

IChO 2022

Theorieaufgaben und Lösungen · Tianjin, China (als Fernwettbewerb ausgetragen) · 9

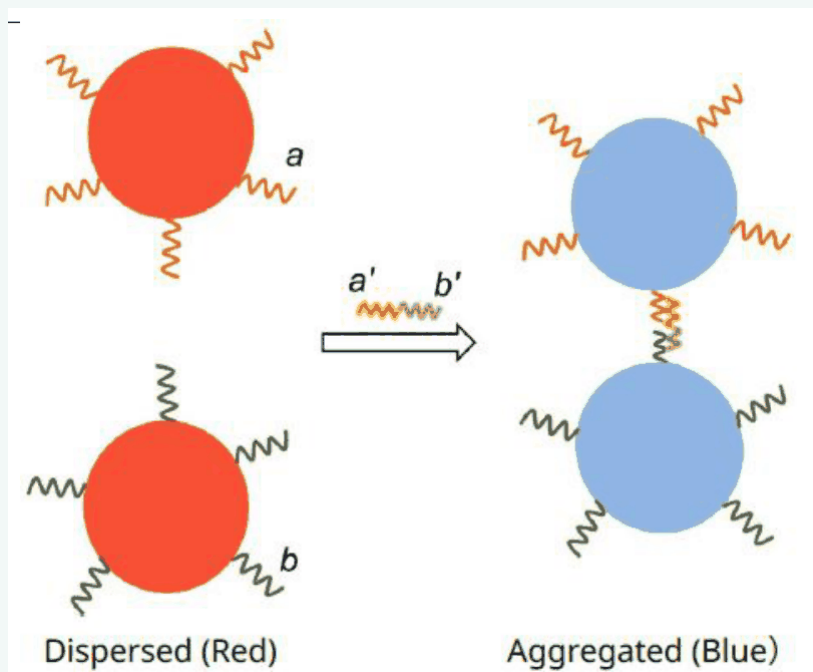
Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2022/

Aufgabe 1: Schneller und visueller Nukleinsäurenachweis für COVID-19

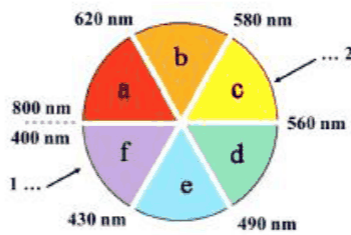
Schnelle und einfache Methoden zur Früherkennung von COVID-19 werden dringend benötigt. Der Nachweis mithilfe von Goldnanopartikeln gehört zu den vielversprechenden Methoden. Goldnanopartikel werden aufgrund ihrer hohen molaren Extinktionskoeffizienten (molaren Absorptionskoeffizienten) häufig als sichtbare Anzeige auf Teststreifen eingesetzt. Die Farbe von Goldnanopartikeln hängt eng mit ihrer Größe und ihrem Dispersitätsgrad zusammen. Im Allgemeinen gilt: Je größer die Goldnanopartikel sind, desto rötlicher ist ihre Farbe. Sobald die Nanopartikel aggregieren, schlägt die Farbe von Rot nach Blau um.

Wenn die Oberfläche von Goldnanopartikeln mit zwei Arten einzelsträngiger Nukleinsäurefragmente a und b modifiziert wird, aggregieren die Goldnanopartikel in Gegenwart der Zielnukleinsäure ($a'b'$), wodurch die Farbe der Lösung innerhalb weniger Minuten von Rot nach Blau umschlägt (wie unten dargestellt). Auf der Grundlage dieses Prinzips lassen sich die aus dem Coronavirus in einer Probe gewonnenen Zielnukleinsäuren nachweisen.



1.1 Geben Sie den Bereich der Absorptionsbande der dispergierten Goldnanopartikel mit dem entsprechenden Buchstaben an (a-f im Farbkreis in **Abbildung 0.1** der **Allgemeinen Hinweise**).

Der Farbkreis



a: red b: orange c: yellow d: green e: blue f: violet
 1: If a substance absorbs here 2: it appears as this color.

Figure 0.1

Abbildung 0.1

1.2 Geben Sie an, wie sich das Absorptionsspektrum der Goldnanopartikel verändert, sobald sie aggregieren. Im Vergleich zur Absorptionswellenlänge der dispergierten Goldnanopartikel ist die Wellenlänge der aggregierten Nanopartikel

- (a) länger
- (b) kürzer
- (c) unverändert

Goldnanopartikel bestehen aus Goldatomen, die wie in festem Gold dicht gepackt sind (Dichte $\rho = 19.3 \text{ g cm}^{-3}$).

1.3 Berechnen Sie, wie viele Goldatome (N) sich in einem kugelförmigen Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von 30.0 nm befinden.

Die Synthese von Goldnanopartikeln beruht auf der Redoxreaktion zwischen Tetrachlorogoldsäure(III) ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, $MW = 394$) und reduzierenden Substanzen (wie Natriumcitrat). 5.2 mg $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ wurden in einer Reaktionslösung mit einem Volumen von 100.0 mL vollständig in einheitliche kugelförmige Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von 30.0 nm umgewandelt. Die mit einem UV-Vis-Spektrometer bei 530 nm gemessene Extinktion der entstandenen roten Lösung betrug 0.800.

1.4 Berechnen Sie den molaren Extinktionskoeffizienten (molaren Absorptionskoeffizienten) der entstandenen Goldnanopartikellösung bei 530 nm, bezogen auf ein Mol Goldnanopartikel. Die optische Weglänge der verwendeten Küvette beträgt 1 cm. Falls Sie die Anzahl der Goldatome (N) in 1.3 nicht bestimmen konnten, verwenden Sie $N = 1.00 \times 10^5$.

Für den kolorimetrischen Nachweis der Zielnukleinsäure wurde die Standardadditionsmethode verwendet. Die ursprüngliche Rachenabstrichprobe wurde entnommen und in zwei gleiche Portionen aufgeteilt. Nach Zugabe der Sondenlösungen und von Wasser (wie unten angegeben) wurde die Extinktion der beiden entstandenen Lösungen jeweils bei 600 nm gemessen.

Nr.	Volumen der Rachenabstrichprobe (mL)	Volumen der Lösung von mit Nukleinsäurefragmenten modifizierten Goldnanopartikeln (mL)	Volumen der Standardlösung mit $2.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ Zielnukleinsäure (mL)	Volumen des Wassers (mL)	Extinktion
1	0.10	0.80	0.00	0.10	0.400
2	0.10	0.80	0.10	0.00	0.900

1.5 Berechnen Sie die Konzentration der viralen Nukleinsäuren in der ursprünglichen Rachenabstrichprobe.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **1.1:** **d**, der grüne Bereich, ungefähr 490–560 nm.
- **1.2:** **(a) länger:** Die Absorptionsbande erfährt eine Rotverschiebung.
- **1.3:** $N = 8.34 \times 10^5$ Goldatome pro Nanopartikel.
- **1.4:** $\varepsilon_{530} = 5.1 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, bezogen auf ein Mol Nanopartikel.
- **1.5:** $C_{\text{ursprünglich}} = 1.6 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Lösung

1.1

Die beobachtete Farbe ist die Komplementärfarbe der absorbierten Farbe. Im vorgegebenen Farbkreis liegt Rot gegenüber von Grün. Daher absorbieren die dispergierten Nanopartikel, die rot erscheinen, im **grünen Bereich, d**, bei ungefähr 490–560 nm. Die angegebene Messwellenlänge von 530 nm liegt in diesem Bereich.

1.2

Die aggregierten Nanopartikel erscheinen blau. Im vorgegebenen Farbkreis ist Orange die Komplementärfarbe von Blau; Orange entspricht ungefähr 580–620 nm.

Die Aggregation verschiebt die Absorption somit vom grünen Bereich zu längeren Wellenlängen:

$$\lambda_{\text{aggregated}} > \lambda_{\text{dispersed}}.$$

Die Antwort lautet **(a) länger**.

1.3

Wir verwenden die üblichen Konstanten

$$M(\text{Au}) = 197.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad N_{\text{A}} = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Der Radius des Nanopartikels beträgt

$$r = \frac{30.0}{2} \text{ nm} = 15.0 \text{ nm} = 1.50 \times 10^{-6} \text{ cm}.$$

Sein Volumen und seine Masse betragen

$$V_p = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(1.50 \times 10^{-6} \text{ cm})^3 = 1.4137 \times 10^{-17} \text{ cm}^3,$$
$$m_p = \rho V_p = (19.3 \text{ g cm}^{-3})(1.4137 \times 10^{-17} \text{ cm}^3) = 2.7285 \times 10^{-16} \text{ g}.$$

Die Anzahl der Goldatome in einem Nanopartikel ist daher

$$N = \frac{m_p}{M(\text{Au})} N_A = \frac{2.7285 \times 10^{-16} \text{ g}}{197.0 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}).$$

$$N = 8.34 \times 10^5 \text{ Atome pro Nanopartikel}.$$

1.4

Jede Formeleinheit des Ausgangsstoffs enthält ein Goldatom. Bei vollständiger Umsetzung ergibt sich daher

$$n_{\text{Au}} = \frac{5.2 \times 10^{-3} \text{ g}}{394 \text{ g mol}^{-1}} = 1.3198 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Da jeder Nanopartikel N Goldatome enthält, beträgt die Stoffmenge der Nanopartikel

$$n_{\text{NP}} = \frac{n_{\text{Au}}}{N} = \frac{1.3198 \times 10^{-5}}{8.34 \times 10^5} \approx 1.582 \times 10^{-11} \text{ mol}.$$

Ihre Stoffmengenkonzentration in 100.0 mL beträgt folglich

$$c_{\text{NP}} = \frac{1.582 \times 10^{-11} \text{ mol}}{0.1000 \text{ L}} = 1.582 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}.$$

Mit dem Lambert-Beer-Gesetz gilt

$$A = \varepsilon c_{\text{NP}} l,$$
$$\varepsilon_{530} = \frac{0.800}{(1.582 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1})(1 \text{ cm})} \approx 5.06 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Auf zwei signifikante Stellen gerundet, entsprechend der angegebenen Masse des Ausgangsstoffs, ergibt sich

$$\varepsilon_{530} = 5.1 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Dieser Koeffizient ist auf ein Mol **Nanopartikel** bezogen; die verwendete Konzentration muss sich daher auf die Anzahl der Partikel beziehen.

1.5

Beide gemessenen Lösungen haben dasselbe Endvolumen:

$$V_f = 1.00 \text{ mL}.$$

Sei C_x die Konzentration in der ursprünglichen Probe. Jede Lösung enthält $V_x = 0.10 \text{ mL}$ dieser Probe. Die zweite Lösung enthält zusätzlich $V_s = 0.10 \text{ mL}$ der Standardlösung mit der Konzentration $C_s = 2.0 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Mit der bei dieser Standardadditionsbestimmung angenommenen linearen Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration und einer gemeinsamen Proportionalitätskonstanten k gilt

$$A_1 = k \frac{C_x V_x}{V_f}, \quad A_2 = k \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_f}.$$

Durch Subtraktion und anschließende Bildung eines Verhältnisses werden sowohl k als auch V_f eliminiert:

$$\frac{A_1}{A_2 - A_1} = \frac{C_x V_x}{C_s V_s}.$$

Daraus folgt

$$C_x = \frac{A_1}{A_2 - A_1} \frac{C_s V_s}{V_x} = \frac{0.400}{0.900 - 0.400} \frac{(2.0 \mu\text{g mL}^{-1})(0.10 \text{ mL})}{0.10 \text{ mL}}.$$

$$\boxed{C_x = 1.6 \mu\text{g mL}^{-1}}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Chrom in alter und neuer Zeit



(Das Foto stammt von der Website des Palastmuseums)

Schwarz glasiertes Porzellan ist eine besondere chinesische Porzellanart und war während der Tang- und Song-Dynastien (vor ca. 1000 Jahren) beliebt. Die Keramikwaren enthielten Eisenoxide als hauptsächliche Farbgeber, die mit anderen Übergangsmetalloxiden gemischt wurden, um verschiedene Farbtöne wie Rotbraun, Dunkelbraun oder Schwarz zu erzeugen. Auch heute ist schwarz glasiertes Porzellan in China noch beliebt.

Die typische schwarze Glasur besteht aus Fe-haltigen Oxiden mit Spinellstruktur. Spinelloxide haben die allgemeine Formel AB_2O_4 , und ihre Struktur besteht aus einer kubisch dichtesten Packung von O^{2-} -Ionen, in der die **A**-Kationen ein Achtel der Tetraederlücken und die **B**-Kationen die Hälfte der Oktaederlücken besetzen, wie in Abbildung 2.1(a) für eine Elementarzelle gezeigt.

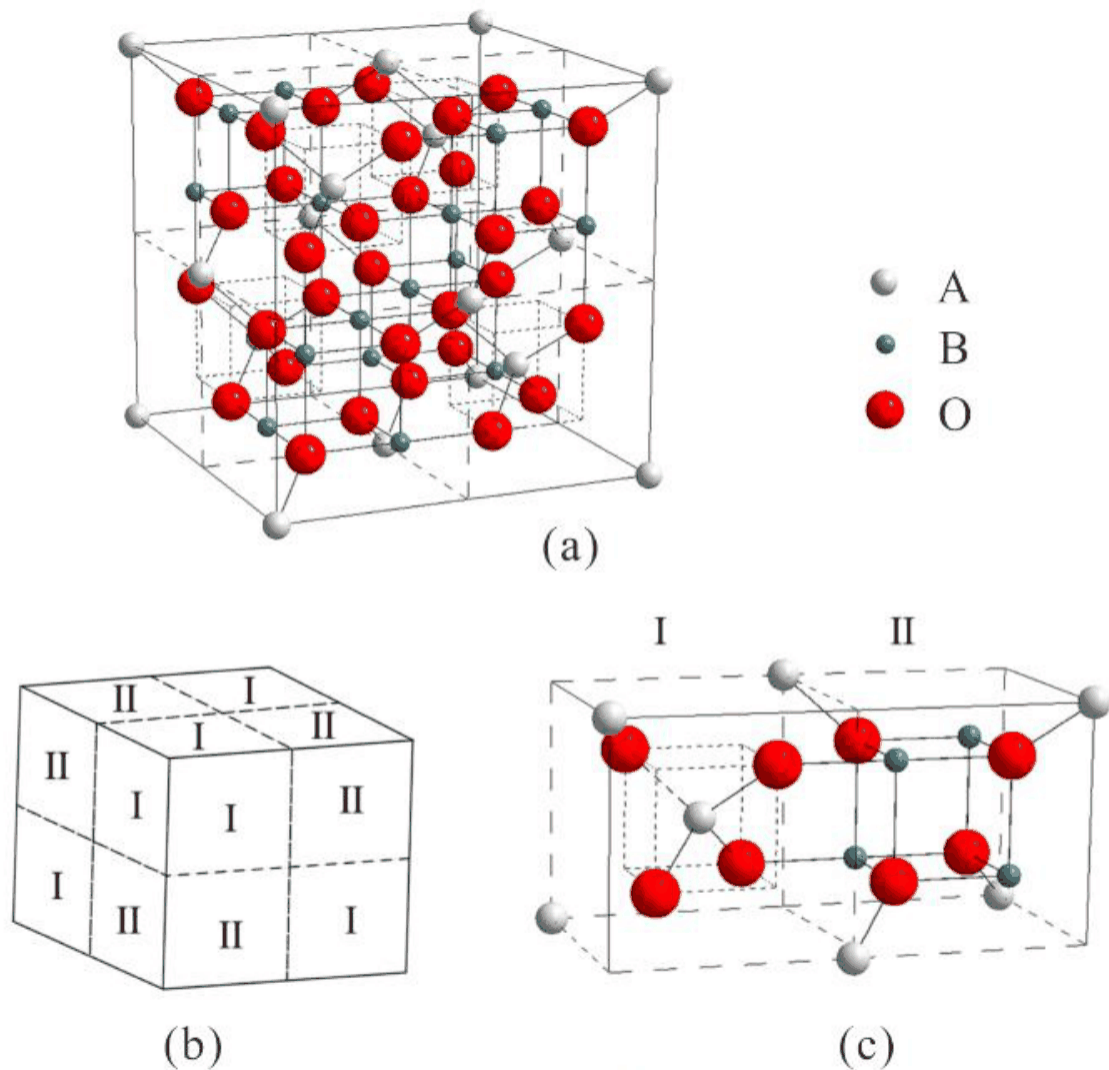


Figure 2.1 Illustration of spinel structure

Abbildung 2.1 Darstellung der Spinellstruktur

Die kubische Elementarzelle einer Spinellstruktur lässt sich in 8 kubische Untereinheiten unterteilen; die gestrichelten Linien stellen die innen liegenden Kanten der Untereinheiten dar. 4 der Untereinheiten gehören zum Typ I, die anderen 4 Untereinheiten zum Typ II (Abbildung 2.1(b)). Einzelheiten benachbarter Untereinheiten vom Typ I und Typ II sind in Abbildung 2.1(c) dargestellt.

2.1 Wie viele Kationen vom Typ **A** und **B** befinden sich in einer Elementarzelle?

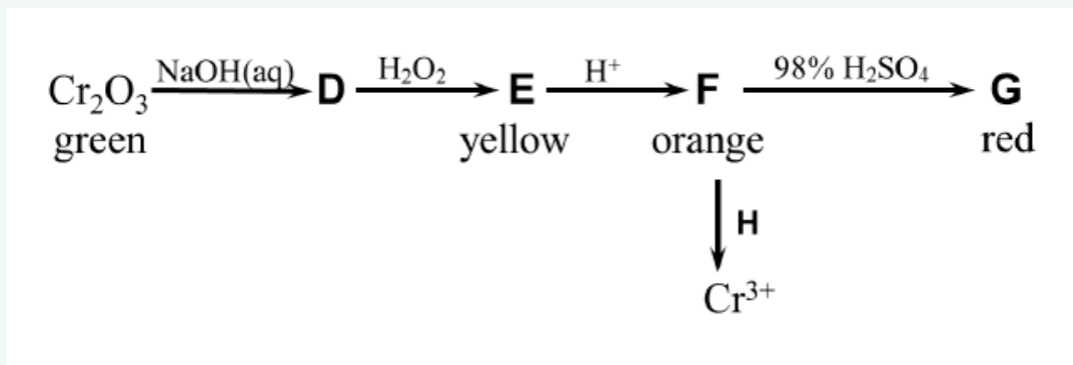
Die schwarze Keramikglasur mit Spinellstruktur kann durch Glühen von Fe_2O_3 und Cr_2O_3 in einem bestimmten Verhältnis in einer reduzierenden Atmosphäre hergestellt werden (Reaktion (I)). Werden Fe_2O_3 und Cr_2O_3 im Massenverhältnis 63.6 : 36.4 umgesetzt, wandeln sie sich vollständig in eine reine stöchiometrische Verbindung um. Das Produkt besitzt eine Spinellstruktur, in der die tetraedrischen **A**-Plätze ausschließlich mit Eisenkationen besetzt sind.

2.2 Welches Element wird in Reaktion (I) reduziert?

2.3 Berechnen Sie die Anzahl der Fe^{3+} - und Cr^{3+} -Ionen auf den **B**-Plätzen einer Elementarzelle.

Neben ihrer Verwendung zur Dotierung schwarzer Keramikglasuren werden chromhaltige Pigmente aufgrund der vielfältigen Farben, die Chrom in verschiedenen Oxidationsstufen wie +2, +3 und +6 hervorbringt, in der Malerei und im Druck eingesetzt. Das Pigment Chromoxidgrün (

Cr_2O_3) lässt sich im folgenden Verfahren in eine Reihe weiterer Verbindungen (**D-G**) umwandeln, wobei **E**, **F** und **G** gelb, orange bzw. rot sind.



2.4 Geben Sie die chemische Formel von **E** an.

2.5 Geben Sie die Reaktionsgleichung für $\text{F} \rightarrow \text{G}$ an.

2.6 Wählen Sie das Reagenz aus, das **H** sein könnte.

- (A) FeSO_4
- (B) FeCl_3
- (C) ZnSO_4
- (D) CuSO_4

Die wechselnden Oxidationsstufen des Chroms sind nicht nur für die Herstellung von Pigmenten wichtig, sondern auch für die Katalyse nützlich. Beispielsweise besteht ein typischer Phillips-Katalysator für die Polymerisation von Ethylen aus Chromoxidspezies, die auf einem porösen Trägermaterial wie amorphem Siliciumdioxid verankert sind. Die vierfach koordinierte Cr(VI)-Spezies bildet den Kern des Präkatalysators (**1**); es wird angenommen, dass sie zu Beginn durch die Ethylenmoleküle rasch zu einer sechsfach koordinierten Cr(II)-Spezies (**2**) reduziert wird. Es wird angenommen, dass **2** anschließend die Polymerisation der Ethylenmoleküle katalysiert.

2.7 Die Reaktion von **1** mit Ethylen kann mithilfe von UV-Vis-Spektren verfolgt werden, die im sichtbaren Bereich die Lichtabsorption von **1** bei 21500 cm^{-1} und die Lichtabsorption von **2** bei 16700 cm^{-1} zeigen. Wählen Sie die zutreffende Kombination der Farben von **1** und **2** aus.

- (A) orange bzw. weiß
- (B) orange bzw. blau
- (C) blau bzw. orange
- (D) blau bzw. weiß

2.8 Unter der Annahme, dass sich das Cr(II)-Ion in **2** in einem regulären oktaedrischen Kristallfeld mit einer Aufspaltungsenergie Δ_o von 16000 cm^{-1} befindet, zeichnen Sie die Konfigurationen der d-Elektronen des Cr(II)-Ions in **2** und berechnen Sie die Kristallfeldstabilisierungsenergie (CFSE) für das Cr(II)-Ion in **2**. (Hinweis: Die Paarungsenergie P für Cr(II) in **2** beträgt 23500 cm^{-1} .)

2.9 Koordinationsverbindungen/-ionen zeigen Paramagnetismus, wenn sie ungepaarte Elektronen enthalten; das entsprechende magnetische Moment (μ) von Übergangsmetallkationen wird mithilfe der Funktion $\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$ berechnet, wobei n die Anzahl der ungepaarten

Elektronen ist. Berechnen Sie das magnetische Moment des Cr(II)-Ions in **2** in Einheiten von μ_B .

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1: 8 A-Kationen** und **16 B-Kationen** pro Elementarzelle.
- **2.2: Eisen**, das von Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert wird.
- **2.3: 7 Fe^{3+} - und 9 Cr^{3+} -Ionen** auf den B-Plätzen bei Annahme einer normalen Spinellstruktur.
- **2.4: Natriumchromat**, Na_2CrO_4 ; sein gelbes Ion ist das Chromat-Ion, CrO_4^{2-} .
- **2.5:** $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2 \text{CrO}_3(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, unter Verwendung von 98%iger Schwefelsäure. **G** ist Chrom(VI)-oxid.
- **2.6: (A) FeSO_4** , Eisen(II)-sulfat.
- **2.7: (B): 1 ist orange; 2 ist blau.**
- **2.8: High-Spin- d^4 , $t_{2g}^3 e_g^1$** , mit vier ungepaarten Elektronen. $\text{CFSE} = -9600 \text{ cm}^{-1}$, entsprechend einem Stabilisierungsbetrag von 9600 cm^{-1} .
- **2.9:** $\mu = \sqrt{24} \mu_B \approx 4.90 \mu_B$.

Namen, SMILES und Erläuterungen zur Struktur werden nachstehend bei den jeweiligen Identifizierungen angegeben.

Lösung

2.1 — Anzahl der Kationen

Die konventionelle Spinellzelle enthält acht Untereinheiten der kubisch dichtesten Oxidionenpackung. Auf jede entfallen vier Oxidionen, sodass sich ergibt:

$$N_{\text{O}} = 8 \times 4 = 32.$$

Das Oxid-Ion ist O^{2-} , SMILES `[O-2]`.

Eine dichteste Packung mit N Anionen besitzt $2N$ Tetraederlücken und N Oktaederlücken. Daher gilt:

$$N_A = \frac{1}{8}(2 \times 32) = \boxed{8}, \quad N_B = \frac{1}{2}(32) = \boxed{16}.$$

Die Zelle enthält somit acht AB_2O_4 -Formeleinheiten. Spinell bildet einen ausgedehnten Kristall; eine molekulare SMILES-Darstellung kann die periodische Geometrie seiner Elementarzelle nicht wiedergeben.

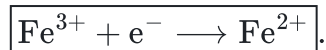
2.2 — Reduziertes Element

Anfangs haben beide Metalle in Fe_2O_3 und Cr_2O_3 die Oxidationsstufe $+3$.

Bei der hier vorgesehenen Zuordnung zu einer normalen Spinellstruktur sind die Ionen auf den B-Plätzen dreiwertig. Die Ladungsneutralität von AB_2O_4 erfordert dann:

$$q_A + 2(+3) + 4(-2) = 0,$$

also $q_A = +2$. Da die A-Plätze ausschließlich Eisen enthalten, muss Eisen reduziert werden:



Die Spezies sind das **Eisen(III)-Ion**, $[\text{Fe}^{3+}]$, und das **Eisen(II)-Ion**, $[\text{Fe}^{2+}]$.

2.3 – Eisen(III) und Chrom(III) auf den B-Plätzen

Betrachtet wird eine Mischung von 100.0 g. Unter Verwendung der ungefähren molaren Massen

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159.7 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 152.0 \text{ g mol}^{-1},$$

ergeben sich für die Stoffmengen der Metallatome:

$$n(\text{Fe}) = 2 \frac{63.6 \text{ g}}{159.7 \text{ g mol}^{-1}} \approx 0.796 \text{ mol},$$

$$n(\text{Cr}) = 2 \frac{36.4 \text{ g}}{152.0 \text{ g mol}^{-1}} \approx 0.479 \text{ mol}.$$

Somit gilt:

$$n(\text{Fe}) : n(\text{Cr}) \approx 1.66 : 1 \approx 5 : 3.$$

Pro Elementarzelle gibt es $8 + 16 = 24$ Metallionen, sodass die entsprechenden ganzzahligen Besetzungszahlen lauten:

$$N_{\text{Fe}} = 24 \frac{5}{8} = 15, \quad N_{\text{Cr}} = 24 \frac{3}{8} = 9.$$

Alle neun Chromionen müssen B-Plätze besetzen, da die A-Plätze ausschließlich Eisen enthalten. Chrom bleibt dreiwertig: Das **Chrom(III)-Ion** hat die SMILES-Darstellung $[\text{Cr}^{3+}]$.

Bei Annahme einer normalen Spinellstruktur sind die acht Ionen auf den A-Plätzen Fe^{2+} . Die übrigen sieben Eisenionen besetzen als Fe^{3+} die B-Plätze:

$$\boxed{N_B(\text{Fe}^{3+}) = 15 - 8 = 7}, \quad \boxed{N_B(\text{Cr}^{3+}) = 9}.$$

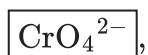
Sowohl die Anzahl der Plätze als auch die Ladungsbilanz stimmen überein:

$$7 + 9 = 16,$$

$$8(+2) + 7(+3) + 9(+3) + 32(-2) = 0.$$

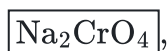
2.4 – Identifizierung von E

Wasserstoffperoxid, H_2O_2 , SMILES OO , oxidiert Chrom(III) in alkalischer Lösung zu Chrom(VI). Die gelbe Chrom(VI)-Spezies ist das **Chromat-Ion**:



SMILES $[\text{O-}][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$.

Da die Lösung Natriumionen aus dem Natriumhydroxid enthält, ist **E Natriumchromat**:

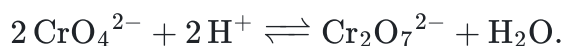


SMILES $[\text{Na+}] \cdot [\text{Na+}] \cdot [\text{O-}][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$.

Im Chromat ist Chrom tetraedrisch koordiniert. Die SMILES-Darstellung gibt eine formale Bindungsdarstellung wieder; sie zeigt weder die tetraedrische Geometrie noch die Delokalisierung der Bindungen über die Sauerstoffatome explizit.

2.5 — Umwandlung von F in G

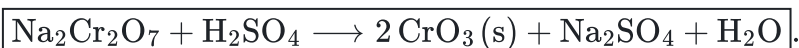
Ansäuern verschiebt das Gleichgewicht vom Chromat zum orangefarbenen **Dichromat-Ion**, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



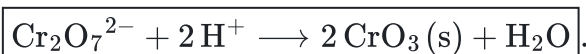
Dichromat hat die SMILES-Darstellung $[\text{O-}][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})\text{O}[\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$; strukturell enthält es zwei Chrom-Sauerstoff-Tetraeder, die ein Sauerstoffatom gemeinsam haben.

Somit ist **F Natriumdichromat**, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, SMILES $[\text{Na+}] \cdot [\text{Na+}] \cdot [\text{O-}][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})\text{O}[\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$.

Die Behandlung mit 98%iger Schwefelsäure liefert rotes **Chrom(VI)-oxid**, auch **Chromtrioxid** genannt, CrO_3 :



Die entsprechende Netto-Ionengleichung lautet:



Chrom bleibt in der Oxidationsstufe +6. Konzentrierte Schwefelsäure fördert die Bildung des Oxids durch Ansäuern und Wasserentzug.

Eine SMILES-Darstellung der Formeleinheit von Chromtrioxid lautet $\text{O}=[\text{Cr}](=\text{O})=\text{O}$. Diese Darstellung zeigt nicht die polymere Festkörperstruktur, die verknüpfte Chrom-Sauerstoff-Tetraeder enthält.

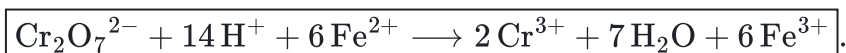
Die weiteren Spezies in diesen Gleichungen sind:

- **Schwefelsäure**, H_2SO_4 : $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$.
- **Natriumsulfat**, Na_2SO_4 : $[\text{Na+}] \cdot [\text{Na+}] \cdot [\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$.
- **Wasserstoff-Ion**, H^+ : $[\text{H+}]$.
- **Wasser**, H_2O : O .

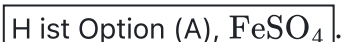
2.6 — Identifizierung von H

Im Dichromat muss Chrom(VI) zu Chrom(III) reduziert werden. Eisen(II) liefert Elektronen, indem es zu Eisen(III) oxidiert wird; das geeignete Reagenz ist daher **Eisen(II)-sulfat**, FeSO_4 , SMILES $[\text{Fe+2}][\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$.

Jedes der beiden Chromatome nimmt drei Elektronen auf, wofür sechs Eisen(II)-Ionen benötigt werden:



Daher gilt:



2.7 — Farben von 1 und 2

Wellenlänge und Wellenzahl hängen wie folgt zusammen:

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{10^7}{\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})}.$$

Für **1** gilt:

$$\lambda_1 = \frac{10^7}{21500} \text{ nm} \approx 465 \text{ nm}.$$

Dies liegt im blauen Bereich. Die Absorption von blauem Licht führt zur beobachteten Komplementärfarbe **Orange**.

