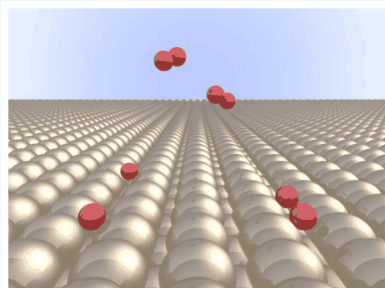


IChO 2021

Theorieaufgaben und Lösungen · Osaka, Japan (als Fernwettbewerb ausgetragen) · 9 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2021/

Aufgabe 1: Wasserstoff an einer Metalloberfläche



Wasserstoff gilt als zukünftiger Energieträger, der nicht von fossilen Brennstoffen abhängt. Hier betrachten wir den Prozess der Wasserstoffspeicherung in einem Metall, der mit Technologien zum Transport und zur Speicherung von Wasserstoff zusammenhängt.

TEIL A

Da Wasserstoff über die Oberfläche eines Metalls in dessen Inneres aufgenommen wird, betrachten wir zunächst den Adsorptionsprozess von Wasserstoff an der Metalloberfläche, $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$, wobei der gasförmige und der adsorbierte Zustand des Wasserstoffs mit (g) bzw. (ad) bezeichnet werden. Wasserstoffmoleküle (H_2), die die Metalloberfläche (M) erreichen, dissoziieren an der Oberfläche und werden als H -Atome adsorbiert (Abb. 1). Die potenzielle Energie von H_2 wird hier durch zwei Variablen beschrieben: den Abstand zwischen den Atomen, d , und die Höhe relativ zum Metallatom an der Oberfläche, z . Es wird angenommen, dass die Achse durch die beiden H -Atome parallel zur Oberfläche verläuft und sich der Schwerpunkt stets auf der vertikalen gepunkteten Linie in Abb. 1 befindet. Abb. 2 zeigt das Konturdiagramm der potenziellen Energie für die Dissoziation an der Oberfläche. Die Zahlenwerte geben die potenzielle Energie in kJ mol^{-1} an. Der Abstand zwischen den durchgezogenen Linien beträgt 20 kJ mol^{-1} , der Abstand zwischen den gestrichelten Linien 100 kJ mol^{-1} und der Abstand zwischen durchgezogenen und gestrichelten Linien 80 kJ mol^{-1} . Die Nullpunktsschwingungsenergie wird vernachlässigt.

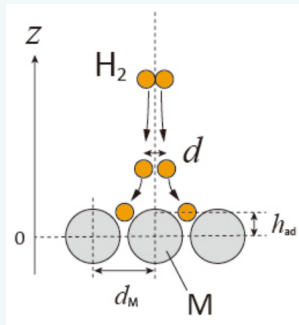


Abb. 1 Definition der Variablen. Die Zeichnung ist nicht maßstabsgetreu.

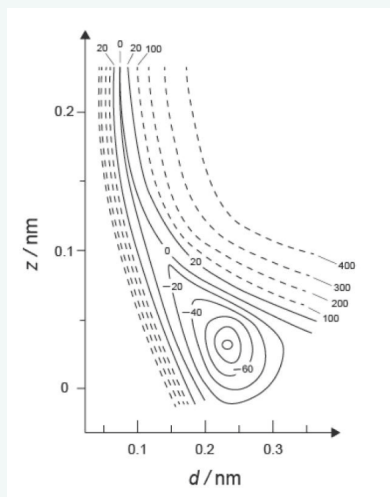


Abb. 2

1.1 Wählen Sie für jede der folgenden Größen (i)–(iii) den nächstliegenden Wert aus A–G aus.

- (i) Der Abstand zwischen den Atomen eines gasförmigen H_2 -Moleküls
(ii) Der Abstand zwischen den Metallatomen (d_M in Abb. 1)
(iii) Der Abstand der adsorbierten H-Atome von der Oberfläche (h_{AD} in Abb. 1)

A. 0.03 nm	B. 0.07 nm	C. 0.11 nm	D. 0.15 nm
E. 0.19 nm	F. 0.23 nm	G. 0.27 nm	

1.2 Wählen Sie für jede der folgenden Größen (i)–(ii) den nächstliegenden Wert aus A–H aus.

- (i) die für die Dissoziation von gasförmigem H_2 zu gasförmigem H erforderliche Energie [$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$]
(ii) die bei der Adsorption von gasförmigem H_2 freigesetzte Energie [$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$]

A. 20 kJ mol ⁻¹	B. 40 kJ mol ⁻¹	C. 60 kJ mol ⁻¹	D. 100 kJ mol ⁻¹
E. 150 kJ mol ⁻¹	F. 200 kJ mol ⁻¹	G. 300 kJ mol ⁻¹	H. 400 kJ mol ⁻¹

TEIL B

Die adsorbierten Wasserstoffatome werden anschließend entweder in das Metallinnere aufgenommen oder rekombinieren und desorbieren zurück in die Gasphase, wie in den Reaktionen (1a) und (1b) dargestellt. H(ab) bezeichnet ein im Metallinneren absorbiertes Wasserstoffatom.



Die Reaktionsgeschwindigkeiten pro Oberflächenplatz für Adsorption, Desorption und Absorption sind $r_1[\text{s}^{-1}]$, $r_2[\text{s}^{-1}]$ bzw. $r_3[\text{s}^{-1}]$. Sie werden wie folgt ausgedrückt:

$$r_1 = k_1 P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2 \quad (2)$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \quad (3)$$

$$r_3 = k_3 \theta \quad (4)$$

wobei $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$, $k_2 [\text{s}^{-1}]$ und $k_3 [\text{s}^{-1}]$ die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind und P_{H_2} der Druck von H_2 ist. Von den auf der Oberfläche verfügbaren Plätzen ist θ ($0 \leq \theta \leq 1$) der Anteil, der von H-Atomen besetzt ist. Es wird angenommen, dass Adsorption und Desorption im Vergleich zur Absorption schnell sind ($r_1, r_2 \gg r_3$) und dass θ konstant bleibt.

1.3 r_3 lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{\text{H}_2} C}}} \quad (5)$$

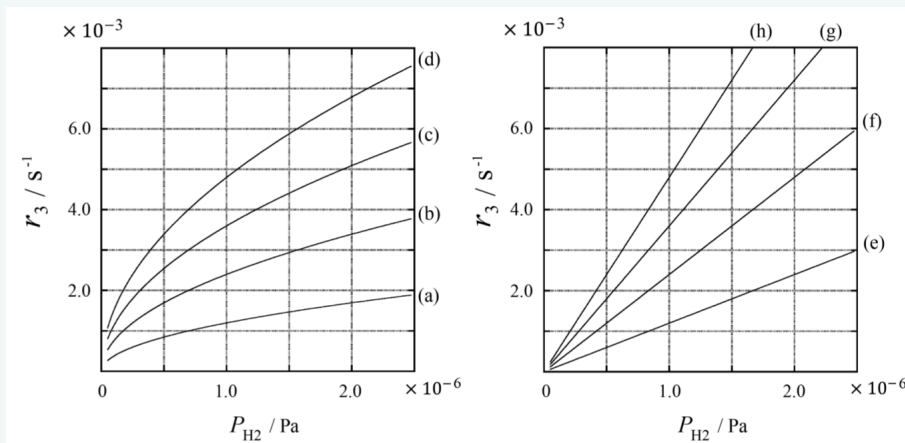
Drücken Sie C durch k_1 und k_2 aus.

Eine Metallprobe mit einer Oberfläche von $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ wurde in einen Behälter ($1\text{L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) mit H_2 ($P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$) eingebracht. Die Dichte der Adsorptionsplätze für Wasserstoffatome auf der Oberfläche betrug $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$. Die Oberflächentemperatur wurde bei $T = 400 \text{ K}$ konstant gehalten. Während Reaktion (1) abließ, nahm P_{H_2} mit einer konstanten Geschwindigkeit von $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ ab. Nehmen Sie an, dass H_2 ein ideales Gas ist und das Volumen der Metallprobe vernachlässigbar ist.

1.4 Berechnen Sie die Stoffmenge der pro Flächeneinheit der Oberfläche und pro Zeiteinheit absorbierten H-Atome in Mol, $A [\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}]$.

1.5 Bei $T = 400 \text{ K}$ beträgt $C = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$. Berechnen Sie den Wert von k_3 bei 400 K. Falls Sie keine Antwort auf 1.4 erhalten haben, verwenden Sie $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$.

1.6 Bei einer anderen Temperatur T sind $C = 2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$ und $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ gegeben. Wählen Sie aus (a)–(h) den richtigen Graphen für r_3 als Funktion von P_{H_2} bei dieser Temperatur aus.



Antworten

- **1.1(i): B** — 0.07 nm.
- **1.1(ii): F** — 0.23 nm.
- **1.1(iii): A** — 0.03 nm.
- **1.2(i): H** — 400 kJ mol⁻¹ erforderlich.
- **1.2(ii): D** — 100 kJ mol⁻¹ freigesetzt.
- **1.3:** $C = \frac{k_1}{k_2}$.
- **1.4:** $A = 2.4 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$.
- **1.5:** $k_3 = 1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- **1.6: Graph (b).**

Lösung

Wasserstoffgas ist Diwasserstoff, H₂, mit der SMILES-Schreibweise [H][H]. Atomarer Wasserstoff, H, hat die SMILES-Schreibweise [H]. Die Kennzeichnungen (ad) und (ab) bezeichnen Wasserstoff an der Oberfläche bzw. im Metallinneren; SMILES bildet diese Umgebungen oder die Metall-Wasserstoff-Koordination nicht ab.

1.1

(i) Weit von der Oberfläche entfernt, bei großem z , liegt die Molekülkonfiguration mit der geringsten Energie ungefähr bei

$$d = 0.07 \text{ nm}.$$

Dies ist die Gleichgewichtsbindungslänge von gasförmigem Diwasserstoff. Die Antwort ist **B**.

(ii) Das Minimum, das dem adsorbierten Zustand entspricht, liegt ungefähr bei

$$(d, z) = (0.23, 0.03) \text{ nm}.$$

In Abb. 1 besetzen die beiden adsorbierten Wasserstoffatome äquivalente Positionen auf gegenüberliegenden Seiten des zentralen Metallatoms. Ihre horizontalen Koordinaten relativ zu diesem Atom sind $-d_M/2$ und $+d_M/2$, sodass ihr Abstand gleich d_M ist. Somit gilt

$$d_M = d_{\text{adsorbiert}} \approx 0.23 \text{ nm},$$

woraus sich **F** ergibt.

(iii) Die vertikale Koordinate desselben Minimums liefert die Adsorptionshöhe:

$$h_{\text{AD}} = z_{\text{min}} \approx 0.03 \text{ nm}.$$

Die Antwort ist **A**.

1.2

Als Energiebezug dient das Minimum für das gasförmige Molekül bei ungefähr 0 kJ mol⁻¹. Alle Energien in Abb. 2 beziehen sich auf ein Mol H₂.

(i) Bei der Dissoziation



müssen beide Atome sowohl weit von der Oberfläche als auch weit voneinander entfernt sein: großes z und großes d . Die durch die Konturlinien hoher Energie angezeigte Dissoziationsenergie liegt am nächsten am Wert

$$\boxed{400 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Die Antwort ist **H**.

(ii) Bei der dissoziativen Adsorption



ist der Endzustand das Minimum nahe (0.23, 0.03) nm. Folgt man den durchgezogenen Konturlinien in Schritten von 20 kJ mol⁻¹, so liegt dieses Minimum bei ungefähr -100 kJ mol⁻¹. Folglich gilt

$$\Delta E_{\text{ads}} \approx -100 \text{ kJ mol}^{-1},$$

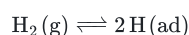
und der positive Betrag der freigesetzten Energie ist

$$\boxed{100 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Die Antwort ist **D**.

1.3

Die Reaktionen lauten



und



Jeder Adsorptionsvorgang erzeugt zwei adsorbierte Atome, jeder Desorptionsvorgang entfernt zwei und jeder Absorptionsvorgang entfernt eines. Ein konstanter Bedeckungsgrad erfordert daher

$$\frac{d\theta}{dt} = 2r_1 - 2r_2 - r_3 = 0.$$

Da $r_1, r_2 \gg r_3$, befinden sich Adsorption und Desorption näherungsweise im Gleichgewicht:

$$k_1 P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2 \simeq k_2 \theta^2.$$

Das Ziehen der nichtnegativen Quadratwurzel ergibt

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \sqrt{\frac{k_1 P_{\text{H}_2}}{k_2}}.$$

Im Rahmen dieser Näherung gilt

$$\theta = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1 P_{\text{H}_2}}}},$$

sodass

$$r_3 = k_3 \theta = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1 P_{\text{H}_2}}}}.$$

Der Vergleich mit Gleichung (5) liefert

$$C = \frac{k_1}{k_2}.$$

Die Einheit ist Pa^{-1} , wodurch $P_{\text{H}_2} C$ dimensionslos ist.

1.4

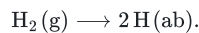
Wir verwenden die ideale Gasgleichung mit $R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{H}_2} V}{RT}.$$

Bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur beträgt die Geschwindigkeit der Abnahme der Stoffmenge des gasförmigen Diwasserstoffs

$$-\frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{Vv}{RT} = \frac{(1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3)(4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1})}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(400 \text{ K})} = 1.20 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1}.$$

Da der Bedeckungsgrad der Oberfläche konstant bleibt, reichert sich auf der Oberfläche kein Wasserstoff an. Der Nettoprozess lautet daher



Für jedes verbrauchte Mol Gas gelangen zwei Mol Wasserstoffatome in das Metallinnere. Durch Division durch die Oberfläche ergibt sich

$$A = \frac{2Vv}{RTS} = \frac{2(1.20 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1})}{1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2}.$$

Somit gilt

$$A = 2.4 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}.$$

1.5

Bei dem angegebenen Druck gilt

$$P_{\text{H}_2} C = (1.0 \times 10^2 \text{ Pa})(1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}) = 1.0 \times 10^4.$$

Daraus folgt

$$\theta = \frac{1}{1 + (P_{\text{H}_2} C)^{-1/2}} = \frac{1}{1 + 0.010} = 0.9901.$$

Bei jedem Absorptionsvorgang wird ein Wasserstoffatom übertragen. Mit $N_{\text{A}} = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ gilt für die molare Absorptionsgeschwindigkeit und die Geschwindigkeit pro Oberflächenplatz

$$A = \frac{Nr_3}{N_{\text{A}}} = \frac{Nk_3\theta}{N_{\text{A}}}.$$

Unter Verwendung des ungerundeten Ergebnisses aus 1.4 folgt daher

$$k_3 = \frac{AN_{\text{A}}}{N\theta} = \frac{(2.405 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2})(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{(1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2})(0.9901)} = 0.1125 \text{ s}^{-1}.$$

Auf zwei signifikante Stellen gerundet ergibt sich

$$k_3 = 1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

1.6

Wir schreiben Gleichung (5) um zu

$$r_3 = k_3 \frac{\sqrt{CP_{\text{H}_2}}}{1 + \sqrt{CP_{\text{H}_2}}}.$$

Im dargestellten Druckbereich gilt

$$CP_{\text{H}_2} \leq (2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1})(2.5 \times 10^{-6} \text{ Pa}) = 6.25 \times 10^{-3} \ll 1.$$

Somit gilt näherungsweise

$$r_3 \simeq k_3 \sqrt{CP_{\text{H}_2}}.$$

Die Kurve beginnt im Ursprung, steigt mit zunehmendem Druck an und ist nach unten gekrümmt. Damit kommt die Gruppe (a)–(d) infrage.

Um die Größenordnung zu bestimmen, setzen wir $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$. Dann gilt

$$\sqrt{CP_{\text{H}_2}} = \sqrt{(2.5 \times 10^3)(1.0 \times 10^{-6})} = 0.050,$$

und der vollständige Ausdruck liefert

$$r_3 = (4.8 \times 10^{-2}) \frac{0.050}{1.050} = 2.29 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Die Näherung für niedrige Drücke ergibt $2.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, was mit der Größenordnung von **Kurve (b)** übereinstimmt. Somit gilt

Graph (b).

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

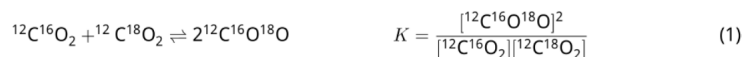
Aufgabe 2: Isotopen-Zeitkapsel



Molekulare Einheiten, die sich nur in ihrer Isotopenzusammensetzung unterscheiden, wie etwa CH_4 und CH_3D , werden als Isotopologe bezeichnet. Man geht davon aus, dass Isotopologe dieselben chemischen Eigenschaften besitzen. In der Natur besteht jedoch ein geringfügiger Unterschied.

Nehmen Sie an, dass alle in dieser Aufgabe dargestellten Stoffe gasförmig vorliegen.

Betrachten wir das folgende Gleichgewicht:



Die Entropie S nimmt mit zunehmender Anzahl möglicher mikroskopischer Zustände eines Systems W zu:

$$S = k_B \ln W \quad (2)$$

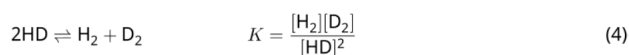
Für $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ und $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ gilt $W = 1$. Dagegen gilt für ein $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Molekül $W = 2$, da die Sauerstoffatome in diesem Molekül unterscheidbar sind. Da auf der rechten Seite des in Gl. 1 dargestellten Gleichgewichts zwei $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Moleküle stehen, gilt $W = 2^2 = 4$.

2.1 Die Enthalpieänderung ΔH von Gl. 3 ist unabhängig von der Temperatur positiv.



Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstanten K für Gl. 3 bei sehr niedrigen (denken Sie an $T \rightarrow 0$) und sehr hohen (denken Sie an $T \rightarrow +\infty$) Temperaturen. Nehmen Sie an, dass die Reaktion bei diesen Temperaturen unverändert bleibt und dass ΔH bei hohen Temperaturen gegen einen konstanten Wert konvergiert.

Die Enthalpieänderung ΔH des folgenden Vorgangs lässt sich durch Molekülschwingungen erklären.



Bei $T = 0 \text{ K}$ wird die Schwingungsenergie eines zweiatomigen Moleküls mit der Schwingungsfrequenz ν [s^{-1}] wie folgt ausgedrückt:

$$E = \frac{1}{2} h \nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

Dabei ist k die Kraftkonstante und μ die reduzierte Masse, die sich aus den Massen der beiden Atome im zweiatomigen Molekül, m_1 und m_2 , wie folgt ergibt:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

2.2 Die Schwingung von H_2 liegt, als Wellenzahl angegeben, bei 4161.0 cm^{-1} .

Berechnen Sie ΔH für die folgende Gleichung bei $T = 0 \text{ K}$ in der Einheit J mol^{-1} .



Nehmen Sie an, dass:

- nur die Schwingungsenergie zu ΔH beiträgt.
- die k -Werte für H_2 , HD und D_2 identisch sind.
- die Masse von H 1 Da und die Masse von D 2 Da beträgt.

Das Stoffmengenverhältnis von H_2 , HD und D_2 hängt in einem System im Gleichgewicht von der Temperatur ab. Hier wird Δ_{D_2} als Änderung des Stoffmengenverhältnisses von D_2 definiert.

$$\Delta_{\text{D}_2} = \frac{R_{\text{D}_2}}{R_{\text{D}_2}^*} - 1 \quad (9)$$

Dabei bezeichnet R_{D_2} das Verhältnis $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ in der Probe und $R_{\text{D}_2}^*$ das Verhältnis $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ bei $T \rightarrow +\infty$. Beachten Sie hierbei, dass die Isotopenverteilung bei $T \rightarrow +\infty$ zufällig wird.

2.3 Berechnen Sie Δ_{D_2} bei natürlicher Häufigkeit von D , wenn der Isotopenaustausch bei der Temperatur im Gleichgewicht ist, bei der K in Gl. 4 den Wert 0.300 hat. Nehmen Sie an, dass die natürlichen Häufigkeiten von D und H 1.5576×10^{-4} bzw. $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ betragen.

Im Allgemeinen nimmt das Stoffmengenverhältnis des zweifach substituierten Isotopologs, das zwei schwere Isotopenatome in einem Molekül enthält, mit sinkender Temperatur zu. Betrachten wir das Stoffmengenverhältnis von CO_2 -Molekülen mit den Molekülmassen 44 und 47 , die im Folgenden als $\text{CO}_2[44]$ und $\text{CO}_2[47]$ bezeichnet werden. Die Größe Δ_{47} ist definiert als:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \quad (10)$$

R_{47} bezeichnet das Verhältnis $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ in der Probe und R_{47}^* das Verhältnis $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ bei $T \rightarrow +\infty$. Die natürlichen Häufigkeiten der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome sind unten angegeben; vernachlässigen Sie hier nicht aufgeführte Isotope.

	^{12}C	^{13}C	
natürliche Häufigkeit	0.988888	0.011112	

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
natürliche Häufigkeit	0.997621	0.0003790	0.0020000

Die Temperaturabhängigkeit von Δ_{47} wird wie folgt bestimmt, wobei T die absolute Temperatur in der Einheit K ist:

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \quad (11)$$

2.4 Der Wert von Δ_{47} für fossiles Plankton vom antarktischen Meeresboden betrug 4.50865×10^{-5} .

Schätzen Sie die Temperatur mithilfe dieses Wertes von R_{47} ab. Diese Temperatur wird als die Lufttemperatur in der Epoche interpretiert, in der das Plankton lebte. Berücksichtigen Sie bei der Berechnung nur das häufigste Isotopolog von $\text{CO}_2[47]$.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1:** $\lim_{T \rightarrow 0} K = 0$, $\lim_{T \rightarrow +\infty} K = 2$.
- **2.2:** $\Delta H(0) = -6.208 \times 10^2 \text{ J mol}^{-1}$, pro Mol Reaktionsumsatz gemäß der angegebenen Reaktionsgleichung.
- **2.3:** $\Delta_{\text{D}_2} = 0.199925 \dots \approx 0.200$, entsprechend einer Zunahme des Verhältnisses um 20.0% gegenüber seinem Wert bei zufälliger Verteilung.
- **2.4:** Bei der beabsichtigten Lesart $R_{47} = 4.50865 \times 10^{-5}$ ergibt sich $T \approx 295.3 \text{ K} \approx 22.2^\circ\text{C}$. Wird die Zahl wörtlich als Δ_{47} gelesen, gibt es **keine reelle Temperatur**, die Gl. 11 erfüllt.

Lösung

2.1

Die ausgeglichene Isotopenaustauschreaktion lautet



Die Spezies sind molekularer Wasserstoff H_2 , $[1\text{H}][1\text{H}]$; Deuteriumiodid DI , $[2\text{H}]\text{I}$; Wasserstoffdeuterid HD , $[1\text{H}][2\text{H}]$; und Iodwasserstoff HI , $[1\text{H}]\text{I}$.

Die thermodynamische Beziehung lautet

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}.$$

Bei sehr niedriger Temperatur sind die Produkte aufgrund der positiven Reaktionsenthalpie energetisch ungünstig. Der Enthalpieterm dominiert, sodass

$$\lim_{T \rightarrow 0} K = 0.$$

Bei sehr hoher Temperatur ergibt der vorausgesetzte endliche Grenzwert der Enthalpie $\Delta H^\circ/(RT) \rightarrow 0$, und die Isotopenverteilung wird zufällig.

Sei r das atomare D/H-Verhältnis. Zufällige Substitution ergibt

$$\frac{[\text{HD}]}{[\text{H}_2]} = 2r, \quad \frac{[\text{DI}]}{[\text{HI}]} = r.$$

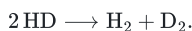
Der Faktor zwei im ersten Verhältnis ergibt sich daraus, dass jede der beiden Wasserstoffpositionen mit Deuterium besetzt sein kann. Daher gilt

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} K = \frac{2r}{r} = 2.$$

Dieser statistische Faktor entspricht einem Entropiebeitrag von $R \ln 2$.

2.2

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet



Deuteriumgas, D_2 , hat die SMILES-Schreibweise `[2H][2H]`.

