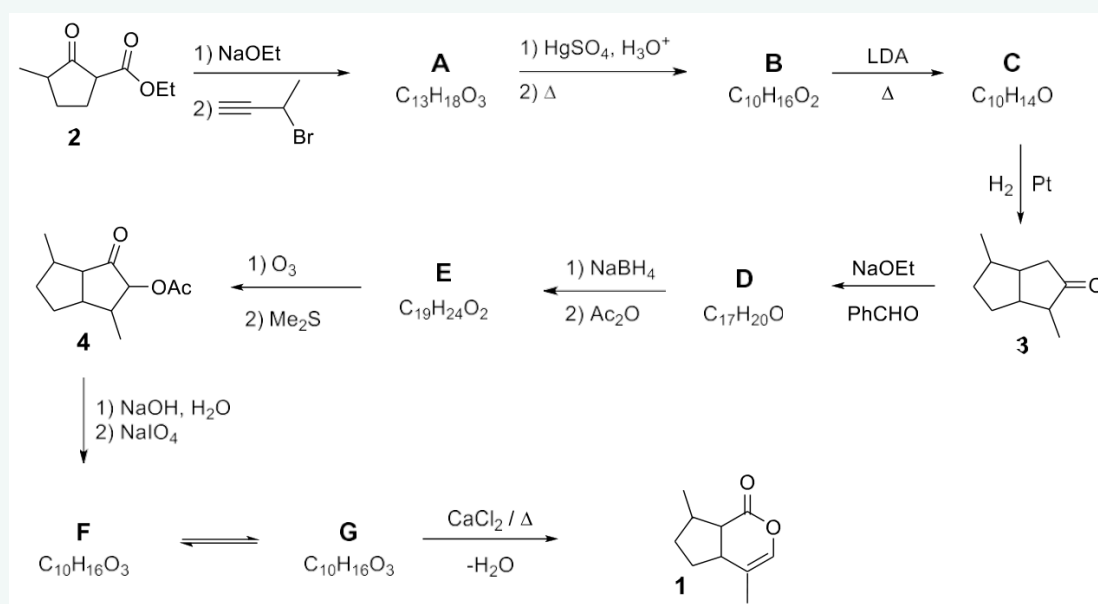


Katze eCat beim Fressen von Katzenminze im Garten



Traum einer Katze

Totalsynthese von Nepetalacton:

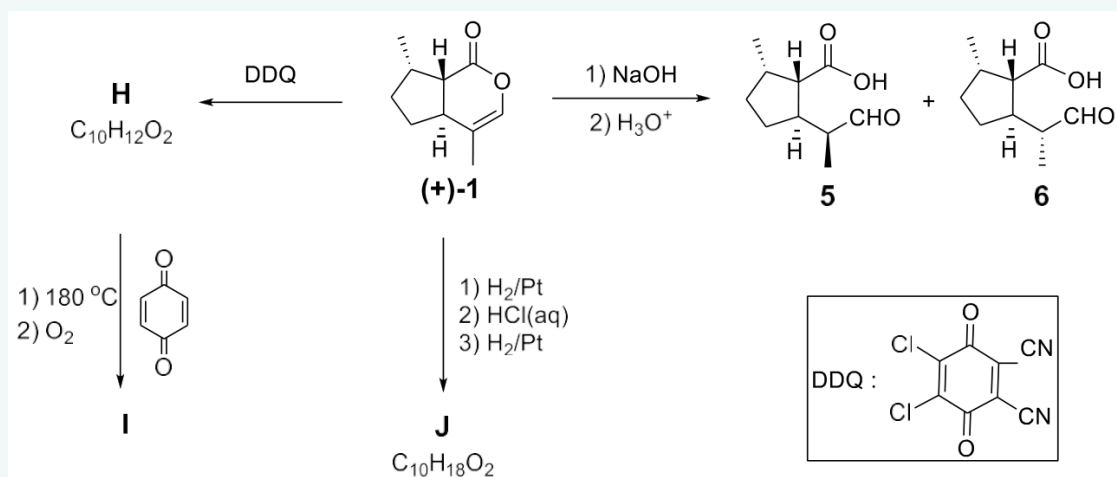


1.1 Das obige Schema beschreibt die Totalsynthese von Nepetalacton. Zeichnen Sie die Strukturen von **A–G** ohne stereochemische Details.

Hinweise:

- Verbindung **A** weist im IR-Spektrum eine starke und scharfe Bande bei 3300 cm^{-1} auf.
- **A**, **B**, und **F** sind monocyclische, **C**, **D**, **E**, und **G** hingegen bicyclische Verbindungen.
- **F** weist im ^1H -NMR-Spektrum ein Dublett bei $\sim 9.8\text{ ppm}$ auf.

Reaktionen von Nepetalacton:



Das obige Schema zeigt einige Reaktionen eines der enantiomerenreinen Isomere von Nepetalacton **1**. Drei der Reaktionsprodukte (**5**, **6**, und **J**) werden industriell als Insektenrepellentien verwendet.

1.2 Welche der folgenden Aussagen zur Beziehung zwischen **5** und **6** ist/sind richtig? Kreuzen Sie auf Ihren Antwortbögen das Kästchen neben der/den richtigen Antwort(en) an.

☐	Enantiomere
☐	Diastereomere
☐	Identisch
☐	Stereoisomere

Die Reaktion von **1** mit DDQ liefert die stark konjugierte Verbindung **H**. Die thermische Reaktion von Verbindung **H** mit *p*-Chinon liefert außerdem **I** mit einer molaren Masse von 226.28 g/mol.

1.3 Zeichnen Sie die Strukturen von **H**, **I**, und **J** unter Angabe der Stereochemie.

Hinweise:

- Bei der Bildung von **I** finden aufeinanderfolgende pericyclische Reaktionen und eine Oxidationsreaktion (aufgrund der Anwesenheit von O_2) statt, und während der Reaktion entsteht ein allgemein bekanntes Gas.
- J** weist im IR-Spektrum eine starke und sehr breite Bande zwischen 3300 und 2500 cm^{-1} auf.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 1.1**

Die Stereochemie ist absichtlich nicht angegeben.

Verbindung	Name	SMILES
A	Ethyl-1-(but-3-in-2-yl)-3-methyl-2-oxocyclopentan-1-carboxylat	<chem>CCOC(=O)C1(C(C)C#C)CCC(C)C1=O</chem>
B	2-Methyl-5-(3-oxobutan-2-yl)cyclopentan-1-on	<chem>CC(=O)C(C)C1CCC(C)C1=O</chem>
C	4,8-Dimethylbicyclo[3.3.0]oct-1-en-3-on	<chem>CC1CCC2C(C)C(=O)C=C12</chem>
D	4-Benzyliden-2,6-dimethylbicyclo[3.3.0]octan-3-on	<chem>CC1CCC2C(C)C(=O)C(=Cc3ccccc3)C12</chem>
E	4-Benzyliden-2,6-dimethylbicyclo[3.3.0]octan-3-ylacetat	<chem>CC1CCC2C(C)C(OC(C)=O)C(=Cc3ccccc3)C12</chem>
F	2-(1-Formylethyl)-5-methylcyclopentan-1-carbonsäure	<chem>CC1CCC(C(C)C=O)C1C(=O)O</chem>

Verbindung	Name	SMILES
G	4-Hydroxy-5,9-dimethyl-3-oxabicyclo[4.3.0]nonan-2-on	<chem>CC1CCC2C(C)C(O)OC(=O)C12</chem>

• 1.2

Kreuzen Sie **Diastereomere** und **Stereoisomere** an. Die Verbindungen **5** und **6** sind Epimere am Kohlenstoffatom der Seitenkette, das der Aldehydgruppe benachbart ist.

• 1.3

Verbindung	Name	Stereochemische SMILES
H	(9S)-5,9-Dimethyl-3-oxabicyclo[4.3.0]nona-1(6),4-dien-2-on, das konjugierte α-Pyron	<chem>C[C@H]1CCC2=C1C(=O)OC=C2C</chem>
I	(3S)-3,7-Dimethyltricyclo[7.4.0.0 ^{2,6}]trideca-1(9),2(6),7,11-tetraen-10,13-dion, ein cyclopenta-anelliertes 1,4-Naphthochinon	<chem>C[C@H]1CCc2c1c1C(=O)C=CC(=O)c1cc2C</chem>
J	(1S,2S,5R)-2-Methyl-5-(propan-2-yl)cyclopentan-1-carbonsäure	<chem>C[C@H]1CC[C@H](C(C)C)[C@H]1C(=O)O</chem>

Behalten Sie in den Zeichnungen von **H** und **I** die gestrichelte Bindung zur Methylgruppe am erhalten bleibenden Stereozentrum des Cyclopentanrings bei. In **J** stehen die Carboxylgruppe und die Methylgruppe am Ring **cis** zueinander, und die Isopropylgruppe steht zu beiden **trans**.

Lösung

Die Namen und SMILES von **A–J** sind oben angegeben. Zu den kleinen Molekülen, die in den Bilanzgleichungen auftreten, gehören Wasser O , Wasserstoff $[\text{H}]$ $[\text{H}]$, Sauerstoff $\text{O}=\text{O}$, Kohlenstoffdioxid $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ und Ethanol CCO . Zuschauerionen werden gegebenenfalls weggelassen.

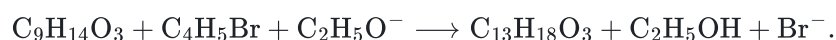
1.1 — Identifizierung von A–G

Bildung von A: Alkylierung eines β-Ketoesters.

Die Ausgangsverbindung **2** ist Ethyl-3-methyl-2-oxocyclopentan-1-carboxylat, CCOC(=O)C1CCC(C)C1=O.

Ethanolat, CC[O-], entfernt das Proton vom Ringkohlenstoffatom zwischen der Keton- und der Estercarbonylgruppe. Das entstehende Kohlenstoffnucleophil greift das bromtragende Kohlenstoffatom von **3-Brombut-1-in**, C#CC(C)Br, an und verdrängt dabei Bromid, [Br-].

Dadurch erhält dieses Ringkohlenstoffatom einen But-3-in-2-yl-Substituenten:



Das terminale Alkin bleibt erhalten. Seine $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ -Valenzschwingung erklärt die **starke, scharfe Absorption bei etwa 3300 cm⁻¹**. Das Produkt ist wie gefordert monocyclisch.

A → B: Alkinhydratisierung, Esterhydrolyse und Decarboxylierung.

Die quecksilber(II)-katalysierte Hydratisierung des terminalen Alkins liefert das Markownikow-Enol, das zu einem Methylketon tautomerisiert. Die Seitenkette wird somit von einer But-3-in-2-yl-Gruppe in eine 3-Oxobutan-2-yl-Gruppe umgewandelt.

Die saure Esterhydrolyse liefert eine β-Ketosäure, die beim Erhitzen Kohlenstoffdioxid abspaltet. Die Gesamtbilanz lautet



Das Produkt **B** besitzt daher einen Cyclopentanonring mit einem Methylsubstituenten und einer $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ -Seitenkette. Es bleibt monocyclisch.

B → C: intramolekulare Aldolkondensation.

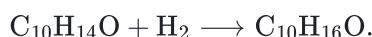
LDA — Lithiumdiisopropylamid, $[\text{Li}^+]\cdot\text{CC}(\text{C})[\text{N}^-]\text{C}(\text{C})\text{C}$ — bildet das Enolat an der terminalen Methylgruppe des Seitenkettenketons. Dieses Enolatkohlenstoffatom greift das Carbonylkohlenstoffatom des Cyclopentanons an, wodurch ein neuer fünfgliedriger Ring entsteht.

Die Dehydratisierung liefert das anellierte α,β -ungesättigte Keton **C**:



Zeichnen Sie die neue Doppelbindung zwischen dem ehemaligen Carbonylkohlenstoffatom des Cyclopentanons, das nun ein Ringverknüpfungsatom ist, und dem benachbarten Kohlenstoffatom, das aus der terminalen Methylgruppe stammt.

Die anschließende Hydrierung liefert Verbindung **3**, **2,6-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-3-on**, $\text{CC1CCC2C}(\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{CC12}$:



3 → D: Kondensation mit Benzaldehyd.

Das α -Methylenkohlenstoffatom von **3** geht eine Aldolkondensation mit **Benzaldehyd**, $\text{O}=\text{Cc1ccccc1}$, ein. Durch Wasserabspaltung entsteht die exocyclische Benzylidengruppe in **D**:

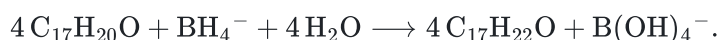


Die Doppelbindung liegt somit zwischen dem ursprünglichen α -Methylenkohlenstoffatom und dem ehemaligen Aldehydkohlenstoffatom. Die Ketoncarbonylgruppe bleibt erhalten.

D → E: Carbonylreduktion und Acetylierung.

Natriumborhydrid reduziert die Ketoncarbonylgruppe unter Erhaltung der Benzyliden-Doppelbindung. Das Zwischenprodukt ist **4-Benzyliden-2,6-dimethylbicyclo[3.3.0]octan-3-ol**, $\text{CC1CCC2C}(\text{C})\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{Cc3ccccc3})\text{C12}$.

Eine ausgeglichene Darstellung unter Einbeziehung der wässrigen Aufarbeitung lautet



Dabei ist Borhydrid $[\text{BH}_4^-]$ und Tetrahydroxyborat $[\text{B}^-](\text{O})(\text{O})(\text{O})\text{O}$.

Der Alkohol wird anschließend mit **Essigsäureanhydrid**, $\text{CC}(=\text{O})\text{OC}(\text{C})=\text{O}$, acetyliert, wobei **E** und **Essigsäure**, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, entstehen:



E → 4: reduktive Ozonolyse.

Die Ozonolyse spaltet die exocyclische Benzyliden-Doppelbindung. Ihr Ringkohlenstoffatom wird zum Kohlenstoffatom einer Ketoncarbonylgruppe, während ihr phenyltragendes Kohlenstoffatom Benzaldehyd liefert.

Verbindung **4** ist **2,6-Dimethyl-4-oxobicyclo[3.3.0]octan-3-ylacetat**, $\text{CC1CCC2C}(\text{C})\text{C}(\text{OC}(\text{C})=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C12}$.

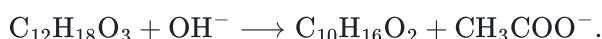
Mit Ozon, $[\text{O}^-][\text{O}^+]=\text{O}$, und Dimethylsulfid, CSC , lautet die ausgeglichene Reaktionsgleichung



Das schwefelhaltige Produkt ist **Dimethylsulfoxid**, $\text{CS}(\text{C})=\text{O}$.

4 → F: Deacetylierung und Periodatspaltung.

Hydroxid, $[\text{OH}^-]$, hydrolysiert den Acetatester:



Die Produkte sind **3-Hydroxy-4,8-dimethylbicyclo[3.3.0]octan-2-on**, $\text{CC1CCC2C}(\text{C})\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C12}$, und Acetat, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$.

Periodat spaltet anschließend die Bindung zwischen den benachbarten Keton- und Alkoholkohlenstoffatomen. Das Ketonkohlenstoffatom wird zu einem Carboxylkohlenstoffatom; das Alkoholkohlenstoffatom, das ein Wasserstoffatom trägt, wird zu einem Aldehydkohlenstoffatom. Dadurch wird der zweite fünfgliedrige Ring geöffnet:

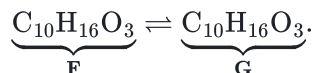


Periodat ist $[O-]I(=O)(=O)=O$; Iodat ist $[O-]I(=O)=O$.

Das entstehende **F** ist somit eine monocyclische Aldehydcarbonsäure. Ihr Aldehydproton koppelt mit dem einzigen Proton am benachbarten $CH(CH_3)$ -Kohlenstoffatom, was das **Dublett bei etwa 9.8 ppm** erklärt.

F $\rightleftharpoons$ G $\rightarrow$ 1: Ringschluss und Dehydratisierung.

Das Hydroxylsauerstoffatom der Carboxylgruppe von **F** greift intramolekular dessen Aldehydkohlenstoffatom an. Durch Protonenübertragung entsteht das sechsgliedrige Hydroxylacton **G**, ohne dass sich die Summenformel ändert:



Für die Zeichnung von **G** enthält der neu gebildete Ring in dieser Reihenfolge:

- das carboxyltragende Cyclopentankohlenstoffatom;
- das Estercarbonylkohlenstoffatom;
- das Ringsauerstoffatom;
- das ehemalige Aldehydkohlenstoffatom, das nun eine Hydroxylgruppe trägt;
- das methyltragende Seitenkettenkohlenstoffatom;
- das benachbarte Cyclopentankohlenstoffatom.

Erhitzen mit Calciumchlorid begünstigt die Dehydratisierung zwischen dem hydroxyltragenden Kohlenstoffatom und seinem methyltragenden Nachbarn:



Dadurch entsteht **Nepetalacton 1**, dessen Stereochemie in diesem Teil nicht angegeben ist:

CC1CCC2C(C)=COC(=O)C12.

Die Überprüfung der Summenformeln und Ringanzahlen ergibt:

Verbindung	Summenformel	Anzahl der Ringe
A	$C_{13}H_{18}O_3$	1
B	$C_{10}H_{16}O_2$	1
C	$C_{10}H_{14}O$	2
D	$C_{17}H_{20}O$	2
E	$C_{19}H_{24}O_2$	2
F	$C_{10}H_{16}O_3$	1
G	$C_{10}H_{16}O_3$	2

1.2 — Beziehung zwischen 5 und 6

Durch Hydrolyse wird der Enollactonring geöffnet. Das entstehende Enol tautomerisiert zu einem Aldehyd, wobei am methyltragenden Kohlenstoffatom der Seitenkette ein Stereozentrum entsteht. Dort können beide Konfigurationen entstehen, während die drei bereits vorhandenen Stereozentren des Cyclopentanrings ihre räumlichen Konfigurationen beibehalten.

Die neutrale Gesamtbilanz der Hydrolyse lautet für jedes der beiden Produkte



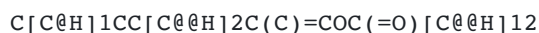
Die beiden Strukturen sind:

Verbindung	Name	Stereochemische SMILES
5	(1S,2R,5S)-2-[(1S)-1-Formylethyl]-5-methylcyclopentan-1-carbonsäure	<chem>C[C@H]1CC[C@H]([C@H](C)C=O)[C@H]1C(=O)O</chem>
6	(1S,2R,5S)-2-[(1R)-1-Formylethyl]-5-methylcyclopentan-1-carbonsäure	<chem>C[C@H]1CC[C@H]([C@@H](C)C=O)[C@H]1C(=O)O</chem>

Sie besitzen die gleiche Konnektivität und unterscheiden sich an genau einem von vier Stereozentren. Sie sind daher **Epimere**, also **Diastereomere** und **Stereoisomere**. Sie sind weder identisch noch Enantiomere.

1.3 — Identifizierung und Stereochemie von H, I und J

Die in der Aufgabenstellung gezeigte stereochemische Ausgangsstruktur ist **(+)-Nepetalacton 1**:

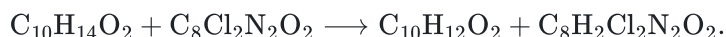


Bildung von H.

DDQ entfernt die beiden Wasserstoffatome an den Ringverknüpfungsatomen und führt dadurch eine Doppelbindung entlang der gemeinsamen Kante des fünf- und des sechsgliedrigen Rings ein. Zusammen mit der vorhandenen Alkenbindung und der Lactoncarbonylgruppe entsteht so das konjugierte **α -Pyron H**.

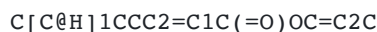
DDQ ist **2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon**, N#CC1=C(C#N)C(=O)C(C1)=C(C1)C1=O. Sein reduziertes Produkt ist **2,3-Dichlor-5,6-dicyanhydrochinon**, N#Cc1c(C#N)c(O)c(C1)c(C1)c1O.

Die ausgeglichene Dehydrierungsgleichung lautet



Beide Ringverknüpfungsatome werden trigonal und sind keine Stereozentren mehr. Das methyltragende Stereozentrum des Cyclopentanrings behält seine *S*-Konfiguration bei.

Somit ist **H**:



Bildung von I.

Der andere Reaktionspartner ist **1,4-Benzochinon**, O=C1C=CC(=O)C=C1.

Die Reaktionsfolge ist:

1. **Diels–Alder–Cycloaddition.** Das aus vier Kohlenstoffatomen bestehende konjugierte Dien des α -Pyrons reagiert mit einer Doppelbindung des Benzochinons.
2. **Retro-Diels–Alder-Fragmentierung.** Die verbrückende Lactoneinheit wird als **Kohlenstoffdioxid**, O=C=O, abgespalten. Sein Kohlenstoffatom ist das ursprüngliche Lactoncarbonylkohlenstoffatom, und seine Sauerstoffatome sind die beiden ursprünglichen Lactonsauerstoffatome.
3. **Oxidative Aromatisierung.** Sauerstoff entfernt zwei Wasserstoffatome aus dem neu gebildeten sechsgliedrigen Ring, wodurch der anellierte aromatische Ring von **I** entsteht.

Die ausgeglichene Gesamtgleichung lautet



Die Summenformel lässt sich auch direkt nachvollziehen:



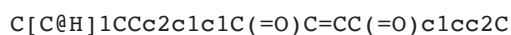
Mit den üblichen molaren Atommassen ergibt sich

$$\begin{aligned} M(\text{I}) &= 15(12.011) + 14(1.008) + 2(15.999) \\ &= 226.275 \text{ g mol}^{-1} \\ &\approx \boxed{226.28 \text{ g mol}^{-1}}, \end{aligned}$$

in Übereinstimmung mit dem angegebenen Wert.

Behalten Sie in der Zeichnung den Cyclopentanring und sein stereogenes methyltragendes Kohlenstoffatom bei. Die vier Dienkohlenstoffatome von **H** und die beiden reagierenden Alkenkohlenstoffatome des Benzochinons bilden den neuen aromatischen Ring. Die beiden Chinoncarbonylgruppen und die andere Alkenbindung des Benzochinons bleiben erhalten.

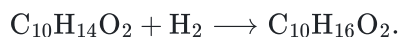
Die genaue Struktur lautet:



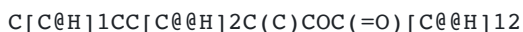
Das ursprüngliche *S*-Stereozentrum bleibt erhalten; die bei der Cycloaddition vorübergehend eingeführten Stereozentren verschwinden bei der Fragmentierung und Aromatisierung.

Bildung von J.

Die erste Hydrierung sättigt die Enollacton-Doppelbindung:



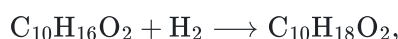
Das Zwischenprodukt ist **Dihydronepetalacton**:



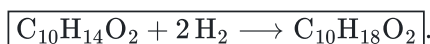
Die Konfiguration des neu entstandenen methyltragenden Stereozentrums wird hier nicht angegeben, da sie das Endprodukt nicht beeinflusst.

Die säuregeförderte Ringöffnung und die abschließende Hydrogenolyse spalten insgesamt die Bindung zwischen dem Alkylkohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom des Lactons. Die Estercarbonylgruppe wird zu einer Carboxylgruppe, und das terminale sauerstofftragende Kohlenstoffatom wird zu einer Methylgruppe. Dadurch wird die Seitenkette zu einer Isopropylgruppe.

Die zusammengefasste Bilanz dieser letzten Schritte lautet



und für die gesamte Reaktionsfolge ergibt sich die Nettobilanz



Die sehr breite Bande bei $3300\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ kennzeichnet die über Wasserstoffbrücken gebundene Hydroxylgruppe einer **Carbonsäure**. Aus der Summenformel ergibt sich

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 - 18}{2} = 2,$$

was durch den Cyclopentanring und die Carboxylcarbonylgruppe erklärt wird.

Somit ist **J (1S,2S,5R)-2-Methyl-5-(propan-2-yl)cyclopentan-1-carbonsäure**:



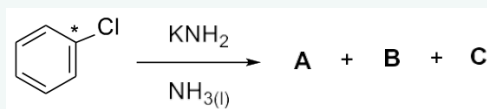
Alle drei Stereozentren des Cyclopentanrings behalten ihre räumlichen Konfigurationen bei. Das Seitenkettenkohlenstoffatom ist nicht mehr stereogen, da es nun zwei identische Methylgruppen trägt.

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

Aufgabe 2: Die Geschichte eines reaktiven Zwischenprodukts

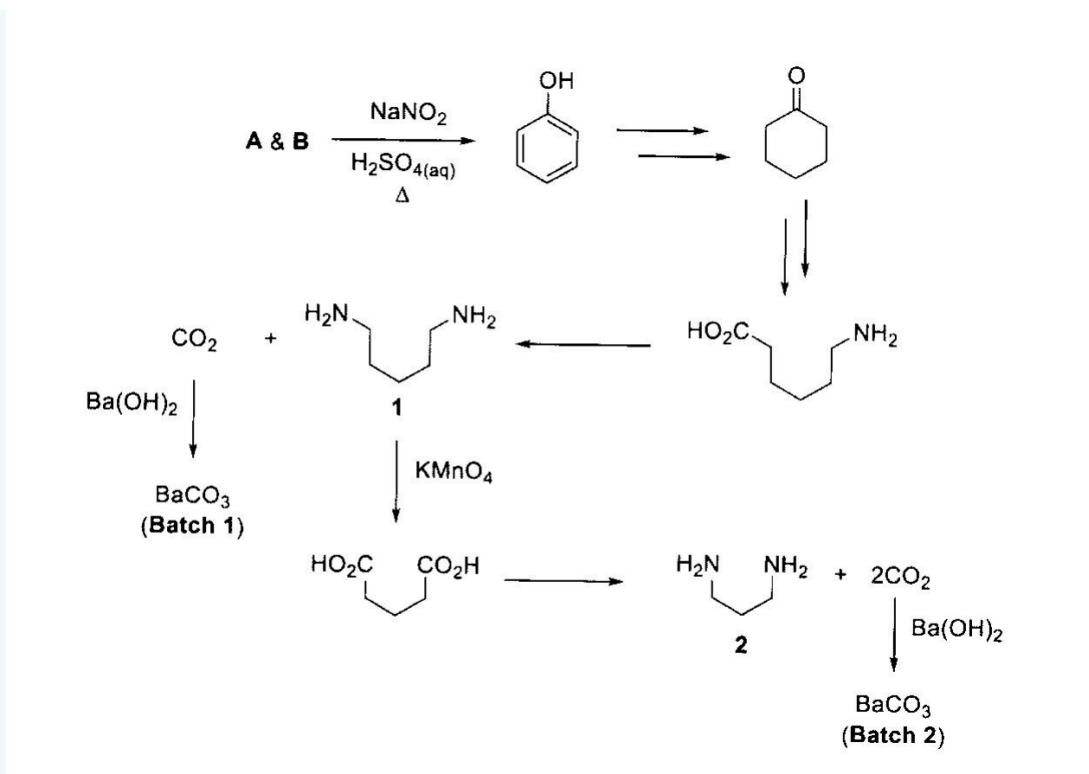
Arine bilden eine besondere Klasse reaktiver Zwischenprodukte. Der erste experimentelle Nachweis für die Struktur eines Arins (Benzin) gelang 1953 durch die eleganten Markierungsexperimente von John D. Roberts und Mitarbeitern.

In einem dieser Experimente wurde Chlorbenzol, dessen Kohlenstoffatom an Position 1 mit radioaktivem ^{14}C markiert war, mit KNH_2 in flüssigem NH_3 umgesetzt. Dabei entstanden nahezu gleiche Mengen der Isotopenisomere **A** und **B** sowie das anorganische Salz **C**. Diese Reaktion verläuft über die Bildung des Arin-Zwischenprodukts **D**.



2.1 Zeichnen Sie die Strukturen von **A**, **B** und **D** und geben Sie die Formel von **C** an. Kennzeichnen Sie gegebenenfalls die Position(en) der mit ^{14}C markierten Kohlenstoffatome mit einem Sternchen (*)."

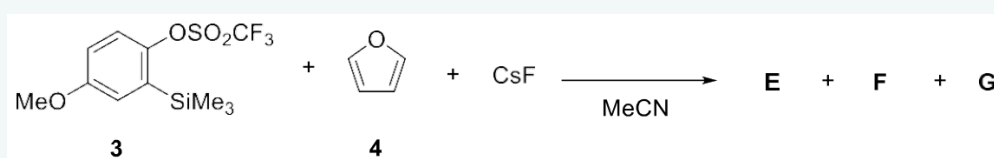
Die Analyse der mit ^{14}C markierten Produkte erfolgte durch Abbauxperimente (die mit ^{14}C markierten Kohlenstoffatome sind in den Strukturen nicht angegeben). Die Radioaktivität der Zwischenprodukte und Endprodukte wurde untersucht.



2.2 Kreuzen Sie auf dem Antwortbogen die entsprechenden Kästchen für die Zwischenprodukte und Produkte an, bei denen Sie Radioaktivität erwarten.

Bei ausschließlicher Betrachtung von A:	Bei ausschließlicher Betrachtung von B:
☐ Verbindung 1	☐ Verbindung 1
☐ BaCO ₃ (Fraktion 1)	☐ BaCO ₃ (Fraktion 1)
☐ Verbindung 2	☐ Verbindung 2
☐ BaCO ₃ (Fraktion 2)	☐ BaCO ₃ (Fraktion 2)

Um die Bildung von Arinen zu erleichtern, entwickelten Kobayashi und Mitarbeiter ein Verfahren zur fluoridinduzierten Arin-Erzeugung. Bei Anwendung dieser Methode wird das Benzolderivat **3** in Gegenwart von CsF mit Furan (**4**) umgesetzt, wobei **E**, **F** und **G** entstehen.



- Die Verbrennungsanalyse von **E** ergab folgende Elementgehalte: 75.8 % Kohlenstoff, 5.8 % Wasserstoff und 18.4% Sauerstoff.
- E** besitzt in der ¹H-NMR-Spektroskopie kein mit D₂O austauschbares Proton.
- F** ist eine ionische Verbindung.

