

IChO 2023

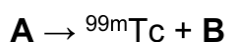
Theorieaufgaben und Lösungen · Zürich, Schweiz · 10 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2023/

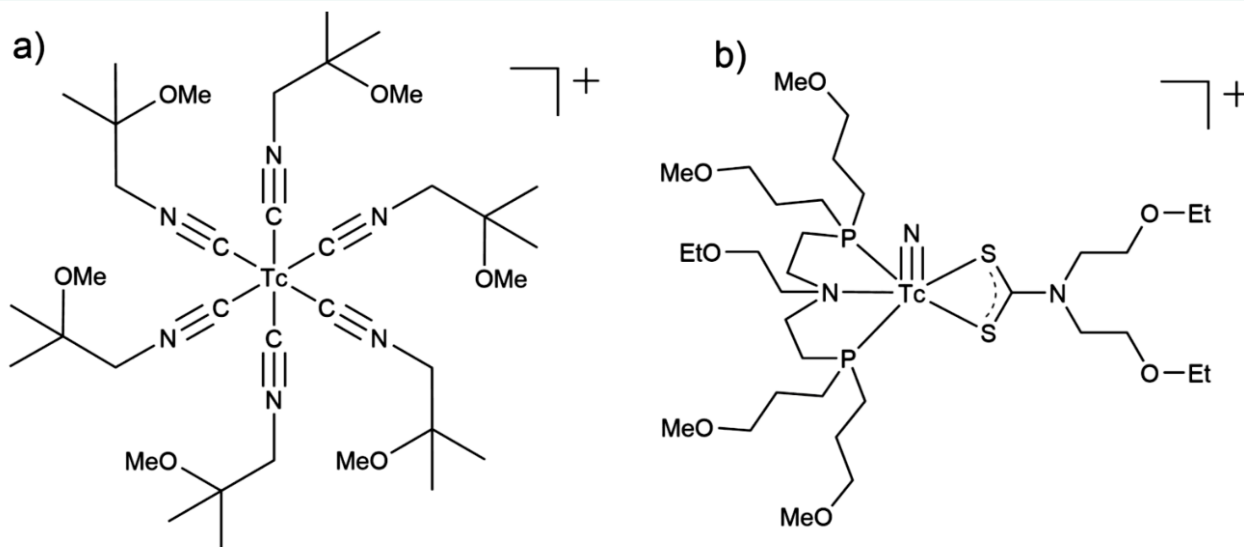
Aufgabe 1: Molekulare Bildgebung

Die molekulare Bildgebung ist ein leistungsfähiges Werkzeug der medizinischen Diagnostik. Das Kernisomer ^{99m}Tc (m = metastabil) des Isotops ^{99g}Tc (g = Grundzustand) besitzt hervorragende Strahlungseigenschaften (γ -Strahler, $t_{1/2} = 6.015 \text{ h}$) für die nuklearmedizinische Bildgebung. ^{99m}Tc wird durch β^- -Zerfall eines Mutternuklids in einem sogenannten Technetiumgenerator als ^{99m}Tc -Pertechnetat $[\text{}^{99m}\text{TcO}_4]^-$ gewonnen.

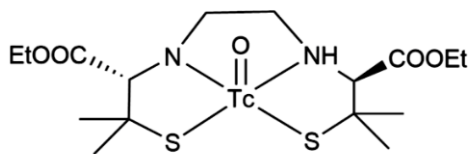
1.1 Bestimmen Sie das Mutternuklid (**A**) von ^{99m}Tc und das emittierte Teilchen (**B**).



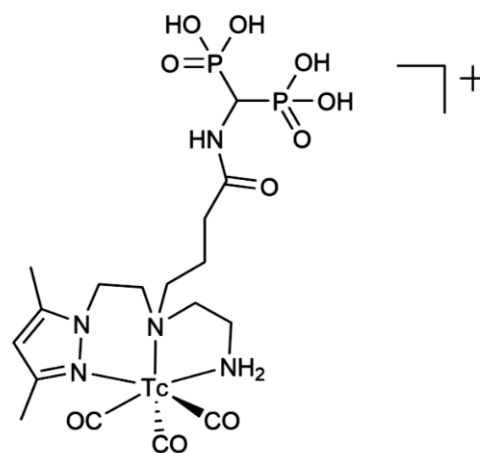
1.2 Geben Sie die Oxidationsstufen des Radiometalls in den folgenden ^{99m}Tc -Sonden an.



c)



d)



Die Redoxpotentiale der Elemente der siebten Gruppe Mangan (Mn), Technetium (Tc) und Rhenium (Re) folgen dem allgemeinen Trend im Periodensystem (siehe **Abbildung 2** unten).

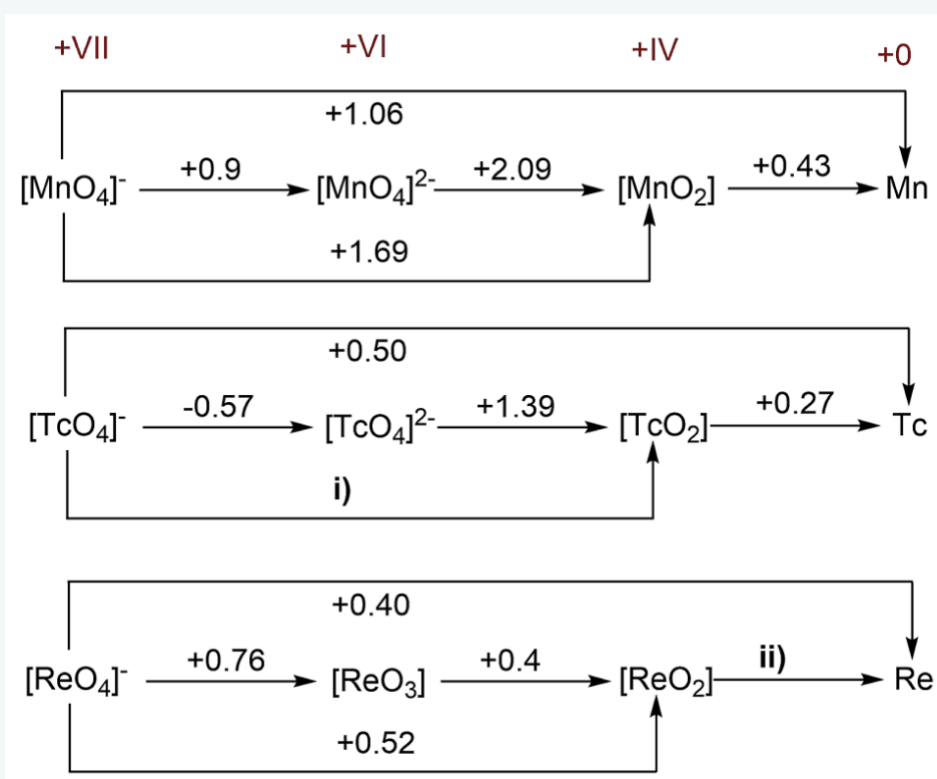


Abbildung 2

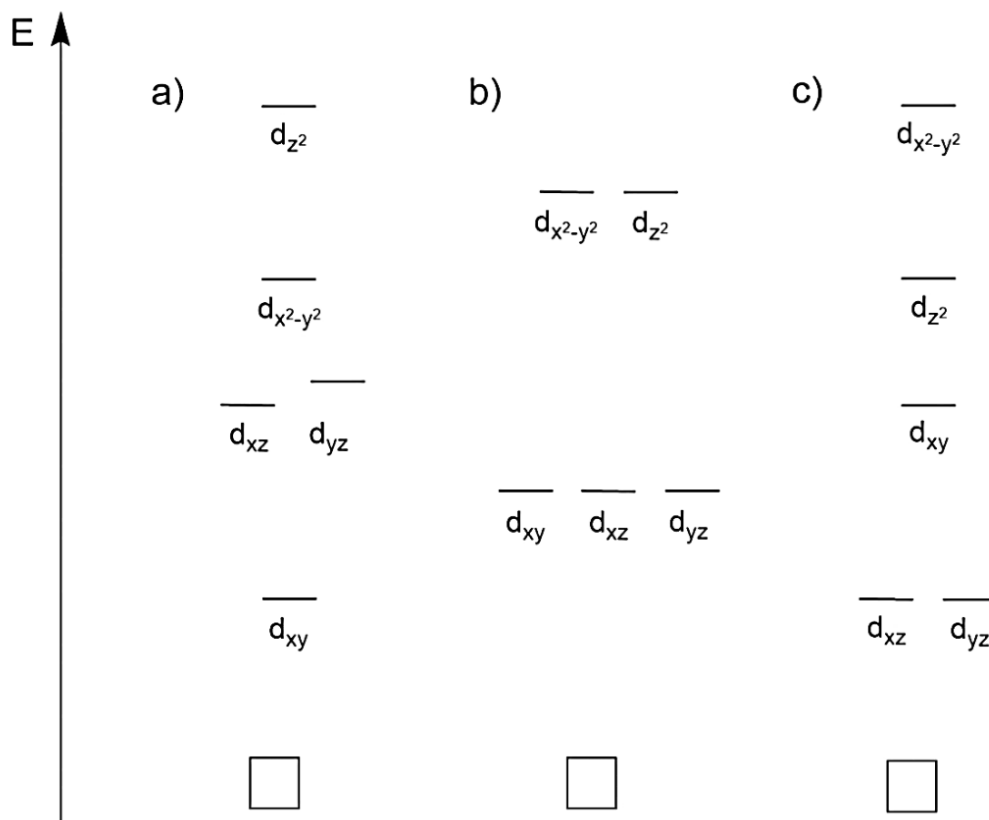
1.3 Berechnen Sie die beiden fehlenden Redoxpotentiale **i** und **ii**.

1.4 Vergleichen Sie $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{TcO}_4]^-$ und $[\text{ReO}_4]^-$. Wählen Sie das stärkste Oxidationsmittel aus.

1.5 Entscheiden Sie anhand der in Abbildung 2 auf dem Aufgabenblatt angegebenen Werte, ob TcO_2 unter sauren Bedingungen zu Tc und TcO_4^{2-} disproportionieren würde.

Tc- und Re-Komplexe in der Oxidationsstufe +V (d^2 -Systeme), die einen terminalen Oxo- ($\text{O}=\text{N}$) oder Nitridoliganden ($\text{N}\equiv\text{N}$) enthalten, sind diamagnetisch. Das folgende Schema zeigt drei mögliche Molekülorbital-Energiediagramme.

1.6 Wählen Sie das Orbitalenergiediagramm aus, das den beobachteten Diamagnetismus erklärt. Zeichnen Sie die entsprechende Elektronenkonfiguration in das richtige Diagramm ein.



$((C_4H_9)_4N)[^{99g}TcO_4]$ ist ein farbloses Pulver. Durch Zugabe von konz. HCl wird diese gebräuchliche Ausgangsverbindung der ^{99g}Tc -Chemie in den grünen Komplex $((C_4H_9)_4N)[^{99g}TcOCl_4]$ umgewandelt.

1.7 Schreiben Sie sowohl die Oxidations- als auch die Reduktionshalbreaktion unter Verwendung der Formeln von Ionen oder neutralen Molekülen sowie die vollständige Redoxreaktion auf.

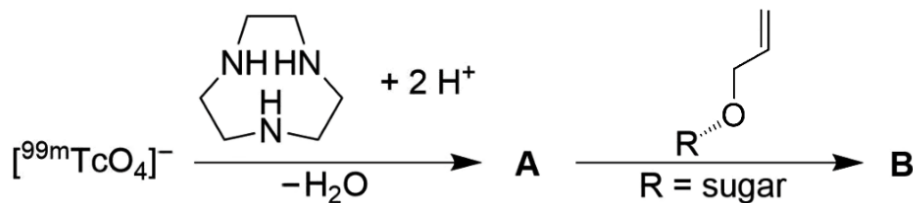
Alle klinisch eingesetzten ^{99m}Tc -Radiotracer werden in „Eintopfreaktionen“ unter Verwendung kommerziell erhältlicher Kits hergestellt. Typischerweise hat ein Eluat eines ^{99m}Tc -Generators ($^{99m}Tc\ t_{1/2} = 6.015\ h$) eine Aktivität von 12.5 GBq (GBq = Gigabecquerel = 10^9 Zerfälle pro Sekunde).

1.8 Berechnen Sie, wie viele Mol ^{99m}Tc in solchen Proben enthalten sind.

Für eine Standard-Bildgebung werden dem Patienten etwa 200 MBq ^{99m}Tc verabreicht.

1.9 Nehmen Sie an, dass keine Aktivität durch Ausscheidung verloren geht. Berechnen Sie, wie viele Stunden der Patient warten muss, bis die injizierte Aktivität auf unter 1 % der Anfangsaktivität abnimmt.

Die Biokonjugation von Radiometallen ist eine chemische Herausforderung. Ein aktuelles Beispiel ist die (3 + 2)-Cycloaddition von $[^{99m}TcO_3(tacn)]^+$ (**A**) ($tacn = 1,4,7$ -Triazacyclononan) mit Alkenen. In diesem Zusammenhang bezieht sich (3 + 2) auf die Anzahl der beteiligten Atome und nicht auf die Anzahl der Elektronen. Das folgende Schema zeigt ein Beispiel dieser Reaktion bei der Markierung eines geschützten Kohlenhydrats.



1.10 Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen **A** und **B**. Geben Sie außerdem die Oxidationsstufe des Technetiums in diesen Verbindungen an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **1.1:** **A** ist Molybdän-99, $^{99}_{42}\text{Mo}$, $[^{99}\text{Mo}]$. **B** ist ein β^- -Teilchen, ein Elektron.
- **1.2:** **a)** $+I$; **b)** $+V$; **c)** $+V$; **d)** $+I$.
- **1.3:** **i:** $+0.74\text{ V}$, unter Verwendung der benachbarten Schritte; **ii:** $+0.31\text{ V}$. Das Technetiumdiagramm enthält eine Unstimmigkeit: Der Gesamtpfeil mit $+0.50\text{ V}$ und der letzte Schritt mit $+0.27\text{ V}$ würden stattdessen $E^\circ_i = +0.81\text{ V}$ ergeben.
- **1.4:** Das **Permanganat-Ion**, $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$, ist das stärkste Oxidationsmittel.
- **1.5:** **Nein**, gemäß den angegebenen Potentialen: $E^\circ_{\text{disproportionation}} = -1.12\text{ V}$.
- **1.6: Diagramm a.** Tragen Sie zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin, $\uparrow\downarrow$, in das niedrigste d_{xy} -Orbital ein; lassen Sie die anderen vier Orbitale leer.
- **1.7:** Die ausgeglichenen Halbreaktionen und die ionische Gesamtreaktion lauten:
 Oxidation: $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$
 Reduktion: $[^{99g}\text{TcO}_4]^- + 6\text{H}^+ + 4\text{Cl}^- + 2\text{e}^- \longrightarrow [^{99g}\text{TcOCl}_4]^- + 3\text{H}_2\text{O}$
 Gesamt: $[^{99g}\text{TcO}_4]^- + 6\text{H}^+ + 6\text{Cl}^- \longrightarrow [^{99g}\text{TcOCl}_4]^- + \text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.
- **1.8:** $n = 6.48 \times 10^{-10}\text{ mol} = 0.648\text{ nmol}$.
- **1.9:** $t > 39.9628\text{ h}$; ungefähr **40.0 Stunden**.
- **1.10:**
A: fac-Trioxo(1,4,7-triazacyclononan)technetium(VII)-Kation, $[^{99m}\text{TcO}_3(\text{tacn})]^+$; **Tc** = $+VII$.
 SMILES: $\text{O}=[^{99}\text{Tc}+]12(=\text{O})(=\text{O})<[\text{NH}]3\text{CC}[\text{NH}]\rightarrow1\text{CC}[\text{NH}]\rightarrow2\text{CC}3$

B: Oxo(tacn)[3-(R-oxy)propan-1,2-diolato]technetium(V)-Kation; **Tc** = $+V$. Es enthält einen fünfgliedrigen Tc-O-C-C-O-Ring.