Mit den vorgegebenen Atommassen gilt

$$\begin{aligned} \mu_{\text{H}_2} &= \frac{1 \times 1}{1 + 1} = \frac{1}{2} \text{ Da}, \\ \mu_{\text{HD}} &= \frac{1 \times 2}{1 + 2} = \frac{2}{3} \text{ Da}, \quad \mu_{\text{D}_2} = \frac{2 \times 2}{2 + 2} = 1 \text{ Da}. \end{aligned}$$

Da die Kraftkonstanten identisch sind, sind sowohl die Frequenz als auch die Wellenzahl proportional zu $\mu^{-1/2}$. Folglich gilt

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\text{HD}} &= 4161.0 \sqrt{\frac{1/2}{2/3}} = 4161.0 \frac{\sqrt{3}}{2} = 3603.53 \text{ cm}^{-1}, \\ \tilde{\nu}_{\text{D}_2} &= 4161.0 \sqrt{\frac{1/2}{1}} = \frac{4161.0}{\sqrt{2}} = 2942.27 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Bei 0 K trägt jedes Molekül seine Nullpunktsschwingungsenergie $E = \frac{1}{2} h c \tilde{\nu}$ bei. Somit gilt

$$\begin{aligned} \Delta H(0) &= \frac{N_A h c}{2} (\tilde{\nu}_{\text{H}_2} + \tilde{\nu}_{\text{D}_2} - 2\tilde{\nu}_{\text{HD}}) \\ &= \frac{N_A h c}{2} (4.1610 \times 10^5 \text{ m}^{-1}) \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}} - \sqrt{3} \right). \end{aligned}$$

Unter Verwendung der Standardkonstanten

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

ergibt sich

$$\Delta H(0) = -620.8 \text{ J mol}^{-1}.$$

Dies gilt pro Mol Reaktionsumsatz gemäß der angegebenen Reaktionsgleichung, wobei 2 mol HD verbraucht werden. Die Produkte haben die niedrigere gesamte Nullpunktenergie.

2.3

Für

$$2 \text{HD} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{D}_2, \quad K = \frac{[\text{H}_2][\text{D}_2]}{[\text{HD}]^2} = 0.300,$$

schreiben wir die Atomanteile als

$$p = 1.5576 \times 10^{-4} \quad (\text{D}), \quad q = 1 - p \quad (\text{H}).$$

Bei einer zufälligen Verteilung betragen die Molekülanteile von H_2 , HD und D_2 jeweils q^2 , $2pq$ und p^2 . Daher gilt

$$R_{\text{D}_2}^* = \frac{p^2}{q^2} = 2.42687372 \times 10^{-8}.$$

Um die Isotopenerhaltung bei $K = 0.300$ exakt zu berücksichtigen, sei x der Stoffmengenanteil von D_2 im Gleichgewicht, wobei die Gesamtzahl der Moleküle auf eins normiert wird. Aus der Deuteriumerhaltung und der Normierung folgt

$$x_{\text{HD}} = 2(p - x), \quad x_{\text{H}_2} = 1 - 2p + x.$$

Einsetzen in den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante ergibt

$$0.300 = \frac{x(1 - 2p + x)}{4(p - x)^2}.$$

Äquivalent dazu gilt

$$(1 - 4K)x^2 + (1 - 2p + 8Kp)x - 4Kp^2 = 0.$$

Die physikalisch zulässige Wurzel, $0 \leq x \leq p$, ergibt

$$x_{D_2} = 2.91115995 \times 10^{-8}, \\ x_{HD} = 3.11461777 \times 10^{-4}, \quad x_{H_2} = 0.9996885091.$$

Daher gilt

$$R_{D_2} = \frac{x_{D_2}}{x_{H_2}} = 2.91206703 \times 10^{-8},$$

und

$$\Delta_{D_2} = \frac{2.91206703 \times 10^{-8}}{2.42687372 \times 10^{-8}} - 1 = 0.199925 \dots \approx 0.200.$$

Die Näherung für einen geringen Deuteriumanteil ergibt bei angemessener Genauigkeit dieselbe Antwort:

$$R_{D_2} \approx K \left(\frac{2p}{q} \right)^2 = 4KR_{D_2}^*, \quad \Delta_{D_2} \approx 4K - 1 = 0.200.$$

2.4

Zwei gedruckte Bezeichnungen erfordern eine Interpretation. Die zweite Überschrift der Kohlenstofftabelle muss ^{13}C statt ^{13}O lauten. Außerdem muss der Messwert als $R_{47} = 4.50865 \times 10^{-5}$ interpretiert werden, entsprechend der Anweisung „mithilfe dieses Wertes von R_{47} “. Die wörtliche Alternative wird weiter unten geprüft.

Seien c_{12}, c_{13} die Häufigkeiten der Kohlenstoffisotope und o_{16}, o_{17}, o_{18} die Häufigkeiten der Sauerstoffisotope.

Kohlenstoffdioxid-44 ist $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ mit der SMILES-Schreibweise $[16\text{O}]=[12\text{C}]=[16\text{O}]$. Seine Häufigkeit bei zufälliger Verteilung beträgt

$$P_{44} = c_{12}o_{16}^2.$$

Die möglichen Kohlenstoffdioxid-Isotopologe mit der Masse 47 sind:

Kohlenstoffdioxid-Isotopolog	SMILES	Häufigkeit bei zufälliger Verteilung
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, enthält Kohlenstoff-13, Sauerstoff-16 und Sauerstoff-18	$[16\text{O}]=[13\text{C}]=[18\text{O}]$	$2c_{13}o_{16}o_{18} = 4.43423 \times 10^{-5}$
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$, enthält Kohlenstoff-12, Sauerstoff-17 und Sauerstoff-18	$[17\text{O}]=[12\text{C}]=[18\text{O}]$	$2c_{12}o_{17}o_{18} = 1.49915 \times 10^{-6}$
$^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$, enthält Kohlenstoff-13 und zwei Sauerstoff-17-Atome	$[17\text{O}]=[13\text{C}]=[17\text{O}]$	$c_{13}o_{17}^2 = 1.59614 \times 10^{-9}$

Diese Moleküle sind linear. Bei unterschiedlichen Sauerstoffisotopen berücksichtigt der Faktor zwei die beiden möglichen Zuordnungen zu den Sauerstoffpositionen.

Somit ist $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ das häufigste Isotopolog mit der Masse 47. Wird wie vorgeschrieben nur diese Spezies berücksichtigt, ergibt sich

$$R_{47}^* = \frac{2c_{13}o_{16}o_{18}}{c_{12}o_{16}^2} \\ = 2 \frac{0.011112 \cdot 0.0020000}{0.988888 \cdot 0.997621} \\ = 4.505464112 \times 10^{-5}.$$

Für die Probe gilt daher

$$\Delta_{47} = \frac{4.50865 \times 10^{-5}}{4.505464112 \times 10^{-5}} - 1 = 7.07116413 \times 10^{-4}.$$

Umstellen von Gl. 11 ergibt

$$T = \sqrt{\frac{36.2 \text{ K}^2}{\Delta_{47} - 2.920 \times 10^{-4}}}.$$

Daraus folgt

$$T = \sqrt{\frac{36.2}{7.07116413 \times 10^{-4} - 2.920 \times 10^{-4}}} \text{ K} = 295.304 \text{ K}.$$

Die geschätzte Lufttemperatur beträgt somit

$$T \approx 295.3 \text{ K} \approx 22.2^\circ\text{C}.$$

Wäre die gedruckte Zahl stattdessen wörtlich als $\Delta_{47} = 4.50865 \times 10^{-5}$ zu verstehen, dann gälte

$$\Delta_{47} < 2.920 \times 10^{-4},$$

während Gl. 11 bei jeder endlichen positiven Temperatur $\Delta_{47} > 2.920 \times 10^{-4}$ verlangt. Diese Lesart ergibt daher **keine reelle Temperatur**.

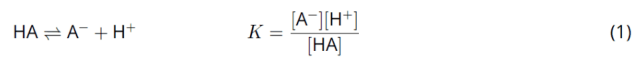
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Lambert–Beersches Gesetz?

Vernachlässigen Sie in dieser Aufgabe die Absorption der Küvette und des Lösungsmittels. Die Temperaturen aller Lösungen und Gase werden konstant bei 25 °C gehalten.

TEIL A

Eine wässrige Lösung **X** wurde aus **HA** und **NaA** hergestellt. Die Konzentrationen $[A^-]$, $[HA]$ und $[H^+]$ in Lösung **X** betragen $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ bzw. $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ und sind über das folgende Säure-Base-Gleichgewicht miteinander verknüpft:



Die optische Weglänge beträgt in Teil A 1. Vernachlässigen Sie die Dichteänderung beim Verdünnen. Nehmen Sie an, dass außer der Reaktion in Gl. 1 keine weiteren chemischen Reaktionen stattfinden.

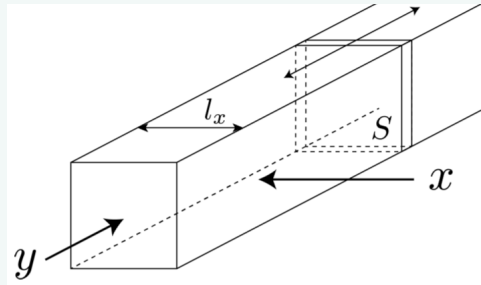
3.1 Die Extinktion von **X** betrug bei einer Wellenlänge von λ_1 A_1 . Anschließend wurde Lösung **X** mit Salzsäure mit $\text{pH} = 2.500$ auf das Doppelte ihres ursprünglichen Volumens verdünnt. Nach dem Verdünnen betrug die Extinktion bei λ_1 weiterhin A_1 . Bestimmen Sie das Verhältnis $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, wobei ε_{HA} und ε_{A^-} die molaren Extinktionskoeffizienten von **HA** bzw. A^- bei λ_1 bezeichnen.

TEIL B

Betrachten wir das folgende Gleichgewicht in der Gasphase:



Reines Gas **D** wird bei einem Druck P in einen quaderförmigen Behälter gefüllt, der eine durchsichtige, bewegliche Wand mit einer Querschnittsfläche von S besitzt (siehe Abbildung unten). Das Gleichgewicht stellt sich ein, während der Gesamtdruck bei P gehalten wird. Die Extinktion des Gases beträgt $A = \varepsilon(n/V)l$, wobei ε , n , V und l den molaren Extinktionskoeffizienten, die Stoffmenge des Gases in Mol, das Volumen des Gases bzw. die optische Weglänge bezeichnen. Nehmen Sie an, dass sich alle Komponenten des Gasgemisches wie ideale Gase verhalten.



Verwenden Sie bei Bedarf die folgenden Definitionen.

	Anfangszustand		Nach Einstellung des Gleichgewichts	
	D	M	D	M
Partialdruck	P	0	p_D	p_M
Stoffmenge in Mol	n_0	0	n_D	n_M
Volumen	V_0		V	

3.2 Die aus Richtung x ($l = l_x$) gemessene Extinktion des Gases bei λ_{B1} betrug sowohl im Anfangszustand als auch nach Einstellung des Gleichgewichts A_{B1} . Bestimmen Sie das Verhältnis $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ bei λ_{B1} , wobei ε_D und ε_M die molaren Extinktionskoeffizienten von **D** bzw. **M** bezeichnen.

3.3 Die aus Richtung y gemessene Extinktion des Gases bei λ_{B2} betrug sowohl im Anfangszustand ($l = l_{y0}$) als auch nach Einstellung des Gleichgewichts ($l = l_y$) A_{B2} . Bestimmen Sie das Verhältnis $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ bei λ_{B2} .

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1:** $\frac{\varepsilon_{HA}}{\varepsilon_{A^-}} = 8.99$ bei λ_1 .
- **3.2:** $\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_M} = 1$ bei λ_{B1} .
- **3.3:** $\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_M} = 2$ bei λ_{B2} .

Lösung

Die mit Buchstaben bezeichneten chemischen Spezies sind nicht näher spezifiziert, sodass ihnen keine eindeutigen Molekülnamen und SMILES zugeordnet werden können. Das Wasserstoffion H^+ ist das Proton, $[H^+]$.

Bei einem Gemisch absorbierender Spezies addieren sich die einzelnen Extinktionen:

$$A = l \sum_i \varepsilon_i c_i.$$

3.1

Das Säure-Base-Gleichgewicht lautet



Aus den Anfangskonzentrationen ergibt sich

$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{(1.00 \times 10^{-2})(1.00 \times 10^{-4})}{1.00 \times 10^{-3}} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Die Temperatur bleibt konstant, daher gilt diese Gleichgewichtskonstante auch nach dem Mischen.

Die Wasserstoffionenkonzentration der zugesetzten Salzsäure beträgt

$$[\text{H}^+]_{\text{acid}} = 10^{-2.500} \text{ mol L}^{-1} = 3.16228 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1},$$

wobei für die Berechnung zusätzliche Stellen beibehalten werden. Um das Volumen zu verdoppeln, muss ein gleich großes Volumen dieser Säure zugesetzt werden. Allein durch die Verdünnung ergeben sich daher rechnerisch die Konzentrationen

$$\begin{aligned} \text{mix} &= 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{HA}]_{\text{mix}} &= 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{H}^+]_{\text{mix}} &= \frac{1.00 \times 10^{-4} + 3.16228 \times 10^{-3}}{2} \\ &= 1.63114 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

Das Gleichgewicht stellt sich durch Protonierung neu ein:



Sei u die Konzentration des protonierten A^- . Wenn alle Konzentrationen und u in mol L^{-1} angegeben werden, gilt

$$\begin{aligned} f &= 5.00 \times 10^{-3} - u, \\ [\text{HA}]_f &= 5.00 \times 10^{-4} + u, \\ [\text{H}^+]_f &= 1.63114 \times 10^{-3} - u. \end{aligned}$$

Einsetzen in den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante ergibt

$$\frac{(5.00 \times 10^{-3} - u)(1.63114 \times 10^{-3} - u)}{5.00 \times 10^{-4} + u} = 1.00 \times 10^{-3}.$$

Mit den ungerundeten Ausgangswerten erhält man als physikalisch zulässige Lösung

$$u = 1.188237 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Somit ergibt sich unter Beibehaltung zusätzlicher Stellen

$$\begin{aligned} f &= 3.811763 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{HA}]_f &= 1.688237 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{H}^+]_f &= 4.429019 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

Gleiche Extinktion bei gleicher optischer Weglänge erfordert

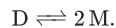
$$\varepsilon_{\text{HA}}[\text{HA}]_i + \varepsilon_{\text{A}^-}[\text{A}^-]_i = \varepsilon_{\text{HA}}[\text{HA}]_f + \varepsilon_{\text{A}^-}[\text{A}^-]_f.$$

Folglich gilt

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon_{\text{HA}}}{\varepsilon_{\text{A}^-}} &= \frac{[\text{A}^-]_i - [\text{A}^-]_f}{[\text{HA}]_f - [\text{HA}]_i} \\ &= \frac{1.00 \times 10^{-2} - 3.811763 \times 10^{-3}}{1.688237 \times 10^{-3} - 1.00 \times 10^{-3}} \\ &= 8.99143 \dots \\ &= \boxed{8.99}. \end{aligned}$$

3.2

Das Gasphasengleichgewicht lautet



In Richtung x ist die optische Weglänge l_x konstant. Für den Anfangszustand ergibt sich aus der idealen Gasgleichung

$$\frac{n_0}{V_0} = \frac{P}{RT},$$

sodass für die anfängliche Extinktion gilt

$$A_{\text{B1},i} = \varepsilon_{\text{D}} \frac{P}{RT} l_x.$$

Im Gleichgewicht gilt

$$A_{\text{B1},f} = \left(\varepsilon_{\text{D}} \frac{p_{\text{D}}}{RT} + \varepsilon_{\text{M}} \frac{p_{\text{M}}}{RT} \right) l_x.$$

Gleichsetzen der Extinktionen und Kürzen von $l_x/(RT)$ ergibt

$$\varepsilon_{\text{D}} P = \varepsilon_{\text{D}} p_{\text{D}} + \varepsilon_{\text{M}} p_{\text{M}}.$$

Da der Gesamtdruck weiterhin P beträgt, gilt

$$P = p_{\text{D}} + p_{\text{M}}.$$

Daher ist

$$(\varepsilon_{\text{D}} - \varepsilon_{\text{M}}) p_{\text{M}} = 0.$$

Durch die Dissoziation entsteht eine von null verschiedene Stoffmenge an M , also gilt

$$\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_M} = 1.$$

Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur bleibt die gesamte Stoffmengenkonzentration konstant. Gleiche molare Extinktionskoeffizienten führen daher entlang der unveränderten optischen Weglänge zu einer unveränderten Extinktion.

3.3

In Richtung y ändert sich die optische Weglänge, wenn sich die bewegliche Wand verschiebt. Die Querschnittsfläche S bleibt konstant, sodass gilt

$$V_0 = S l_{y0}, \quad V = S l_y.$$

Für die anfängliche Extinktion gilt daher

$$A_{B2,i} = \varepsilon_D \frac{n_0}{V_0} l_{y0} = \frac{\varepsilon_D n_0}{S}.$$

Im Gleichgewicht gilt

$$\begin{aligned} A_{B2,f} &= \left(\varepsilon_D \frac{n_D}{V} + \varepsilon_M \frac{n_M}{V} \right) l_y \\ &= \frac{\varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M}{S}. \end{aligned}$$

Gleiche Extinktion erfordert somit

$$\varepsilon_D n_0 = \varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M.$$

Aus der Stöchiometrie von $D \rightleftharpoons 2 M$ folgt

$$n_0 = n_D + \frac{n_M}{2}.$$

Einsetzen dieser Bilanz ergibt

$$\varepsilon_D \left(n_D + \frac{n_M}{2} \right) = \varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M,$$

und damit

$$\left(\frac{\varepsilon_D}{2} - \varepsilon_M \right) n_M = 0.$$

Da $n_M > 0$, gilt

$$\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_M} = 2.$$

In dieser Richtung gilt $l_y/V = 1/S$, sodass jedes Mol D ebenso viel absorbieren muss wie die zwei daraus gebildeten Mol M.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

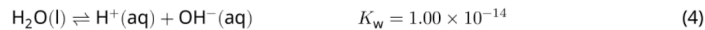
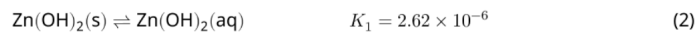
Aufgabe 4: Die Redoxchemie des Zinks



Zink wird seit Langem in Legierungen für Messing- und Stahlwerkstoffe eingesetzt. Das in industriellem Abwasser enthaltene Zink wird durch Fällung abgetrennt, um das Wasser zu entgiften, und der erhaltene Niederschlag wird reduziert, um das Zink als metallisches Zink zurückzugewinnen und wiederzuverwenden.

TEIL A

Das Lösungsgleichgewicht von Zinkhydroxid $Zn(OH)_2(s)$ bei 25 °C und die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten sind in Gl. 1–4 angegeben.



Die Löslichkeit S von Zink (die Zinkkonzentration in einer gesättigten wässrigen Lösung) ist in Gl. 5 angegeben.

$$S = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Zn(OH)}_2(\text{aq})] + [\text{Zn(OH)}_4^{2-}(\text{aq})] \quad (5)$$

4.1 Berechnen Sie für den Fall, dass sich die Gleichgewichte in Gl. 1–4 eingestellt haben, den pH-Bereich, in dem $[\text{Zn(OH)}_2(\text{aq})]$ unter den Konzentrationen $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$, $[\text{Zn(OH)}_2(\text{aq})]$ und $[\text{Zn(OH)}_4^{2-}(\text{aq})]$ am größten ist.

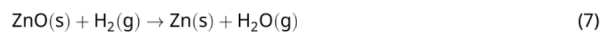
4.2 Eine gesättigte wässrige Lösung von $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ mit pH = 7.00 wurde hergestellt und filtriert. Diesem Filtrat wurde NaOH zugesetzt, um seinen pH-Wert auf 12.00 zu erhöhen. Berechnen Sie den auf die Stoffmenge bezogenen prozentualen Anteil des Zinks, der bei der Erhöhung des pH-Werts von 7.00 auf 12.00 ausfällt. Vernachlässigen Sie die Volumen- und Temperaturänderungen.

TEIL B

Anschließend wird das zurückgewonnene Zinkhydroxid erhitzt, um gemäß der folgenden Reaktion Zinkoxid zu erhalten:

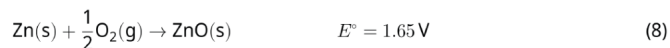


Das Zinkoxid wird dann durch Reaktion mit Wasserstoff zu metallischem Zink reduziert:



4.3 Damit Reaktion (7) bei einem konstant gehaltenen Wasserstoffdruck von 1 bar ablaufen kann, muss der Partialdruck des entstehenden Wasserdampfs gesenkt werden. Berechnen Sie die Obergrenze des Wasserdampfpartialdrucks, bei der Reaktion (7) bei 300 °C ablaufen kann. Dabei betragen die Gibbs-Bildungsenergien von Zinkoxid bzw. Wasserdampf bei 300 °C und einem Druck von 1 bar für alle gasförmigen Spezies $\Delta G_{\text{ZnO}}(300\text{ °C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300\text{ °C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Metallisches Zink wird als Material für die negative Elektrode (Anode) von Metall-Luft-Batterien verwendet. Die Elektrode besteht aus Zn und ZnO. Sie nutzt die folgende Redoxreaktion zur Erzeugung elektrischer Energie mit der elektromotorischen Kraft (EMK) E° bei 25 °C und einem Druck von 1 bar.



4.4 Eine Zink-Luft-Batterie wurde 24 Stunden lang mit 20 mA entladen. Berechnen Sie die Massenänderung der negativen Elektrode (Anode) der Batterie.



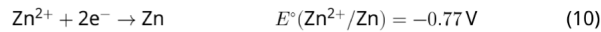
Berg Fuji

4.5 Betrachten Sie die Änderung der EMK einer Zink-Luft-Batterie in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen. **Berechnen Sie** die EMK auf dem Gipfel des Berges Fuji, wo die Temperatur −38 °C (im Februar) und die Höhe 3776 m beträgt. Der Luftdruck wird durch

$$P [\text{bar}] = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15} \right)^{5.257} \quad (9)$$

bei einer Höhe h [m] und einer Temperatur T [°C] beschrieben. Der Stoffmengenanteil von Sauerstoff in der Atmosphäre beträgt 21%. Die Änderung der Gibbs-Energie bei Reaktion (8) beträgt $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38\text{ °C}) = -3.26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei −38 °C und 1 bar.

4.6 Berechnen Sie die Änderung der Gibbs-Energie für Reaktion (6) bei 25 °C. Beachten Sie, dass die Standardreduktionspotentiale $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ und $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ bei 25 °C und 1 bar in (10) bzw. (11) angegeben sind.



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 4.1: $8.41 \leq \text{pH} \leq 11.80$. Die gelöste neutrale Spezies weist zwischen den Grenzen eine strikt höhere Konzentration als die anderen Spezies auf; an jeder Grenze ist ihre Konzentration gleich der einer anderen Spezies.
- 4.2: 99.48% des Zinks fallen aus.
- 4.3: Der Grenzwert des Wasserdampfdrucks beträgt $4.2 \times 10^{-7} \text{ bar}$. Damit die Reduktion in Vorwärtsrichtung abläuft, muss der Druck unter diesem Grenzwert liegen.
- 4.4: $\Delta m = +0.143 \text{ g}$. Die Masse der Anode nimmt zu.
- 4.5: $E = 1.68 \text{ V}$.
- 4.6: $\Delta_r G^\circ = +3.38 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Lösung

Verwenden Sie $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ und $M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}$. Reine Feststoffe und flüssiges Wasser haben die Aktivität eins; die Aktivitäten der Gase betragen p/p° , wobei $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

Die im Folgenden verwendeten Speziesnamen und SMILES sind Zink(II)-Ionen $[\text{zn}+2]$, Hydroxid-Ionen $[\text{oh-}]$, Wasserstoff-Ionen $[\text{h+}]$, Wasser O , Wasserstoff $[\text{H}][\text{H}]$, Sauerstoff $\text{O}=\text{O}$ und Natriumhydroxid $[\text{Na+}].[\text{oh-}]$. Gelöstes Zinkhydroxid kann durch den SMILES-Ausdruck mit koordinativen Bindungen $[\text{oh-}]->[\text{zn}+2]<-[\text{oh-}]$ und Tetrahydroxozinkat(II) durch $[\text{oh-}]->[\text{zn}+2](<-[\text{oh-}]<-[\text{oh-}]<-[\text{oh-}]<-[\text{oh-}])$ dargestellt werden. Diese Darstellungen lassen die Koordination von Lösungsmittelmolekülen außer Betracht und bilden die tetraedrische Koordinationsgeometrie des Tetrahydroxozinkats nicht ab. Die festen Phasen besitzen ausgedehnte Strukturen und lassen sich daher nicht durch eindeutige molekulare SMILES darstellen.