2.3 Bestimmen Sie die Strukturen von **E**, **F** und **G** (ohne stereochemische Angaben).

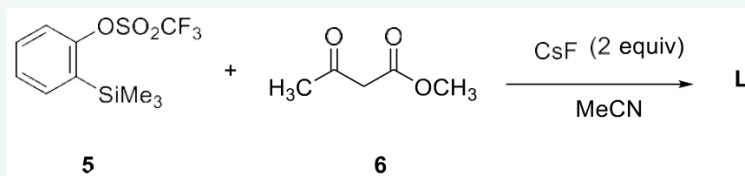
In Abwesenheit eines Nukleophils oder eines Abfangreagenzes können Arine unter geeigneten Bedingungen Cyclodimerisierungen vom [2+2]-Typ oder Cyclotrimerisierungen vom [2+2+2]-Typ eingehen. Das Arin-Derivat, das bei der Behandlung von **3** mit einem Äquivalent CsF in MeCN entsteht, kann prinzipiell vier verschiedene Dimerisierungs- und Trimerisierungsprodukte (**H – K**) bilden.

- H** besitzt zwei Symmetrieebenen.
- Für **I** werden 21 Signale im ¹³C-NMR-Spektrum erwartet.
- I** und **J** weisen in ihren Massenspektren beide einen *m/z*-Wert von 318.1 auf.

2.4 Bestimmen Sie die Strukturen von **H – K**.

Wenn **5** mit dem β -Ketoester **6** in Gegenwart von 2 Äquivalenten CsF bei 80 °C umgesetzt wird, entsteht **L** als Hauptprodukt. Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten für **L** in CDCl_3 lauten wie folgt:

- ^1H -NMR: δ 7.79 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H), 7.47–7.33 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm.
- ^{13}C -NMR: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.



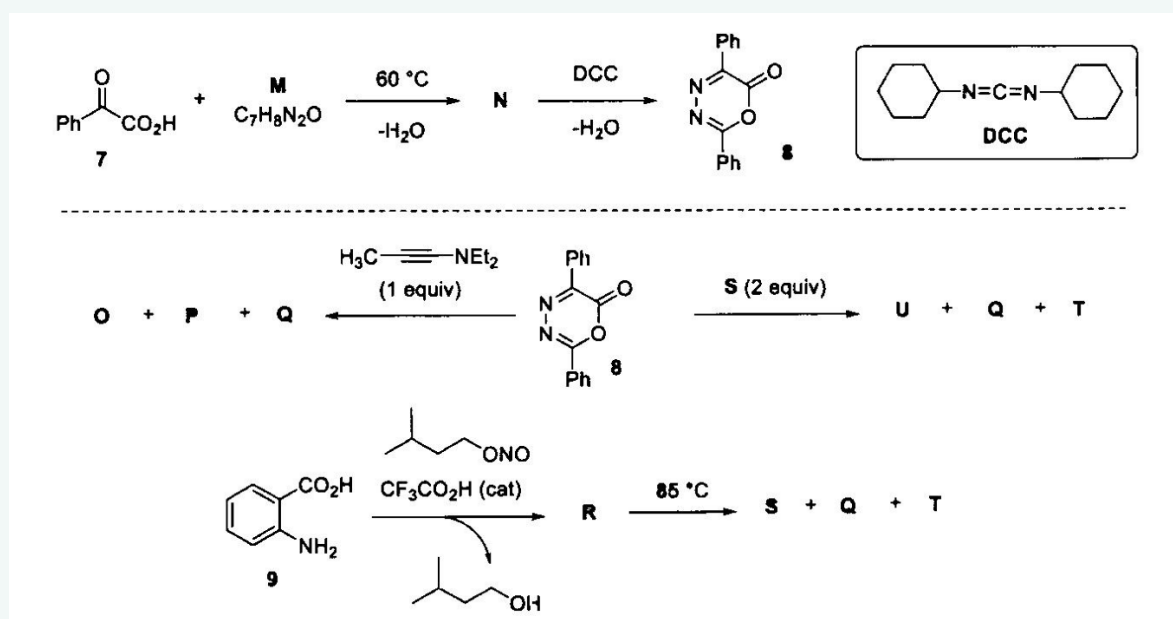
2.5 Bestimmen Sie die Struktur von **L**.

2.6 Welche der folgenden Aussagen beschreibt bzw. beschreiben die Funktion von CsF in der in Aufgabe **2.5** gezeigten Reaktion?

- Die pK_a -Werte von HF und dem β -Ketoester **6** in Dimethylsulfoxid (DMSO) betragen etwa 15 bzw. 14.
- ☐ F^- hydrolysiert die Trifluormethansulfonatgruppe (O_3SCF_3) von **5**.
- ☐ F^- greift die $-SiMe_3$ -Gruppe von **5** an.
- ☐ F^- wirkt als Base und deprotoniert **6**.
- ☐ F^- wirkt als Nukleophil und greift die Estergruppe von **6** an.

Das Diazapyron-Derivat **8** hat sich als nützliches Reagenz für den Aufbau verschiedener cyclischer Gerüste erwiesen. Seine Herstellung aus Phenylglyoxylsäure (**7**) und seine Verwendung in zwei verschiedenen Reaktionen werden nachfolgend beschrieben.

- **Q** und **T** sind unter Umgebungsbedingungen Gase.
- **O** und **P** sind Konstitutionsisomere.
- **Q** weist keine Signale im IR-Spektrum auf.
- Beim Erhitzen von 1 mol **R** auf 85 °C entsteht 1 mol des reaktiven Zwischenprodukts **S**.
- Die Reaktion von **8** mit zwei Äquivalenten **S** ergibt **U**, **Q** und **T**.



Hinweis:

equiv = Äquivalent

cat = Katalysator

2.7 Bestimmen Sie die Strukturen von M – U.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

• 2.1

Die folgende Konvention legt die Bezeichnungen **A** und **B** für die gesamte Lösung fest.

Spezies	Identifizierung und Position des Sternchens	SMILES
A	Anilin-1- ¹⁴ C: Setzen Sie * an das Kohlenstoffatom, das NH ₂ trägt.	<chem>N[14c]1ccccc1</chem>
B	Anilin-2- ¹⁴ C: Setzen Sie * an ein Kohlenstoffatom unmittelbar neben dem Kohlenstoffatom, das NH ₂ trägt.	<chem>Nc1[14cH]cccc1</chem>
C	Kaliumchlorid, KCl.	<chem>[K+].[Cl-]</chem>
D	Benzin mit einem ¹⁴ C-Atom an einem Ende seiner formalen Dreifachbindung; setzen Sie * an dieses Ende.	<chem>[14C]1#CC=CC=C1</chem>

Jedes markierte Molekül enthält **ein** radioaktives Kohlenstoffatom. Die Bezeichnungen **A** und **B** können ebenso gültig vertauscht werden, wenn ihre Spalten in 2.2 ebenfalls vertauscht werden.

• 2.2

Zwischenprodukt oder Produkt	Ausgehend von A	Ausgehend von B
Verbindung 1	☐	☒
BaCO ₃ , Fraktion 1	☒	☐
Verbindung 2	☐	☐
BaCO ₃ , Fraktion 2	☐	☒

1 ist Pentan-1,5-diamin, NCCCCCN; **2** ist Propan-1,3-diamin, NCCCN. Bariumcarbonat ist [Ba+2].[O-]C(=O)[O-].

• 2.3

Spezies	Name	SMILES
E	6-Methoxy-1,4-epoxy-1,4-dihydronaphthalin, das sauerstoffverbrückte Benzin-Furan-Cycloaddukt	<chem>COc1ccc2c(c1)C1C=CC2O1</chem>
F	Caesiumtrifluormethansulfonat, CsCF ₃ SO ₃	<chem>[Cs+].[O-]S(=O)(=O)C(F)(F)F</chem>
G	Fluortrimethylsilan, Me ₃ SiF	<chem>C[Si](C)(C)F</chem>

Bei **E** verbindet die Sauerstoffbrücke die Positionen 1 und 4; die verbleibende nichtaromatische Doppelbindung verbindet die Positionen 2 und 3. Die Stereochemie wird wie verlangt weggelassen.

• 2.4

Spezies	Name	SMILES
H	2,7-Dimethoxybiphenylen	<chem>COc1ccc2c(c1)-c1cc(OC)ccc1-2</chem>
I	2,6,11-Trimethoxytriphenylen	<chem>COc1ccc2c(c1)c1cc(OC)ccc1c1ccc(OC)cc21</chem>
J	2,6,10-Trimethoxytriphenylen	<chem>COc1ccc2c(c1)c1ccc(OC)cc1c1ccc(OC)cc21</chem>

Spezies	Name	SMILES
K	2,6-Dimethoxybiphenylen	<chem>COc1ccc2c(c1)-c1ccc(OC)cc1-2</chem>

- 2.5

L ist **2-(2-Acetylphenyl)essigsäuremethylester**, COC(=O)Cc1ccccc1C(C)=O. Die Acetyl- und die CH2CO2Me-Gruppe befinden sich an benachbarten Positionen des Benzolrings.

- 2.6

Kreuzen Sie **Aussagen 2 und 3** an:

- F^- greift die $-SiMe_3$ -Gruppe von **5** an.
- F^- wirkt als Base und deprotoniert **6**.

Das Fluoridion hat den SMILES [F-].

- 2.7

O und **P** können vertauscht werden.

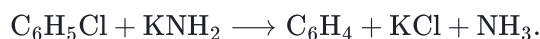
Spezies	Name oder genaue Identifizierung	SMILES
M	Benzohydrazid	<chem>NNC(=O)c1ccccc1</chem>
N	Phenylglyoxylsäurebenzoylhydrazon; dargestellt in der zur Cyclisierung befähigten <i>Z</i> -Geometrie	<chem>O=C(O)/C(=N\NC(=O)c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
O	4-(Diethylamino)-5-methyl-3,6-diphenyl-2H-pyran-2-on	<chem>O=C1OC(c2ccccc2)=C(C)C(N(CC)CC)=C1c1ccccc1</chem>
P	5-(Diethylamino)-4-methyl-3,6-diphenyl-2H-pyran-2-on	<chem>O=C1OC(c2ccccc2)=C(N(CC)CC)C(C)=C1c1ccccc1</chem>
Q	Distickstoff, N_2	<chem>N#N</chem>
R	Benzoldiazonium-2-carboxylat, ein inneres Diazonium-Carboxylat-Salz	<chem>O=C([O-])c1ccccc1[N+]\#N</chem>
S	Benzin	<chem>C1=CC=CC=C1</chem>
T	Kohlenstoffdioxid, CO_2	<chem>O=C=O</chem>
U	9,10-Diphenylanthracen	<chem>c1ccc2c(c1)c(-c1ccccc1)c1ccccc1c2-c1ccccc1</chem>

Lösung

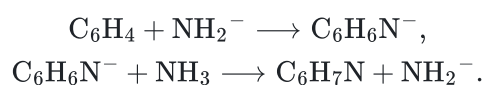
2.1 – Bildung und Abfangen von markiertem Benzin

Das Ausgangsmaterial ist Chlorbenzol-1- ^{14}C , c1[14c]1ccccc1. Kaliumamid, [K+].[NH2-], abstrahiert ein ortho-Wasserstoffatom. Die anschließende Eliminierung von Chlorid liefert **D**, wobei das ursprünglich chlortragende Kohlenstoffatom eines der beiden Enden der Arin-Bindung bildet.

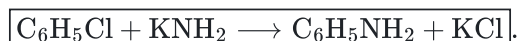
Die ausgeglichene Eliminierung lautet



Dabei bezeichnet C_6H_4 das markierte Benzin **D**. Das Amidion kann an beiden Enden seiner Arin-Bindung angreifen. Das entstehende Carbanion nimmt ein Proton von Ammoniak, NH_3 , auf:



Damit lautet die gesamte Substitution



Der Angriff am markierten Ende ergibt **A**, bei dem die Markierung am aminogruppentragenden Kohlenstoffatom sitzt. Der Angriff am anderen Ende ergibt **B**, bei dem die Markierung neben diesem Kohlenstoffatom sitzt. Die beiden Enden der Arin-Bindung sind bis auf das Isotop gleichwertig, was die nahezu gleichen Mengen erklärt.

Die formale Dreifachbindung im SMILES stellt eine **gespannte, gewinkelte Arin-Bindung** dar, deren Geometrie durch den sechsgliedrigen Ring eingeschränkt ist; sie impliziert nicht die lineare Geometrie eines gewöhnlichen acyclischen Alkins.

2.2 — Verfolgung des radioaktiven Kohlenstoffatoms beim Abbau

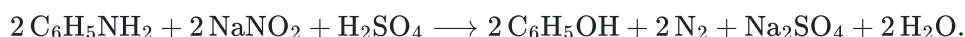
Nummerieren Sie den Anilining so, dass C_1 die Aminogruppe trägt und C_2 sowie C_6 dazu benachbart sind. Nach unserer Konvention gilt:

- **A** ist an C_1 markiert.
- **B** ist an C_2 markiert, durch Spiegelung gleichwertig an C_6 .

Die relevanten Strukturen in der Abbaufolge sind:

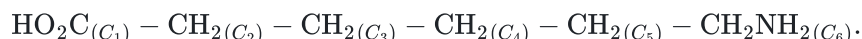
Struktur	Name	SMILES
Aromatisches Hydrolyseprodukt	Phenol	<chem>Oc1ccccc1</chem>
Cyclisches Keton	Cyclohexanon	<chem>O=C1CCCCC1</chem>
Aminosäure	6-Aminohexansäure	<chem>NCCCCC(=O)O</chem>
Oxidationsprodukt von 1	Glutarsäure oder Pentandisäure	<chem>O=C(O)CCCC(=O)O</chem>

Diazotierung und Hydrolyse ersetzen die Aminogruppe durch eine Hydroxygruppe, ohne das zugehörige Ringkohlenstoffatom zu entfernen. Eine ausgeglichene Gesamtgleichung mit den angegebenen Reagenzien lautet



Das phenolische Kohlenstoffatom wird zum Carbonylkohlenstoffatom des Cyclohexanons. Bei der Oximbildung, der Beckmann-Umlagerung und der Hydrolyse bleibt dieses Kohlenstoffatom als Carboxylkohlenstoffatom der 6-Aminohexansäure erhalten.

Eine mögliche Orientierung der geöffneten Kohlenstoffkette ist daher



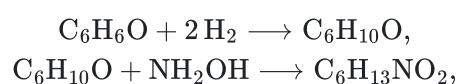
Bei einer Öffnung in der entgegengesetzten Richtung werden C_2 mit C_6 und C_3 mit C_5 vertauscht, ohne dass sich die Schlussfolgerungen ändern.

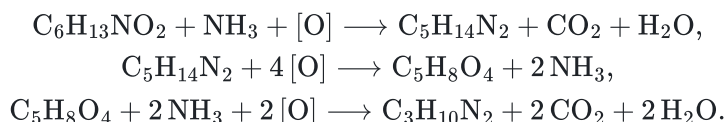
Der erste kettenverkürzende Abbau entfernt das Carboxylkohlenstoffatom C_1 als Kohlenstoffdioxid und liefert **1**. Durch Oxidation der beiden endständigen aminogruppentragenden Kohlenstoffatome von **1** entstehen die beiden Carboxylkohlenstoffatome der Glutarsäure. Deren anschließender Abbau entfernt diese Kohlenstoffatome, C_2 und C_6 , und liefert **2**.

Stufe	Erhaltene oder aufgefangene ursprüngliche Ringkohlenstoffatome
CO_2 , anschließend Fraktion 1	C_1
Verbindung 1	C_2, C_3, C_4, C_5, C_6
CO_2 , anschließend Fraktion 2	C_2, C_6
Verbindung 2	C_3, C_4, C_5

Folglich führt **A** nur zu einer Markierung in Fraktion 1. **B** führt zu einer Markierung in Verbindung **1** und Fraktion 2. Keines der beiden Ausgangsisotopomere führt zu einer Markierung in Verbindung **2**.

Der Vollständigkeit halber lassen sich die nicht näher angegebenen mehrstufigen Reaktionspfeile durch die folgenden ausgeglichenen Gesamtbilanzgleichungen beschreiben. Dabei steht [O] für ein Oxidationsäquivalent in Form eines Sauerstoffatoms; diese Gleichungen legen die weggelassenen experimentellen Reagenzien nicht fest. Hydroxylamin ist NO .





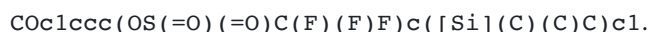
Bei jeder Abscheidung als Carbonat gilt



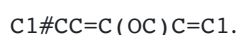
Ausgehend von reinem **B** verteilt sich ein radioaktives Kohlenstoffatom auf die beiden beim zweiten Abbau freigesetzten Kohlenstoffdioxidmoleküle. Die aufgefangene Fraktion ist daher radioaktiv, obwohl nicht jedes Carbonation markiert ist.

2.3 — Fluoridinduzierte Arin-Erzeugung und Abfangen mit Furan

Verbindung **3** ist 4-Methoxy-2-(trimethylsilyl)phenyltriflat:



Fluorid greift am Silicium an. Die Spaltung der Aryl-Silicium-Bindung und die anschließende Eliminierung der benachbarten Triflatgruppe erzeugen **4-Methoxybenzin**:



Das siliciumhaltige Produkt ist **G**, Fluorotrimethylsilan. Das abgehende Triflat bildet mit Caesium das ionische **F**.

Die ausgeglichene Gleichung der Arin-Erzeugung lautet



Furan, c1ccoc1 , fängt das Arin in einer [4+2]-Cycloaddition ab:



Zur Überprüfung der Zusammensetzung betrachten wir eine Probe von **E** mit einer Masse von 100.0 g. Mit den üblichen molaren Atommassen ergibt sich

$$n_{\text{C}} = \frac{75.8}{12.01} = 6.31 \text{ mol}, \quad n_{\text{H}} = \frac{5.8}{1.008} = 5.75 \text{ mol}, \quad n_{\text{O}} = \frac{18.4}{16.00} = 1.15 \text{ mol}.$$

Die Normierung auf zwei Sauerstoffatome ergibt

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 10.98 : 10.01 : 2.00 \approx 11 : 10 : 2.$$

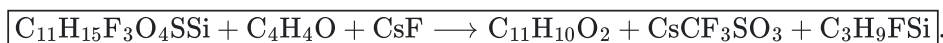
Somit bestätigt die Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$, genau die Formel, die sich durch Addition von Furan an Methoxybenzin ergibt. Die berechnete Zusammensetzung beträgt

$$75.84\% \text{ C}, \quad 5.79\% \text{ H}, \quad 18.37\% \text{ O},$$

in Übereinstimmung mit allen drei angegebenen Prozentwerten.

Das Produkt enthält einen Methoxysauerstoff und einen verbrückenden Ethersauerstoff, aber **keine Hydroxygruppe**, was das Fehlen eines mit D_2O austauschbaren Protons erklärt.

Die vollständig ausgeglichene Reaktion lautet



2.4 — Die beiden Dimere und die beiden Trimere

Das Methoxyarin hat die Formel $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$. Seine beiden möglichen Dimer-Verknüpfungsmuster ergeben Biphenylen-Derivate:



Seine beiden möglichen Trimer-Verknüpfungsmuster ergeben Triphenylen-Derivate:



Die berechnete monoisotopische Masse von $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3$ beträgt ungefähr 318.126 Da, in Übereinstimmung mit dem angegebenen Molekülion bei $m/z = 318.1$. Daher sind **I** und **J** die Trimere, während **H** und **K** die Dimere sind.

Zeichnen Sie für die Dimere ein Biphenylen-Gerüst mit einem zentralen viergliedrigen Ring und je einem benzenoiden Ring auf beiden Seiten:

- In **H** liegen die beiden Methoxygruppen auf **derselben Seite** der Längsachse des Gerüsts. Es handelt sich um 2,7-Dimethoxybiphenylen. Seine Gerüststruktur besitzt die Molekülebene als Spiegelebene sowie eine zweite, dazu senkrechte Ebene, die die beiden benzenoiden Hälften ineinander überführt.
- In **K** nehmen die Methoxygruppen diagonal gegenüberliegende Positionen ein. Es handelt sich um 2,6-Dimethoxybiphenylen. Ihm fehlt diese zweite Spiegelebene.

Bei den Trimeren können die drei aus dem Arin hervorgegangenen Einheiten alle dieselbe Orientierung im Umlaufsinn haben, oder eine davon kann umgekehrt sein:

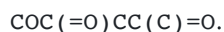
- **J**, 2,6,10-Trimethoxytriphenylen, besitzt eine dreizählige Rotationssymmetrie. Seine 21 Kohlenstoffatome bilden sieben Gruppen aus jeweils drei äquivalenten Kohlenstoffatomen, sodass **7** ^{13}C -NMR-Signale vorhergesagt werden.
- **I**, 2,6,11-Trimethoxytriphenylen, besitzt keine Symmetrieeoperation, die seine Kohlenstoffatome ineinander überführt. Es weist daher wie gefordert **21** unterschiedliche Kohlenstoffumgebungen auf.

2.5 — Identifizierung von L anhand seiner NMR-Spektren

Verbindung **5** ist 2-(Trimethylsilyl)phenyltriflat:



Verbindung **6** ist Acetessigsäuremethylester oder 3-Oxobutansäuremethylester:



Ihre Reaktion ergibt **L**, 2-(2-Acetylphenyl)essigsäuremethylester.

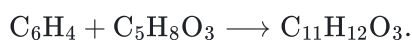
Beobachtetes Signal	Zuordnung in L
Vier aromatische Protonen, $\delta_{\text{H}} = 7.79$ bis 7.20 ppm	Disubstituierter Benzolring
$\delta_{\text{H}} = 3.91$ ppm, s, 2H; $\delta_{\text{C}} = 40.2$ ppm	Benzyllische $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ -Gruppe
$\delta_{\text{H}} = 3.66$ ppm, s, 3H; $\delta_{\text{C}} = 51.9$ ppm	Methoxygruppe des Esters
$\delta_{\text{H}} = 2.56$ ppm, s, 3H; $\delta_{\text{C}} = 28.8$ ppm	Methylgruppe der Acetylgruppe
$\delta_{\text{C}} = 201.3$ ppm	Ketoncarbonylgruppe
$\delta_{\text{C}} = 172.0$ ppm	Estercarbonylgruppe
Sechs Resonanzen von 127.5 bis 137.1 ppm	Sechs nichtäquivalente aromatische Kohlenstoffatome

Die Struktur erklärt alle elf Kohlenstoffresonanzen und alle zwölf Wasserstoffatome.

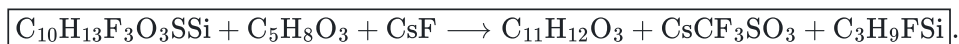
Der Mechanismus erklärt die benachbarten Substituenten:

1. Fluorid erzeugt Benzin aus **5** und bildet das Enolat von **6**.
2. Das Enolat-Kohlenstoffatom greift ein Arin-Kohlenstoffatom an, wodurch am benachbarten aromatischen Kohlenstoffatom ein Carbanion entsteht.
3. Dieses Carbanion greift intramolekular die Ketoncarbonylgruppe an, wobei ein viergliedriges Alkoxid-Zwischenprodukt entsteht.
4. Bei der Rückbildung der Carbonylgruppe wird die ursprüngliche Bindung zwischen dem Ketoncarbonylkohlenstoffatom und dem estergruppentragenden Kohlenstoffatom gespalten.
5. Die Protonierung ergibt **L**.

Somit wird Benzin formal in die Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindung zwischen Ketongruppe und Methylengruppe des Acetessigsäuremethylesters eingeschoben:



Unter Einbeziehung der Arin-Erzeugung lautet die ausgeglichene Nettoreaktion



Experimentell werden zwei Äquivalente CsF eingesetzt. Eines wird bei der Arin-Erzeugung verbraucht; das an der Deprotonierung beteiligte Fluorid wird im formalen Protonenübertragungszyklus regeneriert und fällt daher aus der Nettogleichung heraus.

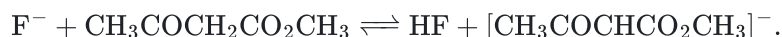
2.6 — Die beiden Funktionen von Fluorid

Die erste Funktion ist der **nukleophile Angriff am Silicium**, der durch Desilylierung und Triflat-Eliminierung das Arin erzeugt.

Die zweite Funktion ist die **Deprotonierung von Acetessigsäuremethylester**. Sein kohlenstoffzentriertes Enolat lässt sich darstellen als



Das ausgeglichene Säure–Base–Gleichgewicht lautet



Mit den angegebenen pK_a -Werten ergibt sich

$$K \approx 10^{pK_a(\text{HF}) - pK_a(\text{6})} = 10^{15-14} \approx 10.$$

Auf der angegebenen DMSO-Skala begünstigt dies die Enolatbildung. Der Zahlenwert ist keine unabhängig bestimmte Gleichgewichtskonstante für das Reaktionslösungsmittel MeCN, stützt aber die vorgesehene Funktion von Fluorid als Base.

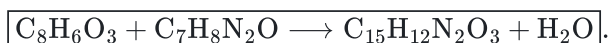
Weder eine Triflat-Hydrolyse noch ein Angriff auf die Estercarbonylgruppe ist erforderlich, um die beobachtete Reaktion zu erklären. Daher sind nur die Aussagen **2 und 3** richtig.

2.7 — Herstellung und Reaktionen des Diazapyrons

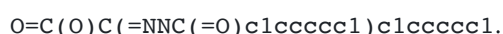
Bildung von M und N. Phenylglyoxylsäure **7**, O=C(O)C(=O)c1ccccc1, enthält eine Ketongruppe, die mit einem Hydrazid kondensieren kann.

Das Reagenz muss die zweite Phenylgruppe, beide benachbarten Stickstoffatome und die für den Heterocyclus benötigte Kohlenstoff–Sauerstoff-Einheit liefern. Benzohydrazid **M** erfüllt genau diese Anforderungen und besitzt die erforderliche Formel C7H8N2O.

Seine endständige Aminogruppe kondensiert mit der Ketongruppe von **7** zum Hydrazon **N**:

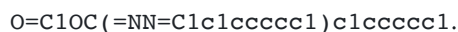


Die Konnektivität des Hydrazons lautet



Für den Ringschluss müssen sich die Carboxylgruppe und die über Stickstoff gebundene Benzoylgruppe auf derselben Seite der Hydrazon-Doppelbindung befinden. Die entsprechende, zur Cyclisierung befähigte *Z*-Geometrie ist durch den stereochemischen SMILES im Abschnitt Antworten angegeben.

Cyclodehydratisierung zu 8. Verbindung **8** ist 2,5-Diphenyl-6H-1,3,4-oxadiazin-6-on:



Bei der Cyclisierung wird der aus der Benzoylgruppe stammende Sauerstoff unter formaler Wasserabspaltung mit dem Carboxylkohlenstoffatom verbunden:



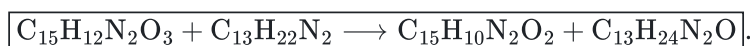
DCC ist *N, N'*-Dicyclohexylcarbodiimid,



Es nimmt die Bestandteile von Wasser auf und bildet *N, N'*-Dicyclohexylharnstoff,



Die ausgeglichene Gleichung unter Einbeziehung des Dehydratisierungsreagenzes lautet daher



Bildung von O, P und Q. Das Alkin ist *N, N*-Diethylprop-1-in-1-amin,

CC#CN(CC)CC.

Der C=N–N=C-Abschnitt von **8** geht mit diesem unsymmetrischen Alkin eine Cycloaddition ein. Die Abspaltung der benachbarten Stickstoffatome als **Q**, N₂, liefert ein α-Pyron.

Die beiden Alkin-Kohlenstoffatome werden zu den Positionen 4 und 5 des Pyrons. Ihre beiden möglichen Orientierungen ergeben:

- **O**: Diethylamino an Position 4 und Methyl an Position 5;
- **P**: Methyl an Position 4 und Diethylamino an Position 5.

Beide behalten die Phenylgruppen an den Positionen 3 und 6. Die ausgeglichene Gleichung gilt für jedes der beiden Regioisomere einzeln:



Die Angabe **O + P** im Schema bezeichnet ein Gemisch alternativer Produkte und bedeutet nicht, dass aus einem Molekül **8** jeweils ein Molekül beider Produkte entsteht.

Distickstoff passt zum IR-Befund: Die Streckschwingung eines homonuklearen N₂-Moleküls verändert dessen Dipolmoment nicht, sodass seine Grundschiwingung IR-inaktiv ist.

Bildung und Zersetzung von R. Verbindung **9** ist Anthranilsäure oder 2-Aminobenzoessäure,

Nc1ccccc1C(=O)O.

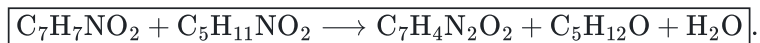
Das Alkylinitrit ist 3-Methylbutylinitrit,

CC(C)CCON=O.

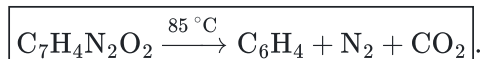
Es diazotiert die Aminogruppe und erzeugt das innere Salz **R**. Der gezeigte Alkohol ist 3-Methylbutan-1-ol,

CC(C)CCO.

Unter Einbeziehung des für die Atombilanz erforderlichen Wassers ergibt sich



Beim Erhitzen verliert **R** sowohl seine Diazoniumgruppe als auch sein Carboxylat-Kohlenstoffatom:



Somit ist **S** Benzin, **Q** Distickstoff und **T** Kohlenstoffdioxid. Die Gleichung liefert wie angegeben genau ein Mol **S** pro Mol **R**.

Bildung von U. Die Reaktion mit zwei Benzinmolekülen baut durch aufeinanderfolgende Cycloadditionen und Abspaltung von N₂ und CO₂ das Anthracen-Gerüst auf.

Jedes Benzin steuert einen äußeren benzenoiden Ring bei. Die beiden phenylgruppentragenden Kohlenstoffatome von **8** werden zu den Positionen 9 und 10 des zentralen Anthracenrings. Folglich ist **U** **9,10-Diphenylanthracen**.