SMILES: $\text{O}=[^{99}\text{Tc}+]123(<[\text{NH}]4\text{CC}[\text{NH}]\rightarrow1\text{CC}[\text{NH}]\rightarrow2\text{CC}4)\text{OCC}(\text{CO}[*])\text{O}3$

Hier steht $[*]$ für den geschützten Zuckerrest **R**; das neu gebildete Kohlenstoff-Stereozentrum ist nicht spezifiziert.

Lösung

In den folgenden SMILES stehen $\rightarrow$ und $\leftarrow$ für koordinative Bindungen und $[*]$ für einen nicht näher spezifizierten organischen Substituenten. Die **Formalladung eines Metalls in SMILES ist nicht notwendigerweise seine Oxidationsstufe**. SMILES können die Massenzahl 99 codieren, aber nicht zwischen dem metastabilen Kernzustand und dem Kerngrundzustand unterscheiden; diese werden im Text angegeben. Darstellungen von Formeleinheiten fester Oxide und Metalle beschreiben nicht deren Kristallgitter.

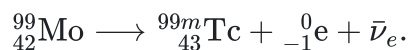
Häufig in den Gleichungen verwendete Spezies sind Wasser, O; das Wasserstoff-Ion, $[H+]$; das Chlorid-Ion, $[Cl-]$; Chlor, $ClCl$; und Chlorwasserstoff, Cl . Für Elektronen und Antineutrinos gibt es keine molekularen SMILES.

1.1 — Mutternuklid und emittiertes Teilchen

Beim β^- -Zerfall wird ein Neutron in ein Proton umgewandelt. Die Massenzahl bleibt unverändert, während die Ordnungszahl um eins zunimmt.

Technetium hat die Ordnungszahl 43, daher muss das Mutternuklid die Ordnungszahl 42 und die Massenzahl 99 besitzen: **Molybdän-99**, $[^{99}Mo]$.

Die vollständige Kerngleichung einschließlich des im verkürzten Schema der Aufgabe weggelassenen Elektron-Antineutrinos lautet



Somit ist **B das emittierte Elektron**, also das β^- -Teilchen. Das Tochternuklid ist Technetium-99m, dessen Isotopen-SMILES $[^{99}Tc]$ lautet, wobei sein metastabiler Zustand gesondert angegeben wird.

1.2 — Oxidationsstufen der vier Sonden

Die Oxidationsstufe des Technetiums sei x . Die Summe aus der Oxidationsstufe des Metalls und den formalen Ligandenladungen muss der Komplexladung entsprechen.

Sonde	Bilanz der Ligandenladungen	Ergebnis
a	Alle sechs Isocyanidliganden sind neutral: $x + 6(0) = +1$.	$x = +I$
b	Nitrido trägt -3 bei, Dithiocarbamato trägt -1 bei, und der Aminobisphosphinligand ist neutral: $x - 3 - 1 = +1$.	$x = +V$
c	Oxo trägt -2 bei, die beiden Thiolate tragen zusammen -2 bei, und der deprotonierte Stickstoff trägt -1 bei. Der Komplex ist neutral: $x - 2 - 2 - 1 = 0$.	$x = +V$
d	Die drei Carbonylliganden und der Stickstoffdonorligand sind neutral. Die Phosphonsäuregruppen sind protoniert gezeichnet: $x = +1$.	$x = +I$

Die in dieser Bilanz verwendeten Ligandentypen haben die folgenden SMILES-Darstellungen:

Ligand oder Fragment	SMILES	Ladung
Isocyanid	$[*][N+]\#[C-]$	0
Nitrido, dargestellt durch Nitrid	$[N-3]$	-3
Dithiocarbamat	$[*]N([*])C(=S)[S-]$	-1
Oxo, dargestellt durch Oxid	$[O-2]$	-2
Thiolat	$[*][S-]$	-1
Amido, ein deprotoniertes sekundäres Amin	$[*][N-][*]$	-1

Ligand oder Fragment	SMILES	Ladung
Kohlenstoffmonoxid	[C-]#[O+]	0

In **c** trägt der linke Stickstoff keinen Wasserstoff und ist der Amido-Donor. Der rechte Stickstoff ist ausdrücklich als NH gezeichnet und somit ein neutraler Amin-Donor.

1.3 — Fehlende Redoxpotentiale

Reduktionspotentiale können nicht direkt addiert werden. Stattdessen nutzt man die Additivität der Gibbs-Energien:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ.$$

Dementsprechend ergibt die Kombination zweier aufeinanderfolgender Reduktionen

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

Die beteiligten Spezies sind:

Spezies und Name	SMILES
[TcO ₄] ⁻ , Pertechnetat(VII)	[O-][Tc](=O)(=O)=O
[TcO ₄] ²⁻ , Tetraoxotechnetat(VI)	[O-][Tc](=O)(=O)[O-]
TcO ₂ , Technetium(IV)-oxid	O=[Tc]=O
Tc, metallisches Technetium	[Tc]
[ReO ₄] ⁻ , Perrhenat(VII)	[O-][Re](=O)(=O)=O
ReO ₂ , Rhenium(IV)-oxid	O=[Re]=O
Re, metallisches Rhenium	[Re]

Für **i** sind die benachbarten Technetiumreduktionen $+VII \rightarrow +VI$, an der ein Elektron beteiligt ist, und $+VI \rightarrow +IV$, an der zwei Elektronen beteiligt sind:

$$E_i^\circ = \frac{1(-0.57) + 2(1.39)}{3} = \frac{2.21}{3} = 0.7367 \text{ V}.$$

Daher gilt

$$\boxed{E_i^\circ = +0.74 \text{ V}}.$$

Für **ii** sind an der Gesamtreduktion des Rheniums $+VII \rightarrow 0$ sieben Elektronen beteiligt. Der Teilschritt $+VII \rightarrow +IV$ umfasst drei Elektronen, sodass vier für $+IV \rightarrow 0$ verbleiben:

$$7(0.40) = 3(0.52) + 4E_{ii}^\circ.$$

Somit gilt

$$E_{ii}^\circ = \frac{7(0.40) - 3(0.52)}{4} = \boxed{+0.31 \text{ V}}.$$

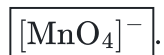
1.4 — Stärkstes Oxidationsmittel

Ein Oxidationsmittel nimmt Elektronen auf. Bei vergleichbaren Reduktionen weist ein positiveres Reduktionspotential auf ein stärkeres Oxidationsmittel hin.

Für die Reduktionen $+VII \rightarrow +IV$ sind die angegebenen oder berechneten Potentiale

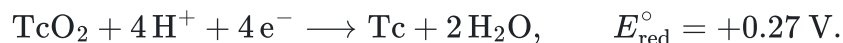
$$\begin{aligned}E_{\text{Mn}}^{\circ} &= +1.69 \text{ V}, \\E_{\text{Tc}}^{\circ} &\approx +0.74 \text{ V}, \\E_{\text{Re}}^{\circ} &= +0.52 \text{ V}.\end{aligned}$$

Das stärkste Oxidationsmittel ist somit das **Permanganat-Ion**:



1.5 — Disproportionierung von Technetium(IV)-oxid

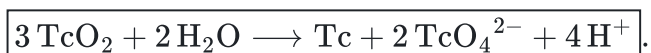
Die Reduktionshalbreaktion lautet



Die Oxidationshalbreaktion ist die Umkehrung der angegebenen Reduktion $+VI \rightarrow +IV$:



Multipliziert man die Oxidationshalbreaktion mit zwei und addiert die beiden Halbreaktionen, erhält man



Das zugehörige Zellpotential beträgt

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.27 - 1.39 = \boxed{-1.12 \text{ V}}.$$

Da vier Elektronen übertragen werden, gilt

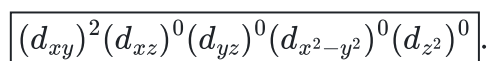
$$\Delta G^{\circ} = -4FE_{\text{cell}}^{\circ} > 0.$$

Die vorgeschlagene Disproportionierung ist daher **unter den durch die angegebenen Potentiale beschriebenen Bedingungen thermodynamisch ungünstig**. Saure Bedingungen wirken außerdem einer Reaktion entgegen, bei der Wasserstoff-Ionen entstehen.

1.6 — Orbitaldiagramm und Diamagnetismus

Ein d^2 -Komplex ist nur dann diamagnetisch, wenn seine beiden Elektronen gepaart sind.

In **Diagramm a** ist d_{xy} ein einzelnes energetisch tiefstes Orbital. Wenn sein Abstand zu den nächsthöheren Orbitalen die Paarungsenergie übersteigt, besetzen es beide Elektronen:



Um die Zeichnung zu vervollständigen, wählen Sie **a**, tragen Sie $\uparrow\downarrow$ auf der untersten d_{xy} -Linie ein und lassen Sie alle anderen Linien leer. Der Gesamtspin ist $S = 0$.

Ein terminaler Oxo- oder Nitridoligand entlang der z -Achse destabilisiert die Orbitale, die an Metall-Ligand- σ - und π -Wechselwirkungen beteiligt sind, stark, während d_{xy} vergleichsweise tief liegen kann.

In den Diagrammen **b** und **c** enthält das niedrigste Energieniveau entartete Orbitale. Nach der Hundschen Regel würden die beiden Elektronen getrennte Orbitale mit parallelen Spins besetzen, was zu Paramagnetismus führt.

1.7 — Umwandlung von Pertechtetat in den Oxochloridokomplex

Die relevanten Anionen sind:

- **Pertechtetat(VII)**, $[\text{}^{99g}\text{TcO}_4]^-$: $[\text{O}-][\text{}^{99}\text{Tc}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$.
- **Tetrachloridooxotechtetat(V)**, $[\text{}^{99g}\text{TcOCl}_4]^-$: $\text{O}=[\text{}^{99}\text{Tc}-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.

Ihre Oxidationsstufen ergeben sich aus

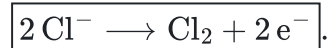
$$x - 4(2) = -1 \Rightarrow x = +VII$$

und

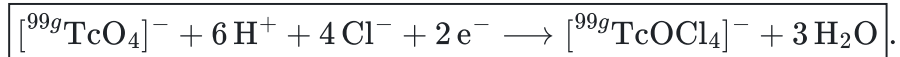
$$x - 2 - 4 = -1 \Rightarrow x = +V.$$

Technetium nimmt daher zwei Elektronen auf. Chlorid liefert diese Elektronen durch Oxidation zu Chlor.

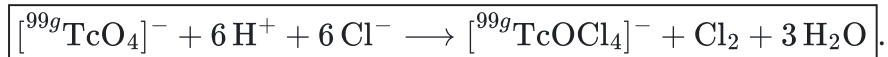
Die Oxidationshalbreaktion lautet



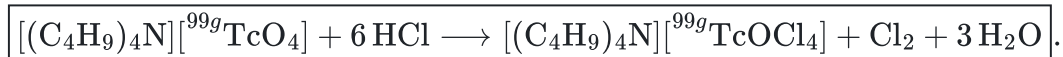
Bei der Reduktion werden drei Sauerstoffatome als Wasser entfernt, wofür sechs Wasserstoff-Ionen benötigt werden; vier Chlorid-Ionen werden zu Liganden:



Durch Addition und Kürzen der Elektronen erhält man



Das **Tetrabutylammonium-Ion**, $\text{CCCC}[\text{N}^+](\text{CCCC})(\text{CCCC})\text{CCCC}$, ist ein Zuschauerion. Unter Einbeziehung dieses Ions ergibt sich die vollständige Salzgleichung:



Die entsprechenden SMILES der Salze lauten:

- Tetrabutylammoniumpertechnetat: $\text{CCCC}[\text{N}^+](\text{CCCC})(\text{CCCC})\text{CCCC}.[\text{O-}][\text{}^{99}\text{Tc}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$
- Tetrabutylammoniumtetrachloridooxotechnet(V): $\text{CCCC}[\text{N}^+](\text{CCCC})(\text{CCCC})\text{CCCC}.\text{O}=[\text{}^{99}\text{Tc}-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$

1.8 — Stoffmenge an Technetium-99m

Die Aktivität und die Anzahl radioaktiver Kerne hängen folgendermaßen zusammen:

$$A = \lambda N, \quad \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

Umrechnung der Halbwertszeit in Sekunden:

$$t_{1/2} = 6.015 \times 3600 = 21654 \text{ s}.$$

Somit gilt

$$\lambda = \frac{\ln 2}{21654 \text{ s}} = 3.2010 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

Für eine Aktivität von $12.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ gilt

$$N = \frac{12.5 \times 10^9}{3.2010 \times 10^{-5}} = 3.9050 \times 10^{14} \text{ Kerne}.$$

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

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{3.9050 \times 10^{14}}{6.02214076 \times 10^{23}} = 6.4844 \times 10^{-10} \text{ mol}.$$

Auf drei signifikante Stellen gerundet:

$$n = 6.48 \times 10^{-10} \text{ mol} = 0.648 \text{ nmol}.$$

1.9 — Zeit bis zum Unterschreiten von 1 %

Für den radioaktiven Zerfall gilt

$$\frac{A(t)}{A_0} = e^{-\lambda t} = 2^{-t/t_{1/2}}.$$

Die geforderte Bedingung lautet

$$2^{-t/t_{1/2}} < 0.01.$$

Daher gilt

$$t > t_{1/2} \frac{\ln 100}{\ln 2} = (6.015 \text{ h})(6.643856) = 39.9628 \text{ h}.$$

Die erforderliche Wartezeit des Patienten beträgt somit ungefähr

$$\boxed{40.0 \text{ h}}.$$

Nach 39.9628 h erreicht die Aktivität 1 %; um strikt darunter zu liegen, ist eine geringfügig längere Zeit erforderlich. Bei der angegebenen Anfangsaktivität liegt der Zielwert unter 2.00 MBq.