4.1

Es sei

$$x = \frac{[\text{OH}^-]}{c^\circ}, \quad c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

Aus den drei Lösungsgleichgewichten folgt

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^\circ} = \frac{K_{\text{sp}}}{x^2}, \quad \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_2]}{c^\circ} = K_1, \quad \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{c^\circ} = K_2 x^2,$$

wobei

$$K_{\text{sp}} = 1.74 \times 10^{-17}, \quad K_1 = 2.62 \times 10^{-6}, \quad K_2 = 6.47 \times 10^{-2}.$$

Damit die neutrale gelöste Spezies die größte Konzentration aufweist, müssen beide Bedingungen erfüllt sein:

$$K_1 \geq \frac{K_{\text{sp}}}{x^2}, \quad K_1 \geq K_2 x^2.$$

Daher gilt

$$\sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{K_1}} \leq x \leq \sqrt{\frac{K_1}{K_2}},$$

oder

$$2.577 \times 10^{-6} \leq x \leq 6.364 \times 10^{-3}.$$

Da $K_{\text{w}} = 1.00 \times 10^{-14}$, gilt

$$\text{pH} = 14.00 + \log_{10} x.$$

Somit ergibt sich

$$8.41 \leq \text{pH} \leq 11.80.$$

An der unteren Grenze gilt $[\text{Zn}(\text{OH})_2] = [\text{Zn}^{2+}]$; an der oberen Grenze gilt $[\text{Zn}(\text{OH})_2] = [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$. Im Inneren des Intervalls ist die Konzentration der neutralen Spezies strikt größer als die der anderen Spezies.

4.2

Die Gesamtkonzentration des gelösten Zinks bei Sättigung beträgt

$$S = c^\circ \left(\frac{K_{\text{sp}}}{x^2} + K_1 + K_2 x^2 \right).$$

Bei pH 7.00 gilt $x = 10^{-7}$, also

$$S_7 = \left(\frac{1.74 \times 10^{-17}}{10^{-14}} + 2.62 \times 10^{-6} + (6.47 \times 10^{-2})(10^{-14}) \right) \text{mol L}^{-1}$$

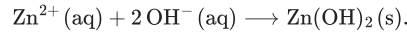
$$= 1.74262 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1}.$$

Bei pH 12.00 gilt $x = 10^{-2}$, woraus sich ergibt:

$$S_{12} = \left(\frac{1.74 \times 10^{-17}}{10^{-4}} + 2.62 \times 10^{-6} + (6.47 \times 10^{-2})(10^{-4}) \right) \text{mol L}^{-1}$$

$$= 9.09000 \times 10^{-6} \text{mol L}^{-1}.$$

Die Fällung erfolgt hauptsächlich durch



Da das Volumen unverändert bleibt, ergibt sich der ausgefällte Anteil aus der Abnahme der gelösten Konzentration geteilt durch deren Anfangswert:

$$\% \text{ ausgefällt} = 100 \left(1 - \frac{S_{12}}{S_7} \right)$$

$$= 100 \left(1 - \frac{9.09000 \times 10^{-6}}{1.74262 \times 10^{-3}} \right)$$

$$= \boxed{99.48\%}.$$

Dabei wird das Zink berücksichtigt, das beim endgültigen pH-Wert als Tetrahydroxozinkat gelöst bleibt.

4.3

Für



beträgt die Änderung der Standard-Gibbs-Energie bei 300 °C

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta_f G^\circ(\text{ZnO}(\text{s}))$$

$$= (-220) - (-290)$$

$$= +70.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Die Standard-Gibbs-Bildungsenergien der elementaren Stoffe sind null. Der Reaktionsquotient lautet

$$Q = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\circ}{p_{\text{H}_2}/p^\circ} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}.$$

Beim Grenzdruck gilt $\Delta_r G = 0$:

$$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q.$$

Mit $T = 573.15 \text{ K}$ und $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$ erhält man

$$p_{\text{H}_2\text{O},\text{lim}} = (1 \text{ bar}) \exp \left(-\frac{70000}{8.314(573.15)} \right)$$

$$= 4.17 \times 10^{-7} \text{ bar}.$$

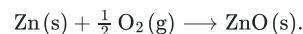
Damit die Reduktion in Vorwärtsrichtung abläuft, muss daher gelten:

$$\boxed{p_{\text{H}_2\text{O}} < 4.2 \times 10^{-7} \text{ bar}}.$$

Gleichheit entspricht dem Gleichgewicht.

4.4

Die Gesamtreaktion bei der Entladung lautet



Die Oxidationszahl des Zinks ändert sich von 0 auf +2, sodass pro Mol umgesetztem Zink zwei Mol Elektronen übertragen werden.

Die geflossene Ladung beträgt

$$Q = It = (0.020 \text{ A})(24 \times 3600 \text{ s}) = 1728 \text{ C}.$$

Somit gilt

$$n_{\text{Zn,converted}} = \frac{Q}{2F} = \frac{1728}{2(96485)} = 8.955 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Die Elektrode enthält sowohl Zink als auch Zinkoxid. Das Zink verbleibt in der Elektrode, während pro oxidiertem Zinkatom ein Sauerstoffatom eingebaut wird. Daher gilt

$$\Delta m = n_{\text{Zn,converted}} [M(\text{ZnO}) - M(\text{Zn})]$$

$$= n_{\text{Zn,converted}} M(\text{O})$$

$$= (8.955 \times 10^{-3})(16.00)$$

$$= \boxed{+0.143 \text{ g}}.$$

Die Masse der Anode nimmt zu.

4.5

Zunächst wird der Luftdruck berechnet:

$$P = 1.013 \left(1 - \frac{0.0065(3776)}{-38 + 0.0065(3776) + 273.15} \right)^{5.257} \text{ bar}$$

$$= 0.6011 \text{ bar.}$$

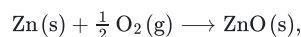
Der Sauerstoffpartialdruck beträgt daher

$$p_{\text{O}_2} = 0.21P = 0.1262 \text{ bar.}$$

Bei -38°C gilt $T = 235.15 \text{ K}$. Die Standard-EMK bei dieser Temperatur ergibt sich aus der angegebenen Gibbs-Energie:

$$E^\circ(T) = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{2F} = \frac{326000}{2(96485)} = 1.6894 \text{ V.}$$

Für



lautet der Reaktionsquotient

$$Q = \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right)^{-1/2}.$$

Die Nernst-Gleichung liefert folglich

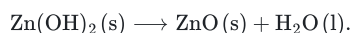
$$\begin{aligned} E &= E^\circ(T) - \frac{RT}{2F} \ln Q \\ &= E^\circ(T) + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right) \\ &= 1.6894 + \frac{8.314(235.15)}{4(96485)} \ln(0.1262) \\ &= 1.6789 \text{ V.} \end{aligned}$$

Somit ergibt sich

$$\boxed{E = 1.68 \text{ V}}.$$

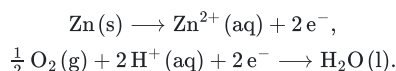
4.6

Die gesuchte Reaktion lautet



Es wird ein Kreisprozess nach dem Satz von Hess bei 25°C aufgestellt.

Zunächst werden die Oxidation von Zink und die Reduktion von Sauerstoff kombiniert:



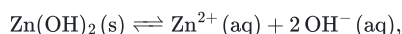
Ihre Summe lautet



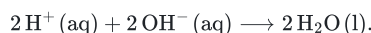
Das Zellpotential und die zugehörige Gibbs-Energie betragen

$$\begin{aligned} E_A^\circ &= 1.23 - (-0.77) = 2.00 \text{ V,} \\ \Delta G_A^\circ &= -2FE_A^\circ = -385.94 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

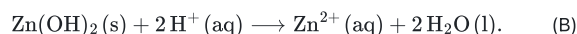
Anschließend wird der Lösungsvorgang



mit der Neutralisation kombiniert:



Die resultierende Reaktion lautet



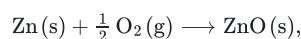
Ihre Gleichgewichtskonstante beträgt

$$K_B = \frac{K_{\text{sp}}}{K_{\text{w}}^2} = \frac{1.74 \times 10^{-17}}{(1.00 \times 10^{-14})^2} = 1.74 \times 10^{11}.$$

Daher gilt

$$\begin{aligned} \Delta G_B^\circ &= -RT \ln K_B \\ &= -8.314(298.15) \ln(1.74 \times 10^{11}) \\ &= -64.16 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

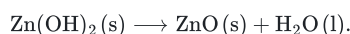
Schließlich lautet Reaktion (8)



mit

$$\Delta G_8^\circ = -2F(1.65) = -318.40 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Bei der Addition von Reaktion (B), der Umkehrung von Reaktion (A) und Reaktion (8) kürzen sich die Ionen, der Sauerstoff und das metallische Zink heraus, sodass genau folgende Reaktion übrig bleibt:



Somit gilt

$$\begin{aligned}\Delta G_6^\circ &= \Delta G_B^\circ - \Delta G_A^\circ + \Delta G_8^\circ \\ &= -64.16 - (-385.94) - 318.40 \\ &= \boxed{+3.38 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

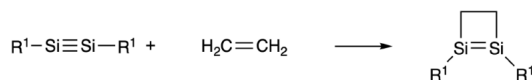
Aufgabe 5: Geheimnisvolles Silicium



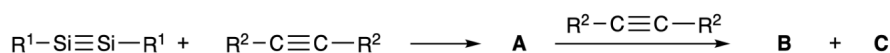
Obwohl Silicium ebenso wie Kohlenstoff ein Element der Gruppe 14 ist, unterscheiden sich ihre Eigenschaften erheblich.

TEIL A

Anders als die Kohlenstoff–Kohlenstoff-Dreifachbindung ist die Silicium–Silicium-Dreifachbindung in einer Verbindung der Formel $R^1-Si\equiv Si-R^1$ (R : organischer Substituent) äußerst reaktiv. Beispielsweise reagiert sie mit Ethen zu einem cyclischen Produkt, das einen viergliedrigen Ring enthält.



Bei der Umsetzung von $R^1-Si\equiv Si-R^1$ mit einem Alkin ($R^2-C\equiv C-R^2$) entsteht zunächst die Verbindung **A** mit einem viergliedrigen Ring als Zwischenprodukt. Die weitere Reaktion eines weiteren Moleküls $R^2-C\equiv C-R^2$ mit **A** liefert die Isomere **B** und **C**, die beide benzolähnliche cyclisch konjugierte Strukturen aufweisen. Diese sogenannten „Disilabenzole“ enthalten einen sechsgliedrigen Ring und lassen sich durch die Formel $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$ beschreiben.



Die ^{13}C -NMR-Analyse der jeweiligen sechsgliedrigen Ringgerüste Si_2C_4 zeigt zwei Signale für **B** und ein Signal für **C**.

5.1 Zeichnen Sie die Strukturformeln von **A**, **B** und **C** unter Verwendung von R^1 , R^2 , Si und C in einer der möglichen mesomeren Grenzstrukturen.

5.2 Berechnen Sie die aromatische Stabilisierungsenergie (ASE) für Benzol und **C** (für den Fall $R^1 = R^2 = \text{H}$) als positive Werte unter Berücksichtigung der unten dargestellten Enthalpieänderungen einiger Hydrierungsreaktionen ungesättigter Systeme (Abb. 1).

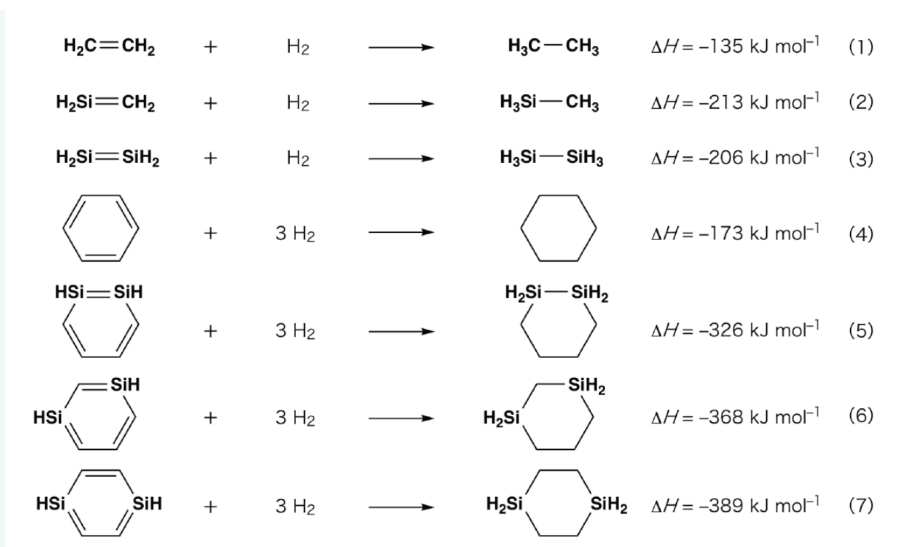


Abb. 1

Beim Erhitzen einer Lösung von **C** in Xylol erfolgt eine Isomerisierung zu einem Gleichgewichtsgemisch der Verbindungen **D** und **E**. Das Stoffmengenverhältnis beträgt **D** : **E** = 1 : 40.0 bei 50.0 °C und **D** : **E** = 1 : 20.0 bei 120.0 °C.

5.3 Berechnen Sie ΔH für die Umwandlung von **D** in **E**. Nehmen Sie an, dass ΔH nicht von der Temperatur abhängt.

Die Isomerisierung von **C** zu **D** und zu **E** verläuft durch Umwandlungen von π -Bindungen in σ -Bindungen, ohne dass dabei σ -Bindungen gebrochen werden. Eine ^{13}C -NMR-Analyse ergab ein Signal für das Si_2C_4 -Gerüst von **D** und zwei Signale für dasjenige von **E**. Das Gerüst von **D** enthält keine dreigliedrigen Ringe, während **E** zwei dreigliedrige Ringe mit einer gemeinsamen Kante aufweist.

5.4 Zeichnen Sie die Strukturformeln von **D** und **E** unter Verwendung von R^1 , R^2 , Si und C

TEIL B

Silicium kann mit elektronegativen Elementen wie Fluor Verbindungen mit hoher Koordinationszahl (> vier Substituenten) bilden. Ebenso wie Metallfluoride häufig als Fluorierungsreagenzien eingesetzt werden, wirken auch Siliciumfluoride mit hoher Koordinationszahl als Fluorierungsreagenzien.

Die Fluorierungsreaktion von CCl_4 mit Na_2SiF_6 wurde wie folgt durchgeführt.

Gehaltsbestimmung der Na_2SiF_6 -Lösung:

- Herstellung

Wässrige Lösung **F**: 0.855 g Na_2SiF_6 (188.053 g mol^{-1}), in Wasser gelöst (Gesamtvolumen: 200 mL).

Wässrige Lösung **G**: 6.86 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (568.424 g mol^{-1}), in Wasser gelöst (Gesamtvolumen: 200 mL).

- Durchführung

Fällungstitration der Lösung **F** (50.0 mL) durch tropfenweise Zugabe der Lösung **G** in Gegenwart von Xylenolorange, das an Ce^{3+} koordiniert, als Indikator. Nach Zugabe von 18.8 mL der Lösung **G** schlägt die Farbe der Lösung von Gelb nach Magenta um. Der gebildete Niederschlag ist eine binäre Verbindung, die Ce^{3+} enthält, und die einzige entstehende Siliciumverbindung ist $\text{Si}(\text{OH})_4$.

5.5 Geben Sie die ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Reaktion von Na_2SiF_6 mit $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ an.

- Reaktion von CCl_4 mit Na_2SiF_6 :

(Stoffverluste, z. B. durch Verdampfen, sind während der folgenden Arbeitsschritte vernachlässigbar.)

Na_2SiF_6 (x [g]) wurde zu CCl_4 (500.0 g) gegeben und in einem verschlossenen druckbeständigen Reaktionsgefäß auf 300°C erhitzt. Das nicht umgesetzte Na_2SiF_6 und das gebildete NaCl wurden durch Filtration entfernt. Das Filtrat wurde mit CCl_4 auf ein Gesamtvolumen von 1.00 L verdünnt (Lösung **H**). Die ^{29}Si - und ^{19}F -NMR-Spektren der Lösung **H** zeigten SiF_4 als einzige Siliciumverbindung. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wurden neben SiF_4 Signale beobachtet, die CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl und CF_4 entsprechen (vgl. Tabelle 1). Die Integralverhältnisse im ^{19}F -NMR-Spektrum sind proportional zur Anzahl der Fluorkerne.

Tabelle 1

^{19}F -NMR-Daten	CFCl_3	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Integralverhältnis	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF_4 wird gemäß der folgenden Gl. 8 unter Bildung von H_2SiF_6 hydrolysiert:



Lösung **H** (10 mL) wurde zu einem Überschuss an Wasser gegeben, wodurch SiF_4 vollständig hydrolysiert wurde. Nach der Abtrennung wurde das bei der Hydrolyse gebildete H_2SiF_6 in der wässrigen Lösung neutralisiert und vollständig in Na_2SiF_6 umgewandelt (wässrige Lösung **J**).

Der Niederschlag aus nicht umgesetztem Na_2SiF_6 und NaCl , der im ersten Schritt (unterstrichen) durch Filtration entfernt worden war, wurde vollständig in Wasser gelöst, sodass eine wässrige Lösung entstand (Lösung **K**; 10.0 L).

Anschließend wurden weitere Fällungstitrations mit Lösung **G** durchgeführt. Die Endpunkte der Titrations mit **G** wurden bei folgenden Volumina erreicht:

- Für Lösung **J** (gesamte Menge): 61.6 mL.
- Für 100 mL der Lösung **K**: 44.4 mL.

Hierbei ist zu beachten, dass die gleichzeitige Anwesenheit von NaCl oder SiO_2 keinen Einfluss auf die Fällungstiteration hat.

5.6 Berechnen Sie die Masse des im Reaktionsgefäß gebildeten NaCl (unterstrichene Angaben) und berechnen Sie die Masse (x [g]) des als Ausgangsstoff eingesetzten Na_2SiF_6 .

5.7 77.8% des als Ausgangsstoff eingesetzten CCl_4 wurden nicht umgesetzt. **Berechnen** Sie die Masse des gebildeten CF_3Cl .

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

In den nachstehenden generischen SMILES steht jedes $[*:1]$ für einen R^1 -Substituenten und jedes $[*:2]$ für einen R^2 -Substituenten. Die Namen bezeichnen die Stammgerüste. Die stereochemischen Kennzeichnungen in **D** und **E** geben deren relative Kfiganordnungen an; sie legen keine Stereochemie innerhalb der R-Gruppen fest.

- 5.1**
- A:** substituiertes **1,2-Disilacyclobuta-1,3-dien**, $[*:1][\text{Si}]1=[\text{Si}]([*:1])\text{C}([*:2])=\text{C}1[*:2]$.
- B:** substituiertes **1,2-Disilabenzol**, $[*:1][\text{Si}]1=[\text{Si}]([*:1])\text{C}([*:2])=\text{C}([*:2])\text{C}([*:2])=\text{C}1[*:2]$.
- C:** substituiertes **1,4-Disilabenzol**, $[*:1][\text{Si}]1=\text{C}([*:2])\text{C}([*:2])=[\text{Si}]([*:1])\text{C}([*:2])=\text{C}1[*:2]$.
- 5.2** Benzol, c1ccccc1 : $\text{ASE} = 232 \text{ kJ mol}^{-1}$.
C, mit $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$: $\text{ASE} = 172 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 5.3** $\Delta H_{\text{D} \rightarrow \text{E}} = -10.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 5.4**
- D:** substituiertes **1,4-Disilabicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien**, die Disila-Dewar-Benzol-Struktur, $[*:1][\text{Si}@@]12\text{C}([*:2])=\text{C}([*:2])[\text{Si}@@]1([*:1])\text{C}([*:2])=\text{C}2[*:2]$.
- E:** substituiertes **2,5-Disilabenzvalen**, $[*:1][\text{Si}@@]12[\text{C}@@]3([*:2])[\text{C}@@]1([*:2])[\text{Si}@@]3([*:1])\text{C}([*:2])=\text{C}2[*:2]$.
- 5.5**
$$\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 4 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{CeF}_3(\text{s}) + \text{Si}(\text{OH})_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$$
- 5.6** Natriumchlorid, $[\text{Na}+].[\text{Cl}-]$: 65.2 g .
Als Ausgangsstoff eingesetztes Natriumhexafluorosilicat, $[\text{Na}+].[\text{Na}+].\text{F}[\text{Si}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$: $x = 155 \text{ g}$.
- 5.7** Chlortrifluormethan, $\text{FC}(\text{F})(\text{F})\text{Cl}$: 5.38 g .

Lösung

5.1 — Strukturen von A, B und C

Die Reaktion mit Ethen zeigt, dass bei der Cycloaddition eine der beiden π -Bindungen der Silicium-Silicium-Dreifachbindung verbraucht wird. Bei einem Alkin wird von jeder Dreifachbindung jeweils eine π -Bindung verbraucht, sodass ein viergliedriger Ring mit gegenüberliegenden $\text{Si}=\text{Si}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen verbleibt.

Um **A** zu zeichnen, ordnet man daher zwei benachbarte Siliciumatome entlang einer Kante eines Quadrats und zwei Kohlenstoffatome entlang der gegenüberliegenden Kante an. Diese beiden Kanten werden als Doppelbindungen und die anderen beiden Kanten als Einfachbindungen gezeichnet. Jedes Siliciumatom trägt R^1 , und jedes Kohlenstoffatom trägt R^2 .

Für die sechsgliedrigen konjugierten Produkte ergeben sich aus den möglichen relativen Positionen der Siliciumatome folgende Kohlenstoffumgebungen:

Siliciumpositionen	Äquivalente Kohlenstoffpositionen	Anzahl der ^{13}C -Signale
1,2	3 $\equiv$ 6; 4 $\equiv$ 5	2
1,3	2; 5; 4 $\equiv$ 6	3
1,4	2 $\equiv$ 3 $\equiv$ 5 $\equiv$ 6	1

Die zwei beobachteten Signale identifizieren **B** somit als **1,2-Disilabenzol**, während das eine Signal **C** als **1,4-Disilabenzol** identifiziert.

Die den SMILES in den Antworten entsprechenden Zeichnungen lassen sich präzise wie folgt angeben:

- B:** ein fortlaufend nummerierter sechsgliedriger Ring mit Silicium an den Positionen 1 und 2 und Kohlenstoff an den Positionen 3–6. Zeichnen Sie Doppelbindungen 1 = 2, 3 = 4 und 5 = 6.
- C:** ein sechsgliedriger Ring mit Silicium an den Positionen 1 und 4. Zeichnen Sie Doppelbindungen 1 = 2, 3 = 4 und 5 = 6.

Bringen Sie an jedem Siliciumatom R^1 und an jedem Kohlenstoffatom R^2 an. Dies sind einzelne Kekulé-Grenzstrukturen; die NMR-Äquivalenz bezieht sich auf die konjugierten Moleküle.

5.2 — Aromatische Stabilisierungsenergien

Die Referenzverbindungen für isolierte Doppelbindungen sind Ethen, $C=C$, für $C=C$ und Silen, $C=[SiH_2]$, für $Si=C$.

Die positive Stabilisierungsenergie ist die Differenz zwischen der tatsächlichen Hydrierungsenthalpie und der für isolierte Doppelbindungen erwarteten Summe:

$$ASE = \Delta H_{\text{hyd,actual}} - \sum \Delta H_{\text{hyd,isolated}}.$$

Für **Benzol** enthält die Referenz mit isolierten Bindungen drei $C=C$ -Bindungen:

$$\Delta H_{\text{hyd,reference}} = 3(-135) = -405 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Mit Reaktion (4) ergibt sich

$$ASE_{\text{benzene}} = -173 - (-405) = 232 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Für **C** mit Wasserstoffs substituenten handelt es sich um **1,4-Disilabenzol**, $[SiH]_1=CC=[SiH]C=C1$. Eine Kekulé-Struktur enthält zwei $Si=C$ -Bindungen und eine $C=C$ -Bindung:

$$\Delta H_{\text{hyd,reference}} = 2(-213) + (-135) = -561 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Die gegenüberliegenden Siliciumpositionen ordnen seine Hydrierung der Reaktion (7) mit $\Delta H = -389 \text{ kJ mol}^{-1}$ zu. Somit gilt

$$ASE_C = -389 - (-561) = 172 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

5.3 — Enthalpieänderung von D zu E

Für das Gleichgewicht $D \rightleftharpoons E$ gilt

$$K = \frac{[E]}{[D]}.$$

Somit gilt

$$K_1 = 40.0, \quad T_1 = 323.15 \text{ K}, \quad K_2 = 20.0, \quad T_2 = 393.15 \text{ K}.$$

Die integrierte van-'t-Hoff-Gleichung lautet

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Mit $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ergibt sich

$$\Delta H = -\frac{8.314 \ln(20.0/40.0)}{1/393.15 - 1/323.15} = -1.046 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

Daher gilt

$$\Delta H_{D \rightarrow E} = -10.5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Das exotherme Vorzeichen stimmt mit dem höheren Anteil von **E** bei der niedrigeren Temperatur überein.

5.4 — Strukturen von D und E

Die Nummerierung von **C** wird beibehalten:



Jede Kante dieses ursprünglichen sechsgliedrigen Rings muss als σ -Bindung erhalten bleiben. Die Siliciumatome behalten ihre R^1 -Substituenten und die Kohlenstoffatome ihre R^2 -Substituenten.

Für **D** wird eine Einfachbindung zwischen den Siliciumatomen 1 und 4 hinzugefügt. Die verbleibenden Doppelbindungen sind $2 = 3$ und $5 = 6$.