Die vollständig ausgeglichene Gleichung lautet

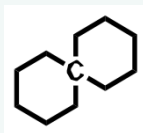


Die Kohlenstoffbilanz ist besonders aussagekräftig: $15 + 2(6) - 1 = 26$ Kohlenstoffatome verbleiben in **U**, während alle achtzehn Wasserstoffatome im organischen Produkt verbleiben.

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

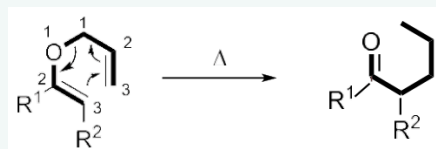
Aufgabe 3: ($\pm$)-Coerulescin

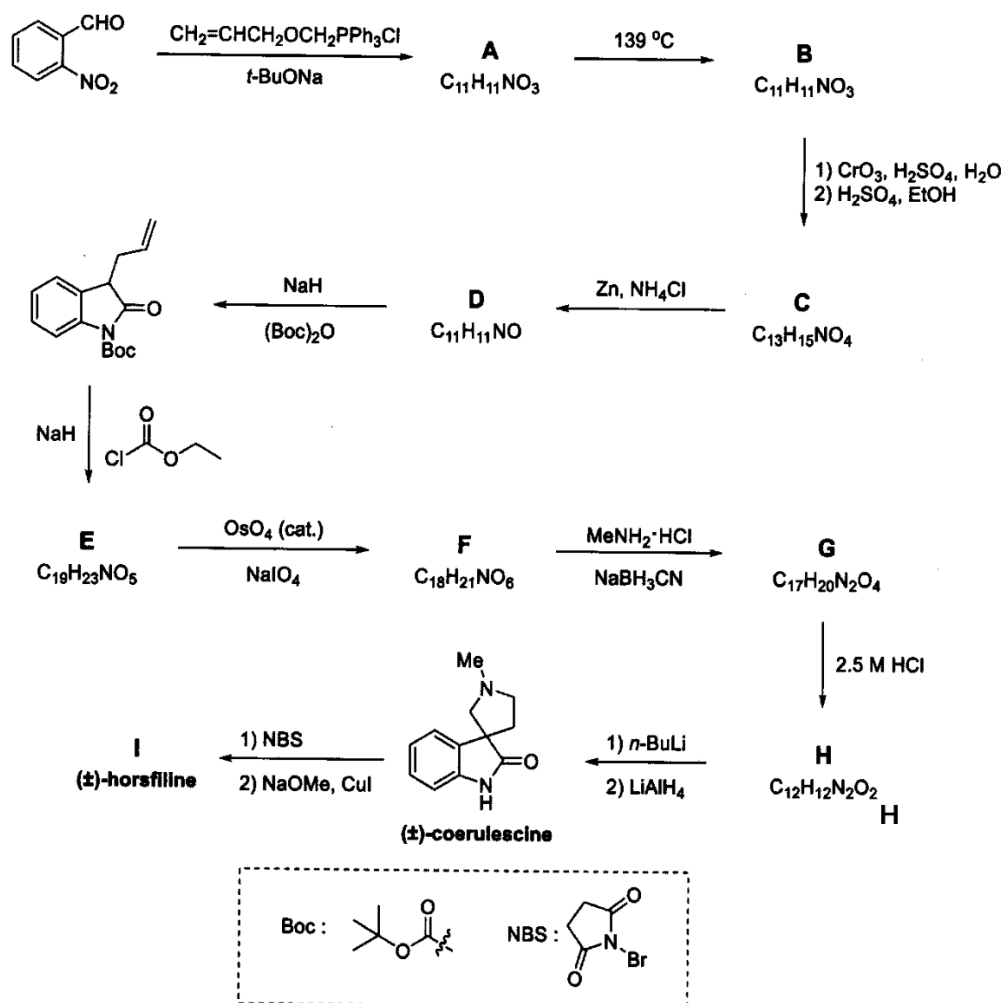
Eine Spiroverbindung ist typischerweise eine organische Verbindung mit Ringen, die über ein einziges gemeinsames Atom (Spiroatom) miteinander verknüpft sind, wie das in der nachstehenden Abbildung fett hervorgehobene Kohlenstoffatom. Das Spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindol]-Ringsystem ist ein Strukturgerüst, das in mehreren zytostatischen Alkaloiden und nicht natürlich vorkommenden Verbindungen enthalten ist. Coerulescin (1) und Horsfilin sind die einfachsten prototypischen Vertreter dieser Untergruppe und können über den nachstehend gezeigten Syntheseweg hergestellt werden.



Die Claisen-Umlagerung, eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung, ist eine leistungsfähige Reaktion zur Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, bei der ein Allylvinylether thermisch in eine ungesättigte Carbonylverbindung überführt wird, wie im nachstehenden Schema gezeigt. Beim Erhitzen von Verbindung **A** erfolgt eine Claisen-Umlagerung zur Carbonylverbindung **B**.

Bei dieser gesamten Aufgabe können Sie Ihre Antworten ohne stereochemische Angaben geben.





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

- A** ist ein nicht trennbares Gemisch aus *cis/trans*-Isomeren.
- B** weist eine IR-Absorption bei 1726 cm^{-1} auf.

3.2 Zeichnen Sie die Strukturen von **C**, **D**, **E** und **F**.

- D–F** haben eine bicyclische Struktur.

3.3 Wählen Sie die richtige Reihenfolge der Schritte für die Umwandlung von **F** in **G**.

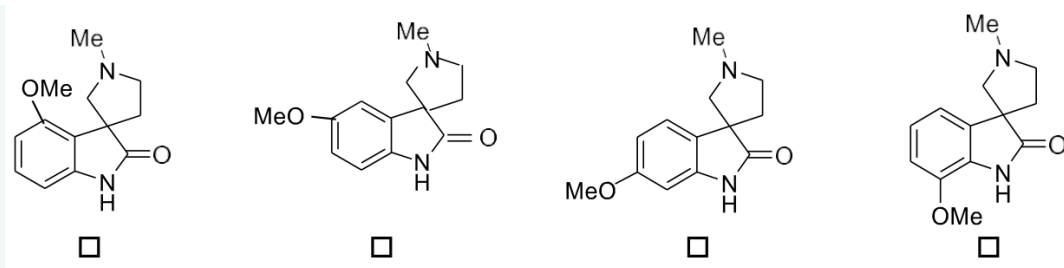
- ☐ Iminbildung, dann Reduktion, dann Amidierung
- ☐ Amidierung, dann Iminbildung, dann Reduktion
- ☐ Reduktion, dann Amidierung, dann Iminbildung

3.4 Zeichnen Sie die Strukturen von **G** und **H** (beides Spiroverbindungen).

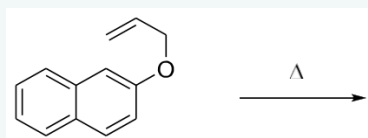
3.5 Zeichnen Sie die Struktur des Zwischenprodukts, das bei der Behandlung mit $n\text{-BuLi}$ im Schritt **H** → Coerulescin (1) entsteht.

Coerulescin (1) ergibt bei der Behandlung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) das Bromderivat, das beim Erhitzen mit Natriummethanolat in Gegenwart von Kupfer(I)-iodid **Horsfilin (I)** in 60% Ausbeute liefert.

3.6 Wählen Sie die richtige Struktur für Verbindung **I**, die mit den folgenden ausgewählten ^1H -NMR-Daten übereinstimmt: δ 7.05 (d, $J = 1.4\text{ Hz}$, 1H), 6.78 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 6.72 (dd, $J = 8.0, 1.4\text{ Hz}$, 1H) ppm. Kreuzen Sie das entsprechende Kästchen an.



3.7 Beim Erhitzen des Allylethers von 2-Naphthol wird eine sigmatrope Umlagerung ausgelöst. Zeichnen Sie die Struktur des aus dieser Reaktion isolierten Hauptprodukts.



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Die nachstehend angegebenen Positionen ohne Strich gehören zum Oxindolring; Positionen mit Strich gehören zum zweiten stickstoffhaltigen Ring. Stereochemische Angaben werden weggelassen, soweit die Aufgabenstellung dies erlaubt.

- **3.1**
- **A:** Allyl-2-(2-nitrophenyl)vinylether, ein *E/Z*-Gemisch.
 E : C=CCO/C=C/c1ccccc1[N+](=O)[O-]
 Z : C=CCO/C=C\c1ccccc1[N+](=O)[O-]
- **B:** 2-(2-Nitrophenyl)pent-4-enal.
O=CC(CC=C)c1ccccc1[N+](=O)[O-]
- **3.2**
- **C:** Ethyl-2-(2-nitrophenyl)pent-4-enoat.
CCOC(=O)C(CC=C)c1ccccc1[N+](=O)[O-]
- **D:** 3-Allylindolin-2-on.
O=C1Nc2ccccc2C1CC=C
- **E:** 1-tert-Butyl-3-ethyl-2-oxo-3-(prop-2-en-1-yl)indolin-1,3-dicarboxylat.
CCOC(=O)C1(CC=C)C(=O)N(C(=O)OC(C)(C)C)c2ccccc21
- **F:** 1-tert-Butyl-3-ethyl-2-oxo-3-(2-oxoethyl)indolin-1,3-dicarboxylat.
CCOC(=O)C1(CC=O)C(=O)N(C(=O)OC(C)(C)C)c2ccccc21
- **3.3** Kreuzen Sie das **erste Kästchen an: Iminbildung, dann Reduktion, dann Amidierung.**
- **3.4**
- **G:** Das am Oxindol-*N* Boc-geschützte Derivat von 1'-Methylspiro[indolin-3,3'-pyrrolidin]-2,2'-dion.
CN1CCC2(C1=O)c1ccccc1N(C(=O)OC(C)(C)C)C2=O
- **H:** 1'-Methylspiro[indolin-3,3'-pyrrolidin]-2,2'-dion.
CN1CCC2(C1=O)c1ccccc1NC2=O
- **3.5** Das **Lithiumsalz von H, das durch Deprotonierung seines Oxindolstickstoffs entsteht.**
CN1CCC2(C1=O)c1ccccc1[N-]C2=O.[Li+]
- **3.6** Kreuzen Sie die **zweite Struktur von links an: Horsfilin, das 5-Methoxyderivat von Coerulescin.**
CN1CCC2(C1)c1cc(OC)ccc1NC2=O

- **3.7 1-Allylnaphthalin-2-ol**, auch **1-Allyl-2-naphthol** genannt.

C=CCc1c(O)ccc2ccccc12

Lösung

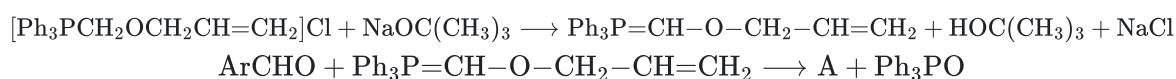
In der gesamten Lösung bezeichnet **Ar** die **2-Nitrophenylgruppe**. In Reduktionsgleichungen bezeichnet **[H]** ein formales reduzierendes Wasserstoffäquivalent, das von den angegebenen Reagenzien bereitgestellt wird.

3.1 – Wittig-Reaktion und Claisen-Umlagerung

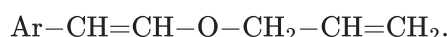
Natrium-tert-butanolat entfernt ein Proton vom Kohlenstoffatom neben dem Phosphor im Phosphoniumsalz. Dabei entsteht das **Allyloxymethylen-triphenylphosphor-Ylid**, dargestellt durch die SMILES-Schreibweise mit getrennten Ladungen:

C=CCO[CH-][P+](c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1

Die Aktivierung und die Wittig-Reaktion lassen sich wie folgt formulieren:

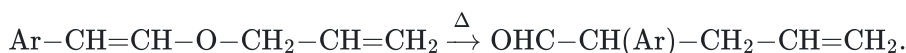


Der Aldehydkohlenstoff wird zum arylsubstituierten Kohlenstoffatom der neuen Doppelbindung. Der Ylidkohlenstoff wird zum sauerstoffgebundenen Kohlenstoffatom. **A** weist somit die folgende Verknüpfung auf:



Jedes Alkenkohlenstoffatom trägt zwei verschiedene Substituenten, sodass *E*- und *Z*-Formen möglich sind. Dies erklärt das angegebene nicht trennbare *cis/trans*-Gemisch.

Bei 139 °C durchläuft **A** eine konzertierte Claisen-Umlagerung:



Die sechsgliedrige Anordnung im Übergangszustand bewirkt drei gleichzeitige Veränderungen:

1. Die Bindung zwischen dem Sauerstoff und dem Allylkohlenstoff wird gespalten.
2. Zwischen dem endständigen Allylkohlenstoff und dem arylsubstituierten Vinylkohlenstoff entsteht eine neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung.
3. Der Vinylether wird zu einer Carbonylgruppe, während sich die Allyldoppelbindung verschiebt.

Der sauerstoffgebundene Vinylkohlenstoff trägt ursprünglich Wasserstoff, sodass das Carbonylprodukt der **Aldehyd B** und kein Keton ist. Seine Aldehydcarbonylgruppe steht mit der Absorption bei 1726 cm^{-1} im Einklang.

Sowohl **A** als auch **B** haben die Summenformel $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3$, wie es für eine Isomerisierung erforderlich ist.

3.2 – Identifizierung von C, D, E und F

Bildung von C. Die Jones-Oxidation überführt die Aldehydgruppe von **B** in **2-(2-Nitrophenyl)pent-4-ensäure**:

O=C(O)C(CC=C)c1ccccc1[N+](=O)[O-]

Eine ausgeglichene Oxidationsgleichung lautet



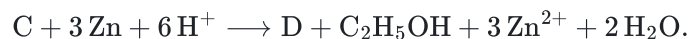
Die säurekatalysierte Veresterung mit Ethanol liefert anschließend **C**:



Der Ethylester hat die Summenformel $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_4$, in Übereinstimmung mit dem Schema.

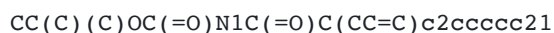
Bildung von D. Zink/Ammoniumchlorid reduziert die ortho-Nitrogruppe zu einer Aminogruppe. Die entstandene Aminogruppe greift die Estercarbonylgruppe intramolekular an. Unter Abspaltung von Ethanol schließt sich der fünfgliedrige Lactamring, wobei **3-Allylindolin-2-on, D**, entsteht.

Die ausgeglichene Nettoionengleichung, die Reduktion und Cyclisierung zusammenfasst, lautet

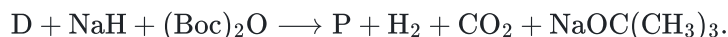


Der Benzolring und der neu gebildete Lactamring bilden die geforderte bicyclische Struktur. Die Summenformel des Produkts lautet $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$.

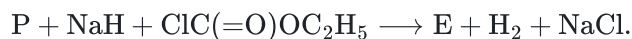
Bildung von E. Zunächst wird der Oxindolstickstoff mit Boc geschützt. Das explizit gezeichnete geschützte Zwischenprodukt **tert-Butyl-3-allyl-2-oxoindolin-1-carboxylat** sei **P** genannt:



Eine ausgeglichene Nettogleichung für die Einführung der Schutzgruppe unter den angegebenen Bedingungen mit Natriumhydrid lautet

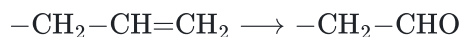


Eine zweite Behandlung mit Natriumhydrid entfernt den verbleibenden Wasserstoff am Oxindol-C3. Das entstandene Enolat greift **Chlorameisensäureethylester**, CCOC(=O)Cl, an, wodurch eine Ethoxycarbonylgruppe an C3 eingeführt wird:



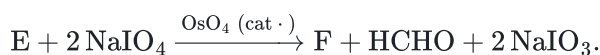
Somit trägt **E** sowohl eine Allylgruppe als auch eine Ethoxycarbonylgruppe an C3, während sein Stickstoff Boc trägt. Seine Summenformel lautet $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_5$.

Bildung von F. Osmiumtetroxid in katalytischer Menge und Natriumperiodat spalten das endständige Alken:



am erhalten bleibenden Molekülfragment. Das endständige Alkenkohlenstoffatom wird zu **Methanal (Formaldehyd)**, $\text{C}=\text{O}$.

Die ausgeglichene Nettooxidation lautet



Folglich wird der Allylsubstituent von **E** zu einem **2-Oxoethylsubstituenten** in **F**. Die Summenformel ändert sich von $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_5$ zu $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_6$, genau wie angegeben.

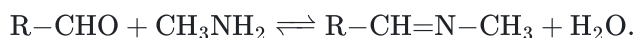
3.3 — Reihenfolge der Schritte von F zu G

Die richtige Reihenfolge lautet **Iminbildung → Reduktion → Amidierung**.

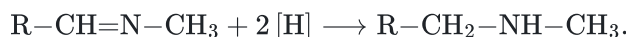
1. **Iminbildung.** Methylamin reagiert unter Wasserabspaltung mit der Aldehydgruppe von **F**. Das **N-Methylimin von F** ist:



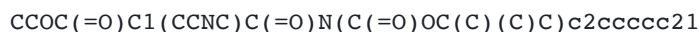
Für das aldehydhaltige Fragment lautet die ausgeglichene Kondensationsgleichung



2. **Reduktion.** Natriumcyanoborhydrid reduziert die Imin-/Iminiumfunktion zu einem sekundären Amin:



Das entstandene **2-(Methylamino)ethylderivat von F** ist:



3. **Amidierung.** Das sekundäre Amin greift die Carbonylgruppe des Ethylesters intramolekular an. Ethanol wird abgespalten, und ein fünfgliedriges *N*-Methylactam entsteht.

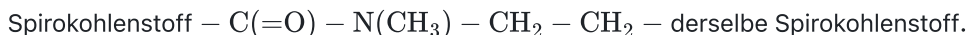
Die vollständige, hinsichtlich aller Atome ausgeglichene Nettoumwandlung lautet



Der Aldehyd kondensiert leicht mit Methylamin. Eine zuerst erfolgende Amidierung würde dagegen einen wesentlich weniger nucleophilen Amidstickstoff erzeugen, wodurch die vorgeschlagene anschließende Iminbildung ungünstig wäre.

3.4 — Strukturen von G und H

Der bei der Amidierung gebildete Ring weist die folgende Abfolge auf:

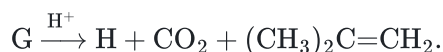


Er hat mit dem Oxindolring nur das ursprüngliche Oxindol-C3-Atom gemeinsam, sodass **G** eine Spiroverbindung ist. Sie enthält:

- die ursprüngliche Oxindolcarbonylgruppe;
- die neu gebildete *N*-Methylactamcarbonylgruppe;
- eine Boc-Gruppe am Oxindolstickstoff.

Ihre Summenformel lautet $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$.

Die Behandlung mit 2.5 M Salzsäure entfernt Boc und liefert die Oxindol-N-H-Verbindung **H**. Die Nettofragmentierung der Boc-Gruppe lässt sich wie folgt formulieren:



Das Kohlenwasserstoff-Nebenprodukt ist hier **2-Methylpropen**, $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$. Die Summenformel ändert sich durch den Verlust von $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$:



Beide Lactamcarbonylgruppen sind in **H** vorhanden.

3.5 — Mit *n*-BuLi gebildetes Zwischenprodukt

Der Oxindolstickstoff von **H** trägt ein saures Wasserstoffatom. *n*-Butyllithium entfernt dieses Wasserstoffatom, wobei das **Lithiumamidat von H** und Butan entstehen:



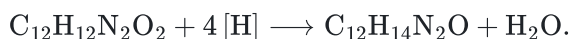
Um das Zwischenprodukt zu zeichnen, ersetzen Sie das Oxindol-**N-H** in **H** durch N^- und ein zugehöriges Li^+ . Beide Carbonylgruppen bleiben erhalten.

Die ionische SMILES-Schreibweise im Abschnitt Antworten gibt diese formal N-deprotonierte Struktur wieder. Die Ladung des Amidats ist über die Stickstoff-Carbonyl-Einheit delokalisiert; diese SMILES-Schreibweise legt weder die Koordination des Lithiums noch die Aggregation fest.

Die Deprotonierung macht die Oxindolcarbonylgruppe weniger elektrophil. Lithiumaluminiumhydrid reduziert anschließend die andere, zum *N*-Methylactam gehörende Carbonylgruppe zu einer Methylengruppe. Bei der Aufarbeitung wird die Oxindol-N-H-Gruppe wiederhergestellt, wodurch **Coerulescin**, **1'-Methylspiro[indolin-3,3'-pyrrolidin]-2-on**, entsteht:



Die gesamte Reduktion einschließlich der Aufarbeitung hat die formale Bilanz



3.6 — Identifizierung von Horsfilin

Die Antwort ist die **zweite Struktur von links**, mit einer Methoxygruppe an **Oxindol-C5**.

Ihre drei aromatischen Protonen sind H4, H6 und H7:

Proton	Angegebenes Signal	Zuordnung der Kopplung
H4	$\delta 7.05$, d, $J = 1.4$ Hz	Meta-Kopplung mit H6
H7	$\delta 6.78$, d, $J = 8.0$ Hz	Ortho-Kopplung mit H6
H6	$\delta 6.72$, dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz	Ortho-Kopplung mit H7 und Meta-Kopplung mit H4

Die große Kopplung kennzeichnet ein benachbartes Protonenpaar, H6–H7. Die kleine Kopplung kennzeichnet das meta-ständige Paar H4–H6.

Bei den alternativen 4- und 7-Methoxystrukturen bleiben jeweils drei aufeinanderfolgende aromatische Protonen erhalten, weshalb zwei deutliche Ortho-Kopplungen erforderlich wären. Sie passen nicht zum beobachteten Muster.

Die Kopplungstopologie allein erlaubt auch eine 6-Methoxyanordnung. Die **Zuordnungen der chemischen Verschiebungen und die Regiochemie der Reaktion** sprechen für C5: Der Lactamstickstoff dirigiert die aromatische Bromierung bevorzugt in die para-Position C5. Die kupfervermittelte Methoxylierung ersetzt anschließend das Brom am selben Kohlenstoffatom.

Das Zwischenprodukt ist **5-Bromcoerulestin**:

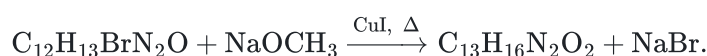


Die ausgeglichene Bromierung lautet



wobei das Bromierungsreagenz **N-Bromsuccinimid**, O=C1CCC(=O)N1Br, und sein Nebenprodukt **Succinimid**, O=C1CCC(=O)N1, ist.

Die Methoxylierung liefert Horsfilin:



Die angegebene Ausbeute von 60% ist die isolierte Ausbeute; sie ändert nichts an der Strukturzuordnung.

3.7 — Claisen-Umlagerung des Allylethers von 2-Naphthol

Die Ausgangsverbindung ist **2-(Allyloxy)naphthalin**:

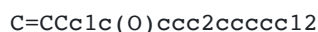


Bei ihrer bevorzugten aromatischen Claisen-Umlagerung entsteht die neue Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindung an **Naphthalin-C1**, benachbart zum sauerstoffgebundenen C2. Bei diesem Reaktionsweg bleibt während der Umlagerung ein benzoider Ring erhalten.

Das unmittelbar gebildete Keto-Zwischenprodukt ist **1-Allylnaphthalin-2(1H)-on**:

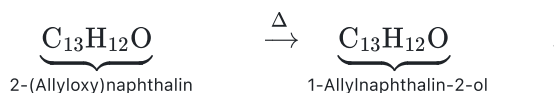


Protonenübertragung und Keto–Enol-Tautomerisierung stellen die Aromatizität wieder her und liefern **1-Allylnaphthalin-2-ol**:



Das zu zeichnende Produkt ist somit ein Naphthalinring mit **OH an C2** und **–CH₂–CH=CH₂ an C1**. Die Doppelbindung bleibt endständig.

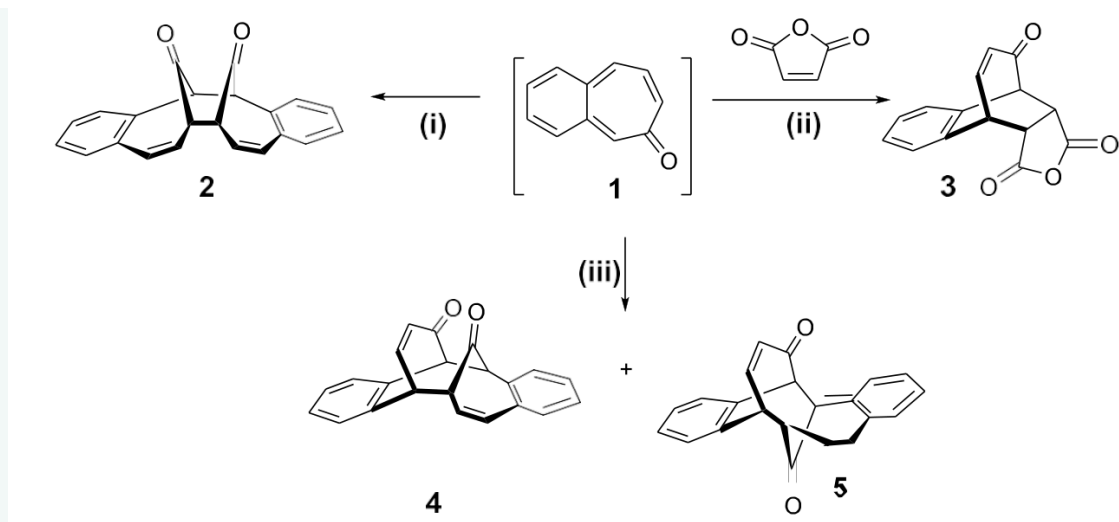
Die Gesamtreaktion ist eine Isomerisierung, bei der alle Atome erhalten bleiben:



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

Aufgabe 4: Auf die Symmetrie kommt es an!

In der organischen Chemie gibt es zahlreiche Reaktionen, die über cyclische Übergangszustände verlaufen und als pericyclische Reaktionen klassifiziert werden. Die von Robert B. Woodward und Roald Hoffmann entwickelten Woodward–Hoffmann-Regeln dienen dazu, stereochemische Aspekte und die Aktivierungsenergie pericyclischer Reaktionen zu erklären.



Woodward–Hoffmann-Regeln

Anzahl der Elektronen	Elektrocyclische Reaktionen: thermisch (Δ)	Elektrocyclische Reaktionen: photochemisch ($h\nu$)	Cycloadditionen: thermisch (Δ)	Cycloadditionen: photochemisch ($h\nu$)
$4n$, ($n = 1, 2, \dots$)	Konrotatorisch (con)	Disrotatorisch	Nicht begünstigt	Begünstigt
$4n + 2$, ($n = 1, 2, \dots$)	Disrotatorisch (dis)	Konrotatorisch	Begünstigt	Nicht begünstigt

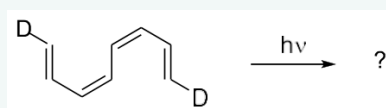
4.1 Vervollständigen Sie die Tabelle für die Reaktionen (i)–(iii) bzw. die Produkte **2–5**:

Reaktion	Produkt	[? + ?]-Cycloaddition	Δ oder $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

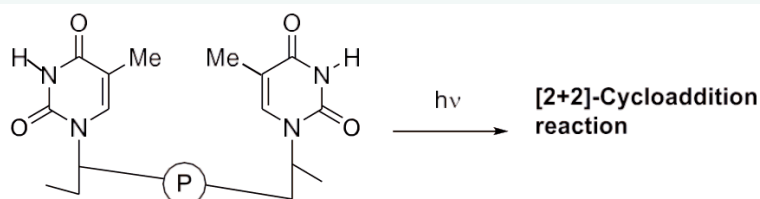
Es gibt drei mögliche Benzotropon-Isomere. Obwohl zwei der Benzotropon-Isomere isoliert wurden, ist 3,4-Benzotropon (**1**) bislang nicht isoliert worden. Seine Instabilität wird auf die *o*-chinoide Struktur von **1** zurückgeführt, da es im Benzolring kein Elektronensextett aufweist.

4.2 Zeichnen Sie die Strukturen der stabilen Benzotropon-Isomere **A** (mit 6 Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum) und **B** (mit 11 Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum).

4.3 Wenn das folgende Tetraen unter photochemischen Bedingungen umgesetzt wird, können gemäß den Woodward–Hoffmann-Regeln symmetrieerlaubte Produkte mit drei verschiedenen Ringgrößen entstehen. Kreuzen Sie in jeder Zeile die richtige Antwort an.



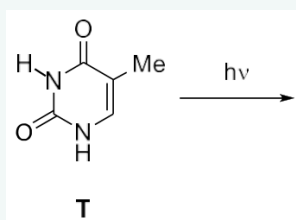
☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	



Prof. Dr. Aziz Sancar

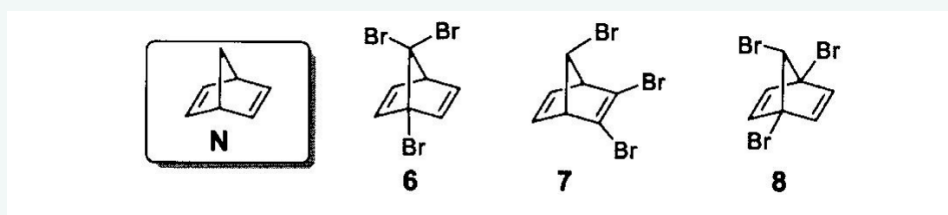
Der Nobelpreis für Chemie 2015 wurde gemeinsam an den türkischen Wissenschaftler Aziz Sancar, den schwedischen Wissenschaftler Tomas Lindahl und den amerikanischen Wissenschaftler Paul Modrich für ihre „mechanistischen Studien zur DNA-Reparatur“ verliehen. Die in der DNA vorkommenden Pyrimidinbasen können durch UV-Licht, das auf die Haut eines Menschen trifft, eine photochemische **[2+2]-Cycloadditionsreaktion** eingehen (siehe Abbildung oben). Dadurch wird die DNA geschädigt, was letztlich zu Hautkrebs führen kann. Die Forschung von Professor Aziz Sancar konzentrierte sich auf den DNA-Reparaturmechanismus für diese Art von Schädigung.