1.10 — Strukturen und Oxidationsstufen von A und B

Der neutrale Ligand **1,4,7-Triazacyclononan**, tacn, hat den SMILES N1CCNCCNCC1. Er koordiniert über seine drei Stickstoffatome.

Das Alken ist ein **Allylether des geschützten Kohlenhydrats**, CH2=CH-CH2-O-R, mit dem allgemeinen SMILES C=CCO[*].

Verbindung A

Ihre Bildung erfolgt gemäß



Zeichnen Sie ein Technetiumzentrum mit drei terminalen $\text{Tc}=\text{O}$ -Gruppen und drei koordinativen Bindungen zu den Stickstoffatomen eines tacn-Liganden. Die Geometrie ist annähernd oktaedrisch: tacn besetzt eine dreieckige Fläche, und die drei Oxoliganden besetzen die gegenüberliegende Fläche.

Dies ist das **fac-Trioxo(tacn)technetium(VII)-Kation**:



Da tacn neutral ist und jeder Oxoligand -2 beiträgt, gilt

$$x + 3(-2) = +1 \quad \Rightarrow \quad \boxed{x = +VII}.$$

Verbindung B

Zwei Oxoliganden von A reagieren mit den beiden Alken-Kohlenstoffatomen. Die dreiatomige Einheit ist $\text{O}-\text{Tc}-\text{O}$; die zweiatomige Einheit ist das $\text{C}-\text{C}$ -Paar des Alkens.

Das Produkt enthält einen fünfgliedrigen Ring mit der Abfolge

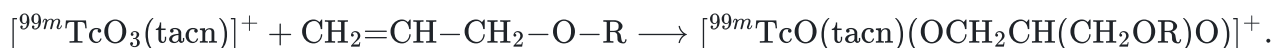


wobei das letzte Sauerstoffatom wieder an dasselbe Technetiumatom bindet. Somit gilt:

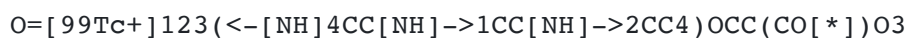
- Die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung des Alkens wird zu einer $\text{C}-\text{C}$ -Einfachbindung.
- Jedes Alken-Kohlenstoffatom bildet eine neue $\text{C}-\text{O}$ -Bindung.
- Zwei terminale Oxogruppen werden zu einem chelatisierenden Diolatoliganden.

- Die dritte terminale Oxogruppe und alle drei tacn-Donorbindungen bleiben erhalten.

Die gesamte Cycloaddition lautet



Das Produkt ist das **Oxo(tacn)[3-(R-oxy)propan-1,2-diolato]technetium(V)-Kation**:



Zeichnen Sie tacn facial koordiniert, wobei die verbleibenden drei Koordinationsstellen vom terminalen Oxoliganden und den beiden Sauerstoffdonoren des Diolatochelats besetzt sind.

Der verbleibende Oxoligand hat die Ladung -2 , und der Diatoligand hat die Ladung -2 :

$$x - 2 - 2 = +1 \quad \Rightarrow \quad \boxed{x = +V}.$$

Technetium wird somit von $+VII$ zu $+V$ reduziert, während das Alken eine oxidative Addition der beiden Sauerstoffatome erfährt.

Die Cycloaddition führt zur **syn-Addition** der beiden Sauerstoffatome an das Alken. Nur das substituierte Alken-Kohlenstoffatom wird zu einem neuen Kohlenstoff-Stereozentrum. Das Schema gibt nicht an, welche absolute Konfiguration erhalten wird, daher bleibt dieses Zentrum im SMILES absichtlich ohne Konfigurationszuweisung.

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 2: Elektrochemische CO₂-Reduktion

Elektrochemische CO₂-Reduktion

In den letzten Jahren wurde die elektrochemische Umwandlung von CO₂ in höherwertige Produkte als vielversprechender und technologisch realisierbarer Ansatz angesehen, um die negativen klimatischen Auswirkungen seiner zunehmenden Konzentration in der Atmosphäre abzumildern. Zur Erreichung dieses Ziels wurden mehrere Technologien entwickelt. Unter diesen verdient die elektrochemische Reduktion von CO₂ (CO₂RR) besondere Aufmerksamkeit, da sie mit erneuerbarer Energie betrieben werden kann, um umweltschädliches CO₂ in Plattformchemikalien umzuwandeln. Elektrokatalysatoren sind nicht nur unerlässlich, um die von Natur aus langsame CO₂RR zu beschleunigen, sondern auch, um die Elektrolysereaktion zu den gewünschten Reaktionsprodukten zu lenken. In diesem Zusammenhang bestimmt nicht nur die chemische Natur des Katalysators selbst die resultierende Produktverteilung der CO₂RR, sondern auch seine morphologischen Eigenschaften auf verschiedenen Längenskalen. Ein neues Konzept für die Entwicklung von CO₂RR-Katalysatoren beruht auf der elektrochemischen Abscheidung schaumartiger Materialien, die eine große, für Reaktanten (z. B. H₂O, H₂ und CO₂) zugängliche Oberfläche bieten. Materialien auf Kupferbasis sind die einzigen bekannten metallischen CO₂RR-Katalysatoren, die durch CO₂-Elektrolyse Kohlenwasserstoffe und Alkohole in nennenswerten Mengen erzeugen können.

Im Folgenden sind thermodynamische Daten ausgewählter Stoffe angegeben:

	$\Delta_f H^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	$S^\ominus$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
H ₂ O (l)	-285.83	69.95
O ₂ (g)	0	205.15
H ₂ (g)	0	130.68
CO ₂ (g)	-393.52	213.79
Ethanol(l)	-276.00	159.86
n-Propanol(l)	-302.54	192.80

Tabelle 1. Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^\ominus$ und Standardentropie $S^\ominus$ einiger Stoffe unter Standardbedingungen ($T = 298.15$ K, $p^\ominus = 1$ bar)

Zellreaktion	$E^\ominus$ gegen SHE (V)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0.34
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0.00

Tabelle 2. Ausgewählte Halbzellenreaktionen und Standardpotentiale unter Standardbedingungen

2.1 Stellen Sie die Reaktionsgleichungen der Halbzellenreaktionen für die folgenden elektrochemischen Reduktionsprozesse in saurem Milieu auf und gleichen Sie diese aus: (i) CO₂ zu Ethanol; (ii) CO₂ zu n-Propanol.

2.2 Kombinieren Sie die Halbzelle des Reduktionsprozesses mit einer H₂/2 H⁺-Halbzelle, wobei Letztere als Anode dient. Berechnen Sie den Wert des Standardzellpotentials der Reduktion von CO₂ zu **Ethanol**.

2.3 Geben Sie alle Reduktions- bzw. Oxidationshalbreaktionen an, die an der Kathode bzw. an der Anode ablaufen.

Abbildung 1 zeigt das Prinzip der Metallabscheidung mithilfe dynamischer Wasserstoffblasen als Templat.

Abbildung 2 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen in Draufsicht von fünf verschiedenen Cu-Schäumen, die durch Unterbrechung der Metallabscheidung zu unterschiedlichen Zeitpunkten erhalten wurden: 5 s, 20 s, 80 s.

Die elektrochemische Abscheidung von Cu-Schaum (siehe **Abbildung 1**) wurde in einer wässrigen 1.5 M Schwefelsäurelösung durchgeführt, die 0.2 M Kupfersulfat (CuSO₄ · 5 H₂O) als Kupferquelle enthielt. Eine Cu-Scheibe (1 cm²) und eine Pt-Folie dienten als Kathode bzw. Anode.

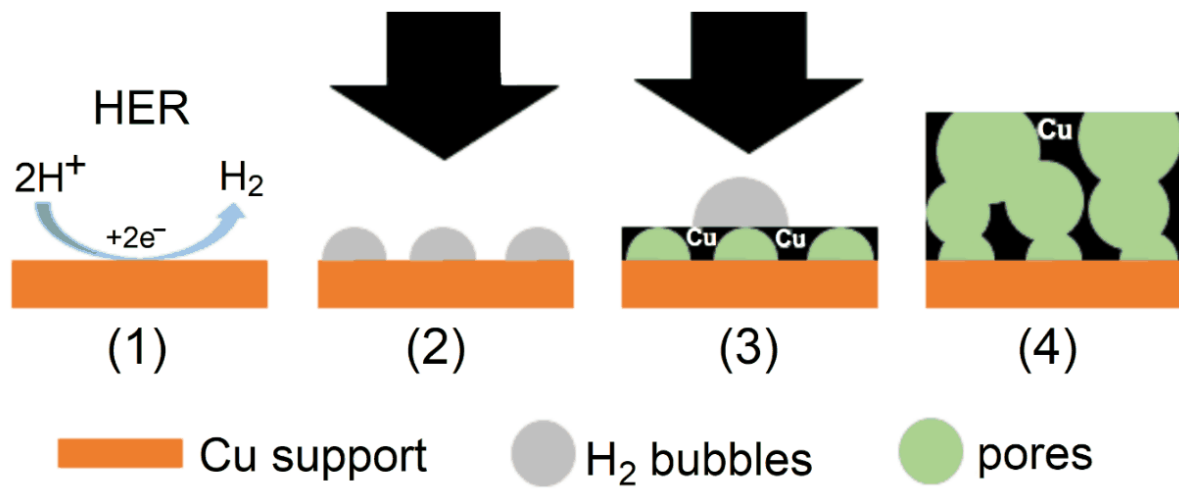


Abbildung 1. Darstellung der elektrochemischen Abscheidung schaumartiger Materialien. Im Verlauf der elektrochemischen Metallabscheidung (schwarze Pfeile) bei hohen Stromdichten in wässrigen Medien findet auf dem metallischen (Cu) Träger (1) die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) statt. Dadurch wird die Oberfläche teilweise mit H₂-Blasen bedeckt (2). Die H₂-Blasen dienen als Templat für die Metallabscheidung (3). Als Ergebnis entsteht ein hochporöser Metallschaum (4)

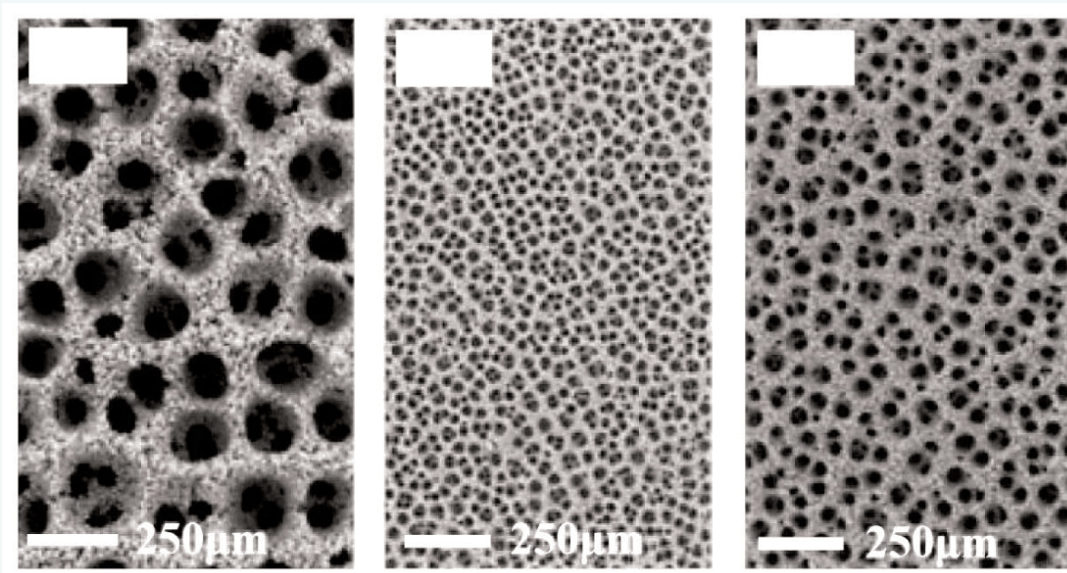


Abbildung 2. Cu-Schäume, die durch galvanostatische elektrochemische Cu-Abscheidung bei einer Stromdichte von $j = -3 \text{ A cm}^{-2}$ erhalten wurden. Die Abscheidung wurde jeweils nach unterschiedlichen Zeitspannen unterbrochen: 5 s, 20 s und 80 s. Der Maßstabsbalken ist in allen Teilbildern gleich

2.4 Ordnen Sie unter Berücksichtigung dieses Mechanismus den in **Abbildung 2** gezeigten Cu-Schäumen auf dem Antwortbogen die richtige Abscheidungszeit zu (weiße Kästchen in der oberen linken Ecke).

Bimetallische CuAg-Systeme sind ausgezeichnete Katalysatoren für die Elektrosynthese von Alkoholen aus CO₂. 5.4 mg eines bimetallichen Cu-Ag-Schaumkatalysators (90 Gew.-% Cu, $M_{\text{Cu}} = 63.546 \text{ g mol}^{-1}$; 10 Gew.-% Ag, $M_{\text{Ag}} = 107.868 \text{ g mol}^{-1}$) wurden galvanostatisch auf einer Cu-Folie (1 cm²) bei einer Stromdichte von $j = -3 \text{ A cm}^{-2}$ abgeschieden, die 20 s lang angelegt wurde (das Minuszeichen kennzeichnet einen reduktiven/kathodischen Prozess).

2.5 Berechnen Sie den Faraday-Wirkungsgrad (FE in %) dieses Metallabscheidungsprozesses. FE ist definiert als $(Q_{\text{product}}/Q_{\text{total}}) \times 100\%$, wobei Q die Ladung bezeichnet.

Wir betrachten ein CO_2 -Elektrolyseexperiment, das in 35 mL einer mit CO_2 gesättigten 0.5 M KHCO_3 -Elektrolytlösung am bimetalischen Cu-Ag-Schaumkatalysator (90 Gew.-% Cu; 10 Gew.-% Ag) durchgeführt wird. Die CO_2 -Elektrolyse wurde bei einer konstanten (Gesamt-)Stromdichte von $j(\text{tot}) = -30 \text{ mA cm}^{-2}$ für 3600 s durchgeführt (beachten Sie, dass die Stromdichte auf die geometrische Oberfläche von 1 cm^2 normiert ist; das Minuszeichen kennzeichnet einen reduktiven/kathodischen Prozess). Eine nach der Elektrolyse durchgeführte Produktanalyse ergab Massenkonzentrationen von 41.3 mg L^{-1} bzw. 7.4 mg L^{-1} für Ethanol bzw. n -Propanol. Beide Alkohole sind flüssige Reaktionsprodukte und reichern sich im Verlauf der Elektrolysereaktion im Elektrolyten an. Wir nehmen an, dass gasförmiger Wasserstoff (H_2) als einziges Nebenprodukt des Prozesses gebildet wird.