Für **2** gilt:

$$\lambda_2 = \frac{10^7}{16700} \text{ nm} \approx 599 \text{ nm}.$$

Dies liegt im orangefarbenen Bereich und führt zur beobachteten Komplementärfarbe **Blau**.

Somit gilt:

Option (B): 1 ist orange und 2 ist blau.

2.8 — Elektronenkonfiguration und CFSE

Das **Chrom(II)-Ion**, Cr^{2+} , SMILES `[Cr+2]`, hat eine $3d^4$ -Elektronenkonfiguration. Diese SMILES-Darstellung repräsentiert nur das Metallion; die vorgegebene oktaedrische Koordination muss gesondert angegeben werden, da die Liganden des auf dem Träger befindlichen Zentrums nicht angegeben sind.

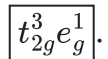
In einem oktaedrischen Feld gilt:

$$E(t_{2g}) = -0.4\Delta_o, \quad E(e_g) = +0.6\Delta_o.$$

Da

$$\Delta_o = 16000 \text{ cm}^{-1} < P = 23500 \text{ cm}^{-1},$$

erfordert die Besetzung eines e_g -Orbitals mit dem vierten Elektron weniger Energie als seine Paarung in einem t_{2g} -Orbital. Daher liegt eine **High-Spin**-Konfiguration vor:



Für die geforderte Zeichnung: Zeichnen Sie drei entartete, energetisch tiefer liegende t_{2g} -Orbitale, die jeweils ein Elektron mit gleichem Spin enthalten. Zeichnen Sie darüber zwei entartete e_g -Orbitale, von denen eines ein einzelnes Elektron mit demselben Spin enthält und das andere leer ist. Der Abstand zwischen den Energieniveaus beträgt Δ_o .

Es gibt keine Elektronenpaare, daher gilt:

$$\begin{aligned} \text{CFSE} &= 3(-0.4\Delta_o) + 1(+0.6\Delta_o) \\ &= -0.6\Delta_o \\ &= -0.6(16000 \text{ cm}^{-1}). \end{aligned}$$

Somit gilt:

$$\text{CFSE} = -9600 \text{ cm}^{-1}.$$

Der Stabilisierungsbetrag beträgt 9600 cm^{-1} .

Zur Kontrolle: Die alternative Low-Spin-Konfiguration t_{2g}^4 hätte ein Elektronenpaar und die Gesamtenergie

$$-1.6\Delta_o + P = -25600 + 23500 = -2100 \text{ cm}^{-1},$$

die um 7500 cm^{-1} höher liegt als die Energie der High-Spin-Konfiguration.

2.9 — Magnetisches Moment

Die High-Spin-Konfiguration $t_{2g}^3 e_g^1$ besitzt vier ungepaarte Elektronen. Einsetzen in den angegebenen Ausdruck ergibt:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B = \sqrt{4(4+2)} \mu_B = \sqrt{24} \mu_B.$$

Daher gilt:

$$\boxed{\mu \approx 4.90 \mu_B}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Abscheidung und Umwandlung von Kohlenstoffdioxid

Der Klimawandel ist eine der größten globalen Herausforderungen unserer Zeit. Der Anstieg der CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre gilt als Hauptursache der globalen Erwärmung. Die Erforschung der Abscheidung und Umwandlung von CO_2 hat beträchtliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen.

Die direkte Abscheidung aus der Luft (Direct Air Capture, DAC), bei der CO_2 unmittelbar aus der Umgebungsluft entnommen werden soll, ist eine vielversprechende Technologie. Das herkömmliche DAC-Verfahren ist die Nasswäsche mit alkalischen Hydroxidlösungen (üblicherweise NaOH), bei der CO_2 aus der Luft bis zu einem pH-Wert von ≈ 10 absorbiert wird (Schritt 1). Das verbrauchte Sorptionsmittel wird durch Zugabe von Calciumhydroxid zum System regeneriert (Schritt 2). Der in Schritt 2 erhaltene weiße Niederschlag **A** zersetzt sich bei 700°C , wobei CO_2 und eine weitere weiße Verbindung **B** entstehen (Schritt 3). Schließlich kann durch Hydratisierung von **B** Calciumhydroxid erzeugt werden. Dieses Verfahren ist sehr energieaufwendig. (H_2CO_3 : $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$).

3.1 Geben Sie die Formeln von **A** bzw. **B** an.

3.2 Geben Sie die ausgeglichenen Gleichungen aller möglichen Reaktionen in den Schritten 1–3 an. Als Sorptionsmittel wird eine NaOH -Lösung verwendet.

Kürzlich wurde ein elektrochemisches Verfahren zur Regenerierung der alkalischen Lösung bei der Nasswäsche für DAC-Anwendungen entwickelt, mit dem reines CO_2 -Gas zurückgewonnen werden konnte, das sich zur Speicherung oder Nutzung eignet. Das Verfahren beruht auf einem elektrochemischen System mit H_2 -Rückführung (HRES), wie in Abbildung 3.1 gezeigt.

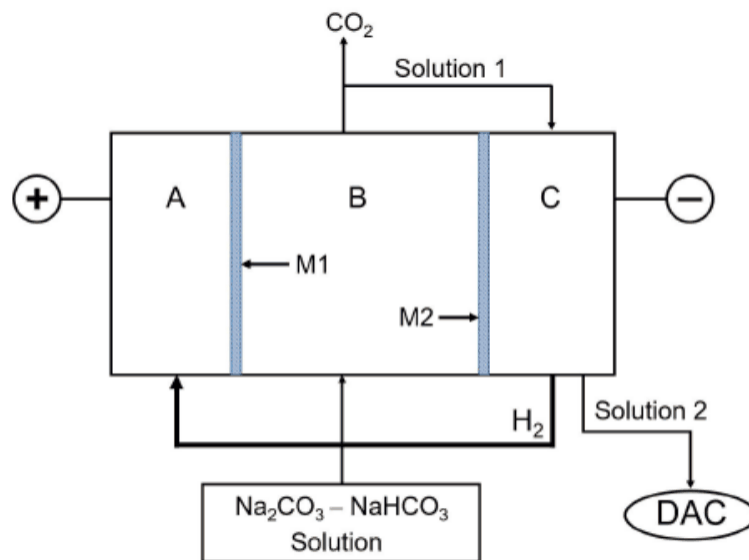


Figure 3.1 Schematic drawing of the experimental setup

Abbildung 3.1 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

Die elektrochemische Zelle enthält drei Kompartimente: einen Anodenraum (A), einen Ansäuerungsraum (B) und einen Kathodenraum (C). Sie sind durch ionenselektiv durchlässige Membranen M1 und M2 voneinander getrennt. Während des Betriebs werden die bei der Oxidation von H_2 an der Anode erzeugten Protonen in den Ansäuerungsraum transportiert, dem die verbrauchte Lösung (Na_2CO_3 - NaHCO_3) aus dem Luftkontaktör zugeführt wird. Der sinkende pH-Wert der Lösung führt zur Umwandlung von Carbonat in Hydrogencarbonat (Reaktion 1) und von Hydrogencarbonat in Kohlensäure (Reaktion 2). Wenn die Lösung mit gelöstem CO_2 gesättigt ist (Löslichkeit: 0.033 mol L^{-1}), führt eine weitere Absenkung des pH-Werts zur Freisetzung von CO_2 -Gas (Reaktion 3). Das an der Kathode erzeugte H_2 wird der Anode zugeführt, und die Lösung aus dem Kathodenraum kann als DAC-Absorptionsmittel wiederverwendet werden.

3.3 Geben Sie die Elektrodenreaktionen an der Anode (A) bzw. an der Kathode (C) an.

3.4 Geben Sie die ausgeglichenen Gleichungen für die Reaktionen **1–3** im Ansäuerungsraum (B) an.

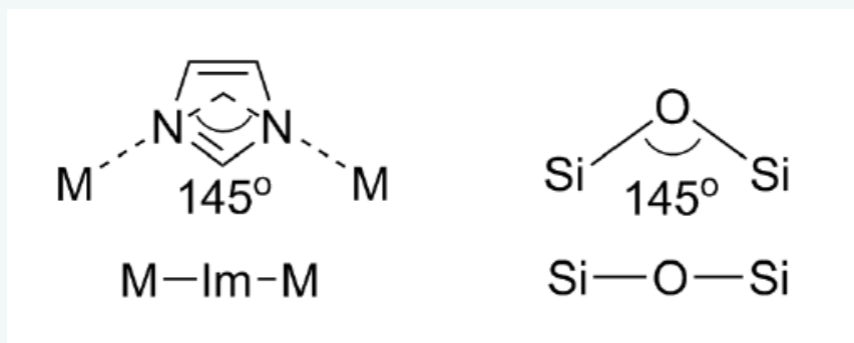
3.5 Kreuzen Sie alle Aussagen an, die die Bewegung der Kationen während des Betriebs des Systems korrekt beschreiben.

- (a) H^+ -Ionen passieren M1 von A nach B.
- (b) H^+ -Ionen passieren M2 von B nach C.
- (c) Na^+ -Ionen passieren M1 von B nach A.
- (d) Na^+ -Ionen passieren M2 von B nach C.
- (e) Sowohl H^+ - als auch Na^+ -Ionen können M1 und M2 passieren.

Die Zelle arbeitet im stationären Zustand, wenn der durch die Zelle fließende Strom 2.00 A und der Volumenstrom der dem Raum B zugeführten Lösung ($0.050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ - $0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$) 10.0 mL min^{-1} betragen. Der pH-Wert im Anodenraum wird im stationären Zustand bei 1 gehalten.

3.6 Berechnen Sie die Bildungsrate von CO_2 -Gas (in mmol min^{-1}).

Zeolithische Imidazolatgerüste (ZIFs), eine Unterklasse der metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs), sind vielversprechende Materialien für die Abscheidung und Nutzung von CO_2 . Die Strukturen der ZIFs ähneln denen von Zeolithen. Sie bilden dreidimensionale Gerüste mit tetraedrisch koordinierten Metallionen (z. B. Zn^{2+} , Co^{2+}), die durch Imidazolat (Im^-) und dessen Derivate verbrückt sind. Als konjugierte Base von Imidazol (HIm) bindet das Imidazolat-Anion über seine beiden N-Atome an Metallkationen (M). Die Tatsache, dass der $\text{M}-\text{Im}-\text{M}$ -Winkel dem in Zeolithen bevorzugten $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Winkel (145°) ähnelt (wie unten gezeigt), hat zur Synthese einer großen Zahl von ZIFs mit tetraedrischen Topologien des Zeolithtyps geführt.



ZIF-8 ist eines der repräsentativen ZIFs und besitzt ein Sodalithgerüst (SOD), wie in Abbildung 3.2 gezeigt. ZIF-8 wurde erstmals von den chinesischen Wissenschaftlern Xiao-Ming Chen et al. (die es MAF-4 nannten) durch die Reaktion von Zn^{2+} mit 2-Methylimidazol ($\text{CH}_3(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)$, HmIm) synthetisiert. Es kristallisiert im kubischen System mit dem Gitterparameter $a = 1.632 \text{ nm}$ für eine lösungsmittelfreie Phase und einem effektiven Porendurchmesser (dargestellt durch die innen liegende virtuelle Kugel in Abbildung 3.2d) von 1.16 nm .

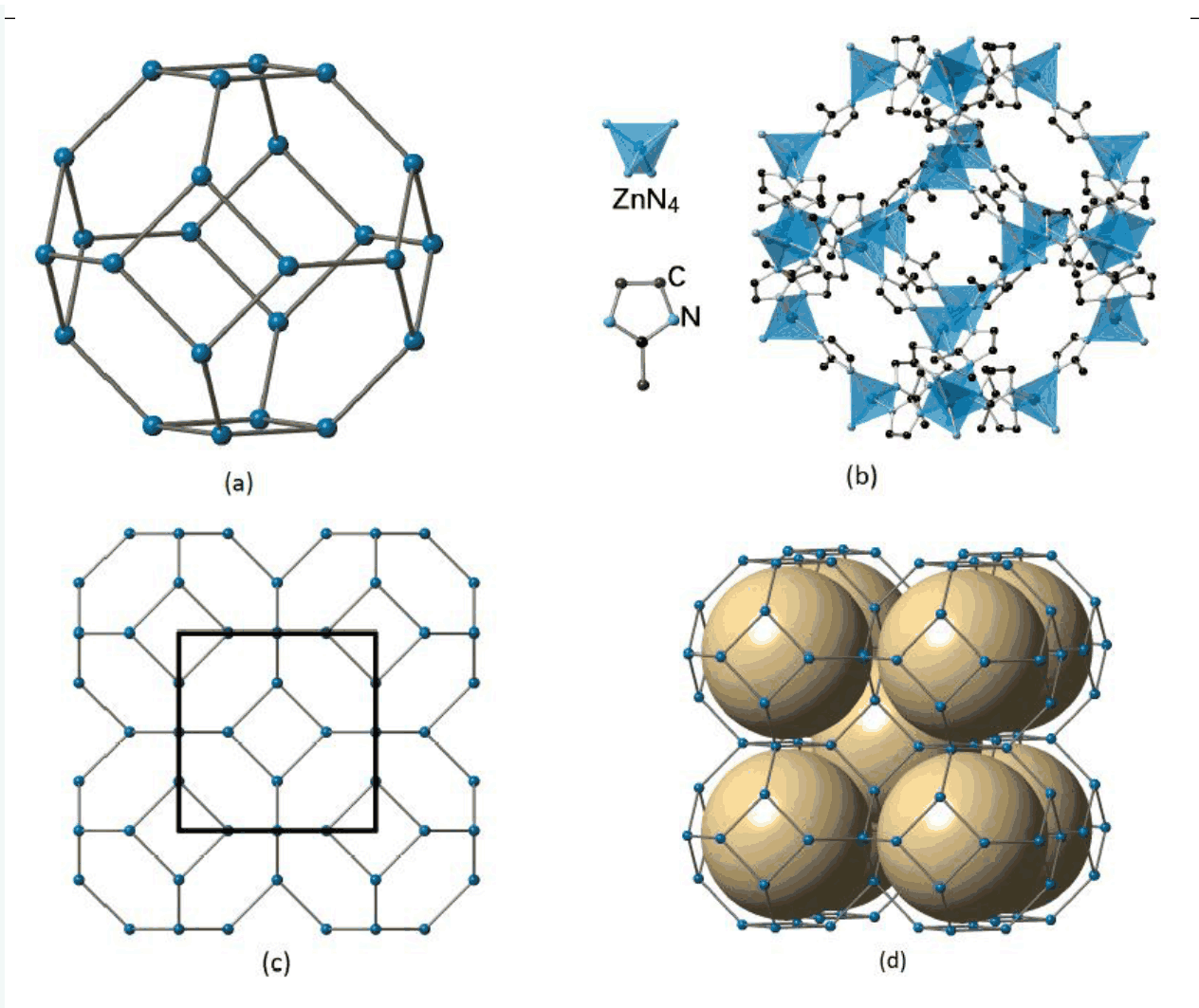


Abbildung 3.2 Topologie von SOD und Struktur von ZIF-8

(a) Topologie des SOD-Käfigs;

(b) SOD-Käfig in ZIF-8, gebildet aus Zn^{2+} (in den Zentren der Tetraeder) und Imidazolat (H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen);

(c) SOD-Gerüst mit der durch den quadratischen Rahmen dargestellten Elementarzelle;

(d) Einige der Poren in ZIF-8 sind durch virtuelle Kugeln hervorgehoben.

Hinweis: Wenn Sie möchten, können Sie bei der Bearbeitung der folgenden Fragen die Symbole „HmIm“ und „mlm“ für 2-Methylimidazol bzw. 2-Methylimidazolat verwenden.

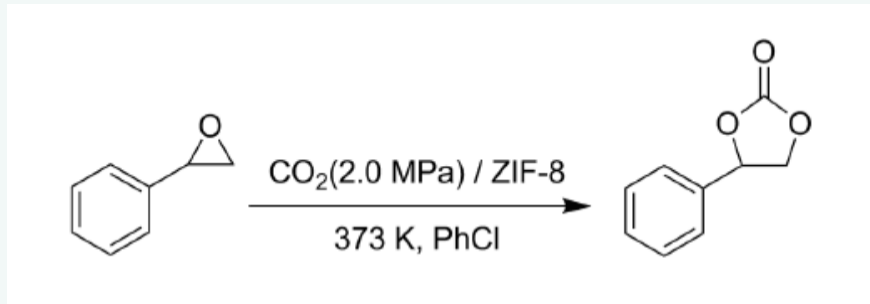
3.7 Geben Sie die Formel eines einzelnen Sodalithkäfigs an.

3.8 Geben Sie die Zusammensetzung der Elementarzelle von ZIF-8 an.

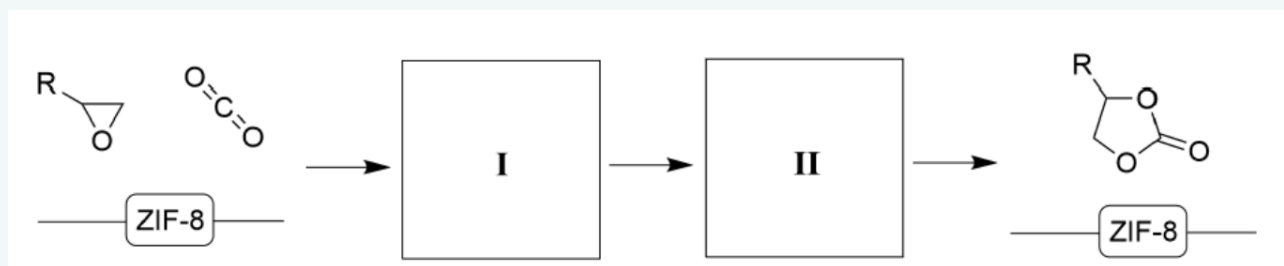
3.9 Berechnen Sie die innere Oberfläche (S) der Poren (modelliert durch die virtuellen Kugeln) von 1 g ZIF-8 (in m^2). Falls Sie die Zusammensetzung der Elementarzelle nicht bestimmen konnten, verwenden Sie 3500 als Formelmasse der Elementarzelle.

3.10 Berechnen Sie die Porosität R von ZIF-8 (R ist das Verhältnis des Porenvolumens zum tatsächlichen Volumen des Materials) und das Porenvolumen von 1 g ZIF-8 (V_p , in cm^3).

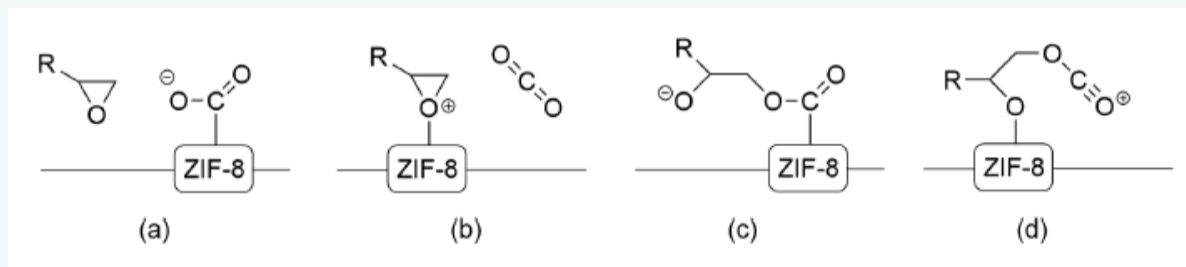
ZIF-8 kann auch als Katalysator die Umwandlung von CO_2 in Chemikalien mit hoher Wertschöpfung fördern. Einer der vielversprechendsten Wege zur CO_2 -Fixierung ist die Herstellung cyclischer Carbonate durch CO_2 -Cycloaddition. Ein Beispiel ist im Folgenden gezeigt:



Für die katalytische Umwandlung von CO_2 in ein cyclisches Carbonat am ZIF-8-Katalysator wird folgender Mechanismus vorgeschlagen:



3.11 Wenn ZIF-8 im obigen katalytischen Prozess Säurezentren bereitstellt, vervollständigen Sie den Mechanismus, indem Sie die plausiblen Zwischenprodukte aus den folgenden Spezies auswählen:



Wählen Sie die Zwischenprodukte aus, die I bzw. II entsprechen.

ZIF-8 weist eine relativ hohe thermische Stabilität auf. Eine kürzlich durchgeführte Studie ergab jedoch, dass seine Struktur bei Verwendung in einer feuchten, sauren Umgebung zerstört würde. Die gleichzeitige Anwesenheit von CO_2 und H_2O bei ZIF-8 führte zur Bildung von ZnCO_3 .

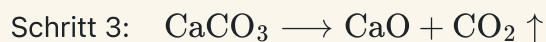
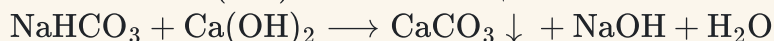
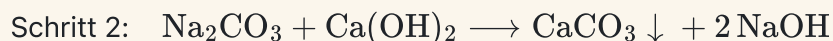
3.12 Geben Sie die ausgeglichene Reaktionsgleichung von ZIF-8 mit CO_2 und H_2O an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

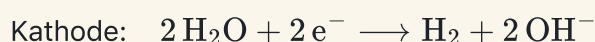
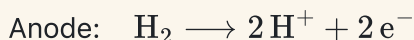
- 3.1 A:** Calciumcarbonat, CaCO_3 , $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{O}^-] \text{C}(=\text{O}) [\text{O}^-]$. **B:** Calciumoxid, CaO , $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{O}^{2-}]$.

- **3.2** Die Hauptreaktionen sind:

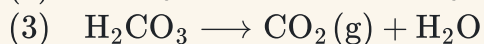
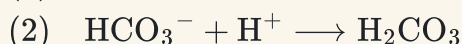


Äquivalente Nettoreaktionen und die abschließende Hydratisierung sind in der Lösung enthalten.

- **3.3**



- **3.4**



- **3.5 (a) und (d)** im vorgesehenen idealen Transportmodell.

- **3.6** $\dot{n}_{\text{CO}_2(\text{g})} \approx 0.41 \text{ mmol min}^{-1}$, mit einem ungerundeten stöchiometrischen Ergebnis von $0.4137 \text{ mmol min}^{-1}$.

- **3.7** Ein geometrischer Käfig enthält $[\text{Zn}_{24}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_{36}]^{12+}$, üblicherweise als $[\text{Zn}_{24}(m \text{ Im})_{36}]^{12+}$ geschrieben.

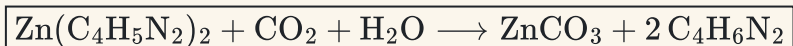
- **3.8** $\text{Zn}_{12}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_{24}$ oder $\text{Zn}_{12}\text{C}_{96}\text{H}_{120}\text{N}_{48}$ pro Elementarzelle.

- **3.9** $S = 1.86 \times 10^3 \text{ m}^2$ für 1 g.

- **3.10** $R = 0.376 = 37.6\%$ und $V_p = 0.360 \text{ cm}^3$ für 1 g.

- **3.11** $\text{I} = (b)$, $\text{II} = (d)$. Namen und schematische SMILES sind unten angegeben.

- **3.12**



Die freigesetzte organische Verbindung ist 2-Methylimidazol, Cc1ncc[nH]1.

Lösung

Die folgenden Namen und SMILES kennzeichnen die in den Gleichungen verwendeten Spezies. Durch Punkte getrennte SMILES für Salze geben deren einzelne Ionen an; sie beschreiben nicht das Kristallgitter.

Spezies	SMILES
Kohlenstoffdioxid, CO_2	<chem>O=C=O</chem>
Wasser, H_2O	<chem>O</chem>

Spezies	SMILES
Natriumhydroxid, NaOH	[Na+].[OH-]
Natriumcarbonat, Na ₂ CO ₃	[Na+].[Na+].[O-]C(=O)[O-]
Natriumhydrogencarbonat, NaHCO ₃	[Na+].O=C(O)[O-]
Calciumhydroxid, Ca(OH) ₂	[Ca+2].[OH-].[OH-]
Calciumcarbonat, CaCO ₃	[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]
Calciumoxid, CaO	[Ca+2].[O-2]
Wasserstoff, H ₂	[H][H]
Proton, H ⁺	[H+]
Hydroxid-Ion, OH ⁻	[OH-]
Carbonat-Ion, CO ₃ ²⁻	[O-]C(=O)[O-]
Hydrogencarbonat-Ion, HCO ₃ ⁻	O=C(O)[O-]
Kohlensäure, H ₂ CO ₃	O=C(O)O
Natrium-Ion, Na ⁺	[Na+]
Zink(II)-Ion, Zn ²⁺	[Zn+2]
2-Methylimidazolat, C ₄ H ₅ N ₂ ⁻ , abgekürzt <i>mIm</i> ⁻	Cc1ncc[n-]1
2-Methylimidazol, C ₄ H ₆ N ₂ , abgekürzt <i>HmIm</i>	Cc1ncc[nH]1
Zinkcarbonat, ZnCO ₃	[Zn+2].[O-]C(=O)[O-]

3.1

Der Niederschlag enthält Calcium aus dem Calciumhydroxid und Carbonat aus dem absorbierten Kohlenstoffdioxid. Somit ist **A Calciumcarbonat**, CaCO₃.

Bei seiner thermischen Zersetzung wird Kohlenstoffdioxid freigesetzt, und **Calciumoxid**, CaO, bleibt als **B** zurück. Die Hydratisierung dieses Oxids regeneriert Calciumhydroxid.

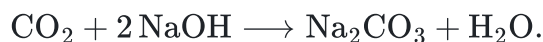
3.2

Bei pH 10 gilt:

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^{-}]} = \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{10^{-10}} = 0.47.$$

Daher müssen sowohl Carbonat als auch Hydrogencarbonat berücksichtigt werden.

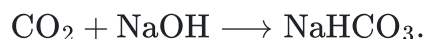
In **Schritt 1** reagiert Kohlenstoffdioxid zunächst mit der stark alkalischen Lösung:



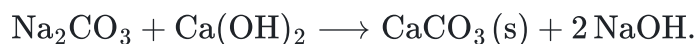
Bei weiterer Absorption entsteht Hydrogencarbonat:



Die entsprechende Gesamtgleichung für die Bildung von Hydrogencarbonat lautet



In **Schritt 2** fällt Calciumcarbonat aus, wobei Natriumhydroxid regeneriert wird:



Hydrogencarbonat reagiert ebenfalls:



Hier entfernt Hydroxid zunächst das Proton des Hydrogencarbonats,



und das entstandene Carbonat fällt mit Calcium aus.

Für eine teilweise Regenerierung mit weniger Calciumhydroxid ist eine äquivalente mögliche Nettoreaktion

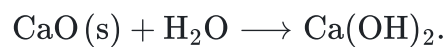


Das verbleibende Natriumcarbonat kann anschließend die erste Reaktion aus Schritt 2 eingehen.

In **Schritt 3** bewirkt Erhitzen die Kalzinierung:



Schließlich schließt die angegebene Hydratisierung den Calciumkreislauf:

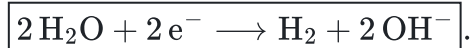


3.3

Wasserstoff wird an der Anode oxidiert, wobei pro übertragenem Elektron ein Proton entsteht:

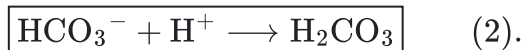
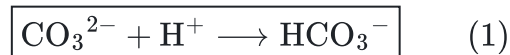


Wasser wird an der Kathode reduziert, wobei Wasserstoff zur Rückführung und Hydroxid zur Regenerierung des alkalischen Absorptionsmittels entstehen:

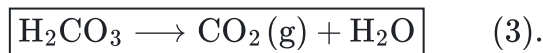


3.4

Die schrittweise Protonierung in B ergibt:



Kohlensäure liefert gelöstes Kohlenstoffdioxid; sobald die Sättigung erreicht ist, entweicht Kohlenstoffdioxid als Gas:



Diese Reaktionen stellen die Säure-Base-Vorgänge und die Gasfreisetzung unter Verwendung der Kohlensäurekonvention der Aufgabe dar.

3.5

Die zum Prozess beitragenden Ionenströme sind:

- Protonen wandern durch M1 von **A nach B** und liefern die für die Reaktionen 1 und 2 benötigte Säure.
- Natrium-Ionen wandern durch M2 von **B nach C**, transportieren dabei positive Ladung zur Kathode und gleichen die Ladung des dort erzeugten Hydroxids aus.

Somit sind die vorgesehenen Antworten

$$(a) \text{ und } (d).$$

3.6

Wir verwenden $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$. Die Protonenbildungsrate beträgt

$$\dot{n}_{\text{H}^+} = \frac{I}{F} = \frac{(2.00 \text{ C s}^{-1})(60 \text{ s min}^{-1})}{96485 \text{ C mol}^{-1}} = 1.2437 \text{ mmol min}^{-1}.$$

Die zugeführten Stoffmengenströme an Carbonat und Hydrogencarbonat betragen

$$\begin{aligned}\dot{n}_{\text{CO}_3^{2-}, \text{in}} &= (0.050)(0.0100) = 0.500 \text{ mmol min}^{-1}, \\ \dot{n}_{\text{HCO}_3^-, \text{in}} &= (0.10)(0.0100) = 1.00 \text{ mmol min}^{-1}.\end{aligned}$$

Zunächst wandelt ein Protonenstrom von ungefähr $0.500 \text{ mmol min}^{-1}$ Carbonat in Hydrogencarbonat um. Die verbleibenden Protonen wandeln Hydrogencarbonat in den gemeinsamen Bestand aus Kohlensäure und gelöstem Kohlenstoffdioxid um:

$$\dot{n}_{\text{umgewandelt in CO}_2} = 1.2437 - 0.500 = 0.7437 \text{ mmol min}^{-1}.$$

Die gesättigte Flüssigkeit, die B verlässt, führt gelöstes Kohlenstoffdioxid mit folgendem Stoffmengenstrom ab:

$$\dot{n}_{\text{CO}_2(\text{aq}), \text{out}} = (0.033 \text{ mol L}^{-1})(0.0100 \text{ L min}^{-1}) = 0.330 \text{ mmol min}^{-1}.$$

Folglich gilt

$$\begin{aligned}\dot{n}_{\text{CO}_2(\text{g})} &= 0.7437 - 0.330 \\ &= 0.4137 \text{ mmol min}^{-1}.\end{aligned}$$

Mit sinnvoller Genauigkeit ergibt sich somit

$$\dot{n}_{\text{CO}_2(\text{g})} \approx 0.41 \text{ mmol min}^{-1}.$$

Zur Konsistenzprüfung beträgt der verbleibende Hydrogencarbonatstrom

$$0.500 + 1.00 - 0.7437 = 0.7563 \text{ mmol min}^{-1},$$

was etwa $0.0756 \text{ mol L}^{-1}$ entspricht. Mit der angegebenen Säurekonstante ergibt sich dann

$$[\text{H}^+]_{\text{B}} \approx K_{\text{a1}} \frac{0.033}{0.0756} = 1.96 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1},$$

also $\text{pH}_{\text{B}} \approx 6.71$. Bei diesem pH-Wert gilt

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \approx 2.4 \times 10^{-4},$$

sodass die Vernachlässigung des verbleibenden Carbonats gerechtfertigt ist. Der angegebene pH-Wert 1 bezieht sich auf den Anodenraum A.