Dadurch entstehen zwei viergliedrige Ringe:

$$(1, 2, 3, 4), \quad (1, 4, 5, 6),$$

die sich die $Si-Si$ -Kante teilen. Es gibt keine dreigliedrigen Ringe. Aufgrund der Symmetrie sind alle vier Kohlenstoffatome äquivalent, sodass sich das geforderte einzelne Kohlenstoffsignal ergibt.

Somit besitzt **D** die **Disila-Dewar-Benzol**-Struktur. Zeichnen Sie die beiden viergliedrigen Ringe entlang ihrer gemeinsamen Silicium-Silicium-Bindung gefaltet; das Molekülgerüst ist nicht planar.

Für **E** werden die Einfachbindungen $1 - 3$ und $2 - 4$ hinzugefügt, und nur die Doppelbindung $5 = 6$ bleibt erhalten.

Die entstehenden dreigliedrigen Ringe sind

$$(1, 2, 3), \quad (2, 3, 4),$$

die sich die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kante $2 - 3$ teilen. Die Kohlenstoffumgebungen sind:

- die beiden äquivalenten gesättigten Kohlenstoffatome 2 und 3;
- die beiden äquivalenten Alken-Kohlenstoffatome 5 und 6.

Dies ergibt die geforderten zwei Kohlenstoffsignale. **E** ist daher **2,5-Disilabenzvalen**. Zeichnen Sie die beiden SiC_2 -Dreiecke mit ihrer gemeinsamen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kante, wobei die beiden Siliciumecken zusätzlich über den $C=C$ -haltigen Pfad $1 - 6 = 5 - 4$ miteinander verbunden sind. Dies ist eine gefaltete Käfigstruktur.

Bei beiden Konstruktionen bleiben alle sechs ursprünglichen σ -Bindungen des Rings erhalten, und die Wertigkeit jedes Gerüstatoms wird erfüllt.

5.5 — Fällungsreaktion

Die Stoffmenge an Natriumhexafluorosilicat im titrierten Anteil von **F** beträgt

$$n_F = \frac{0.855 \text{ g}}{188.053 \text{ g mol}^{-1}} \frac{50.0}{200} = 1.13665 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Die bis zum Endpunkt zugegebene Stoffmenge an Cer(III) beträgt

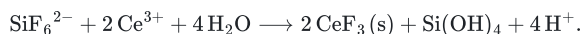
$$n_{Ce} = 2 \frac{6.86 \text{ g}}{568.424 \text{ g mol}^{-1}} \frac{18.8}{200} = 2.26887 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Folglich gilt

$$\frac{n_{Ce}}{n_F} = 1.996 \approx 2.$$

Pro Hexafluorosilicat-Ion reagieren somit zwei Cer(III)-Ionen. Der binäre Niederschlag ist **Cer(III)-fluorid**, CeF_3 , das die sechs Fluoratome in Form von zwei Formeleinheiten des Niederschlags enthält.

Die Netto-Ionengleichung lautet



Durch Ergänzen der Natrium- und Sulfat-Ionen erhält man



Die hier verwendeten Spezies haben folgende Namen und SMILES:

Name	SMILES
Cer(III)-sulfat	[Ce+3].[Ce+3].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-]
Cer(III)-fluorid	[Ce+3].[F-].[F-].[F-]
Orthokieselsäure	O[Si](O)(O)O
Natriumsulfat	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[O-]
Schwefelsäure	OS(=O)(=O)O
Wasser	O
Hexafluorosilicat(2-)-Ion	F[Si-2](F)(F)(F)F
Cer(III)-Ion	[Ce+3]
Wasserstoffion oder Proton	[H+]

Die SMILES der Salze mit getrennten Komponenten geben die Zusammensetzung und die Ladungen statt der Kristallstrukturen wieder. Das Hexafluorosilicat-Ion weist eine oktaedrische Koordination auf, die durch diese SMILES nicht ausdrücklich codiert wird.

5.6 — Gebildetes Natriumchlorid und als Ausgangsstoff eingesetztes Natriumhexafluorosilicat

Aus der angegebenen Herstellung ergibt sich für **G** die auf Formeleinheiten bezogene Stoffmengenkonzentration

$$c_G = \frac{6.86/568.424}{0.200} = 0.0603423 \text{ mol L}^{-1}.$$

Die ausgeglichene Titrationsgleichung ergibt ein Stoffmengenverhältnis von 1:1 zwischen $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ und Na_2SiF_6 .

Die an der Hydrolyse beteiligten Spezies sind **Siliciumtetrafluorid**, $\text{F}[\text{Si}](\text{F})(\text{F})\text{F}$, und **Hexafluorokieselsäure**, formal in ionischer Form durch $[\text{H+}].\text{F}[\text{Si}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$ dargestellt. Siliciumdioxid ist ein Feststoff mit ausgedehnter Netzwerkstruktur und besitzt keine diskreten molekularen SMILES.

Für die gesamte Lösung **J** gilt

$$n_J(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = c_G(0.0616 \text{ L}) = 3.71708 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Aus der gegebenen Hydrolysegleichung



folgt, dass das 10-mL-Aliquot von **H** ursprünglich folgende Stoffmenge enthielt:

$$n_{10 \text{ mL}}(\text{SiF}_4) = \frac{3}{2} n_J = 5.57563 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Die gesamte Lösung mit einem Volumen von 1.00 L enthielt daher

$$n_{\text{gesamt}}(\text{SiF}_4) = 5.57563 \times 10^{-3} \frac{1000}{10} = 0.557563 \text{ mol.}$$

Jede verbrauchte Formeleinheit von Na_2SiF_6 liefert ein Siliciumatom für SiF_4 . Somit gilt

$$n_{\text{reacted}}(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = 0.557563 \text{ mol.}$$

Ihre beiden Natriumatome finden sich im durch Filtration entfernten Natriumchlorid wieder:

$$n(\text{NaCl}) = 2(0.557563) = 1.11513 \text{ mol.}$$

Mit $M(\text{NaCl}) = 58.44 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$\boxed{m(\text{NaCl}) = 1.11513(58.44) = 65.2 \text{ g}}.$$

Das 100-mL-Aliquot von **K** enthält

$$n_{100 \text{ mL}}(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = c_G(0.0444 \text{ L}) = 2.67920 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Da **K** ein Gesamtvolumen von 10.0 L hat, gilt

$$n_{\text{unreacted}}(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = 2.67920 \times 10^{-3} \frac{10.0}{0.100} = 0.267920 \text{ mol.}$$

Die anfängliche Stoffmenge war die Summe aus umgesetztem und nicht umgesetztem Material:

$$n_{\text{initial}} = 0.557563 + 0.267920 = 0.825482 \text{ mol.}$$

Daraus folgt

$$x = 0.825482(188.053) = 155.234 \text{ g} \approx 155 \text{ g}.$$

5.7 — Masse von Chlortrifluormethan

Das Ausgangsreagenz ist **Tetrachlormethan**, $\text{ClC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.

Durch Division jedes NMR-Integrals durch die Anzahl der Fluoratome pro Molekül erhält man die Stoffmengenverhältnisse der Moleküle:

Produkt	Name und SMILES	Relative Stoffmenge
CFCl_3	Trichlorfluormethan, $\text{FC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$	$45.0/1 = 45.0$
CF_2Cl_2	Dichlordifluormethan, $\text{FC}(\text{F})(\text{Cl})\text{Cl}$	$65.0/2 = 32.5$
CF_3Cl	Chlortrifluormethan, $\text{FC}(\text{F})(\text{F})\text{Cl}$	$18.0/3 = 6.0$
CF_4	Tetrafluormethan, $\text{FC}(\text{F})(\text{F})\text{F}$	$2.0/4 = 0.5$

Der Stoffmengenanteil von Chlortrifluormethan an den fluorierten Kohlenstoffprodukten beträgt somit

$$y(\text{CF}_3\text{Cl}) = \frac{6.0}{45.0 + 32.5 + 6.0 + 0.5} = \frac{1}{14}.$$

Die Masse des umgesetzten Tetrachlormethans aus dem Ausgangsstoff betrug

$$m_{\text{reacted}}(\text{CCl}_4) = 500.0(1 - 0.778) = 111.0 \text{ g.}$$

Mit $M(\text{CCl}_4) = 153.81 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$n_{\text{reacted}}(\text{CCl}_4) = \frac{111.0}{153.81} = 0.721670 \text{ mol.}$$

Jedes fluorierte Kohlenstoffprodukt enthält ein Kohlenstoffatom, sodass ihre gesamte Stoffmenge der Stoffmenge des verbrauchten Tetrachlormethans entspricht:

$$n(\text{CF}_3\text{Cl}) = \frac{0.721670}{14} = 0.0515478 \text{ mol.}$$

Mit $M(\text{CF}_3\text{Cl}) = 104.46 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$m(\text{CF}_3\text{Cl}) = 0.0515478(104.46) = 5.38 \text{ g}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Die Festkörperchemie der Übergangsmetalle



Vulkan auf der Insel Sakurajima

TEIL A

Japan gehört zu den Ländern mit den meisten Vulkanen weltweit. Wenn Silicatminerale aus Magma kristallisieren, wird ein Teil der Übergangsmetallionen (M^{n+}) im Magma in die Silicatminerale eingebaut. Die in dieser Aufgabe untersuchten M^{n+} sind von Oxidionen (O^{2-}) koordiniert und nehmen im Magma eine vierfach koordinierte tetraedrische (T_d) Geometrie und in den Silicatmineralen eine sechsfach koordinierte oktaedrische (O_h) Geometrie an, jeweils mit einer High-Spin-Elektronenkonfiguration. Der Verteilungskoeffizient von M^{n+} zwischen den Silicatmineralen und dem Magma, D , lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$D = \frac{[M]_s}{[M]_l}$$

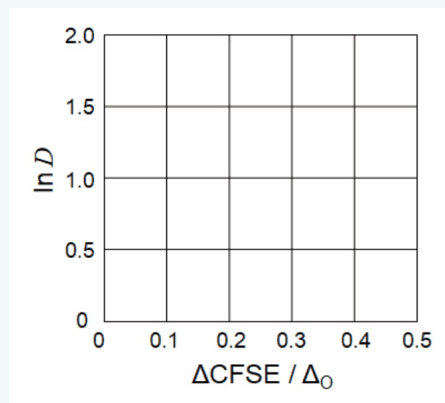
Dabei sind $[M]_s$ und $[M]_l$ die Konzentrationen von M^{n+} in den Silicatmineralen bzw. im Magma. Die folgende Tabelle zeigt beispielhaft die D -Werte von Cr^{2+} und Mn^{2+} .

	Cr ²⁺	Mn ²⁺
D	7.2	1.1

Δ_O und $CFSE^O$ bezeichnen die energetische Aufspaltung der d-Orbitale von M^{n+} bzw. die Kristallfeldstabilisierungsenergie in einem O_h -Feld. Δ_T und $CFSE^T$ bezeichnen die entsprechenden Größen in einem T_d -Feld.

6.1 Berechnen Sie $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$ in Abhängigkeit von Δ_O für Cr^{2+} , Mn^{2+} und Co^{2+} ; nehmen Sie $\Delta_T = 4/9\Delta_O$ an.

6.2 Bei der Auftragung von $\ln D$ gegen $\Delta CFSE/\Delta_O$ im unten dargestellten kartesischen Koordinatensystem wird ein linearer Zusammenhang beobachtet. Schätzen Sie D für Co^{2+} ab.



Metalloxide MO (M : Ca, Ti, V, Mn oder Co) kristallisieren in einer Steinsalzstruktur, in der M^{n+} eine O_h -Geometrie mit einer High-Spin-Elektronenkonfiguration annimmt. Die Gitterenthalpie dieser Oxide wird hauptsächlich durch die vom Radius und der Ladung der Ionen abhängigen Coulomb-Wechselwirkungen sowie durch Beiträge der CFSE von M^{n+} im O_h -Feld bestimmt.

6.3 Wählen Sie aus den Optionen (a) bis (f) den zutreffenden Satz von Gitterenthalpien [kJ mol^{-1}] aus.

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

TEIL B

Ein Mischoxid **A**, das La^{3+} und Cu^{2+} enthält, kristallisiert in der in Abb. 1 gezeigten tetragonalen Elementarzelle. Im $[CuO_6]$ -Oktaeder ist die Cu-O-Bindungslänge entlang der z-Achse (l_z) größer als entlang der x-Achse (l_x), und $[CuO_6]$ ist gegenüber der regulären O_h -Geometrie verzerrt. Diese Verzerrung hebt die Entartung der e_g -Orbitale ($d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}) auf.

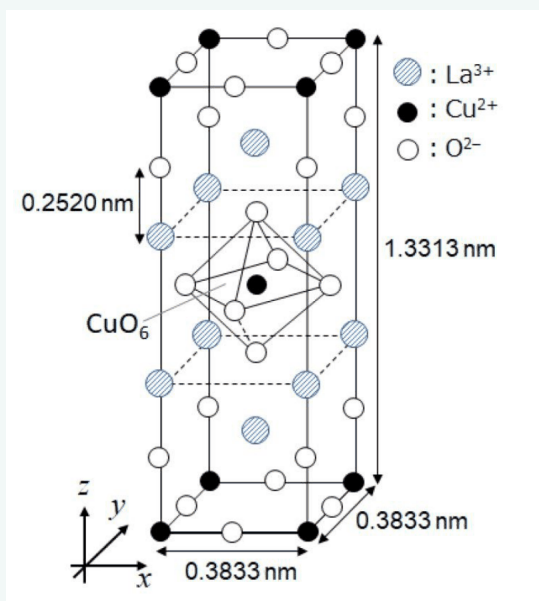


Abb. 1

A lässt sich durch thermische Zersetzung (Pyrolyse) des Komplexes **B** synthetisieren, der beim Mischen von Metallchloriden in einer verdünnten wässrigen Ammoniaklösung entsteht, die Quadersäure $C_4H_2O_4$, also eine zweiprotonige Säure, enthält. Bei der Pyrolyse von **B** in trockener Luft tritt bis 200°C ein Massenverlust von 29.1% durch die Abgabe von Kristallwasser auf, gefolgt von einem weiteren Massenverlust bis 700°C durch die

Freisetzung von CO_2 . Der gesamte Massenverlust bei der Bildung von **A** aus **B** beträgt 63.6%. Beachten Sie, dass bei der Pyrolysereaktion nur Wasser und CO_2 freigesetzt werden.

6.4 Geben Sie die chemischen Formeln von **A** und **B** an.

6.5 Berechnen Sie l_x und l_z mithilfe von Abb. 1.

6.6 Tragen Sie für Cu^{2+} im verzerrten $[\text{CuO}_6]$ -Oktaeder von **A** in Abb. 1 die Bezeichnungen der aufgespaltenen e_g -Orbitale ($d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}) bei (i) und (ii) ein und zeichnen Sie die Elektronenkonfiguration in das gepunktete Kästchen auf Ihrem Antwortbogen.

A ist ein Isolator. Wird ein La^{3+} durch ein Sr^{2+} ersetzt, entsteht im Kristallgitter ein Loch, das zur elektrischen Leitung beitragen kann. Infolgedessen zeigt das mit Sr^{2+} dotierte **A** unterhalb von 38 K Supraleitfähigkeit. Bei einer Substitutionsreaktion von **A** wurden 2.05×10^{27} Löcher m^{-3} erzeugt.

6.7 Berechnen Sie anhand des Stoffmengenverhältnisses bei der Substitutionsreaktion den prozentualen Anteil der durch Sr^{2+} ersetzten La^{3+} . Beachten Sie, dass die Wertigkeiten der beteiligten Ionen und die Kristallstruktur durch die Substitutionsreaktion nicht verändert werden

TEIL C

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ besteht aus vier CH_3CO_2^- , die an zwei Cu^{2+} koordiniert sind (Abb. 2A). $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ weist eine hohe Struktursymmetrie auf: Zwei Achsen verlaufen durch die Kohlenstoffatome der vier CH_3CO_2^- , und eine Achse verläuft durch die beiden Cu^{2+} ; alle drei Achsen stehen senkrecht aufeinander. Wird anstelle von CH_3CO_2^- ein Dicarboxylatligand verwendet, entsteht ein „Käfigkomplex“. Der Käfigkomplex $\text{Cu}_4(\text{L}_1)_4$ besteht aus dem planaren Dicarboxylat **L1** (Abb. 2B) und Cu^{2+} (Abb. 2C). Der Winkel θ zwischen den Koordinationsrichtungen der beiden Carboxylatgruppen, die durch die Pfeile in Abb. 2B angegeben sind, bestimmt die Struktur des Käfigkomplexes. Für **L1** beträgt $\theta 0^\circ$. Beachten Sie, dass die Wasserstoffatome in Abb. 2 nicht dargestellt sind.

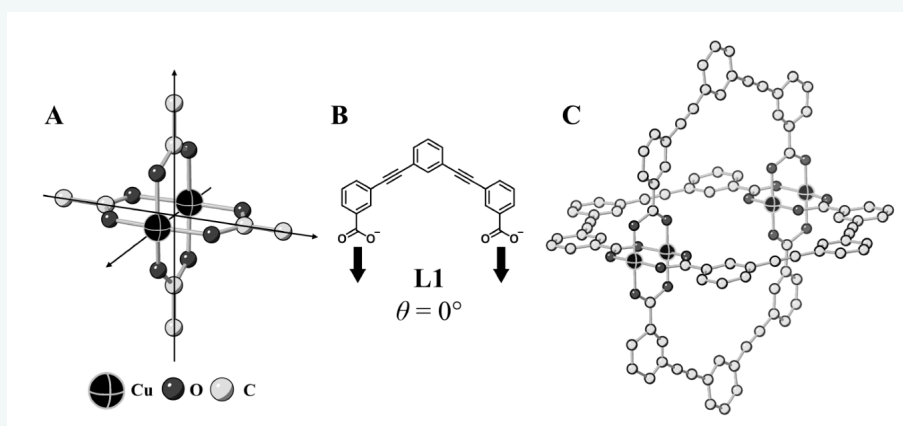
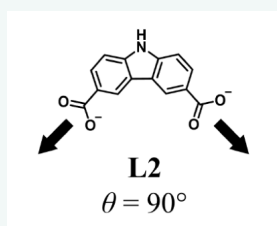


Abb. 2

6.8 Der Winkel θ des unten gezeigten planaren Dicarboxylats **L2** ist auf 90° festgelegt. Wenn die Zusammensetzung des aus **L2** und Cu^{2+} gebildeten Käfigkomplexes $\text{Cu}_n(\text{L}_2)_m$ ist, geben Sie die kleinste ganzzahlige Kombination von n und m an. Nehmen Sie an, dass nur die CO_2^- -Gruppen von **L2** eine koordinative Bindung zu Cu^{2+} -Ionen bilden.



Ein Zinkkomplex, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, enthält vier tetraedrisch koordinierte Zn^{2+} , sechs CH_3CO_2^- und ein O^{2-} (Abb. 3A). In $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ befindet sich das O^{2-} im Ursprung, und die drei Achsen durch die Kohlenstoffatome der CH_3CO_2^- stehen senkrecht aufeinander. Wird anstelle von CH_3CO_2^- *p*-Benzoldicarboxylat (Abb. 3B, **L3**, $\theta = 180^\circ$) verwendet, werden die Zn^{2+} -Cluster miteinander verknüpft und bilden einen kristallinen Feststoff (**X**), der als „poröses Koordinationspolymer“ bezeichnet wird (Abb. 3C). Die Zusammensetzung von **X** ist $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}_3)_3]_n$, und es besitzt eine kubische Kristallstruktur mit nanometergroßen Poren. Eine Pore ist in Abb. 3D als Kugel dargestellt, und jeder tetraedrische Zn^{2+} -Cluster ist in Abb. 3C und 3D als dunkelgraues Polyeder dargestellt. Beachten Sie, dass die Wasserstoffatome in Abb. 3 nicht dargestellt sind.

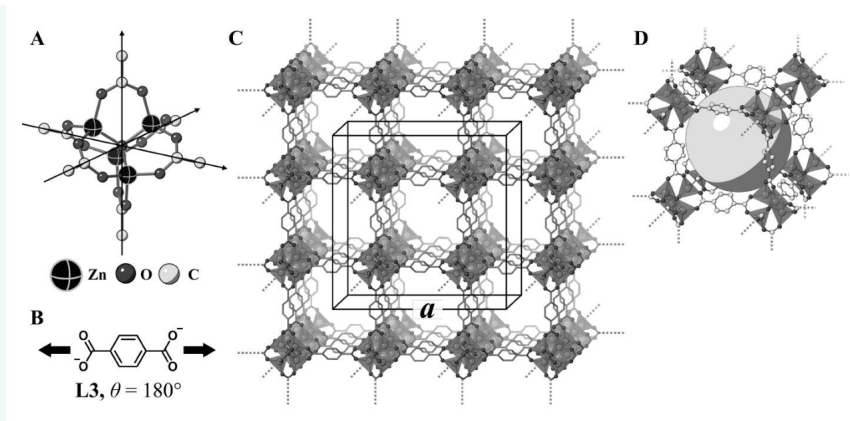


Abb. 3

6.9 X besitzt eine kubische Elementarzelle mit der Kantenlänge a (Abb. 3C) und eine Dichte von 0.592 g cm^{-3} . Berechnen Sie a in [cm].

6.10 X enthält eine beträchtliche Anzahl von Poren, und 1 g **X** kann bei 1 bar und 25°C $3.0 \times 10^2 \text{ mL CO}_2$ -Gas in den Poren aufnehmen. Berechnen Sie die mittlere Anzahl von CO_2 -Molekülen pro Pore.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 6.1:** Cr^{2+} : $\frac{19}{45} \Delta_{\text{O}}$; Mn^{2+} : 0; Co^{2+} : $\frac{4}{15} \Delta_{\text{O}}$.
- 6.2:** $D(\text{Co}^{2+}) \approx [3.6]$.
- 6.3:** **Option (a):** 3460, 3878, 3913, 3810, 3916 kJ mol^{-1} , in dieser Reihenfolge.
- 6.4:** **A** = La_2CuO_4 ; **B** = $\text{La}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$.
- 6.5:** $l_x = 0.1917 \text{ nm}$, $l_z = 0.2068 \text{ nm}$.
- 6.6:** Höheres e_g -Niveau: $d_{x^2-y^2}$, ein Elektron; niedrigeres e_g -Niveau: d_{z^2} , zwei Elektronen. Die drei aus t_{2g} hervorgegangenen Orbitale sind alle doppelt besetzt.
- 6.7:** $[10.0\%]$ der ursprünglichen La-Plätze sind substituiert; näherungsweise $\text{La}_1 \cdot 80 \text{ Sr}_0 \cdot 20 \text{ CuO}_4$.
- 6.8:** $n = m = 12$, entsprechend $\text{Cu}_{12}(\text{L}_2)_{12}$.
- 6.9:** $a = 2.59 \times 10^{-7} \text{ cm}$.
- 6.10:** Im Mittel $[9.3 \text{ Moleküle CO}_2 \text{ pro Pore}]$.

Lösung

Für die ausgedehnten Festkörper und Koordinationsverbände geben die nachstehenden SMILES deren Ionen und Liganden an. Ihre räumlichen Anordnungen und Verknüpfungen werden gesondert beschrieben; die SMILES der Bestandteile codieren weder das periodische Gitter noch die Käfiggeometrie.

6.1 — Kristallfeldstabilisierungsenergien

Die Metallionen sind Chrom(II), Cr^{2+} , $[\text{Cr}+2]$; Mangan(II), Mn^{2+} , $[\text{Mn}+2]$; und Cobalt(II), Co^{2+} , $[\text{Co}+2]$. Ihre Konfigurationen sind d^4 , d^5 bzw. d^7 .

Wird der energetische Schwerpunkt der Orbitale als Nullpunkt gewählt, lauten die oktaedrischen Orbitalenergien

$$E(t_{2g}) = -\frac{2}{5} \Delta_{\text{O}}, \quad E(e_g) = +\frac{3}{5} \Delta_{\text{O}},$$

während die tetraedrischen Orbitalenergien wie folgt lauten:

$$E(e) = -\frac{3}{5} \Delta_{\text{T}}, \quad E(t_2) = +\frac{2}{5} \Delta_{\text{T}}.$$

Die Besetzung aller Orbitale gemäß den vorgegebenen High-Spin-Konfigurationen ergibt:

Ion	Oktaedrische Konfiguration	CFSE ^O	Tetraedrische Konfiguration	CFSE ^T
Cr^{2+} , d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	$-\frac{3}{5} \Delta_{\text{O}}$	$e^2 t_2^2$	$-\frac{2}{5} \Delta_{\text{T}}$
Mn^{2+} , d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	0	$e^2 t_2^3$	0
Co^{2+} , d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	$-\frac{4}{5} \Delta_{\text{O}}$	$e^4 t_2^3$	$-\frac{6}{5} \Delta_{\text{T}}$

Mit $\Delta_{\text{T}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{O}}$ ergibt sich

$$\Delta\text{CFSE}(\text{Cr}^{2+}) = \left| -\frac{3}{5} + \frac{2}{5} \frac{4}{9} \right| \Delta_{\text{O}} = \left[\frac{19}{45} \Delta_{\text{O}} \right],$$

$$\Delta\text{CFSE}(\text{Mn}^{2+}) = \boxed{0},$$

$$\Delta\text{CFSE}(\text{Co}^{2+}) = \left| -\frac{4}{5} + \frac{6}{5} \frac{4}{9} \right| \Delta_{\text{O}} = \left[\frac{4}{15} \Delta_{\text{O}} \right].$$

Die Anzahl der gepaarten Elektronen bleibt für jedes Ion beim Wechsel zwischen den beiden Geometrien unverändert, sodass sich ein Beitrag der Paarungsenergie in diesen Differenzen aufheben würde.