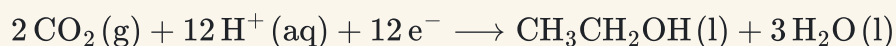
2.6 Berechnen Sie die für die Bildung von (a) Ethanol ($M_{\text{EtOH}} = 46.08 \text{ g mol}^{-1}$) und (b) n -Propanol ($M_{\text{PrOH}} = 60.10 \text{ g mol}^{-1}$) erforderlichen Stromdichten unter der Annahme, dass sich die Stromdichten mit der Elektrolysezeit nicht ändern.

2.7 Berechnen Sie das Volumen des auf der 1 cm^2 großen Katalysatorfläche gebildeten Wasserstoffs bei 298.15 K und 1 bar unter der Annahme, dass sich der gebildete Wasserstoff ideal verhält und vollständig in die Gasphase übergeht. Falls Sie in Aufgabe 2.6 kein Ergebnis erhalten haben, rechnen Sie mit $\text{FE}(\text{EtOH}) = 45.1 \%$ und $\text{FE}(\text{PrOH}) = 4.8 \%$ weiter.

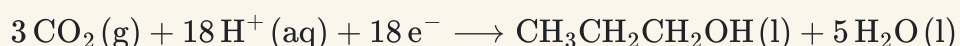
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

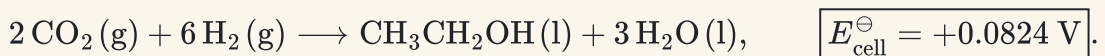
- 2.1 (i) Ethanol, CCO:



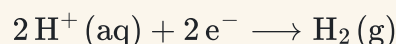
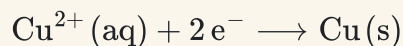
- (ii) n -Propanol (Propan-1-ol), CCCO:



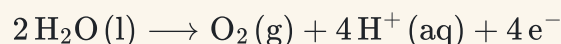
- 2.2 Die kombinierte Zellreaktion lautet



- 2.3 Kathode:



Anode:



- 2.4 Tragen Sie in die weißen Kästchen **von links nach rechts 80 s, 5 s, 20 s** ein.

- 2.5 $\text{FE}_{\text{metal}} = 25.4\%$.

- 2.6 (a) $j_{\text{EtOH}} = -10.1 \text{ mA cm}^{-2}$; (b) $j_{\text{PrOH}} = -2.08 \text{ mA cm}^{-2}$.

- **2.7** Wasserstoff, $[H][H]$: $V_{H_2} = 8.25 \text{ mL}$, unter Verwendung der in 2.6 berechneten Ergebnisse.

Lösung

Die in der Lösung verwendeten molekularen und ionischen Spezies haben die folgenden Namen und SMILES. Aggregatzustände und Elektronenübertragung sind in den Reaktionsgleichungen angegeben.

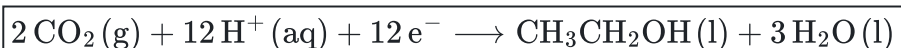
Spezies	SMILES
Kohlenstoffdioxid	O=C=O
Wasser	O
Wasserstoff	[H][H]
Sauerstoff	O=O
Ethanol	CCO
<i>n</i> -Propanol (Propan-1-ol)	CCCO
Wasserstoffion (Proton)	[H+]
Kupfer(II)-Ion	[Cu+2]
Silber(I)-Ion	[Ag+]

Die beigefügten Seiten enthalten keine Zahlenwerte für physikalische Konstanten. Ich verwende

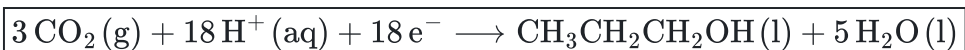
$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

2.1 — Reduktionshalbreaktionen

Für Ethanol liefern zwei Kohlenstoffdioxidmoleküle die beiden Kohlenstoffatome. Der Ausgleich der Sauerstoffatome erfordert drei Wassermoleküle auf der Produktseite. Die Produkte enthalten dann zwölf Wasserstoffatome, sodass auf der Eduktseite zwölf Protonen erforderlich sind. Zwölf Elektronen gleichen die Ladung aus:



Für *n*-Propanol liefern drei Kohlenstoffdioxidmoleküle die drei Kohlenstoffatome. Fünf Wassermoleküle gleichen die Sauerstoffatome aus, achtzehn Protonen die Wasserstoffatome und achtzehn Elektronen die Ladung:



Somit werden 12 mol Elektronen pro Mol Ethanol und 18 mol pro Mol *n*-Propanol benötigt.

2.2 — Standardzellpotential

Wasserstoff wird an der Anode oxidiert:



Multipliziert man diese Gleichung mit sechs und addiert sie zur Ethanol-Halbreaktion, erhält man



Für diese Reaktion beträgt die Standardreaktionsenthalpie

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus &= \sum \nu \Delta_f H^\ominus_{\text{products}} - \sum \nu \Delta_f H^\ominus_{\text{reactants}} \\ &= [-276.00 + 3(-285.83)] - [2(-393.52) + 6(0)] \\ &= -346.45 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Die Standardreaktionsentropie beträgt

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\ominus &= [159.86 + 3(69.95)] - [2(213.79) + 6(130.68)] \\ &= -841.95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= -0.84195 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Bei 298.15 K gilt

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\ominus &= \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus \\ &= -346.45 - 298.15(-0.84195) \\ &= -95.4226 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Bei der Zellreaktion werden zwölf Elektronen übertragen, sodass

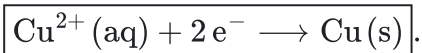
$$E^\ominus_{\text{cell}} = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{12F} = \frac{95422.6 \text{ J mol}^{-1}}{12(96485 \text{ C mol}^{-1})} = \boxed{+0.0824 \text{ V}}.$$

Da die Standardwasserstoffelektrode ein Reduktionspotential von 0.00 V aufweist, ist dies zugleich das Standardreduktionspotential der Kohlenstoffdioxid/Ethanol-Halbzelle gegen SHE.

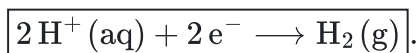
2.3 — Elektrodenreaktionen bei der Abscheidung von Kupferschaum

Dieser Teil bezieht sich auf die unmittelbar nach der Frage beschriebene elektrochemische Abscheidung von Kupferschaum.

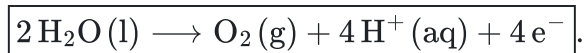
An der **Kathode** nehmen Kupfer(II)-Ionen Elektronen auf und werden als metallisches Kupfer abgeschieden:



Auch Protonen werden reduziert, wobei die Wasserstoffblasen entstehen, die als Templat für die Poren dienen:



An der **Platinanode** wird Wasser zu Sauerstoff oxidiert:



Die Platinfolie dient als leitfähige Anode, ohne bei dieser Reaktion verbraucht zu werden.

2.4 — Zuordnung der Abscheidungszeiten

Kupfer scheidet sich um Wasserstoffblasen herum ab, die beim Entweichen Poren hinterlassen. Mit fortschreitender Abscheidung entstehen durch Blasenwachstum und Koaleszenz größere Poren.

Da alle drei Teilbilder denselben Maßstabsbalken haben, lassen sich ihre Porengrößen direkt vergleichen:

- Das **linke Teilbild** zeigt die größten Poren: **80 s**.
- Das **mittlere Teilbild** zeigt die kleinsten Poren: **5 s**.
- Das **rechte Teilbild** zeigt Poren mittlerer Größe: **20 s**.

Die weißen Kästchen sind daher wie folgt zu beschriften:

2.5 — Faraday-Wirkungsgrad der Metallabscheidung

Verwenden Sie bei der Berechnung des Faraday-Wirkungsgrads positive Ladungsbeträge. Die insgesamt geflossene Ladung beträgt

$$Q_{\text{total}} = |j|At = (3 \text{ A cm}^{-2})(1 \text{ cm}^2)(20 \text{ s}) = 60 \text{ C}.$$

Die abgeschiedenen Metallmassen betragen

$$m_{\text{Cu}} = 0.90(5.4 \text{ mg}) = 4.86 \text{ mg},$$

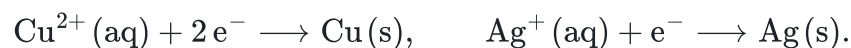
$$m_{\text{Ag}} = 0.10(5.4 \text{ mg}) = 0.54 \text{ mg}.$$

Ihre Stoffmengen betragen

$$n_{\text{Cu}} = \frac{4.86 \times 10^{-3} \text{ g}}{63.546 \text{ g mol}^{-1}} = 7.6480 \times 10^{-5} \text{ mol},$$

$$n_{\text{Ag}} = \frac{0.54 \times 10^{-3} \text{ g}}{107.868 \text{ g mol}^{-1}} = 5.0061 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Die Kupferabscheidung erfordert zwei Elektronen pro Atom. Unter der Annahme, dass Silber aus Silber(I) abgeschieden wird, erfordert seine Abscheidung ein Elektron:



Daraus folgt

$$\begin{aligned} Q_{\text{metal}} &= F(2n_{\text{Cu}} + n_{\text{Ag}}) \\ &= (96485) [2(7.6480 \times 10^{-5}) + 5.0061 \times 10^{-6}] \\ &= 15.2414 \text{ C}. \end{aligned}$$

Somit gilt

$\text{FE}_{\text{metal}} = \frac{15.2414}{60} \times 100\% = 25.4\%.$
--

Die konkurrierende Wasserstoffentwicklungsreaktion ist für den niedrigen Wirkungsgrad der Metallabscheidung beim Verfahren mit Blasen als Templat verantwortlich.

2.6 — Partielle Stromdichten für die Alkoholbildung

Das Elektrolytvolumen beträgt 0.035 L. Für ein Produkt, dessen Bildung z Elektronen pro Molekül erfordert, gilt

$$n = \frac{c_m V_{\text{el}}}{M}, \quad Q = zFn, \quad j = -\frac{Q}{At}.$$

Das negative Vorzeichen kennzeichnet einen kathodischen Strom. Maßgeblich ist die angegebene geometrische Fläche, $A = 1 \text{ cm}^2$.

(a) Ethanol

Die erzeugte Stoffmenge beträgt

$$\begin{aligned} n_{\text{EtOH}} &= \frac{(41.3 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1})(0.035 \text{ L})}{46.08 \text{ g mol}^{-1}} \\ &= 3.13694 \times 10^{-5} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Mit $z = 12$ ergibt sich

$$Q_{\text{EtOH}} = 12F n_{\text{EtOH}} = 36.3201 \text{ C}.$$

Damit gilt

$$j_{\text{EtOH}} = -\frac{36.3201 \text{ C}}{(1 \text{ cm}^2)(3600 \text{ s})} = -0.0100889 \text{ A cm}^{-2},$$

$$\boxed{j_{\text{EtOH}} = -10.1 \text{ mA cm}^{-2}}.$$

(b) *n*-Propanol

Die erzeugte Stoffmenge beträgt

$$n_{\text{PrOH}} = \frac{(7.4 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1})(0.035 \text{ L})}{60.10 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$= 4.30948 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Mit $z = 18$ ergibt sich

$$Q_{\text{PrOH}} = 18F n_{\text{PrOH}} = 7.48441 \text{ C}.$$

Somit gilt

$$j_{\text{PrOH}} = -\frac{7.48441 \text{ C}}{(1 \text{ cm}^2)(3600 \text{ s})} = -0.00207900 \text{ A cm}^{-2},$$

$$\boxed{j_{\text{PrOH}} = -2.08 \text{ mA cm}^{-2}}$$

(oder -2.1 mA cm^{-2} auf zwei signifikante Stellen gerundet).

Die entsprechenden Faraday-Wirkungsgrade betragen unter Verwendung der ungerundeten Stromwerte

$$\text{FE}_{\text{EtOH}} = \frac{10.0889}{30} \times 100\% = 33.63\%,$$

$$\text{FE}_{\text{PrOH}} = \frac{2.07900}{30} \times 100\% = 6.930\%.$$

2.7 — Wasserstoffvolumen

Die gesamte Elektrolyseladung beträgt

$$Q_{\text{total}} = (0.030 \text{ A cm}^{-2})(1 \text{ cm}^2)(3600 \text{ s}) = 108 \text{ C}.$$

Da Wasserstoff das einzige Nebenprodukt ist, entfällt auf seine Bildung die gesamte nach der Alkoholbildung verbleibende Ladung:

$$Q_{\text{H}_2} = Q_{\text{total}} - Q_{\text{EtOH}} - Q_{\text{PrOH}}$$

$$= 108 - 36.3201 - 7.48441$$

$$= 64.1955 \text{ C}.$$

Die Bildung eines Wasserstoffmoleküls erfordert zwei Elektronen. Folglich gilt

$$n_{\text{H}_2} = \frac{Q_{\text{H}_2}}{2F} = \frac{64.1955}{2(96485)} = 3.32671 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Mit dem idealen Gasgesetz ergibt sich bei $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

$$V_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2} RT}{p}$$

$$= \frac{(3.32671 \times 10^{-4} \text{ mol})(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})}{10^5 \text{ Pa}}$$

$$= 8.24631 \times 10^{-6} \text{ m}^3.$$

Somit gilt

$$V_{\text{H}_2} = 8.25 \text{ mL}.$$

Die Verwendung der in der Aufgabenstellung optional angegebenen Ersatzwerte für die Wirkungsgrade würde stattdessen

$$\text{FE}_{\text{H}_2} = 100\% - 45.1\% - 4.8\% = 50.1\%$$

und $V_{\text{H}_2} = 6.95 \text{ mL}$ ergeben. Die Hauptantwort verwendet die direkt aus den angegebenen Produktkonzentrationen berechneten Wirkungsgrade.

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 3: Künstliche Photosynthese

Das Forschungsgebiet der künstlichen Photosynthese hat zum Ziel, Sonnenenergie in chemischen Bindungen zu speichern. Photonen werden unter Anregung von Sensibilisatoren absorbiert, wodurch ein ladungsgetrennter Zustand entsteht. Das angeregte Elektron wird auf einen Katalysator zur Wasserstoffentwicklung (hydrogen evolving catalyst, HEC) übertragen, der zweimal reduziert wird und anschließend H_2 erzeugt. Als Photosensibilisator oder Lichtabsorber dient häufig $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-Bipyridin), und als HECs werden häufig Cobaltkomplexe eingesetzt.

Energetik der Wasserspaltung

3.1 Berechnen Sie die Enthalpie der Reaktion $\text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$.

Solvatationsenthalpie des Protons: $\Delta_{\text{aq}}H(\text{H}^+) = -1190 \text{ kJ mol}^{-1}$

Ionisierungsenergie von Wasserstoff: $IE_1 = 13.6 \text{ eV}$

Dissoziationsenthalpie von H_2 : $\Delta_{\text{diss}}H(\text{H}_2) = 432 \text{ kJ mol}^{-1}$

Im Idealfall läuft die elektrochemische Spaltung von Wasser in O_2 und H_2 bei 1.23 V ab. Da $T\Delta S$ für diesen Prozess positiv ist, wird Wärme aus der Umgebung benötigt. Wenn durch eine zusätzliche Spannung die Wärme erzeugt wird, die zum Ausgleich der Temperaturabnahme erforderlich ist, wird der Prozess als **thermoneutral** bezeichnet. Die Bildungsenthalpie von H_2O , $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})$, beträgt -285 kJ mol^{-1} .