3.7

Der Sodalithkäfig ist ein abgestumpftes Oktaeder mit sechs viereckigen und acht sechseckigen Flächen. Jede Kante gehört zu zwei Flächen, sodass gilt

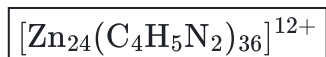
$$E = \frac{6(4) + 8(6)}{2} = 36.$$

An jeder Ecke treffen drei Käfigkanten zusammen, also gilt

— —

$$V = \frac{2E}{3} = 24.$$

An jeder Ecke befindet sich ein Zink-Ion und auf jeder Kante ein 2-Methylimidazolat-Linker. Daher enthält der geometrische Käfig



oder $[\text{Zn}_{24}(m\text{Im})_{36}]^{12+}$.

Dies ist eine Zählung der Atome und Linker, die einen Käfig innerhalb des ausgedehnten Gerüsts definieren. Jedes Zinkatom besitzt drei Verknüpfungen entlang dieses Käfigs und eine vierte Verknüpfung, die in das umgebende Netzwerk hineinreicht. Würden nur die gezählten Bestandteile als abgetrenntes Fragment betrachtet, wäre ihre formale Ladung $24(2) - 36 = +12$; der Käfig ist kein isoliertes neutrales Molekül.

Die SMILES der einzelnen Ionen sind $[\text{Zn}+2]$ und $\text{Cc1ncc}[n-]1$. Ihre periodische Zn–N-Koordination und tetraedrische Geometrie werden durch die Beschreibung des Gerüsts festgelegt und nicht durch einen molekularen SMILES-Ausdruck mit unverbundenen Bestandteilen.

3.8

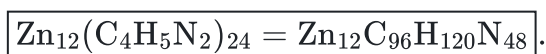
Die kubische Elementarzelle enthält zwei äquivalente Käfigzentren:

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

In der raumfüllenden SOD-Anordnung gehört jede Zinkecke zu vier Käfigen und jede Linkerkante zu drei Käfigen. Somit enthält die Elementarzelle

$$N_{\text{Zn}} = \frac{2(24)}{4} = 12, \quad N_{\text{mIm}} = \frac{2(36)}{3} = 24.$$

Daraus folgt



Die Verhältnisformel lautet $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_2$. Der SMILES-Ausdruck für ihre ionische Zusammensetzung ist $[\text{Zn}+2] \cdot \text{Cc1ncc}[n-]1 \cdot \text{Cc1ncc}[n-]1$; diese Zeichenfolge codiert nicht die periodischen Koordinationsbindungen.

3.9

Mit den Standardatommassen $C = 12.01$, $H = 1.008$, $N = 14.01$ und $Zn = 65.38$ ergibt sich

$$M_{\text{mIm}} = 4(12.01) + 5(1.008) + 2(14.01) = 81.10 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die molare Masse der Elementarzellen beträgt daher

$$M_{\text{cell}} = 12(65.38) + 24(81.10) = 2730.96 \text{ g mol}^{-1}.$$

Jede Zelle enthält zwei kugelförmige Poren. Mit

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

beträgt die Anzahl der Poren in 1 g

$$N_{\text{pores}} = \frac{(1.00 \text{ g})(2N_A)}{M_{\text{cell}}} = 4.4103 \times 10^{20}.$$

Der Porenradius beträgt

$$r = \frac{1.16}{2} = 0.580 \text{ nm.}$$

Somit gilt

$$\begin{aligned} S &= N_{\text{pores}} 4\pi r^2 \\ &= (4.4103 \times 10^{20}) 4\pi (0.580 \times 10^{-9} \text{ m})^2 \\ &= 1.8644 \times 10^3 \text{ m}^2. \end{aligned}$$

Daher ergibt sich

$$\boxed{S = 1.86 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ für 1 g}}.$$

3.10

Das Volumen einer kugelförmigen Pore beträgt

$$V_{\text{sphere}} = \frac{4}{3} \pi (0.580)^3 = 0.817283 \text{ nm}^3.$$

Das Volumen der Elementarzelle beträgt

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (1.632)^3 = 4.346708 \text{ nm}^3.$$

Da jede Zelle zwei Poren enthält, gilt

$$R = \frac{2V_{\text{sphere}}}{V_{\text{cell}}} = \frac{2(0.817283)}{4.346708} = 0.376047.$$

Somit ergibt sich

$$\boxed{R = 0.376 = 37.6\%}.$$

Mit $1 \text{ nm}^3 = 10^{-21} \text{ cm}^3$ beträgt das Porenvolumen in 1 g

$$\begin{aligned} V_p &= N_{\text{pores}} V_{\text{sphere}} \\ &= (4.4103 \times 10^{20}) (0.817283 \times 10^{-21} \text{ cm}^3) \\ &= 0.36044 \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

Daher ergibt sich

$$\boxed{V_p = 0.360 \text{ cm}^3 \text{ für 1 g}}.$$

3.11

Ein Lewis-Säurezentrum nimmt ein Elektronenpaar des Epoxidsauerstoffs auf. Dadurch wird das Epoxid für die Ringöffnung aktiviert, was **Zwischenprodukt (b)** entspricht.

Ein Sauerstoffatom des Kohlenstoffdioxids greift anschließend das im Schema gezeigte terminale Epoxid-Kohlenstoffatom an. Die Bindung zwischen dem angegriffenen Kohlenstoffatom und dem Epoxidsauerstoff wird gespalten, wodurch das ringgeöffnete, an den Katalysator gebundene Zwischenprodukt **(d)** entsteht.

Schließlich greift der ursprüngliche Epoxidsauerstoff das aus dem Kohlenstoffdioxid stammende Kohlenstoffatom an. Ringschluss und Ablösung vom Säurezentrum ergeben das fünfgliedrige cyclische Carbonat.

Daraus folgt

$$\boxed{\text{I} = (b), \quad \text{II} = (d)}.$$

Für präzise schematische SMILES bezeichne [*:1] das Säurezentrum des Katalysators und [*:2] den Substituenten R:

Spezies	Name	Schematischer SMILES-Ausdruck
Ausgangsepoxid	R-substituiertes Oxiran	[*:2]C1C01
I, Option (b)	An das Säurezentrum gebundenes Epoxid, als Oxoniumaddukt dargestellt	[*:1] [O+] 1C ([*:2]) C1
II, Option (d)	An den Katalysator gebundenes, ringgeöffnetes Alkoxy-carbonyl-Kation	[*:1] OC ([*:2]) COC# [O+]
Produkt	4-R-1,3-Dioxolan-2-on	O=C1OCC ([*:2]) O1

Für II kann die mesomere Grenzstruktur des Carbonyl-Kations äquivalent als [*:1] OC ([*:2]) CO [C+] =O geschrieben werden.

Diese SMILES codieren die schematische Verknüpfung und die formalen Ladungen. Der Platzhalter für den Katalysator legt kein bestimmtes Atom fest, und die Zeichnungen geben die Koordinationsgeometrie an der Oberfläche nicht vollständig an. Elektronenpaardonation, Bindungsspaltung und Ringschluss sind die oben beschriebenen Schritte des Elektronenflusses.

Im dargestellten phenylsubstituierten Beispiel ist das Substrat **Styroloxid (2-Phenyloxiran)**, c1ccccc1C1C01, und das Produkt **4-Phenyl-1,3-dioxolan-2-on**, O=C1OCC(c2ccccc2)O1. In der Aufgabe ist keine absolute Stereochemie angegeben.

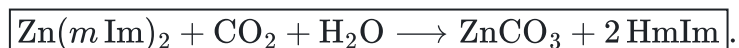
3.12

Jede neutrale Formeleinheit des Gerüsts enthält ein Zink-Ion und zwei 2-Methylimidazolat-Anionen. Kohlenstoffdioxid und Wasser liefern die Carbonatgruppe und die beiden Protonen, die zur Freisetzung zweier neutraler 2-Methylimidazol-Moleküle benötigt werden.

Pro Formeleinheit gilt



Äquivalent ergibt sich mit den zulässigen Ligandenabkürzungen



Zinkcarbonat fällt aus, während die Protonierung der koordinierenden Liganden die Zn–N-Verknüpfungen des Gerüsts aufbricht.

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

Aufgabe 4: Eine neue Reise für den seit der Antike bekannten Schwefel



Schwefel ist seit der Antike bekannt und wird seitdem verwendet. Heute wird Schwefel als preiswerter chemischer Rohstoff in großem Umfang in der chemischen Produktion und der pharmazeutischen Industrie eingesetzt.

Pyrit (FeS_2) wird häufig als Rohstoff für die industrielle Herstellung von elementarem Schwefel verwendet. Beim Erhitzen von Pyrit unter begrenzter Luftzufuhr beträgt die theoretische Ausbeute an elementarem Schwefel 100%; als weiteres Produkt entsteht ein schwarzes magnetisches Oxid (Fe_3O_4).

4.1 Stellen Sie die ausgeglichene Reaktionsgleichung für die oben beschriebene Umsetzung auf.

Neben Schwefel entsteht im tatsächlichen Prozess eine geringe Menge SO_2 als Nebenprodukt. Diese Reaktion lässt sich durch die Bestimmung der Menge an SO_2 überwachen. Dazu wird die folgende Arbeitsvorschrift verwendet:

Das pulverisierte Roherz wird in einem temperaturgeregelten Rohrofen erhitzt. Das entstehende SO_2 wird in einer 2 mol L^{-1} NaOH -Lösung absorbiert. Nach Abschluss der Reaktion wird die Lösung in einen 500-mL-Messkolben überführt und mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Anschließend werden 25.00 mL dieser verdünnten Lösung in einen Iodzahlkolben gegeben, der 50.00 mL einer $0.05122 \text{ mol L}^{-1}$ I_2 -Maßlösung und 5 mL einer 20%igen H_2SO_4 -Lösung enthält. Nachdem der Iodzahlkolben 5 min im Dunkeln aufbewahrt wurde, wird die Lösung mit einer $0.1012 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Maßlösung titriert. Sobald sich die Lösung hellbraun färbt, werden 3 mL einer 0.5%igen Stärkelösung als Indikator zugesetzt. Die Titration wird fortgesetzt, bis die blaue Farbe verschwindet.

4.2 Stellen Sie die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen unter Beteiligung von I_2 bei der oben beschriebenen Bestimmung auf.

4.3 Bei einem solchen Versuch mit Pyrit als Ausgangsstoff wurden 17.6 g elementarer Schwefel gesammelt. Bei der Analyse der als Nebenprodukte entstandenen Gase nach dem oben beschriebenen Verfahren wurden 18.47 mL der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Maßlösung verbraucht. Berechnen Sie unter der Annahme, dass keine weiteren schwefelhaltigen Spezies entstanden sind, welcher prozentuale Anteil des Schwefels im Pyrit als Nebenprodukt verloren ging.

Die Lithium-Schwefel-Batterie ist ein vielversprechendes Energiespeichersystem, da ihre hohe theoretische Energiedichte diejenige herkömmlicher Lithium-Ionen-Batterien übersteigt. Die Gesamtreaktion einer Lithium-Schwefel-Batterie lässt sich vereinfacht wie folgt schreiben: $16 \text{ Li} + \text{S}_8 \longrightarrow 8 \text{ Li}_2\text{S}$. Beim Entladen ist Schwefel das aktive Kathodenmaterial und metallisches Lithium das aktive Anodenmaterial.

4.4 Stellen Sie die ausgeglichenen Gleichungen für die Reaktionen auf, die beim Entladen an der Kathode (a) und der Anode (b) ablaufen.

4.5 Berechnen Sie anhand der Gesamtreaktion der Batterie das Massenverhältnis des aktiven Kathodenmaterials zum aktiven Anodenmaterial.

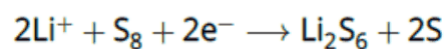
Eine Lithium-Ionen-Batterie (LIB) mit einer mittleren Betriebsspannung von 3.8 V und einer nutzbaren Kapazität von 3110 mAh kann ein Mobiltelefon nach vollständigem Aufladen 22 Stunden lang mit Energie für die ununterbrochene Wiedergabe von Videos versorgen.

4.6 Die LIB wird durch ein ideales Lithium-Schwefel-Batteriepaket ersetzt, das eine mittlere Betriebsspannung von 4.2 V aufweist und 23 g Schwefel als aktives Elektrodenmaterial enthält, das beim Entladen stöchiometrisch reagieren kann. Berechnen Sie, wie viele Stunden das neue Batteriepaket das Telefon nach vollständigem Aufladen mit Energie für die ununterbrochene Wiedergabe von Videos versorgen kann.

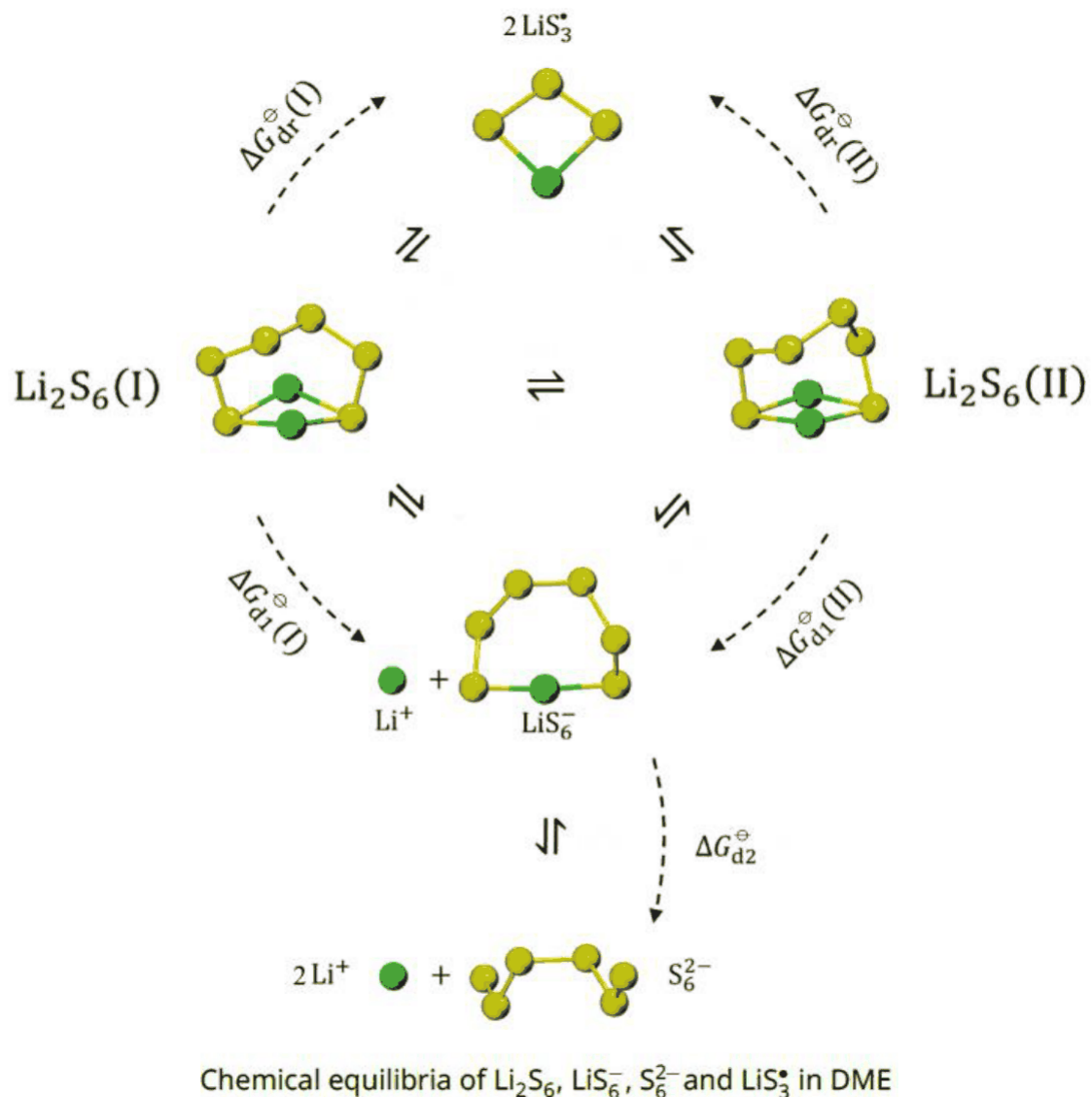
Elementarer Schwefel liegt im Allgemeinen als S_8 -Moleküle vor. In realen Lithium-Schwefel-Batterien wird S_8 beim Entladen nicht direkt zu Li_2S reduziert, sondern durchläuft schrittweise Reaktionen, bei denen verschiedene lösliche Lithiumpolysulfide (Li_2S_n , $n = 3-8$) entstehen. Diese Lithiumpolysulfide können zur Anode diffundieren und diese korrodieren, was zum Verlust aktiver Elektrodenmaterialien führt. Dieses Phänomen wird als „Shuttle-Effekt“ bezeichnet.

4.7 Stellen Sie die ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Korrosion der Anode durch lösliche Lithiumpolysulfide (Li_2S_n) unter Bildung von Li_2S auf.

Um den „Shuttle-Effekt“ zu unterdrücken, wurden die Formen, in denen Polysulfide in einem Elektrolyten vorliegen, umfassend untersucht. Li_2S_6 ist eines der repräsentativsten Zwischenprodukte:



Eine theoretische Untersuchung zeigt, dass zwei Konformere mit vergleichbaren Energien, $\text{Li}_2\text{S}_6(I)$ und $\text{Li}_2\text{S}_6(II)$, in 1,2-Dimethoxyethan (DME), einem gängigen Elektrolytlösungsmittel in Lithium-Schwefel-Batterien, nebeneinander vorliegen. Die Dissoziation von Li_2S_6 in DME ist nachfolgend dargestellt:



Chemische Gleichgewichte von Li_2S_6 , LiS_6^- , S_6^{2-} und $\text{LiS}_3^\bullet$ in DME

Tabelle 4.1 Gibbs-Energien der Dissoziation (kJ mol^{-1}) verschiedener Reaktionen in DME (298.15 K, 1 bar)

$\Delta G_{\text{d1}}^\ominus(I)$	$\Delta G_{\text{d1}}^\ominus(II)$	$\Delta G_{\text{d2}}^\ominus$	$\Delta G_{\text{dr}}^\ominus(I)$	$\Delta G_{\text{dr}}^\ominus(II)$
20.68	18.92	100.55	45.13	43.37

4.8 Berechnen Sie mithilfe der Daten aus Tabelle 4.1 das Verhältnis der

Gleichgewichtskonzentrationen der beiden Konformere in DME (298.15 K, 1 bar), $\frac{\text{Li}_2\text{S}_6(II)}{\text{Li}_2\text{S}_6(I)}$.

4.9 Berechnen Sie mithilfe der Daten aus Tabelle 4.1 die scheinbare Dissoziationskonstante von $\text{Li}_2\text{S}_6 \longrightarrow \text{Li}^+ + \text{LiS}_6^-$ in DME (298.15 K, 1 bar).

4.10 Ordnen Sie die folgenden Gleichgewichtskonzentrationen in DME in absteigender Reihenfolge: $[\text{Li}_2\text{S}_6]$, $[\text{LiS}_6^-]$, $[\text{S}_6^{2-}]$, $[\text{LiS}_3^\bullet]$.

4.11 Das Standardreduktionspotenzial von metallischem Lithium in Wasser bei 298.15 K und 1 bar beträgt:

$$E^\ominus(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.040 \text{ V}$$

Die Standard-Gibbs-Energien der Solvatation von gasförmigem $\text{Li}^+(\text{g})$ zu $\text{Li}^+(\text{sol})$ in verschiedenen Lösungsmitteln sind:

	$\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Li}^+(\text{DME})$
$\Delta G^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	-116.9	-114.6

Berechnen Sie das Standardreduktionspotenzial der metallischen Lithiumelektrode in DME.

Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die elektromotorische Kraft einer Lithium-Schwefel-Batterie durch den Ersatz von DME durch Dimethylsulfoxid (DMSO) erhöhen lässt. Daher sind auch die Formen, in denen Polysulfide in DMSO vorliegen, von Interesse für die Forschung.

In einem Versuch wurden eine bestimmte Menge Li_2S und 4.81 mg Schwefelpulver zu 10.00 mL DMSO gegeben und anschließend unter Rühren erhitzt, bis sie vollständig gelöst waren (die Volumenänderung wird vernachlässigt). Nehmen Sie an, dass nur die folgenden Polysulfide im DMSO vorlagen: $\text{S}_3^{\bullet-}$, S_4^{2-} , S_5^{2-} , S_6^{2-} , S_7^{2-} , S_8^{2-} . Das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen der schwefelhaltigen Spezies betrug:

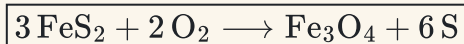
$$[\text{S}_3^{\bullet-}] : [\text{S}_4^{2-}] : [\text{S}_5^{2-}] : [\text{S}_6^{2-}] : [\text{S}_7^{2-}] : [\text{S}_8^{2-}] = 17.50 : 1.00 : 4.50 : 55.00 : 5.00 : 0.75$$

4.12 Berechnen Sie die ursprünglich zu DMSO gegebene Masse m (in mg) an Li_2S .

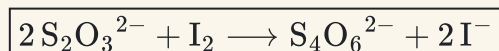
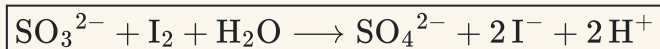
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

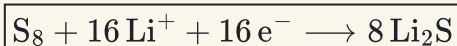
- **4.1**



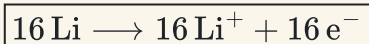
- **4.2**



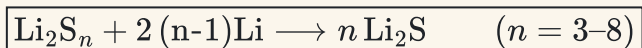
- **4.3** 5.59% des ursprünglich vorhandenen Schwefels gingen als SO_2 verloren.
- **4.4** Kathode (a):



Anode (b):



- **4.5** $m_{\text{cathode}} : m_{\text{anode}} = 2.31 : 1$.
- **4.6** $t \approx 3.0 \times 10^2 \text{ h}$, mit einem ungerundeten Ergebnis von 300.7 h.
- **4.7**



• 4.8

$$\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(II)]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(I)]} = 0.492$$

- 4.9 $K_{\text{app}} = 1.60 \times 10^{-4}$ bei Verwendung dimensionsloser Aktivitäten. Der entsprechende Konzentrationsquotient beträgt $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ für $c^\ominus = 1 \text{ mol L}^{-1}$.
- 4.10 Die beabsichtigte Reihenfolge bei üblichen Konzentrationen lautet

$$[\text{Li}_2\text{S}_6] > [\text{LiS}_6^-] > [\text{LiS}_3^\bullet] > [\text{S}_6^{2-}].$$

Eine konzentrationsunabhängige Reihenfolge lässt sich aus den angegebenen Daten nicht bestimmen; siehe die nachfolgende Einschränkung.

- 4.11 $E_{\text{DME}}^\ominus = -3.016 \text{ V}$, auf derselben Bezugsskala wie der Wert in wässriger Lösung.
- 4.12 $m(\text{Li}_2\text{S}) = 1.38 \text{ mg}$.

Die Namen und SMILES der in diesen Antworten vorkommenden Spezies sind am Ende der Lösung zusammengestellt.

Lösung

Für die numerischen Berechnungen werden folgende Werte verwendet:

$$R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485.33 \text{ C mol}^{-1},$$

$$M(\text{S}) = 32.06 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{Li}) = 6.94 \text{ g mol}^{-1}.$$

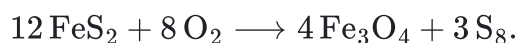
Für die Gleichgewichtsberechnungen werden die Aktivitäten durch $a_i = [i]/c^\ominus$ angenähert, wobei $c^\ominus = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ist.

4.1

Eine Formeleinheit Magnetit enthält drei Eisenatome und vier Sauerstoffatome. Daher werden drei Formeleinheiten Pyrit und zwei Sauerstoffmoleküle benötigt. Die sechs Schwefelatome aus dem Pyrit bilden elementaren Schwefel:



Hier bezeichnet S elementaren Schwefel, gezählt nach Schwefelatomen. Unter Verwendung seiner üblichen molekularen Form, Cyclooctaschwefel, lautet die äquivalente Gleichung

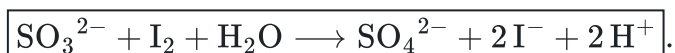


4.2

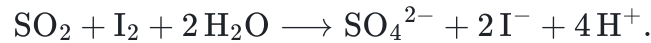
Die alkalische Absorptionslösung wandelt Schwefeldioxid in Sulfid um:



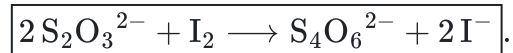
Anschließend oxidiert Iod den Schwefel von der Oxidationsstufe +4 im Sulfid zur Oxidationsstufe +6 im Sulfat. Jedes Schwefelatome gibt zwei Elektronen ab, während ein Iodmolekül zwei Elektronen aufnimmt:



Wird die Schwefel(IV)-Spezies in der sauren Lösung als Schwefeldioxid ausgedrückt, ergibt sich äquivalent



Das überschüssige Iod wird mit Thiosulfat bestimmt, das dabei zu Tetrathionat oxidiert wird:



Somit verbraucht ein Mol Schwefeldioxid ein Mol Iod, und jedes Mol verbliebenen Iods verbraucht zwei Mol Thiosulfat.

4.3

Die anfängliche Stoffmenge an Iod im Kolben beträgt

$$n_0(\text{I}_2) = (0.05000 \text{ L})(0.05122 \text{ mol L}^{-1}) = 2.5610 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Die verbrauchte Stoffmenge an Thiosulfat beträgt

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.01847 \text{ L})(0.1012 \text{ mol L}^{-1}) = 1.869164 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Daher beträgt die verbleibende Stoffmenge an Iod

$$n_{\text{remaining}}(\text{I}_2) = \frac{1}{2}n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 9.34582 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Die durch Schwefel(IV) im 25.00-mL-Aliquot verbrauchte Stoffmenge an Iod beträgt

$$n_{\text{aliquot}}(\text{SO}_2) = 2.5610 \times 10^{-3} - 9.34582 \times 10^{-4} = 1.626418 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Hochgerechnet auf die gesamte Lösung von 500 mL ergibt sich

$$n_{\text{total}}(\text{SO}_2) = \frac{500}{25.00}(1.626418 \times 10^{-3}) = 0.03252836 \text{ mol}.$$

Die in diesem Schwefeldioxid verlorene Schwefelmasse beträgt

$$m_{\text{lost}}(\text{S}) = (0.03252836)(32.06) = 1.04286 \text{ g}.$$

Da der gesammelte elementare Schwefel und das Schwefeldioxid den gesamten ursprünglich vorhandenen Schwefel ausmachen, gilt

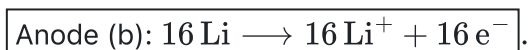
$$\text{prozentualer Verlust} = \frac{1.04286}{17.6 + 1.04286} \times 100\% = \boxed{5.59\%}.$$

4.4

Beim Entladen wird Schwefel an der Kathode reduziert. Jedes Schwefelatom nimmt zwei Elektronen auf, sodass ein S_8 -Molekül sechzehn Elektronen aufnimmt:



Lithium wird an der Anode oxidiert:



Bei der Addition dieser Teilreaktionen kürzen sich die Lithiumionen und Elektronen heraus, und es ergibt sich die angegebene Gesamtreaktion.

4.5

Die Gesamtreaktion verbraucht ein Mol S_8 pro sechzehn Mol Lithium:

$$\frac{m_{\text{cathode}}}{m_{\text{anode}}} = \frac{8M(\text{S})}{16M(\text{Li})} = \frac{32.06}{2(6.94)} = 2.3098.$$

Daher gilt

$$m_{\text{cathode}} : m_{\text{anode}} = 2.31 : 1.$$

4.6

Die ursprüngliche Batterie liefert die Energie

$$E_{\text{LIB}} = (3.8 \text{ V})(3.110 \text{ Ah}) = 11.818 \text{ Wh.}$$

Damit beträgt die mittlere Leistungsaufnahme des Telefons

$$P = \frac{11.818 \text{ Wh}}{22 \text{ h}} = 0.53718 \text{ W.}$$

Jedes Mol Schwefelatome nimmt zwei Mol Elektronen auf. Bei der vollständigen Entladung von 23 g Schwefel wird daher die folgende Ladung übertragen:

$$Q = 2F \frac{m(\text{S})}{M(\text{S})} = 2(96485.33) \frac{23}{32.06} = 1.38438 \times 10^5 \text{ C.}$$

Mit $1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$ ergibt sich

$$Q = 38.455 \text{ Ah.}$$

Die ideale Ersatzbatterie liefert

$$E_{\text{Li-S}} = (4.2 \text{ V})(38.455 \text{ Ah}) = 161.511 \text{ Wh.}$$

Bei unveränderter Leistungsaufnahme des Telefons gilt

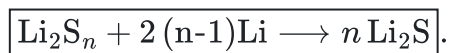
$$t = \frac{161.511 \text{ Wh}}{0.53718 \text{ W}} = 300.66 \text{ h.}$$

Somit ergibt sich entsprechend der Genauigkeit der angegebenen Daten

$$t \approx 3.0 \times 10^2 \text{ h.}$$

4.7

Die n Schwefelatome in einer Formeleinheit Li_2S_n bilden n Formeleinheiten Lithiumsulfid. Diese Produkte enthalten $2n$ Lithiumatome; zwei sind bereits im Polysulfid vorhanden, sodass $2n - 2$ aus der Lithiumanode stammen müssen:



Diese Reaktion verbraucht metallisches Lithium, ohne dessen Elektronen durch den äußeren Stromkreis zu leiten, und erklärt damit den Verlust an aktivem Material.