Thymin (**T**) ist eine der Nucleobasen, die eine solche photochemische Reaktion unter UV-Licht eingehen können. Nehmen wir an, dass eine Lösung von freiem Thymin mit UV-Licht bestrahlt wurde.

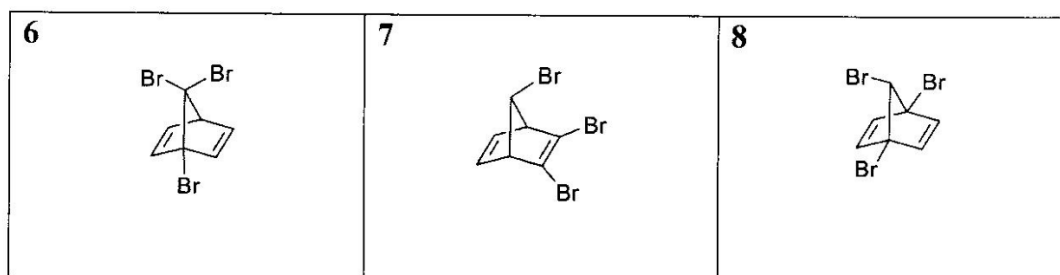


4.4 Zeichnen Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie die Strukturen aller möglichen Produkte dieser Reaktion zwischen zwei freien Thyminmolekülen (**T**). Kreisen Sie die chirale(n) Verbindung(en) ein. Es genügt, nur ein Enantiomer eines Enantiomerenpaares zu zeichnen. Beachten Sie, dass nur C=C-Bindungen an dieser Reaktion teilnehmen.

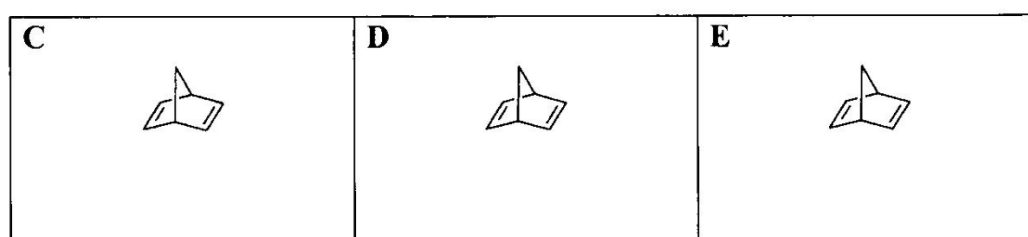
In der Literatur ist eine große Vielfalt halogenierter Derivate von Norbornadien (**N**) bekannt. Tribromnorbornadien ($C_7H_5Br_3$) besitzt sechs achirale (meso-)Isomere. Drei dieser Isomere (**6**, **7** und **8**) sind nachfolgend dargestellt.



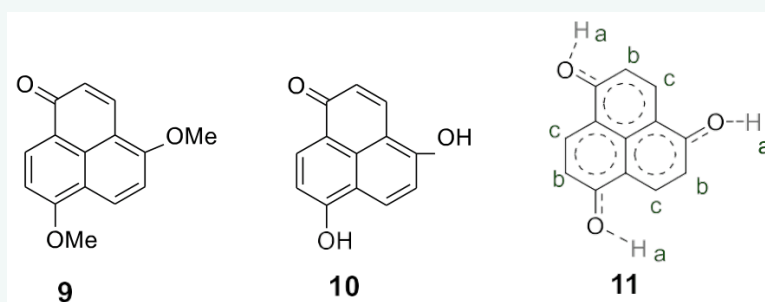
4.5 Wie viele Signale erwarten Sie in den ^{13}C -NMR-Spektren von **6**, **7** und **8**? Tragen Sie Ihre Antworten in die folgenden Kästchen ein.



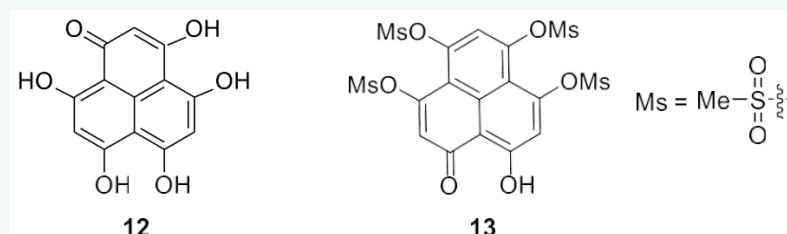
4.6 Zeichnen Sie die Strukturen der neben **6 – 8** verbleibenden achiralen (meso-)Isomere von Tribromnorbornadien ($\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$) (**C**, **D** und **E**) auf den vorgegebenen Gerüsten in den Kästchen ein.



Das NMR-Spektrum des Ethers **9** ist komplex. Die beiden MeO^- -Gruppen sind unterschiedlich, ebenso wie alle Wasserstoffatome an den Ringen. Diphenol **10** besitzt hingegen ein sehr einfaches NMR-Spektrum, und es gibt nur drei Arten von Protonen (mit a, b und c gekennzeichnet). Eine plausible gemittelte Struktur, die alle mesomeren Grenzstrukturen und die zugehörige Symmetrie berücksichtigt, ist als **11** dargestellt.



4.7 Wie viele Signale erwarten Sie in den ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren von **12** und **13**?



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 4.1

Reaktion	Produkt	Cycloaddition	Bedingung
i	2	[6 + 6]	$h\nu$
ii	3	[4 + 2]	Δ
iii	4	[6 + 4]	Δ
iii	5	[6 + 4]	Δ

• **4.2**

A: 4,5-Benzotropon — O=C1C=Cc2ccccc2C=C1

B: 2,3-Benzotropon — O=C1c2ccccc2C=CC=C1

- **4.3** Kreuzen Sie von oben nach unten **rechts, links, links** an. Die angegebenen Substituenten stehen in allen drei ausgewählten Strukturen **cis** zueinander. Ihre stereochemischen SMILES sind unten angegeben.
- **4.4** Vier Zeichnungen sind erforderlich: **cis-syn-**, **trans-syn-**, **cis-anti-** und **trans-anti-**Thymindimere. **Kreisen Sie trans-syn und cis-anti ein.** Unter Einbeziehung beider Mitglieder jedes Enantiomerenpaars gibt es sechs Stereoisomere.
- **4.5** **6: 5 Signale; 7: 4 Signale; 8: 4 Signale.**
- **4.6** Eine gültige Zuordnung ist **C = 1,2,6-Tribromnorbomadien**, **D = 1,3,5-Tribromnorbomadien** und **E = die andere 7-Konfiguration von 2,3,7-Tribromnorbomadien**. Die genauen Strukturen und stereochemischen SMILES folgen unten.
- **4.7**

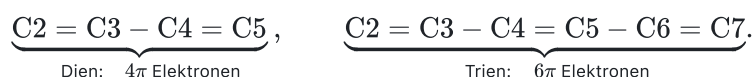
Verbindung	^{13}C -NMR-Signale	^1H -NMR-Signale
12	4	2
13	10	5

Lösung

4.1

Nummerieren Sie den Troponring so, dass sein Carbonylkohlenstoff C1 ist. Der Ausgangsstoff, **3,4-Benzotropon (1)**, ist O=C1C=C2C(=CC=C1)C=CC=C2.

Seine relevanten konjugierten Abschnitte sind:

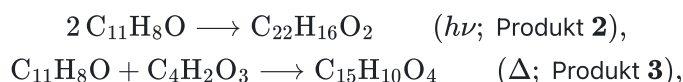


Die Carbonylgruppe bleibt bei diesen Cycloadditionen unverändert erhalten.

- **Produkt 2:** Beide Moleküle reagieren über ihre Trienabschnitte mit jeweils sechs Elektronen. Folglich handelt es sich um eine [6 + 6]-Cycloaddition mit $12 = 4(3)$ Elektronen, die photochemisch begünstigt ist.
- **Produkt 3:** Der Dienabschnitt mit vier Elektronen reagiert mit der Alkeneinheit mit zwei Elektronen des **Maleinsäureanhydrids**, O=C1OC(=O)C=C1. Dies ist eine thermische [4 + 2]-Cycloaddition, da $6 = 4(1) + 2$.
- **Produkte 4 und 5:** Bei beiden verbindet sich der Dienabschnitt mit vier Elektronen eines Moleküls mit dem Trienabschnitt mit sechs Elektronen eines anderen. Beide sind daher thermische [6 + 4]-Cycloaddukte, an deren Bildung $10 = 4(2) + 2$ Elektronen beteiligt sind.

Die verbrückende Ketongruppe ist besonders kennzeichnend für die Sechselektronenkomponente: Beim Ringschluss an C2 und C7 verbleibt C1, der Carbonylkohlenstoff, als Einkohlenstoffbrücke zwischen diesen Enden. Die Produkte **4** und **5** weisen unterschiedliche stereochemische Anordnungen auf, aber dieselbe Elektronenzahl der Cycloaddition.

Die ausgeglichenen molekularen Reaktionsgleichungen für die einzelnen Reaktionswege lauten:





Jede Dimerisierungsgleichung beschreibt einen Reaktionsweg zu einem Produkt; die Bildung eines Gemisches ändert die Stöchiometrie nicht.

4.2

Unter Berücksichtigung äquivalenter Nummerierungsrichtungen sind die drei möglichen Anellierungspositionen 2,3-, 3,4- und 4,5-. Die Aufgabenstellung benennt 3,4-Benzotropen als das instabile Isomer, sodass die beiden anderen verbleiben.

Zeichnen Sie für **A, 4,5-Benzotropen**, den Benzolring an die der Carbonylgruppe gegenüberliegende Troponbindung anelliert. Eine Symmetrieeoperation vertauscht die beiden Seiten des Moleküls:

- Der Carbonylkohlenstoff ist einzigartig.
- Die übrigen zehn Kohlenstoffatome bilden fünf äquivalente Paare.

Somit gilt:

$$N_{13\text{C}}(\mathbf{A}) = 1 + 5 = \boxed{6}.$$

Zeichnen Sie für **B, 2,3-Benzotropen**, den Benzolring an die dem Carbonylkohlenstoff benachbarte Bindung anelliert. Keine Symmetrieeoperation vertauscht verschiedene Kohlenstoffpositionen unter Erhaltung der vollständigen Struktur, daher gilt:

$$N_{13\text{C}}(\mathbf{B}) = \boxed{11}.$$

Ihre Namen und SMILES sind im Abschnitt Antworten angegeben. Beide Strukturen behalten ein benzoides aromatisches Sextett bei.

4.3

Der Ausgangsstoff ist **(1E,3Z,5Z,7E)-1,8-Dideuterioocta-1,3,5,7-tetraen**, $[\text{2H}]/\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{C}/[\text{2H}]$.

Nummerieren Sie seine konjugierten Kohlenstoffatome von links nach rechts als C1–C8. Für die in den Antwortmöglichkeiten dargestellten Reaktionswege gilt:

Zeile	Reagierender Abschnitt	Elektronen	Erforderliche photochemische Drehbewegung	Ausgewählte Stereochemie
Achtgliedriger Ring	C1–C8	8	Disrotatorisch	Die beiden D-Atome stehen cis zueinander: rechts
Viergliedriger Ring	C3–C6	4	Disrotatorisch	Die beiden Vinylsubstituenten stehen cis zueinander: links
Sechsgliedriger Ring	C1–C6 oder das äquivalente gegenüberliegende Ende	6	Konrotatorisch	D und der Vinylsubstituent stehen cis zueinander: links

Die Konfigurationen der endständigen Doppelbindungen erklären diese Ergebnisse:

- Der vollständige Achtelektronenabschnitt hat endständige **E/E**-Konfigurationen; eine disrotatorische Drehbewegung ergibt cis zueinander stehende D-Atome.
- Der mittlere Vierelektronenabschnitt hat endständige **Z/Z**-Konfigurationen; eine disrotatorische Drehbewegung ergibt cis zueinander stehende Vinylsubstituenten.
- Der Sechselektronenabschnitt hat endständige **E/Z**-Konfigurationen; eine konrotatorische Drehbewegung ergibt cis zueinander stehende D- und Vinylsubstituenten.

Die ausgewählten Strukturen sind:

Produkt	Name	Stereochemische SMILES
Achtgliedriger Ring	cis-7,8-Dideuteriocycloocta-1,3,5-trien	$[\text{2H}][\text{C@H}]1/\text{C}=\text{C}\backslash\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash[\text{C@H}]1[\text{2H}]$
Viergliedriger Ring	cis-3,4-Bis[(E)-2-deuteriovinyl]cyclobut-1-en	$[\text{2H}]/\text{C}=\text{C}/[\text{C@H}]1\text{C}=\text{C}[\text{C@H}]1/\text{C}=\text{C}/[\text{2H}]$

Produkt	Name	Stereochemische SMILES
Sechsgliedriger Ring	cis-6-Deuterio-5-[(E)-2-deuteriovinyl]cyclohexa-1,3-dien	[2H][C@H]1C=CC=C[C@H]1/C=C/[2H]

Ist ein Produkt chiral, gibt die SMILES eines der beiden Enantiomere an. Durch gleichzeitiges Umkehren aller ausgefüllten und gestrichelten Keile erhält man das ebenfalls erlaubte Spiegelbild.

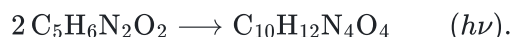
Bei jeder Elektrocyclisierung entsteht eine endständige σ -Bindung, während die verbleibenden π -Bindungen verschoben werden. Es kommen keine Atome hinzu, und es gehen keine verloren:



4.4

Thymin, auch **5-Methylpyrimidin-2,4(1H,3H)-dion**, hat die SMILES CC1=CNC(=O)NC1=O.

Nur seine C5=C6-Bindung reagiert. Zwei solche Bindungen gehen eine photochemische [2 + 2]-Cycloaddition ein, wobei ein Cyclobutanring entsteht:



Es gibt zwei Möglichkeiten, die beiden Moleküle miteinander zu verknüpfen:

- **Syn:** Es entstehen C5–C5'- und C6–C6'-Bindungen. Die methylgruppentragenden Kohlenstoffatome sind im Cyclobutan benachbart.
- **Anti:** Es entstehen C5–C6'- und C6–C5'-Bindungen. Die methylgruppentragenden Kohlenstoffatome liegen sich im Cyclobutan gegenüber.

Bei beiden Verknüpfungsmustern können die beiden Methylgruppen **cis**, auf derselben Seite des Cyclobutangerüsts, oder **trans**, auf gegenüberliegenden Seiten, angeordnet sein. Die ursprünglichen Verknüpfungen der Pyrimidinringe bleiben erhalten.

Name des Dimers	Stereochemische SMILES	Chiralität
cis-syn-Thymin-Cyclobutandimer	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@H]1[C@]2(C)C(=O)NC(=O)N1</chem>	Achiral
trans-syn-Thymin-Cyclobutandimer	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@@H]1[C@@]2(C)C(=O)NC(=O)N1</chem>	Chiral— einkreisen
cis-anti-Thymin-Cyclobutandimer	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@@]1(C)[C@@H]2NC(=O)NC1=O</chem>	Chiral— einkreisen
trans-anti-Thymin-Cyclobutandimer	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@]1(C)[C@H]2NC(=O)NC1=O</chem>	Achiral

Die **cis-syn**-Anordnung besitzt eine innere Spiegelsymmetrie, die die beiden Thymineinheiten vertauscht. Die **trans-anti**-Anordnung besitzt in einer idealisierten symmetrischen Konformation eine Inversionssymmetrie. Beide sind achiral.

Die **trans-syn**- und **cis-anti**-Anordnungen besitzen keine uneigentliche Symmetrioperation, die sie mit ihren Spiegelbildern zur Deckung bringt. Daher tritt jede als Enantiomerenpaar auf.

Folglich stellen die vier geforderten Zeichnungen

$$1 + 2 + 2 + 1 = \boxed{6}$$

einzelne Stereoisomere dar.

4.5

Verwenden Sie die Standardnummerierung von **Norbornadien**, **Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien**, C1=CC2C=CC1C2:

- C1 und C4 sind die Brückenköpfe.
- Die Doppelbindungen sind C2=C3 und C5=C6.
- C7 ist die Einkohlenstoffbrücke.

Die vorgegebenen Strukturen lassen sich wie folgt angeben. Bei **7** bedeutet „syn“, dass die C7–Br-Bindung zur dibromierten Alkenbrücke hin gerichtet ist.

Verbindung	Name	Stereochemische SMILES
6	1,7,7-Tribrombicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien	<chem>[C@]12(Br)C=C[C@H](C=C1)C2(Br)Br</chem>
7	7-syn-2,3,7-Tribrombicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien	<chem>[C@H]12C(Br)=C(Br)[C@H](C=C1)[C@H]2Br</chem>
8	1,4,7-Tribrombicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien	<chem>[C@]12(Br)C=C[C@](Br)(C=C1)[C@H]2Br</chem>

Die Äquivalenzklassen ihrer Kohlenstoffatome sind:

Verbindung	Gruppen äquivalenter Kohlenstoffatome	Anzahl der Signale
6	{1}, {4}, {7}, {2, 6}, {3, 5}	5
7	{1, 4}, {2, 3}, {5, 6}, {7}	4
8	{1, 4}, {2, 3}, {5, 6}, {7}	4

In **6** vertauscht die Spiegelebene durch C1, C4 und C7 die beiden Alkenbrücken, die beiden Brückenköpfe bleiben jedoch unterschiedlich.

In **7** und **8** vertauscht eine andere Spiegelebene die Brückenköpfe und die beiden Enden jedes Alkens. C7 bleibt einzigartig.

4.6

Die folgende Zuordnung von **C**, **D** und **E** ist gültig; die Buchstaben können vertauscht werden.

Kennzeichnung	Name	Stereochemische SMILES
C	1,2,6-Tribrombicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien	<chem>[C@]12(Br)C(Br)=C[C@H](C=C1Br)C2</chem>
D	1,3,5-Tribrombicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien	<chem>[C@]12(Br)C=C(Br)[C@H](C(Br)=C1)C2</chem>
E	7-anti-2,3,7-Tribrombicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien	<chem>[C@H]12C(Br)=C(Br)[C@H](C=C1)[C@@H]2Br</chem>

Zeichnen Sie diese wie folgt in die vorgegebenen Gerüste ein:

- **C**: Bringen Sie Br an einem Brückenkopf und an beiden direkt mit diesem Brückenkopf verbundenen Alkenkohlenstoffatomen an.
- **D**: Bringen Sie Br an einem Brückenkopf und an beiden direkt mit dem anderen Brückenkopf verbundenen Alkenkohlenstoffatomen an.
- **E**: Belassen Sie die beiden Br-Atome an derselben Doppelbindung wie in **7**, kehren Sie jedoch die Orientierung des C7-Substituenten um. Die C7-Br-Bindung ist von der dibromierten Alkenbrücke weg gerichtet.

Sowohl **C** als auch **D** behalten die Spiegelebene durch C1, C4 und C7 bei, die die beiden Alkenbrücken vertauscht. **E** behält die Ebene bei, die C1 mit C4, C2 mit C3 und C5 mit C6 vertauscht.

Diese Substitutionsmuster vervollständigen die sechs achiralen Isomere:

- Eines mit zwei Br-Atomen an C7: **6**.
- Zwei ohne Br an C7: **C** und **D**.
- Drei mit einem Br an C7: **7**, **8** und **E**.

4.7

Die durch **10/11** veranschaulichte Mittelung muss berücksichtigt werden. Die Bewegung eines Wasserstoffkerns zwischen Sauerstoffatomen ist **prototrope Tautomerie**, nicht lediglich Mesomerie; ein schneller Austausch macht symmetrieverwandte Positionen auf der NMR-Zeitskala äquivalent.

Die Referenzverbindung **10** ist **4,7-Dihydroxyphenalen-1-on**, O=C1C=CC2=C(O)C=CC3=C(O)C=CC1=C23.

Die folgenden SMILES stellen einzelne Keto-Enol-Tautomere von **12** und **13** dar. Gewöhnliche SMILES können deren zeitlich gemittelte gebrochene Bindungsordnungen oder Wasserstoffbesetzungen nicht codieren.

Verbindung	Name des dargestellten Tautomers	SMILES
12	3,4,6,7,9-Pentahydroxyphenalen-1-on	<chem>O=C1C=C(O)C2=C(O)C=C(O)C3=C(O)C=C(O)C1=C23</chem>

Verbindung	Name des dargestellten Tautomers	SMILES
13	9-Hydroxy-3,4,6,7-tetrakis(methansulfonyloxy)phenalen-1-on	<chem>O=C1C=C(OS(=O)(=O)C)C2=C(OS(=O)(=O)C)C=C(OS(=O)(=O)C)C3=C(OS(=O)(=O)C)C=C(O)C1=C23</chem>

Bei **12** macht die tautomere Mittelung alle sechs sauerstofftragenden peripheren Kohlenstoffatome äquivalent. Dreizählige Rotation und Spiegelung ergeben vier Kohlenstoffklassen:

Kohlenstoffklasse	Anzahl der Kohlenstoffatome in der Klasse
Zentrales, den drei Ringen gemeinsames Kohlenstoffatom	1
Übrige Kohlenstoffatome an den Ringverknüpfungen	3
Sauerstofftragende periphere Kohlenstoffatome	6
Periphere CH-Kohlenstoffatome	3

Daher gilt:

$$N_{13C}(\mathbf{12}) = \boxed{4}.$$

Die Protonen bilden zwei Klassen:

- Drei äquivalente CH-Protonen der Ringe.
- Fünf äquivalente, austauschende OH-Protonen.

Die fünf OH-Protonen sind in der gemittelten Beschreibung auf sechs Sauerstoffpositionen verteilt; die gemittelte Zeichnung bedeutet nicht, dass sechs OH-Protonen vorliegen. Somit gilt:

$$N_{1H}(\mathbf{12}) = \boxed{2}.$$

Bei **13** verhindern die mesylierten Sauerstoffatome die vollständige dreizählige Äquivalenz. Der Austausch zwischen den verbleibenden Carbonyl- und Hydroxylpositionen stellt eine Links-rechts-Spiegelsymmetrie wieder her.

Das Ringgerüst aus 13 Kohlenstoffatomen enthält drei einzeln auf sich selbst abgebildete Kohlenstoffatome und fünf äquivalente Paare:

$$N_{\text{Ringkohlenstoffumgebungen}} = 3 + \frac{13 - 3}{2} = 8.$$

Die vier Methylkohlenstoffatome der Mesylgruppen bilden zwei äquivalente Paare, wodurch zwei Signale hinzukommen:

$$N_{13C}(\mathbf{13}) = 8 + 2 = \boxed{10}.$$

Die Protonenklassen sind:

Protonenklasse	Gesamtintegral
Ring-CH auf der Spiegelachse	1 H
Die beiden anderen Ring-CH-Positionen	2 H
Austauschendes OH-Proton	1 H
Erstes äquivalentes Paar von Mesyl-Methylgruppen	6 H
Zweites äquivalentes Paar von Mesyl-Methylgruppen	6 H

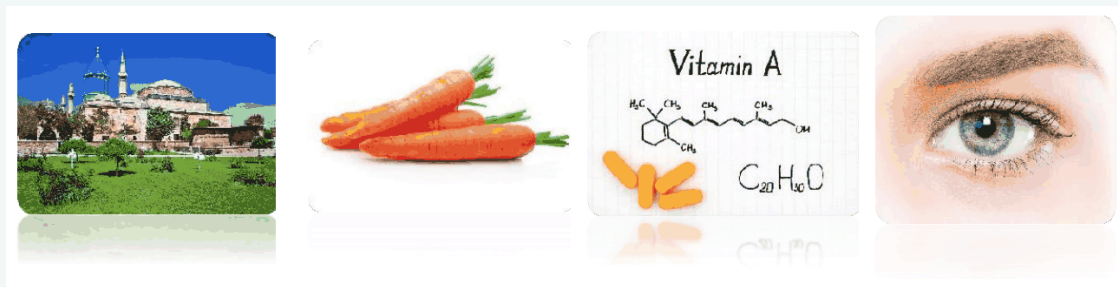
Damit gilt:

$$N_{1H}(\mathbf{13}) = \boxed{5}.$$

Diese Anzahlen schließen OH-Resonanzen ein und zählen unterschiedliche chemische Verschiebungen, nicht einzelne Multiplettlinien.

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

Aufgabe 5: Konya, Karotte, Beta-Carotin, Vitamin A, Immunsystem, Sehvermögen



Mevlana (Rumi) war ein großer Mystiker und Sufi-Dichter, der im 13th Jahrhundert in Konya lebte. Die indirekte Bedeutung Konyas für die Chemie besteht darin, dass die Stadt 65% der Karottenproduktion des Landes liefert; aus Karotten wird eines der essenziellen Vitamine (Vitamin A) gewonnen.

Die Karotte ist eine wichtige Quelle für β -Carotin, das dem Gemüse seine orange Farbe verleiht. Dieses Molekül ist ein rotorangefarbenes Pigment, das natürlicherweise in Pflanzen und Früchten vorkommt, und gehört zu den Carotinoiden mit Provitamin-A-Wirkung. Es wird in Vitamin A umgewandelt, das für normales Wachstum und normale Entwicklung, das Immunsystem und die Sehfunktion essenziell ist.

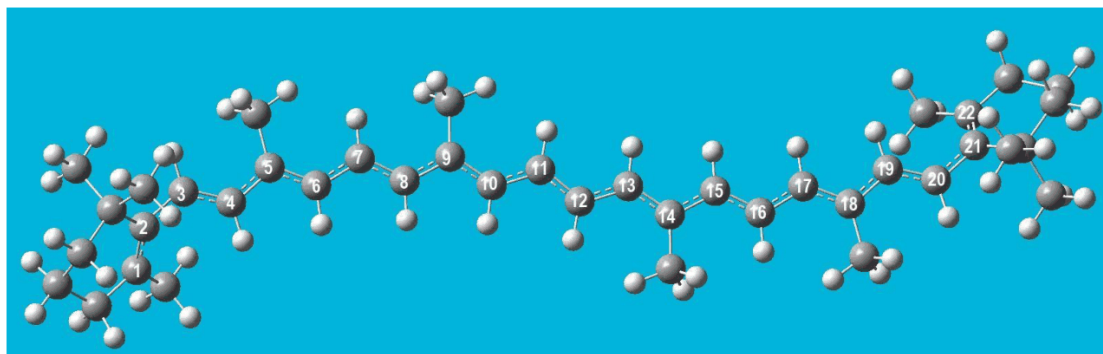


Abbildung 1. Kugel-Stab-Modell der Struktur von β -Carotin. Die grauen und weißen Kugeln stellen die Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffatome dar. Die nummerierten Kohlenstoffatome gehören zum linearen konjugierten π -Abschnitt des Moleküls.

β -Carotin besitzt eine ausgedehnte Polyenkette aus 22 Kohlenstoffatomen. Sie bildet ein konjugiertes π -System mit abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen. Die experimentell bestimmte Wellenlänge des Absorptionsmaximums ($\lambda_{\max}$) beträgt 455 nm. Wir nehmen an, dass alle Bindungen zwischen C_1 und C_{22} konjugierte Bindungen sind. Das Molekül enthält 22 π -Elektronen (Abbildung 1).

In einer groben Näherung wird angenommen, dass sich die Elektronen in den $C-2p_z$ -Orbitalen, die senkrecht zur Molekülebene stehen, entlang des gesamten Moleküls bewegen, ohne miteinander wechselzuwirken. Sie verhalten sich wie unabhängige Teilchen, die in einem Molekül eingeschlossen sind und sich in einer Dimension entlang der x-Achse bewegen. Aufgrund dieser Eigenschaften der π -Elektronen lassen sie sich mit dem einfachsten Modell, dem Modell **Teilchen im eindimensionalen Kasten**, beschreiben.

Die Wellenfunktion und die Energien der quantisierten Niveaus eines Elektrons, das sich in einem eindimensionalen Kasten mit unendlich hohen Potenzialwänden bewegt, sind wie folgt gegeben:

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

Dabei ist n die Quantenzahl, $n = 1, 2, 3, 4, \dots \infty$, und L die Kastenlänge.

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

In einem zweidimensionalen System wird im Rahmen der Näherung unabhängiger Teilchen die Wellenfunktion als Produkt eindimensionaler Wellenfunktionen und die Energie als Summe eindimensionaler Energien ausgedrückt. Die Energieniveaus des zweidimensionalen rechteckigen Kastens sind wie folgt gegeben:

$$E_{n_x n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\}$$

Dabei sind n_x, n_y die Quantenzahlen; sie sind positive ganze Zahlen. L_x, L_y sind die Abmessungen des Kastens im 2D-Modell. Sie sind positive Zahlen.

5.1 Das β -Carotin-Molekül ist orange, weil:

- i) Es im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbiert.
- ii) Der HOMO $\rightarrow$ LUMO-Übergang durch Absorption eines IR-Photons erfolgt.
- iii) Der Abstand zwischen dem 22nd und dem 23rd Energieniveau gleich der Energie des IR-Photons bei der Wellenlänge von orangefarbenem Licht ist.
- iv) Es grünes/blauges Licht absorbiert und rotes/gelbes Licht durchlässt.
- v) Es im UV-VIS-Bereich absorbiert, da das Molekül kein resultierendes Dipolmoment besitzt.

Welches Paar der obigen Aussagen ist richtig?

Die Aussagenpaare lauten wie folgt:

☐ a) i und ii	☐ b) i und iii	☐ c) i und iv	☐ d) i und v
☐ e) ii und iii	☐ f) ii und iv	☐ g) ii und v	☐ h) iii und iv
☐ j) iii und v	☐ k) iv und v		

Obwohl dies höchst unrealistisch ist, nehmen wir an, dass der konjugierte Abschnitt des Moleküls linear ist und mit dem Modell eines Teilchens im eindimensionalen Kasten behandelt wird, wie in Abbildung 2 gezeigt. In diesem Fall lässt sich die Kastenlänge näherungsweise als $L = 1.40 \times n_C$ (in Å) angeben, wobei n_C die Anzahl der Kohlenstoffatome im konjugierten Abschnitt ist.