3.2 Berechnen Sie (a) die Reaktionsentropie $\Delta_r S^\circ$ der Wasserspaltung bei 25 °C für 1 mol H_2O und (b) die Spannung, bei der die Wasserspaltung thermoneutral ist.

Katalysatoren

Komplexe vom Cobalt-salen-Typ (Salcomin) sind potenzielle Katalysatoren für die Bildung von H_2 aus Protonen und Elektronen. Die Struktur von Salcomin ist nachstehend dargestellt:

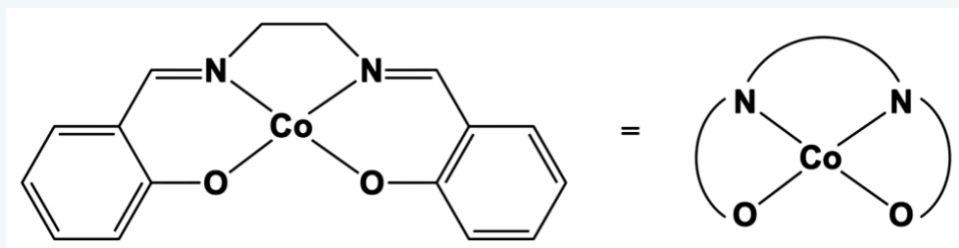


Abbildung 1. Die Struktur von Salcomin

3.3 Bestimmen Sie die Oxidationsstufe des Cobaltatoms in Salcomin. Bestimmen Sie die geometrische Struktur um das Cobaltzentrum von Salcomin, indem Sie aus den folgenden drei Möglichkeiten wählen: tetraedrisch, quadratisch-planar oder oktaedrisch.

In Lösung kann Salcomin O_2 binden; dieses verbindet zwei Salcomin-Einheiten, indem es an die beiden Co-Zentren koordiniert. Die Oxidationsstufe beider Co-Zentren ist dann +III.

3.4 Zeichnen Sie die resultierende Struktur.

Die Bildung von H_2 findet ausschließlich am Cobaltzentrum statt. Die Reaktion wird durch einen vierstufigen Katalysezyklus beschrieben, der mit Co^{2+} beginnt und 2 H^+ sowie 2 Elektronen verbraucht. In einem der Schritte wird durch einen intramolekularen Elektronentransfer ein Hydrid gebildet.

3.5 Schreiben Sie zwei mögliche Varianten des Katalysezyklus mit den Ladungen des Komplexes und den Oxidationsstufen des Co-Zentrums auf. Die Oxidationsstufe am Co-Zentrum soll nicht höher als +III sein. Markieren Sie den Schritt der Hydridbildung mit einem Sternchen und kennzeichnen Sie die Aufnahme von H^+ mit **C** (chemische Reaktion) und die Elektronenaufnahme mit **E** (elektrochemische Reaktion); siehe den Beispielzyklus in **Abbildung 2** unten. $[Co^{II}]$ steht für den Cobalt-salen-Komplex.

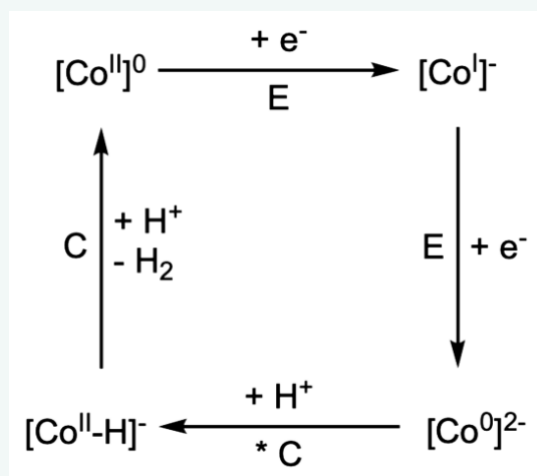


Abbildung 2. Ein Beispielzyklus für Aufgabe 3.5

3.6 Geben Sie anhand der in Tabelle 1 aufgeführten Redoxpotentiale verschiedener Cobaltkomplexe an, welcher Komplex für a) die Wasseroxidation bei neutralem pH-Wert und b) die Wasserreduktion bei neutralem pH-Wert geeignet ist. Schreiben Sie für beide Prozesse die entsprechende Gesamtreaktion auf (nur für die Komplexe, die den jeweiligen Prozess durchführen können) und berechnen Sie das Zellpotential bei neutralem pH-Wert. Das Halbzellenpotential der Protonenreduktion bei $pH = 7$ und $T = 298 \text{ K}$ beträgt -0.41 V .

Co(III/II)-Redoxpaar	E° gegenüber der Normalwasserstoffelektrode
$[Co(H_2O)_6]^{3+/2+}$	+1.92 V
$[Co(C_2O_4)_3]^{3-/4-}$	+0.55 V
$[Co(EDTA)]^{1-/2-}$	+0.38 V
$[Co(NH_3)_6]^{3+/2+}$	+0.06 V

Co(III/II)-Redoxpaar	E° gegenüber der Normalwasserstoffelektrode
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+/2+}$	-0.18 V
$[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-/3-}$	-0.60 V

Tabelle 1. Mögliche Redoxpaare für Aufgabe 3.6; $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ = Oxalat, en = 1,2-Ethylendiamin.

Ein Blick auf den natürlichen Prozess

Der natürliche Speicher biologischer H_2 -Äquivalente ist NADPH, das durch Addition eines Hydridions aus NADP^+ gebildet wird. Die Struktur von NADPH ist in **Abbildung 3** dargestellt.

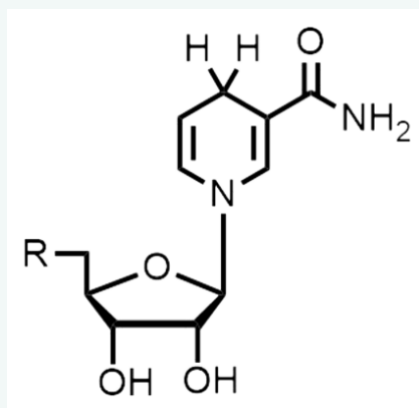


Abbildung 3. Die Struktur von NADPH

3.7 Zeichnen Sie die Struktur von NADP^+ .

Chlorophyll hat bei 680 nm einen Extinktionskoeffizienten von etwa $\varepsilon = 8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

3.8 Berechnen Sie unter Annahme einer Effizienz (Photon zu Wasserstoffatom) von $\phi = 20\%$ bei einem Photonenfluss von $100 \text{ nE s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ bei 680 nm (1 E = 1 mol Photonen) a) die Anzahl der Photonen pro Sekunde und b) die Chlorophyllkonzentration in einer $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ großen Küvette, die erforderlich ist, um eine Umsatzfrequenz von $1 \text{ nmol } (\text{H}_2) \text{ s}^{-1}$ zu erreichen.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 3.1:** $\Delta_r H = +676 \text{ kJ mol}^{-1}$, pro Mol H_2 .
- 3.2:** (a) $\Delta_r S^\circ = +160 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; (b) $U_{\text{tn}} = 1.48 \text{ V}$.
- 3.3:** Cobalt hat die Oxidationsstufe **+II**; die Koordinationsgeometrie ist **quadratisch-planar**.
- 3.4:** Ein neutrales, **peroxidverbrücktes Dicobalt(III)-salen-Dimer** mit der Verknüpfung $(\text{L})\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})$, wobei L^{2-} für salen steht.
- 3.5:** Zwei Alternativen sind **E-C*-E-C** und **E-C*-C-E**. Ihre vollständig ausgeglichenen Schritte, Ladungen und Oxidationsstufen sind unten angegeben.
- 3.6:** (a) Hexaaquacobalt(III), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, oxidiert Wasser: $E_{\text{cell}} = +1.10 \text{ V}$. (b) Pentacyanidocobaltat(II), $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$, reduziert Wasser: $E_{\text{cell}} = +0.19 \text{ V}$.
- 3.7:** NADP^+ besitzt einen **aromatischen Pyridiniumring der Nicotinamid-Einheit** mit positiver Ladung am Ringstickstoff und einem Wasserstoffatom an C4. Die Stereochemie der Ribose und die Gruppe R bleiben unverändert.

- **3.8:** (a) Erforderliche Rate absorbiert Photonen: $6.02 \times 10^{15} \text{ photons s}^{-1}$. Rate einfallender Photonen durch die 1 cm^2 große Fläche: $6.02 \times 10^{16} \text{ photons s}^{-1}$. (b) $c = 5.7 \times 10^{-7} \text{ M} = 0.57 \mu\text{M}$.

Lösung

Für die numerischen Berechnungen werden

$$F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}, \quad N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

und

$$1 \text{ eV per particle} = 96.4853 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

verwendet.

Die im Folgenden verwendeten kleinen Spezies haben die folgenden Namen und SMILES:

Spezies	Name	SMILES
H ₂ O	Wasser	O
H ₂	Diwasserstoff	[H][H]
O ₂	Disauerstoff	O=O
H	Wasserstoffatom	[H]
H ⁺	Proton	[H+]
H ⁻	Hydridion	[H-]
OH ⁻	Hydroxidion	[OH-]
O ₂ ²⁻	Peroxidion	[O-][O-]

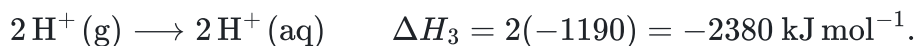
In den folgenden Koordinations-SMILES kennzeichnet → Bindungen vom Donor zum Metall. Die Koordinationsgeometrie wird in Worten angegeben.

3.1 — Enthalpie der Wasserstoffoxidation

Der Satz von Hess wird unter Verwendung von Dissoziation, Ionisierung und Solvation angewendet:



$$\Delta H_2 = 2(13.6)(96.4853) = +2624.4 \text{ kJ mol}^{-1}.$$



Durch Addition ergibt sich die gesuchte Reaktion:

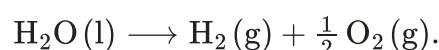


mit

$$\Delta_r H = 432 + 2624.4 - 2380 = +676.4 \approx +676 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

3.2 — Entropie und thermoneutrale Spannung

Für ein Mol flüssiges Wasser gilt:



Bei der Reaktion werden pro Mol Wasser zwei Mol Elektronen übertragen. Ihre Enthalpie ist das Negative der angegebenen Bildungsenthalpie:

$$\Delta_r H^\circ = +285 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

(a) Die minimale elektrische Arbeit entspricht der freien Reaktionsenthalpie:

$$\Delta_r G^\circ = 2FU_{\text{rev}} = 2(96485.3)(1.23) = 237.354 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Mit $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ergibt sich bei $T = 298.15 \text{ K}$:

$$\Delta_r S^\circ = \frac{(285 - 237.354) \times 10^3}{298.15}.$$

Somit gilt:

$$\Delta_r S^\circ = +159.8 \approx +160 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Die positive Entropieänderung erklärt die etwa 47.6 kJ mol^{-1} Wärme aus der Umgebung, die während der reversiblen Elektrolyse benötigt werden.

(b) Bei der thermoneutralen Spannung wird die gesamte Reaktionsenthalpie durch elektrische Energie bereitgestellt:

$$2FU_{\text{tn}} = \Delta_r H^\circ.$$

Daher gilt:

$$U_{\text{tn}} = \frac{285000}{2(96485.3)} = 1.4769 \approx 1.48 \text{ V}.$$

3.3 — Oxidationsstufe und Geometrie von Salcomin

L^{2-} bezeichne das **salen-Dianion**, den zweifach deprotonierten vierzähligen Schiffbasenliganden:



Seine beiden Phenolat-Sauerstoffdonoren tragen jeweils die Ladung -1 , während die beiden Imin-Stickstoffdonoren neutral sind. Salcomin ist neutral, daher gilt

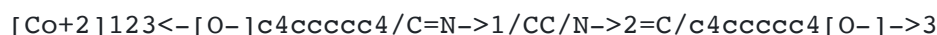
$$x + (-2) = 0,$$

woraus folgt:

$$x = +II.$$

Der Ligand hält seine beiden Stickstoff- und seine beiden Sauerstoffdonoren annähernd in einer Ebene um das Cobalt. Die richtige Wahl ist daher **quadratisch-planar**.

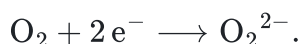
Cobalt(II)–salen (Salcomin) hat die folgende Koordinations-SMILES:



Die quadratisch-planare Anordnung muss gesondert angegeben werden; sie wird durch diese SMILES nicht codiert.

3.4 — Dimer mit gebundenem Sauerstoff

Jedes Cobaltzentrum wechselt von $+II$ zu $+III$, sodass die beiden Zentren zusammen zwei Elektronen abgeben:



Folglich ist der Sauerstoffligand **Peroxid**, mit einer Sauerstoff–Sauerstoff-Einfachbindung und der Oxidationsstufe $-I$ an jedem Sauerstoffatom.

Die Gesamtreaktion der Bindung lautet



Die Ladung des Produkts beträgt

$$2(+3) + 2(-2) + (-2) = 0.$$

Die gesuchte Zeichnung zeigt ein **endständig koordiniertes μ -Peroxido-bis[(salen)cobalt(III)]-Dimer**: Zeichnen Sie eine $\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}$ -Kette, wobei jedes Cobalt außerdem mit den beiden Stickstoff- und den beiden Sauerstoffdonoren seines eigenen salen-Liganden verbunden ist. Jedes Peroxid-Sauerstoffatom koordiniert an ein Cobalt und besetzt dabei eine zusätzliche, annähernd axiale Position relativ zur Donorebene des salen-Liganden dieses Cobaltzentrums.