6.2 — Verteilungskoeffizient von Cobalt(II)

Wir setzen

$$x = \frac{\Delta\text{CFSE}}{\Delta_{\text{O}}}, \quad y = \ln D.$$

Die beiden bekannten Punkte sind

$$\begin{aligned} \text{Mn}^{2+} : (0, \ln 1.1) &= (0, 0.09531), \\ \text{Cr}^{2+} : \left(\frac{19}{45}, \ln 7.2 \right) &= (0.42222, 1.97408). \end{aligned}$$

Die in das vorgegebene Koordinatensystem einzuzeichnende Gerade lautet somit

$$y = 0.09531 + 4.44972x.$$

Für Cobalt(II) ist $x = 4/15$, also

$$\begin{aligned} \ln D_{\text{Co}^{2+}} &= \ln 1.1 + \frac{4/15}{19/45} (\ln 7.2 - \ln 1.1) \\ &= \ln 1.1 + \frac{12}{19} \ln \left(\frac{7.2}{1.1} \right) \\ &= 1.28190. \end{aligned}$$

Daher gilt

$$\boxed{D_{\text{Co}^{2+}} = e^{1.28190} = 3.6035 \approx 3.6}.$$

Im Diagramm ist der Cobalt-Punkt näherungsweise bei (0.267, 1.282) zu markieren.

6.3 — Gitterenthalpien

Alle fünf Oxide enthalten zweiwertige Metallionen und Oxidionen, O^{2-} , [O-2]. Ihre relevanten Elektronenkonfigurationen sind:

Oxid und Name	SMILES der ionischen Bestandteile	Metallkonfiguration	Oktädrische CFSE
CaO, Calciumoxid	[Ca+2] . [O-2]	d^0	0
TiO, Titan(II)-oxid	[Ti+2] . [O-2]	d^2	$-0.8\Delta_{\text{O}}$
VO, Vanadium(II)-oxid	[V+2] . [O-2]	d^3	$-1.2\Delta_{\text{O}}$
MnO, Mangan(II)-oxid	[Mn+2] . [O-2]	High-Spin- d^5	0
CoO, Cobalt(II)-oxid	[Co+2] . [O-2]	High-Spin- d^7	$-0.8\Delta_{\text{O}}$

Die Gitter sind ausgedehnte Steinsalzstrukturen, in denen jedes Metallion oktaedrisch von sechs Oxidionen umgeben ist.

Weder Calcium(II) noch High-Spin-Mangan(II) besitzt eine CFSE. Das kleinere Mangan(II)-Ion bewirkt eine stärkere Coulomb-Anziehung, sodass

$$U(\text{CaO}) < U(\text{MnO}).$$

Damit scheiden die Optionen (d)–(f) aus.

Titan(II) und Cobalt(II) haben denselben CFSE-Koeffizienten, während das in der Übergangsmetallreihe später stehende, kleinere Cobalt(II)-Ion eine stärkere elektrostatische Bindung bewirkt. Somit gilt

$$U(\text{CoO}) > U(\text{TiO}),$$

wodurch unter den verbleibenden Möglichkeiten **(a)** ausgewählt wird. Die stärkere CFSE von d^3 -Vanadium(II) spricht ebenfalls dafür, dass VO oberhalb von TiO liegt.

Die positiven Gitterenthalpiewerte aus der Aufgabenstellung lauten daher

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
$U/(\text{kJ mol}^{-1})$	3460	3878	3913	3810	3916

6.4 — Formeln von A und B

Zunächst werden die Ionen in der Elementarzelle gezählt, wobei ihre gemeinsame Nutzung durch benachbarte Zellen berücksichtigt wird.

Spezies	Zählung in Abb. 1	Anzahl pro Elementarzelle
Cu^{2+}	Acht Ecken und ein Platz im Inneren	$8(\frac{1}{8}) + 1 = 2$
La^{3+}	Acht Kantenplätze und zwei Plätze im Inneren	$8(\frac{1}{4}) + 2 = 4$
O^{2-}	Sechzehn Kantenplätze, vier Flächenplätze und zwei Plätze im Inneren	$16(\frac{1}{4}) + 4(\frac{1}{2}) + 2 = 8$

Die Zusammensetzung der Elementarzelle ist daher $\text{La}_4\text{Cu}_2\text{O}_8$, woraus folgt:

$$\boxed{\mathbf{A} = \text{La}_2\text{CuO}_4}.$$

Dies ist **Lanthan(III)-Kupfer(II)-oxid**, auch Lanthancuprat genannt. Seine Ionen sind Lanthan(III), [La+3]; Kupfer(II), [Cu+2]; und Oxid, [O-2]. Ein ionischer SMILES, der nur die Zusammensetzung wiedergibt, lautet [La+3].[La+3].[Cu+2].[O-2].[O-2].[O-2].[O-2].

Quadratsäure, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, hat den SMILES $\text{O}=\text{C}1\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{O})=\text{C}1\text{O}$. Ihr zweifach deprotonierter Ligand ist das **Quadrat-Dianion**, $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$, $\text{O}=\text{C}1\text{C}(=\text{O})\text{C}([\text{O}-])=\text{C}1[\text{O}-]$; dieser SMILES zeigt eine mesomere Grenzstruktur.

Die gesamte Metallionenladung pro La_2Cu -Einheit beträgt

$$2(+3) + (+2) = +8,$$

sodass vier Quadrat-Dianionen benötigt werden. Daher schreiben wir

$$\mathbf{B} = \text{La}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}.$$

Mit den üblichen Atommassen ergibt sich

$$M_A = 2(138.91) + 63.55 + 4(16.00) = 405.37 \text{ g mol}^{-1}.$$

Da der abschließende Rückstand $100 - 63.6 = 36.4\%$ der Ausgangsmasse ausmacht, gilt

$$M_B = \frac{405.37}{0.364} = 1113.65 \text{ g mol}^{-1}.$$

Kristallwasser macht 29.1% dieser Masse aus:

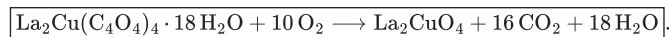
$$x = \frac{0.291(1113.65)}{18.016} = 17.99 \approx 18.$$

Somit ergibt sich

$$\boxed{\mathbf{B} = \text{La}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}}.$$

Lanthan(III)-Kupfer(II)-quadrat-Octadecahydrat. Seine Bestandteile sind zwei [La+3]-Ionen, ein [Cu+2]-Ion, vier Quadrat-Dianionen mit dem oben angegebenen SMILES und achtzehn Wassermoleküle, o. Die Verhältnisformel legt nicht alle Metall-Ligand-Verknüpfungen in B fest.

Die ausgeglichene Gesamtgleichung der Pyrolyse an Luft lautet



Dabei ist Disauerstoff $\text{O}=\text{O}$, Kohlenstoffdioxid $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ und Wasser o.

Eine Sauerstoffaufnahme ist notwendig: Der Nettomassenverlust während der Oxidation ist die Masse des entweichenden Kohlenstoffdioxids abzüglich der Masse des aufgenommenen Sauerstoffs. Mit $M_B = 1113.818 \text{ g mol}^{-1}$ ergeben sich die vorausgesagten Verluste zu

$$\frac{18(18.016)}{1113.818} \times 100 = 29.115\%,$$

und

$$\left(1 - \frac{405.37}{1113.818}\right) \times 100 = 63.605\%,$$

die beide mit den angegebenen Werten übereinstimmen.

6.5 — Kupfer-Sauerstoff-Abstände

Entlang x liegt Sauerstoff auf halbem Weg zwischen benachbarten Kupferplätzen:

$$l_x = \frac{0.3833}{2} = \boxed{0.1917 \text{ nm}}.$$

Entlang z haben benachbarte Kupferebenen einen Abstand von $c/2$. Der markierte Abstand von 0.2520 nm liegt zwischen den einander zugewandten Ebenen der apikalen Sauerstoffatome, sodass

$$l_z + 0.2520 + l_z = \frac{1.3313}{2}.$$

Daher gilt

$$l_z = \frac{1.3313/2 - 0.2520}{2} = 0.206825 \text{ nm} \approx \boxed{0.2068 \text{ nm}}.$$

Wie in der Aufgabenstellung angegeben, ist $l_z > l_x$.

6.6 — Aufspaltung und Elektronenkonfiguration

Kupfer(II) hat die Konfiguration d^9 . Die Streckung entlang z schwächt die Wechselwirkung zwischen den axialen Oxidliganden und d_{z^2} , wodurch dieses Orbital gegenüber $d_{x^2-y^2}$ energetisch abgesenkt wird.

Innerhalb des aufgespaltenen e_g -Paares gilt somit

$$\boxed{E(d_{x^2-y^2}) > E(d_{z^2})}.$$

Die geforderte Zeichnung enthält:

Niveau	Orbital	Elektronen
Höheres aufgespaltenes e_g -Niveau	$d_{x^2-y^2}$	$\uparrow$
Niedrigeres aufgespaltenes e_g -Niveau	d_{z^2}	$\uparrow\downarrow$
Drei aus t_{2g} hervorgegangene Orbitale	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	Jeweils $\uparrow\downarrow$

In Worten: Zeichnen Sie zwei getrennte horizontale e_g -Linien, setzen Sie ein Elektron auf die obere $d_{x^2-y^2}$ -Linie und ein Elektronenpaar auf die untere d_{z^2} -Linie. Die übrigen sechs d-Elektronen bilden drei Paare.

Wenn die Beschriftung (i) auf dem Antwortbogen die obere Linie und (ii) die untere Linie bezeichnet, gilt

$$(i) = d_{x^2-y^2}, \quad (ii) = d_{z^2}.$$

6.7 — Prozentualer Substitutionsanteil durch Strontium

Das Volumen der Elementarzelle beträgt

$$\begin{aligned} V_{\text{cell}} &= (0.3833 \text{ nm})^2 (1.3313 \text{ nm}) \\ &= 0.1955931 \text{ nm}^3 \\ &= 1.955931 \times 10^{-28} \text{ m}^3. \end{aligned}$$

Die Anzahl der Löcher pro Zelle beträgt

$$N_h = (2.05 \times 10^{27} \text{ m}^{-3})(1.955931 \times 10^{-28} \text{ m}^3) = 0.400966.$$

Jedes Strontium(II)-Ion, Sr^{2+} , $[\text{Sr}+2]$, erzeugt ein Loch, sodass dies zugleich der mittleren Anzahl substituierter La-Plätze pro Zelle entspricht.

Pro undotierter Zelle gibt es vier La-Plätze. Folglich gilt

$$\text{prozentualer Substitutionsanteil} = \frac{0.400966}{4} \times 100 = 10.0\%.$$

Es gibt zwei Formeleinheiten pro Zelle, sodass sich der Sr-Gehalt pro Formeleinheit wie folgt ergibt:

$$x = \frac{0.400966}{2} = 0.20048.$$

Die näherungsweise Zusammensetzung ist daher



Die Löcher sorgen für den angegebenen Ladungsausgleich, ohne den beteiligten Ionen eine veränderte formale Wertigkeit zuzuweisen.

6.8 — Kleinster aus L2 gebildeter Käfig

Der als Referenz dienende Acetatligand ist **Acetat (Ethanoat)**, CH_3CO_2^- , $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-]$.

L2 ist 9H-Carbazol-3,6-dicarboxylat mit dem SMILES O=C([O-])c1ccc2[nH]c3ccc(C(=O)[O-])cc3c2c1. Seine beiden Carboxylatgruppen koordinieren; die N-H-Gruppe bleibt unkoordiniert. Die vorgegebene planare Konformation und der Winkel von 90° sind geometrische Informationen, die durch den SMILES allein nicht festgelegt werden.

Jede Kupfercarboxylat-Schauflerradeinheit enthält zwei Kupferionen und besitzt vier Carboxylat-Verknüpfungsrichtungen, die quadratisch um ihre Cu-Cu-Achse angeordnet sind.

Mit einem 90° -Brückenliganden entsteht die kleinste geschlossene Anordnung, indem **sechs Schauflerradeinheiten an den Ecken eines Oktaeders** platziert werden. Gleichbedeutend damit werden ihre Zentren in den Richtungen $+x, -x, +y, -y, +z, -z$ angeordnet. Jede Ecke ist mit ihren vier benachbarten Ecken verbunden, während gegenüberliegende Ecken nicht miteinander verbunden sind.

Daher gibt es

$$n = 6 \times 2 = 12$$

Kupferionen und

$$m = \frac{6 \times 4}{2} = 12$$

Dicarboxylatliganden, da jeder Ligand zwei Schauflerradeinheiten verbindet.

Somit gilt

$$n = m = 12, \quad \text{Cu}_{12}(\text{L}_2)_{12}.$$

Dies sind die Anzahlen in einem vollständigen Käfig. Aus der Ladungsbilanz allein folgt lediglich $n = m$.

6.9 — Kantenlänge der kubischen Elementarzelle

L3 ist Terephthalat (Benzol-1,4-dicarboxylat), $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, mit dem SMILES O=C([O-])c1ccc(C(=O)[O-])cc1.

Der Metallbaustein enthält vier Zink(II)-Ionen, $[\text{Zn}+2]$, die tetraedrisch um ein zentrales Oxidion, $[\text{O}-2]$, angeordnet sind. Seine sechs Verknüpfungen über Brückenliganden erstrecken sich entlang dreier zueinander senkrechter Achsen. Der entstehende Feststoff ist ein Zink(II)-oxid-Terephthalat-Koordinationspolymer.

Abbildung 3C zeigt **zwei Clusterabstände entlang jeder Elementarzellenkante**, sodass die dargestellte Zelle

$$Z = 2^3 = 8$$

$\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}_3)_3$ -Formeleinheiten enthält.

Die molare Masse der Formeleinheit beträgt

$$\begin{aligned} M &= 4(65.38) + 16.00 + 3[8(12.01) + 4(1.008) + 4(16.00)] \\ &= 769.856 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Mit $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ gilt

$$\rho = \frac{ZM}{N_A a^3},$$

und daher

$$a = \left(\frac{8(769.856)}{(6.02214076 \times 10^{23})(0.592)} \right)^{1/3} \text{ cm}$$

$$= 2.58509 \times 10^{-7} \text{ cm.}$$

Somit ergibt sich

$$a = 2.59 \times 10^{-7} \text{ cm}$$

oder näherungsweise 2.59 nm.

6.10 — Mittlere Anzahl von Kohlenstoffdioxidmolekülen pro Pore

Jede elementare kubische Pore wird durch acht Clusterknoten begrenzt, während jeder Knoten zu acht benachbarten Poren gehört. Daher sind die Anzahlen der Poren und der Clusterknoten gleich: **acht Poren pro dargestellter Elementarzelle** oder eine Pore pro $\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}_3)_3$ -Formeleinheit.

Für 1.00 g X gilt

$$N_{\text{pores}} = \frac{1.00 \text{ g}}{769.856 \text{ g mol}^{-1}} N_{\text{A}} = 7.8224 \times 10^{20}.$$

Das angegebene Gasvolumen beträgt

$$V = 3.0 \times 10^2 \text{ mL} = 0.300 \text{ L}, \quad T = 298.15 \text{ K.}$$

Mit der idealen Gasgleichung und $R = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ergibt sich

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{(1 \text{ bar})(0.300 \text{ L})}{(0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 0.0121025 \text{ mol.}$$

Die mittlere Belegung ist folglich

$$\frac{N_{\text{CO}_2}}{N_{\text{pores}}} = \frac{0.0121025 N_{\text{A}}}{(1.00/769.856) N_{\text{A}}} = 9.3172.$$

Mit der Genauigkeit der Angaben zum Gasvolumen ergibt sich

$$9.3 \text{ Kohlenstoffdioxidmoleküle pro Pore im Mittel.}$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 7: Spiel mit nichtbenzoider Aromatizität

Prof. Nozoe (1902–1996) begründete das Forschungsgebiet der nichtbenzoiden aromatischen Verbindungen, die heute in der organischen Chemie allgegenwärtig sind.



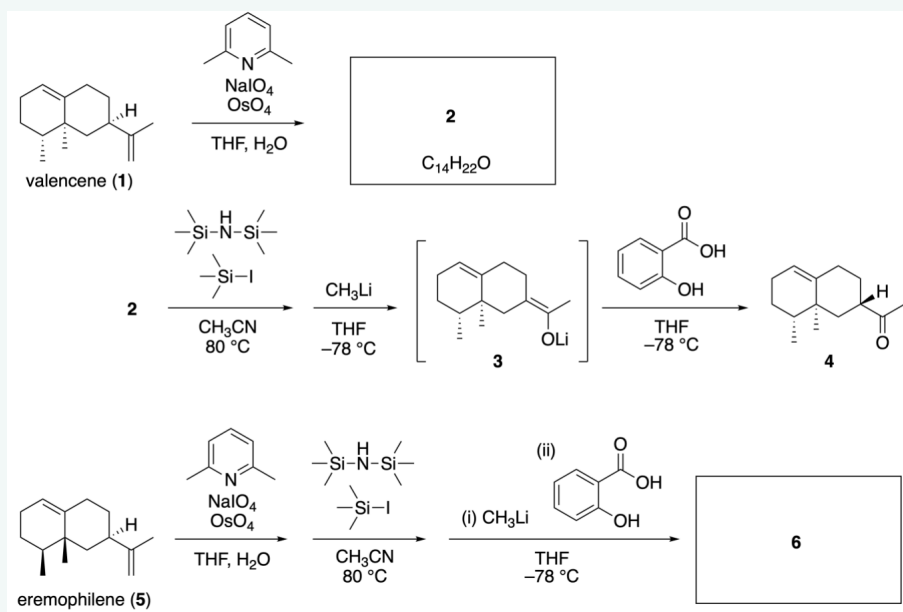
Foto mit freundlicher Genehmigung der Tohoku Univ.

TEIL A

Lineariifolianon ist ein Naturstoff mit einer einzigartigen Struktur, der aus *Inula lineariifolia* isoliert wurde. Aus Valencen (**1**) entsteht in einer einstufigen Umsetzung **2**, bevor eine dreistufige Umsetzung über **3** das Keton **4** liefert. Eremophilen (**5**) wird durch dieselbe vierstufige Umsetzung in **6** überführt.

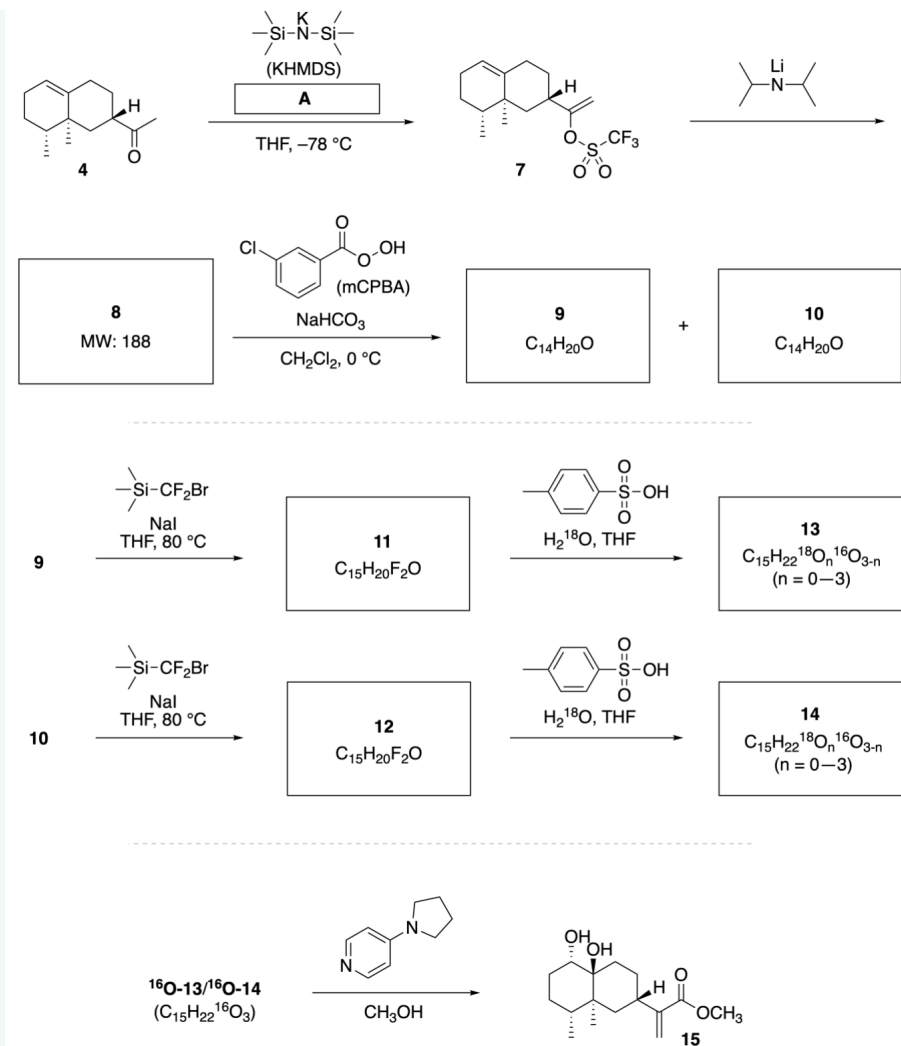


Inula linariifolia

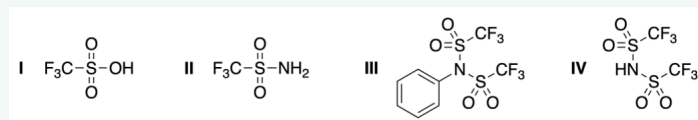


7.1 Zeichnen Sie die Strukturen von **2** und **6** und geben Sie, wo erforderlich, die Stereochemie eindeutig an.

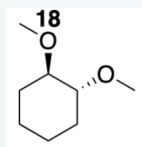
Anschließend wird das Keton **4** in den Ester **15** überführt. Verbindung **8** (Molekülmasse: 188) behält alle Stereozentren von **7** bei. Die Verbindungen **9** und **10** besitzen fünf Stereozentren und keine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen. Nehmen Sie an, dass für die Synthese der ¹⁸O-markierten Lineariifoliane **13** und **14** aus **11** bzw. **12** H₂¹⁸O anstelle von H₂¹⁶O verwendet wird. Die Verbindungen **13** und **14** sind ¹⁸O-markierte Isotopomere. Unter Vernachlässigung der Isotopenmarkierung liefern sowohl **13** als auch **14** dasselbe Produkt **15** mit identischer Stereochemie.



7.2 Wählen Sie die passende Struktur für A aus.

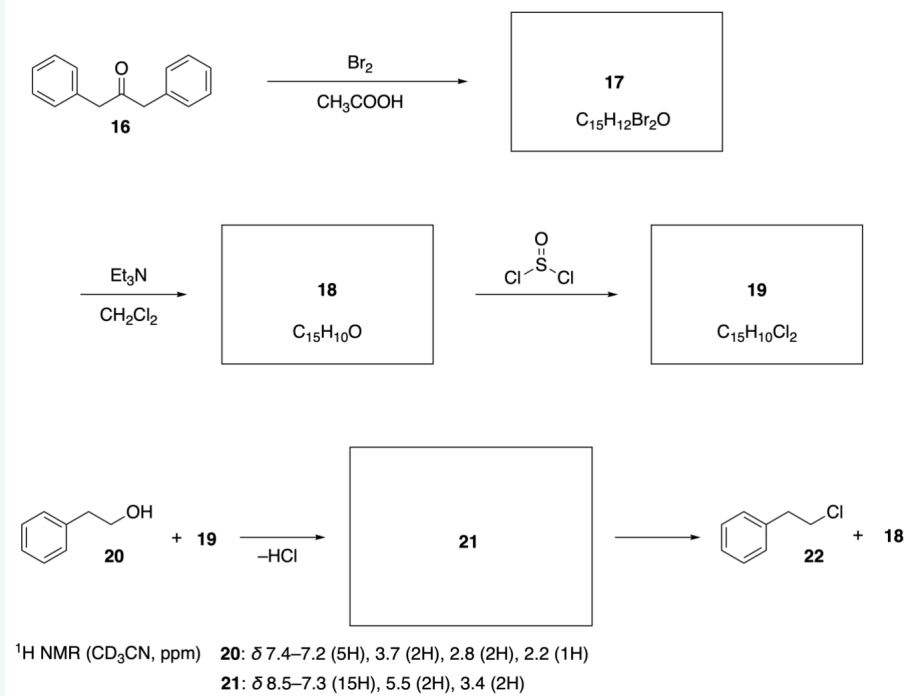


7.3 Zeichnen Sie die Strukturen von 8–14 und geben Sie, wo erforderlich, die Stereochemie eindeutig an. Kennzeichnen Sie außerdem bei 13 und 14 die eingeführten ¹⁸O-Atome wie im folgenden Beispiel gezeigt.