Verwenden Sie diese Angaben zur Beantwortung der Fragen 5.2–5.6.

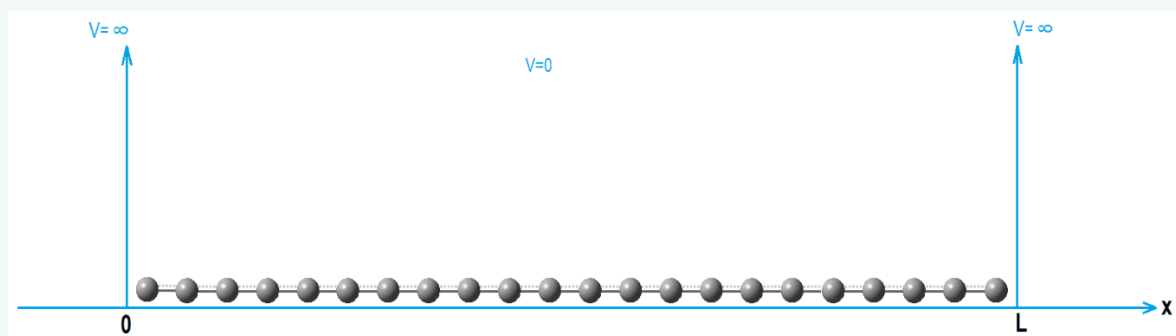


Abbildung 2. Schematische Darstellung des aus Kohlenstoffatomen des β -Carotins bestehenden geradlinigen konjugierten Abschnitts in einem eindimensionalen Kasten der Länge L .

5.2 Berechnen Sie die Energien (in J) der beiden niedrigsten Energieniveaus.

5.3 Zeichnen Sie die Wellenfunktionen der beiden niedrigsten Energieniveaus und beschriften Sie die x-Achse entsprechend.

5.4 Skizzieren Sie das Energieniveaudiagramm bis $n = 4$ unter Berücksichtigung der relativen Abstände.

5.5 Wie groß ist die gesamte π -Energie (in J) des Moleküls?

5.6 Berechnen Sie die Wellenlänge (in nm), bei der der Übergang zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Energieniveau erfolgt.

Verwenden Sie das Modell eines Teilchens im zweidimensionalen Kasten zur Beantwortung der Fragen 5.7 – 5.8.

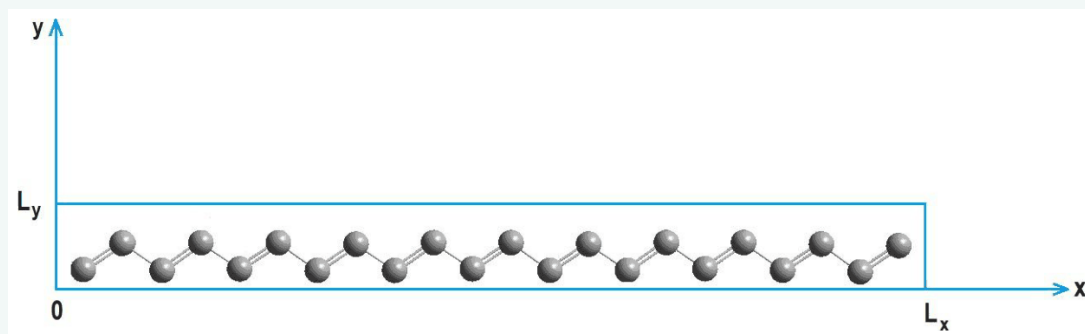


Abbildung 3. Schematische Darstellung der konjugierten Kohlenstoffatome des β -Carotins in einem zweidimensionalen Kasten.

Nehmen Sie an, dass der konjugierte Abschnitt aus konjugierten Bindungen besteht, die alle in trans-Anordnung zueinander stehen. Die Bewegung der π -Elektronen wird im zweidimensionalen rechteckigen Kasten mit den Abmessungen $L_x = 26.0 \text{ \AA}$, $L_y = 3.0 \text{ \AA}$ untersucht (Abbildung 3).

5.7 Berechnen Sie die Energien (in J) des höchsten besetzten und des niedrigsten unbesetzten Energieniveaus sowie die Wellenlänge (in nm), bei der der Übergang zwischen diesen Energieniveaus erfolgt.

5.8 Welchen Wert muss L_x (in $\text{\AA}$) haben, damit das Molekül Licht bei der experimentellen Wellenlänge $\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$ absorbiert, wenn L_y konstant bei $3.0 \text{ \AA}$ gehalten wird? (Nehmen Sie an, dass die Quantenzahlen für HOMO und LUMO dieselben sind wie in Frage 5.7.)

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **5.1: c) i und iv.**

- **5.2:** $E_1 = 6.35 \times 10^{-21} \text{ J}$; $E_2 = 2.54 \times 10^{-20} \text{ J}$.

- **5.3:** Für $0 \leq x \leq L$, mit $L = 30.8 \text{ \AA}$,

$$\Psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L}, \quad \Psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{2\pi x}{L}.$$

Die erste ist eine positive Halbwelle; die zweite besitzt einen positiven Wellenbauch, gefolgt von einem negativen Wellenbauch, mit einem inneren Knoten bei $x = L/2 = 15.4 \text{ \AA}$.

- **5.4:** Zeichnen Sie horizontale Niveaus bei $E/E_1 = 1, 4, 9, 16$, beschriftet mit $n = 1, 2, 3, 4$.

Aufeinanderfolgende Abstände stehen im Verhältnis $3 : 5 : 7$.

- **5.5:** $E_{\pi, \text{total}} = 6.43 \times 10^{-18} \text{ J}$ pro Molekül.

- **5.6:** HOMO $n = 11$, LUMO $n = 12$; $\lambda = 1.36 \times 10^3 \text{ nm}$.

- **5.7:** HOMO $(n_x, n_y) = (11, 1)$, mit $E_H = 1.75 \times 10^{-18} \text{ J}$; LUMO $(12, 1)$, mit $E_L = 1.95 \times 10^{-18} \text{ J}$; $\lambda = 969 \text{ nm}$.

- **5.8:** Unter der vorgegebenen Annahme unveränderter Quantenzahlen gilt $L_x = 17.8 \text{ \AA}$.

Lösung

Das Molekül ist **all-trans- β -Carotin**, $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$, mit dem SMILES-Code

CC1=C(/C=C/C(C)=C/C=C/C(C)=C/C=C/C(C)=C/C=C/C(C)=C/C=C/C2=C(C)CCCC2(C)C)C(C)(C)CCC1. Dieser legt die Stereochemie der acyclischen Doppelbindungen fest; er legt weder die dreidimensionale Konformation noch die vorgegebene Kasten geometrie fest.

Die Aufgabenstellung enthält keine Angaben zu den physikalischen Konstanten. Wir verwenden

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad m_e = 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg}, \quad c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}.$$

Jedes räumliche Orbital kann zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin aufnehmen. Folglich besetzen die 22 π -Elektronen im Grundzustand die elf niedrigsten räumlichen Orbitale.

5.1 — Ursprung der orangefarbenen Erscheinung

Das gemessene Absorptionsmaximum bei 455 nm liegt im blauen Bereich des sichtbaren Spektrums. Durch die Absorption von blauem/grünem Licht wird das durchgelassene oder reflektierte Licht mit roten/gelben Wellenlängen angereichert, wodurch die orangefarbene Erscheinung entsteht. Daher **sind i und iv richtig**, was **c** entspricht.

Die übrigen Aussagen sind falsch:

- **ii:** Der beobachtete Übergang erfolgt unter Beteiligung eines Photons des sichtbaren Lichts, nicht eines Infrarotphotons.
- **iii:** Bei zwei Elektronen pro Niveau sind HOMO und LUMO im eindimensionalen Modell die Niveaus 11 und 12. Außerdem gehört orangefarbenes Licht zum sichtbaren Spektrum, nicht zum Infrarotbereich.
- **v:** Das Fehlen eines permanenten Dipolmoments begründet nicht, dass ein Molekül im UV- und sichtbaren Bereich absorbiert. Die elektronische Absorption hängt von der Übergangsenergie und dem Übergangsdipolmoment ab.

5.2 — Die beiden niedrigsten eindimensionalen Energieniveaus

Die vorgegebene Kastenlänge beträgt

$$L = (1.40 \text{ Å})(22) = 30.8 \text{ Å} = 3.08 \times 10^{-9} \text{ m}.$$

Damit gilt

$$E_1 = \frac{h^2}{8m_e L^2} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s})^2}{8(9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg})(3.08 \times 10^{-9} \text{ m})^2} = \boxed{6.35 \times 10^{-21} \text{ J}}.$$

Da $E_n = n^2 E_1$, gilt

$$E_2 = 4E_1 = \boxed{2.54 \times 10^{-20} \text{ J}}.$$

5.3 — Skizzen der Wellenfunktionen

Sei $A = \sqrt{2/L}$. Innerhalb des Kastens gilt

$$\Psi_1(x) = A \sin \frac{\pi x}{L}, \quad \Psi_2(x) = A \sin \frac{2\pi x}{L}.$$

Beide Wellenfunktionen verschwinden an den Wänden und außerhalb des Kastens. Beschriften Sie die horizontale Achse mit x und verwenden Sie dabei diese Positionen:

x	0	$L/4$	$L/2$	$3L/4$	L
x , in Å	0	7.70	15.4	23.1	30.8
Ψ_1/A	0	$1/\sqrt{2}$	1	$1/\sqrt{2}$	0
Ψ_2/A	0	1	0	-1	0

Zeichnen Sie für $n = 1$ eine glatte positive Sinushalbwellen von $x = 0$ bis $x = L$, deren Maximum $+A$ bei $L/2$ liegt. Sie hat keinen inneren Knoten.

Zeichnen Sie für $n = 2$ eine vollständige Sinuswellen: ein positives Maximum $+A$ bei $L/4$, einen Knoten bei $L/2$ und ein negatives Minimum $-A$ bei $3L/4$.

Das Gesamtvorzeichen jeder der beiden Wellenfunktionen kann umgekehrt werden, ohne ihre physikalische Bedeutung zu ändern.

5.4 — Energieniveaudiagramm

Die Niveaus gehorchen der Beziehung $E_n = n^2 E_1$:

n	E_n/E_1	E_n , in J
1	1	6.35×10^{-21}
2	4	2.54×10^{-20}
3	9	5.72×10^{-20}
4	16	1.02×10^{-19}

Zeichnen Sie eine nach oben gerichtete Energieachse mit horizontalen Linien auf diesen Höhen. Die Abstände nehmen nach oben hin zu:

$$E_2 - E_1 = 3E_1, \quad E_3 - E_2 = 5E_1, \quad E_4 - E_3 = 7E_1.$$

Somit stehen die aufeinanderfolgenden Abstände im Verhältnis $\boxed{3 : 5 : 7}$.

5.5 — Gesamtenergie der π -Elektronen

Die 22 Elektronen besetzen die Niveaus $n = 1, \dots, 11$ mit jeweils zwei Elektronen pro Niveau. In der Näherung unabhängiger Elektronen gilt

$$E_{\pi, \text{total}} = 2 \sum_{n=1}^{11} E_n = 2E_1 \sum_{n=1}^{11} n^2.$$

Mit

$$\sum_{n=1}^{11} n^2 = \frac{11(12)(23)}{6} = 506,$$

erhalten wir

$$E_{\pi, \text{total}} = 1012E_1 = 1012(6.3508469 \times 10^{-21} \text{ J}) = \boxed{6.43 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

Dies ist die Gesamtenergie pro Molekül, bezogen auf das Nullpotenzial innerhalb des Kastens.

5.6 — HOMO–LUMO-Wellenlänge im eindimensionalen Modell

Das höchste besetzte Niveau ist $n = 11$, und das niedrigste unbesetzte Niveau ist $n = 12$. Daher gilt

$$\Delta E = E_{12} - E_{11} = (12^2 - 11^2)E_1 = 23E_1 = 1.4606948 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Das Gleichsetzen dieser Energiedifferenz mit der Photonenenergie ergibt

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{1.4606948 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

Damit gilt

$$\lambda = 1.35993 \times 10^{-6} \text{ m} = \boxed{1.36 \times 10^3 \text{ nm}}.$$

Diese Vorhersage einer Wellenlänge im Infrarotbereich weicht erheblich vom experimentellen Wert von 455 nm ab und verdeutlicht die Grenzen des vorgegebenen eindimensionalen Modells.

5.7 — HOMO, LUMO und Wellenlänge im zweidimensionalen Modell

Wir schreiben die Energie als

$$E_{n_x, n_y} = A_x n_x^2 + A_y n_y^2,$$

wobei

$$A_x = \frac{h^2}{8m_e L_x^2} = 8.91223 \times 10^{-21} \text{ J}, \quad A_y = \frac{h^2}{8m_e L_y^2} = 6.69407 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Hier sind $L_x = 2.60 \times 10^{-9} \text{ m}$ und $L_y = 3.0 \times 10^{-10} \text{ m}$.

Wir müssen die energetische Reihenfolge der zweidimensionalen Zustände überprüfen. Der niedrigste Zustand mit $n_y \geq 2$ ist $(1, 2)$:

$$E_{1,2} = A_x + 4A_y = 2.68654 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Im Vergleich dazu gilt

$$E_{12,1} = 144A_x + A_y = 1.95277 \times 10^{-18} \text{ J} < E_{1,2}.$$

Daher haben die ersten zwölf räumlichen Orbitale alle $n_y = 1$, mit $n_x = 1, \dots, 12$. Die Besetzung von elf Orbitalen ergibt

$$\boxed{\text{HOMO} = (11, 1)}, \quad \boxed{\text{LUMO} = (12, 1)}.$$

Ihre Energien sind

$$E_H = 121A_x + A_y = 1.7477873 \times 10^{-18} \text{ J} \approx \boxed{1.75 \times 10^{-18} \text{ J}},$$

$$E_L = 144A_x + A_y = 1.9527686 \times 10^{-18} \text{ J} \approx \boxed{1.95 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

Die identischen Beiträge der y -Richtung heben sich in der Energiedifferenz auf:

$$\Delta E = E_L - E_H = 23A_x = 2.0498129 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Mit dieser ungerundeten Energiedifferenz ergibt sich

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 9.69086 \times 10^{-7} \text{ m} = \boxed{969 \text{ nm}}.$$

5.8 — Für die Absorption bei 455 nm erforderliche Länge

Wie vorgegeben bleiben die Quantenzahlen von HOMO und LUMO gleich $(11, 1)$ bzw. $(12, 1)$. Ihr gemeinsamer Energiebeitrag der y -Richtung hebt sich erneut auf:

$$\Delta E = \frac{23h^2}{8m_e L_x^2}.$$

Für die Absorption bei $\lambda = 455 \times 10^{-9} \text{ m}$ gilt

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{23h^2}{8m_e L_x^2}.$$

Auflösen nach der positiven Länge ergibt

$$L_x = \sqrt{\frac{23h\lambda}{8m_e c}} = \sqrt{\frac{23(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s})(455 \times 10^{-9} \text{ m})}{8(9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg})(2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}}.$$

Somit gilt

$$L_x = 1.78155 \times 10^{-9} \text{ m} = \boxed{17.8 \text{ \AA}}.$$

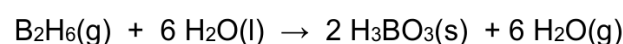
Dieses Ergebnis beruht auf der in der Frage ausdrücklich vorgegebenen Annahme unveränderter Quantenzahlen. Würden alle zweidimensionalen Niveaus bei dieser kürzeren Länge neu geordnet und besetzt, würden Zustände mit $n_y = 2$ zu den besetzten Zuständen gehören.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Thermodynamik auf einer interstellaren Reise

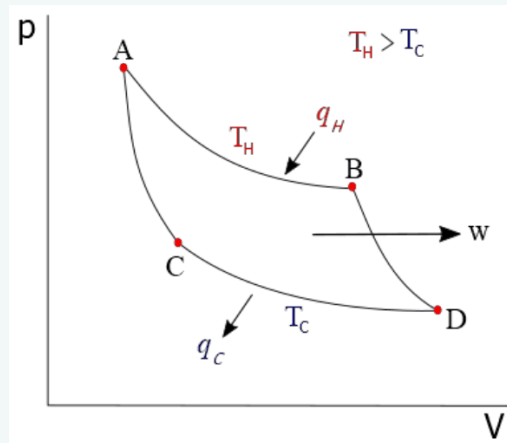
Teil 1

In einem hypothetischen Universum nimmt eine unbekannte Menge Diboran an der folgenden Reaktion teil:



Nehmen Sie an, dass in diesem hypothetischen Universum das bei dieser Reaktion erhaltene $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ bei 300 K vollständig sublimiert wurde. Die für die Sublimation erforderliche Energie wurde durch die während **eines Kreisprozesses** einer idealen Wärmekraftmaschine abgegebene Arbeit bereitgestellt. Dabei durchläuft ein Mol eines einatomigen idealen Gases den im folgenden Druck- p -Volumen- V -Diagramm beschriebenen Kreisprozess:

- A→B; isotherme reversible Expansion unter Aufnahme von 250 J durch Wärmeübertragung (q_H) bei einer Temperatur von 1000 K (T_H) aus einem heißen Wärmereservoir.
- B→D; reversible adiabatische Expansion.
- D→C; isotherme reversible Kompression bei einer Temperatur von 300 K (T_C) unter Abgabe einer bestimmten Wärmemenge (q_C) an ein kaltes Wärmereservoir.
- C→A; reversible adiabatische Kompression.

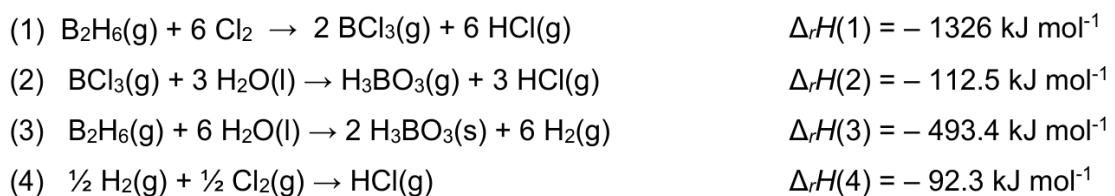


Nach den Wärmeübertragungen wird die verbleibende Energie als Arbeit (w) abgegeben. Außerdem hängen q_H und q_C wie folgt mit T_C und T_H zusammen:

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

Der Wirkungsgrad des Kreisprozesses ergibt sich aus der vom Kreisprozess abgegebenen Arbeit (w), geteilt durch die vom Kreisprozess aufgenommene Wärme (q_H).

Die Enthalpieänderungen der folgenden Reaktionen bei 300 K sind gegeben.



6.1 Berechnen Sie die molare Sublimationsenthalpie (in kJ mol^{-1}) von H_3BO_3 bei 300 K.

6.2 Berechnen Sie $\Delta_r U$ (Änderung der inneren Energie) in kJ mol^{-1} bei 300 K für die oben angegebenen Reaktionen (2) und (4) (nehmen Sie für jede gasförmige Spezies in jeder Reaktion ideales Gasverhalten an).

6.3 Berechnen Sie die insgesamt von einer Wärmekraftmaschine geleistete Arbeit ($|w|$) in J und die insgesamt an das kalte Wärmereservoir abgegebene Wärme ($|q_C|$) in J.

6.4 Berechnen Sie den Wirkungsgrad der oben beschriebenen Wärmekraftmaschine.

6.5 Berechnen Sie die Entropieänderung (ΔS) für die Prozesse A→B und D→C in der Wärmekraftmaschine in J K^{-1} .

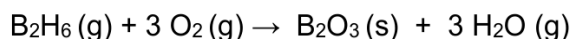
6.6 Berechnen Sie die Änderung der Gibbs-Energie (ΔG) in J für die Prozesse A→B und D→C in der Wärmekraftmaschine.

6.7 Berechnen Sie das Verhältnis des Drucks am Punkt A zum Druck am Punkt B des Kreisprozesses (Standarddruck: 1 bar).

6.8 Berechnen Sie die Stoffmenge an $\text{H}_2(\text{g})$ (in Mol), die gemäß der zu Beginn der Aufgabe angegebenen Reaktion bei einem Kreisprozess der Maschine entsteht.

Teil 2

Interstellare Reisen lassen sich unter Verwendung von Diboran als Raketentreibstoff durchführen. Die Verbrennung von Diboran ist unten dargestellt:



Die Verbrennung von Diboran wird in einem geschlossenen Behälter (100 dm^3) bei verschiedenen Temperaturen experimentell untersucht, und die Stoffmengen im Gleichgewicht werden aufgezeichnet.

Temperatur	8930 K	9005 K
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	0.38 mol	0.49 mol
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	0.20 mol	0.20 mol

Der Partialdruck von $\text{O}_2(\text{g})$ wurde auf 1 bar eingestellt und unter allen Bedingungen konstant gehalten.

Nehmen Sie für dieses hypothetische Universum an, dass $\Delta_r S^\circ$ und $\Delta_r H^\circ$ temperaturunabhängig sind, die molare Standardentropie (S°) von $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ sich nicht mit dem Druck ändert, alle gasförmigen Spezies sich wie ideale Gase verhalten und alle Spezies bei allen Temperaturen in derselben Phase verbleiben, ohne sich vor oder nach der Reaktion weiter zu zersetzen. Bearbeiten Sie unter diesen Annahmen die folgenden Aufgaben:

6.9 Berechnen Sie K_p (die auf Drücken beruhende Gleichgewichtskonstante) bei 8930 K und 9005 K.

6.10 Berechnen Sie $\Delta_r G^\circ$ der Reaktion in kJ mol^{-1} bei 8930 K und 9005 K. (Falls Sie K_p nicht bestimmen konnten, verwenden Sie bitte $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0.5$.)

6.11 Berechnen Sie $\Delta_r G^\circ$ (in kJ mol^{-1}), $\Delta_r H^\circ$ (in kJ mol^{-1}) und $\Delta_r S^\circ$ (in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) der Verbrennungsreaktion bei 298 K. (Falls Sie K_p nicht bestimmen konnten, verwenden Sie bitte $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0.5$.)

6.12 Kreuzen Sie in der Tabelle die richtige Antwort an, indem Sie bestimmen, ob die Verbrennungsreaktionen bei der jeweils unten angegebenen Temperatur T unter Standarddruck (1 bar) begünstigt sind oder nicht.

Temperatur	Begünstigt	Nicht begünstigt
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 Berechnen Sie $\Delta_f H$ (kJ mol^{-1}) und S° ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) von $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ mithilfe der in der folgenden Tabelle angegebenen Werte. ($\Delta_f H$ = Bildungsenthalpie, S° = Standardentropie)

(Falls Sie $\Delta_r H^\circ$ und $\Delta_r S^\circ$ der Verbrennung nicht bestimmen können, verwenden Sie bitte $\Delta H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

Verbindung	$\Delta_f H$ (298 K)	S° (298 K)
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	$36.40 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.23 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{O}_2(\text{g})$	0.00 kJ mol^{-1}	$0.16 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$	$-1273 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.05 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 6.1:** Borsäure, H_3BO_3 , SMILES `OB(O)O`: $\Delta_{\text{sub}} H = +25.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 6.2:** $\Delta_r U(2) = -120.0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_r U(4) = -92.3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- 6.3: $|w| = 175 \text{ J}$; $|q_C| = 75 \text{ J}$.
- 6.4: $\eta = 0.700 = 70.0\%$.
- 6.5: $\Delta S_{A \rightarrow B} = +0.250 \text{ J K}^{-1}$; $\Delta S_{D \rightarrow C} = -0.250 \text{ J K}^{-1}$.
- 6.6: $\Delta G_{A \rightarrow B} = -250 \text{ J}$; $\Delta G_{D \rightarrow C} = +75 \text{ J}$.
- 6.7: $p_A/p_B = 1.0305 \approx 1.031$.
- 6.8: Wasserstoff, H_2 , SMILES $[\text{H}][\text{H}]$: $n = 2.10 \times 10^{-2} \text{ mol}$.
- 6.9: $K_p(8930 \text{ K}) = 1.16$; $K_p(9005 \text{ K}) = 0.915$, unter Verwendung dimensionsloser, auf den Standardzustand normierter Konstanten.
- 6.10: $\Delta_r G^\circ(8930 \text{ K}) \approx -11.0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_r G^\circ(9005 \text{ K}) \approx +6.64 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 6.11: Bei 298 K: $\Delta_r G^\circ \approx -2.05 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r H^\circ \approx -2.12 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta_r S^\circ \approx -236 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- 6.12: **Begünstigt:** 298 K und 8930 K. **Nicht begünstigt:** 9005 K und 9100 K.
- 6.13: Wasserdampf, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, SMILES o: $\Delta_f H^\circ \approx -269 \text{ kJ mol}^{-1}$, $S^\circ \approx 0.141 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Lösung

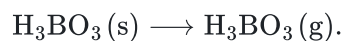
Wir verwenden die Gaskonstante

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Für das Arbeitsgas ist zugeführte Wärme positiv, und w bezeichnet die **am** Gas verrichtete Arbeit, sodass $\Delta U = q + w$ gilt. Die von der Maschine abgegebene Arbeit beträgt $|w|$. In den Zwischenrechnungen werden zusätzliche Stellen beibehalten.

6.1

Die gesuchte Sublimation der Borsäure lautet



Wir kombinieren die angegebenen Reaktionen gemäß

$$(1) + 2(2) - 12(4).$$

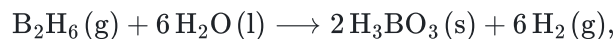
Chlor, Bortrichlorid und Chlorwasserstoff kürzen sich heraus, und es ergibt sich



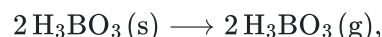
Die Reaktionsenthalpie beträgt

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{gas}} &= -1326 + 2(-112.5) - 12(-92.3) \\ &= -443.4 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Wir subtrahieren Reaktion (3),



deren Enthalpie $-493.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt. Der resultierende Prozess ist



mit der Enthalpieänderung

$$-443.4 - (-493.4) = +50.0 \text{ kJ}$$

für die Sublimation von zwei Mol. Somit gilt

$$\Delta_{\text{sub}} H(300 \text{ K}) = +25.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

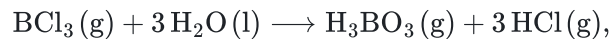
6.2

Für ideale Gase gilt unter Vernachlässigung der kleinen pV -Beiträge kondensierter Phasen

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n_g RT,$$

wobei Δn_g die Summe der stöchiometrischen Koeffizienten der gasförmigen Produkte abzüglich derjenigen der gasförmigen Edukte ist.

Für Reaktion (2),



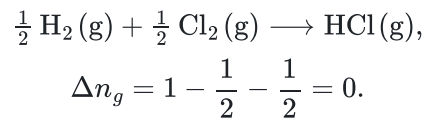
trägt das flüssige Wasser nicht zu Δn_g bei, sodass

$$\Delta n_g = (1 + 3) - 1 = 3.$$

Daher gilt

$$\begin{aligned}\Delta_r U(2) &= -112.5 - \frac{3(8.314)(300)}{1000} \\ &= -119.9826 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\boxed{\approx -120.0 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Für Reaktion (4),



Somit gilt

$$\boxed{\Delta_r U(4) = \Delta_r H(4) = -92.3 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

6.3

Aus der angegebenen Beziehung für eine reversible Wärmekraftmaschine folgt

$$|q_C| = |q_H| \frac{T_C}{T_H} = 250 \frac{300}{1000} = \boxed{75 \text{ J}}.$$

Das Gas kehrt nach einem Kreisprozess in seinen Ausgangszustand zurück, sodass $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$ gilt. Seine netto zugeführte Wärme beträgt

$$q_{\text{net}} = 250 - 75 = 175 \text{ J}.$$

Folglich ist $w = -175 \text{ J}$, und die abgegebene Arbeit beträgt

$$\boxed{|w| = 175 \text{ J}}.$$

6.4

$$\eta = \frac{|w|}{q_H} = \frac{175}{250} = 1 - \frac{300}{1000} = \boxed{0.700 = 70.0\%}.$$

6.5

Für einen reversiblen isothermen Prozess gilt

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}.$$

Während $A \rightarrow B$ nimmt das Gas Wärme auf:

$$\boxed{\Delta S_{A \rightarrow B} = \frac{250}{1000} = +0.250 \text{ J K}^{-1}}.$$

Während $D \rightarrow C$ gibt es Wärme ab:

$$\boxed{\Delta S_{D \rightarrow C} = \frac{-75}{300} = -0.250 \text{ J K}^{-1}}.$$

Bei den beiden reversiblen adiabatischen Schritten ist die Entropieänderung null, sodass die gesamte Entropieänderung des Arbeitsgases über den Kreisprozess null beträgt.

6.6

Die Enthalpie eines idealen Gases hängt nur von der Temperatur ab. Daher gilt für jeden isothermen Schritt $\Delta H = 0$, und

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

Somit gilt

$$\Delta G_{A \rightarrow B} = -1000(0.250) = -250 \text{ J},$$

und

$$\Delta G_{D \rightarrow C} = -300(-0.250) = +75 \text{ J}.$$

6.7

Für die reversible isotherme Expansion eines Mols gilt

$$q_H = nRT_H \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right).$$

Da $p_A V_A = p_B V_B$ gilt,

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{p_A}{p_B}.$$

Daher gilt

$$\ln\left(\frac{p_A}{p_B}\right) = \frac{250}{(1)(8.314)(1000)},$$

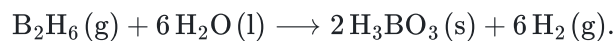
und

$$\frac{p_A}{p_B} = \exp\left(\frac{250}{8314}\right) = 1.030526 \approx 1.031.$$

Der Standarddruck kürzt sich in diesem Druckverhältnis heraus.