Die zugehörige Koordinations-SMILES lautet:

[Co+3]123(<-[O-][O-]>[Co+3]456<-[O-]c7ccccc7/C=N->4/CC/N->5=C/c7ccccc7[O-]>6)<-[O-]c4ccccc4/C=N->1/CC/N->2=C/c4ccccc4[O-]>3

3.5 — Zwei Katalysezyklen

Der salen-Ligand bleibt L^{2-} . Ein gebundenes Wasserstoffatom in einem Hydridkomplex liegt als H^- vor, daher gilt

$$q([\text{CoL}]) = \text{OS}(\text{Co}) - 2,$$

und

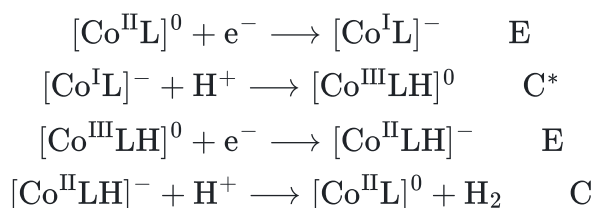
$$q([\text{CoLH}]) = \text{OS}(\text{Co}) - 3.$$

Die für die beiden Zyklen zusätzlich benötigten Spezies sind:

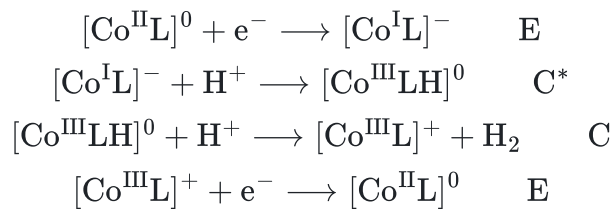
Spezies	Name	Koordinations-SMILES
$[\text{Co}^{\text{I}}\text{L}]^-$	Cobalt(I)–salen-Anion	<chem>[Co+]123<-[O-]c4ccccc4/C=N->1/CC/N->2=C/c4ccccc4[O-]>3</chem>
$[\text{Co}^{\text{III}}\text{LH}]^0$	Hydridocobalt(III)–salen	<chem>[H-]>[Co+3]123<-[O-]c4ccccc4/C=N->1/CC/N->2=C/c4ccccc4[O-]>3</chem>
$[\text{Co}^{\text{II}}\text{LH}]^-$	Hydridocobalt(II)–salen-Anion	<chem>[H-]>[Co+2]123<-[O-]c4ccccc4/C=N->1/CC/N->2=C/c4ccccc4[O-]>3</chem>
$[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}]^+$	Cobalt(III)–salen-Kation	<chem>[Co+3]123<-[O-]c4ccccc4/C=N->1/CC/N->2=C/c4ccccc4[O-]>3</chem>

Das Hydrid ist direkt an Cobalt gebunden. Die Schreibweise mit koordinativen Bindungen ermöglicht eine explizite Ladungsbilanz; sie legt keine detaillierte dreidimensionale Geometrie fest.

Erste Variante: $\text{E}-\text{C}^*-\text{E}-\text{C}$

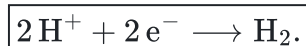


Zweite Variante: E–C*–C–E



In jedem mit einem Sternchen markierten Schritt überträgt Cobalt(I) intern zwei Elektronen auf das hinzukommende Proton. Wasserstoff wechselt von $+I$ zu $-I$ und bildet dabei Hydrid, während Cobalt von $+I$ zu $+III$ wechselt.

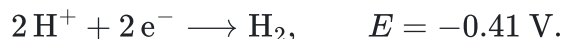
Die anschließende Protonierung des Hydrids erzeugt Diwasserstoff. In jedem Zyklus wird der ursprüngliche Cobalt(II)-Komplex regeneriert, und die Summe der Schritte ergibt



Keine Oxidationsstufe des Cobalts überschreitet $+III$.

3.6 — Wasseroxidation und Wasserreduktion

Bei pH 7 lautet die Halbreaktion der Wasserstoffreduktion



Die Reduktionspotentiale der Paare Sauerstoff/Wasser und Proton/Wasserstoff unterscheiden sich um die reversible Wasserspaltungsspannung von 1.23 V. Somit gilt



Eine Reaktion ist thermodynamisch begünstigt, wenn

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} > 0,$$

wobei beide Elektrodenpotentiale als Reduktionspotentiale angegeben werden.

(a) Wasseroxidation

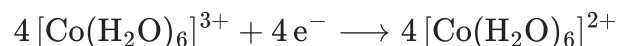
Das Cobalt(III)-Oxidationsmittel muss ein Reduktionspotential von mehr als $+0.82 \text{ V}$ besitzen. Nur das Hexaaqua-Redoxpaar erfüllt mit $+1.92 \text{ V}$ diese Bedingung.

Die Spezies sind:

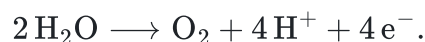
- **Hexaaquacobalt(III)**, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: $[\text{Co}+3](<-0)(<-0)(<-0)(<-0)(<-0)(<-0)$
- **Hexaaquacobalt(II)**, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: $[\text{Co}+2](<-0)(<-0)(<-0)(<-0)(<-0)(<-0)$

Beide besitzen sechs koordinierte Wasserliganden in oktaedrischer Anordnung.

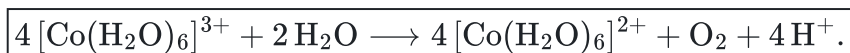
Man kombiniert



mit



Die Gesamtreaktion lautet



Bei pH 7 gilt:

$$E_{\text{cell}} = 1.92 - 0.82 = +1.10 \text{ V}.$$

(b) Wasserreduktion

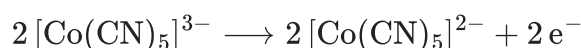
Das Cobalt(II)-Reduktionsmittel muss zu einem Redoxpaar mit einem Reduktionspotential unter -0.41 V gehören. Nur das Pentacyanido-Redoxpaar erfüllt mit -0.60 V diese Bedingung.

Die Spezies sind:

- **Pentacyanidocobaltat(II)**, $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$: $[\text{Co}+2](<-\text{[C-]\#N})(<-\text{[C-]\#N})(<-\text{[C-]\#N})(<-\text{[C-]\#N})(<-\text{[C-]\#N})$
- **Pentacyanidocobaltat(III)**, $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-}$: $[\text{Co}+3](<-\text{[C-]\#N})(<-\text{[C-]\#N})(<-\text{[C-]\#N})(<-\text{[C-]\#N})(<-\text{[C-]\#N})$

Die Cyanidoliganden koordinieren über Kohlenstoff.

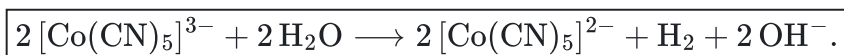
Man kombiniert



mit



Die Gesamtreaktion der Wasserreduktion lautet



Gleichwertig lässt sich unter Verwendung von Protonen schreiben:



Bei pH 7 gilt:

$$E_{\text{cell}} = -0.41 - (-0.60) = +0.19\text{ V}.$$

Die anderen vier Redoxpaare liegen zwischen -0.41 und $+0.82\text{ V}$, sodass nach dem angegebenen Potentialvergleich weder ihre Cobalt(III)-Formen Wasser oxidieren noch ihre Cobalt(II)-Formen Wasser reduzieren.

3.7 — Struktur von NADP^+

Es gilt die Beziehung



Die Hydridaddition an den reduzierten Nicotinamidring wird daher rückgängig gemacht. Der Ringstickstoff erhält die Nummer N1; der Carboxamidsubstituent befindet sich an C3, und das Kohlenstoffatom, das in Abbildung 3 zwei Wasserstoffatome trägt, ist C4.

Die gesuchte Zeichnung enthält:

- Einen aromatischen sechsgliedrigen Pyridiniumring mit einer positiven Ladung an N1.
- Dieselbe Carboxamidgruppe an C3.
- Ein Wasserstoffatom an C4 anstelle der zwei Wasserstoffatome, die für die reduzierte Form gezeigt sind.
- Dieselbe Stickstoff-Ribose-Bindung, dieselbe Stereochemie der Ribose, dieselben Hydroxygruppen und denselben *R*-Substituenten.

Eine gültige Kekulé-Struktur enthält Doppelbindungen an $N1=C2$, $C3=C4$ und $C5=C6$. Die Bildung des aromatischen Rings umfasst die Beteiligung des freien Elektronenpaares am Stickstoff und eine Umlagerung der π -Bindungen des Rings.

Oxidiertes Nicotinamidadenindinukleotidphosphat, NADP^+ , dargestellt mit derselben abgekürzten Gruppe R wie in der Aufgabenstellung:

NC(=O)c1ccc[n+]([C@@H]2O[C@H](C*)[C@@H](O)[C@H]2O)c1

Zum Vergleich lautet das entsprechende Fragment des **reduzierten Nicotinamadenindinukleotidphosphats**, NADPH:

NC(=O)C1=CN([C@@H]2O[C@H](C*)[C@@H](O)[C@H]2O)C=CC1

Hier bezeichnet * die unveränderte Gruppe *R* aus Abbildung 3, die über die dargestellte Methylengruppe gebunden ist. Diese Fragment-SMILES behalten die β -D-Ribofuranosyl-Stereochemie bei. Die für die oxidierte Struktur angegebene positive Ladung sitzt am Nicotinamid-Stickstoff; Ladungen innerhalb der abgekürzten Gruppe *R* sind nicht dargestellt.

3.8 — Photonenbedarf und Chlorophyllkonzentration

Es werden die beleuchtete Fläche von 1 cm^2 und eine optische Weglänge von 1 cm verwendet.

(a) Photonenraten

Die einfallende molare Photonenrate beträgt

$$\dot{n}_{\gamma,\text{in}} = (100 \text{ nE s}^{-1} \text{ cm}^{-2})(1 \text{ cm}^2) = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}.$$

Daher gilt:

$$\dot{N}_{\gamma,\text{in}} = (1.00 \times 10^{-7}) N_{\text{A}} = 6.02 \times 10^{16} \text{ photons s}^{-1}.$$

Die angestrebte Produktionsrate beträgt

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = 1.00 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1}.$$

Jedes Diwasserstoffmolekül erfordert zwei Wasserstoffatom-Äquivalente. Bei einer Effizienz der Umwandlung von Photonen in Wasserstoffatome von 0.20 beträgt die erforderliche Rate absorbierten Photonen

$$\dot{n}_{\gamma,\text{abs}} = \frac{2\dot{n}_{\text{H}_2}}{\phi} = \frac{2(1.00 \times 10^{-9})}{0.20} = 1.00 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}.$$

Somit gilt:

$$\dot{N}_{\gamma,\text{abs}} = (1.00 \times 10^{-8})N_A = 6.02 \times 10^{15} \text{ photons s}^{-1}.$$

(b) Chlorophyllkonzentration

Der erforderliche absorbierte Anteil beträgt

$$f_{\text{abs}} = \frac{\dot{n}_{\gamma,\text{abs}}}{\dot{n}_{\gamma,\text{in}}} = \frac{10}{100} = 0.10.$$

Folglich beträgt der transmittierte Anteil 0.90, und die dekadische Extinktion ist

$$A = -\log_{10}(0.90) = 0.045757.$$

Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz gilt

$$A = \varepsilon c l.$$

Daher gilt:

$$c = \frac{0.045757}{(8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1 \text{ cm})} = 5.72 \times 10^{-7} \text{ M.}$$

Somit ergibt sich:

$$c \approx 5.7 \times 10^{-7} \text{ M} = 0.57 \mu\text{M.}$$

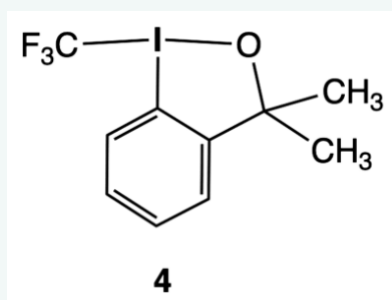
Dabei wird die angegebene Effizienz als Quantenausbeute pro **absorbiertem** Photon verwendet.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Fluorierte und hypervalente Verbindungen

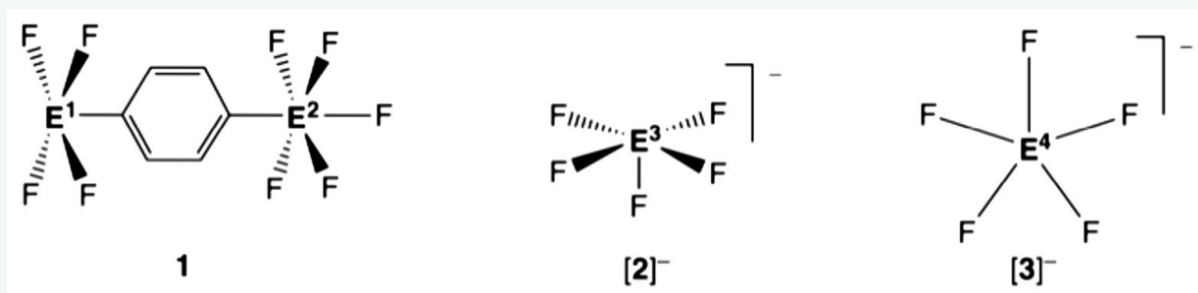
Fluor bildet mit praktisch allen Elementen stabile und isolierbare Verbindungen, einschließlich der Edelgase Kr und Xe. Fluorhaltige Moleküle weisen häufig ungewöhnliche Strukturen auf. So ist Fluor häufig an der Bildung von Verbindungen mit Elementen der Gruppen 14–18 beteiligt, die als hypervalent bezeichnet werden. Die Synthese fluorierter organischer Verbindungen beruht heutzutage in hohem Maße auf der Verfügbarkeit gezielt entwickelter Reagenzien; die unten gezeigte Verbindung **4** ist ein Beispiel dafür.

Hinweis: Jedes Element E in der Reihe E¹–E⁸ kann mehr als einmal vorkommen.



Teil I. Molekülgeometrie

4.1 Bestimmen Sie die Elemente **E¹**, **E²**, **E³** und **E⁴** in den drei Spezies **1**, **[2][−]** und **[3][−]**.



1: neutrales, nicht zwitterionisches Molekül, **E¹** quadratisch-pyramidal, **E²** oktaedrisch, mittlerer Abstand $d(\text{E}^1 - \text{F}) = 1.91 \text{ \AA}$; mittlerer Abstand $d(\text{E}^2 - \text{F}) = 1.58 \text{ \AA}$

[2][−]: Anion, quadratisch-pyramidal, mittlerer Abstand $d(\text{E}^3 - \text{F}) = 1.96 \text{ \AA}$

[3][−]: Anion, pentagonal-planar, $d(\text{E}^4 - \text{F}) = 1.98 \text{ \AA}$

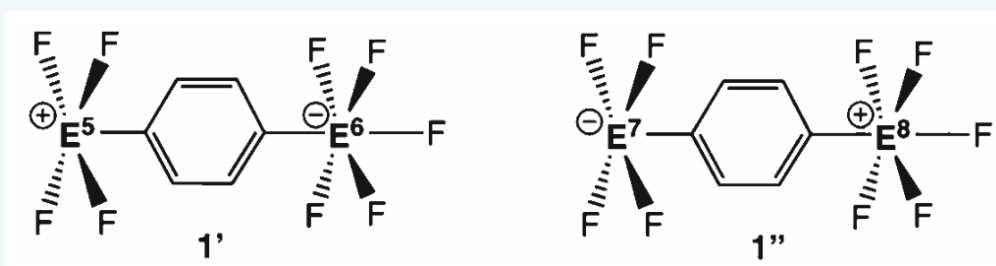
Hinweise:

1. Die Molekülgeometrien beziehen sich auf die Anordnung der an E^1-E^4 gebundenen Atome.
2. Die Elementaranalyse von **1** ergibt einen Kohlenstoffgehalt von 17.75 Massen-%.