TEIL B

Verbindung 19 wird wie unten gezeigt synthetisiert. Aufgrund ihrer nichtbenzoiden Aromatizität kann 19 als Aktivator für Alkohole verwendet werden, und 20 wurde über das Ionenpaar-Zwischenprodukt 21 in 22 überführt. Obwohl die Bildung von 21 mittels NMR beobachtet wurde, zersetzt sich 21 allmählich unter Bildung von 18 und 22.



7.4 Zeichnen Sie die Strukturen von **17–19** und **21**. Die Angabe der Stereochemie ist nicht erforderlich.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Für die Namen und Beschreibungen in Teil A wird das Bicyclo[4.4.0]decan-Gerüst wie folgt nummeriert: **C1 ist das obere Ringverknüpfungatom**, und C1–C2–C3–C4–C5–C6 verläuft entlang des linken Rings zum unteren Ringverknüpfungatom. C6–C7–C8–C9–C10–C1 vervollständigt den rechten Ring. Die Methylgruppen befinden sich an **C5** und **C6**, die Seitenkette an **C8**. „Vorne“ bedeutet einen ausgefüllten Keil; „hinten“ bedeutet einen gestrichelten Keil, jeweils in der Orientierung der vorgegebenen Zeichnungen.

• 7.1

2 — 1-[(5R,6S,8R)-5,6-Dimethylbicyclo[4.4.0]dec-1-en-8-yl]ethan-1-on.

SMILES: CC(=O)[C@H]1CCC2=CCC[C@H](C)[C@]2(C)C1

Ersetzen Sie die Isopropenylgruppe von **1** durch eine Acetylgruppe. Beide Methylgruppen und das explizit eingezeichnete Wasserstoffatom an C8 bleiben **hinten** der Papierebene.

6 — 1-[(5S,6R,8R)-5,6-Dimethylbicyclo[4.4.0]dec-1-en-8-yl]ethan-1-on.

SMILES: CC(=O)[C@H]1CCC2=CCC[C@H](C)[C@@]2(C)C1

Beide Methylgruppen zeigen **zum** Betrachter, und das Wasserstoffatom an C8 zeigt **hinten** die Papierebene. **6 ist das Enantiomer von 4.**

• 7.2

A ist III, N-Phenylbis(trifluormethansulfonyl)amin, üblicherweise als **N-Phenyltriflimid** bezeichnet, PhNTf₂.

SMILES: O=S(=O)(C(F)(F)F)N(c1ccccc1)S(=O)(=O)C(F)(F)F

• 7.3

Im Folgenden wird **9** durchgängig dem Epoxid auf der Vorderseite zugeordnet. Ein gleichzeitiges Vertauschen von **9/10**, **11/12** und **13/14** ist gleichwertig.

8 — (5R,6S,8S)-8-Ethynyl-5,6-dimethylbicyclo[4.4.0]dec-1-en.

SMILES: C#C[C@H]1CCC2=CCC[C@H](C)[C@]2(C)C1

9 — (1S,2R,5R,6S,8S)-1,2-Epoxy-8-ethynyl-5,6-dimethylbicyclo[4.4.0]decan.

SMILES: C#C[C@H]1CC[C@@]23O[C@H]2CC[C@H](C)[C@]3(C)C1

Der Epoxidsauerstoff liegt **vor** der ursprünglichen C1–C2-Bindung.

10 — (1R,2S,5R,6S,8S)-1,2-Epoxy-8-ethynyl-5,6-dimethylbicyclo[4.4.0]decan.

SMILES: C#C[C@H]1CC[C@]23O[C@H]2CC[C@H](C)[C@]3(C)C1

Der Epoxidsauerstoff liegt **hinten** der ursprünglichen C1–C2-Bindung.

11 — (1S,2R,5R,6S,8S)-8-(3,3-Difluorocycloprop-1-en-1-yl)-1,2-epoxy-5,6-dimethylbicyclo[4.4.0]decan.SMILES: FC1(F)C=C1[C@H]1CC[C@@]23O[C@@H]2CC[C@@H](C)[C@]3(C)C1**12 — (1R,2S,5R,6S,8S)-8-(3,3-Difluorocycloprop-1-en-1-yl)-1,2-epoxy-5,6-dimethylbicyclo[4.4.0]decan.**SMILES: FC1(F)C=C1[C@H]1CC[C@]23O[C@H]2CC[C@@H](C)[C@]3(C)C1**13 — Lineariifolianon, mit ¹⁸O am Carbonylsauerstoff der Cyclopropenongruppe und am Hydroxylsauerstoff an C2 markiert.**SMILES: [18O]=C1C=C1[C@H]1CC[C@@]2([16OH])[C@@H]([18OH])CC[C@@H](C)[C@]2(C)C1**14 — Lineariifolianon, mit ¹⁸O am Carbonylsauerstoff der Cyclopropenongruppe und am Hydroxylsauerstoff an C1 markiert.**SMILES: [18O]=C1C=C1[C@H]1CC[C@@]2([18OH])[C@@H]([16OH])CC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

Sowohl in **13** als auch in **14** zeigt C1–OH **nach vorne**, C2–OH **nach hinten**, beide Methylgruppen zeigen nach hinten und C8–H nach vorne. Für beide gilt $n = 2$, mit der Formel $C_{15}H_{22}^{18}O_2^{16}O$.

• **7.4**

Verbindung	Name	SMILES
17	1,3-Dibrom-1,3-diphenylpropan-2-on	<chem>O=C(C(Br)c1ccccc1)C(Br)c1ccccc1</chem>
18	2,3-Diphenylcycloprop-2-en-1-on oder Diphenylcyclopropenon	<chem>O=C1C(c2ccccc2)=C1c1ccccc1</chem>
19	3,3-Dichlor-1,2-diphenylcycloprop-1-en	<chem>ClC1(Cl)C(c2ccccc2)=C1c1ccccc1</chem>
21	1-(2-Phenylethoxy)-2,3-diphenylcyclopropeniumchlorid	<chem>[Cl-].[C+]1(OCCc2ccccc2)C(c2ccccc2)=C1c1ccccc1</chem>

In **21** ist die positive Ladung über den planaren Dreiring und bis in den Alkoxysubstituenten hinein delokalisiert. Der SMILES-String zeigt eine mesomere Grenzstruktur.

Lösung**7.1 — Oxidative Spaltung und stereoselektive Reprotonierung**

Die Ausgangsverbindungen sind Valencen **1**, C=C(C)[C@@H]1CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1, und Eremophilen **5**, C=C(C)[C@@H]1CCC2=CCC[C@H](C)[C@@]2(C)C1.

Die Reaktion mit $OsO_4/NaIO_4$ spaltet die terminale Isopropenyl-Doppelbindung. Ihr substituiertes Kohlenstoffatom wird zum Carbonylkohlenstoff des Ketons; das terminale Methylenkohlenstoffatom liefert Formaldehyd, $C=O$. Die Doppelbindung im Ring bleibt erhalten.

Die ausgeglichene Gesamtgleichung der Oxidation, die für beide Ausgangskohlenwasserstoffe gilt, lautet



Folglich ist **2** das Acetylderivat von **1**, wobei alle drei ursprünglichen Stereozentren erhalten bleiben. Dies erklärt auch die Abnahme von fünfzehn auf vierzehn Kohlenstoffatome.

Die anschließenden Schritte heben die Konfiguration an C8 auf und stellen sie danach wieder her:

1. Hexamethyldisilazan/Trimethylsilyliodid liefert den höher substituierten Trimethylsilylenolether, wobei die neue Doppelbindung zwischen C8 und dem Carbonylkohlenstoff der Seitenkette entsteht.
2. Methyllithium spaltet die Silicium-Sauerstoff-Bindung unter Bildung des Lithiumenolats **3**.
3. Salicylsäure protoniert dieses Enolat stereoselektiv.

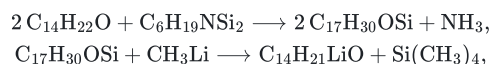
Der Silylenolether ist der **(Z)-Trimethylsilylenolether von 2**:

C[Si](C)(C)O/C(C)=C1/CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

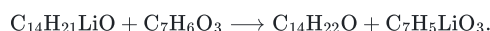
Zwischenprodukt **3**, das entsprechende **Lithium-(Z)-enolat**, ist:

[Li+].[O-]/C(C)=C1/CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

Die formalen Nettogleichungen dieser Schritte lauten



und



Die letzte Gleichung beschreibt den Protonentransfer von Salicylsäure, O=C(O)c1ccccc1O, unter Bildung von Lithiumsalicylat.

Durch die Enolatbildung wird C8 planar. Die Protonierung erfolgt von der sterisch weniger gehinderten Seite, gegenüber den beiden Methylgruppen:

- Bei dem aus Valencen abgeleiteten Enolat zeigen die Methylgruppen nach hinten, sodass das hinzukommende Wasserstoffatom an C8 nach vorne zeigt. Dadurch entsteht das vorgegebene Keton **4**, CC(=O)[C@H]1CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1.
- Bei dem aus Eremophilen abgeleiteten Enolat zeigen die Methylgruppen nach vorne, sodass das hinzukommende Wasserstoffatom an C8 nach hinten zeigt. Dadurch entsteht **6**.

Somit sind **2** und **4** **C8-Epimere**, während **6** und **4** **Enantiomere** sind.

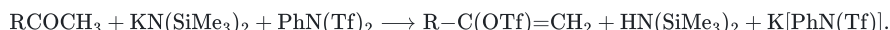
7.2 — Identifizierung des Triflierungsreagenzes

Verbindung **7** ist das terminale Enoltriflat des Ketons **4**:

C=C(OS(=O)(=O)C(F)(F)F)[C@H]1CCC2=CCC[C@H](C)[C@]2(C)C1

KHMDS abstrahiert bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Proton von der sterisch weniger gehinderten Methylseite des Ketons. Anschließend muss eine Triflylgruppe auf den Sauerstoff des entstandenen Enolats übertragen werden.

III, PhNTf_2 , ist das geeignete elektrophile Reagenz zur Übertragung einer Triflylgruppe. Dabei steht Tf für SO_2CF_3 . Seine Reaktion lässt sich allgemein wie folgt ausgleichen:

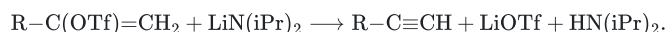


Der durch R dargestellte bicyclische Rest behält seine Konfiguration bei.

Die anderen Auswahlmöglichkeiten enthalten saure O–H- oder N–H-Bindungen und würden vor allem die starke Base verbrauchen; sie sind keine geeigneten Reagenzien zur Übertragung einer Triflylgruppe bei dieser Umsetzung.

7.3 – Alkinbildung, Epoxidierung, Cyclopropenierung und Isotopenverfolgung

Bildung von 8. LDA bewirkt die Eliminierung von Triflat und einem terminalen vinylicischen Wasserstoffatom aus **7**, wodurch das terminale Alkin **8** entsteht. Die ausgeglichene allgemeine Reaktionsgleichung lautet



Die Summenformel des Produkts ist $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$, dessen nominale molare Masse

$$M \approx 14(12) + 20(1) = 188 \text{ g mol}^{-1},$$

mit der angegebenen Molekülmasse übereinstimmt.

Sein Doppelbindungsäquivalent beträgt

$$\text{DBE} = \frac{2(14) + 2 - 20}{2} = 5.$$

Diese fünf Einheiten ergeben sich aus zwei Ringen, einer Alken- und einer Alkinfunktion. Alle drei bereits vorhandenen Stereozentren bleiben erhalten. Ein Allen, das durch Abspaltung des Wasserstoffatoms an C8 entstünde, würde das Stereozentrum an C8 aufheben und ist aufgrund der angegebenen Forderung nach dessen Erhalt ausgeschlossen.

Bildung von 9 und 10. mCPBA epoxidiert die verbleibende Alkenfunktion im Ring von beiden Seiten. Das terminale Alkin bleibt erhalten.

Für beide Epoxide lautet die ausgeglichene Reaktionsgleichung der Sauerstoffübertragung



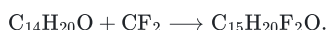
Die beiden Alkenkohlenstoffatome C1 und C2 werden zu neuen Stereozentren. Daher besitzt jedes Produkt wie gefordert

$$3 + 2 = 5$$

Stereozentren. Keines enthält eine Kohlenstoff–Kohlenstoff–Doppelbindung: Die verbleibende Ungesättigtheit außerhalb der Ringe ist auf das Alkin zurückzuführen.

Wir ordnen **9** der Epoxidierung von vorne und **10** der Epoxidierung von hinten zu. Ihre Konfigurationen an C5, C6 und C8 bleiben dieselben wie in **8**.

Bildung von 11 und 12. Das Bromdifluormethylsilan/Iodid-System erzeugt Difluorcarben, $:\text{CF}_2$, dargestellt durch $\text{F}[\text{C}]\text{F}$. Es addiert an das Alkin unter Bildung eines **3,3-Difluorcyclopropens**:



Unter Einbeziehung des Siliciumreagenzes ergibt sich die Gesamtatombilanz



Die ursprünglichen Alkinkohlenstoffatome werden zu den beiden Alkenkohlenstoffatomen des Cyclopropens; das hinzugefügte Carbenkohlenstoffatom trägt beide Fluoratome. Kein bestehendes Stereozentrum verändert sich, sodass **11** die Epoxidkonfiguration von **9** und **12** diejenige von **10** beibehält.

Bildung und Markierung von 13 und 14. Saures Wasser bewirkt zwei Hydrolysen:

- Das geminale Difluorid wird zur Carbonylgruppe des Cyclopropenons. Ihr Sauerstoff stammt aus dem Wasser.
- Das Epoxid wird zu einem trans-Diol geöffnet. Ein Hydroxylsauerstoffatom ist das ursprüngliche Epoxidsauerstoffatom; das andere stammt aus dem Wasser.

Die ausgeglichene Gesamtgleichung der Hydrolyse lautet



Mit $\text{H}_2\text{}^{18}\text{O}$ sind beide neu eingebauten Sauerstoffatome ^{18}O , sodass $n = 2$ gilt.

Die Stereochemie von **15** legt die Geometrie des Diols fest: C1–OH zeigt nach vorne und C2–OH nach hinten. Daraus folgt unmittelbar die Zuordnung der Sauerstoffatome:

Produkt	Hydroxylgruppe an C1, nach vorne	Hydroxylgruppe an C2, nach hinten	Carbonylgruppe des Cyclopropenons
13 , aus dem vorderseitigen Epoxid 11	Ursprüngliches ^{16}O	Hinzukommendes ^{18}O	Hinzukommendes ^{18}O
14 , aus dem rückseitigen Epoxid 12	Hinzukommendes ^{18}O	Ursprüngliches ^{16}O	Hinzukommendes ^{18}O

Bei **11** greift Wasser C2 von hinten an, wobei die Bindung zwischen C2 und dem Epoxidsauerstoff gespalten wird. Der ursprüngliche Sauerstoff bleibt an C1 gebunden.

Bei **12** greift Wasser C1 von vorne an, wobei die Bindung zwischen C1 und dem Epoxidsauerstoff gespalten wird. Der ursprüngliche Sauerstoff bleibt an C2 gebunden.

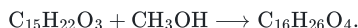
Somit besitzen die Produkte nach Entfernung der Isotopenmarkierungen dieselbe Konstitution und Stereochemie, doch die Markierungen der Hydroxylsauerstoffatome befinden sich an unterschiedlichen Positionen.

Übereinstimmung mit Ester 15. Der Katalysator ist 4-(Pyrrolidin-1-yl)pyridin, c1cc(N2CCCC2)ccn1. Methanol, CO, öffnet den Cyclopropenonring unter Bildung des α -Methylencarbonsäuremethylesters **15**:



Sein Name lautet **2-[(1S,2S,5R,6S,8S)-1,2-Dihydroxy-5,6-dimethylbicyclo[4.4.0]decan-8-yl]prop-2-ensäuremethylester**.

Die ausgeglichene Methanolysegleichung lautet



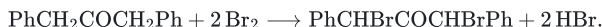
Gespalten wird die Bindung zwischen dem Carbonylkohlenstoff des Cyclopropenons und dem Kohlenstoffatom, das vom terminalen Alkinkohlenstoffatom stammt. Letzteres wird zur terminalen Methylengruppe. Der Carbonylkohlenstoff wird zum Carbonylkohlenstoff des Esters, und alle fünf bicyclischen Stereozentren bleiben unverändert.

7.4 — Diphenylcyclopropenon und Alkoholaktivierung

Bildung von 17. Die Ausgangsverbindung **16** ist **1,3-Diphenylpropan-2-on** oder Dibenzylketon:



Die Bromierung unter sauren Bedingungen ersetzt auf jeder Seite der Carbonylgruppe ein α -Wasserstoffatom:



Dadurch entsteht **17**, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$. Die Stereochemie muss nicht angegeben werden.

Bildung von 18. Eine Base abstrahiert ein α -Wasserstoffatom. Die anschließende intramolekulare Substitution unter Abgang von Bromid erzeugt eine Bindung zwischen den beiden α -Kohlenstoffatomen, wodurch ein Dreiring entsteht. Die nachfolgende Eliminierung eines zweiten Äquivalents Bromwasserstoff liefert Diphenylcyclopropenon **18**.

Die ausgeglichene Gleichung lautet



Cyclopropenon besitzt eine wichtige ladungstrennte mesomere Grenzstruktur mit einem aromatischen Cyclopropeniumring und negativ geladenem Sauerstoff. Für **18** lässt sich diese Grenzstruktur wie folgt darstellen:



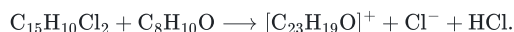
Der Dreiring besitzt zwei delokalisierte π -Elektronen und erfüllt damit die Hückel-Regel $4n + 2$ mit $n = 0$.

Bildung von 19. Thionylchlorid ersetzt den Carbonylsauerstoff durch zwei Chloratome, wodurch das gem-Dichlorid **19** entsteht:



Die Abspaltung von Chlorid aus diesem Reagenz erzeugt eine aromatische Cyclopropeniumspezies, was seine Fähigkeit zur Aktivierung eines Alkohols erklärt.

Bildung und Zersetzung von 21. Alkohol **20** ist **2-Phenylethan-1-ol**, OCCc1ccccc1. Die Reaktion mit **19** liefert unter Abspaltung von Chlorwasserstoff das Alkoxy-cyclopropeniumchlorid **21**:



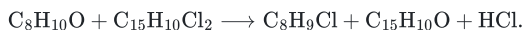
Die NMR-Beobachtungen stützen diese Struktur:

- Seine drei Phenylringe erklären die **15 aromatischen Wasserstoffatome**.
- Das ursprüngliche Hydroxylproton fehlt.
- Das Signal der an Sauerstoff gebundenen Methylengruppe verschiebt sich von $\delta 3.7$ nach $\delta 5.5$ ppm, was mit der Bindung an die stark elektronenziehende kationische Aktivierungsgruppe übereinstimmt.
- Das Signal der benzyli-schen Methylengruppe verschiebt sich von $\delta 2.8$ nach $\delta 3.4$ ppm.

Anschließend greift Chlorid das an Sauerstoff gebundene primäre Kohlenstoffatom in einer S_N2 -Substitution an. Die Spaltung dieser Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung setzt **2-Phenylethylchlorid 22**, ClCCc1ccccc1, frei und regeneriert Diphenylcyclopropenon **18**:



Die Gesamtgleichung der Umwandlung des Alkohols in das Chlorid lautet daher

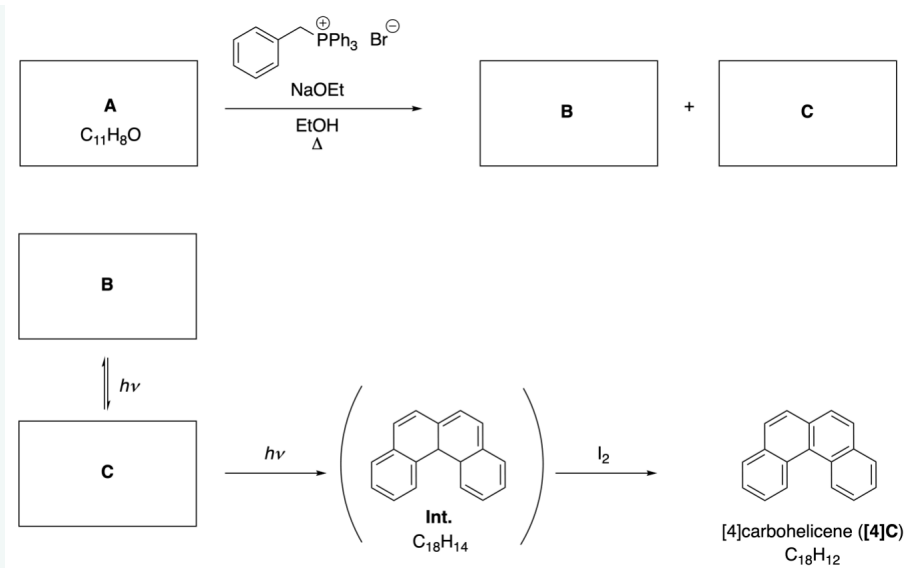


Die Ergebnisse wurden mit den von den Veranstaltern veröffentlichten offiziellen Ergebnissen abgeglichen.

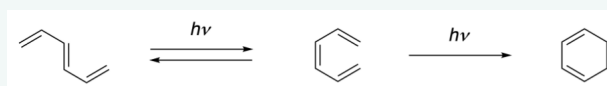
Aufgabe 8: Dynamische organische Moleküle und ihre Chiralität

TEIL A

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe mit aufeinanderfolgenden ortho-Verknüpfungen werden als [n]Carbohelicene bezeichnet (dabei steht n für die Anzahl der Sechsringe) (siehe unten). [4]Carbohelicene (**[4]C**) lässt sich effizient über einen Syntheseweg herstellen, der wie unten gezeigt eine Photoreaktion nutzt und über ein Zwischenprodukt (**Int.**) verläuft, das leicht durch Iod oxidiert wird.



Die Photoreaktion verläuft ähnlich wie im folgenden Beispiel.

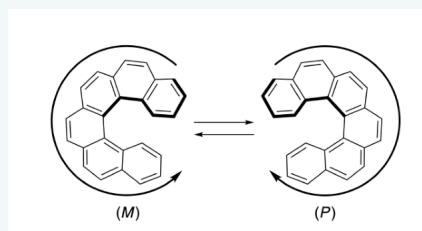


Hinweis: Zeichnen Sie in Ihren Antworten zu allen Teilaufgaben von Aufgabe 8 alternierende Einfach- und Doppelbindungen, wie in den Beispielen für Carbohelicene dargestellt. Verwenden Sie keine Kreise für konjugierte π -Systeme.

8.1 Zeichnen Sie die Strukturen von A–C. Stereoisomere sind zu unterscheiden.

8.2 Versuche, [5]Carbohelicen aus demselben Phosphoniumsalz und einer geeigneten Ausgangsverbindung zu synthetisieren, führten nur zur Bildung von Spuren von [5]Carbohelicen. Stattdessen entstand das Produkt **D**, dessen Molekülmasse um 2 Da geringer war als die von [5]Carbohelicen. Die chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum von **D** sind unten aufgeführt. **Zeichnen Sie die Struktur von D.** [**D** (δ , ppm in CS_2 , Raumtemp.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]

[5]Carbohelicen und größere [n]Carbohelicene weisen helicale Chiralität auf, und die Umwandlung zwischen den Enantiomeren dieser Helicene verläuft bei Raumtemperatur sehr langsam. Die Chiralität von [n]Carbohelicenen wird wie unten gezeigt als (*M*) oder (*P*) bezeichnet.



Die Enantiomere von [n]Carbohelicenen mit n größer als 4 können durch chirale Säulenchromatographie getrennt werden, die von Prof. Yoshio Okamoto entwickelt wurde.