4.8

Beide Konformere dissoziieren zu denselben Produkten, $\text{Li}^+ + \text{LiS}_6^-$. Folglich gilt

$$G_{II}^\ominus - G_I^\ominus = \Delta G_{\text{dl}}^\ominus(I) - \Delta G_{\text{dl}}^\ominus(II) = 20.68 - 18.92 = 1.76 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Die Energien der Dissoziation zu Radikalen ergeben dieselbe Differenz:

$$45.13 - 43.37 = 1.76 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Für die Umwandlung der Konformere ineinander gilt

$$\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(II)]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(I)]} = \exp\left(-\frac{G_{II}^{\ominus} - G_I^{\ominus}}{RT}\right).$$

Daher ergibt sich

$$\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(II)]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(I)]} = \exp\left[-\frac{1760}{(8.31446)(298.15)}\right] = \boxed{0.492}.$$

Konformer I besitzt die niedrigere Standard-Gibbs-Energie und liegt daher in größerer Menge vor.

4.9

Die einzelnen dimensionslosen Dissoziationskonstanten sind

$$K_I = \exp\left[-\frac{20680}{RT}\right] = 2.3824 \times 10^{-4},$$

$$K_{II} = \exp\left[-\frac{18920}{RT}\right] = 4.8457 \times 10^{-4}.$$

Mit a_I und a_{II} seien die Aktivitäten der Konformere bezeichnet, und es sei $p = a_{\text{Li}^+} a_{\text{LiS}_6^-}$. Dann gilt

$$K_I = \frac{p}{a_I}, \quad K_{II} = \frac{p}{a_{II}}.$$

Die scheinbare Konstante bezieht sich auf die Gesamtheit der undissoziierten Spezies:

$$K_{\text{app}} = \frac{p}{a_I + a_{II}} = \frac{1}{K_I^{-1} + K_{II}^{-1}} = \frac{K_I K_{II}}{K_I + K_{II}}.$$

Numerisch ergibt sich

$$\boxed{K_{\text{app}} = 1.5972 \times 10^{-4} \approx 1.60 \times 10^{-4}}.$$

In Konzentrationsform gilt

$$\frac{[\text{Li}^+][\text{LiS}_6^-]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(I)] + [\text{Li}_2\text{S}_6(II)]} = K_{\text{app}} c^{\ominus} = \boxed{1.60 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}}.$$

4.10

Wir setzen

$$C_0 = [\text{Li}_2\text{S}_6(I)] + [\text{Li}_2\text{S}_6(II)].$$

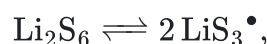
Für die zweite ionische Dissoziation

$$\text{LiS}_6^- \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{S}_6^{2-},$$

$$K_{\text{d2}} = \exp\left[-\frac{100550}{RT}\right] = 2.42 \times 10^{-18}.$$

Damit ist die Bildung des freien Hexasulfid-Dianions bei üblichen Lithiumionenkonzentrationen stark unterdrückt.

Für die Radikalbildung



beträgt die scheinbare Konstante für beide Konformere zusammen

$$K_{\text{r,app}} = \frac{\exp[-45130/(RT)]}{1 + 0.491656} = 8.32 \times 10^{-9}.$$

Wenn diese Dissoziationen die einzige Quelle freier Lithiumionen sind, ergibt sich aus der Elektroneutralität

$$[\text{Li}^+] = [\text{LiS}_6^-] + 2[\text{S}_6^{2-}] \approx [\text{LiS}_6^-],$$

da die zweite Dissoziation bei üblichen Konzentrationen vernachlässigbar ist. Folglich gilt

$$[\text{LiS}_6^-] \approx \sqrt{K_{\text{app}} C_0 c^\ominus},$$

$$[\text{LiS}_3^\bullet] = \sqrt{K_{\text{r,app}} C_0 c^\ominus}.$$

Ihr Verhältnis beträgt näherungsweise

$$\frac{[\text{LiS}_6^-]}{[\text{LiS}_3^\bullet]} \approx \sqrt{\frac{1.5972 \times 10^{-4}}{8.3157 \times 10^{-9}}} = 139.$$

Somit lautet die beabsichtigte Reihenfolge

$$\boxed{[\text{Li}_2\text{S}_6] > [\text{LiS}_6^-] > [\text{LiS}_3^\bullet] > [\text{S}_6^{2-}]}.$$

Die erste Ungleichung setzt jedoch näherungsweise voraus, dass

$$C_0 > \sqrt{K_{\text{app}} C_0 c^\ominus} \iff C_0 > K_{\text{app}} c^\ominus = 1.60 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Bei hinreichend niedriger Konzentration nimmt der Grad der ionischen Dissoziation stark zu, und diese Ungleichung kehrt sich um. Die angegebene Reihenfolge gilt daher nur unter bestimmten Konzentrationsbedingungen; sie folgt nicht allgemeingültig allein aus den Standard-Gibbs-Energien.

4.11

Die Überführung eines Lithiumions von DME in Wasser besitzt die Standard-Gibbs-Energie

$$\Delta G_{\text{tr}}^\ominus = \Delta G_{\text{solv,H}_2\text{O}}^\ominus - \Delta G_{\text{solv,DME}}^\ominus = -116.9 - (-114.6) = -2.3 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Die Reduktion in DME lässt sich durch den folgenden thermodynamischen Kreisprozess darstellen:

1. Überführung von Li^+ aus DME in Wasser.
2. Reduktion des wässrigen Lithiumions zu metallischem Lithium.

Daher gilt

$$\Delta G_{\text{red,DME}}^\ominus = \Delta G_{\text{tr}}^\ominus + \Delta G_{\text{red,H}_2\text{O}}^\ominus.$$

Mit $\Delta G^\ominus = -FE^\ominus$ für diese Einelektronenreaktion ergibt sich

$$-FE_{\text{DME}}^\ominus = -2300 - FE_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus,$$

also

$$E_{\text{DME}}^\ominus = E_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus + \frac{2300}{F} = -3.040 + \frac{2300}{96485.33}.$$

Daher gilt

$$\boxed{E_{\text{DME}}^\ominus = -3.016 \text{ V}}.$$

Das Vorzeichen stimmt mit der schwächeren Stabilisierung des Lithiumions in DME überein: Seine Reduktion ist etwas günstiger.

4.12

Die Konzentrationen seien die angegebenen Zahlenverhältnisse, multipliziert mit einem gemeinsamen Faktor x mit der Einheit mol L^{-1} .

Die relative Schwefelatomkonzentration beträgt

$$3(17.50) + 4(1.00) + 5(4.50) + 6(55.00) + 7(5.00) + 8(0.75) = 450.00.$$

Somit beträgt die gesamte Stoffmenge an Schwefelatomen $450xV$.

Das Trischwefel-Radikalanion ist einfach geladen; alle anderen aufgeführten Anionen sind zweifach geladen. Ihre gesamte Konzentration an negativen Ladungen beträgt daher

$$17.50 + 2(1.00 + 4.50 + 55.00 + 5.00 + 0.75) = 150.00.$$

Es sei n_0 die anfängliche Stoffmenge an Lithiumsulfid. Jedes Mol liefert zwei Mol Lithiumionen, sodass die Ladungsbilanz ergibt:

$$2n_0 = 150xV, \quad n_0 = 75xV.$$

Die Schwefelbilanz ergibt

$$n_0 + n_{\text{powder}} = 450xV.$$

Nach Abzug des ursprünglich durch Lithiumsulfid eingebrachten Schwefels ergibt sich

$$n_{\text{powder}} = (450 - 75)xV = 375xV.$$

Folglich gilt

$$\frac{n_{\text{powder}}}{n_0} = \frac{375}{75} = 5.$$

Das gemeinsame Volumen kürzt sich heraus. Daher gilt

$$n_0 = \frac{1}{5} \frac{4.81 \text{ mg}}{32.06 \text{ mg mmol}^{-1}} = 0.030006 \text{ mmol}.$$

Da

$$M(\text{Li}_2\text{S}) = 2(6.94) + 32.06 = 45.94 \text{ mg mmol}^{-1},$$

$$m(\text{Li}_2\text{S}) = (0.030006)(45.94) = \boxed{1.38 \text{ mg}}.$$

Namen der Spezies und SMILES

Die nachfolgenden Darstellungen der Salze geben formale ionische Bestandteile wieder. Sie codieren weder Kristallgitter noch Lösungsmittelkoordination oder die Geometrie der Lithium-Schwefel-Koordination. Insbesondere besitzen die beiden Li_2S_6 -Konformere dieselbe SMILES-Darstellung der Formeleinheit; ihre unterschiedlichen räumlichen Anordnungen sind in der vorgegebenen Abbildung dargestellt. Die SMILES-Darstellung von S_8 legt einen achteckigen Ring fest, jedoch nicht dessen Kronenkonformation.

Spezies	Name	SMILES
FeS_2	Pyrit; Eisen(II)-disulfid, formale ionische Darstellung	[Fe+2].[S-][S-]
Fe_3O_4	Magnetit; Eisen(II,III)-oxid, formale ionische Darstellung	[Fe+2].[Fe+3].[Fe+3].[O-2].[O-2].[O-2].[O-2]

Spezies	Name	SMILES
S ₈	Cyclooctaschwefel	S1SSSSSSS1
O ₂	Disauerstoff	O=O
SO ₂	Schwefeldioxid	O=S=O
H ₂ O	Wasser	O
OH ⁻	Hydroxidion	[OH-]
H ⁺	Wasserstoffion; Proton	[H+]
SO ₃ ²⁻	Sulfition	[O-]S(=O)[O-]
SO ₄ ²⁻	Sulfation	[O-]S(=O)(=O)[O-]
I ₂	Iod	II
I ⁻	Iodidion	[I-]
S ₂ O ₃ ²⁻	Thiosulfation	[O-]S(=O)(=O)[S-]
S ₄ O ₆ ²⁻	Tetrathionation	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]
Li	Lithium; atomare Darstellung des metallischen Elements	[Li]
Li ⁺	Lithiumion	[Li+]
S ²⁻	Sulfidion	[S-2]
Li ₂ S	Lithiumsulfid	[Li+].[Li+].[S-2]
LiS ₆ ⁻	Lithiumhexasulfid-Monoanion	[Li+].[S-]SSSS[S-]
S ₃ ^{•-}	Trischwefel-Radikalanion	[S-]S[S]
LiS ₃ [•]	Lithiumtrisulfid-Radikal	[Li+].[S-]S[S]
DME	1,2-Dimethoxyethan	COCCOC
DMSO	Dimethylsulfoxid	CS(C)=O

Die SMILES-Darstellungen der Radikale zeigen jeweils eine lokalisierte Ladungs- und Radikaldarstellung; sie beschreiben nicht die tatsächliche Delokalisierung von Spin und Ladung.

Die Polysulfide in der allgemeinen Korrosionsgleichung und der abschließenden Gleichgewichtsberechnung besitzen die folgenden formalen Darstellungen:

n	S_n^{2-} : Name und SMILES	Li_2S_n : Name und SMILES
3	Trisulfidion: [S-]S[S-]	Lithiumtrisulfid: [Li+].[Li+].[S-]S[S-]
4	Tetrasulfidion: [S-]SS[S-]	Lithiumtetrasulfid: [Li+].[Li+].[S-]SS[S-]
5	Pentasulfidion: [S-]SSS[S-]	Lithiumpentasulfid: [Li+].[Li+].[S-]SSS[S-]
6	Hexasulfidion: [S-]SSSS[S-]	Lithiumhexasulfid: [Li+].[Li+].[S-]SSSS[S-]
7	Heptasulfidion: [S-]SSSSS[S-]	Lithiumheptasulfid: [Li+].[Li+].[S-]SSSSS[S-]
8	Octasulfidion: [S-]SSSSSS[S-]	Lithiumoctasulfid: [Li+].[Li+].[S-]SSSSSS[S-]

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Umwandlungen zwischen Stickstoffoxiden

15% der Gesamtpunktzahl

Frage	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	Gesamt
Punkte	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	45
Erreichte Punkte											

Stickstoffoxide (darunter N_2O , NO , NO_2 , N_2O_4 usw., üblicherweise als NO_x bezeichnet) gehören zu den wichtigsten Luftschadstoffen, die eine Reihe von Problemen wie Ozonabbau, sauren Regen, photochemischen Smog und den Treibhauseffekt verursachen können. Daher müssen die Emission und die Umwandlung von NO_x kontrolliert werden, um die Luftqualität zu verbessern. Im Folgenden untersuchen wir die Oxidation von NO zu NO_2 durch die Reaktion $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$.

Teil A

Es wird allgemein angenommen, dass diese Reaktion in der Atmosphäre nach folgendem Mechanismus abläuft:



Die Reaktionen (1) und (2) sowie die Rückreaktion von Reaktion (1) sind Elementarreaktionen. Reaktion (1) ist ein vorgelagertes Gleichgewicht, dessen konzentrationsbezogene Gleichgewichtskonstante mit K_{c1} bezeichnet wird. Reaktion (2) ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion; ihre Geschwindigkeitskonstante ist k_2 .

5.1 Leiten Sie das Geschwindigkeitsgesetz für die Gesamtreaktion $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ als Funktion von $[\text{NO}]$, $[\text{O}_2]$, K_{c1} und k_2 **her. 4.0 Punkte**

Die Temperaturabhängigkeit von K_{c1} lässt sich näherungsweise durch $\ln K_{c1} = M - (N/T)$ beschreiben (M und N sind Konstanten). Die Änderung von k_2 mit der Temperatur folgt der Arrhenius-Gleichung mit dem präexponentiellen Faktor A_2 und der scheinbaren Aktivierungsenergie $E_{a,2}$. Nehmen Sie an, dass $E_{a,2}$ und A_2 temperaturunabhängig sind.

5.2 Leiten Sie die Ausdrücke für den präexponentiellen Faktor (A_+) und die scheinbare Aktivierungsenergie (E_{a+}) der Reaktion $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ als Funktionen von M , N , A_2 und $E_{a,2}$ **her. 4.0 Punkte**

Die scheinbare Geschwindigkeitskonstante (k_+) der Gesamtreaktion beträgt bei 600 K $6.63 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$, und ihre scheinbare Aktivierungsenergie beträgt 1.20 kJ mol^{-1} .

5.3 Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante (in $\text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$) dieser Reaktion bei 700 K. **2.0 Punkte**

Die Standardbildungsenthalpien ($\Delta_f H_m^\ominus$) und Standardentropien ($S_m^\ominus$) bei 298.15 K sind wie folgt:

	NO (g)	O ₂ (g)	NO ₂ (g)
$\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	91.3		33.1
$S_m^\ominus$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	210.8	205.2	240.1

Die Standardreaktionsenthalpie und die Standardreaktionsentropie von $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ können als temperaturunabhängig betrachtet werden. Für die folgenden Fragen werden alle Gase als ideal angenommen.

5.4 Berechnen Sie die thermodynamische Gleichgewichtskonstante ($K_p^\ominus$) dieser Reaktion bei 600 K. **4.0 Punkte**

5.5 Berechnen Sie die Standardänderung der inneren Energie $\Delta_r U_m^\ominus$ (in kJ mol⁻¹) dieser Reaktion bei 600 K. **3.0 Punkte**

Experimentelle Beobachtungen zeigen, dass die Geschwindigkeit der Reaktion $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ unabhängig von den Konzentrationen von NO und O₂ ist.

5.6 Leiten Sie das Geschwindigkeitsgesetz für diese Reaktion **her** (die scheinbare Geschwindigkeitskonstante kann direkt als k_- verwendet werden) und **berechnen** Sie den Wert der scheinbaren Geschwindigkeitskonstante k_- bei 600 K.

(Falls Sie $K_p^\ominus(600\text{ K})$ in Frage **5.4** nicht bestimmen konnten, verwenden Sie

$K_p^\ominus(600\text{ K}) = 350.0$) **8.0 Punkte**

Gasförmiges NO₂ wird in einen Behälter mit konstantem Volumen eingebracht, der auf 600 K gehalten wird, und man lässt das System das Gleichgewicht erreichen. 20 Prozent des Edukts werden zu NO und O₂ umgesetzt. Alle Gase werden als ideal angenommen.

5.7 Berechnen Sie den Gesamtdruck dieses Reaktionssystems im Gleichgewicht. (Falls Sie $K_p^\ominus(600\text{ K})$ in Frage **5.4** nicht bestimmen konnten, verwenden Sie $K_p^\ominus(600\text{ K}) = 350.0$) **4.0 Punkte**

Teil B

Industrieabgase sind eine Hauptquelle von NO_x. Eine Möglichkeit zur Verringerung der Emission von NO_x besteht in der Oxidation von NO zu NO₂ und der anschließenden Absorption des gebildeten NO₂ durch Absorptionsmittel. Aufgrund der niedrigen Konzentration von NO im Abgas verläuft seine spontane Oxidation in der Atmosphäre jedoch zu langsam, um den industriellen Anforderungen zu genügen. Im Allgemeinen werden feste Katalysatoren eingesetzt, um diese Reaktion zu beschleunigen. Die Oxidation von NO läuft auf der Oberfläche eines bestimmten Katalysators (**CatX**) nach folgendem Mechanismus ab (ein Adsorptionsplatz wird als Site bezeichnet):



$$r_{S+1} = k_{S+1} [\text{O}_2] \theta_v^2 \quad r_{S-1} = k_{S-1} \theta_{\text{O}}^2$$



$$r_{S+2} = k_{S+2}[\text{NO}]\theta_v \quad r_{S-2} = k_{S-2}\theta_{\text{NO}}$$



$$r_{S+3} = k_{S+3}[\text{NO}]\theta_{\text{O}}$$



$$r_{S+4} = k_{S+4}\theta_{\text{NO}_2} \quad r_{S-4} = k_{S-4}[\text{NO}_2]\theta_v$$

Nehmen Sie an, dass die Adsorption von NO, NO₂ und O (aus der Dissoziation von O₂) nicht über eine monomolekulare Schicht hinausgehen kann und dass diese Spezies an derselben Art von Oberflächenplätzen adsorbiert werden. Ihre Bedeckungsgrade (θ , definiert als Verhältnis der Anzahl besetzter Adsorptionsplätze zur Gesamtzahl der Adsorptionsplätze) werden mit θ_{NO} , θ_{NO_2} bzw. θ_{O} bezeichnet. Somit ist der Anteil unbesetzter Adsorptionsplätze (θ_v) gleich $\theta_v = 1 - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{NO}_2} - \theta_{\text{O}}$. Nehmen Sie an, dass alle Adsorptions- und Desorptionsprozesse wesentlich schneller ablaufen als Reaktion (S3).

5.8 Leiten Sie den Ausdruck für θ_v als Funktion von $[\text{NO}]$, $[\text{O}_2]$, $[\text{NO}_2]$ und den an den Reaktionen (S1)–(S4) beteiligten Geschwindigkeitskonstanten **her. 6.0 Punkte**

5.9 Wählen Sie den richtigen Ausdruck für die Geschwindigkeit von $2\text{NO (g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{NO}_2\text{(g)}$ zu Beginn der Reaktion. Nehmen Sie an, dass sowohl die Konzentration als auch die Adsorption von NO₂ vernachlässigbar sind. **4.0 Punkte**

- (A)
$$r_{S+} = \frac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$$
- (B)
$$r_{S+} = \frac{0.5k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$$
- (C)
$$r_{S+} = \frac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$$
- (D)
$$r_{S+} = \frac{k_{S+4}k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}/k_{S-4}}{1 + k_{S+1}([\text{O}_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$$

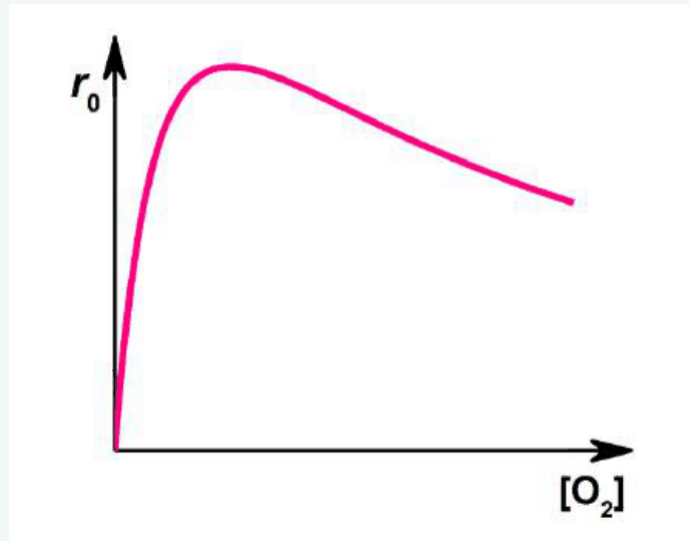
Bei manchen Katalysatoren verläuft die Oberflächenreaktion anstelle von Reaktion (S3) über einen alternativen Weg:



$$r_{S+5} = k_{S+5} \theta_{\text{NO}} \theta_{\text{O}}$$

Auch dieser Schritt ist für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmend.

Ein Katalysator (**CatY**) wird eingesetzt, um die Reaktion $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ zu beschleunigen. Bei konstanter Temperatur und konstanter NO-Konzentration ändert sich die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion mit der Konzentration von O_2 wie folgt:



5.10 Wählen Sie einen Mechanismus, der mit dieser Kurve vereinbar ist. **6.0 Punkte**

- (A) S3
- (B) S5
- (C) lässt sich nicht bestimmen

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **5.1:** $r_+ = k_2 K_{c1} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$, also $k_+ = k_2 K_{c1}$.
- **5.2:** $A_+ = A_2 e^M$, $E_{a+} = E_{a,2} + RN$.
- **5.3:** $k_+(700\text{ K}) = 6.86 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$.
- **5.4:** $K_p^\ominus(600\text{ K}) = 2.99 \times 10^2$, dimensionslos.
- **5.5:** $\Delta_r U_m^\ominus(600\text{ K}) = -111.4 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **5.6:** $r_- = k_- [\text{NO}_2]^2$, $k_-(600\text{ K}) = 44.4 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.
- **5.7:** $P_{\text{eq}} = 0.588 \text{ bar} = 58.8 \text{ kPa}$.
- **5.8:**

$$\theta_v = \left[1 + \sqrt{\frac{k_{S+1} [\text{O}_2]}{k_{S-1}}} + \frac{k_{S+2} [\text{NO}]}{k_{S-2}} + \frac{k_{S-4} [\text{NO}_2]}{k_{S+4}} \right]^{-1}$$

- **5.9: (B)**; die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ist $r_{S+} = \frac{1}{2} r_{S+3}$.
- **5.10: (B), Mechanismus (S5).**

Lösung

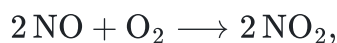
Verwenden Sie $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und den Standarddruck $p^\ominus = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

Die in der Aufgabe verwendeten Molekülnamen und SMILES sind:

Formel	Name	SMILES
NO	Stickstoffoxid (Stickstoffmonoxid)	[N]=O
O ₂	Disauerstoff	O=O
NO ₂	Stickstoffdioxid	[N+](=O)[O-]
N ₂ O ₂	Distickstoffdioxid, das NO-Dimer	O=NN=O
N ₂ O	Lachgas (Distickstoffmonoxid)	N#[N+][O-]
N ₂ O ₄	Distickstofftetraoxid	[O-][N+](=O)[N+](=O)[O-]

Der SMILES-Ausdruck des Dimers gibt eine über eine N–N-Bindung verknüpfte Struktur an, ohne die Konformation festzulegen. Die übliche Darstellung O=O bildet den Triplett-Spinzustand von Disauerstoff nicht ab. Die Bindungsgeometrien an der Oberfläche sind nicht angegeben, sodass keine vollständigen Adsorbat-Katalysator-Strukturen zugeordnet werden können.

Für die Gesamtreaktion in der angegebenen Form



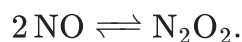
ist die stöchiometrisch normierte Reaktionsgeschwindigkeit

$$r = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}.$$

Wenn beide Reaktionsrichtungen ablaufen, gilt $r = r_+ - r_-$.

5.1

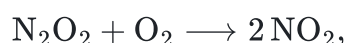
Das vorgelagerte Gleichgewicht lautet



Daraus folgt

$$K_{c1} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}, \quad [\text{N}_2\text{O}_2] = K_{c1}[\text{NO}]^2.$$

Der geschwindigkeitsbestimmende Elementarschritt lautet



mit der Geschwindigkeit

$$r_2 = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2].$$

Bei einmaligem Ablauf dieses Schrittes entstehen zwei Moleküle NO₂, genau wie in der Gesamtgleichung. Daher gilt $r_+ = r_2$, woraus folgt:

$$r_+ = k_2 K_{c1} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2].$$

Somit ist die scheinbare Geschwindigkeitskonstante

$$\boxed{k_+ = k_2 K_{c1}}.$$

5.2

Aus den angegebenen Temperaturabhängigkeiten folgt

$$K_{c1} = e^M e^{-N/T}, \quad k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_{a,2}}{RT}\right).$$

Daher gilt

$$\begin{aligned} k_+ &= A_2 e^M \exp\left(-\frac{N}{T} - \frac{E_{a,2}}{RT}\right) \\ &= A_2 e^M \exp\left[-\frac{E_{a,2} + RN}{RT}\right]. \end{aligned}$$

Der Vergleich mit $k_+ = A_+ \exp[-E_{a+}/(RT)]$ ergibt

$$\boxed{A_+ = A_2 e^M}, \quad \boxed{E_{a+} = E_{a,2} + RN}.$$

5.3

Die Arrhenius-Beziehung für zwei Temperaturen lautet

$$\ln \frac{k_+(700)}{k_+(600)} = \frac{E_{a+}}{R} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{700} \right).$$

Mit $E_{a+} = 1.20 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ ergibt sich

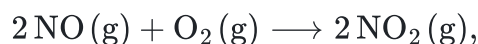
$$\ln \frac{k_+(700)}{6.63 \times 10^5} = \frac{1200}{8.314} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{700} \right) = 0.03437.$$

Daher gilt

$$\boxed{k_+(700 \text{ K}) = 6.63 \times 10^5 e^{0.03437} = 6.86 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}}.$$

5.4

Für



ist die Standardbildungsenthalpie von elementarem $\text{O}_2(\text{g})$ null. Somit gilt

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= 2(33.1) - 2(91.3) - 0 \\ &= -116.4 \text{ kJ mol}^{-1}, \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= 2(240.1) - 2(210.8) - 205.2 \\ &= -146.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Bei 600 K gilt

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \\ &= -116.4 - 600(-0.1466) \\ &= -28.44 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Da

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus,$$

erhalten wir

$$K_p^\ominus = \exp\left(\frac{28440}{8.314(600)}\right) = 299.234.$$

Daher gilt

$$\boxed{K_p^\ominus(600 \text{ K}) = 2.99 \times 10^2}.$$

Diese thermodynamische Gleichgewichtskonstante ist dimensionslos.

5.5

Für ideale Gase gilt

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus + \Delta n_g RT.$$

Die stöchiometrische Änderung der Stoffmenge gasförmiger Spezies beträgt

$$\Delta n_g = 2 - (2 + 1) = -1.$$

Daher gilt

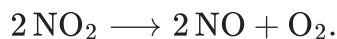
$$\begin{aligned} \Delta_r U_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - \Delta n_g RT \\ &= -116.4 + \frac{8.314(600)}{1000} \\ &= -111.4116 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Somit gilt

$$\boxed{\Delta_r U_m^\ominus(600 \text{ K}) = -111.4 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

5.6

Die Rückreaktion lautet



Wir definieren den Konzentrationsquotienten im Gleichgewicht als

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2}{[\text{NO}]_{\text{eq}}^2 [\text{O}_2]_{\text{eq}}}.$$

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

$$r_{-, \text{eq}} = k_+ [\text{NO}]_{\text{eq}}^2 [\text{O}_2]_{\text{eq}} = \frac{k_+}{K_c} [\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2.$$

Da die Geschwindigkeit der Rückreaktion nur von $[\text{NO}_2]$ abhängt, ergibt die Übereinstimmung mit dieser Beziehung für Gleichgewichtsgemische

$$\boxed{r_- = k_- [\text{NO}_2]^2}, \quad \boxed{k_- = \frac{k_+}{K_c}}.$$

Die dimensionslose druckbezogene Gleichgewichtskonstante lautet

$$K_p^\ominus = \frac{(p_{\text{NO}_2}/p^\ominus)^2}{(p_{\text{NO}}/p^\ominus)^2 (p_{\text{O}_2}/p^\ominus)}.$$

Einsetzen von $p_i = [i]RT$ ergibt

$$K_p^\ominus = \frac{p^\ominus}{RT} K_c, \quad K_c = \frac{RT}{p^\ominus} K_p^\ominus.$$

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

$$K_c = \frac{(0.08314)(600)}{1} (299.234) = 1.4927 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}.$$

Daher gilt

$$k_- = \frac{6.63 \times 10^5}{1.4927 \times 10^4} = 44.4 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

Berücksichtigt man nur den Beitrag der Rückreaktion, lautet die entsprechende Verbrauchsgeschwindigkeit

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2r_- = 2k_- [\text{NO}_2]^2.$$

5.7

Das Gleichgewicht lautet



Die anfängliche Stoffmenge von NO_2 sei n_0 . Bei 20% Umsatz gilt:

Spezies	Stoffmenge im Gleichgewicht	Stoffmengenanteil im Gleichgewicht
NO_2	$0.80n_0$	$8/11$
NO	$0.20n_0$	$2/11$
O_2	$0.10n_0$	$1/11$

Die Gesamtstoffmenge beträgt $1.10n_0$. Mit $p_i = y_i P$ lautet die Gleichgewichtskonstante für die Oxidation in Hinrichtung

$$\begin{aligned} K_p^\ominus &= \frac{y_{\text{NO}_2}^2}{y_{\text{NO}}^2 y_{\text{O}_2}} \frac{p^\ominus}{P} \\ &= \frac{(8/11)^2}{(2/11)^2 (1/11)} \frac{p^\ominus}{P} \\ &= 176 \frac{p^\ominus}{P}. \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$P = \frac{176 p^\ominus}{K_p^\ominus} = \frac{176}{299.234} \text{ bar} = 0.588 \text{ bar} = 58.8 \text{ kPa}.$$

5.8

Wir schreiben $*$ für einen freien Adsorptionsplatz und $\text{O} \cdot$, $\text{NO} \cdot$ sowie $\text{NO}_2 \cdot$ für besetzte Plätze.

Die schnellen Adsorptions- und Desorptionsschritte befinden sich näherungsweise im Gleichgewicht.