Gruppe 15	Gruppe 16	Gruppe 17	Gruppe 18
$d(\text{P}-\text{F}) = 1.50\text{--}1.68 \text{ \AA}$	$d(\text{S}-\text{F}) = 1.52\text{--}1.60 \text{ \AA}$	$d(\text{Cl}-\text{F}) = 1.63\text{--}1.85 \text{ \AA}$	
$d(\text{As}-\text{F}) = 1.68\text{--}1.72 \text{ \AA}$	$d(\text{Se}-\text{F}) = 1.75\text{--}1.80 \text{ \AA}$	$d(\text{Br}-\text{F}) = 1.77\text{--}1.97 \text{ \AA}$	$d(\text{Kr}-\text{F}) = 1.77\text{--}1.89 \text{ \AA}$
$d(\text{Sb}-\text{F}) = 1.85\text{--}2.05 \text{ \AA}$	$d(\text{Te}-\text{F}) = 1.80\text{--}2.00 \text{ \AA}$	$d(\text{I}-\text{F}) = 1.90\text{--}2.00 \text{ \AA}$	$d(\text{Xe}-\text{F}) = 1.77\text{--}2.00 \text{ \AA}$

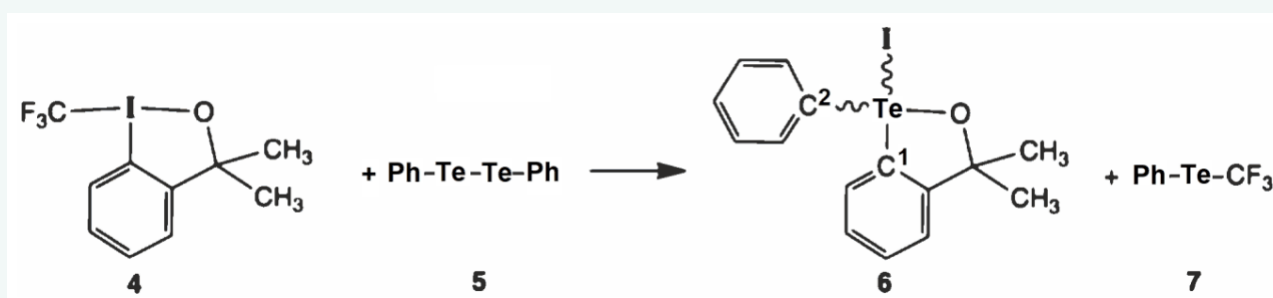
Tabelle 1. Typische Bereiche der E–F-Bindungsängen für ausgewählte Elemente der Gruppen 15–18

4.2 Wählen Sie die Elemente E^5/E^6 bzw. E^7/E^8 , die die angegebene Geometrie mit E–F-Bindungsängen nahe denen in **1** aufweisen würden (siehe Tabelle 1).



Teil II. Reaktivität und Struktur

Betrachten Sie die unten dargestellte Reaktion:



4.3 Wählen Sie die ideale Geometrie der Verbindung **6** hinsichtlich der Anordnung der Elektronenpaardomänen der Valenzschale um das Te-Atom:

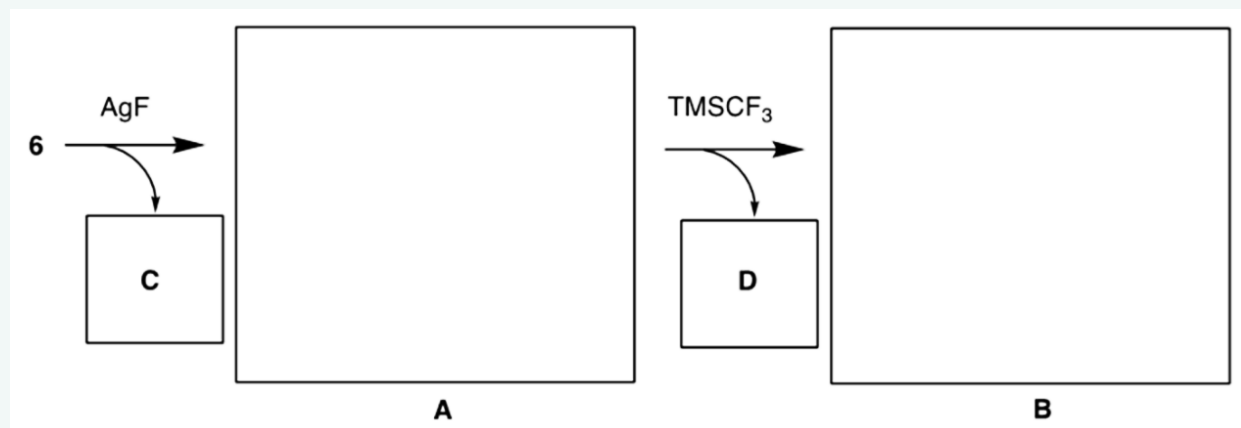
- quadratisch-planar
- quadratisch-pyramidal
- trigonal-bipyramidal
- tetraedisch
- oktaedrisch

Geben Sie die erwarteten idealen Bindungswinkel $C^1-\text{Te}-\text{I}$, $C^2-\text{Te}-\text{I}$, $\text{I}-\text{Te}-\text{O}$ und $C^1-\text{Te}-C^2$ an.

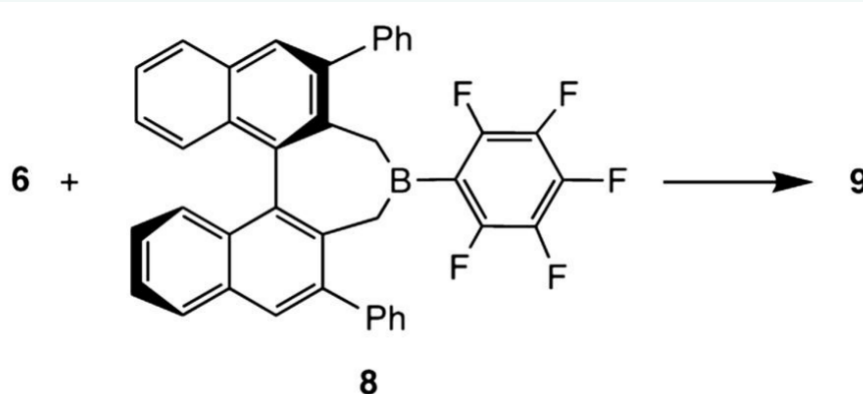
4.4 Geben Sie die Anzahl der ^1H -NMR-Signale an, die Sie jeweils für die beiden Methylgruppen in den Verbindungen **4** und **6** erwarten.

4.5 Verbindung **6** reagiert nacheinander mit AgF und $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCF}_3$ (TMSCF_3). Formulieren Sie das Te-haltige Zwischenprodukt **A** und das Endprodukt **B** einschließlich ihrer korrekten Geometrie sowie die Nebenprodukte **C** und **D**. Zeichnen Sie **A** und **B** und geben Sie die Nebenprodukte **C** und **D**

an. Hinweis: Die molare Masse von **D** beträgt 92.08 g mol^{-1} .

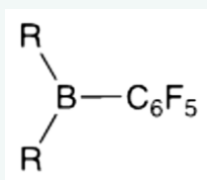


Nehmen Sie an, dass Verbindung **6** mit einer sterisch anspruchsvollen, chiralen, enantiomerenreinen Lewis-Säure reagiert, beispielsweise mit dem bekannten Borderivat **8**, wie unten gezeigt. Diese Reaktion sollte zur Bildung eines neuen Produkts **9** führen, dessen Zusammensetzung der Summe von **6** und **8** entspricht. Nehmen Sie ferner an, dass **9** ein Salz ist, in dem das Kation von **6** und das Anion von **8** abstammt.



4.6 Zeichnen Sie die Struktur sowohl des Te-haltigen Kations als auch des borhaltigen Anions und wählen Sie die ideale Geometrie des Kations hinsichtlich der Anordnung der Elektronenpaardomänen der Valenzschale um das Te-Atom.

Hinweis: Verwenden Sie für **8** (chiral, enantiomerenrein) die folgende schematische Darstellung:



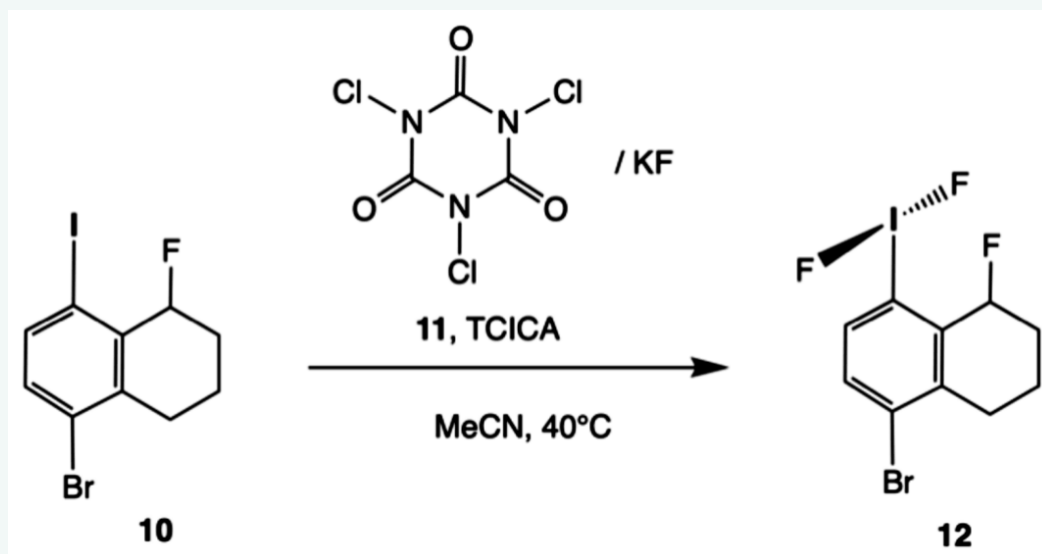
Wählen Sie die ideale Molekülgeometrie des Kations:

- quadratisch-planar
- trigonal-planar
- trigonal-pyramidal
- trigonal-bipyramidal
- tetraedrisch

4.7 Geben Sie die Anzahl der möglichen stereochemisch unterschiedlichen Salze **9** an.

Teil III. Synthese eines λ^3 -Difluoriodans und Rotation um eine Einfachbindung

Verbindung **10** wird aus dem Ausgangsstoff **8** durch Oxidation mit Trichlorisocyanursäure (TCICA, **9**) in Gegenwart von überschüssigem KF in trockenem Acetonitril hergestellt, wie unten gezeigt.

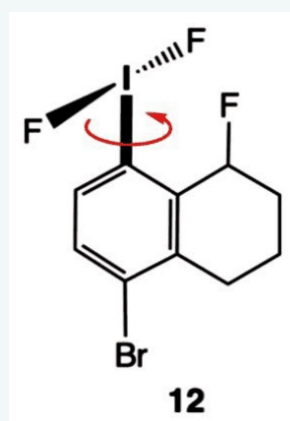


4.8 Formulieren Sie ausgeglichene Halbreaktionen und eine ausgeglichene Gesamtreaktion für diesen Prozess.

*Hinweis: Kürzen Sie **10** als R–I, **11** als R–IF₂ und TCICA als C₃Cl₃N₃O₃ ab. Der sechsgliedrige Ring von TCICA bleibt bei der Reduktion intakt.*

Die IF₂-Gruppe in **12** kann um die I–C-Bindung rotieren (stellen Sie sich einen molekularen Propeller vor). Die entsprechende Rotationsbarriere wurde experimentell gemessen:

$E_a = 30 \text{ kJ mol}^{-1}$. Außerdem beträgt die Geschwindigkeitskonstante der Rotation $k = 2500 \text{ s}^{-1}$ bei 228 K.



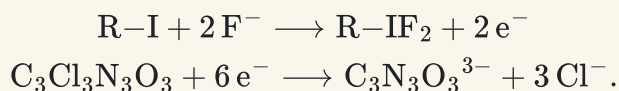
4.9 Bestimmen Sie, wie schnell die IF₂-Gruppe bei Raumtemperatur (298 K) prinzipiell rotieren kann. Betrachten Sie diesen Prozess wie eine chemische Reaktion, für die Sie die Geschwindigkeitskonstante bestimmen. Schreiben Sie Ihre Antwort auf das Antwortblatt. Die Einheit der Konstante soll in s⁻¹ angegeben werden.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

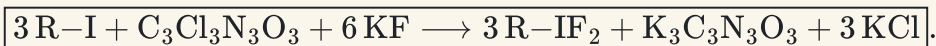
Antworten

Namen, SMILES und genaue räumliche Beschreibungen der Strukturen sind in den entsprechenden Lösungsabschnitten angegeben.

- **4.1:** $E^1 = \text{I}$, $E^2 = \text{S}$, $E^3 = \text{Te}$, $E^4 = \text{Xe}$.
- **4.2:** $E^5 = \text{Xe}$, $E^6 = \text{P}$, $E^7 = \text{Te}$, $E^8 = \text{Cl}$.
- **4.3: Trigonal-bipyramidale Elektronendomänengeometrie** mit einer wippenförmigen Molekülgestalt. Die gefragten Winkel betragen in der angegebenen Reihenfolge 90° , 90° , 180° , 120° .
- **4.4: 4: ein Signal** für sechs Methylprotonen; **6: zwei Signale**, die jeweils drei Methylprotonen entsprechen.
- **4.5: A** entspricht **6**, wobei Iod durch Fluor ersetzt ist; **B** entspricht **6**, wobei Iod durch CF_3 ersetzt ist. Beide weisen eine Wippengeometrie auf, wobei Sauerstoff und der jeweils neu eintretende Ligand axiale Positionen einnehmen. **C** ist Silberiodid, AgI ; **D** ist Trimethylsilylfluorid, $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$.
- **4.6:** Iodid wird von **6** auf das Boran **8** übertragen, wobei das cyclische Telluroniumkation und $[\text{R}_2\text{B}(\text{I})(\text{C}_6\text{F}_5)]^-$ entstehen. Das Kation hat eine **tetraedrische Elektronendomänengeometrie** und eine **trigonal-pyramidale Molekülgeometrie**.
- **4.7: Zwei diastereomere Salze.**
- **4.8:** Die ausgeglichenen Halbreaktionen lauten



Die Gesamtreaktion mit Kaliumfluorid lautet



- **4.9:**

$$k(298\text{ K}) \approx 1.03 \times 10^5\text{ s}^{-1}$$

oder $1.0 \times 10^5\text{ s}^{-1}$ auf zwei signifikante Stellen gerundet.