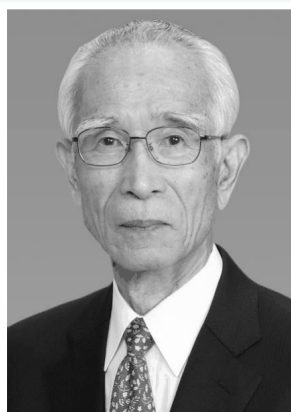
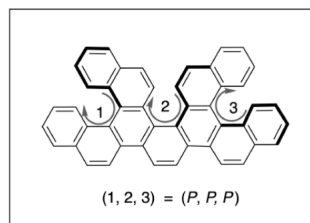
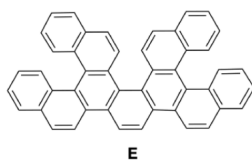
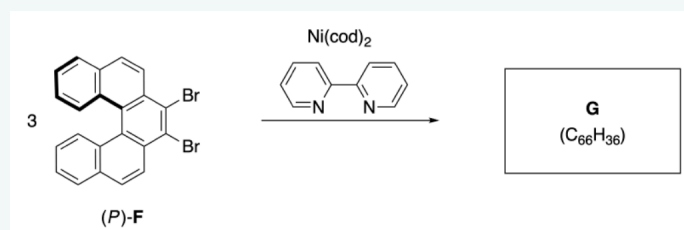
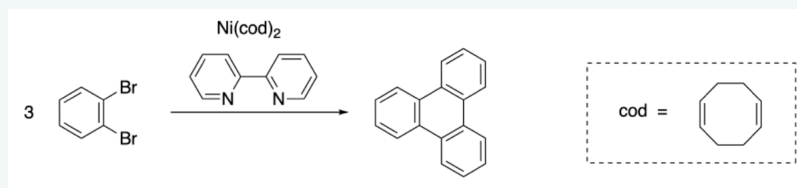


Foto mit freundlicher Genehmigung von: The Japan Prize Foundation

Mehrfachhelicene sind Moleküle, die zwei oder mehr helicenartige Strukturen enthalten. Unter Berücksichtigung ihrer helicalen Chiralität existieren bei einem Mehrfachhelicen mehrere Stereoisomere. Beispielsweise enthält die Verbindung **E** drei [5]Carbohelicen-artige Struktureinheiten in einem Molekül. Eines der Stereoisomere wird wie unten gezeigt als (*P*, *P*, *P*) beschrieben.



8.3 Die nickelvermittelte Trimerisierung von 1,2-Dibrombenzol ergibt Triphenylen. Wird dieselbe Reaktion auf ein Enantiomer von **F**, (*P*)-**F**, angewendet, erhält man das Mehrfachhelicen **G** ($C_{66}H_{36}$). Bestimmen Sie unter der Voraussetzung, dass während der Reaktion keine Umwandlung zwischen Stereoisomeren stattfindet, alle möglichen Stereoisomere von **G**, die bei diesem Prozess entstehen, ohne Doppelungen. Zeichnen Sie als Referenz ein Isomer vollständig, wobei die Chiralität wie im obigen Beispiel definiert und mit Zahlen gekennzeichnet werden soll; die anderen Stereoisomere sind anhand derselben Nummerierung mit Positionsnummern und den Bezeichnungen *M* und *P* aufzulisten. Beispielsweise sind die anderen Stereoisomere von **E** als $(1, 2, 3) = (P, M, P)$, (P, M, M) , (P, P, M) , (M, M, M) , (M, M, P) , (M, P, P) und (M, P, M) aufzulisten.

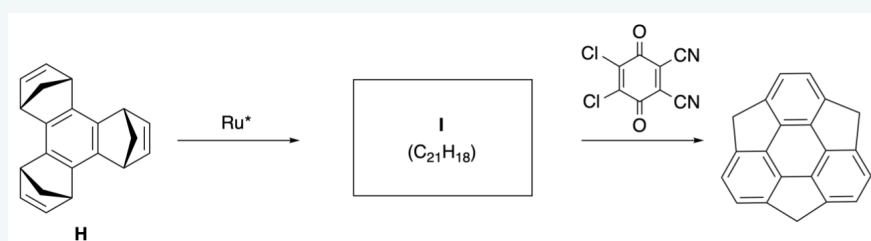
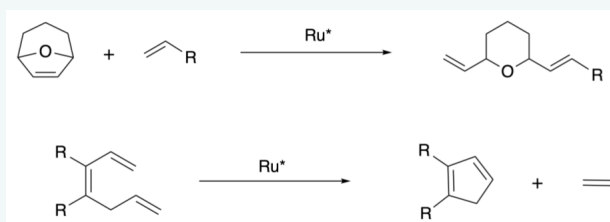


TEIL B

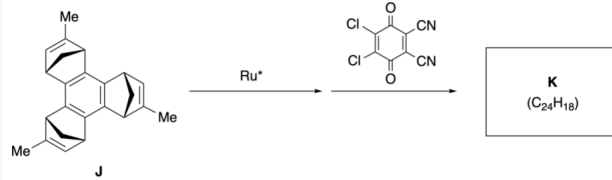
Sumanen ist ein schüsselförmiger Kohlenwasserstoff, über den erstmals 2003 in Japan berichtet wurde. Der Name „Sumanen“ leitet sich vom Sanskrit-Hindi-Wort „suman“ ab, das Sonnenblume bedeutet. Die Synthese von Sumanen gelang durch eine Reaktionsfolge, die aus einer Ringöffnungs- und einer Ringschlussmetathese besteht.



Typische Metathesereaktionen, die durch einen Rutheniumkatalysator (Ru^*) katalysiert werden, sind unten gezeigt.



8.4 Zeichnen Sie die Struktur des Zwischenprodukts **I** (seine Stereochemie ist nicht erforderlich).



8.5 Ausgehend von der optisch aktiven Vorstufe **J** ergibt dieselbe Reaktionsfolge das optisch aktive Sumanenderivat **K**. Die Stereozentren in **J** erfahren während der Metathesereaktion keine Inversion. Zeichnen Sie die Struktur von **K** mit der entsprechenden Stereochemie.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Alle nachstehenden SMILES verwenden explizite Einfach- und Doppelbindungen in Kekulé-Darstellung. Gewöhnliche SMILES codieren weder die Händigkeit von Helicenen noch die Schlüsselchiralität; die begleitenden räumlichen Beschreibungen legen diese Konfigurationen fest.

• 8.1

A: Naphthalin-2-carbaldehyd, O=CC1=CC2=CC=CC=C2C=C1.

B: (*E*)-2-Styrylnaphthalin, C1=CC=CC=C1/C=C/C1=CC2=CC=CC=C2C=C1.

C: (*Z*)-2-Styrylnaphthalin, C1=CC=CC=C1/C=C\C1=CC2=CC=CC=C2C=C1.

• **8.2 D:** Benzo[ghi]perylene, C22H12, C1=CC2=CC=C3C=CC4=C5C6=C(C=CC=C6C(=C1)C2=C35)C=C4.

• **8.3 G:** Ein hexapolares [5]Carbohelicene, C66H36, mit dem Konstitutions-SMILES

C1=CC=C2C(=C1)C=CC1=C2C2=C3C=CC=CC3=CC=C2C2=C3C4=CC=C5C=CC=CC5=C4C4=C5C=CC=CC5=CC=C4C4=C

Nummerieren Sie seine Helicene fortlaufend um das Molekül herum, wobei **1, 3, 5** aus den drei Molekülen von (*P*)-**F** übernommen werden und **2, 4, 6** zwischen benachbarten Einheiten neu entstehen. Es gibt vier verschiedene Produkte:

(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (*P, P, P, P, P, P*),
 (*P, P, P, P, P, M*),
 (*P, P, P, M, P, M*),
 (*P, M, P, M, P, M*).

• **8.4 I:** Hexahydrosumanen, C21H18, C1=CC2CC3C=CC4CC5C=CC6CC1C1=C2C3=C4C5=C16.

Es besitzt das Kohlenstoffgerüst von Sumanen, einen zentralen Benzolring, drei Methylenbrücken, sechs gesättigte CH-Gruppen an den Ringverknüpfungsstellen und eine äußere C=C-Bindung in jedem peripheren Sechsring.

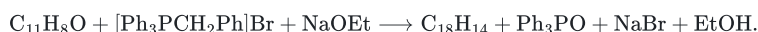
• **8.5 K:** Das angegebene Schlüsselantimere von *C*₃-symmetrischem Trimethylsumanen, C24H18, mit dem Konstitutions-SMILES
CC1=CC2=C3C4=C1CC1=C4C4=C(C(C5=C4C3=C(C2)C(C)=C5)C(C)=C1.

Präzise Zeichenanleitung: Blicken Sie auf die **konkave Seite** der Schlüssel, wobei sich ein peripherer Benzolring oben befindet. Setzen Sie eine Methylgruppe an das **obere rechte äußere Kohlenstoffatom** dieses Rings und erhalten Sie die beiden anderen Methylpositionen durch aufeinanderfolgende Drehungen um 120°. Die drei Methylen-Eckpunkte am Rand ragen relativ zum zentralen Benzolring zum Betrachter hin.

Lösung

8.1 — Bestimmung des Aldehyds und der beiden Alkengeometrien

Das Phosphoniumsalz und Natriumethanolat bilden ein Wittig-Reaktionssystem. Sie wandeln eine Aldehydgruppe in ein phenylsubstituiertes Alken um:



Das Produkt C18H14 bezeichnet das Gemisch aus **B** und **C**, nicht zwei Äquivalente des Produkts.

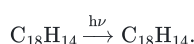
Die Spezies in dieser Bilanz sind Benzyltriphenylphosphoniumbromid, $[\text{Br}^-] \cdot [\text{P}^+](\text{CC}_1=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}_1)(\text{C}_1=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}_1)(\text{C}_1=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}_1)\text{C}_1=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}_1$; Natriumethanolat, $[\text{Na}^+] \cdot \text{CC}[\text{O}^-]$; Triphenylphosphinoxid, $\text{O}=\text{P}(\text{C}_1=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}_1)(\text{C}_1=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}_1)\text{C}_1=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}_1$; Natriumbromid, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Br}^-]$; und Ethanol, CCO.

Ausgehend vom abgebildeten Vierringprodukt lässt sich durch Rückwärtsbetrachtung das aromatische Fragment als **2-Naphthyl** identifizieren. Der neu gebildete Ring verbindet C1 des Naphthalins mit einem ortho-Kohlenstoffatom des Phenylrings; der ursprüngliche Vinylsubstituent sitzt daher an C2 des Naphthalins. Somit ist **A Naphthalin-2-carbaldehyd**.

Die beiden Wittig-Produkte unterscheiden sich in der Alkengeometrie:

- In **B** liegen die Naphthyl- und Phenylgruppen auf entgegengesetzten Seiten der Doppelbindung: *E*.
- In **C** liegen sie auf derselben Seite: *Z*.

Licht bewirkt die gegenseitige Umwandlung dieser Geometrien. Das *Z*-Isomer kann die für einen electrocyclischen Ringschluss mit sechs Elektronen erforderliche Geometrie einnehmen. Der photochemische Ringschluss verläuft konrotatorisch und erzeugt das abgebildete Dihydrozwischenprodukt, ohne dessen Summenformel zu ändern:



Hier ist das Edukt **C** und das Produkt Dihydro[4]carbohelicen **Int.** mit dem Konstitutions-SMILES C1=CC2=CC=C3C=CC4=CC=CC=C4C3C2C=C1.

Durch Oxidation werden die beiden Wasserstoffatome an den neu verknüpften Kohlenstoffatomen entfernt und das aromatische System wiederhergestellt:



Iod ist II ; Iodwasserstoff ist $[\text{H}]\text{I}$. Das Produkt ist **[4]Carbohelicen**, auch **Benzo[c]phenanthren** genannt,

C1=CC=C2C(=C1)C=CC1=C2C2=CC=CC=C2C=C1.

8.2 — Bestimmung des Produkts der zusätzlichen oxidativen Cyclisierung

Ein unmodifiziertes $[n]$ Carbohelicen hat die Summenformel



Folglich hat [5]Carbohelicen — Pentahelicen, C1=CC=C2C(=C1)C=CC1=C2C2=C(C=CC3=CC=CC=C32)C=C1 — die Summenformel $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$.

Ein Produkt mit einer um etwa 2 Da geringeren Molekülmasse und demselben Kohlenstoffgerüst entspricht dem Verlust zweier Wasserstoffatome:



Die Anzahl der Wasserstoffatome wird unabhängig davon durch die NMR-Integrale gestützt:

$$6 \times 2\text{H} = 12\text{H}.$$

Die Doppelbindungsäquivalente betragen

$$\text{DBE}(\text{C}_{22}\text{H}_{14}) = \frac{2(22) + 2 - 14}{2} = 16,$$

$$\text{DBE}(\text{C}_{22}\text{H}_{12}) = \frac{2(22) + 2 - 12}{2} = 17.$$

Somit kann durch eine neue Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindung zwischen den räumlich eng benachbarten Endbereichen des Fünfringhelicens ein zusätzlicher Ring entstehen, gefolgt vom oxidativen Verlust zweier Wasserstoffatome. Dadurch entsteht **Benzo[ghi]perylene D**, ein planarer aromatischer Kohlenwasserstoff mit sechs Ringen.

Die formale Bilanz der iodvermittelten Oxidation lautet



Zeichenanleitung: Beginnen Sie mit [5]Carbohelicen und verbinden Sie die beiden nach innen gerichteten endständigen Kohlenstoffatome, durch deren Verknüpfung die verbleibende zentrale Bucht zu einem Sechsring geschlossen wird. Entfernen Sie deren Wasserstoffatome und zeichnen Sie ein gültiges Kekulé-Bindungsmuster.

Die resultierende Struktur besitzt **sechs Paare symmetrieäquivalenter protonentrager Kohlenstoffatome**, im Einklang mit den sechs angegebenen Resonanzen, deren Integrale jeweils zwei Wasserstoffatomen entsprechen. Eine individuelle Zuordnung der sechs chemischen Verschiebungen ist zur Identifizierung von **D** nicht erforderlich.

8.3 — Konstruktion von G und Ausschluss doppelter Stereoisomere

Die nickelvermittelte Reaktion verknüpft die sechs bromtragenden Kohlenstoffatome dreier Ausgangsmoleküle zu einem zentralen Benzolring. Eine formale Bilanz unter Weglassung der Liganden lautet



Nickel(0) ist $[\text{Ni}]$; Nickel(II)-bromid ist $[\text{Ni}+2] \cdot [\text{Br}-] \cdot [\text{Br}-]$.

Die Ausgangsverbindung ist das abgebildete Dibrom[5]carbohelicen **F** mit dem Konstitutions-SMILES

BrC1=C(Br)C2=C(C3=CC=CC=C3C=C2)C2=C1C=CC1=CC=CC=C12; seine Helicität ist ausdrücklich *P*.

Der Aufbau erfolgt analog zur Bildung von **Triphenylen**, C1=CC=C2C(=C1)C1=CC=CC=C1C1=CC=CC=C21, doch jeder seiner drei äußeren anellierten Ringe trägt nun die verbleibenden vier Ringe eines Ausgangshelicens.

Vollständige Beschreibung der Referenzstruktur: Zeichnen Sie einen zentralen Benzolring. Anellieren Sie den mittleren Ring jeder der drei [5]Carbohelicen-Einheiten an jede zweite Kante dieses zentralen Rings, wobei Sie jeweils die ehemals bromtragende Kante der Einheit verwenden. Dadurch ergibt sich die durch den SMILES für **G** angegebene Konnektivität. Das Produkt enthält sechs [5]Helicen-Teilstrukturen.

Bezeichnen Sie die drei Ausgangseinheiten im Uhrzeigersinn als X_1 , X_2 , X_3 und nummerieren Sie die Helicene wie folgt:

Kennzeichnung	Helicale Teilstruktur
1	Ursprüngliches Helicen innerhalb von X_1
2	Neu gebildetes Helicen zwischen X_1 und X_2
3	Ursprüngliches Helicen innerhalb von X_2
4	Neu gebildetes Helicen zwischen X_2 und X_3
5	Ursprüngliches Helicen innerhalb von X_3
6	Neu gebildetes Helicen zwischen X_3 und X_1

Kennzeichnen Sie in der Referenzzeichnung alle sechs Helicene mit *P*: Jedes ist eine rechtshändige Helix.

Da keine Inversion stattfindet, **bleiben die Helicene 1, 3, 5 *P***. Jedes der drei neuen Helicene kann *P* oder *M* sein, sodass sich $2^3 = 8$ Möglichkeiten mit fester Nummerierung ergeben.

Durch zyklische Rotation der drei identischen Ausgangseinheiten werden jedoch mehrere Zuordnungen bei fester Nummerierung äquivalent. Die verschiedenen Klassen enthalten:

1. Keine neue *M*-Helix.
2. Eine neue *M*-Helix.

3. Zwei neue *M*-Helices.
4. Drei neue *M*-Helices.

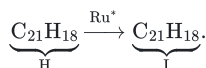
Gleichwertig ergibt die Zählung der Konfigurationen unter Berücksichtigung der dreizähligen Rotation

$$N = \frac{8 + 2 + 2}{3} = \boxed{4}.$$

Dies sind genau die vier unter **Antworten** aufgeführten Konfigurationen.

8.4 — Nachvollziehen der Metatheseumlagerung

Die rutheniumkatalysierte Reaktionsfolge verändert die Konnektivität unter Erhaltung der Summenformel:



Jede ursprüngliche bicyclische Einheit enthält eine Methylenbrücke und eine äußere Alkendoppelbindung. Die Ringöffnungsmetathese spaltet die ursprünglichen äußeren Alkenverknüpfungen; die Ringschlussmetathese verknüpft benachbarte Einheiten neu.

Genauer gesagt werden die drei ursprünglichen äußeren Doppelbindungen mit $p_i = q_i$ bezeichnet, wobei $i = 1, 2, 3$ im Uhrzeigersinn verläuft. Die Umlagerung ersetzt sie durch $q_i = p_{i+1}$, wobei die Indizes modulo drei genommen werden. Die drei Methylenbrücken bleiben erhalten und werden zu den Methylen-Eckpunkten der drei Fünfringe.

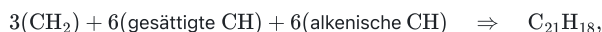
Dadurch entsteht **Hexahydrosumanen I**.

Zeichenanleitung: Beginnen Sie mit dem in der Aufgabe gezeigten Sumanengerüst. Behalten Sie den zentralen Benzolring und alle drei Methylen-Eckpunkte bei. In jedem peripheren Sechsring:

- Stellen Sie die beiden an die benachbarten Fünfringe angrenzenden Verknüpfungskohlenstoffatome als gesättigte CH-Gruppen dar.
- Behalten Sie eine Doppelbindung zwischen den beiden äußeren, nicht anellierten Kohlenstoffatomen bei.

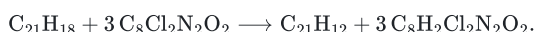
Eine Kekulé-Zeichnung kann daher jeden peripheren Sechsring als substituierte Cyclohexa-1,4-dien-Einheit darstellen.

Die Anzahl der Wasserstoffatome bestätigt das vorgeschlagene Zwischenprodukt:



unter Einbeziehung der sechs wasserstofffreien Kohlenstoffatome des zentralen Benzolrings.

Das Oxidationsmittel ist **DDQ**, 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon, N#CC1=C(C#N)C(=O)C(C1)=C(C1)C1=O. Jedes Molekül nimmt zwei Wasserstoffatome auf. Die Aromatisierung aller drei peripheren Ringe erfordert daher drei Äquivalente:



Das Kohlenwasserstoffprodukt ist **Sumanen**, C1=CC2=C3C4=C1CC1=C4C4=C(C=C1)CC1=C4C3=C(C=C1)C2.

Das reduzierte Oxidationsmittel ist **2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzol-1,4-diol**, N#CC1=C(C#N)C(O)=C(C1)C(C1)=C1O.

8.5 — Nachverfolgung der Methylgruppen und der Händigkeit der Schlüssel

In **J** ist jede Methylgruppe an ein äußeres Alkenkohlenstoffatom gebunden. Folglich bleiben die Methylgruppen an Kohlenstoffatome gebunden, die Teil der drei peripheren aromatischen Ringe werden.

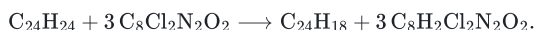
Als explizite stereochemische Referenz besitzt die gezeichnete trimethylierte verbrückte Vorstufe **J** den isomeren SMILES:



Die Änderungen der Summenformel lauten



gefolgt von



Die endgültige Summenformel ergibt sich auch unmittelbar aus dem Ersatz dreier aromatischer Wasserstoffatome des Sumanens durch Methylgruppen:



Um das Enantiomer zu bestimmen, behalten Sie die Konfigurationen aller sechs ursprünglichen Brückenköpfe während der Neuverknüpfung der Bindungen durch die Metathese bei. In der oberen bicyclischen Einheit der vorgegebenen Zeichnung ist das methyltragende Alkenkohlenstoffatom an den oberen rechten Brückenkopf gebunden. Verfolgt man dieses Kohlenstoffatom durch den Ringschluss mit der benachbarten Einheit, erhält man die folgenden äquivalenten Projektionen von **K**:

- **Von der konvexen Seite aus betrachtet:** Befindet sich ein peripherer Benzolring oben, sitzt seine Methylgruppe am oberen linken äußeren Kohlenstoffatom.
- **Bei Blick auf die konkave Seite:** Dieselbe Methylgruppe sitzt am oberen rechten äußeren Kohlenstoffatom.

Die beiden anderen Methylgruppen ergeben sich durch Drehungen um 120° . Damit ist das aus dem gezeichneten **J** erhaltene Schüsselenantiomer festgelegt.

Die Oxidation wandelt die sechs erhalten gebliebenen Brückenkopf-Stereozentren in trigonale aromatische Kohlenstoffatome um. Die endgültige Chiralität beruht auf der Schlüssel zusammen mit ihrem gerichteten dreizähligen Methylsubstitutionsmuster; sie wird daher durch die räumliche Beschreibung und nicht durch tetraedrische ϵ -Symbole im SMILES für **K** angegeben.

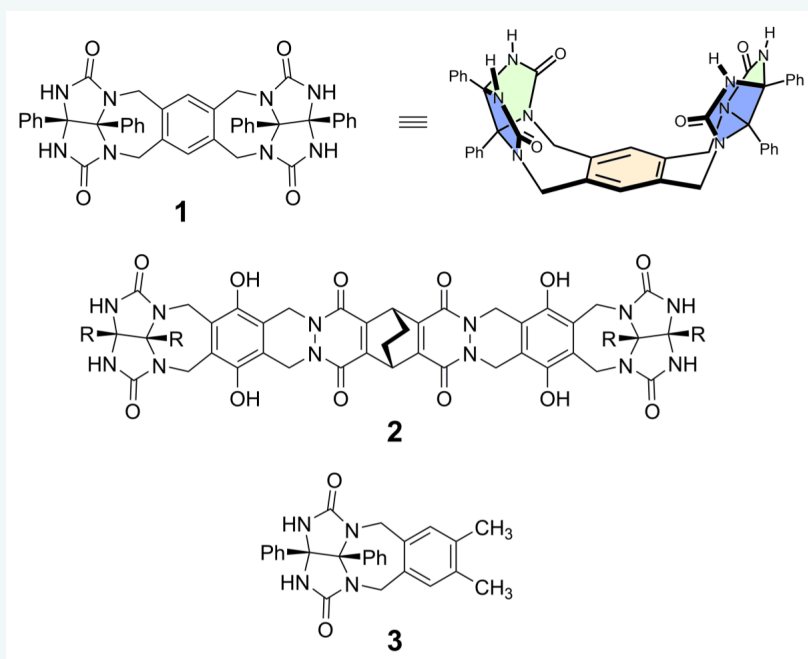
Die Ergebnisse wurden mit den von den Veranstaltern veröffentlichten offiziellen Ergebnissen abgeglichen.