6.8

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet in Übereinstimmung mit Reaktion (3)



Die gesamte abgegebene Arbeit von 175 J liefert die Sublimationsenergie. Somit gilt

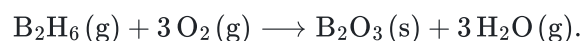
$$n(\text{H}_3\text{BO}_3) = \frac{175 \text{ J}}{25.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}} = 7.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Bei der Reaktion entstehen auf je zwei Mol Borsäure sechs Mol Wasserstoff:

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) &= \frac{6}{2} n(\text{H}_3\text{BO}_3) \\ &= 3(7.00 \times 10^{-3}) \\ &= \boxed{2.10 \times 10^{-2} \text{ mol}}. \end{aligned}$$

6.9

Die ausgeglichene Verbrennungsreaktion lautet



Setzt man die Aktivität von reinem festem B_2O_3 gleich eins, so gilt

$$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\circ)^3}{(p_{\text{B}_2\text{H}_6}/p^\circ)(p_{\text{O}_2}/p^\circ)^3}, \quad p^\circ = 1 \text{ bar}.$$

Da $p_{\text{O}_2} = p^\circ$ gilt, ist der zugehörige Faktor gleich eins.

Mit $p_i = n_i RT/V$ und $V = 100 \text{ dm}^3$ ergibt sich:

Temperatur	$p_{\text{B}_2\text{H}_6} / \text{bar}$	$p_{\text{H}_2\text{O}} / \text{bar}$
8930 K	$\frac{0.38(0.08314)(8930)}{100} = 2.82127276$	$\frac{0.20(0.08314)(8930)}{100} = 1.48488040$
9005 K	$\frac{0.49(0.08314)(9005)}{100} = 3.66851093$	$\frac{0.20(0.08314)(9005)}{100} = 1.49735140$

Die Druckverhältnisse sind dimensionslos, und es ergibt sich

$$K_p(8930 \text{ K}) = \frac{(1.48488040)^3}{2.82127276} = 1.16045779 \approx 1.16,$$

und

$$K_p(9005 \text{ K}) = \frac{(1.49735140)^3}{3.66851093} = 0.91512703 \approx 0.915.$$

6.10

Die Standardreaktions-Gibbs-Energie ist

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p.$$

Bei 8930 K gilt

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= -\frac{(8.314)(8930) \ln(1.16045779)}{1000} \\ &= -11.04859 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx -11.0 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Bei 9005 K gilt

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= -\frac{(8.314)(9005) \ln(0.91512703)}{1000} \\ &= +6.64018 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx +6.64 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Dies sind Standardreaktions-Gibbs-Energien. Die tatsächliche Reaktions-Gibbs-Energie ist bei der jeweiligen Gleichgewichtszusammensetzung null.

6.11

Nach Voraussetzung sind $\Delta_r H^\circ$ und $\Delta_r S^\circ$ temperaturunabhängig. Daher gilt

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ.$$

Durch Subtraktion dieser Gleichung für die beiden Temperaturen erhält man

$$\Delta_r S^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ(9005) - \Delta_r G^\circ(8930)}{9005 - 8930}.$$

Mit den ungerundeten Werten ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= -\frac{6.640184 - (-11.048592)}{75} \\ &= -0.23585035 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -235.85035 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \approx -236 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

Dann gilt

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_r G^\circ(8930) + 8930 \Delta_r S^\circ \\ &= -11.048592 + 8930(-0.23585035) \\ &= -2117.19224 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx -2.12 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Diese Enthalpie- und Entropiewerte gelten auch bei 298 K. Somit folgt

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ(298) &= -2117.19224 - 298(-0.23585035) \\ &= -2046.90884 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx -2.05 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Als unabhängige Kontrolle liefert die integrierte van-'t-Hoff-Gleichung,

$$\ln\left(\frac{K_{p,2}}{K_{p,1}}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

dieselbe Reaktionsenthalpie.

6.12

Unter Standardzustandsbedingungen ist die Verbrennung begünstigt, wenn $\Delta_r G^\circ < 0$ gilt.

Hier gilt

$$\Delta_r G^\circ(T) = -2117.19224 + 0.23585035T \text{ kJ mol}^{-1},$$

mit T in Kelvin. Somit ergibt sich:

Temperatur	$\Delta_r G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	Begünstigt	Nicht begünstigt
298 K	-2046.91	✓	
8930 K	-11.05	✓	
9005 K	+6.64		✓
9100 K	+29.05		✓

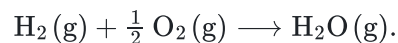
Die Temperatur des Vorzeichenwechsels beträgt

$$T_* = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{-2117.19224}{-0.23585035} \approx 8977 \text{ K}.$$

Da sowohl $\Delta_r H^\circ$ als auch $\Delta_r S^\circ$ negativ sind, ist die Verbrennung unterhalb dieser Temperatur begünstigt.

6.13

Die Standardbildungsreaktion von Wasserdampf lautet



Es sei

$$h = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})).$$

Für die Verbrennungsreaktion ergibt die Summe der Bildungsenthalpien der Produkte abzüglich der Summe für die Edukte

$$\Delta_r H^\circ = [-1273 + 3h] - [36.40 + 3(0.00)].$$

Daher gilt

$$-2117.19224 = 3h - 1309.40,$$

also

$$h = \frac{-2117.19224 + 1309.40}{3} = -269.26408 \approx -269 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Entsprechend sei

$$s = S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$$

in $\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Dann gilt

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= [0.05 + 3s] - [0.23 + 3(0.16)] \\ &= 3s - 0.66.\end{aligned}$$

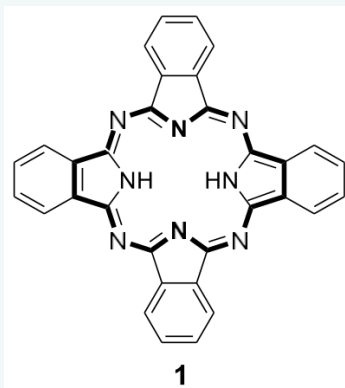
Mit $\Delta_r S^\circ = -0.23585035 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ergibt sich

$$s = \frac{-0.23585035 + 0.66}{3} = 0.14138322 \approx 0.141 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Diese Werte ergeben sich aus den vorgegebenen Daten des hypothetischen Universums.

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: Phthalocyanine

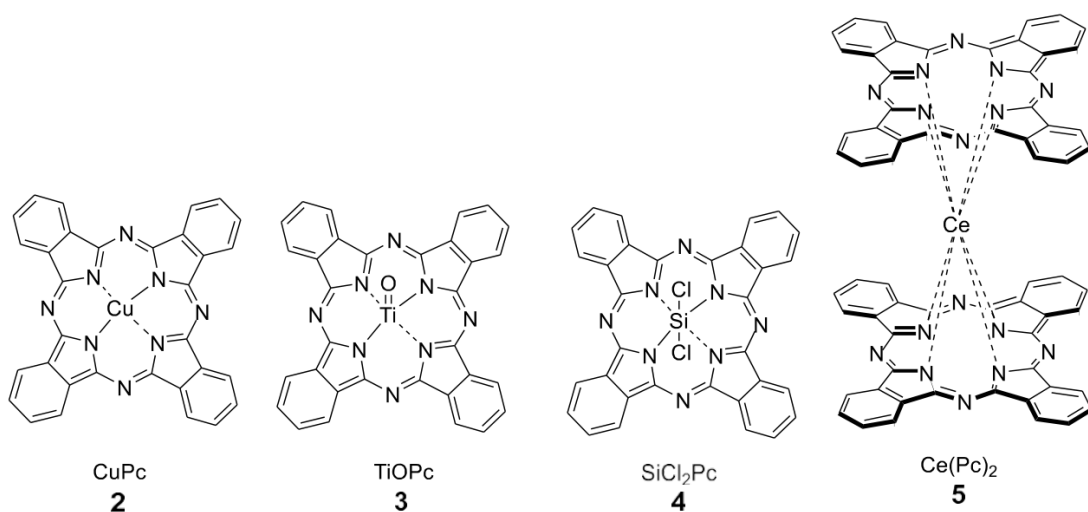


Emeritierter Professor Özer Bekaroğlu

Der Begriff Phthalocyanin (Pc) leitet sich von den griechischen Wörtern „naphtha“, das Erdöl bedeutet, und „cyanine“, das dunkelblau bedeutet, ab. Der türkische Wissenschaftler Özer Bekaroğlu kann als Pionier der Pc-Chemie in der Türkei angesehen werden.

Metallfreies Phthalocyanin (**1**, H_2Pc) ist eine große planare makrocyclische Verbindung mit der Formel $(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)_4\text{H}_2$.

7.1 Wie viele π -Elektronen befinden sich im fett hervorgehobenen Bereich des oben gezeigten H_2Pc -Moleküls in Verbindung **1**?



Pcs, die ein oder zwei Metallionen enthalten, werden als Metallophthalocyanine (MPcs) bezeichnet und weisen die oben dargestellten unterschiedlichen Geometrien auf.

7.2 Vervollständigen Sie die Tabelle auf Ihrem Antwortbogen, indem Sie die Koordinationszahl der Zentralionen in **2–5** bestimmen.

Zentralion	Kupferion	Titanion	Siliciumion	Cerion
Koordinationszahl				

7.3 Vervollständigen Sie die Tabelle auf Ihrem Antwortbogen, indem Sie die Oxidationszahl jedes Metalls (Cu, Ti und Ce) in **2**, **3** und **5** bestimmen.

Metall in den Verbindungen	2	3	5
Oxidationszahl			

7.4 Vervollständigen Sie die Tabelle auf Ihrem Antwortbogen, indem Sie die Geometrie der Verbindungen **2–5** bestimmen.

Geometrie	Verbindung
Oktaedrisch	
Quadratisches Prisma	
Quadratisch-pyramidal	
Quadratisch-planar	

7.5 Vervollständigen Sie die Tabelle auf Ihrem Antwortbogen, indem Sie die magnetische Eigenschaft der Verbindungen **2–5** bestimmen.

- Verwenden Sie den Buchstaben „**p**“ für paramagnetisches Verhalten und den Buchstaben „**d**“ für diamagnetisches Verhalten.

Verbindung	Magnetische Eigenschaft
2	
3	
4	
5	

7.6 Geben Sie die Elektronenkonfiguration des Siliciumions (Si) in Verbindung **4** im Grundzustand an und bestimmen Sie alle Quantenzahlen der 2p-Elektronen in seinem Grundzustand.

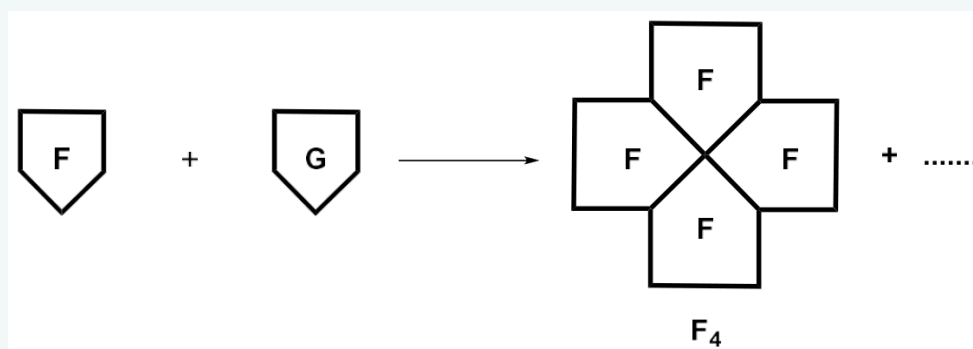
Elektronenkonfiguration:				
Quantenzahlen der 2p-Elektronen:	n	l	m_l	m_s

Elektronenkonfiguration:

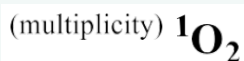
Metallfreies Phthalocyanin (**1**, H_2Pc) wird üblicherweise durch Cyclotetramerisierung von Phthalonitrilen gebildet. Pcs mit unterschiedlichen Substituenten hingegen werden als asymmetrisch bezeichnet und können durch statistische Cyclisierung zweier verschiedener Phthalonitrile hergestellt werden. Diese Methode ist nicht selektiv, und das Produkt ist ein Gemisch aller möglichen Isomere.

7.7 Zeichnen Sie die möglichen Produkte, die bei der statistischen Cyclisierung unter Verwendung von **F** und **G** entstehen können. Falls Stereoisomere auftreten, kennzeichnen Sie diese als *cis*- oder *trans*-.

- **F** und **G** stehen für zwei verschiedene symmetrische Phthalonitrile.
- Eines der Produkte ist F_4 , wie unten dargestellt.
- Zeichnen Sie die anderen Produkte entsprechend der Darstellung von F_4 .



Pcs werden aufgrund ihrer starken Absorption im sichtbaren Spektralbereich und ihrer hohen molaren Absorptionskoeffizienten als Photosensibilisatoren in der photodynamischen Therapie (PDT) von Krebs eingesetzt. Die PDT besteht aus drei wesentlichen Komponenten: **Photosensibilisator**, Licht und Sauerstoff. Keine dieser Komponenten ist für sich allein toxisch, doch gemeinsam lösen sie eine photochemische Reaktion aus, bei der zytotoxischer Singulett-Sauerstoff ($^1O_2$) entsteht, der Krebszellen zerstören kann.



- Die Multiplizität eines Energieniveaus ist als $2S + 1$ definiert.
- Sind die beiden Spins parallel ($\uparrow\uparrow$), gilt $S = 1$, und sind die beiden Spins antiparallel ($\uparrow\downarrow$), gilt $S = 0$.

7.8 Zeichnen Sie das Molekülorbitaldiagramm (MO-Diagramm) des energetisch niedrigsten Singulett-Zustands von Disauerstoff ($^1O_2$) und berechnen Sie die Bindungsordnung.

- In diesem Zustand gibt es keine ungepaarten Elektronen!

7.9 Wenn die Wellenlänge des Lichts, das zur Anregung von Triplett-Sauerstoff zu Singulett-Sauerstoff benötigt wird, 1270 nm beträgt, berechnen Sie die für diesen Übergang benötigte Energie (in kJ/mol).

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **7.1:** 18 π -Elektronen.
- **7.2:** Koordinationszahlen: Kupfer **4**, Titan **5**, Silicium **6**, Cer **8**.
- **7.3:** Oxidationszahlen: **2:** +2; **3:** +4; **5:** +4.
- **7.4:** Oktaedrisch: **4**; quadratisches Prisma: **5**; quadratisch-pyramidal: **3**; quadratisch-planar: **2**.
- **7.5:** **2:** p; **3:** d; **4:** d; **5:** d.

- **7.6:** Si^{4+} : $1s^2 2s^2 2p^6$. Die sechs Quantenzahlensätze sind $(2, 1, -1, \pm \frac{1}{2})$, $(2, 1, 0, \pm \frac{1}{2})$ und $(2, 1, +1, \pm \frac{1}{2})$, wobei jeweils beide Vorzeichen zu berücksichtigen sind.
- **7.7:** Sechs Produkte einschließlich des vorgegebenen Beispiels: F_4 , F_3G , *cis*- F_2G_2 , *trans*- F_2G_2 , FG_3 und G_4 .
- **7.8:** Paaren Sie die beiden Elektronen mit der höchsten Energie in einem der entarteten π^* -Orbitale; lassen Sie das andere leer. Bindungsordnung: **2**.
- **7.9:** 94.2 kJ mol^{-1} .

Lösung

7.1 — Elektronen im hervorgehobenen Ringzug

Verbindung **1** ist metallfreies Phthalocyanin, H_2Pc , mit der Summenformel $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{N}_8$.

SMILES: c12[nH]c(c3cccc32)nc2nc(c3cccc32)nc2[nH]c(c3cccc32)nc2nc(c3cccc32)n1

Der fett hervorgehobene konjugierte Ringzug enthält neun Doppelbindungen. Jede trägt zwei π -Elektronen bei:

$$N_{\pi} = 9(2) = \boxed{18}.$$

Dies erfüllt auch die Hückel-Regel $4n + 2$ mit $n = 4$. Die Zählung bezieht sich auf den hervorgehobenen Ringzug; die übrigen benzoiden Bindungen werden daher nicht mitgezählt.

7.2 — Koordinationszahlen

Jeder Phthalocyaninligand koordiniert über seine vier nach innen gerichteten Stickstoffatome. Die Koordinationszahl zählt die unmittelbar gebundenen Donoratome; eine Mehrfachbindung zu einem Donoratom trägt weiterhin nur eins bei.

Verbindung	Donoratome um das Zentralatom	Koordinationszahl
2 , Kupfer(II)-phthalocyanin	Vier Stickstoffatome	4
3 , Oxotitan(IV)-phthalocyanin	Vier Stickstoffatome und ein Sauerstoffatom	5
4 , Dichloridosilicium(IV)-phthalocyanin	Vier Stickstoffatome und zwei Chloratome	6
5 , Bis(phthalocyaninato)cer(IV)	Je vier Stickstoffatome von zwei Liganden	8

Die folgenden SMILES geben die Strukturen und ihre koordinative Verknüpfung an. Die Pfeile $\rightarrow$ kennzeichnen koordinative Bindungen vom Donor zum Zentralatom. Ihre räumlichen Geometrien werden in **7.4** angegeben.

- **2 — Kupfer(II)-phthalocyanin, CuPc :**
[Cu+2]1234.c56[n-]>1c(c7cccc75)nc5n->2c(c7cccc75)nc5[n-]>3c(c7cccc75)nc5n->4c(c7cccc75)n6
- **3 — Oxotitan(IV)-phthalocyanin (Titanylphthalocyanin), TiOPc :**
[O-2]>[Ti+4]1234.c56[n-]>1c(c7cccc75)nc5n->2c(c7cccc75)nc5[n-]>3c(c7cccc75)nc5n->4c(c7cccc75)n6
- **4 — Dichloridosilicium(IV)-phthalocyanin, SiCl_2Pc :**
Cl[Si-2]1234(Cl).c56n1c(c7cccc75)nc5[n+]2c(c7cccc75)nc5n3c(c7cccc75)nc5[n+]4c(c7cccc75)n6
- **5 — Bis(phthalocyaninato)cer(IV), $\text{Ce}(\text{Pc})_2$:**
[Ce+4]12345678.c9%10[n-]>1c(c%11cccc%119)nc9n->2c(c%11cccc%119)nc9[n-]>3c(c%11cccc%119)nc9n->4c(c%11cccc%119)n%10.c9%10[n-]>5c(c%11cccc%119)nc9n->6c(c%11cccc%119)nc9[n-]>7c(c%11cccc%119)nc9n->8c(c%11cccc%119)n%10

Für **4** verwendet die SMILES-Darstellung mit gewöhnlichen Bindungen eine formale Ladungstrennung, um sechsfach koordiniertes Silicium darzustellen. Die formalen Ladungen von $\text{Si}-2$ und den beiden $[\text{n}+]$ sind von Oxidationszahlen zu unterscheiden; die Oxidationszahl des Siliciums beträgt $+4$. Für **3** gibt die ionische Darstellung mit dativer Bindung

die terminale Oxo-Verknüpfung an, ohne zu versuchen, den vollständigen Mehrfachbindungscharakter der Titan-Sauerstoff-Bindung auszudrücken.

7.3 — Oxidationszahlen

Die Abspaltung der beiden inneren N-H-Protonen aus metallfreiem Phthalocyanin ergibt den Phthalocyaninat(2-)-Liganden, Pc^{2-} , mit der Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8^{2-}$.

SMILES: c12[n-]c(c3cccc32)nc2nc(c3cccc32)nc2[n-]c(c3cccc32)nc2nc(c3cccc32)n1

Der terminale Sauerstoff in **3** ist ein Oxidligand, O^{2-} , SMILES [O-2]. Alle drei Komplexe sind neutral, sodass sich aus ihren Ladungen ergibt:

Verbindung	Ladungsbilanz	Zentralion und seine SMILES-Darstellung	Oxidationszahl
2	$x - 2 = 0$	Kupfer(II), Cu^{2+} , <chem>[Cu+2]</chem>	+2
3	$x - 2 - 2 = 0$	Titan(IV), Ti^{4+} , <chem>[Ti+4]</chem>	+4
5	$x + 2(-2) = 0$	Cer(IV), Ce^{4+} , <chem>[Ce+4]</chem>	+4

7.4 — Koordinationsgeometrien

Geometrie	Verbindung	Beschreibung der geforderten Zeichnung
Oktaedrisch	4	Vier Stickstoffdonoratome bilden das äquatoriale Quadrat; die beiden Chloridliganden besetzen gegenüberliegende axiale Positionen.
Quadratisches Prisma	5	Die acht Stickstoffdonoratome bilden zwei parallele, deckungsgleich ausgerichtete Quadrate, wobei sich Cer zwischen den beiden Phthalocyaninliganden befindet.
Quadratisch-pyramidal	3	Vier Stickstoffdonoratome bilden die quadratische Grundfläche, und der terminale Sauerstoff besetzt die apikale Position.
Quadratisch-planar	2	Kupfer und seine vier Stickstoffdonoratome liegen in einer Ebene, wobei die Donoratome das Kupfer annähernd an den Ecken eines Quadrats umgeben.

Die beiden axialen Chloridliganden in **4** stehen somit *trans* zueinander. Diese räumlichen Anordnungen sind durch die SMILES-Zeichenfolgen allein nicht festgelegt.

7.5 — Magnetische Eigenschaften

Eine Spezies mit einem ungepaarten Elektron ist paramagnetisch; eine Spezies, bei der alle Elektronen gepaart sind, ist diamagnetisch. Die Phthalocyaninatliganden sind hier Dianionen mit abgeschlossenen Elektronenschalen.

Verbindung	Elektronenkonfiguration des Zentralions	Anzahl ungepaarter Elektronen	Magnetische Eigenschaft
2	$\text{Cu}^{2+} : [\text{Ar}] 3d^9$	1	p
3	$\text{Ti}^{4+} : [\text{Ar}], 3d^0$	0	d
4	$\text{Si}^{4+} : [\text{Ne}]$	0	d
5	$\text{Ce}^{4+} : [\text{Xe}], 4f^0$	0	d

Bei Kupfer(II) bleibt bei der Verteilung von neun Elektronen auf fünf *d*-Orbitale zwangsläufig ein Elektron ungepaart.

7.6 — Elektronenkonfiguration und Quantenzahlen des Siliciums

In **4** hat der Phthalocyaninatligand die Ladung -2 , und jedes Chloridion, Cl^- , SMILES [Cl-], hat die Ladung -1 . Daher gilt:

$$x - 2 - 1 - 1 = 0 \quad \implies \quad x = +4.$$

Das Zentralion ist Silicium(IV), Si^{4+} , SMILES [si+4]. Silicium hat die Ordnungszahl 14, sodass dieses Ion $14 - 4 = 10$ Elektronen besitzt:

$$1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}].$$

Für jedes *2p*-Elektron gelten $n = 2$ und $l = 1$. Die drei möglichen magnetischen Orbitalquantenzahlen sind $m_l = -1, 0, +1$. Jedes Orbital enthält zwei Elektronen mit entgegengesetzten Spins:

Elektron	n	l	m_l	m_s
1	2	1	-1	$+\frac{1}{2}$
2	2	1	-1	$-\frac{1}{2}$
3	2	1	0	$+\frac{1}{2}$
4	2	1	0	$-\frac{1}{2}$
5	2	1	+1	$+\frac{1}{2}$
6	2	1	+1	$-\frac{1}{2}$

7.7 — Produkte der statistischen Cyclisierung

Die vier Bausteine besetzen vier aufeinanderfolgende Positionen entlang des Makrocyclus. Da **F** und **G** jeweils symmetrisch sind, ergeben sich aus ihren individuellen Orientierungen keine zusätzlichen Möglichkeiten.

Zeichnen Sie jedes Produkt unter Verwendung des vierarmigen Umrisses aus der Aufgabenstellung und füllen Sie dessen Sektoren **oben**, **rechts**, **unten** und **links** wie folgt aus:

Produkt	Oben	Rechts	Unten	Links	Beschreibung
F_4 , vorgegeben	F	F	F	F	Vier F-Einheiten
F_3G	F	F	F	G	Drei F-Einheiten und eine G-Einheit
<i>cis</i> - F_2G_2	F	F	G	G	Gleiche Einheiten besetzen benachbarte Sektoren
<i>trans</i> - F_2G_2	F	G	F	G	Gleiche Einheiten besetzen gegenüberliegende Sektoren
FG_3	F	G	G	G	Eine F-Einheit und drei G-Einheiten
G_4	G	G	G	G	Vier G-Einheiten

Somit müssen neben dem vorgegebenen F_4 **fünf zusätzliche Produkte** gezeichnet werden.

Um die Vollständigkeit zu zeigen, werden die Produkte nach der Anzahl der G-Einheiten eingeteilt:

- Bei null oder vier G-Einheiten ergibt sich jeweils eine Anordnung.
- Bei einer oder drei G-Einheiten ergibt sich jeweils eine Anordnung, da alle Platzierungen durch Drehung ineinander überführt werden können.
- Bei zwei G-Einheiten ergeben sich zwei Anordnungen: benachbart oder gegenüberliegend.

Somit gilt:

$$N_{\text{verschiedene Produkte}} = 1 + 1 + 2 + 1 + 1 = \boxed{6}.$$

Die obigen *cis/trans*-Bezeichnungen folgen der Terminologie der Aufgabenstellung. Die tatsächlichen Substituenten, die **F** und **G** definieren, sind nicht angegeben, sodass diese abstrakten Produkte über ihre Beschreibung durch Bausteine hinaus keine eindeutigen Molekülnamen oder chemischen SMILES-Darstellungen besitzen.

7.8 — MO-Diagramm und Bindungsordnung von Singulett-Sauerstoff

Das Molekül ist Singulett-Disauerstoff, $^1O_2$, mit der Konnektivitäts-SMILES O=O. Gewöhnliche SMILES geben weder seine Spinmultiplizität noch seine Orbitalbesetzung an; diese müssen gesondert angegeben werden.

Es gibt 12 Valenzelektronen. Gemäß der in der Aufgabenstellung vorgegebenen Darstellung mit gepaarten Elektronen werden die Orbitale wie unten gezeigt besetzt. Die Energie nimmt nach oben zu; die beiden Kästchen in jeder π -Zeile stellen entartete Orbitale dar.

MO-Niveau, höchstes zuerst	Besetzung
$\sigma^*(2p_z)$	[]
$\pi^*(2p)$, zwei entartete Orbitale	[↑↓] []
$\pi(2p)$, zwei entartete Orbitale	[↑↓] [↑↓]
$\sigma(2p_z)$	[↑↓]
$\sigma^*(2s)$	[↑↓]

MO-Niveau, höchstes zuerst	Besetzung
$\sigma(2s)$	$[\uparrow\downarrow]$

Jedes der beiden entarteten π^* -Kästchen kann als besetzt dargestellt werden. Die vollständig besetzten Rumpforbitale, $\sigma(1s)^2\sigma^*(1s)^2$, sind in der Tabelle weggelassen; ihre bindenden und antibindenden Beiträge heben sich auf.

Im geforderten Diagramm sind alle Elektronen gepaart, sodass gilt:

$$S = 0, \quad 2S + 1 = 1.$$

Die Anzahlen der bindenden und antibindenden Valenzelektronen betragen:

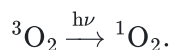
$$N_b = 2 + 2 + 4 = 8, \quad N_{ab} = 2 + 2 = 4.$$

Daher gilt:

$$\text{Bindungsordnung} = \frac{N_b - N_{ab}}{2} = \frac{8 - 4}{2} = 2.$$

7.9 — Energie der Triplett-Singulett-Anregung

Triplett-Disauerstoff, $^3\text{O}_2$, hat dieselbe Konnektivitäts-SMILES $\text{O}=\text{O}$; sein elektronischer Triplett-Zustand muss gesondert angegeben werden. Die Anregung lautet:



Für ein absorbiertes Photon pro Molekül gilt:

$$E_{\text{Photon}} = \frac{hc}{\lambda}, \quad E_{\text{molar}} = \frac{N_A hc}{\lambda}.$$

Mit den Standard-SI-Konstanten

$$\begin{aligned} h &= 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ c &= 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \\ N_A &= 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \end{aligned}$$

und

$$\lambda = 1270 \text{ nm} = 1.270 \times 10^{-6} \text{ m},$$

ergibt sich

$$E_{\text{Photon}} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34})(2.99792458 \times 10^8)}{1.270 \times 10^{-6}} = 1.56413 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Somit gilt:

$$E_{\text{molar}} = (1.56413 \times 10^{-19})(6.02214076 \times 10^{23}) = 9.41941 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1},$$

oder

$$E_{\text{molar}} = 94.2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

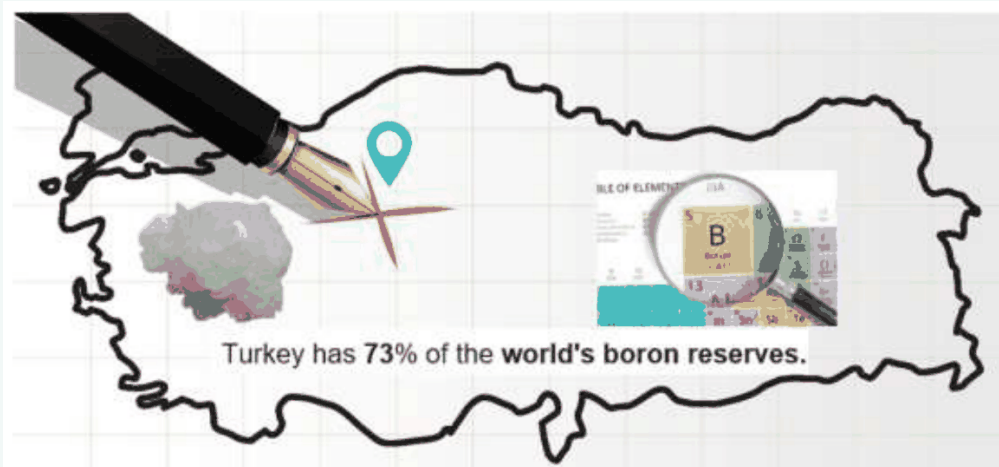
Aufgabe 8: Borverbindungen und Wasserstoffspeicherung

14% der Gesamtpunktzahl

Frage	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	Gesamt
Punkte	3	3	4	4	4	4	6	3	58
Frage	8.9	8.10	8.11	8.12	8.13	8.14	8.15	8.16	
Punkte	2	3	2	4	4	4	2	2	
Frage	8.17								

Frage	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	Gesamt
Punkte	4								

Aufgabe 8. Borverbindungen und Wasserstoffspeicherung



Natriumborhydrid (NaBH_4) und Amminboran (BNH_6) sind die am intensivsten untersuchten Materialien zur chemischen Wasserstoffspeicherung. In dieser Aufgabe untersuchen Sie die Chemie des Bors und die Verwendung von Borverbindungen als Wasserstoffspeichermaterialien.

Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ist ein Bormineral, das von der ETI Mining Company in der Türkei gewonnen wird. NaBH_4 kann durch Reduktion von wasserfreiem Borax mit metallischem Natrium unter Wasserstoffgas bei hohem Druck in Gegenwart von Siliciumdioxid bei 700 °C synthetisiert werden; dieses Verfahren wird als Bayer-Verfahren bezeichnet. Bei diesem Verfahren wird der gesamte Wasserstoff in NaBH_4 gespeichert. Andererseits wurde gezeigt, dass Amminboran (BNH_6) durch die Reaktion von NaBH_4 und Ammoniumsulfat in trockenem Tetrahydrofuran (THF) bei 40 °C synthetisiert werden kann (**Hinweis:** Die Synthese von BNH_6 muss in einem gut belüfteten Abzug durchgeführt werden, da als eines der Nebenprodukte ein brennbares Gas entsteht). Während NaBH_4 eine ionische Verbindung ist, handelt es sich bei Amminboran um ein Lewis-Säure-Base-Addukt.

8.1. Stellen Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Synthese von NaBH_4 aus wasserfreiem Borax auf.

8.2. Stellen Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Synthese von Amminboran aus NaBH_4 auf.

8.3. Zeichnen Sie die Molekülgeometrie des BH_4^- -Ions und des BNH_6 -Moleküls.

8.4. Berechnen Sie den Wasserstoffgehalt von NaBH_4 und BNH_6 als Massenanteil in Prozent (Gew.-%).

Der in beiden Verbindungen gespeicherte Wasserstoff kann durch Hydrolysereaktionen in Gegenwart eines geeigneten Katalysators bei Raumtemperatur freigesetzt werden. Bei der Hydrolyse von jeweils 1 mol NaBH_4 bzw. BNH_6 werden 4 bzw. 3 mol H_2 -Gas freigesetzt; zugleich entsteht ein Metaborat-Anion mit B-O-Bindungen.

8.5. Stellen Sie die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen für die Hydrolyse von NaBH_4 und BNH_6 auf.

Eines der einfachsten stabilen Borate ist Dibortrioxid (B_2O_3). Es können höhere Borate wie $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ mit cyclischen Strukturen gebildet werden, die B-O-Bindungen enthalten. Da B_2O_3 eine saure Verbindung ist, reagiert es leicht mit Wasser zu Borsäure (H_3BO_3). Dagegen liefert die Reaktion von B_2O_3 mit Ammoniak bei hoher Temperatur und hohem Druck zweidimensionales Bornitrid, das aus ebenen, graphitähnlichen Schichten mit abwechselnden B- und N-Atomen besteht.

8.6. Stellen Sie die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen für die Synthese von Borsäure und Bornitrid auf.

8.7. Zeichnen Sie die Molekülstrukturen des $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ -Ions, der Borsäure und einer einzelnen zweidimensionalen Bornitridschicht. **Hinweis:** Stellen Sie in der Bornitridstruktur mindestens 10 B-Atome dar.

Darüber hinaus bilden B-H-Verbindungen, die als Borane bezeichnet werden, eine wichtige Klasse von Borverbindungen. Das einfachste stabile Boran ist Diboran (B_2H_6), und viele der höheren Borane können durch Pyrolyse von Diboran hergestellt werden. Diboran kann durch Metathese eines Borhalogenids mit einer

Hydridquelle synthetisiert werden.

8.8. Stellen Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Synthese von Diboran durch die Reaktion von BF_3 und LiBH_4 auf. **Hinweis:** Beide Produkte sind Borverbindungen.

8.9. Zeichnen Sie die Molekülgeometrie des Diboranmoleküls. **Hinweis:** Die Struktur enthält keine B-B-Bindung.

BH_3 (Boran) ist ein instabiles und hochreaktives Molekül. Daher lässt es sich unter gewöhnlichen Bedingungen nicht als BH_3 isolieren. Es kann jedoch durch seine Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid stabilisiert werden, wobei die Verbindung Boranacarbonyl (BH_3CO), ein Addukt des Borans, entsteht. Die Darstellung von BH_3CO spielt eine wichtige Rolle bei der Erforschung der Chemie der Borane, da sie auf die wahrscheinliche Existenz des Boranmoleküls hinweist.

8.10. Skizzieren Sie die Lewis-Elektronenformel des $\text{BH}_3\text{—CO}$ -Moleküls unter Angabe der Formalladungen.

8.11. Welche der auf Ihrem Antwortbogen aufgeführten Aussagen beschreibt die Veränderung der C—O-Bindung eines CO-Moleküls bei der Bindungsbildung zwischen BH_3 und CO? Kreuzen Sie das richtige Kästchen an.

- ☐ Sie wird länger, da eine π -Rückbindung von BH_3 zu CO auftritt.
- ☐ Sie wird länger, da CO π -Bindungselektronen an BH_3 abgibt.
- ☐ Sie verändert sich nicht oder nur geringfügig, da CO seine überwiegend nichtbindenden Elektronen an BH_3 abgibt.
- ☐ Sie wird kürzer, da CO antibindende π^* -Elektronen an BH_3 abgibt.

Borazin besteht aus ringförmig angeordneten, einfach und doppelt gebundenen B—N-Einheiten sowie Wasserstoffatomen, die an diese Atome gebunden sind. Es hat die Summenformel $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ und ist isostrukturell zu Benzol. Borazin kann in einem zweistufigen Verfahren synthetisiert werden: Zunächst wird durch die Reaktion von Ammoniumchlorid und Bortrichlorid das symmetrisch trisubstituierte Chlorderivat des Borazins ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$) hergestellt, anschließend wird $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ mit LiBH_4 in THF reduziert.

8.12. Stellen Sie die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen für die zweistufige Synthese von Borazin ausgehend von Ammoniumchlorid in THF (Tetrahydrofuran) auf. **Hinweis:** THF stabilisiert eines der Produkte durch Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts.

8.13. Zeichnen Sie die Molekülstrukturen von Borazin und seinem symmetrisch trisubstituierten Chlorderivat.

Katalysatoren sind Stoffe, die die Geschwindigkeit von Reaktionen erhöhen, indem sie einen Reaktionsweg mit niedrigerer Energie ermöglichen. Die katalytische Aktivität von Katalysatoren wird im Allgemeinen anhand der Wechselzahl (TOF) bestimmt. Diese wird berechnet, indem die Stoffmenge des Produkts durch die Stoffmenge des aktiven Katalysators und die Zeit dividiert wird ($\text{TOF} = \text{mol Produkt} / (\text{mol Katalysator} \times \text{Zeit})$). Eine typische Hydrolyse von BNH_6 wurde in 10.0 mL Wasser unter Verwendung von 100.0 mM BNH_6 und 5.0 mg CuPt/C-Katalysator durchgeführt (auf Ruß geträgerte CuPt-Legierungsnanopartikel mit einem Pt-Anteil von 8.2 Gew.-%). Innerhalb von 5 Minuten entstanden 67.25 mL Wasserstoffgas.

8.14. Nehmen Sie an, dass die katalytische Reaktion unter Normalbedingungen (1 atm und 273.15 K) durchgeführt wird. Berechnen Sie anhand des Volumens des entstandenen Wasserstoffgases die TOF (min^{-1}) des CuPt/C-Katalysators bei der Hydrolyse von BNH_6 , bezogen ausschließlich auf die Pt-Atome.

Eine detaillierte Kristallanalyse synthetisierter Cu_xPt_y -Legierungsnanopartikel (die Indizes geben die molaren Prozentanteile der Atome in der Legierungsstruktur an) ergab, dass die kubisch flächenzentrierte (fcc) Elementarzelle von Pt-Atomen gebildet wird. Es wird angenommen, dass die Pt-Atome auf den Flächen der fcc-Elementarzelle durch Cu-Atome ersetzt werden, wodurch Cu_xPt_y -Nanopartikel einer Substitutionslegierung entstehen. Beantworten Sie anhand dieser Angaben die folgenden Fragen.

8.15. Bestimmen Sie die Zusammensetzung der Legierungsnanopartikel, indem Sie x und y in Cu_xPt_y ermitteln.

8.16. Skizzieren Sie die Form der beschriebenen kristallinen Elementarzelle der Cu_xPt_y -Legierungsnanopartikel und zeigen Sie dabei die Positionen aller Atome auf der Elementarzelle.

8.17. Eine andere Legierung hat die Zusammensetzung Cu_2Pt_1 . Nehmen Sie an, dass auch diese Legierung eine fcc-Elementarzelle mit einer Kantenlänge von 380 pm besitzt, die Cu- und Pt-Atome jedoch zufällig auf die Atompositionen verteilt sind. Berechnen Sie die Dichte dieser Legierung in g/cm^3 .

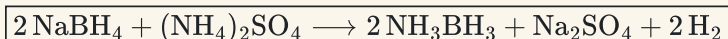
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 8.1.



- 8.2.

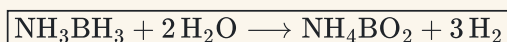


- 8.3. Borhydrid-Ion, $[\text{BH}_4^-]$: **tetraedrisch**. Amminboran, $[\text{NH}_3^+][\text{BH}_3^-]$: **annähernd tetraedrische Koordination sowohl um B als auch um N**, mit drei H-Atomen an jedem Zentrum und einer B–N-Einfachbindung.

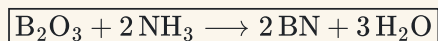
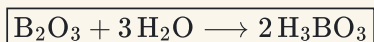
- 8.4.

$$w_{\text{H}}(\text{NaBH}_4) = 10.66\%, \quad w_{\text{H}}(\text{BNH}_6) = 19.59\%$$

- 8.5.

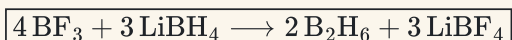


- 8.6.



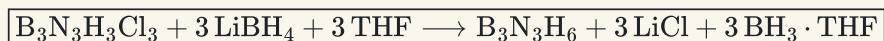
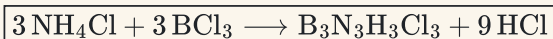
- 8.7. Cyclisches Trimetaborat-Ion, $[\text{O}-]\text{B}1\text{OB}([\text{O}-])\text{OB}([\text{O}-])\text{O}1$: ein sechsgliedriger Ring aus abwechselnden B–O-Einheiten mit einem terminalen O^- an jedem B. Borsäure, $\text{OB}(\text{O})\text{O}$: trigonal-planare $\text{B}(\text{OH})_3$. Hexagonales Bornitrid: eine ebene Wabenschicht mit abwechselnden B- und N-Atomen an den Eckpunkten; ein Ausschnitt aus sieben anellierten Sechsecken enthält **12 B- und 12 N-Atome**. Für die ausgedehnte Schicht gibt es keinen endlichen molekularen SMILES-Ausdruck.

- 8.8.



- 8.9. Diboran besitzt **vier terminale H-Atome und zwei verbrückende H-Atome**, mit zwei Dreizentren-Zweielektronen-B–H–B-Bindungen und ohne direkte B–B-Bindung. Seine schematische Konnektivitätszeichenfolge lautet $[\text{BH}_2]1[\text{H}][\text{BH}_2][\text{H}]1$; die Einschränkung dieser Notation hinsichtlich Mehrzentrenbindungen wird weiter unten erläutert.
- 8.10. Borancarbonyl, $[\text{BH}_3-]\text{C}\equiv[\text{O}+]$: drei B–H-Einfachbindungen, eine B–C-Einfachbindung und eine $\text{C}\equiv\text{O}$ -Dreifachbindung. O besitzt ein freies Elektronenpaar. Formalladungen: **B = –1, C = 0, O = +1; alle H = 0**.
- 8.11. **Dritte Aussage:** „Sie verändert sich nicht oder nur geringfügig, da CO seine überwiegend nichtbindenden Elektronen an BH_3 abgibt.“

- 8.12.



- **8.13.** Borazin: ein ebener sechsgliedriger Ring aus abwechselnden B- und N-Atomen mit einem H an jedem Atom. Eine Kekulé-Grenzstruktur hat den SMILES-Ausdruck $[BH-]1=[NH+][BH-]=[NH+][BH-]=[NH+]1$. Sein **B,B',B''-Trichlorderivat** trägt Cl an allen drei B-Atomen und H an allen drei N-Atomen: $[B-]1(Cl)=[NH+][B-](Cl)=[NH+]1$.

- **8.14.**

$$TOF = 285.5 \text{ min}^{-1} \approx 2.9 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$$

- **8.15.**

$$x = 75, \quad y = 25$$

Die atomare Zusammensetzung ist somit $\text{Cu}_{75}\text{Pt}_{25}$, mit dem einfachsten Atomzahlenverhältnis Cu_3Pt .

- **8.16.** Zeichnen Sie einen Würfel mit **Pt an allen acht Ecken** und **Cu in den Mittelpunkten aller sechs Flächen**.

- **8.17.**

$$\rho = 13.0 \text{ g cm}^{-3}$$

Lösung

Die Aufgabe enthält keine Tabelle der Atommassen oder Konstanten. Für die numerischen Berechnungen werden die folgenden Standardwerte verwendet:

Element	H	B	N	Na	Cu	Pt
Molare Atommasse / g mol^{-1}	1.008	10.81	14.01	22.99	63.55	195.08

$$R = 0.0820574 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Im Folgenden vorkommende kleine Moleküle sind Wasserstoff $[H][H]$, Wasser O , Ammoniak N , Chlorwasserstoff Cl und Tetrahydrofuran (THF) $C1CCOC1$. In SMILES-Ausdrücken für Salze trennt ein Punkt die ionischen Bestandteile. Für ausgedehnte Netzwerkfestkörper gibt es keinen eindeutigen endlichen molekularen SMILES-Ausdruck; ihre Formeln und Strukturen werden direkt angegeben.

8.1. Synthese von Natriumborhydrid

Das sauerstoffhaltige Nebenprodukt ist Natriummetasilicat, Na_2SiO_3 . Alle vier B-Atome einer Formeleinheit wasserfreien Borax gehen in Natriumborhydrid, $[Na+].[BH_4-]$, über.

Der Koeffizient von Siliciumdioxid und damit auch von Natriummetasilicat sei s . Die Sauerstoffbilanz ergibt

$$7 + 2s = 3s \Rightarrow s = 7.$$

Vier Formeleinheiten NaBH_4 benötigen 16 H-Atome, die von acht Wasserstoffmolekülen geliefert werden. Die Natriumbilanz erfordert dann

$$2 + n_{\text{Na}} = 4 + 2(7) \Rightarrow n_{\text{Na}} = 16.$$

Somit gilt bei 700 °C unter Wasserstoff bei hohem Druck:

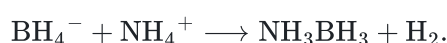


Wasserfreies Natriumtetraborat, Siliciumdioxid und Natriummetasilicat sind Netzwerkfestkörper; ein endlicher molekularer SMILES-Ausdruck würde ihre Festkörperstrukturen nicht beschreiben.

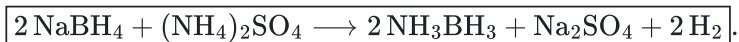
8.2. Synthese von Amminboran

Ein an B gebundenes Wasserstoffatom und ein Wasserstoffatom eines Ammonium-Ions verbinden sich zu Wasserstoffgas. Die verbleibenden Ammoniak- und Boraneinheiten bilden das Lewis-Säure-Base-Addukt Amminboran, $[NH_3+].[BH_3-]$.

Die Nettoreaktionsgleichung in Ionenschreibweise lautet



Das Ammonium-Ion ist $[\text{NH}_4^+]$. Da Ammoniumsulfat zwei Ammonium-Ionen enthält, gilt



Die Reaktion wird in trockenem THF bei 40 °C durchgeführt. Das brennbare gasförmige Nebenprodukt ist Wasserstoff.

Die Salze sind Ammoniumsulfat, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$, und Natriumsulfat, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Na}^+] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$.

8.3. Geometrien von Borhydrid und Amminboran

Im **Borhydrid-Ion**, $[\text{BH}_4^-]$, besitzt B vier bindende Elektronenpaare und kein freies Elektronenpaar. Nach dem VSEPR-Modell ergibt sich daher eine tetraedrische Anordnung:

$$\angle \text{H}-\text{B}-\text{H} \approx 109.5^\circ.$$

Setzen Sie zum Zeichnen B in die Mitte, mit zwei B–H-Bindungen in der Zeichenebene, einem ausgefüllten Keil zum Betrachter hin und einem gestrichelten Keil vom Betrachter weg. Setzen Sie die Struktur in eckige Klammern und geben Sie eine negative Gesamtladung an.

Bei **Amminboran**, $[\text{NH}_3^+][\text{BH}_3^-]$, stellt Stickstoff sein freies Elektronenpaar dem elektronenarmen Bor zur Verfügung. Jedes Zentrum besitzt dann vier Bindungen: drei zu H und eine zum jeweils anderen Zentralatom. Beide Zentren weisen eine annähernd tetraedrische Koordination auf.

Zeichnen Sie eine B–N-Einfachbindung mit drei tetraedrisch angeordneten H-Atomen an jedem Ende. Eine gestaffelte Konformation um diese Bindung ist eine geeignete Darstellung. SMILES legt die Konnektivität und die Formalladungen fest, jedoch nicht diese Konformation.

8.4. Wasserstoffmassenanteile in Prozent

Der Wasserstoffmassenanteil in Prozent ist

$$w_{\text{H}} = \frac{\text{Masse von H in einem Mol der Verbindung}}{\text{molare Masse der Verbindung}} \times 100\%.$$

Für Natriumborhydrid gilt

$$M(\text{NaBH}_4) = 22.99 + 10.81 + 4(1.008) = 37.832 \text{ g mol}^{-1},$$

also

$$w_{\text{H}}(\text{NaBH}_4) = \frac{4(1.008)}{37.832} \times 100\% = 10.66\%.$$

Für Amminboran gilt

$$M(\text{BNH}_6) = 10.81 + 14.01 + 6(1.008) = 30.868 \text{ g mol}^{-1},$$

und

$$w_{\text{H}}(\text{BNH}_6) = \frac{6(1.008)}{30.868} \times 100\% = 19.59\%.$$

Dies sind die Wasserstoffgehalte der Verbindungen selbst.

8.5. Hydrolysereaktionen

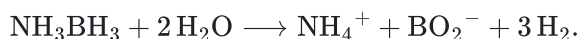
Mit den in der Aufgabe angegebenen Metaborat-Produkten gilt



und



Die zweite Gleichung lässt sich gleichwertig schreiben als

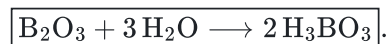


Die Produkte sind Natriummetaborat und Ammoniummetaborat. Eine formale monomere Lewis-Darstellung des **Metaborat-Ions** ist $[B-](=O)=O$; die entsprechenden SMILES-Ausdrücke für die Formeleinheiten sind $[Na+].[B-](=O)=O$ und $[NH4+].[B-](=O)=O$. Diese Darstellungen der Formeleinheiten beschreiben weder die Hydratation noch kondensierte Boratstrukturen.

Beide Gleichungen erhalten die Anzahl der Atome jedes Elements und liefern die angegebenen vier bzw. drei Äquivalente Wasserstoff. Ein Teil des als Gas freigesetzten Wasserstoffs stammt aus dem Wasser; daher entspricht die Gasausbeute nicht einfach dem in 8.4 berechneten ursprünglichen Wasserstoffmassenanteil.

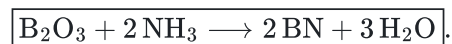
8.6. Bildung von Borsäure und Bornitrid

Die Hydratation des sauren Oxids liefert **Borsäure**, $OB(O)O$:



Ihre Strukturformel lautet $B(OH)_3$.

Bei hoher Temperatur und hohem Druck liefert die Reaktion mit Ammoniak Bornitrid und Wasser:



Beide B-Atome werden Bestandteil des Nitrids, während die drei O-Atome in drei Wassermolekülen abgegeben werden.

8.7. Strukturen des Borat-Ions, der Borsäure und des Bornitrids

Für das **cyclische Trimetaborat-Ion**, $B_3O_6^{3-}$, SMILES $[O-]B1OB([O-])OB([O-])O1$:

- Zeichnen Sie einen sechsgliedrigen Ring mit der Abfolge B—O—B—O—B—O.
- Binden Sie an jedes B ein zusätzliches terminales O-Atom.
- Geben Sie jedem terminalen O eine Formalladung von -1 ; die drei verbrückenden O-Atome sind neutral.
- Jedes B ist an drei O-Atome gebunden und besitzt eine annähernd trigonal-planare Koordination.

Damit ergeben sich drei B-Atome, sechs O-Atome und eine Gesamtladung von -3 .

Zeichnen Sie für **Borsäure**, $OB(O)O$, ein zentrales B, das an drei Hydroxygruppen gebunden ist:



Das B-Atom und die drei direkt daran gebundenen O-Atome liegen in einer Ebene, mit O—B—O-Winkeln von ungefähr 120° . Jedes O trägt ein H.

Zeichnen Sie für eine **hexagonale Bornitridschicht** ein ebenes Wabenmuster aus anellierten Sechsecken. Beschriften Sie aufeinanderfolgende Eckpunkte abwechselnd mit B und N, sodass jede Bindung unterschiedliche Atome verbindet. Jedes B hat drei N-Nachbarn, und jedes N hat drei B-Nachbarn.

Ein genau definierter Ausschnitt der geforderten Größe entsteht, indem Sie ein zentrales Sechseck zeichnen und an jede seiner sechs Seiten ein weiteres Sechseck anellieren. Der resultierende Ausschnitt aus sieben Sechsecken besitzt **24 Eckpunkte: 12 B- und 12 N-Atome**. Deuten Sie am Rand die Fortsetzung des Gitters an. Eine unendliche Schicht lässt sich nicht durch einen endlichen molekularen SMILES-Ausdruck codieren.

8.8. Synthese von Diboran

Die Edukte sind **Bortrifluorid**, $FB(F)F$, und **Lithiumborhydrid**, $[Li+].[BH4-]$.

Aus dem Hinweis folgt, dass das lithiumhaltige Produkt **Lithiumtetrafluoroborat**, $[Li+].[B-](F)(F)(F)F$, und kein borfreies Produkt ist.

Wir setzen an:

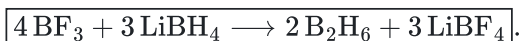


Die Lithium-, Fluor- und Wasserstoffbilanzen ergeben

$$b = d, \quad 3a = 4d, \quad 4b = 6c.$$

Die kleinsten ganzzahligen Koeffizienten sind $a = 4$, $b = d = 3$, $c = 2$. Auch die Borbilanz ist erfüllt: $4 + 3 = 2(2) + 3$.

Somit gilt



8.9. Geometrie und Bindungsverhältnisse von Diboran

Diboran, B_2H_6 , enthält vier terminale H-Atome und zwei verbrückende H-Atome.

Für eine genaue Zeichnung:

1. Ordnen Sie die beiden B-Atome mit horizontalem Abstand an.
2. Binden Sie an jedes B zwei terminale H-Atome. Beide B-Atome und alle vier terminalen H-Atome liegen in einer Ebene.
3. Platzieren Sie ein verbrückendes H oberhalb und das andere unterhalb dieser Ebene, jeweils symmetrisch zwischen den B-Atomen.
4. Verbinden Sie jedes verbrückende H mit beiden B-Atomen, um eine Dreizentrenbrücke darzustellen. Zeichnen Sie keine direkte B–B-Bindung.

Die Ebene durch beide B-Atome und beide verbrückenden H-Atome steht senkrecht auf der Ebene durch die vier terminalen H-Atome. Das idealisierte Molekül besitzt D_{2h} -Symmetrie.

Seine 12 Valenzelektronen sind wie folgt verteilt:

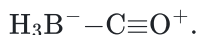
$$4 \text{ terminale Zweizentrenbindungen} \times 2e^- + 2 \text{ Dreizentrenbrücken} \times 2e^- = 12e^-.$$

Eine schematische Konnektivitätszeichenfolge lautet $[\text{BH}_2]1[\text{H}][\text{BH}_2][\text{H}]1$. **Dies ist keine getreue gewöhnliche, valenzgerechte SMILES-Darstellung der Bindungsverhältnisse:** Standard-SMILES kann eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung nicht direkt ausdrücken. Insbesondere darf ein verbrückendes H nicht so interpretiert werden, als bilde es zwei unabhängige gewöhnliche kovalente Bindungen.

8.10. Lewis-Struktur von Borancarbonyl

Die Edukte sind **Boran**, $[\text{BH}_3]$, und **Kohlenstoffmonoxid**, $[\text{C}-]\#[\text{O}+]$. Das am Kohlenstoff lokalisierte freie Elektronenpaar des Kohlenstoffmonoxids bildet die Bindung zu B.

Das Produkt ist **Borancarbonyl**, $[\text{BH}_3-]\text{C}\#[\text{O}+]$, mit der Konnektivität



Zeichnen Sie drei B–H-Einfachbindungen, eine B–C-Einfachbindung, eine $\text{C} \equiv \text{O}$ -Dreifachbindung und **ein freies Elektronenpaar an O**. In dieser Lewis-Struktur besitzen weder B noch C freie Elektronenpaare.

Mit

$$\text{FC} = (\text{Valenzelektronen}) - (\text{nichtbindende Elektronen}) - \frac{1}{2}(\text{bindende Elektronen}),$$

ergeben sich die Formalladungen

$$\begin{aligned}\text{FC}(\text{B}) &= 3 - 0 - 4 = -1, \\ \text{FC}(\text{C}) &= 4 - 0 - 4 = 0, \\ \text{FC}(\text{O}) &= 6 - 2 - 3 = +1, \\ \text{FC}(\text{H}) &= 1 - 0 - 1 = 0.\end{aligned}$$

Die Gesamtladung ist null. B ist annähernd tetraedrisch koordiniert, und die B–C–O-Anordnung ist annähernd linear.

8.11. Einfluss auf die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung

Die richtige Auswahl lautet:

Sie verändert sich nicht oder nur geringfügig, da CO seine überwiegend nichtbindenden Elektronen an BH_3 abgibt.

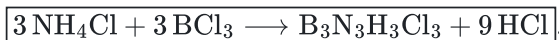
Die Elektronendonierung erfolgt aus dem überwiegend am Kohlenstoff lokalisierten, annähernd nichtbindenden σ -Orbital des Kohlenstoffmonoxids. Sie bewirkt daher nur eine geringe Veränderung der C–O-Bindung. Das elektronenarme Boran ermöglicht keine nennenswerte π -Rückbindung, wie sie in der ersten Antwortmöglichkeit

angeführt wird.

8.12. Zweistufige Synthese von Borazin

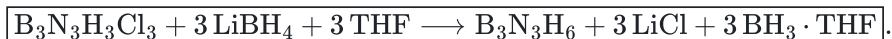
Die Ausgangsstoffe sind **Ammoniumchlorid**, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, und **Bortrichlorid**, $\text{Cl}_3\text{B}(\text{Cl})\text{Cl}$.

Im ersten Schritt bilden drei B-Atome und drei N-Atome den sechsgliedrigen Ring. Jedes B behält ein Cl, und jedes N behält ein H. Die übrigen H- und Cl-Atome bilden Chlorwasserstoff:



Auf jeder Seite befinden sich 12 H-Atome und 12 Cl-Atome.

Im zweiten Schritt werden die drei an B gebundenen Cl-Atome durch H ersetzt. Jedes Borhydrid liefert ein Hydrid für diese Substitution und hinterlässt eine Boraneinheit, die durch THF abgefangen wird:



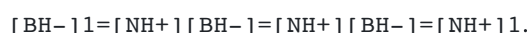
Die Nebenprodukte sind **Lithiumchlorid**, $[\text{Li}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, und das **Boran-Tetrahydrofuran-Addukt**, $[\text{BH}_3 \cdot \text{THF}]$.

Bei Letzterem bildet ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffs im THF die Bindung zu B. Dies ist die im Hinweis angesprochene Stabilisierung durch Lewis-Säure-Base-Adduktbildung.

8.13. Strukturen von Borazin und seinem Chlorderivat

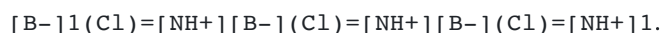
Borazin, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, besitzt einen ebenen sechsgliedrigen Ring mit abwechselnden B- und N-Atomen. Zeichnen Sie abwechselnde Einfach- und Doppelbindungen entlang des Rings und binden Sie an jedes Ringatom ein H.

Eine Kekulé-Lewis-Grenzstruktur wird codiert durch



Jedes B und N ist annähernd trigonal-planar koordiniert. Die tatsächlichen Bindungen im Ring sind delokalisiert; der SMILES-Ausdruck wählt eine lokalisierte Lewis-Grenzstruktur aus.

Behalten Sie für **B,B',B''-Trichlorborazin**, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$, denselben Ring bei und ersetzen Sie das an jedes B gebundene H durch Cl. Alle drei N-Atome behalten ihre H-Atome:



Die negativen B- und positiven N-Ladungen in diesen Zeichenfolgen sind die Formalladungen der gewählten Grenzstrukturen mit alternierenden Doppelbindungen. Sie ergeben sich daraus, dass jedes dieser B- und N-Atome eine Summe der Bindungsordnungen von vier aufweist.

Die Chlorsubstituenten besetzen die B-Positionen, weil im ersten Syntheseschritt B-Cl-Bindungen erhalten bleiben und diese im zweiten Schritt zu B-H-Bindungen reduziert werden.