Für (S1) gilt



also

$$k_{S+1}[\text{O}_2]\theta_v^2 = k_{S-1}\theta_{\text{O}}^2.$$

Durch Ziehen der physikalisch sinnvollen nichtnegativen Wurzel erhalten wir

$$\theta_{\text{O}} = \sqrt{\frac{k_{S+1}[\text{O}_2]}{k_{S-1}}} \theta_v.$$

Für (S2) gilt



also

$$k_{S+2}[\text{NO}]\theta_v = k_{S-2}\theta_{\text{NO}},$$

woraus folgt

$$\theta_{\text{NO}} = \frac{k_{S+2}[\text{NO}]}{k_{S-2}} \theta_v.$$

Für (S4) gilt



also

$$k_{S+4}\theta_{\text{NO}_2} = k_{S-4}[\text{NO}_2]\theta_v,$$

woraus folgt

$$\theta_{\text{NO}_2} = \frac{k_{S-4}[\text{NO}_2]}{k_{S+4}} \theta_v.$$

Einsetzen in die Platzbilanz

$$1 = \theta_v + \theta_{\text{O}} + \theta_{\text{NO}} + \theta_{\text{NO}_2}$$

ergibt

$$\theta_v = \frac{1}{1 + \sqrt{k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1}} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2} + k_{S-4}[\text{NO}_2]/k_{S+4}}.$$

5.9

Zu Beginn ist der Adsorptionsterm für NO_2 vernachlässigbar. Daher gilt

$$\theta_{\text{O}} = \frac{\sqrt{k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1}}}{1 + \sqrt{k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1}} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}.$$

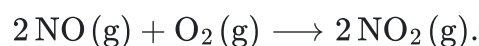
Der langsame Schritt lautet



mit

$$r_{S+3} = k_{S+3}[\text{NO}]\theta_{\text{O}}.$$

Bei jedem Ablauf entsteht ein adsorbiertes NO_2 , das rasch desorbiert. (S3) muss zweimal ablaufen, damit die folgende Gesamtreaktion einmal abläuft:



Somit gilt

$$r_{S+} = \frac{1}{2} r_{S+3},$$

und

$$r_{S+} = \frac{0.5 k_{S+3} (k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5} [\text{NO}] [\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1} [\text{O}_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2} [\text{NO}]/k_{S-2}}.$$

Die richtige Antwort ist **(B)**.

5.10

Für den alternativen langsamen Schritt



lautet die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion

$$r_{S+} = \frac{1}{2} k_{S+5} \theta_{\text{NO}} \theta_{\text{O}}.$$

Bei konstanter Temperatur und konstantem $[\text{NO}]$ definieren wir

$$b = \frac{k_{S+2} [\text{NO}]}{k_{S-2}}, \quad a = 1 + b, \quad x = \sqrt{\frac{k_{S+1} [\text{O}_2]}{k_{S-1}}}.$$

Hier sind a und b konstant, während x mit $[\text{O}_2]$ zunimmt.

Bei vernachlässigbarer anfänglicher Adsorption von NO_2 gilt

$$\theta_v = \frac{1}{a+x}, \quad \theta_{\text{O}} = \frac{x}{a+x}, \quad \theta_{\text{NO}} = \frac{b}{a+x}.$$

Für Mechanismus (S3) gilt

$$r_{S+}^{(S3)} = \frac{1}{2} k_{S+3} [\text{NO}] \frac{x}{a+x}.$$

Die Ableitung lautet

$$\frac{dr_{S+}^{(S3)}}{dx} = \frac{1}{2} k_{S+3} [\text{NO}] \frac{a}{(a+x)^2} > 0.$$

Somit steigt die Reaktionsgeschwindigkeit monoton an und nähert sich einem Plateau.

Für Mechanismus (S5) gilt

$$r_{S+}^{(S5)} = \frac{1}{2} k_{S+5} \frac{bx}{(a+x)^2},$$

und

$$\frac{dr_{S+}^{(S5)}}{dx} = \frac{1}{2} k_{S+5} b \frac{a-x}{(a+x)^3}.$$

Diese Ableitung ist für $x < a$ positiv, bei $x = a$ null und für $x > a$ negativ. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt daher bis zu einem Maximum an und fällt anschließend ab, wie in der Abbildung dargestellt. Das Maximum tritt auf bei

$$\sqrt{\frac{k_{S+1} [\text{O}_2]}{k_{S-1}}} = 1 + \frac{k_{S+2} [\text{NO}]}{k_{S-2}}.$$

Bei hoher Sauerstoffkonzentration besetzt Sauerstoff die meisten Plätze und verringert den Bedeckungsgrad des adsorbierten NO. Da (S5) beide adsorbierten Spezies benötigt, nimmt seine Geschwindigkeit ab.

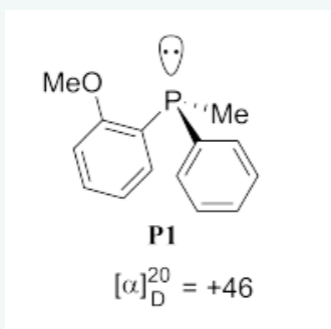
Die mit der Kurve vereinbare Antwort ist daher

(B), Mechanismus (S5).

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Phosphine machen es möglich

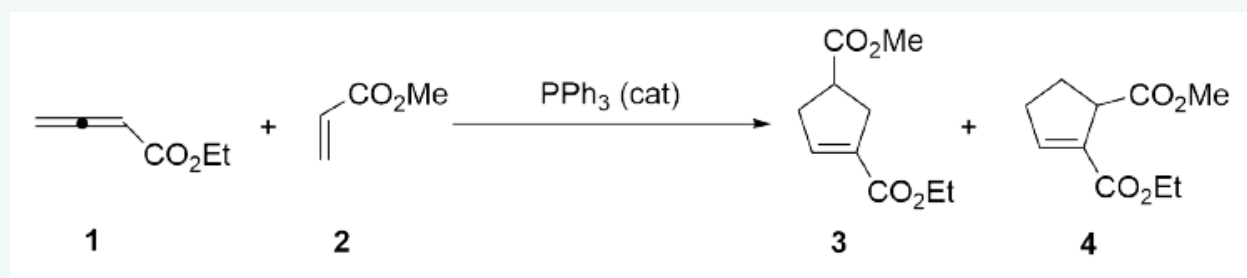
Phosphine sind die Phosphoranaloga der Amine. Auch sie besitzen ein freies Elektronenpaar am Phosphoratom und zeigen daher Lewis-Basizität oder Nukleophilie. Im Gegensatz zu tertiären Aminen können chirale Phosphine wie **P1** mit drei verschiedenen Substituenten jedoch als einzelne Enantiomere isoliert werden. Chirale Phosphine werden häufig als chirale Liganden in der Übergangsmetallkatalyse eingesetzt.



6.1 Geben Sie die absolute Konfiguration von **P1** mit dem Symbol *R/S* an.

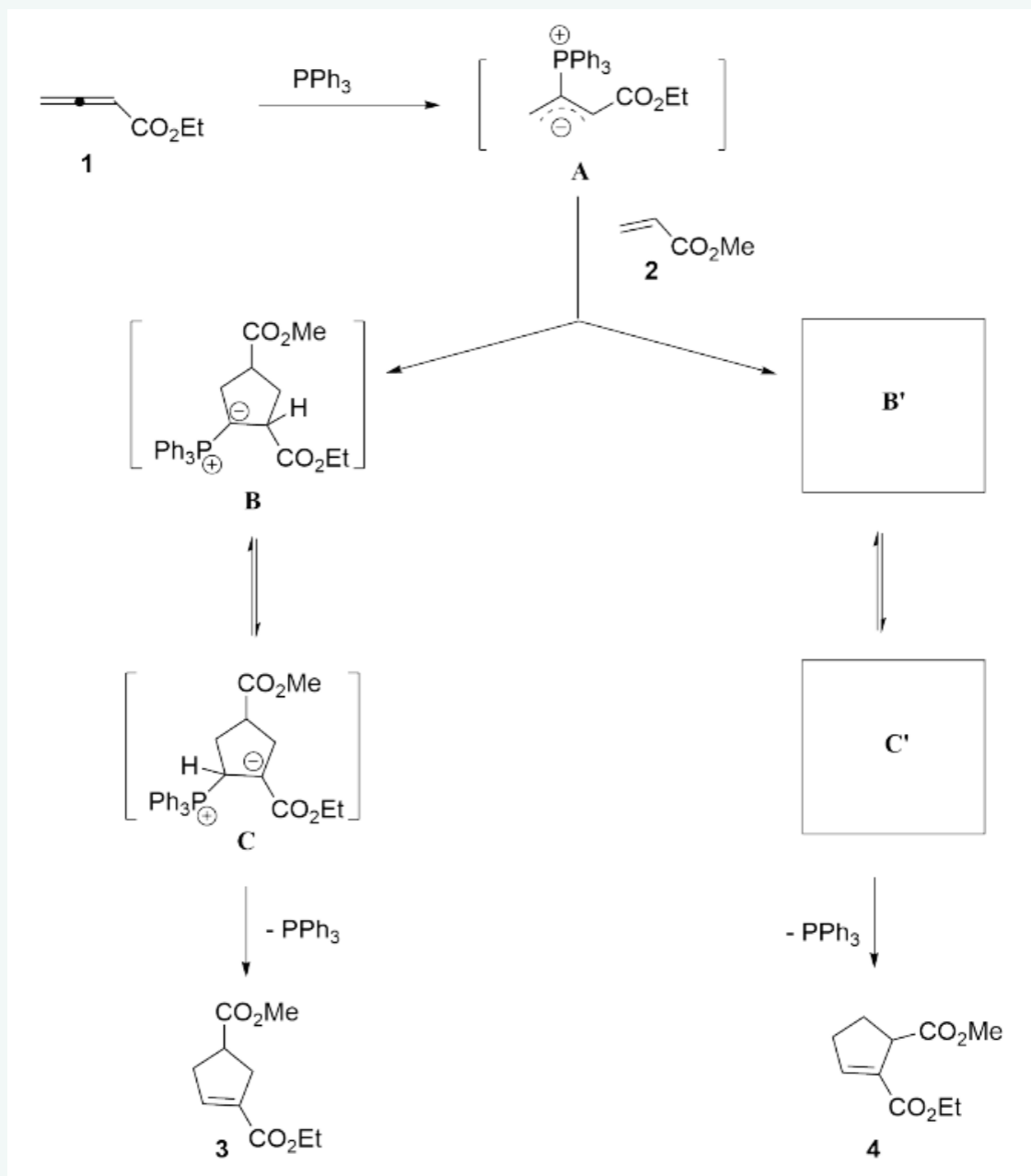
In den vergangenen zwei Jahrzehnten ist mit der rasanten Entwicklung der Organokatalyse eine große Zahl von Synthesereaktionen entstanden, die durch nukleophile Phosphine katalysiert werden. Eine der bekanntesten phosphinkatalysierten Reaktionen ist die Lu-(3+2)-Cycloaddition, die erstmals von dem chinesischen Wissenschaftler Xiyan Lu entwickelt wurde. Beispielsweise reagieren unter Katalyse durch Triphenylphosphin Allensäureethylester **1** und Acrylsäuremethylester **2** problemlos zu den beiden Cyclopentenderivaten **3** (Hauptprodukt) und **4** (Nebenprodukt).

Lu-(3+2)-Cycloaddition:



Nach einem allgemein anerkannten Mechanismus ist die Lu-(3+2)-Reaktion eine *formale* Cycloaddition. Zunächst addiert sich der Katalysator Triphenylphosphin nukleophil an Allensäureethylester **1**, wobei das zwitterionische Intermediat **A** entsteht, das anschließend auf zwei Wegen mit Acrylsäuremethylester **2** cyclisiert. Auf dem zu Verbindung **3** führenden Reaktionsweg wandelt sich ein *in situ* gebildetes Phosphorylid-Intermediat **B** durch Protonenübertragung reversibel in das Intermediat **C** um; **C** geht eine Eliminierung ein, bei der das Hauptprodukt **3** entsteht und der Phosphinkatalysator freigesetzt wird. Auf dem zu Verbindung **4** führenden Reaktionsweg entsteht ein Phosphorylid-Intermediat **B'**, das sich ebenfalls durch Protonenübertragung reversibel in das Intermediat **C'** umwandelt; **C'** geht eine Eliminierung ein, bei der das Nebenprodukt **4** entsteht und der Phosphinkatalysator regeneriert wird.

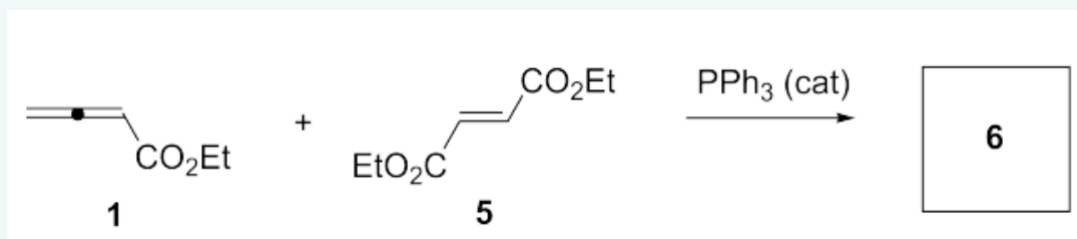
Mechanismus:



6.2 Zeichnen Sie die beiden wichtigsten mesomeren Grenzstrukturen des dargestellten Mesomeriehybrids **A** (die Beteiligung der Estergruppe wird nicht berücksichtigt, und die Angabe der Stereochemie ist nicht erforderlich).

6.3 Zeichnen Sie die Strukturen der Intermediate **B'** und **C'** (die Angabe der Stereochemie ist nicht erforderlich).

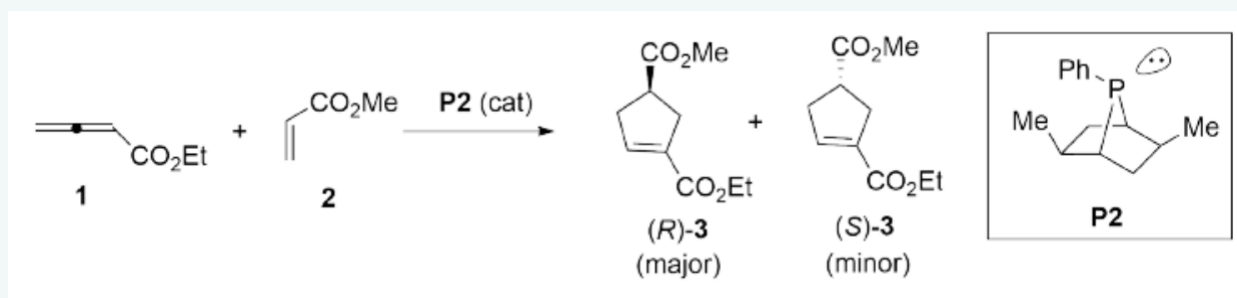
Unter ähnlichen Bedingungen liefern Allensäureethylester **1** und Fumarsäurediethylester **5** leicht das entsprechende Cycloadditionsprodukt **6**.



6.4 Zeichnen Sie die Struktur der Verbindung **6** (die Angabe der Stereochemie ist nicht erforderlich).

Die asymmetrische Lu-(3+2)-Cycloaddition lässt sich mithilfe chiraler Phosphinkatalysatoren leicht realisieren. Beispielsweise lieferten Allensäureethylester **1** und Acrylsäuremethylester **2** unter Katalyse durch das chirale bicyclische Phosphin **P2** problemlos das enantiomerenangereicherte Cycloadditionsprodukt **3** mit 80% ee (Enantiomerenüberschuss).

Asymmetrische Lu-(3+2)-Cycloaddition:



Gleichung zur Berechnung von ee:

$$ee = \frac{n_{\text{major}} - n_{\text{minor}}}{n_{\text{major}} + n_{\text{minor}}} \times 100\%$$

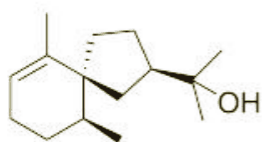
n_{major} = Stoffmenge des überwiegenden Enantiomers

n_{minor} = Stoffmenge des in geringerer Menge vorliegenden Enantiomers

6.5 Kennzeichnen Sie die Chiralitätszentren im chiralen Phosphin **P2** mit Sternchen. (Hinweis: Für jedes falsch gesetzte Sternchen werden Punkte abgezogen, bis 0 Punkte erreicht sind.)

6.6 Geben Sie das Verhältnis $n_{\text{major}}/n_{\text{minor}}$ für Produkt **3** an.

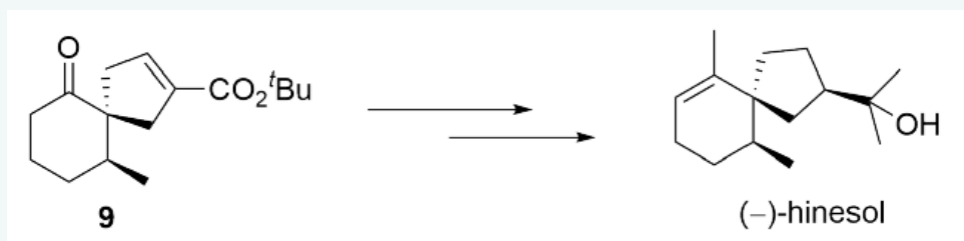
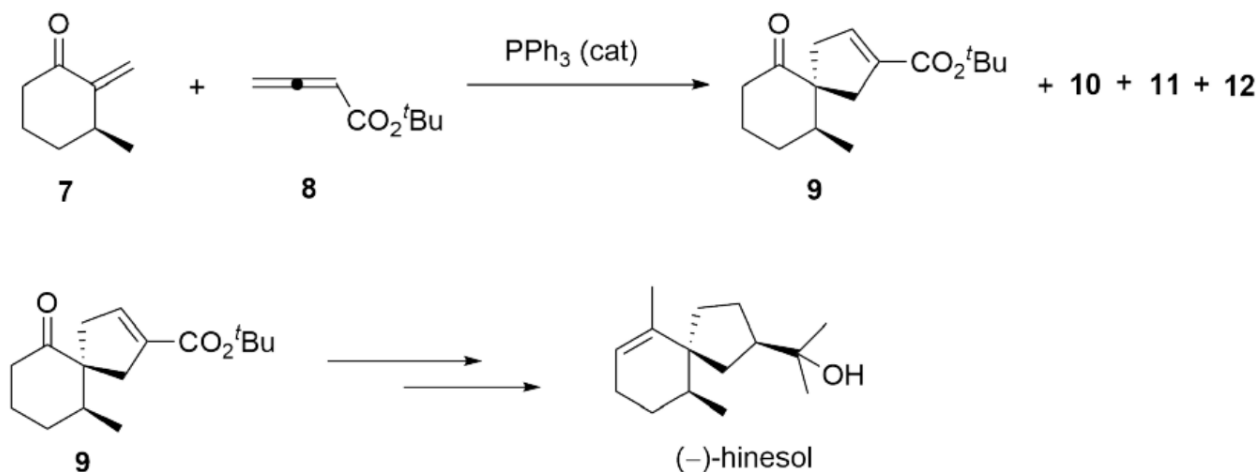
Die Lu-(3+2)-Cycloaddition ist ein vielseitiges Werkzeug in der organischen Synthese. Beispielsweise wurde sie erfolgreich zur Synthese von (–)-Hinesol eingesetzt, einem wichtigen Bestandteil der chinesischen Heilpflanze Chang Zhu (*Atractylodes lancea* var *Chinensis*). Unter Katalyse durch PPh_3 cyclisierte ein chirales Cyclohexanon **7** mit Allensäure-tert-butylester **8**, wobei das Hauptprodukt **9** und die drei Nebenprodukte **10**, **11** und **12** entstanden. Die Nebenprodukte **10–12** sind sämtlich Isomere von **9**. Verbindung **9** konnte durch ein mehrstufiges Verfahren leicht in (–)-Hinesol überführt werden.



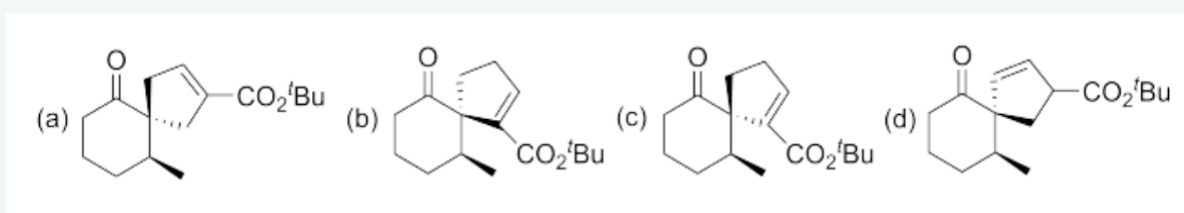
(-)-hinesol



Chang Zhu



6.7 Wählen Sie unter den folgenden Verbindungen diejenige aus, die nicht zu den Nebenprodukten **10–12** gehört.



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **6.1:** *R*. **P1** ist (*R*)-Methyl(2-methoxyphenyl)(phenyl)phosphin: COC1=CC=CC=C1[P@](C)(C1=CC=CC=C1)C1=CC=CC=C1
- **6.2:** Die beiden Grenzstrukturen des allylischen β -Triphenylphosphonium-Zwitterions **A** sind:

- **α -Carbanion-Grenzstruktur:** C=C([P+](c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1)[CH-]C(=O)OCC
- **γ -Carbanion-Grenzstruktur:** [CH2-]C([P+](c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1)=CC(=O)OCC
- **6.3:**
- **B'**, das cyclische Triphenylphosphoniumylid: [C-]1([P+](c2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)C(C(=O)OCC)C(C(=O)OC)CC1
- **C'**, das durch Protonenübertragung entstandene Phosphoniumesterenolat: C1([P+](c2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)[C-](C(=O)OCC)C(C(=O)OC)CC1
- **6.4:** **6** ist Cyclopent-3-en-1,2,3-tricarbonsäuretriethylester: CCOC(=O)C1=CCC(C(=O)OCC)C1C(=O)OCC.
- **6.5:** Kennzeichnen Sie **vier Kohlenstoffatome**: die beiden an Phosphor gebundenen Brückenkopf-Kohlenstoffatome und die beiden methylsubstituierten Ringkohlenstoffatome. Dies sind **C1, C2, C4 und C5** des 7-Phosphabicyclo[2.2.1]heptan-Gerüsts. **Kennzeichnen Sie Phosphor nicht.**
P2, 2,5-Dimethyl-7-phenyl-7-phosphabicyclo[2.2.1]heptan: C[C@H]1C[C@@H]2[C@@H](C)C[C@H]1P2c1ccccc1.
- **6.6:** $n_{\text{major}}/n_{\text{minor}} = 9$, oder 9 : 1; das Gemisch enthält **90% (R)-3 und 10% (S)-3**.
- **6.7: (d)** gehört nicht dazu. Es handelt sich um (5S,6S)-6-Methyl-10-oxospiro[4.5]dec-3-en-2-carbonsäure-tert-butylester, dessen Konfiguration an C2 nicht angegeben ist: O=C1CCC[C@H](C)[C@]12CC(C(=O)OC(C)(C)C)C=C2.

Lösung

6.1

Bei pyramidalem Phosphor wird das freie Elektronenpaar als Gruppe mit der niedrigsten Priorität behandelt. Die CIP-Reihenfolge lautet



Alle drei organischen Gruppen beginnen mit Kohlenstoff. Beim nächsten Vergleich haben die aromatischen Gruppen Vorrang vor Methyl, und das Sauerstoffatom in ortho-Stellung unterscheidet 2-Methoxyphenyl von Phenyl.

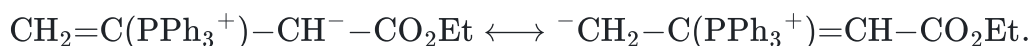
In der Zeichnung ist die Bindung zur Phenylgruppe als ausgefüllter Keil zum Betrachter hin dargestellt, während die Methylgruppe hinter der Zeichenebene liegt. Wird das freie Elektronenpaar mit der niedrigsten Priorität vom Betrachter weg ausgerichtet, verläuft die Folge $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ im Uhrzeigersinn. Somit ist **P1 R-konfiguriert**.

Die in der Abbildung angegebene positive optische Drehung belegt für sich genommen keine *R*-Konfiguration; die Zuordnung ergibt sich aus der Molekülgeometrie und den CIP-Prioritäten.

6.2

Die hier relevanten Ausgangsstoffe sind Buta-2,3-diensäureethylester, auch **Allensäureethylester 1**, $\text{C}=\text{C}(\text{C}(=\text{O})\text{OCC})$, und **Triphenylphosphin**, $\text{P}(\text{c1ccccc1})(\text{c1ccccc1})\text{c1ccccc1}$.

Bezeichnen Sie das zur Estergruppe benachbarte Kohlenstoffatom des Allensäureesters mit α , sein zentrales Allen-Kohlenstoffatom mit β und sein endständiges Methylen-Kohlenstoffatom mit γ . Phosphor greift β an, und die α - β - π -Elektronen werden auf α verschoben. Dadurch entsteht die erste Grenzstruktur:



Um die zweite Grenzstruktur zu erhalten, verschieben Sie das freie Elektronenpaar am α -Kohlenstoffatom in die α - β -Bindung und die β - γ - π -Elektronen auf γ .

Für die geforderten Zeichnungen gilt somit:

- Phosphor ist in **beiden** Grenzstrukturen positiv geladen und an β gebunden.
- Eine Grenzstruktur weist eine β - γ -Doppelbindung und eine negative Ladung an α auf.
- Die andere weist eine α - β -Doppelbindung und eine negative Ladung an γ auf.
- Die Estergruppe bleibt unverändert.

Dies sind mesomere Grenzstrukturen eines einzigen Zwitterions, keine Spezies, die durch Protonenübertragung ineinander übergehen.

6.3

Der Alken-Reaktionspartner ist **Acrylsäuremethylester 2**, auch Prop-2-ensäuremethylester, $\text{C}=\text{C}(\text{C}(=\text{O})\text{OC})$.

Die beiden Produkte sind:

- **3**, 4-(Methoxycarbonyl)cyclopent-1-en-1-carbonsäureethylester: $\text{CCOC}(\text{C}(=\text{O}))\text{C1}=\text{CCC}(\text{C}(=\text{O})\text{OC})\text{C1}$.
- **4**, 5-(Methoxycarbonyl)cyclopent-1-en-1-carbonsäureethylester: $\text{CCOC}(\text{C}(=\text{O}))\text{C1}=\text{CCCC1C}(=\text{O})\text{OC}$.

Auf dem zum Nebenprodukt führenden Reaktionsweg bindet das γ -Ende von **A** an das endständige Kohlenstoffatom des Acrylsäuremethylesters. Das dabei aus dem Acrylat entstehende Carbanion schließt den Ring durch Bindung an das α -Kohlenstoffatom des Allensäureesters, wodurch **B'** entsteht.

Für eine präzise Zeichnung nummerieren Sie den Fünfring wie folgt fortlaufend:

Ringatom	Herkunft	Substitution in B'
1	β -Kohlenstoffatom des Allensäureesters	PPh_3^+ , negative Ladung am Kohlenstoff, kein Wasserstoff
2	α -Kohlenstoffatom des Allensäureesters	CO_2Et und ein Wasserstoffatom
3	Estergruppentragendes Kohlenstoffatom des Acrylats	CO_2Me und ein Wasserstoffatom
4	Endständiges Kohlenstoffatom des Acrylats	Methylengruppe
5	γ -Kohlenstoffatom des Allensäureesters	Methylengruppe

Alle Ringbindungen in **B'** sind Einfachbindungen. Die benachbarten Formalladungen am Ringkohlenstoffatom 1 und am Phosphor kennzeichnen das Phosphorylid.

Um **C'** zu zeichnen, übertragen Sie das Wasserstoffatom von Ringkohlenstoffatom 2 auf Ringkohlenstoffatom 1:

- Kohlenstoffatom 1 wird neutral und trägt Wasserstoff und PPh_3^+ .
- Kohlenstoffatom 2 trägt die negative Ladung und CO_2Et , jedoch keinen Wasserstoff.
- Die übrige Konnektivität bleibt unverändert.

Schließlich bildet das freie Elektronenpaar an Kohlenstoffatom 2 die Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatom 1 und Kohlenstoffatom 2. Die Kohlenstoff-Phosphor-Bindung wird gespalten, wobei ihre Elektronen auf Phosphor zurückübertragen werden; dadurch wird Triphenylphosphin freigesetzt und **4** gebildet.

Die Eliminierung ist hinsichtlich der Atome bilanziert:



Die Gesamtgleichung der Cycloaddition lautet für beide Regioisomere



6.4

Fumarsäurediethylester 5, (*E*)-But-2-endisäurediethylester, ist $\text{CCOC}(=\text{O})/\text{C}=\text{C}/\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$.

Seine beiden Alken-Kohlenstoffatome tragen jeweils eine Ethoxycarbonylgruppe. Beide Kohlenstoffatome werden unter Beibehaltung dieser Substituenten in den neuen Fünfring eingebaut. Der Allensäureester liefert die übrigen drei Ringkohlenstoffatome und die dritte Estergruppe.

Folglich besitzt **6**:

- Eine CO_2Et -Gruppe an einem Alken-Kohlenstoffatom.
- Je eine CO_2Et -Gruppe an zwei benachbarten gesättigten Ringkohlenstoffatomen.

Die beiden möglichen Orientierungen des Fumarats ergeben dieselbe Konstitution, da Fumarat symmetrisch ist. Eine Angabe der Stereochemie ist nicht erforderlich.

Die ausgeglichene Gesamtgleichung lautet



6.5

In **P2** gibt es **vier Chiralitätszentren**:

1. **Die beiden methybsubstituierten Ringkohlenstoffatome C2 und C5.** Jedes ist an Wasserstoff, Methyl und zwei unterschiedliche Wege durch das bicyclische Gerüst gebunden.
2. **Die beiden Brückenkopf-Kohlenstoffatome C1 und C4.** Jedes ist an Wasserstoff, Phosphor und zwei unterschiedliche Kohlenstoffwege gebunden; auf dem einen Weg folgt unmittelbar ein methybsubstituiertes Kohlenstoffatom, auf dem anderen ein Methylen-Kohlenstoffatom.

Setzen Sie an jedes dieser vier Kohlenstoffatome ein Sternchen.

Die beiden an Phosphor gebundenen Kohlenstoffliganden sind innerhalb des stereochemischen Gerüsts äquivalent. Phosphor besitzt daher keine drei unterscheidbaren organischen Substituenten und ist **kein zusätzliches Chiralitätszentrum**.

Der isomere SMILES in der Antwort gibt die vier Kohlenstoffkonfigurationen an; er bildet nicht die besondere Perspektive ab, aus der das Käfiggerüst gezeichnet wurde.

6.6

Es sei

$$r = \frac{n_{\text{major}}}{n_{\text{minor}}}.$$

Mit den gegebenen 80% ee gilt

$$\frac{r-1}{r+1} = 0.80,$$

also

$$r-1 = 0.80r + 0.80, \quad 0.20r = 1.80, \quad \boxed{r = 9}.$$

Äquivalent dazu gilt

$$x_{\text{major}} = \frac{1+0.80}{2} = 0.90, \quad x_{\text{minor}} = \frac{1-0.80}{2} = 0.10.$$

Das Verhältnis ist dimensionslos. Die Enantiomere sind:

- **Überwiegendes (*R*)-3:** (4*R*)-4-(Methoxycarbonyl)cyclopent-1-en-1-carbonsäureethylester, CCOC(=O)C1=CC[C@H](C(=O)OC)C1.
- **In geringerer Menge vorliegendes (*S*)-3:** (4*S*)-4-(Methoxycarbonyl)cyclopent-1-en-1-carbonsäureethylester, CCOC(=O)C1=CC[C@H](C(=O)OC)C1.