Aufgabe 9: Vorlieben und Abneigungen einer Kapsel

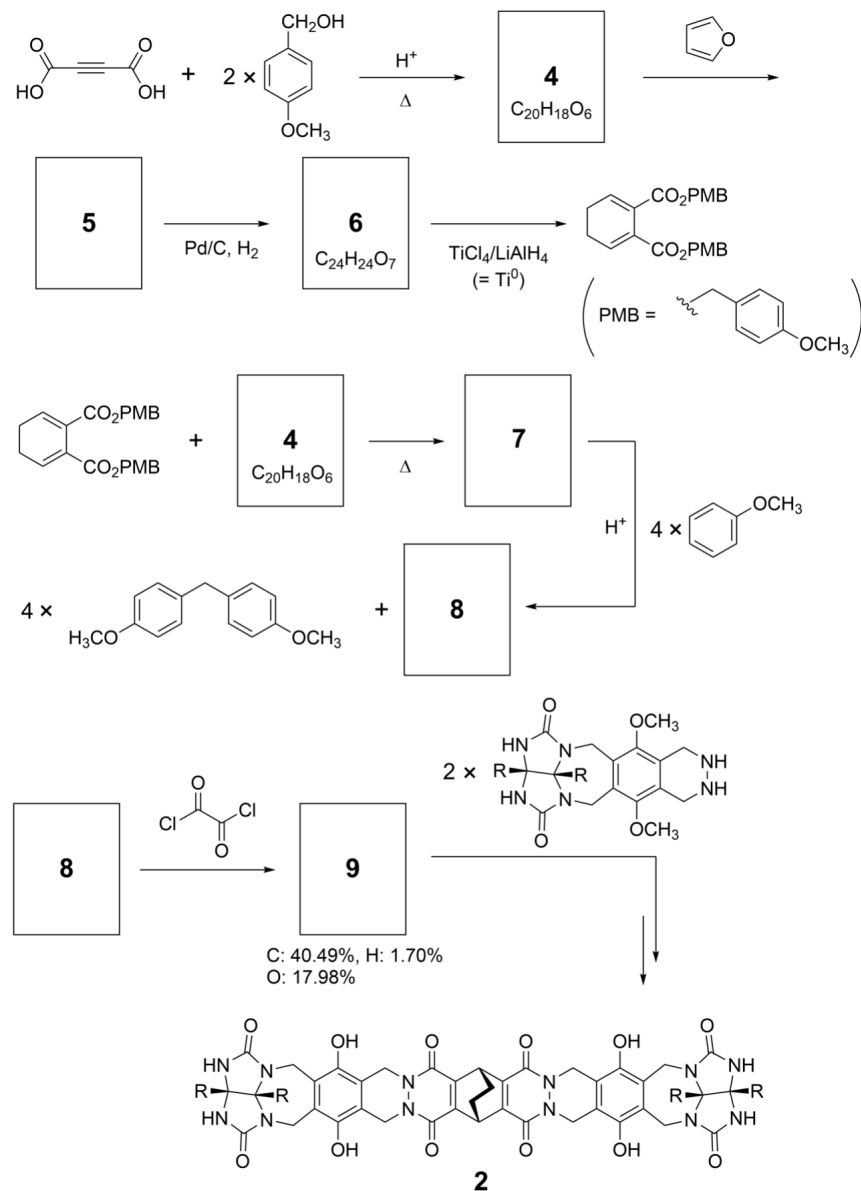
Brave Kinder tun so etwas nicht, aber wenn man die Naht eines Tennisballs auftrennt, kann man ihn in zwei U-förmige Teile zerlegen.



Ausgehend von dieser Idee wurden die Verbindungen **1** und **2** als U-förmige Moleküle unterschiedlicher Größe synthetisiert. Verbindung **3** wurde zum Vergleich mit **1** hergestellt, und das Einschussverhalten dieser Verbindungen wurde untersucht.



Der Syntheseweg zu **2** ist unten dargestellt. Die elementare Zusammensetzung der Verbindung **9** beträgt: C; 40.49%, H; 1.70% und O; 17.98% Massenanteil.



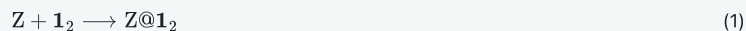
9.1 Zeichnen Sie die Strukturen von **4–9**; die Stereochemie kann vernachlässigt werden. Verwenden Sie „PMB“ als Substituenten, anstatt die vollständige Struktur der im obigen Schema dargestellten *p*-Methoxybenzylgruppe zu zeichnen.

Im Massenspektrum von **1** wurde der seinem Dimer (**1₂**) entsprechende Ionenpeak deutlich beobachtet, während im Spektrum von **3** kein Ionenpeak für **3₂** beobachtet wurde. In den ^1H -NMR-Spektren einer Lösung von **1₂** erwiesen sich alle von **1** stammenden NH-Protonen als chemisch äquivalent, und ihre chemische Verschiebung unterschied sich deutlich von derjenigen der NH-Protonen von **3**. Diese Daten zeigen, dass zwischen den NH-Gruppen von **1** und den Atomen **X** eines anderen Moleküls von **1** Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden, wodurch die dimere Kapsel entsteht.

9.2 Kreisen Sie alle infrage kommenden Atome **X** in **1** ein.

9.3 Geben Sie die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen in der dimeren Kapsel (**1₂**) an.

Die dimere Kapsel von **1** (**1₂**) besitzt einen Innenraum, in dem ein geeignetes kleines Molekül **Z** eingeschlossen werden kann. Dieses Phänomen wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

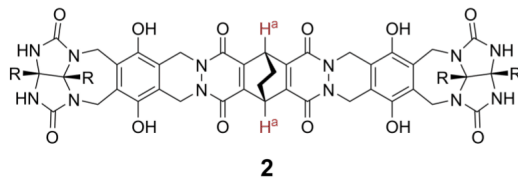


Die Gleichgewichtskonstante für den Einschluss von **Z** in **1₂** ist wie folgt gegeben:

$$K_a = \frac{[Z@1_2]}{[Z][1_2]} \quad (2)$$

Der Einschluss eines Moleküls in eine Kapsel kann mittels NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Beispielsweise lieferte **1₂** in C_6D_6 vor und nach der Zugabe von CH_4 unterschiedliche Signale in den ^1H -NMR-Spektren.

Verbindung **2** bildet ebenfalls eine starre, größere dimere Kapsel (**2₂**). Das ^1H -NMR-Spektrum von **2₂** wurde in C_6D_6 , C_6D_5F und einem Lösungsmittelgemisch aus C_6D_6/C_6D_5F gemessen, wobei alle anderen Bedingungen konstant gehalten wurden. Die chemischen Verschiebungen des H^a -Protons von **2** in den genannten Lösungsmitteln sind unten zusammengefasst; außer den aufgeführten wurden keine weiteren Signale von H^a in **2** beobachtet. Nehmen Sie an, dass der Innenraum der Kapsel stets mit der größtmöglichen Anzahl an Lösungsmittelmolekülen gefüllt ist und dass jedes Signal einer Spezies der gefüllten Kapsel entspricht.



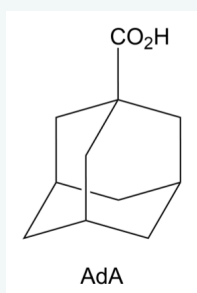
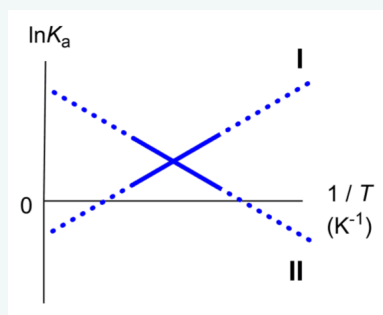
Lösungsmittel	δ (ppm) von H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6/C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

9.4 Bestimmen Sie für jedes H^a -Signal die Anzahl der in **2** eingeschlossenen C_6D_6 - und C_6D_5F -Moleküle.

^1H -NMR-Messungen in C_6D_6 zeigten, dass **2** ein Molekül Adamantan-1-carbonsäure (AdA) aufnehmen kann, und die unten definierten Assoziationskonstanten (K_a) wurden für verschiedene Temperaturen bestimmt. $[solvent@2_2]$ bezeichnet eine Spezies, die ein oder mehrere Lösungsmittelmoleküle enthält.

$$K_a = \frac{[Z@2_2]}{[Z][solvent@2_2]} \quad (3)$$

Ebenso wurden die in Gl. (2) definierten K_a -Werte für CH_4 und **1**₂ bei verschiedenen Temperaturen in C_6D_6 mittels ^1H -NMR-Messungen bestimmt. Die Auftragungen der beiden Assoziationskonstanten (als $\ln K_a$ gegen $1/T$) sind unten dargestellt.



In **1**₂ ist kein C_6D_6 -Molekül eingeschlossen. Bei Gerade **II** ist die Entropieänderung (ΔS) (1) und die Enthalpieänderung (ΔH) (2); dies zeigt, dass die Triebkraft für den Einschluss bei Gerade **II** (3) ist. Daher entspricht Gerade **I** (4) und Gerade **II** (5).

9.5 Wählen Sie für die Lücken (1)–(5) im folgenden Absatz jeweils die richtige Option A oder B aus.

	A	B
(1)	positiv	negativ
(2)	positiv	negativ
(3)	ΔS	ΔH
(4)	1 ₂ und CH_4	2 ₂ und AdA
(5)	1 ₂ und CH_4	2 ₂ und AdA

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 9.1: Die Strukturen sind unten aufgeführt. Behalten Sie in den geforderten Zeichnungen die Abkürzung **PMB** für die *p*-Methoxybenzylgruppe bei. In den SMILES ist PMB ausgeschrieben, um die vollständige Konnektivität anzugeben; die Stereochemie wird wie erlaubt weggelassen.

Verbindung	Name	SMILES
4	Bis(4-methoxybenzyl)-but-2-indioat	<chem>COC1ccc(COC(=O)C#CC(=O)OCc2ccc(OC)cc2)cc1</chem>
5	Bis(4-methoxybenzyl)-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarboxylat	<chem>C1(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)=C(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)C2C=CC1O2</chem>
6	Bis(4-methoxybenzyl)-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-en-2,3-dicarboxylat	<chem>C1(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)=C(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)C2CCC1O2</chem>
7	Tetrakis(4-methoxybenzyl)-bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarboxylat	<chem>C1(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)=C(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)C2CCC1C(C(=O)OCc1ccc(OC)cc1)=C2C(=O)OCc1ccc(OC)cc1</chem>
8	Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäure	<chem>C1(C(=O)O)=C(C(=O)O)C2CCC1C(C(=O)O)=C2C(=O)O</chem>

Verbindung	Name	SMILES
9	Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretrichlorid	<chem>C1(C(=O)C1)=C(C(=O)C1)C2CCC1C(C(=O)C1)=C2C(=O)C1</chem>

- **9.2:** Kreisen Sie **alle vier Carbonylsauerstoffatome** von **1** ein: die beiden Carbonylsauerstoffatome in jeder endständigen Glycoluril-Einheit.
- **9.3:** Die dimere Kapsel enthält **8 Wasserstoffbrückenbindungen**.
- **9.4:** Jede Kapsel enthält **zwei Lösungsmittelmoleküle**.

$\delta(\text{H}^a)$ / ppm	Anzahl der C_6D_6 -Moleküle	Anzahl der $\text{C}_6\text{D}_5\text{F}$ -Moleküle
4.60	2	0
4.71	0	2
4.82	1	1

Die Gäste sind Benzol- d_6 , [2H]c1c([2H])c([2H])c([2H])c([2H])c1[2H], und Fluorbenzol- d_5 , Fc1c([2H])c([2H])c([2H])c([2H])c1[2H].

- **9.5: (1) A; (2) A; (3) A; (4) A; (5) B.**

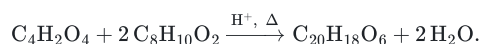
Somit gelten für Gerade **II** $\Delta S > 0$ und $\Delta H > 0$, und der Prozess ist entropiegetrieben. Gerade **I** stellt die Bindung von Methan, C, an **1**₂ dar. Gerade **II** stellt die Bindung von Adamantan-1-carbonsäure, O=C(O)C12CC3CC(CC(C3)C1)C2, an **2**₂ dar.

Lösung

9.1 — Identifizierung der Verbindungen 4–9

Die PMB-Gruppe ist *p*-Methoxybenzyl, dargestellt als Fragment *Cc1ccc(OC)cc1, wobei * die Verknüpfungsstelle mit dem Rest der Struktur kennzeichnet.

Die Veresterung ergibt 4. Die Ausgangsstoffe sind But-2-indisäure, auch Acetylendicarbonsäure genannt, O=C(O)C#CC(=O)O, und 4-Methoxybenzylalkohol, COCc1ccc(CO)cc1. Beide Carbonsäuregruppen werden säurekatalysiert verestert:



Somit ist **4** der Di-PMB-Ester der Acetylendicarbonsäure. Seine Summenformel stimmt mit der angegebenen Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6$ überein.

Zeichnen Sie zwischen den beiden zentralen Kohlenstoffatomen eine Dreifachbindung und an jedem Ende eine $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{PMB}$ -Gruppe.

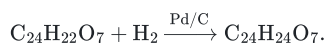
Eine Diels–Alder-Reaktion mit Furan ergibt 5. Furan, c1ccoc1, liefert das aus vier Atomen bestehende Dien, während das aktivierte Alkin von **4** als Dienophil dient:



Bei der Cycloaddition entstehen zwei neue Kohlenstoff–Kohlenstoff- σ -Bindungen. Eine Doppelbindung bleibt zwischen den beiden aus dem Alkin stammenden Kohlenstoffatomen erhalten, eine weitere zwischen den beiden inneren Kohlenstoffatomen des ursprünglichen Furan-Diens. Der Furan-Sauerstoff wird zur einatomigen Brücke.

Folglich besitzt **5** ein 7-Oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-Gerüst, wobei die beiden Estergruppen an derselben Doppelbindung sitzen.

Die Hydrierung ergibt 6. Die angegebene Formel ändert sich von $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_7$ zu $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_7$, sodass genau ein Äquivalent Wasserstoff addiert wird:

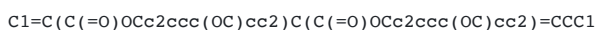


Die Doppelbindung ohne Estersubstituenten wird hydriert. Die estertragende Doppelbindung bleibt erhalten, wie es für die anschließende Bildung des dargestellten konjugierten Diens erforderlich ist.

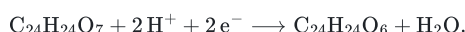
Um **5** und **6** genau zu zeichnen, verbinden Sie zwei Brückenkopf-CH-Gruppen über drei Wege:

- Eine Sauerstoffbrücke, $-\text{O}-$.
- Eine estertragende Alkenbrücke, $-\text{C}(\text{CO}_2\text{PMB})=\text{C}(\text{CO}_2\text{PMB})-$.
- Eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ -Brücke in **5**, die in **6** durch $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ersetzt ist.

Die Entfernung der Sauerstoffbrücke ergibt das dargestellte konjugierte Dien. Reduziertes Titan entfernt den Brückensauerstoff unter Umlagerung der Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindungen. Das Produkt ist Bis(4-methoxybenzyl)-cyclohexa-1,3-dien-2,3-dicarboxylat:



Seine Formel lautet $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_6$. Da die Aufgabe die titanhaltigen Nebenprodukte nicht angibt, lässt sich die Reduktion der organischen Verbindung formal als Halbreaktion ausgleichen:



Diese Gleichung dient der Atom- und Ladungsbilanz; sie impliziert kein wässriges saures Reaktionsmedium. Bei der tatsächlichen Umsetzung nimmt reduziertes Titan den Sauerstoff auf.

Eine zweite Diels–Alder-Reaktion ergibt 7. Das konjugierte Dien reagiert mit einem weiteren Molekül des Alkins **4**:



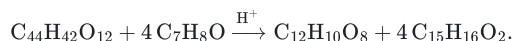
Die beiden gesättigten Kohlenstoffatome des ursprünglichen Sechsrings werden zu einer Ethylenbrücke eines Bicyclo[2.2.2]octadien-Gerüsts. Die beiden übrigen Brücken enthalten jeweils eine Doppelbindung, und jedes Kohlenstoffatom dieser beiden Doppelbindungen trägt eine Estergruppe.

Damit ist **7** der Tetra-PMB-Ester der Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäure.

Die saure PMB-Abspaltung ergibt 8. Die vier PMB-Estergruppen werden abgespalten. Anisol, COC1CCCC1, fängt das aus jeder Schutzgruppe freigesetzte Benzylelektrophil ab. Das dargestellte Abfangprodukt ist Bis(4-methoxyphenyl)methan:

COc1ccc(Cc2ccc(OC)cc2)cc1

Die ausgeglichene Gesamtgleichung lautet



Somit ist **8** die Tetracarbonsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_8$. Das bicyclische Kohlenstoffgerüst und beide Doppelbindungen bleiben unverändert.

Oxalylchlorid ergibt 9. Oxalylchlorid, $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$, wandelt jede der vier Carbonsäuregruppen in ein Säurechlorid um:



Verbinden Sie für die Zeichnungen von **7–9** zwei Brückenkopf-CH-Gruppen durch drei Brücken mit jeweils zwei Kohlenstoffatomen. Eine davon ist $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; die beiden anderen sind jeweils $-\text{C}(\text{Q})=\text{C}(\text{Q})-$, wobei gilt:

Verbindung	Q
7	$-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{PMB}$
8	$-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$
9	$-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$

Damit sind die geforderten Strukturen ohne Festlegung der Stereochemie angegeben.

Die Elementaranalyse bestätigt **9** unabhängig davon. Der verbleibende Massenanteil entfällt auf Chlor:

$$w_{\text{Cl}} = 100.00 - 40.49 - 1.70 - 17.98 = 39.83\%.$$

Für eine Probe von 100.00 g erhält man mit den molaren Atommassen 12.01, 1.008, 16.00 und 35.45 g mol^{-1}

$$\begin{aligned} n_{\text{C}} &= \frac{40.49}{12.01} = 3.371 \text{ mol}, \\ n_{\text{H}} &= \frac{1.70}{1.008} = 1.687 \text{ mol}, \\ n_{\text{O}} &= \frac{17.98}{16.00} = 1.124 \text{ mol}, \\ n_{\text{Cl}} &= \frac{39.83}{35.45} = 1.124 \text{ mol}. \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{O}} : n_{\text{Cl}} \simeq 3 : 1.5 : 1 : 1 = 6 : 3 : 2 : 2.$$

Die Verhältnisformel lautet $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$. Das bekannte Gerüst mit zwölf Kohlenstoffatomen erfordert das Doppelte dieser Formel:



Die berechnete molare Masse beträgt 355.97 g mol^{-1} ; daraus ergeben sich

$$w_{\text{C}} = 40.49\%, \quad w_{\text{H}} = 1.70\%, \quad w_{\text{O}} = 17.98\%,$$

in Übereinstimmung mit allen angegebenen Prozentwerten.

Die kleinen molekularen Spezies in den Gleichungen sind Wasser, O ; Wasserstoff, $[\text{H}]$; Kohlenstoffmonoxid, $[\text{C}-]\#[\text{O}^+]$; Kohlenstoffdioxid, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; und Chlorwasserstoff, Cl .

9.2 — Wasserstoffbrückenakzeptoren

Wirt **1** ist der in der Aufgabenstellung gezeigte, über Benzol verknüpfte Bis(diphenylglycoluril)-Wirt. Seine kovalente Konnektivität lautet:

O=C1NC2(c3ccccc3)NC(=O)N3Cc4cc5c(cc4CN1C23c1cccc1)CN1C(=O)NC2(c3ccccc3)NC(=O)N(C5)C12c1cccc1

Seine U-förmige Geometrie ist durch die vorgegebene Zeichnung festgelegt; ein Konnektivitäts-SMILES beschreibt weder die Konformation der Kapsel noch ihr Wasserstoffbrückennetzwerk.

Jede Glycoluril-Einheit enthält zwei Harnstoff-Carbonylgruppen. Ihre Sauerstoffatome besitzen freie Elektronenpaare, die Wasserstoffbrückenbindungen von den NH-Gruppen des jeweils anderen Monomers aufnehmen können:



Die freien Elektronenpaare der Harnstoff-Stickstoffatome sind in die Carbonylgruppen delokalisiert, sodass diese Stickstoffatome nicht die geeigneten Wasserstoffbrückenakzeptoren sind.

Kreisen Sie daher **die vier Carbonylsauerstoffatome** ein, nämlich das obere und das untere Carbonylsauerstoffatom an jedem Ende von **1**.

9.3 — Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen

Jedes Molekül von **1** enthält:

- Vier NH-Wasserstoffbrückendonoren.
- Vier Carbonylsauerstoff-Wasserstoffbrückenakzeptoren.

Das Dimer besitzt somit acht NH-Donoren. In der geschlossenen Kapsel bildet jede NH-Gruppe als Donor eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Carbonylsauerstoffatom des jeweils anderen Monomers:

$$N_{\text{Wasserstoffbrückenbindungen}} = 2 \times 4 = \boxed{8}.$$

Dabei werden acht unterschiedliche Donor-Akzeptor-Kontakte gezählt, anstatt beide Enden einer Wasserstoffbrückenbindung getrennt zu zählen. Die äquivalenten, durch Wasserstoffbrückenbindungen geprägten Umgebungen erklären auch die in der Aufgabe beschriebenen äquivalenten NH-Signale.

9.4 — Belegung mit Lösungsmittelmolekülen

Wirt **2** ist der größere, in der Aufgabenstellung gezeichnete Bis(glycoluril)-Wirt. Sein allgemeiner Konnektivitäts-SMILES ist unten angegeben, wobei jedes * für einen nicht näher bestimmten R-Substituenten steht:

C1(C(=O)N3N(C9=O)Cc4c(O)c5c(c(O)c4C3)CN3C(=O)NC4(*)NC(=O)N(C5)C34*)=C9C2CCC1C(C(=O)N3N(C%10=O)Cc4c(O)c5c(c(O)c4C3)CN3C(

Jede Kapsel enthält zwei solche Wirtsmoleküle. Ihre räumliche Anordnung und die Lage der Gäste im Hohlraum müssen mit Worten angegeben werden; gewöhnliche SMILES codieren keinen Einschluss.

Es bezeichne B Benzol- d_6 und F Fluorbenzol- d_5 , deren SMILES im Abschnitt Antworten angegeben sind.

Für eine mit n Lösungsmittelmolekülen gefüllte Kapsel sind die möglichen Gastzusammensetzungen

$$B_n, B_{n-1}F, B_{n-2}F_2, \dots, F_n.$$

Es gibt $n + 1$ Zusammensetzungen. Nach dem in der Aufgabe angegebenen Modell zur Signalzählung folgt aus den drei beobachteten Signalen

$$n + 1 = 3 \implies \boxed{n = 2}.$$

Die Messungen in den reinen Lösungsmitteln identifizieren die beiden homogenen Belegungen:

$$4.60 \text{ ppm} : B_2@2_2,$$

$$4.71 \text{ ppm} : F_2@2_2.$$

Das verbleibende Signal muss dem gemischten Paar entsprechen:

$$4.82 \text{ ppm} : BF@2_2.$$

Somit lauten die jeweiligen Gastanzahlen $(2, 0)$, $(0, 2)$ und $(1, 1)$. Es ist nicht erforderlich anzunehmen, dass die chemische Verschiebung der gemischt belegten Kapsel ein Mittelwert der beiden anderen Verschiebungen ist.

9.5 — Thermodynamische Vorzeichen und Zuordnung der Geraden

Unter Verwendung der festen Standardzustandskonvention, die den aufgetragenen Assoziationskonstanten zugrunde liegt, lautet die van-'t-Hoff-Beziehung

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}.$$

Folglich gilt

$$\text{Steigung} = -\frac{\Delta H}{R}, \quad \text{Ordinatenabschnitt} = \frac{\Delta S}{R}.$$

Für Gerade **II** ist die Steigung negativ und der Ordinatenabschnitt positiv. Daher gilt

$$\boxed{\Delta H_{\text{II}} > 0}, \quad \boxed{\Delta S_{\text{II}} > 0}.$$

Da

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

wirkt die positive Enthalpieänderung der Bindung entgegen, während die positive Entropieänderung den begünstigenden Beitrag liefert. Der durch Gerade **II** beschriebene Prozess ist daher **entropiegetrieben**.

Die beiden Einschlussprozesse erklären die Zuordnungen.

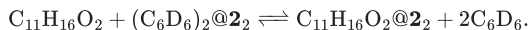
Im Fall von Methan enthält die kleinere Kapsel anfangs kein Benzol- d_6 :



Die Bindung schränkt die Translations- und Rotationsfreiheit des Gastes ein, ohne ein eingeschlossenes Lösungsmittelmolekül freizusetzen. Dies steht im Einklang mit der negativen Entropieänderung von Gerade **I**, deren negativer Ordinatenabschnitt und positive Steigung zeigen, dass

$$\Delta S_{\text{I}} < 0, \quad \Delta H_{\text{I}} < 0.$$

Bei Adamantan-1-carbonsäure ersetzt ein Gast die beiden Benzol- d_6 -Moleküle im Inneren der größeren Kapsel:



Die Freisetzung zweier räumlich eingeschränkter Lösungsmittelmoleküle in das umgebende Lösungsmittel bewirkt einen Entropiegewinn, der den mit der Bindung eines Säuremoleküls verbundenen Entropieverlust überwiegen kann. Dies erklärt den durch Gerade **II** dargestellten entropiegetriebenen Prozess.

Die vollständige Auswahl lautet daher:

Lücke	Ergebnis	Option
(1)	Positives ΔS	A
(2)	Positives ΔH	A
(3)	Die Entropie, ΔS , ist die Triebkraft	A
(4)	$\mathbf{1}_2$ und Methan	A
(5)	$\mathbf{2}_2$ und Adamantan-1-carbonsäure	B

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.