8.14. Wechselzahl

Die Wasserstoffstoffmenge ergibt sich aus der idealen Gasgleichung:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.000 \text{ atm})(0.06725 \text{ L})}{(0.0820574 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(273.15 \text{ K})} = 3.00036 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Die Masse an Pt im Katalysator beträgt

$$m_{\text{Pt}} = (5.0 \times 10^{-3} \text{ g})(0.082) = 4.10 \times 10^{-4} \text{ g}.$$

Daraus folgt

$$n_{\text{Pt}} = \frac{4.10 \times 10^{-4} \text{ g}}{195.08 \text{ g mol}^{-1}} = 2.10170 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Die angegebene Definition verwendet die Stoffmenge des Produkts Wasserstoff und die Stoffmenge der Pt-Atome:

$$\text{TOF} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{Pt}} t} = \frac{3.00036 \times 10^{-3}}{(2.10170 \times 10^{-6})(5)} = 285.5 \text{ min}^{-1}.$$

Entsprechend der Genauigkeit der Katalysatormasse und des Pt-Prozentanteils ergibt sich somit

$$\boxed{\text{TOF} \approx 2.9 \times 10^2 \text{ min}^{-1}}.$$

Zur Konsistenzprüfung beträgt die anfängliche Stoffmenge an Amminboran

$$(0.1000 \text{ mol L}^{-1})(0.0100 \text{ L}) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Vollständige Hydrolyse liefert ungefähr $3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ Wasserstoff, was dem gemessenen Volumen entspricht.

8.15. Zusammensetzung der Legierung

Ein Atom an einer Würfecke trägt mit $1/8$ zur Elementarzelle bei; ein Atom in einem Flächenmittelpunkt trägt mit $1/2$ bei.

Mit Pt an den Ecken gilt

$$N_{\text{Pt}} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) = 1.$$

Mit Cu in den Flächenmittelpunkten gilt

$$N_{\text{Cu}} = 6 \left(\frac{1}{2} \right) = 3.$$

Insgesamt sind es vier Atome pro Zelle, sodass die Atomprozentanteile betragen:

$$x = \frac{3}{4}(100) = 75, \quad y = \frac{1}{4}(100) = 25.$$

Daher gilt

$$\boxed{\text{Cu}_{75}\text{Pt}_{25}, \quad x = 75, \quad y = 25}.$$

Das einfachste Atomzahlenverhältnis ist Cu_3Pt .

8.16. Zeichnung der Elementarzelle

Zeichnen Sie einen Würfel mit:

- **Acht Pt-Atomen:** eines an jeder Ecke.
- **Sechs Cu-Atomen:** eines im Mittelpunkt jeder Fläche.

In fraktionellen Koordinaten besetzen die Pt-Atome alle Ecken (i, j, k) , wobei $i, j, k \in \{0, 1\}$. Die Cu-Atome besetzen

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right), \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1 \right), \\ & \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right), \quad \left(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2} \right), \\ & \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad \left(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right). \end{aligned}$$

Der Würfel besitzt kein Atom im Raumzentrum. Die Zeichnung zeigt 14 Atompositionen auf der Begrenzung der Zelle, deren gemeinsame Nutzung durch benachbarte Zellen einen effektiven Inhalt von drei Cu und einem Pt pro Zelle ergibt.

8.17. Dichte der Legierung mit zufälliger Platzbesetzung

Eine konventionelle fcc-Elementarzelle enthält vier Atomplätze. Bei der Zusammensetzung Cu_2Pt_1 betragen die mittleren Platzbesetzungen $2/3$ Cu und $1/3$ Pt. Somit ergeben sich als mittlere Atomzahlen pro Zelle

$$N_{\text{Cu}} = \frac{8}{3}, \quad N_{\text{Pt}} = \frac{4}{3}.$$

Diese gebrochenen Werte sind Mittelwerte über viele zufällig besetzte Zellen.

Die mittlere molare Masse pro Mol Atomplätze beträgt

$$\overline{M} = \frac{2M_{\text{Cu}} + M_{\text{Pt}}}{3} = \frac{2(63.55) + 195.08}{3} = 107.3933 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die Masse der Elementarzelle ist daher

$$m_{\text{cell}} = \frac{4\overline{M}}{N_{\text{A}}} = \frac{4(107.3933)}{6.02214076 \times 10^{23}} = 7.13323 \times 10^{-22} \text{ g}.$$

Die Kantenlänge wird in Zentimeter umgerechnet:

$$a = 380 \text{ pm} = 3.80 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

Dann gilt

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (3.80 \times 10^{-8})^3 = 5.4872 \times 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

Schließlich ergibt sich

$$\rho = \frac{m_{\text{cell}}}{V_{\text{cell}}} = \frac{7.13323 \times 10^{-22}}{5.4872 \times 10^{-23}} = 13.0 \text{ g cm}^{-3}.$$

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 9: Quantifizierung von Schwermetallionen

| 12% der Gesamtpunktzahl | Punkte | 5 | 5 | 8 | 16 | 5 | 6 | 25 | 30 | 100 |

Aufgabe 9. Quantifizierung von Schwermetallionen

Zur quantitativen Analyse von Schwermetallionen im Abwasserbecken einer Fabrik wurden von einer analysierenden Person bei 298 K die folgenden Schritte durchgeführt:

Schritt 1) Aus fünf verschiedenen Bereichen eines Abwasserbeckens wurden jeweils 10-mL-Proben entnommen, in einem 100-mL-Becherglas gemischt und anschließend 5 Minuten lang mit einem Magnetrührer gerührt.

Schritt 2) Dem 100-mL-Becherglas wurden 10 mL Probenlösung entnommen und unter Rühren 142 mg Na_2SO_4 zugegeben. Anschließend wurde die Lösung in eine Drei-Elektroden-Zelle überführt, wie in Abbildung 1a gezeigt. In dieser elektrochemischen Zelle dienen ein Pt-Draht, Ag/AgCl (3 M KCl) und eine Pt-Folie als Arbeits-, Referenz- bzw. Gegenelektrode.

Schritt 3) Diese Elektroden wurden an einen Potentiostaten angeschlossen, und es wurde 14 Minuten lang ein konstantes Potential von -0.50 V gegen Ag/AgCl angelegt, wie in Abbildung 1b gezeigt (waagerechte Linie). Es wird angenommen, dass 14 min ausreichen, um die erwarteten elektrochemischen Reaktionen vollständig ablaufen zu lassen.

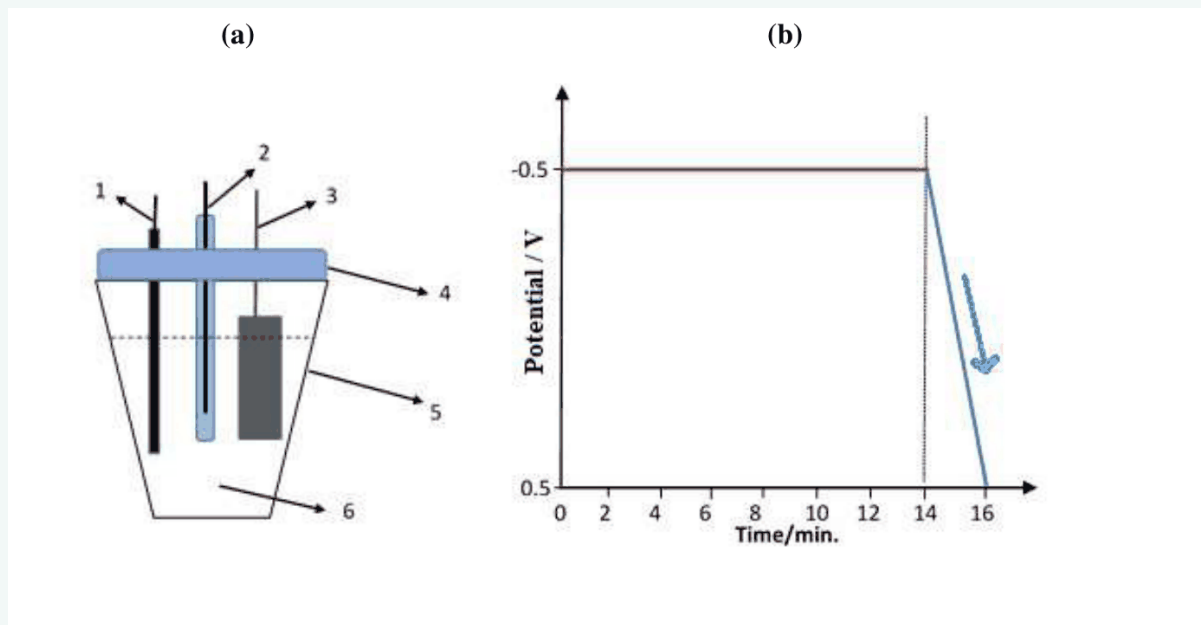


Abbildung 1. a) Aufbau der elektrochemischen Zelle; 1) Arbeitselektrode (Pt-Draht), 2) Referenzelektrode (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) Gegenelektrode (Pt-Folie), 4) Zellenhahn, 5) elektrochemische Zelle, 6) 10 mL Probenlösung. **b)** Änderung des Potentials der Arbeitselektrode als Funktion der Zeit. y-Achse: Potential/V gegen

Ag/AgCl, x-Achse: Zeit/min.

Schritt 4) Die Elektroden wurden mit destilliertem Wasser gespült und in eine weitere elektrochemische Zelle mit 10 mL einer 0.1 M H_2SO_4 -Lösung eingesetzt. Das Potential wurde zwischen -0.50 und $+0.50$ V durchfahren, wie in Abbildung 1b gezeigt (abfallende Linie innerhalb von 2 min). Die Strom-Potential-Daten für diesen Schritt sind in Abbildung 2a dargestellt, die einer eindrucksvollen Ansicht des Ararat (*Ağrı Dağı*), des höchsten Berges der Türkei, ähnelt (Abbildung 2b).

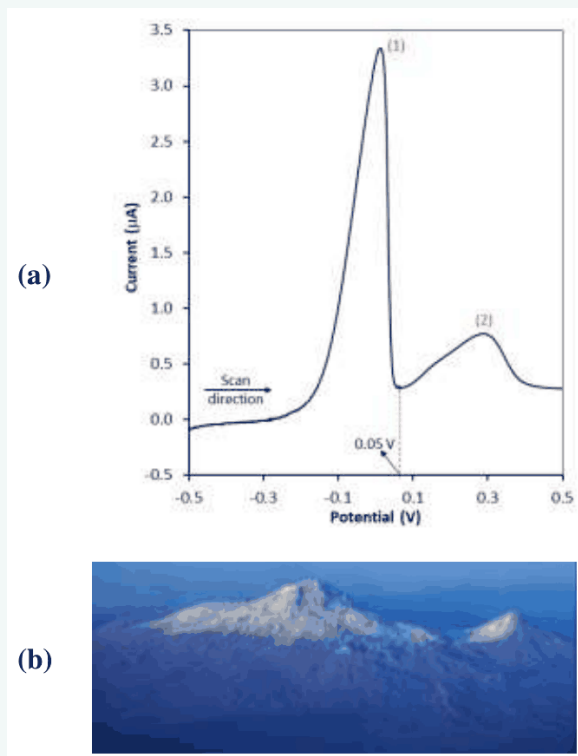


Abbildung 2. a) Potentialdurchlauf der Arbeitselektrode als Funktion des Stroms in einer 0.1 M H_2SO_4 -Lösung, nachdem ihr Potential in 10 mL Abwasserprobe konstant bei -0.50 V gehalten wurde, wie in Abbildung 1b gezeigt (waagerechte Linie). y-Achse: Strom/ μA , x-Achse: Potential/V gegen Ag/AgCl, **b)** Ansicht der Gipfel des Großen und Kleinen Ararat.

Schritt 5) Weitere 10 mL der in Schritt 1 hergestellten Probenlösung wurden entnommen und die in den Schritten 2 und 3 erläuterten Verfahren in dieser Reihenfolge durchgeführt. Die Elektroden wurden mit destilliertem Wasser gespült und in 10 mL einer 0.1 M H_2SO_4 -Lösung eingesetzt. Anschließend wurde das Potential der Arbeitselektrode 14 Minuten lang konstant bei $+0.05$ V gehalten. Es wird angenommen, dass 14 min ausreichen, um die erwarteten elektrochemischen Reaktionen vollständig ablaufen zu lassen.

Schritt 6) Nach Durchführung von Schritt 5 wurde die Lösung aus der elektrochemischen Zelle in einem geeigneten Ofen bei 150°C eingedampft, bis ein trockener Feststoff erhalten wurde.

Schritt 7) Zum in Schritt 6 erhaltenen Feststoff wurden 5 mL einer Lösung von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA, H_4Y) (Abbildung 3) gegeben, und es wurde zum Lösen geschüttelt. Es ist bekannt, dass 1 mL EDTA-Lösung 3.85 mg/mL BaCO_3 entspricht. Anschließend wurde der pH-Wert der Lösung auf 10.0 eingestellt. Die überschüssige EDTA wurde mit einer $0.0010\text{ M Ni(NO}_3)_2$ -Maßlösung titriert. Dabei wurde beobachtet, dass bis zum Endpunkt $95.60\text{ mL Ni(NO}_3)_2$ -Lösung verbraucht wurden.

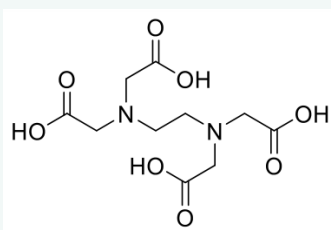


Abbildung 3. Chemische Struktur von EDTA (H_4Y).

- In mit H_2S gesättigtem Wasser beträgt die Gleichgewichtskonzentration $[\text{H}_2\text{S}]$ 0.1 M.
- $K_{\text{sp}}(\text{NiS}) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S}) = 1.3 \times 10^{-14}$

Reaktion	E°/V (bei 298 K)
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.24
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23

9.1. Welche der folgenden Zuordnungen kommt für Peak 1 bzw. Peak 2 in Abbildung 2a infrage? **Kreuzen** Sie das richtige Kästchen auf dem Antwortbogen an.

- ☐ Peak 1: elektrochemische Reduktion von Ni / Peak 2: elektrochemische Reduktion von Cu
- ☐ Peak 1: elektrochemische Reduktion von Cu / Peak 2: elektrochemische Reduktion von Ni
- ☐ Peak 1: elektrochemische Reduktion von Ni / Peak 2: elektrochemische Oxidation von Cu
- ☐ Peak 1: elektrochemische Oxidation von Ni / Peak 2: elektrochemische Oxidation von Cu
- ☐ Peak 1: elektrochemische Oxidation von Cu / Peak 2: elektrochemische Oxidation von Ni

9.2. Welcher der folgenden Vorgänge ist zu erwarten, wenn im ersten Schritt (waagerechte Linie) in Abbildung 1b ein Potential von -1.2 V statt -0.5 V angelegt wird? **Kreuzen** Sie das richtige Kästchen auf dem Antwortbogen an.

- ☐ NO-Entwicklung
- ☐ NO_2 -Entwicklung
- ☐ Stickstoffentwicklung
- ☐ Sauerstoffentwicklung
- ☐ Wasserstoffentwicklung

9.3. Berechnen Sie die Potentialvorschubgeschwindigkeit für die in Abbildung 2a dargestellten Daten in mV/s bei 298 K.

Das Potential der folgenden Zelle wird mit 0.437 V gemessen.



9.4. Berechnen Sie das Standardelektrodenpotential (V) der Halbzelle $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ bei 298 K. *Hinweis:* Sie müssen den vollständigen Rechenweg angeben.

9.5. Welche der folgenden Aussagen beschreibt den Hauptzweck von *Schritt 5* bei dieser Analyse? **Kreuzen** Sie das richtige Kästchen auf dem Antwortbogen an.

- ☐ Modifizierung des Pt-Drahts mit einem Ni-Cu-Legierungsfilm
- ☐ Modifizierung des Pt-Drahts mit einem Ni-Film
- ☐ Elektrochemische Ablösung sowohl von Cu als auch von Ni vom Cu-Ni-modifizierten Pt-Draht in die Lösung
- ☐ Elektrochemische Ablösung von Cu vom Cu-Ni-modifizierten Pt-Draht in die Lösung
- ☐ Elektrochemische Ablösung von Ni vom Cu-Ni-modifizierten Pt-Draht in die Lösung

9.6. Schreiben Sie die Netto-Ionengleichungen für die Komplexbildungsreaktion und die Rücktitrationsreaktion aus *Schritt 7* auf den Antwortbogen

9.7. Berechnen Sie die Ni^{2+} -Konzentration in mg/L im Abwasser der Fabrik. *Hinweis:* Sie müssen den vollständigen Rechenweg angeben.

9.8. Berechnen Sie den minimalen pH-Wert, bei dem die Fällung von Ni^{2+} -Ionen in der in *Schritt 5* erhaltenen Lösung beginnt, wenn H_2S -Gas bis zur Sättigung in die Lösung eingeleitet wird. Falls Sie Frage **9.7** nicht lösen können, verwenden Sie für diese Frage eine Probe mit 20 mg/L Ni^{2+} . *Hinweis:* Sie müssen den vollständigen Rechenweg angeben.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

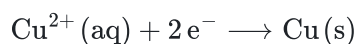
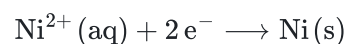
Antworten

- **9.1. Viertes Kästchen:** Peak 1 ist die Nickeloxidation; Peak 2 ist die Kupferoxidation.
- **9.2. Fünftes Kästchen:** Wasserstoffentwicklung, H_2 , SMILES $[\text{H}][\text{H}]$.
- **9.3.** $v = +8.33 \text{ mV s}^{-1}$.
- **9.4.** $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ = +0.222 \text{ V}$, bezogen auf die Standard-Wasserstoffelektrode.
- **9.5. Fünftes Kästchen:** selektive elektrochemische Ablösung von Nickel aus der Kupfer–Nickel-Abscheidung in die Lösung.
- **9.6.** Komplexbildung: $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_4\text{Y} \longrightarrow [\text{NiY}]^{2-} + 4 \text{H}^+$. Rücktitration, in der Schreibweise mit vollständig deprotonierter EDTA: $\text{Ni}^{2+} + \text{Y}^{4-} \longrightarrow [\text{NiY}]^{2-}$. Die Namen und SMILES der Spezies sind unten angegeben.
- **9.7.** $c_{\text{mass}}(\text{Ni}^{2+}) \approx 11.4 \text{ mg L}^{-1}$, oder ungefähr 11 mg L^{-1} auf zwei signifikante Stellen.
- **9.8.** $\text{pH}_{\text{min}} \approx 3.11$.

Lösung

9.1. Zuordnung der Ablösepeaks

Während des Abscheidungsschritts werden Nickel(II)-Ionen, Ni^{2+} , SMILES $[\text{Ni}+2]$, und Kupfer(II)-Ionen, Cu^{2+} , SMILES $[\text{Cu}+2]$, an der Arbeitselektrode reduziert und abgeschieden:

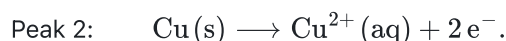


Der anschließende Potentialdurchlauf verläuft von -0.50 bis $+0.50 \text{ V}$: Er bewegt sich in Richtung eines **positiveren Potentials**, obwohl die Linie in Abbildung 1b abfallend erscheint. Die abgeschiedenen Metalle werden daher oxidiert und in die Lösung abgelöst.

Nickel hat das niedrigere Standardreduktionspotential:

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\circ = -0.24 \text{ V} < E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = +0.34 \text{ V}.$$

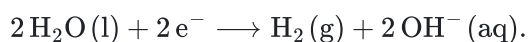
Nickel wird folglich beim früheren, weniger positiven Ablösepeak oxidiert, gefolgt von Kupfer:



Somit ist **das vierte Kästchen anzukreuzen**.

9.2. Auswirkung des Anlegens von -1.2 V

Das deutlich negativere Potential der Arbeitselektrode begünstigt die Reduktion von Wasser und die Wasserstoffentwicklung:



Die Spezies sind Wasser, SMILES O ; Wasserstoff, SMILES $[\text{H}][\text{H}]$; und das Hydroxidion, SMILES $[\text{OH}-]$.

Somit ist **das fünfte Kästchen anzukreuzen: Wasserstoffentwicklung**.

9.3. Potentialvorschubgeschwindigkeit

Das Potential ändert sich um 1.00 V innerhalb von $2 \text{ min} = 120 \text{ s}$:

$$v = \frac{\Delta E}{\Delta t} = \frac{(+0.50) - (-0.50)}{120} = 8.333 \times 10^{-3} \text{ V s}^{-1}.$$

Daher gilt:

$$v = +8.33 \text{ mV s}^{-1}.$$

Das positive Vorzeichen zeigt ein zunehmendes Potential an.

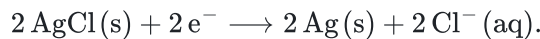
9.4. Standardpotential der Silber/Silberchlorid-Elektrode

Salzsäure liefert Wasserstoffionen, H^+ , SMILES [H+], und Chloridionen, Cl^- , SMILES [Cl-]. Silber(I)-chlorid hat die SMILES-Darstellung der ionischen Bestandteile [Ag+] · [Cl-]; diese gibt seine Bestandteile an, nicht sein Kristallgitter.

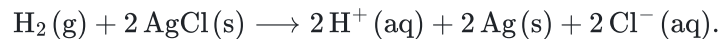
An der linken Elektrode findet eine Oxidation statt:



An der rechten Elektrode findet eine Reduktion statt:



Die Gesamtreaktion der Zelle lautet daher



Es werden zwei Elektronen übertragen, und der Reaktionsquotient lautet

$$Q = \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}{p_{\text{H}_2}/p^\circ}.$$

Setzt man die Aktivitäten in der Lösung gleich den durch die Standardkonzentration geteilten Konzentrationen und vernachlässigt den geringen Chloridbeitrag aus gelöstem Silberchlorid, so gilt:

$$a_{\text{H}^+} = a_{\text{Cl}^-} = 1.50 \times 10^{-2}, \quad \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ} = 0.92.$$

Damit ergibt sich:

$$Q = \frac{(1.50 \times 10^{-2})^4}{0.92} = 5.5027 \times 10^{-8}.$$

Da die Standard-Wasserstoffelektrode das Potential $E^\circ = 0$ hat, gilt:

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ.$$

Die Nernst-Gleichung ergibt

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln Q,$$

also erhält man mit $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$:

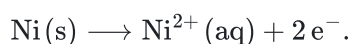
$$\begin{aligned} E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ &= 0.437 + \frac{(8.314)(298)}{2(96485)} \ln(5.5027 \times 10^{-8}) \\ &= 0.437 - 0.2146 \\ &= 0.2224 \text{ V}. \end{aligned}$$

Daher gilt:

$$E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ = +0.222 \text{ V gegen SHE}.$$

9.5. Zweck von Schritt 5

In Abbildung 2a liegt +0.05 V nach dem Nickel-Ablösepeak und vor dem Kupfer-Ablösepeak. Wird die Elektrode auf diesem Potential gehalten, wird abgeschiedenes Nickel selektiv oxidiert:



Unter der in der Aufgabe angegebenen Annahme einer vollständigen Reaktion wird Nickel in die frische Säurelösung überführt, während Kupfer auf der Elektrode verbleibt. Dadurch wird Nickel für seine anschließende Bestimmung abgetrennt.

Somit ist **das fünfte Kästchen anzukreuzen**.

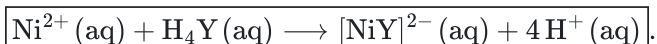
9.6. Gleichungen für Komplexbildung und Rücktitration

Der Ligand und der Komplex sind:

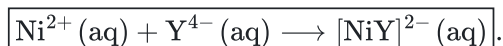
- **Ethylendiamintetraessigsäure**, H_4Y : O=C(O)CN(CC(=O)O)CCN(CC(=O)O)CC(=O)O
- **Ethylendiamintetraacetat-Ion**, Y^{4-} : O=C([O-])CN(CC(=O)[O-])CCN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]
- **Nickel(II)-EDTA-Komplex**, $[NiY]^{2-}$, mit SMILES für koordinative Bindungen: [Ni+2]12345<-N(CC(=O)[O-]->1)(CC(=O)[O-]->2)CCN->3(CC(=O)[O-]->4)CC(=O)[O-]->5

EDTA koordiniert über seine beiden Amin-Stickstoffatome und jeweils ein Sauerstoffatom seiner vier Carboxylatgruppen. Daraus ergibt sich eine annähernd oktaedrische Koordinationsumgebung des Nickels. Die SMILES-Darstellung gibt die Verknüpfung der Donoratome an; ein bestimmtes Koordinationsstereoisomer oder eine bestimmte Konformation wird nicht festgelegt.

Für die Komplexbildung des Nickels aus der Probe, geschrieben mit der in der Aufgabe angegebenen Säure, gilt:



Für die Rücktitration der überschüssigen EDTA, geschrieben mit dem vollständig deprotonierten Liganden, gilt:



Dies sind alternative Schreibweisen hinsichtlich der Protonierung für dieselbe zugrunde liegende Komplexbildung. Die zweite Gleichung setzt nicht voraus, dass die gesamte unkomplexierte EDTA bei pH 10 als Y^{4-} vorliegt; die Komplexbildung wird von Protonierungsgleichgewichten begleitet.

Entscheidend ist, dass in beiden Stufen **ein Mol Nickel(II) ein Mol EDTA verbraucht**.

9.7. Nickelkonzentration im Abwasser

Die Titerangabe der EDTA-Lösung ist als ein Bariumcarbonat-Äquivalent von 3.85 mg pro Milliliter EDTA-Lösung zu interpretieren.

Bariumcarbonat, $BaCO_3$, hat die SMILES-Darstellung der ionischen Bestandteile [Ba+2].[O-]C(=O)[O-]. Jedes Mol enthält ein Mol Barium(II)-Ionen, [Ba+2], was in einem 1:1-Metall-EDTA-Komplex einem Mol EDTA entspricht.

Mit

$$M(BaCO_3) = 197.34 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(Ni) = 58.69 \text{ g mol}^{-1},$$

ergibt sich die EDTA-Konzentration zu

$$c_{EDTA} = \frac{3.85 \times 10^{-3} \text{ g} / (197.34 \text{ g mol}^{-1})}{1.00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.0195095 \text{ mol L}^{-1}.$$

Die mit 5 mL zugegebene Stoffmenge beträgt

$$n_{EDTA,added} = (0.005 \text{ L})(0.0195095 \text{ mol L}^{-1}) = 9.75474 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Mit der Rücktitration wird die nicht verbrauchte EDTA bestimmt:

$$\begin{aligned} n_{EDTA,excess} &= n_{Ni,titrant} \\ &= (0.09560 \text{ L})(0.0010 \text{ mol L}^{-1}) \\ &= 9.560 \times 10^{-5} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Unter Beibehaltung zusätzlicher Stellen bei der Subtraktion ergibt sich für die aus dem Abwasseraliquot zurückgewonnene Nickelstoffmenge:

$$\begin{aligned} n_{Ni,sample} &= n_{EDTA,added} - n_{EDTA,excess} \\ &= 9.75474 \times 10^{-5} - 9.560 \times 10^{-5} \\ &= 1.9474 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Dieses Nickel stammt aus 10 mL = 0.010 L Abwasser. Somit gilt:

$$c_{\text{mass}}(\text{Ni}^{2+}) = \frac{(1.9474 \times 10^{-6} \text{ mol})(58.69 \text{ g mol}^{-1})(10^3 \text{ mg g}^{-1})}{0.010 \text{ L}}$$

$$= 11.429 \text{ mg L}^{-1}.$$

Das nominelle Rechenergebnis lautet somit

$$c_{\text{mass}}(\text{Ni}^{2+}) \approx 11.4 \text{ mg L}^{-1},$$

oder ungefähr 11 mg L^{-1} auf zwei signifikante Stellen.

Das 100-mL-Becherglas führt **keinen** Verdünnungsfaktor ein: Fünf 10-mL-Portionen wurden gemischt, ohne dass eine Verdünnung auf 100 mL vorgeschrieben war. Das Ergebnis bezieht sich auf die vereinigte Abwasserprobe.

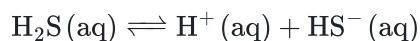
9.8. Minimaler pH-Wert für die Nickelsulfidfällung

Das in Schritt 5 zurückgewonnene Nickel ist in 10 mL enthalten, sodass seine Konzentration vor der Fällung beträgt:

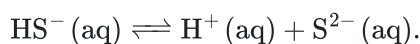
$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{1.9474 \times 10^{-6} \text{ mol}}{0.010 \text{ L}} = 1.9474 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Die Schwefelspezies sind Schwefelwasserstoff, H_2S , SMILES s; das Hydrogensulfidion, HS^- , SMILES [SH-]; und das Sulfidion, S^{2-} , SMILES [S-2].

Ihre Säuredissoziationsgleichgewichte lauten



und



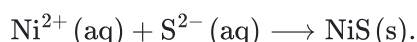
Die Multiplikation der beiden Gleichgewichtsausdrücke ergibt

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}.$$

Daher gilt:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}.$$

Nickel(II)-sulfid, NiS , hat die SMILES-Darstellung der ionischen Bestandteile [Ni+2].[S-2]; seine Fällungsreaktion lautet



Zu Beginn der Fällung gilt:

$$[\text{Ni}^{2+}][\text{S}^{2-}] = K_{\text{sp}}.$$

Die erforderliche Sulfidkonzentration beträgt somit

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{crit}} = \frac{4.0 \times 10^{-20}}{1.9474 \times 10^{-4}} = 2.0540 \times 10^{-16} \text{ mol L}^{-1}.$$

Mit der angegebenen Sättigungskonzentration $[\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{ M}$ ergibt sich:

$$= \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]_{\text{crit}}}}$$

$$= \sqrt{\frac{(9.6 \times 10^{-8})(1.3 \times 10^{-14})(0.1)}{2.0540 \times 10^{-16}}}$$

$$= 7.7948 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Folglich gilt:

$$\text{pH}_{\text{min}} = -\log_{10}(7.7948 \times 10^{-4}) = 3.108 \approx 3.11.$$

Mit zunehmendem pH-Wert steigt die Sulfidkonzentration, sodass die Fällung oberhalb dieses Schwellenwerts begünstigt wird. Das Löslichkeitsprodukt von Kupfersulfid wird nicht benötigt, da in Schritt 5 selektiv Nickel in die Lösung überführt wird.

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