6.7

Die Ausgangsverbindungen sind:

- **7**, (3*S*)-3-Methyl-2-methylidencyclohexan-1-on: C=C1[C@H](C)CCCC1=O.
- **8**, Buta-2,3-diensäure-tert-butylester: C=C=CC(=O)OC(C)(C)C.

Ihre Cycloaddition hat die ausgeglichene Summenformelgleichung



Das bereits vorhandene methylsubstituierte Stereozentrum bleibt erhalten. Zwei regioisomere Verknüpfungen sind möglich, und jede kann zu beiden Konfigurationen am neuen Spirozentrum führen. Dadurch entstehen **insgesamt vier Produkte**: das Hauptprodukt **9** und die drei durch **(a)**, **(b)** und **(c)** dargestellten Nebenprodukte.

Ihre Identitäten sind:

Struktur	Name	SMILES
9	(5 <i>S</i> ,6 <i>S</i>)-6-Methyl-10-oxospiro[4.5]dec-2-en-2-carbonsäure-tert-butylester	<chem>O=C1CCC[C@H](C)[C@]12CC(C(=O)OC(C)(C)C)=CC2</chem>

Struktur	Name	SMILES
(a)	(5R,6S)-6-Methyl-10-oxospiro[4.5]dec-2-en-2-carbonsäure-tert-butylester	<chem>O=C1CCC[C@H](C)[C@@]12CC(C(=O)OC(C)(C)C)=CC2</chem>
(b)	(5R,6S)-6-Methyl-10-oxospiro[4.5]dec-1-en-1-carbonsäure-tert-butylester	<chem>O=C1CCC[C@H](C)[C@]12C(C(=O)OC(C)(C)C)=CCC2</chem>
(c)	(5S,6S)-6-Methyl-10-oxospiro[4.5]dec-1-en-1-carbonsäure-tert-butylester	<chem>O=C1CCC[C@H](C)[C@@]12C(C(=O)OC(C)(C)C)=CCC2</chem>

Somit ist **(a)** das Spiroepimer von **9**, während **(b)** und **(c)** die beiden Spirokonfigurationen des alternativen Regioisomers sind.

In jedem dieser Produkte bildet die Eliminierung von Phosphin eine Doppelbindung, an der das **estergruppentragende α -Kohlenstoffatom** des Allensäureesters beteiligt ist. Die Estergruppe ist daher mit der Ringdoppelbindung konjugiert.

In **(d)** ist die Estergruppe an ein **gesättigtes** Ringkohlenstoffatom gebunden, und die Doppelbindung befindet sich an anderer Stelle. Diese Konnektivität ergibt sich aus keinem der beiden dargestellten Cycloadditions-/Eliminierungswege. Daher gilt

(d) gehört nicht zu den Produkten 10–12.

Die Konfiguration des zusätzlichen gesättigten, estergruppentragenden Stereozentrums in **(d)** ist in der Zeichnung nicht angegeben.

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

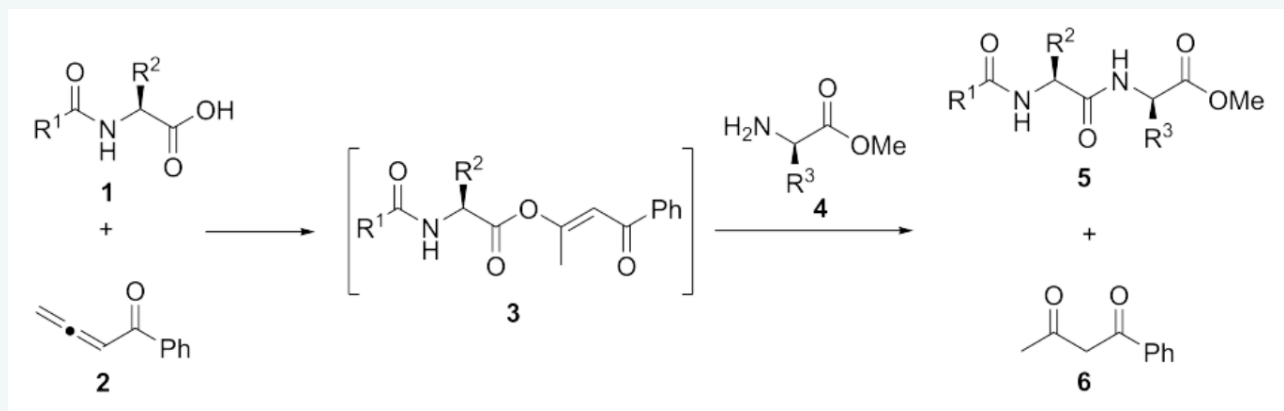
Aufgabe 7: Organische Moleküle im Leben

Die Synthese komplexer Peptide und Proteine ist eine anspruchsvolle Aufgabe. Am 17. September 1965 synthetisierten chinesische Wissenschaftler erstmals kristallines Rinderinsulin künstlich. Dies markierte einen entscheidenden Schritt auf dem Weg zur Erforschung des Geheimnisses des Lebens und läutete das Zeitalter der Proteinsynthese ein.

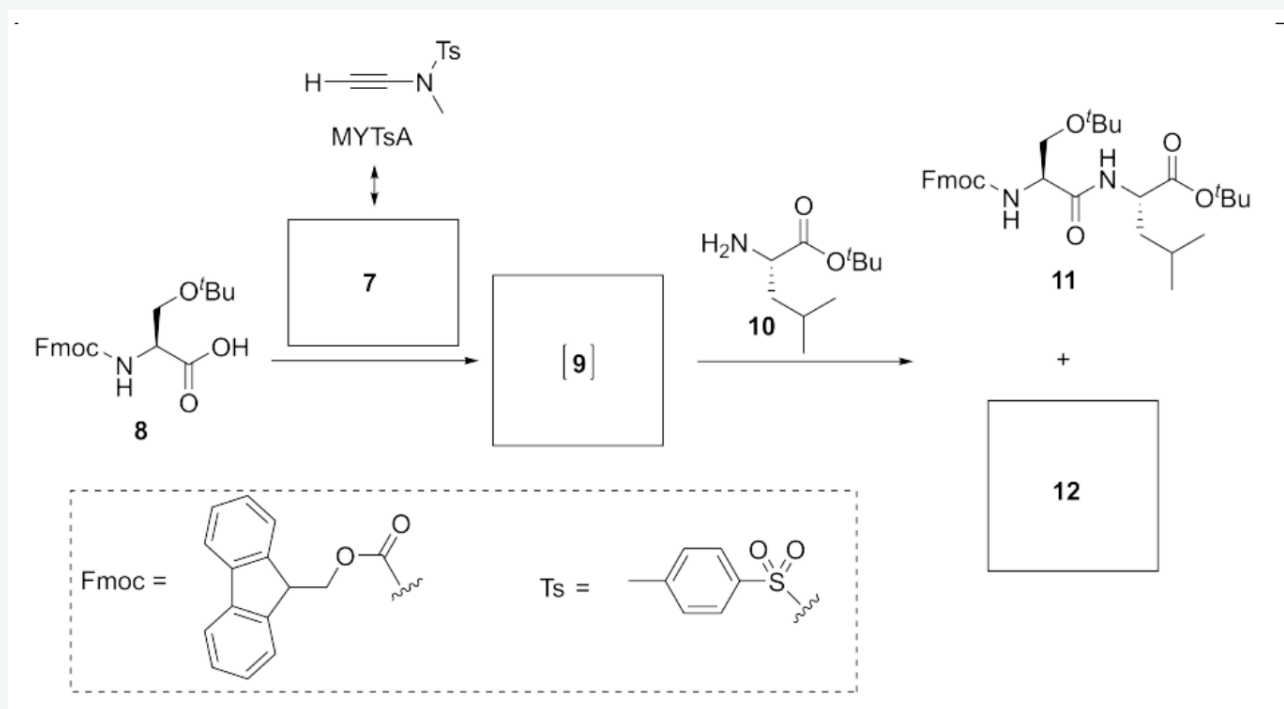


Briefmarke, herausgegeben zum 50. Jahrestag (2015) der ersten Synthese von kristallinem Rinderinsulin.

Die Kupplung von Carbonsäuregruppen mit Aminogruppen zur Bildung einer Amidbindung ist die grundlegendste Reaktion bei der Synthese von Peptiden und Proteinen. Es wurde berichtet, dass das Allenon **2** die Carbonsäure **1** unter milden Reaktionsbedingungen unter Bildung des Zwischenprodukts **3** aktivieren kann. Das Zwischenprodukt **3** reagiert anschließend mit dem Amin **4** und liefert das Amid **5** in hoher Ausbeute sowie das Nebenprodukt **6**.

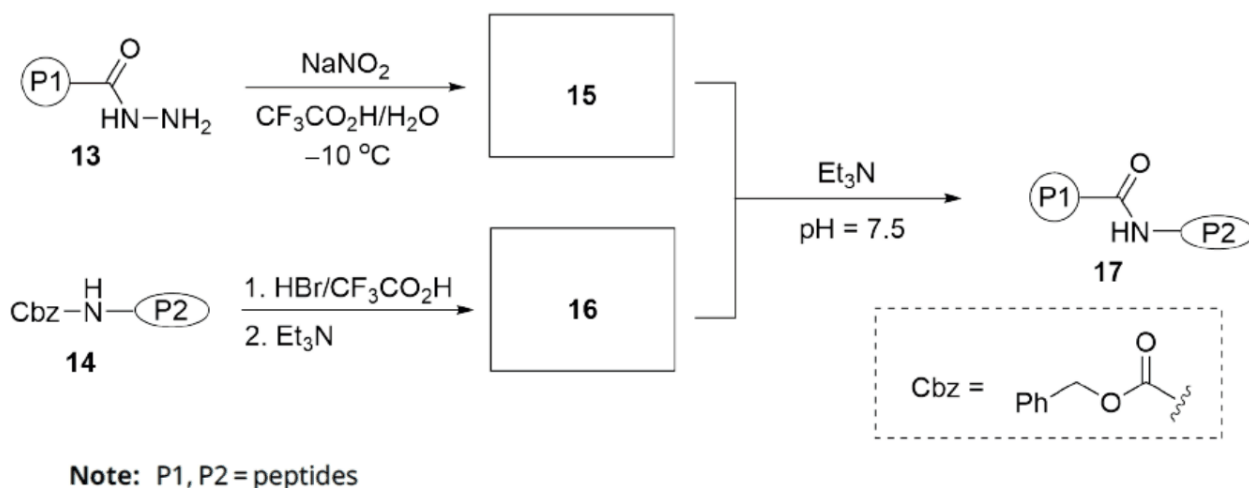


Ebenso kann *N*-Ethynyl-*N*-methyl-*p*-toluolsulfonamid (MYTsA) mit seiner maßgeblichen mesomeren Grenzstruktur **7** (eine Beteiligung der Ts-Gruppe wird nicht berücksichtigt) Carbonsäuren auf dieselbe Weise wie das Allenon **2** aktivieren.



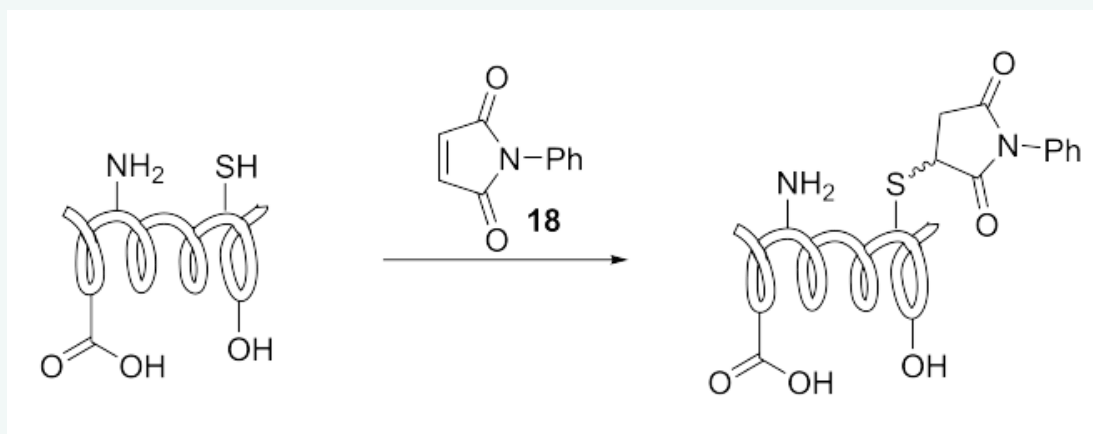
7.1 Zeichnen Sie die Strukturen von **7**, des Zwischenprodukts **9** und der Verbindung **12**. Geben Sie die Stereochemie aller Stereozentren an.

Mit zunehmender Länge der Peptidkette wird die Bildung von Amidbindungen schwieriger, und herkömmliche Kondensationsmethoden sind für die Synthese von Proteinen nicht geeignet. Bei der ersten Synthese von kristallinem Rinderinsulin wurde eine auf der Chemie des Acylhydrazins **13** beruhende Methode entwickelt, um die anspruchsvolle Amidkupplung zwischen zwei Peptiden zu ermöglichen. Wie in den folgenden Gleichungen dargestellt, reagiert Verbindung **15** in Gegenwart von Triethylamin problemlos mit **16**.

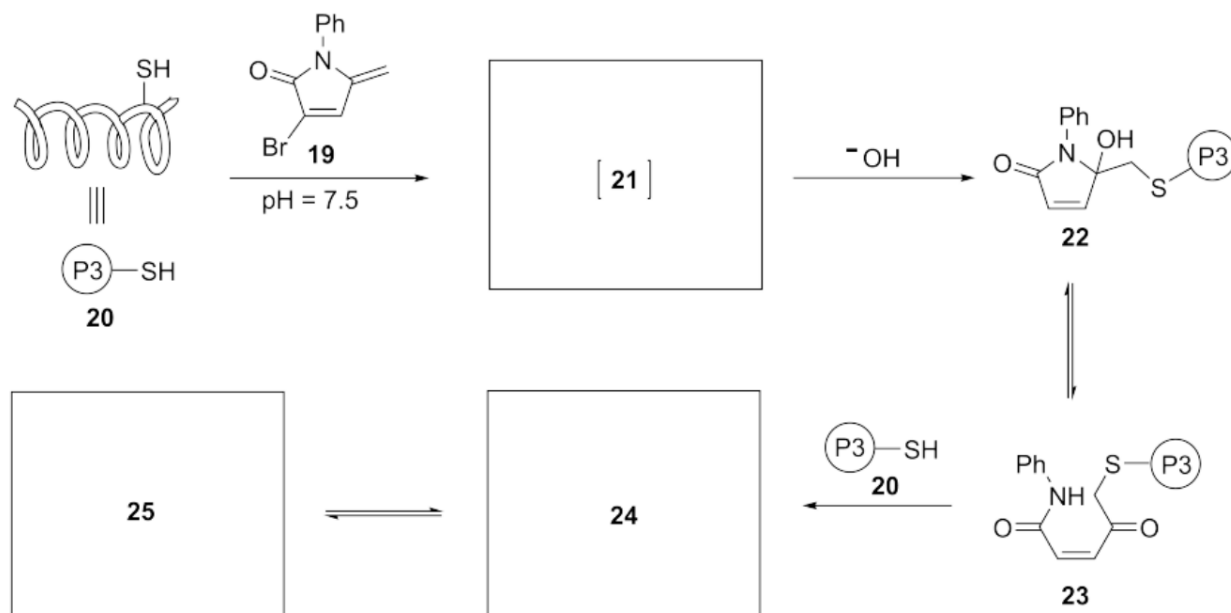


7.2 Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen **15** und **16**.

Neben der *De-novo*-Synthese können Wissenschaftler auch vorhandene Proteine modifizieren. Obwohl es auf der Oberfläche eines Proteins mehrere reaktive Stellen wie Aminogruppen, Thiolgruppen und Carboxylgruppen gibt, sind die am stärksten nucleophilen Thiolgruppen die bevorzugten Reaktionsstellen, wenn das Protein mit elektrophilen Reagenzien wie *N*-Phenylmaleimid **18** über eine Michael-Addition umgesetzt wird.



Unter schwach basischen Bedingungen ($\text{pH} = 7.5$) wurde vorgeschlagen, dass das Reagenz **19** mit der Thiolgruppe des Proteins **20** zu einem neutralen Zwischenprodukt **21** reagiert, das von Hydroxid angegriffen wird und die Verbindung **22** ergibt. Verbindung **22** kann mit einer acyclischen Form **23** im Gleichgewicht stehen und anschließend mit einem weiteren Protein **20** reagieren. Das dabei entstehende Hauptprodukt kann entweder in der acyclischen Form **24** oder in der cyclischen Form **25** vorliegen, ähnlich wie beim Gleichgewicht zwischen **22** und **23**.



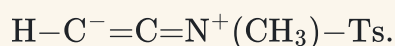
7.3 Zeichnen Sie die Strukturen des Zwischenprodukts **21** und der Verbindungen **24** und **25**. Die Angabe der Stereochemie ist nicht erforderlich.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

In den folgenden SMILES stehen [$*:1$] und [$*:2$] für die nicht näher angegebenen Peptidreste P1 und P2. [$*:3$] und [$*:4$] stehen für **zwei getrennte Exemplare** des Proteinrests P3. Ihre inneren Strukturen sind in der Aufgabe nicht angegeben.

- **7.1**
- **7:** Die ladungsgetrennte Keteniminium–Carbanion–Grenzstruktur von MYTsA:



SMILES: [CH-]=C=[N+](C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1

- **9:** 1-[Methyl(tosyl)amino]ethenyl-N-Fmoc-O-tert-butyl-L-serinat, der aktivierte Enolester. Das Serin-Stereozentrum bleibt *S*.

SMILES: O=C(OCC1c2ccccc2-c2ccccc21)N[C@@H](COC(C)(C)C(=O)OC(=C)N(C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1

- **12:** N-Acetyl-N-methyl-4-methylbenzolsulfonamid, auch N-Methyl-N-tosylacetamid genannt.

SMILES: CC(=O)N(C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1

- **7.2**
- **15:** Das Acylazid des P1-Peptids, $P_1-C(=O)-N_3$.

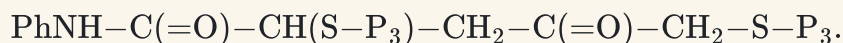
SMILES: [$*:1$]C(=O)N=[N+]=[N-] - **16:** Das P2-Peptid mit seiner freien endständigen Aminogruppe, H_2N-P_2 .

SMILES: N[*:2]

- 7.3

- **21: 3-Brom-1-phenyl-5-[(P3-sulfanyl)methyl]-1,3-dihydro-2H-pyrrol-2-on**, ein neutrales bromiertes Enaminlactam.

SMILES: O=C1C(Br)C=C(CS[*:3])N1c1ccccc1 - **24: N-Phenyl-4-oxo-2,5-bis(P3-sulfanyl)pentanamid:**



SMILES: O=C(Nc1ccccc1)C(S[*:4])CC(=O)CS[*:3] - **25: 5-Hydroxy-1-phenyl-3-(P3-sulfanyl)-5-[(P3-sulfanyl)methyl]pyrrolidin-2-on**, das cyclische Halbarninal von **24**.

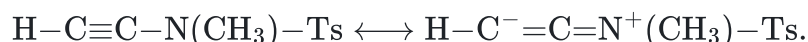
SMILES: O=C1C(S[*:4])CC(O)(CS[*:3])N1c1ccccc1

Lösung

7.1 — Aktivierung durch MYTsA und Bildung der Peptidbindung

MYTsA ist **N-Ethynyl-N-methyl-4-methylbenzolsulfonamid**, SMILES C#CN(C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1.

Die Delokalisierung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs in die benachbarte Alkinbindung unter gleichzeitiger Verschiebung eines π -Elektronenpaares des Alkins auf das endständige Kohlenstoffatom ergibt die mesomere Grenzstruktur **7**:



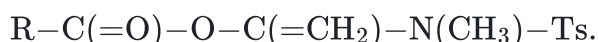
Somit trägt das endständige Kohlenstoffatom die negative Formalladung und der Stickstoff die positive Formalladung. Es handelt sich um Mesomerie, nicht um ein Gleichgewicht zwischen getrennten Verbindungen.

Säure **8** ist **N-Fmoc-O-tert-butyl-L-serin**, SMILES O=C(OCC1c2ccccc2-c2ccccc21)N[C@@H](COC(C)(C)C)C(=O)O.

Sie wird als RCO_2H geschrieben, wobei ihre vorhandene Stereochemie als gegeben vorausgesetzt wird. Bei der Addition an das Inamid gelangt das Proton der Säure an das endständige Kohlenstoffatom und ihr Carboxylat-Sauerstoff an das dem Stickstoff benachbarte Kohlenstoffatom:



Das Produkt ist **9**. Seine neu gebildete Esterverknüpfung lautet im Einzelnen



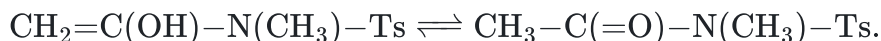
Die Doppelbindung endet in einer Methylengruppe, sodass sie keine *E/Z*-Stereochemie aufweist.

Am Serin-Stereozentrum lautet die Prioritätsreihenfolge: Aminostickstoff, Carboxylkohlenstoff, Seitenkettenkohlenstoff und schließlich Wasserstoff. Die in **8** gezeigte Konfiguration ist *S*, und sie bleibt in **9** erhalten, da keine Bindung an diesem Stereozentrum gespalten wird. In einer Zeichnung sollte daher der ausgefüllte Keil zur Serin-Seitenkette beibehalten werden, wenn dieselbe Orientierung wie in **8** verwendet wird.

Amin **10** ist **L-Leucin-tert-butylester**, SMILES N[C@@H](CC(C)C)C(=O)OC(C)(C)C. Schreibt man es als $\text{H}_2\text{N}-\text{R}'$, so greift sein Stickstoff die **Acylcarbonylgruppe der Aminosäure** in **9** an. Der Zerfall des tetraedrischen Zwischenprodukts ergibt die Peptidbindung:



Das austretende Fragment wird zunächst zu **1-[Methyl(tosyl)amino]ethen-1-ol** protoniert, SMILES C=C(O)N(C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1. Es tautomerisiert zu **12**:



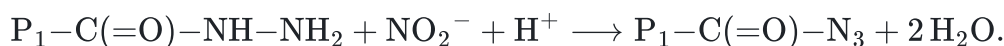
Produkt **11** ist **N-Fmoc-O-tert-butyl-L-seryl-L-leucin-tert-butylester**, SMILES O=C(OCC1c2ccccc2-c2ccccc21)N[C@@H](COC(C)(C)C)C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)OC(C)(C)C.

Beide Aminosäure-Stereozentren behalten ihre *S*-Konfigurationen bei. Die beiden obigen Kupplungsgleichungen sind hinsichtlich der Atome ausgeglichen; in diesen Schritten wird kein separates Wassermolekül freigesetzt.

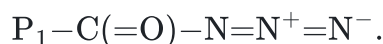
7.2 — Acylazidkupplung von Peptidfragmenten

Verbindung **13** ist das **Acylhydrazid des P1-Peptids**, SMILES [*:1]C(=O)NN.

Nitrit in saurer Lösung wandelt seine Hydrazidgruppe durch Nitrosierung und Dehydratisierung in ein Acylazid um. Die ausgeglichene Netto-Ionengleichung lautet



Somit ist **15** das oben angegebene Acylazid. Eine gültige Darstellung seiner Azidgruppe mit expliziten Ladungen ist



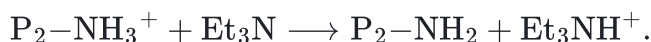
Die niedrige Temperatur von $-10^\circ C$ ermöglicht es, das Acylazid für die anschließende Kupplung zu verwenden.

Verbindung **14** ist das **N-Cbz-geschützte P2-Peptid**, SMILES O=C(OCC1ccccc1)N[*:2].

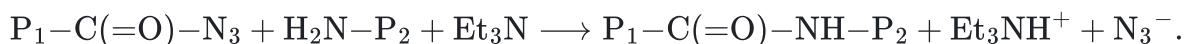
Bromwasserstoff spaltet die Benzylschutzgruppe ab, und das verbleibende Carbamat decarboxyliert. Mit Bromid als Gegenion des Ammoniumions geschrieben lautet die ausgeglichene Reaktion



Das zunächst gebildete **Ammoniumion des P2-Peptids** hat den SMILES [NH3+][*:2]. Triethylamin setzt das freie Amin **16** frei:



Amin **16** greift anschließend die Acylcarbonylgruppe von **15** an. Die Abspaltung von Azid und die Entfernung eines Protons ergeben die neue Peptidbindung. Unter Einbeziehung der Base lautet die ausgeglichene Kupplungsreaktion



Das Produkt **17** ist das **über eine Amidbindung verknüpfte P1-P2-Peptid**, SMILES [*:1]C(=O)N[*:2].

Die in diesen Gleichungen verwendeten kleinen Spezies sind Nitrit, [O-]N=O; Proton, [H+]; Wasser, O; Bromwasserstoff, [H]Br; Bromid, [Br-]; Benzylbromid, BrCc1ccccc1; Kohlenstoffdioxid, O=C=O; Triethylamin, CCN(CC)CC; Triethylammonium, CC[NH+](CC)CC; und Azid, [N-]=[N+]=[N-].

7.3 — Bildung des Konjugats aus zwei Proteinen

Für den fünfgliedrigen Ring wird der Stickstoff mit **1**, der Carbonylkohlenstoff mit **2** und die übrigen Ringkohlenstoffatome der Reihe nach mit **3**, **4** und **5** nummeriert.

Reagenz **19** ist **3-Brom-5-methylen-1-phenyl-1,5-dihydro-2H-pyrrol-2-on**, SMILES

C=C1C=C(Br)C(=O)N1c1ccccc1.

Protein **20** ist das **P3-Thiol**, SMILES [*:3]S; seine reaktive **Thiolat**-Form hat den SMILES [*:3][S-].

Das Thiolat greift das endständige exocyclische Methylen-Kohlenstoffatom in einer **konjugierten 1,6-Addition** an. Die Elektronenverschiebung durch das konjugierte System ergibt ein Enolat, und die Protonierung an Ringposition 3 liefert das neutrale **21**. Bei Verwendung der fett gedruckten Verbindungsnummern als Molekülbezeichnungen lautet die Stöchiometrie



Eine genaue Zeichnung von **21** weist Folgendes auf:

- einen N-Phenyl-Stickstoff an Position 1;
- eine Carbonylgruppe an Position 2;
- eine CHBr-Gruppe an Position 3;
- eine Doppelbindung zwischen den Positionen 4 und 5;
- einen $-CH_2-S-P_3$ -Substituenten an Position 5.

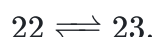
Insbesondere **bleibt Brom in 21 gebunden**.

Hydroxid bewirkt anschließend eine allylische Substitution mit Doppelbindungsverschiebung: Sauerstoff bindet an Position 5, die Doppelbindung verschiebt sich zu den Positionen 3–4, und Bromid verlässt Position 3. Die ausgeglichene Gleichung lautet



Hydroxid hat den SMILES [OH-]. Produkt **22** ist **5-Hydroxy-1-phenyl-5-[(P3-sulfanyl)methyl]-1,5-dihydro-2H-pyrrol-2-on**, SMILES O=C1C=CC(O)(CS[*:3])N1c1ccccc1.

Verbindung **22** ist ein cyclisches Halbaminale. Die Spaltung ihrer Bindung zwischen Stickstoff und Position 5, die Bildung einer Carbonylgruppe an Position 5 und die Übertragung des Hydroxylprotons auf den Stickstoff ergeben **23**. Dabei wird weder Wasser aufgenommen noch abgegeben:



Verbindung **23** ist **N-Phenyl-4-oxo-5-(P3-sulfanyl)pent-2-enamid**, SMILES

O=C(Nc1ccccc1)C=CC(=O)CS[*:3]. Ihre Bindungsverknüpfung lautet



Das Alken ist sowohl mit einer Amidcarbonylgruppe als auch mit einer Ketoncarbonylgruppe konjugiert. Das Keton bewirkt die stärkere Aktivierung als Michael-Akzeptor, da die Elektronendonationswirkung des Stickstoffs die elektronenziehende Wirkung der Amidcarbonylgruppe verringert. Folglich addiert das zweite Thiol überwiegend an das Alken-Kohlenstoffatom **in beta-Position zum Keton**, also an das Kohlenstoffatom neben der Amidcarbonylgruppe:



Damit ist **24** bestimmt, wobei das zweite Protein über Schwefel an das der Amidcarbonylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom gebunden ist.

Schließlich greift der Amidstickstoff das Keton intramolekular an. Eine Protonenübertragung ergibt das cyclische Halbaminale **25**:

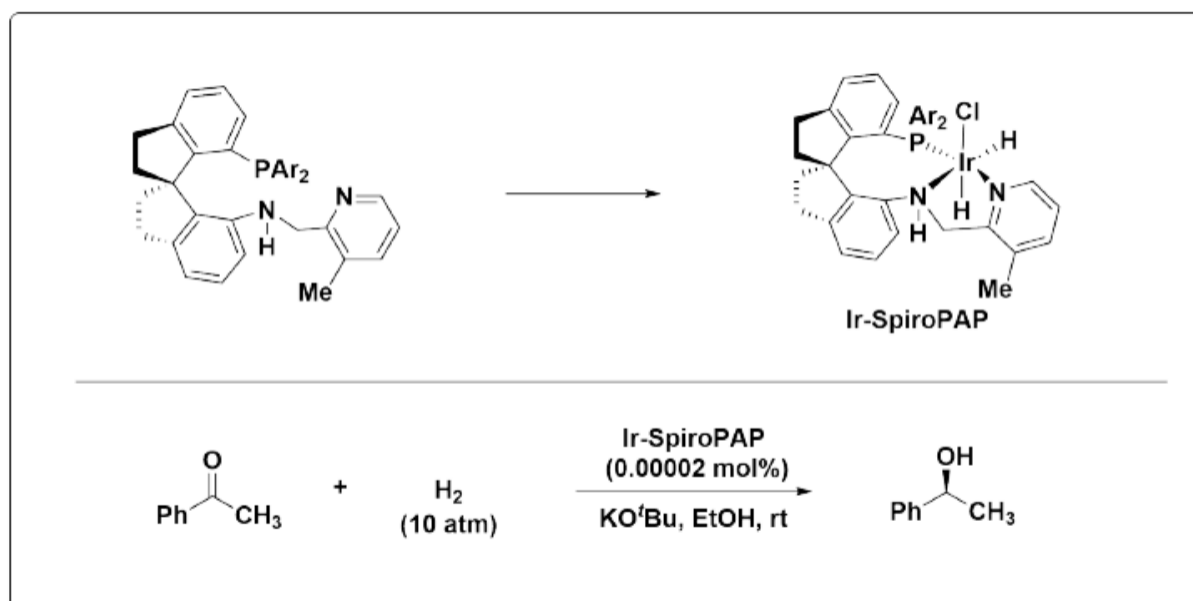


Eine genaue Zeichnung von **25** zeigt einen fünfgliedrigen Ring mit einem N-Phenyl-Stickstoff an Position 1, einer Carbonylgruppe an Position 2, $\text{CH}(\text{S}-\text{P}_3)$ an Position 3, einer Methylengruppe an Position 4 und einem Kohlenstoffatom, das sowohl $-\text{OH}$ als auch $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{P}_3$ trägt, an Position 5. Die beiden P_3 -Gruppen sind getrennte Proteinmoleküle. Bei diesem Ringschluss wird kein Wasser abgespalten, und die Stereochemie muss nicht angegeben werden.

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

Aufgabe 8: Erstaunlicher chiraler Spirokatalysator

Chirale Verbindungen sind für die menschliche Gesundheit wichtig; beispielsweise sind mehr als 50% der derzeit klinisch eingesetzten Arzneimittel einzelne Enantiomere chiraler Moleküle. Die Synthese chiraler Moleküle in enantiomerenangereicherter Form stellt jedoch eine große Herausforderung dar. Das Team von Professor Qilin Zhou an der Nankai-Universität in China entwickelte eine Reihe chiraler Spirokatalysatoren mit hoher Aktivität, die die Effizienz der asymmetrischen Synthese auf ein neues Niveau hoben und in der pharmazeutischen Industrie breite Anwendung finden. Mit diesen Katalysatoren lassen sich bis zu 99.9% ee erreichen, und sie können bei einer Katalysatorbeladung von nur 0.00002 mol% eingesetzt werden. Dieses Forschungsergebnis wurde 2019 mit dem ersten Preis des National Natural Science Award of China ausgezeichnet.

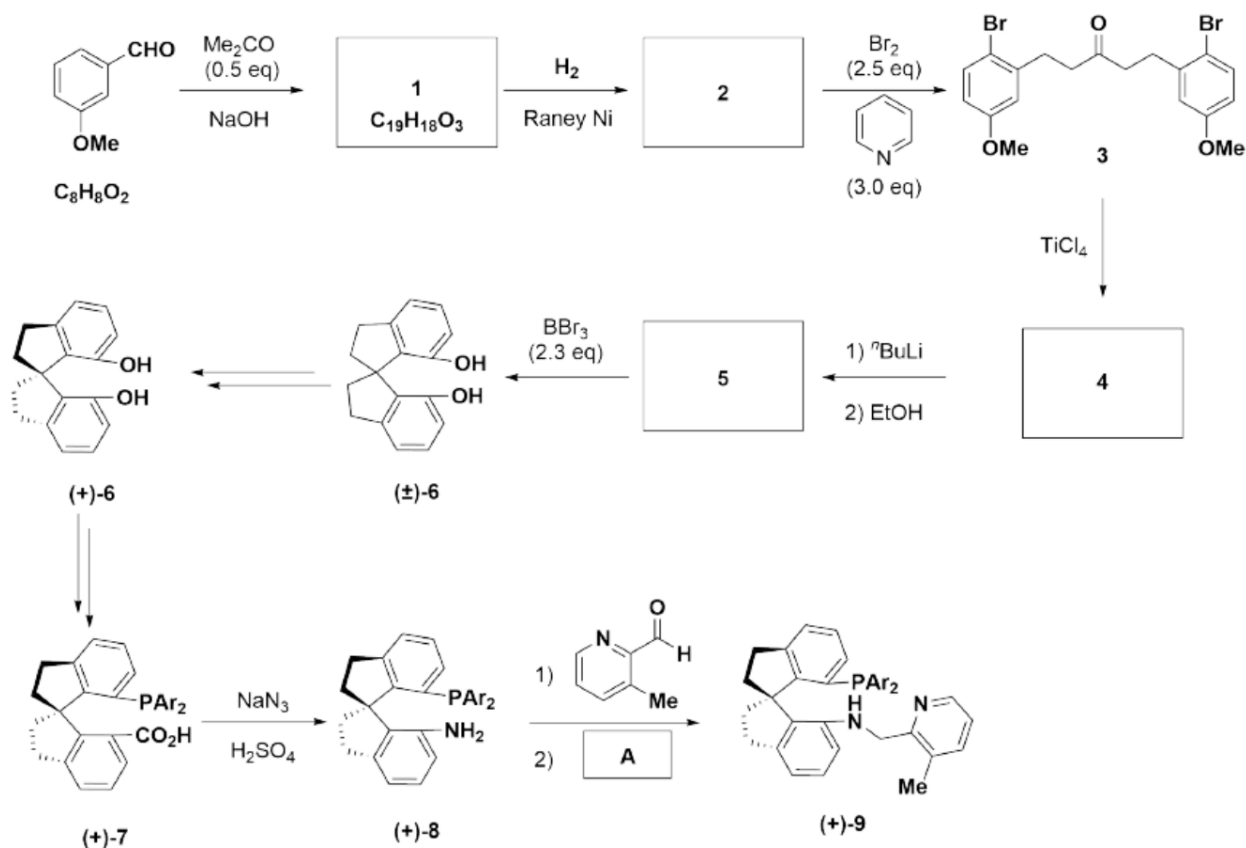


Hinweis:

$\text{Ar} = 3, 5-(^t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3$

Teil A

Der Syntheseweg des chiralen Liganden SpiroPAP ist im folgenden Schema dargestellt.



Hinweis:

eq = Äquivalent

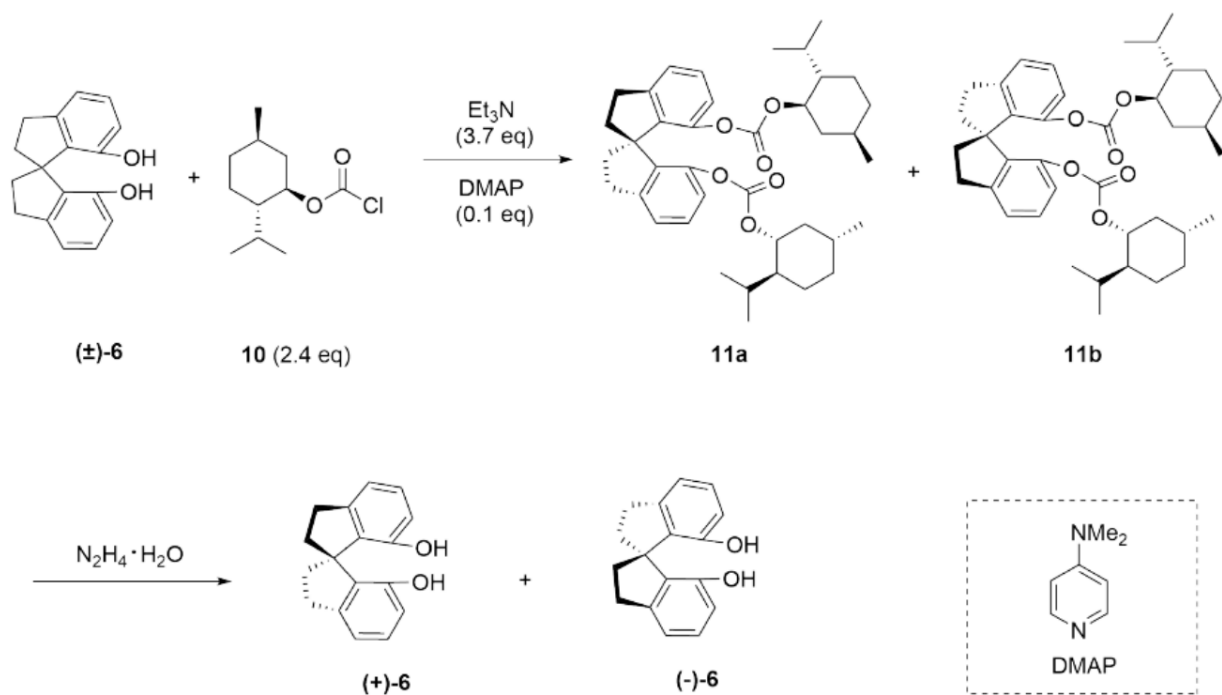
$\text{Ar} = 3, 5-(^t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3$

8.1 Zeichnen Sie die Strukturen von **1**, **2**, **4**, **5**. (Die Stereochemie wird nicht berücksichtigt.)

8.2 Welches der folgenden Reagenzien **A** kann NICHT für die Umwandlung von **8** in **9** verwendet werden?

- (a) $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$
- (b) NaBH_3CN
- (c) NH_2NH_2 , NaOH
- (d) NaBH_4

Die racemische Spiroverbindung **6** reagiert mit (–)-Menthylchlorformiat (**10**) zu den Verbindungen **11a** und **11b**, die durch Säulenchromatographie getrennt werden können. Durch anschließende Hydrazinolyse erhält man optisch reines (+)-**6** und (–)-**6**.



Hinweis:

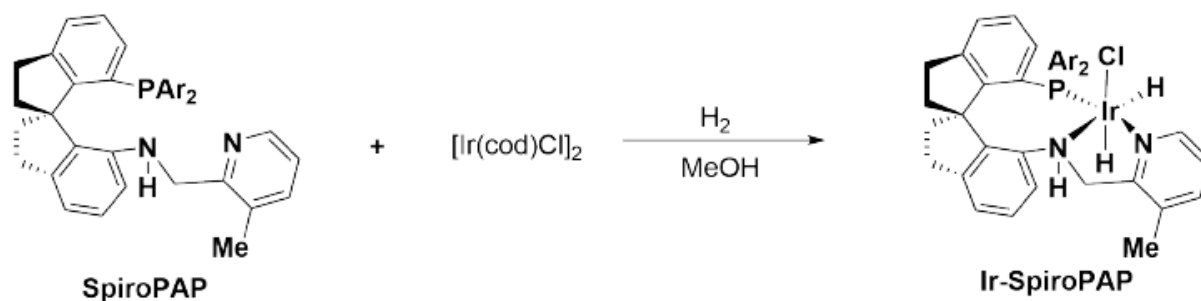
eq = Äquivalent

8.3 Wählen Sie die richtige Aussage aus.

- (a) Die Verbindungen **11a** und **11b** sind ein Enantiomerenpaar.
- (b) Die Verbindungen **11a** und **11b** sind ein Diastereomerenpaar.
- (c) Die Verbindungen **11a** und **11b** sind ein Paar von *cis-trans*-Isomeren.
- (d) Die Verbindungen **11a** und **11b** sind ein Paar von Konformationsisomeren.

Teil B

Ir-SpiroPAP wurde durch Reaktion von SpiroPAP mit $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (cod ist Cycloocta-1,5-dien) in MeOH unter Wasserstoff hergestellt, wie unten gezeigt.



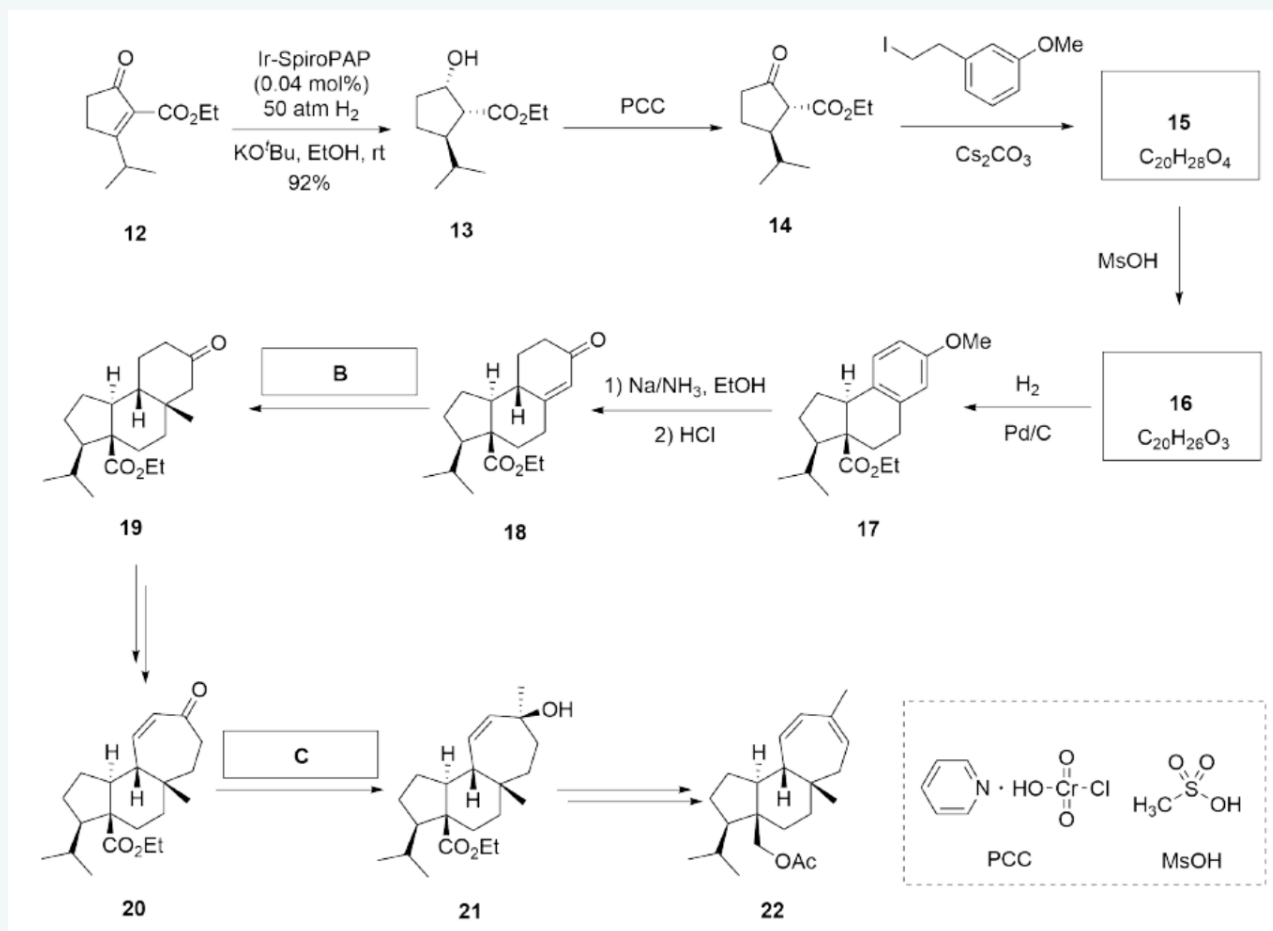
Hinweis:

$\text{Ar} = 3, 5\text{-(}^t\text{Bu)}_2\text{C}_6\text{H}_3$

8.4 Geben Sie die Oxidationszahl von Ir im Katalysator Ir-SpiroPAP an.

8.5 Geben Sie die Anzahl der Valenzelektronen in den d-Orbitalen des Metalls Ir im Katalysator Ir-SpiroPAP an.

Der chirale Spirokatalysator Ir-SpiroPAP wurde für die asymmetrische Totalsynthese des Diterpens **22** vom Mulinan-Typ verwendet, wie unten gezeigt.



8.6 Zeichnen Sie die Strukturen von **15** und **16** einschließlich der korrekten Stereochemie.

8.7 Wählen Sie aus den folgenden Reagenzien das am besten geeignete für **B** aus.

- (a) MeLi/CeCl₃
- (b) MeLi/CuI
- (c) MePh₃P⁺ I⁻, ⁿBuLi
- (d) Me₃S⁺ I⁻, NaH

8.8 Wählen Sie aus den folgenden Reagenzien das am besten geeignete für **C** aus.

- (a) MeLi/CeCl₃
- (b) MeLi/CuI
- (c) MePh₃P⁺ I⁻, ⁿBuLi
- (d) Me₃S⁺ I⁻, NaH

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

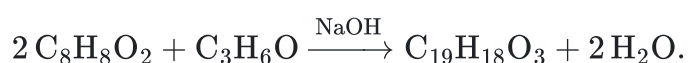
- **8.1**
- **1:** 1,5-Bis(3-methoxyphenyl)penta-1,4-dien-3-on.
SMILES: COc1cccc(C=CC(=O)C=Cc2cccc(OC)c2)c1
- **2:** 1,5-Bis(3-methoxyphenyl)pentan-3-on.
SMILES: COc1cccc(CCC(=O)CCc2cccc(OC)c2)c1
- **4:** 4,4'-Dibrom-7,7'-dimethoxy-1,1'-spirobiindan.
SMILES: COc1ccc(Br)c2c1C1(CCC3c(Br)ccc(OC)c31)CC2
- **5:** 7,7'-Dimethoxy-1,1'-spirobiindan.
SMILES: COc1cccc2c1C1(CCC3cccc(OC)c31)CC2
- **8.2: (c)** Hydrazin, NN , mit Natriumhydroxid, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$.
- **8.3: (b)** Diastereomere.
- **8.4:** Die Oxidationszahl von Ir ist +3.
- **8.5: Sechs *d*-Elektronen**, d. h. $5d^6$.
- **8.6**
- **15:** Ethyl-(1*S*,5*R*)-1-[2-(3-methoxyphenyl)ethyl]-2-oxo-5-(propan-2-yl)cyclopentan-1-carboxylat.
SMILES: CCOC(=O)[C@]1(CCc2cccc(OC)c2)C(=O)CC[C@@H]1C(C)C
- **16:** Ethyl-(3*R*,3*aS*)-7-methoxy-3-(propan-2-yl)-2,3,4,5-tetrahydro-3*aH*-cyclopenta[*a*]naphthalin-3*a*-carboxylat.
SMILES: CCOC(=O)[C@]12CCC3cc(OC)ccc3C1=CC[C@@H]2C(C)C
Sowohl in **15** als auch in **16** stehen die Ethoxycarbonyl- und Isopropylgruppen **cis** zueinander. In **16** liegt die nichtaromatische Doppelbindung im Fünfring.
- **8.7: (b)** Methyllithium, $[\text{Li}^+] \cdot [\text{CH}_3^-]$, mit Kupfer(I)-iodid, $[\text{Cu}^+] \cdot [\text{I}^-]$.
- **8.8: (a)** Methyllithium, $[\text{Li}^+] \cdot [\text{CH}_3^-]$, mit Cer(III)-chlorid, $[\text{Ce}^{+3}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$.

Lösung

8.1 — Strukturen von 1, 2, 4 und 5

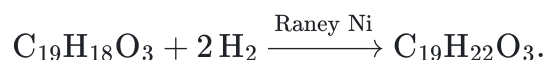
Der als Ausgangsstoff verwendete Aldehyd ist **3-Methoxybenzaldehyd**, COc1cccc(C=O)c1, und das als Reagenz eingesetzte Keton ist **Aceton**, CC(=O)C.

Bildung von 1. Aceton besitzt zwei enolisierbare Methylgruppen. Die angegebenen 0.5 Äquivalente Aceton ermöglichen daher die Kondensation von zwei Aldehydmolekülen mit einem Acetonmolekül. Zwei Aldoladditionen mit jeweils anschließender Dehydratisierung ergeben das konjugierte Dienon **1**:



Zeichnen Sie daher eine zentrale Ketongruppe, die auf jeder Seite eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ (3-methoxyphenyl)-Gruppe trägt. Die Summenformel stimmt mit der angegebenen Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$ überein. Die Stereochemie der Alkene wird wie gefordert weggelassen.

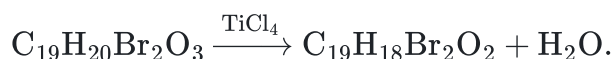
Bildung von 2. Durch Hydrierung werden beide Kohlenstoff–Kohlenstoff–Doppelbindungen reduziert. Die Ketongruppe bleibt erhalten, wie die Struktur von **3** bestätigt:



Somit besitzt **2** eine zentrale Ketongruppe mit zwei $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(3\text{-methoxyphenyl})$ -Gruppen.

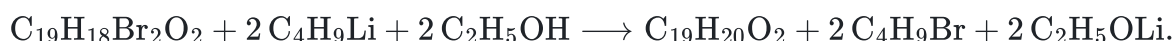
Bildung von 4. Im vorgegebenen dibromierten Keton **3** blockiert Brom jeweils eine ortho-Position jedes Arylrings. Titanatetrachlorid aktiviert die Carbonylgruppe und ermöglicht dadurch aufeinanderfolgende intramolekulare Friedel–Crafts–Cyclisierungen an den beiden nicht blockierten ortho-Positionen.

Das ursprüngliche Carbonylkohlenstoffatom wird zum gemeinsamen Spirokohlenstoffatom zweier Fünfringe. Die Nettobilanz der organischen Umsetzung lautet:



Zeichnen Sie zwei Indaneinheiten, die nur ihr C1-Atom gemeinsam haben. Jeder aromatische Ring trägt Brom an C4 und eine Methoxygruppe an C7. Daraus ergibt sich **4**, 4,4'-Dibrom-7,7'-dimethoxy-1,1'-spirobiindan.

Bildung von 5. Butyllithium bewirkt einen Brom–Lithium-Austausch an beiden Arylbromiden. Anschließend protoniert Ethanol die beiden Kohlenstoff–Lithium-Stellen und ersetzt dadurch beide Bromatome durch Wasserstoff. Eine ausgeglichene Gesamtgleichung lautet:

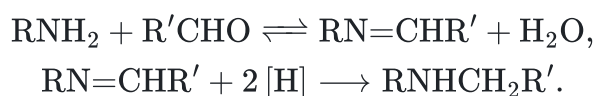


Das Spirogerüst und beide Methoxygruppen bleiben intakt, sodass **5** entsteht. Die anschließende Spaltung der Methylether durch Bortribromid liefert die beiden phenolischen Gruppen von **6** und bestätigt damit die Positionen der Methoxygruppen.

8.2 — Reagenz A, das nicht verwendet werden kann

Bei der Umwandlung handelt es sich um eine **reduktive Aminierung**. Die primäre Aminogruppe von **8** kondensiert zunächst mit **3-Methylpyridin-2-carbaldehyd**, Cc1cccnc1C=O, zu einem Imin. Die anschließende Reduktion ergibt das sekundäre Amin **9**.

Mit R für den Spiroarylrest und R' für die 3-Methylpyridin-2-yl-Gruppe gilt:



Hier bezeichnet $2[\text{H}]$ die formalen Wasserstoffäquivalente, die durch Reduktion und Protonierung zugeführt werden.

Die folgenden Reagenzien können das Imin reduzieren:

- **Natriumtriacetoxyborhydrid:** $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}-] (\text{OC}(\text{C})=\text{O}) (\text{OC}(\text{C})=\text{O}) \text{OC}(\text{C})=\text{O}$
- **Natriumcyanoborhydrid:** $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}_3-] \text{C}\equiv\text{N}$
- **Natriumborhydrid:** $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}_4-]$

Natriumborhydrid ist geeignet, da das Schema zuerst die Kondensation und danach die Reduktion vorsieht.

Hydrazin mit Natriumhydroxid stellt **Wolff–Kishner-Bedingungen** bereit. Unter diesen Bedingungen wird eine Carbonylgruppe über ein Hydrazon in eine Methylengruppe umgewandelt; die erforderliche Reduktion des Imins unter Erhalt der Verknüpfung mit der Aminogruppe von **8** erfolgt dabei nicht.

Daher **kann A nicht (c) sein**.

8.3 — Beziehung zwischen 11a und 11b

Die beiden Derivate besitzen:

- Entgegengesetzte Konfigurationen des Spirogerüsts.
- Dieselben Konfigurationen an jedem Stereozentrum ihrer Menthylgruppen.

Bei einem Spiegelbild wären sowohl die Spirokonfiguration als auch alle Menthyl-Stereozentren invertiert. Da sich nur die Spirokonfiguration unterscheidet, **sind 11a und 11b Diastereomere**.

Ihre unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften ermöglichen eine chromatographische Trennung. Durch Abspaltung der vom Menthol abgeleiteten Carbonatgruppen werden anschließend die getrennten Enantiomere von **6** freigesetzt.

Somit ist **(b)** richtig.

8.4 — Oxidationszahl von Ir

Der abgebildete Komplex ist neutral. Seine Liganden umfassen:

- Einen neutralen dreizähligen Phosphin–Amin–Pyridin-Liganden.
- Einen **Chloridoliganden**, $[\text{Cl}^-]$, mit der Ladung -1 .
- Zwei **Hydridoliganden**, $[\text{H}^-]$, mit jeweils der Ladung -1 .

Der an den Aminstickstoff gebundene Wasserstoff gehört zum neutralen Amin; er ist kein zusätzlicher Hydridoligand.

Wenn die Oxidationszahl von Ir x ist, gilt

$$x + 0 - 1 - 1 - 1 = 0,$$

also

$$\boxed{x = +3}.$$

Die drei Donoratome von SpiroPAP, das Chlorid und die beiden Hydride ergeben einen sechsfach koordinierten, annähernd oktaedrischen Komplex.

8.5 — Anzahl der d -Elektronen des Metalls

Iridium gehört zur Gruppe 9. Die formale Anzahl der d -Elektronen beträgt daher

$$n_d = 9 - \text{Oxidationszahl} = 9 - 3 = 6.$$

Somit besitzt das Metall die Konfiguration

$$\boxed{5d^6}.$$

Als Konsistenzprüfung ergeben die sechs d -Elektronen zusammen mit den zwölf von den sechs Donorstellen beigesteuerten Elektronen einen 18-Elektronen-Komplex.

8.6 — Strukturen und Stereochemie von 15 und 16

Um die Atome nachzuverfolgen, wird der Cyclopentanonring von **14** wie folgt nummeriert:

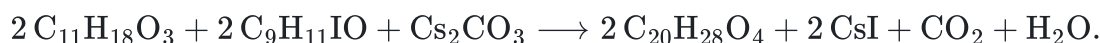
- **C1:** das Kohlenstoffatom, das die Ethoxycarbonylgruppe trägt.
- **C2:** das Carbonylkohlenstoffatom der Ketongruppe.
- **C3 und C4:** die beiden Methylenkohlenstoffatome.
- **C5:** das Kohlenstoffatom, das die Isopropylgruppe trägt.

Im neu hinzukommenden aromatischen Ring trage C1' die Ethylbrücke und C3' die Methoxygruppe.

Bildung von 15. Das Alkylierungsreagenz ist **1-(2-Iodethyl)-3-methoxybenzol**, COc1cccc(CCI)c1.

Der Wasserstoff an C1 von **14** liegt zwischen der Keton- und der Estercarbonylgruppe. Eine durch Carbonat unterstützte Enolatbildung mit anschließender S_N2 -Alkylierung führt eine $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(3\text{-methoxyphenyl})$ -Gruppe an C1 ein.

Eine Gesamtbilanz unter Einbeziehung der Neutralisation durch Carbonat lautet:



Die resultierende Summenformel ist die angegebene Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$.

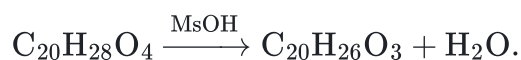
Stereochemie von 15. Durch die Enolatbildung geht die ursprüngliche Konfiguration an C1 verloren; dieses Stereozentrum wird bei der Alkylierung neu gebildet. Die Konfiguration an C5 bleibt erhalten.

Die nachfolgende Struktur **17** legt die erforderliche relative Konfiguration fest: Ihre Ethoxycarbonyl- und Isopropylgruppen sind beide mit ausgefüllten Keilen dargestellt. Daher müssen diese Gruppen bereits in **15 cis** zueinander stehen. Der neue Phenethylsubstituent steht **trans** zur Isopropylgruppe.

Um **15** in der Orientierung von **14** zu zeichnen, behalten Sie die mit einem ausgefüllten Keil dargestellte Isopropylgruppe bei und zeichnen Sie die Ethoxycarbonylgruppe auf derselben Seite sowie die neue Phenethylgruppe auf der gegenüberliegenden Seite. Die absolute Konfiguration ist **(1S,5R)**, wie im SMILES der Antwort kodiert.

Bildung von 16. Methansulfonsäure aktiviert die Ketongruppe für einen intramolekularen Friedel–Crafts-Angriff. Das aromatische C6' greift das Carbonylkohlenstoffatom C2 an, wodurch ein neuer Sechsring entsteht. C6' steht ortho zur Brücke und para zur Methoxygruppe.

Der entstehende Alkohol spaltet Wasser ab. C1 trägt nach der Alkylierung keinen Wasserstoff, sodass bei der Dehydratisierung die **C2=C3-Doppelbindung im Fünfring** entsteht:



Dies stimmt mit der für **16** angegebenen Summenformel überein.

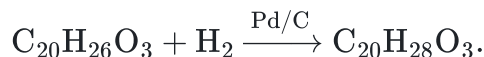
Die Konfigurationen an den ursprünglichen Atomen C1 und C5 bleiben unverändert. In der in der Antwort verwendeten Nomenklatur für kondensierte Ringe entsprechen diese **3aS** bzw. **3R**.

Eine präzise Vorgehensweise zum Zeichnen von **16** besteht darin, von der vorgegebenen Struktur **17** auszugehen:

1. Behalten Sie das gesamte Kohlenstoffgerüst, die Methoxygruppe, die Estergruppe und die Isopropylgruppe bei.
2. Behalten Sie die mit ausgefüllten Keilen dargestellten Ester- und Isopropylsubstituenten bei.

- Entfernen Sie den mit einem gestrichelten Keil dargestellten Wasserstoff am oberen Verknüpfungsatom des Fünf- und Sechsrings.
- Ändern Sie die Bindung von diesem Verknüpfungsatom zum benachbarten Kohlenstoffatom des Fünfrings, das nicht zur Ringverknüpfung gehört, in eine Doppelbindung.

Die Hydrierung dieses Alkens ergibt anschließend **17**:



8.7 — Bestes Reagenz für B

Der Vergleich von **18** mit **19** zeigt, dass die erforderliche Umwandlung:

- Eine Methylgruppe am **β-Kohlenstoffatom** des Enons einführt.
- Die Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindung des Enons aufhebt.
- Die Ketongruppe erhält.

Dies ist eine **konjugierte 1,4-Addition**.

Methylolithium mit Kupfer(I)-iodid liefert ein methylierendes Organokupferreagenz. Eine repräsentative Spezies ist **Lithiumdimethylcuprat**, $[\text{Li}^+]\cdot\text{C}[\text{Cu}^-]_2$, das formal wie folgt entsteht:



Die formale Bilanz der konjugierten Addition einschließlich Protonierung lautet:



Organocuprate begünstigen diese konjugierte Addition, wobei das methylsubstituierte gesättigte Keton **19** entsteht.

Daher **ist B (b)**, MeLi/CuI .

8.8 — Bestes Reagenz für C

Der Vergleich von **20** mit **21** zeigt, dass die erforderliche Umwandlung:

- Eine Methylgruppe direkt am Carbonylkohlenstoffatom der Ketongruppe einführt.
- Diese Carbonylgruppe in einen tertiären Alkohol umwandelt.
- Die bereits vorhandene Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindung erhält.

Dies ist eine **1,2-Addition an die Carbonylgruppe** mit der formalen Bilanz:



Methylolithium mit Cer(III)-chlorid erzeugt ein Organocerreagenz, das die Addition an die Carbonylgruppe begünstigt und konkurrierende Reaktionen aufgrund stark basischen Verhaltens vermindert. Die Protonierung des Alkoholats ergibt **21**.

Das kupferhaltige Reagenz begünstigt stattdessen die konjugierte Addition. Die zur Auswahl stehenden Phosphor- und Schwefelylide liefern nicht den erforderlichen methylsubstituierten tertiären Alkohol.

Daher **ist C (a)**, $\text{MeLi}/\text{CeCl}_3$.

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

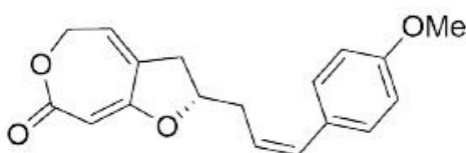
Aufgabe 9: Totalsynthese von Capitulacton

Die Pflanze *Curculigo capitulata* wächst in Südchina und wird seit Langem in der traditionellen chinesischen Pflanzenheilkunde zur Behandlung vieler Krankheiten verwendet. Capitulacton (**1**) wurde aus den Wurzeln von *Curculigo capitulata* isoliert. Seine Struktur einschließlich der absoluten Konfiguration wurde durch eine Kombination aus spektroskopischen Daten und Totalsynthese eindeutig aufgeklärt.



Curculigo capitulata

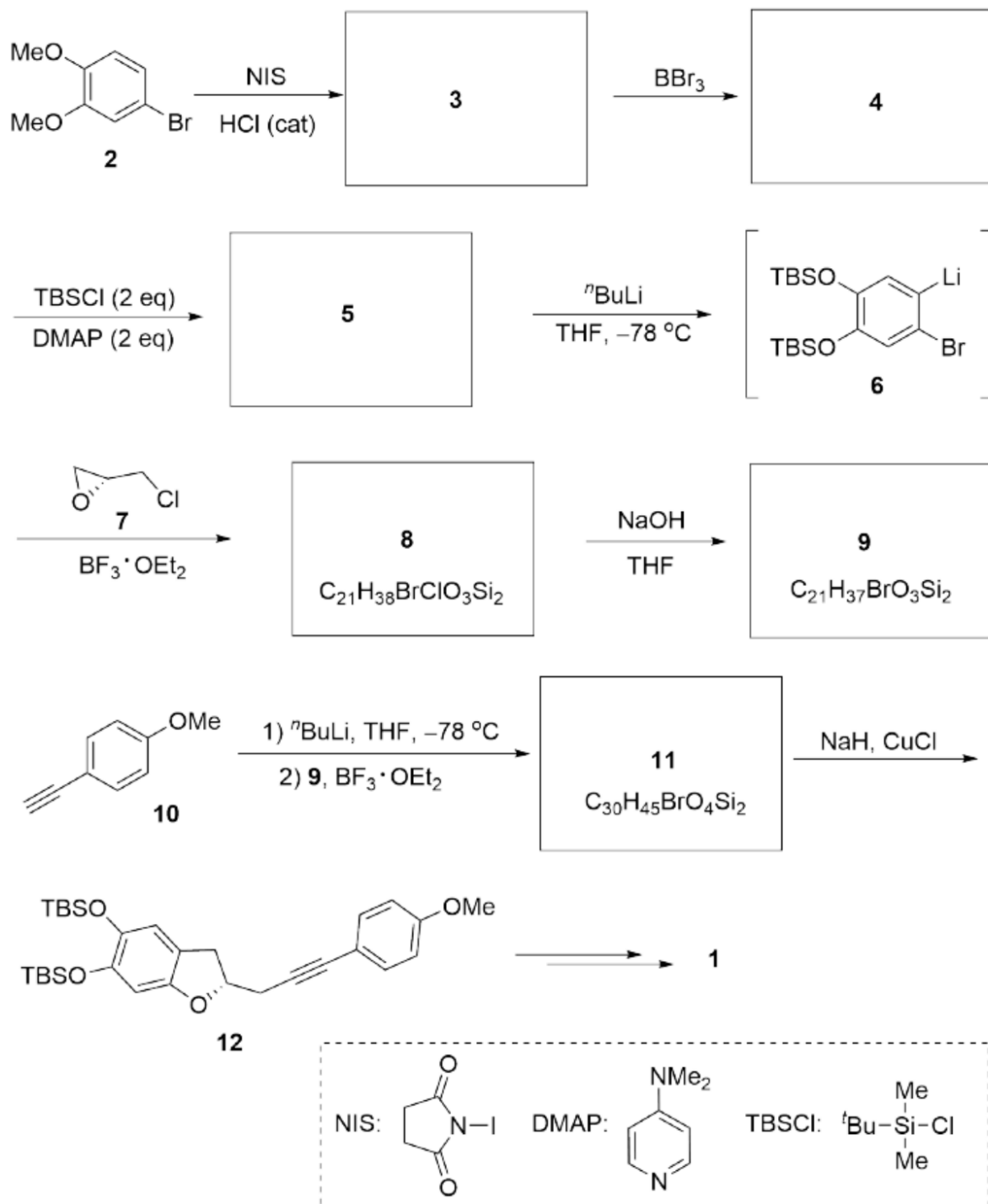
Curculigo capitulata



Capitulactone (**1**)

Capitulacton (**1**)

Die Totalsynthese von **1** begann mit der Iodierung von kommerziell erhältlichem 4-Bromveratrol **2** und verlief über das Schlüsselintermediat **12**, wie im folgenden Schema gezeigt.



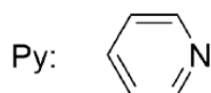
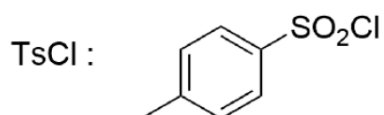
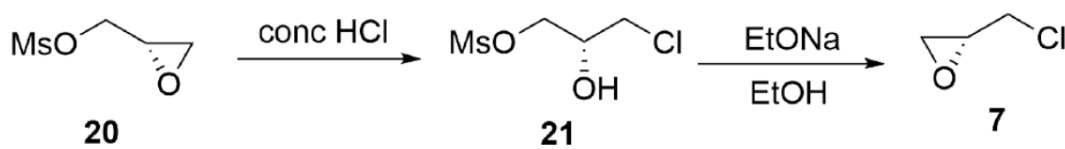
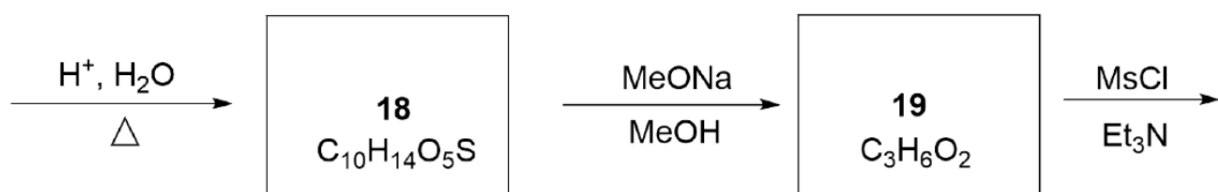
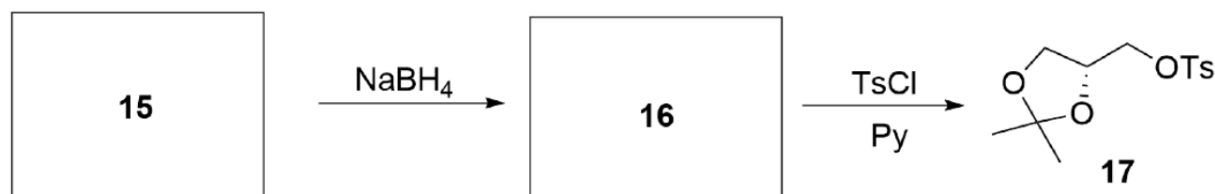
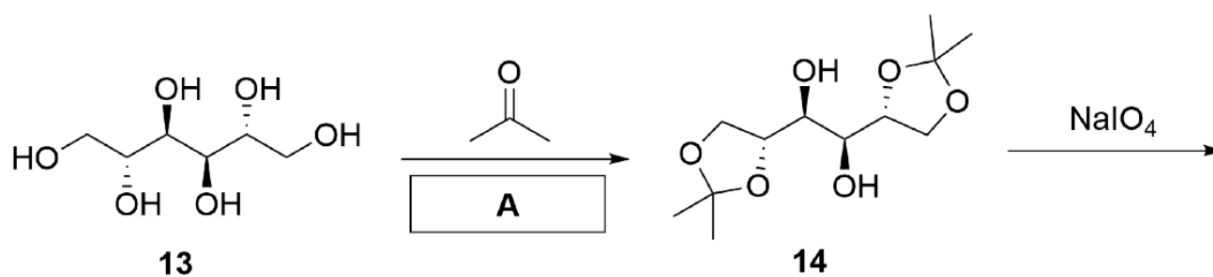
Hinweis:

cat = Katalysator

eq = Äquivalent

9.1 Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen **3-5**, **8**, **9** und **11** und geben Sie die Stereochemie aller Stereozentren an.

(*R*)-Epichlorhydrin (**7**) wurde aus (+)-Mannitol (**13**) über den unten gezeigten Syntheseweg hergestellt.



Hinweis:

eq = Äquivalent

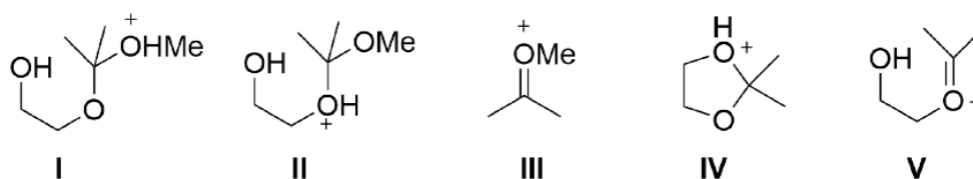
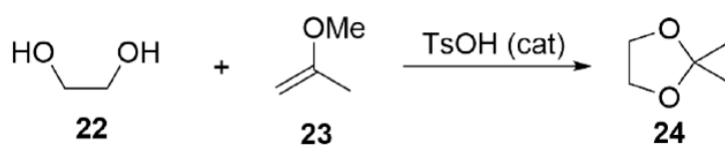
conc = konzentriert

9.2 Wählen Sie aus den folgenden Bedingungen die für **A** am besten geeignete aus.

- (a) Pyridin
- (b) 5% KOH/H₂O
- (c) 1% HCl/H₂O
- (d) Wasserfreies ZnCl₂

9.3 Zeichnen Sie die Strukturen der Zwischenprodukte **15**, **16**, **18** und **19** und geben Sie die Stereochemie aller Stereozentren an.

Das Diketal **14** kann auch durch Umsetzung von (+)-Mannitol (**13**) mit 2-Methoxypropen (**23**) in Gegenwart einer katalytischen Menge Toluolsulfonsäure (TsOH) in wasserfreiem Toluol hergestellt werden. Die Modellreaktion ist unten gezeigt.



9.4 Der vorgeschlagene Mechanismus dieser Reaktion umfasst die oben gezeigten Schlüsselintermediate (**I-V**). Wählen Sie die richtige Reihenfolge der Bildung dieser Schlüsselintermediate im Verlauf der Reaktion.

- (a) **I, II, III, IV, V**
- (b) **III, II, I, V, IV**
- (c) **III, I, II, IV, V**
- (d) **III, I, II, V, IV**

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **9.1.** Die Strukturen sind:

Verbindung	Name und absolute Konfiguration	SMILES
3	4-Brom-5-iod-1,2-dimethoxybenzol	<chem>COc1cc(I)c(Br)cc1OC</chem>
4	4-Brom-5-iodbenzol-1,2-diol	<chem>Oc1cc(I)c(Br)cc1O</chem>
5	1-Brom-2-iod-4,5-bis[(tert-butyl)dimethylsilyl]oxy]benzol	<chem>CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(I)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C</chem>
8	(2R)-1-Chlor-3-{2-brom-4,5-bis[(tert-butyl)dimethylsilyl]oxy]phenyl}propan-2-ol	<chem>CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(C[C@H](O)CC1)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C</chem>
9	(2R)-2-[(2-Brom-4,5-bis[(tert-butyl)dimethylsilyl]oxy]phenyl)methyl]oxiran	<chem>CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(C[C@H]2CO2)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C</chem>
11	(2S)-1-{2-Brom-4,5-bis[(tert-butyl)dimethylsilyl]oxy]phenyl}-5-(4-methoxyphenyl)pent-4-en-2-ol	<chem>CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(C[C@H](O)CC#Cc2ccc(OC)cc2)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C</chem>

Die Verbindungen **3–5** besitzen keine Stereozentren. Die Verbindungen **8, 9** und **11** besitzen jeweils eines.

- **9.2. (d) Wasserfreies Zinkchlorid, ZnCl_2 , $[\text{Zn}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$.**

- **9.3.** Die Strukturen sind:

Verbindung	Name und absolute Konfiguration	SMILES
15	(4R)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-carbaldehyd	<chem>CC1(C)OC[C@H](C=O)O1</chem>
16	[(4S)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl]methanol, auch (S)-Solketal genannt	<chem>CC1(C)OC[C@H](CO)O1</chem>
18	(2R)-2,3-Dihydroxypropyl-4-methylbenzolsulfonat	<chem>OC[C@@H](O)COS(=O)(=O)c1ccc(C)cc1</chem>
19	[(2R)-Oxiran-2-yl]methanol, auch (R)-Glycidol genannt	<chem>OC[C@@H]1CO1</chem>

- **9.4. (b):** III → II → I → V → IV.

Lösung

9.1 — Identifizierung der Verbindungen 3–5, 8, 9 und 11

Für die folgenden Erläuterungen gelte:

- Ar bezeichnet die **2-Brom-4,5-bis[(tert-butyldimethylsilyl)oxy]phenyl**-Gruppe.
- An bezeichnet die **4-Methoxyphenyl**-Gruppe.

Die vollständigen Molekülstrukturen einschließlich aller Schutzgruppen sind durch die SMILES im Abschnitt Antworten angegeben.

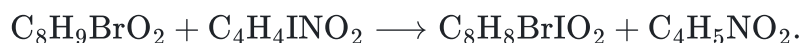
Bildung von 3: elektrophile aromatische Iodierung.

Das Ausgangsmaterial 4-Bromveratrol (**2**) ist 4-Brom-1,2-dimethoxybenzol, COc1ccc(Br)cc1OC.

Die Methoxygruppen aktivieren den Ring für die elektrophile aromatische Substitution. N-Iodsuccinimid liefert elektrophiles Iod. Die Iodierung erfolgt an der Position benachbart zum Brom und in para-Stellung zu einer Methoxygruppe. Diese Position ist auch durch das lithiumtragende Kohlenstoffatom in der vorgegebenen Struktur von **6** eindeutig festgelegt.

Somit ist **3 4-Brom-5-iod-1,2-dimethoxybenzol**.

N-Iodsuccinimid, O=C1CCC(=O)N1I, wird zu Succinimid, O=C1CCC(=O)N1. Die ausgeglichene Nettogleichung lautet



Bildung von 4: Spaltung beider Methylether.

Bortribromid koordiniert an die Ethersauerstoffatome und fördert die Spaltung der Sauerstoff–Methyl-Bindungen. Die hydrolytische Aufarbeitung ergibt die beiden phenolischen Gruppen. Die Aryl–Sauerstoff-Bindungen und beide Aryl–Halogen-Bindungen bleiben intakt.

Daher ist **4 4-Brom-5-iodbenzol-1,2-diol**.

Eine ausgeglichene Darstellung einschließlich der hydrolytischen Aufarbeitung lautet

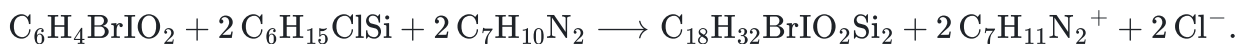


Bildung von 5: Schutz beider phenolischen Gruppen.

Die zwei Äquivalente tert-Butyldimethylsilylchlorid überführen beide phenolischen Gruppen in TBS-Ether. DMAP unterstützt die Silylierung und nimmt die freigesetzten Protonen auf.

Folglich besitzt **5** denselben substituierten aromatischen Ring wie **4**, wobei jedes OH durch $\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ersetzt ist.

Unter Verwendung der Summenformeln von TBSCl und DMAP lautet die ausgeglichene Nettogleichung



Bildung von 8: Ringöffnung von (R)-Epichlorhydrin.

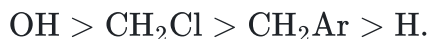
Durch Iod-Lithium-Austausch wird **5** in die gezeichnete Aryllithiumverbindung **6** überführt, wobei das Arylbromid erhalten bleibt.

Das Elektrophil **7** ist **(R)-Epichlorhydrin**, oder (2R)-2-(Chlormethyl)oxiran, $\text{ClC}[\text{C@H}]1\text{CO}1$.

Das Arylnukleophil greift das **weniger substituierte Epoxid-Kohlenstoffatom**, die endständige Ringgruppe CH_2 , an. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung am stereogenen Kohlenstoffatom wird nicht gespalten. Die Protonierung des entstehenden Alkoholats ergibt



Dies ist **8** mit **R**-Konfiguration. Die Prioritäten am Stereozentrum sind



Eine ausgeglichene Nettogleichung, die Lithium-Iod-Austausch, Epoxid-Ringöffnung und wässrige Aufarbeitung zusammenfasst, lautet



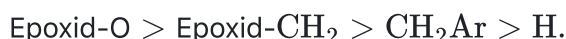
Die Summenformel des Produkts stimmt mit der vorgegebenen Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{BrClO}_3\text{Si}_2$ überein.

Bildung von 9: intramolekulare Epoxidbildung.

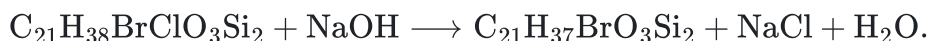
Hydroxid überführt den Alkohol in ein Alkoholat. Das Alkoholat greift das benachbarte primäre, chlortragende Kohlenstoffatom in einer intramolekularen S_N2 -Reaktion an.

Das neue Epoxid enthält daher das ursprünglich die Alkoholgruppe tragende Kohlenstoffatom und das Kohlenstoffatom, das zuvor zu CH_2Cl gehörte. Sein Substituent ist $\text{Ar}-\text{CH}_2-$.

Das angegriffene Kohlenstoffatom ist nicht das Stereozentrum, sodass die vorhandene räumliche Anordnung erhalten bleibt. Die Konfiguration von **9** ist **R**:



Die ausgeglichene Gleichung lautet

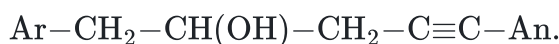


Die Summenformel ändert sich somit durch den Verlust von HCl, genau wie in der Aufgabe gezeigt.

Bildung von 11: Öffnung von Epoxid 9 durch ein Acetylid.

Verbindung **10** ist **1-Ethynyl-4-methoxybenzol**, $\text{COc1ccc(C\#C)cc1}$.

Ihre terminale Alkingruppe wird durch *n*-Butyllithium deprotoniert. Das entstehende Acetylid greift das weniger substituierte Kohlenstoffatom des Epoxids **9** an und ergibt nach Protonierung



Damit ist **11** identifiziert.

Erneut bleibt die Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindung am vorhandenen Stereozentrum erhalten. Dennoch wird sein Deskriptor zu **S**, da die Prioritäten nun wie folgt lauten:



Die beiden Kohlenstoffketten sind beim CIP-Vergleich zunächst gleichrangig; der Weg durch den ortho-bromierten aromatischen Ring erreicht schließlich das Brom und erhält dadurch Vorrang vor der Alkinylkette.

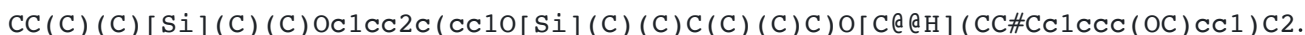
Die ausgeglichene Nettogleichung einschließlich Deprotonierung und wässriger Aufarbeitung lautet



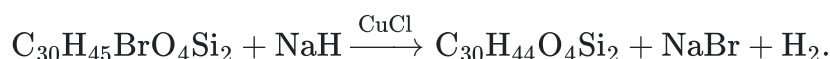
Dies ergibt die angegebene Summenformel $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{BrO}_4\text{Si}_2$.

Zur Überprüfung der Struktur kann die Alkoholgruppe von **11** die vorgegebene, durch NaH/CuCl vermittelte intramolekulare Aryletherbildung am benachbarten Arylbromid eingehen. Dabei entsteht der fünfgliedrige Ring von **12**:

(2S)-5,6-Bis[(tert-butyl dimethylsilyl)oxy]-2-[3-(4-methoxyphenyl)prop-2-yn-1-yl]-2,3-dihydrobenzofuran,

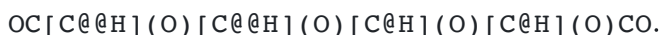


Die Nettogleichung der Cyclisierung lautet

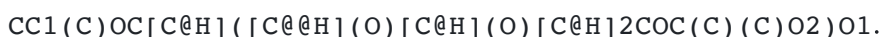


9.2 — Auswahl der Bedingung A

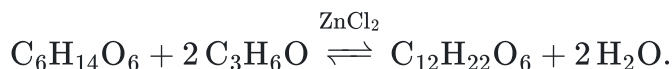
Das Ausgangsmaterial **13** ist **D-(+)-Mannitol**,



Durch Reaktion mit Aceton, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$, werden die endständigen **1,2- und 5,6-Diolpaare** als cyclische Ketale geschützt. Das Produkt **14** ist **1,2:5,6-Di-O-isopropyliden-D-mannitol**,



Die ausgeglichene Gleichgewichtsreaktion lautet



Wasserfreies ZnCl_2 , Option (d), ist die am besten geeignete Bedingung. Es wirkt als Lewis-Säure und aktiviert Aceton; wasserfreie Bedingungen begünstigen die Ketalbildung.

Pyridin und wässrige KOH bewirken nicht die erforderliche Säureaktivierung. Wässrige HCl liefert zwar Säure, doch die große Wassermenge wirkt der Ketalbildung entgegen und begünstigt die Ketalhydrolyse.

9.3 — Identifizierung von 15, 16, 18 und 19

Bildung von 15: Periodatspaltung des zentralen Diols.

In **14** sind die beiden endständigen Diole geschützt, sodass nur die Hydroxygruppen an den ursprünglichen Mannitol-Kohlenstoffatomen 3 und 4 für die Periodatoxidation zur Verfügung stehen.

Periodat bildet mit diesem vicinalen Diol ein cyclisches Zwischenprodukt und spaltet die Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen. Beide werden jeweils zu einem Aldehyd-Kohlenstoffatom. Die beiden Hälften sind identisch und ergeben **zwei Moleküle (R)-Glycerinaldehydacetamid, 15**.

Die ausgeglichene Gleichung lautet



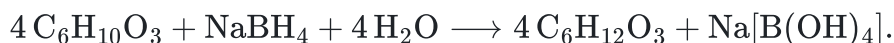
Um **15** zu zeichnen, behalten Sie den Acetonidring und die in **17** gezeigte stereochemische Anordnung bei, ersetzen jedoch dessen CH_2OTs -Substituenten durch CHO . Das Stereozentrum im Ring hat die Konfiguration **R**.

Bildung von 16: Aldehydreduktion.

Natriumborhydrid reduziert die Aldehydgruppe von **15** zu einem primären Alkohol. Das vorhandene Stereozentrum und das Acetonid werden dabei nicht verändert.

Somit ist **16 (S)-Solketal**. Um es zu zeichnen, ersetzen Sie die CH_2OTs -Gruppe von **17** durch CH_2OH und behalten dabei die dargestellte Geometrie bei.

Eine ausgeglichene formale Reduktionsgleichung einschließlich wässriger Aufarbeitung lautet



Der Wechsel von **R** in **15** zu **S** in **16** beruht auf einer Änderung der Prioritäten, nicht auf einer Inversion:

Verbindung	CIP-Prioritätsreihenfolge am vorhandenen Stereozentrum
15	Ring-O > CHO > Ring- CH_2O > H
16	Ring-O > Ring- CH_2O > CH_2OH > H

In **15** wird das Aldehyd-Kohlenstoffatom als (O, O, H) verglichen und erhält damit Vorrang vor (O, H, H) des Methylen-Kohlenstoffatoms im Ring. Nach der Reduktion sind die beiden Methylenzweige zunächst gleichrangig, doch das Ringsauerstoffatom ist an Kohlenstoff gebunden, während das Hydroxysauerstoffatom an Wasserstoff gebunden ist.

Bildung von 18: Tosylierung mit anschließender Acetonidhydrolyse.

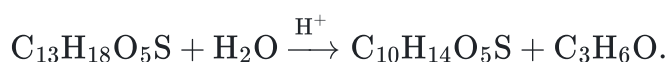
Die Tosylierung der einzigen freien Alkoholgruppe in **16** ergibt die vorgegebene Verbindung **17**, **[(4R)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl]methyl-4-methylbenzolsulfonat**,
CC1(C)OC[C@H](COS(=O)(=O)c2ccc(C)cc2)O1.

Die saure Hydrolyse entfernt die Acetonidgruppe und setzt die primäre und die sekundäre Hydroxygruppe wieder frei, während das endständige Tosylat erhalten bleibt. Somit besitzt **18** die Konnektivität



und die Konfiguration **R**.

Die ausgeglichene Hydrolysegleichung lautet



Die Summenformel ist daher wie gefordert $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}$.

Bildung von 19: intramolekulare Substitution des Tosylats.

Methanolat deprotoniert die sekundäre Alkoholgruppe von **18**. Das entstehende Alkoholat greift das benachbarte primäre CH₂OTs-Kohlenstoffatom an, wobei Tosylat abgespalten und ein Epoxid gebildet wird.

Das Produkt ist **(R)-Glycidol, 19**: ein Epoxid mit einem Hydroxymethylsubstituenten. Die Substitution erfolgt an einem primären Kohlenstoffatom, sodass das vorhandene Stereozentrum seine räumliche Anordnung beibehält.

Die ausgeglichene Nettogleichung lautet



Um **19** zu zeichnen, verwenden Sie die für **20** gezeigte Epoxidgeometrie und ersetzen MsO durch HO. Dies ergibt die geforderte Summenformel C₃H₆O₂.

Die nachfolgenden vorgegebenen Umwandlungen ermöglichen eine Konsistenzprüfung:

- **20, [(2S)-Oxiran-2-yl]methylnmethansulfonat**, CS(=O)(=O)OC[C@H]1CO1, entsteht durch Mesylierung der primären Alkoholgruppe.
- Die Epoxid-Ringöffnung am endständigen Kohlenstoffatom ergibt **21, (2R)-3-Chlor-2-hydroxypropylmethansulfonat**, CS(=O)(=O)OC[C@H](O)CC1.
- Die anschließende intramolekulare Substitution des Mesylats ergibt das vorgegebene **(R)-Epichlorhydrin, 7**.

Diese Schritte bewahren die Geometrie des stereogenen Kohlenstoffatoms; Änderungen der Deskriptoren ergeben sich aus Änderungen der Substituentenprioritäten.

9.4 – Reihenfolge der Ketalisierungsintermediate

Die Reaktanten sind **Ethylenglykol (22)**, OCCO, und **2-Methoxyprop-1-en (23)**, C=C(C)OC.

Die richtige Reihenfolge ist **III → II → I → V → IV**, aus den folgenden Gründen.

1. III: methoxystabilisiertes Isopropyl-Oxocarbeniumion, C[O+]=C(C)C.

Das Alken wird an seinem endständigen Kohlenstoffatom protoniert, wodurch dieses Kohlenstoffatom zu einer Methylgruppe wird. Elektronendonierung durch das Methoxysauerstoffatom stabilisiert das entstehende Kation. Die Zeichnung stellt dessen mesomere Grenzstruktur mit positiver Ladung am Sauerstoff und einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung dar.

2. II: das am hinzukommenden Ethylenglykolsauerstoffatom protonierte gemischte Ketal, COC(C)(C)[OH+]CCO.

Ein Hydroxysauerstoffatom des Ethylenglykols greift das elektrophile Kohlenstoffatom von **III** an. Die Kohlenstoff-Sauerstoff- π -Elektronen werden auf das Methoxysauerstoffatom verschoben. Das angreifende Sauerstoffatom besitzt nun drei Bindungen und trägt die positive Ladung.

3. I: das am Methoxysauerstoffatom protonierte gemischte Ketal, C[OH+]C(C)(C)OCCO.

Durch eine Protonenübertragung, die durch andere Moleküle im Reaktionsgemisch vermittelt werden kann, gelangt das Proton vom hinzukommenden Glykolsauerstoffatom auf das Methoxysauerstoffatom. Dadurch wird die Methoxygruppe bei der Bindungsspaltung zu einer geeigneten neutralen Abgangsgruppe.

4. **V: 2-hydroxyethoxystabilisiertes Isopropyl-Oxocarbeniumion**, CC(C)=[O+]CCO.

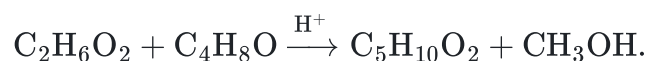
Methanol, CO, wird abgespalten. Elektronendonierung durch das verbleibende Ethersauerstoffatom erzeugt die als **V** gezeigte Oxocarbenium-Grenzstruktur.

5. **IV: O-protoniertes 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan**, CC1(C)OCC[OH+]1.

Die verbleibende Hydroxygruppe greift das elektrophile Kohlenstoffatom intramolekular an. Dadurch schließt sich der fünfgliedrige Ring, während die Kohlenstoff-Sauerstoff- π -Elektronen auf das andere Sauerstoffatom verschoben werden.

Schließlich regeneriert die Deprotonierung von **IV** den Säurekatalysator und ergibt **2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan (24)**, CC1(C)OCCO1.

Die ausgeglichene Gesamtreaktion lautet



Die SMILES für **III** und **V** codieren die in der Aufgabe gezeichneten mesomeren Grenzstrukturen; die tatsächliche positive Ladung ist über die Sauerstoff-Kohlenstoff-Einheit delokalisiert.

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