Lösung

4.1 — Identifizierung von E^1 – E^4

Für ein Zentralatom mit v Valenzelektronen, b Einfachbindungen und l freien Elektronenpaaren beträgt die Formalladung

$$q = v - b - 2l.$$

Ein quadratisch-pyramidales Zentrum entspricht AX_5E : fünf Bindungen und ein freies Elektronenpaar. Ein oktaedrisches Zentrum entspricht AX_6 . Ein pentagonal-planares Zentrum entspricht AX_5E_2 mit zwei axialen freien Elektronenpaaren in einer pentagonal-bipyramidalen Elektronendomänenanordnung.

Zentrum	Bindungen	Freie Elektronenpaare	Formalladung	Erforderliche Valenzelektronen	Gruppe
E^1	5	1	0	7	17
E^2	6	0	0	6	16

Zentrum	Bindungen	Freie Elektronenpaare	Formalladung	Erforderliche Valenzelektronen	Gruppe
E^3	5	1	-1	6	16
E^4	5	2	-1	8	18

Für E^2 ist das Element der Gruppe 16 mit einer mittleren Bindungslänge von 1.58 Å Schwefel.

Die Summenformel von **1** lautet daher $C_6H_4F_9E^1S$. Aus seinem Kohlenstoffmassenanteil ergibt sich

$$M(1) = \frac{6M(C)}{0.1775} = \frac{6(12.011)}{0.1775} \approx 406.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

Folglich gilt

$$M(E^1) = M(1) - 6M(C) - 4M(H) - 9M(F) - M(S) \approx 126.86 \text{ g mol}^{-1},$$

womit Iod identifiziert ist. Dies stimmt auch mit der Bindungslänge von 1.91 Å überein. Die vollständige Summenformel $C_6H_4F_9IS$ ergibt

$$w_C = \frac{72.066}{406.048} \times 100\% = 17.748\% \approx 17.75\%.$$

Für E^3 ist der Bindungslängenbereich der Gruppe 16, der 1.96 Å einschließt, derjenige von Tellur. Für E^4 ist der Bereich der Gruppe 18, der 1.98 Å einschließt, derjenige von Xenon.

Die identifizierten Strukturen sind:

Spezies	Name	SMILES
1	Tetrafluor[4-(pentafluorsulfanyl)phenyl]iodan	[I](F)(F)(F)(F)c1ccc(S(F)(F)(F)(F)F)cc1
[2]⁻	Pentafluorotellurat(IV)-Ion	[Te-](F)(F)(F)(F)F
[3]⁻	Pentafluoroxenat(IV)-Ion	[Xe-](F)(F)(F)(F)F

Die SMILES geben Konnektivität und Ladung an. Die räumlichen Anordnungen sind quadratisch-pyramidal am Iod in **1**, oktaedrisch am Schwefel in **1**, quadratisch-pyramidal für $[TeF_5]^-$ und pentagonal-planar für $[XeF_5]^-$.

4.2 — Geladene Analoga

Die Geometrien bleiben unverändert, sodass die Gleichung für die Formalladung die erforderlichen Gruppen bestimmt.

Zentrum	Erforderliche Berechnung	Gruppe	Anhand der Bindungslängen ausgewähltes Element
E^5	$v = 5 + 2 + 1 = 8$	18	Xe
E^6	$v = 6 - 1 = 5$	15	P
E^7	$v = 5 + 2 - 1 = 6$	16	Te
E^8	$v = 6 + 1 = 7$	17	Cl

Die ersetzenden Atome sind somit isoelektronisch mit den entsprechenden Zentren in **1**. Xenon und Tellur haben Bindungslängenbereiche, die 1.91 Å einschließen. Phosphor hat einen Bereich, der 1.58 Å einschließt; Chlor weist die kürzesten aufgeführten Halogen-Fluor-Bindungslängen auf und kommt diesem Wert unter den Halogenen am nächsten.

Spezies	Beschreibender Name	SMILES
1'	Über para-Phenylen verbrücktes Xenon/Phosphor-Zwitterion	<chem>[Xe+](F)(F)(F)(F)c1ccc([P-](F)(F)(F)(F)F)cc1</chem>
1''	Über para-Phenylen verbrücktes Tellur/Chlor-Zwitterion	<chem>[Te-](F)(F)(F)(F)c1ccc([Cl+](F)(F)(F)(F)F)cc1</chem>

In jeder Struktur ist das linke Zentrum quadratisch-pyramidal und das rechte Zentrum oktaedrisch.

4.3 – Geometrie und Winkel der Verbindung 6

Verbindung **6**, das cyclische Iod(phenyl)telluran, hat den SMILES CC1(C)O[Te](I)(c2ccccc2)c2ccccc21.

Tellur hat vier Einfachbindungen und ein freies Elektronenpaar:

$$6 - 4 = 2$$

nichtbindende Elektronen. Es entspricht daher AX_4E mit **fünf Elektronendomänen**.

Die ideale Elektronendomänenanordnung ist **trigonal-bipyramidal**. Ordnen Sie an:

- Iod und Sauerstoff in den beiden axialen Positionen;
- C^1 , C^2 und das freie Elektronenpaar in den drei äquatorialen Positionen.

Das freie Elektronenpaar besetzt eine äquatoriale Position, in der es weniger 90° -Wechselwirkungen aufweist. Die elektronegativen Liganden besetzen die axialen Positionen. Lässt man die Position des freien Elektronenpaares in der Zeichnung weg, ergibt sich die **wippenförmige Molekülgestalt**.

Damit gilt

$$\begin{aligned}\angle(C^1 - \text{Te} - \text{I}) &= 90^\circ, \\ \angle(C^2 - \text{Te} - \text{I}) &= 90^\circ, \\ \angle(\text{I} - \text{Te} - \text{O}) &= 180^\circ, \\ \angle(C^1 - \text{Te} - C^2) &= 120^\circ.\end{aligned}$$

Der Konnektivitäts-SMILES lässt die Te-Konfiguration unbestimmt, ebenso wie die Zeichnung in der Aufgabenstellung.

4.4 – NMR-Signale der Methylgruppen

Verbindung **4** ist das **Togni-Reagenz I**, SMILES CC1(C)O[I](C(F)(F)F)c2ccccc21.

Ihr Iodzentrum hat drei Bindungen und zwei freie Elektronenpaare, was zu einer T-förmigen Molekülanordnung führt. Die beiden Methylgruppen gehen durch die Spiegelsymmetrie des Moleküls ineinander über und sind enantiotop. In einem achiralen NMR-Medium haben sie dieselbe chemische Verschiebung:

Verbindung 4: eine Methylresonanz mit einem Integral von 6H.

In **6** unterscheiden sich die beiden axialen Liganden voneinander, ebenso wie die beiden äquatorialen Kohlenstoffliganden. Die resultierende Wippenanordnung ist am Tellur chiral. Die beiden Methylgruppen sind daher diastereotop:

Verbindung 6: zwei Methylresonanzen mit einem Integral von jeweils 3H.

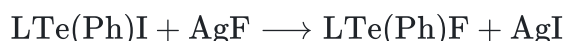
Auch eine racemische Probe von **6** ergibt diese beiden Resonanzen in einem achiralen Medium, da ihre beiden Enantiomere identische NMR-Spektren aufweisen.

4.5 – Strukturen von A und B; Nebenprodukte C und D

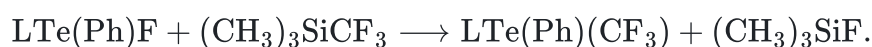
Silber(I)-fluorid, SMILES [Ag+] . [F-], ersetzt den Iodliganden durch Fluor. Der Austausch wird von der Fällung von Silberiodid begleitet.

Trimethyl(trifluormethyl)silan – das Ruppert–Prakash-Reagenz – hat den SMILES C[Si](C)(C)C(F)(F)F. Es ersetzt anschließend das an Te gebundene Fluor durch eine Trifluormethylgruppe, wobei eine starke Silicium–Fluor-Bindung gebildet wird.

Mit *L* sei das unveränderte chelatisierende Kohlenstoff–Sauerstoff–Gerüst von **6** bezeichnet. Die ausgeglichenen Substitutionsreaktionen lauten



und



Kennzeichnung	Name	SMILES
A	Cyclisches Fluor(phenyl)telluran	<chem>CC1(C)O[Te](F)(c2ccccc2)c2ccccc21</chem>
B	Cyclisches Phenyl(trifluormethyl)telluran	<chem>CC1(C)O[Te](C(F)(F)F)(c2ccccc2)c2ccccc21</chem>
C	Silber(I)-iodid	<chem>[Ag+] . [I-]</chem>
D	Trimethylsilylfluorid oder Fluortrimethylsilan	<chem>C[Si](C)(C)F</chem>

Um **A** zu zeichnen, behalten Sie das Ringgerüst und die Phenylgruppe von **6** bei, ordnen Sauerstoff und Fluor einander gegenüber in axialen Positionen an und platzieren die beiden Bindungen zu den Arylkohlenstoffatomen sowie das freie Elektronenpaar äquatorial.

Um **B** zu zeichnen, ersetzen Sie dieses axiale Fluor durch den Kohlenstoff von CF_3 . Sauerstoff und CF_3 stehen axial; C^1 , C^2 und das freie Elektronenpaar stehen äquatorial. Beide Produkte haben folglich eine **trigonal-bipyramidale Elektronendomänengeometrie und eine wippenförmige Molekülgeometrie**. Ihre SMILES lassen die Händigkeit am Te unbestimmt.

Für **D** gilt

$$\begin{aligned} M(\text{C}_3\text{H}_9\text{FSi}) &= 3(12.011) + 9(1.008) + 18.998 + 28.085 \\ &= 92.19 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Dies zeigt eine Abweichung von dem im Hinweis abgedruckten Wert 92.08 g mol^{-1} .

4.6 – Die Ionen im Salz 9

Das Boran nimmt Iodid, [I-], von **6** auf:



Das bindende Elektronenpaar der Te–I-Bindung verbleibt beim abgehenden Iod, und Iodid stellt dem Bor ein freies Elektronenpaar zur Verfügung. Die Te–O-Bindung und beide Te–C-Bindungen bleiben intakt.

Das **cyclische Phenyltelluroniumkation** hat die beiden möglichen stereochemischen SMILES CC1(C)O[Te@+](c2ccccc2)c2ccccc21 und CC1(C)O[Te@@+](c2ccccc2)c2ccccc21.

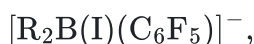
Diese stellen entgegengesetzte Konfigurationen am Tellur dar. Seine drei Bindungen und ein freies Elektronenpaar ergeben AX_3E :

Elektronendomänengeometrie: tetraedisch.

Molekülgeometrie: trigonal-pyramidal.

Behalten Sie für eine Zeichnung den fünfgliedrigen Ring bei, entfernen Sie Iod, kennzeichnen Sie die positive Ladung und stellen Sie die drei Te-Bindungen als Pyramide dar, wobei das freie Elektronenpaar die vierte, annähernd tetraedrische Richtung einnimmt.

Das **von 8 abgeleitete Iodoborat-Anion** ist



mit einem tetraedrischen Boratom, das an Iod, Pentafluorphenyl und die beiden ursprünglichen Gerüstarme gebunden ist.

Sein vollständiger Konnektivitäts-SMILES lautet

[B-]1(I)(c2c(F)c(F)c(F)c2F)Cc2c(-c3ccccc3)cc3ccccc3c2-c2c(C1)c(-c3ccccc3)cc3ccccc23.

Zum Vergleich hat **8**, das binaphthylverbrückte Pentafluorphenylboran, den Konnektivitäts-SMILES B1(c2c(F)c(F)c(F)c2F)Cc2c(-c3ccccc3)cc3ccccc3c2-c2c(C1)c(-c3ccccc3)cc3ccccc23.

Gewöhnliche SMILES legen hier die atropisomere Konfiguration des Binaphthyls nicht fest: In beiden Strukturen ist es **die für enantiomerenreines 8 gezeichnete, festgelegte axiale Konfiguration**. Bei der Koordination von Iodid bleibt diese Konfiguration erhalten.

4.7 — Anzahl der stereochemisch unterschiedlichen Salze

Das pyramidale Kation besitzt zwei enantiomere Konfigurationen am Te. Das Borat besitzt die einzige, vom enantiomerenreinen **8** übernommene axiale Konfiguration.

Die beiden äquivalenten Gerüstarme von **8** führen keine zusätzliche unabhängige stereochemische Wahlmöglichkeit am Bor ein. Folglich sind die Möglichkeiten



wobei χ_{borate} festgelegt ist.

Diese Salze sind **Diastereomere**, womit sich folgende Anzahl ergibt:

2.

4.8 — Ausgeglichene Redoxreaktionen

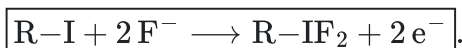
Gemäß dem Reaktionsschema ist **10** das als Ausgangsstoff verwendete Aryliodid, **11** ist TCICA und **12** ist das Difluoriodan.

Die organischen Strukturen sind:

Verbindung	Name	SMILES
10	5-Brom-1-fluor-8-iod-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin	<chem>FC1CCCc2c(Br)ccc(I)c21</chem>
12	5-Brom-8-(difluor- λ^3 -iodanyl)-1-fluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin	<chem>FC1CCCc2c(Br)ccc(I(F)F)c21</chem>

Die Konfiguration des fluorierten gesättigten Kohlenstoffatoms ist in der vorgegebenen Zeichnung und in diesen SMILES nicht festgelegt. Am Iod in **12** besetzen die beiden Fluoratome gegenüberliegende axiale Positionen einer T-förmigen Molekülanordnung.

Die Bildung zweier Iod–Fluor-Bindungen ist eine Zweielektronenoxidation:



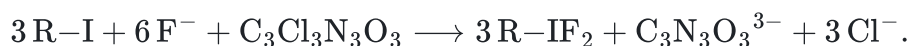
Beide Seiten haben die Nettoladung -2 .

Jede N–Cl-Einheit von TCICA nimmt bei der Spaltung zu einem negativ geladenen Ringstickstoffatom und Chlorid zwei Elektronen auf. Die Reduktion aller drei Einheiten verbraucht daher sechs Elektronen. Unter den angegebenen trockenen Bedingungen wird der intakte reduzierte Ring als Cyanurat(3-) formuliert:

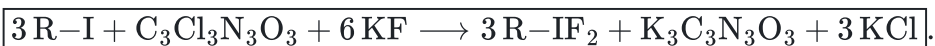


Beide Seiten haben die Nettoladung -6 .

Multipliziert man die Oxidationshalbreaktion mit drei und addiert die Halbreaktionen, erhält man



Unter Einbeziehung der Kaliumgegenionen:



Die übrigen Moleküle und Ionen sind:

Spezies	Name	SMILES
$\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_3$	Trichlorisocyanursäure, TCICA	<chem>O=C1N(Cl)C(=O)N(Cl)C(=O)N1Cl</chem>
$\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3^{3-}$	Cyanurat(3-)-Ion	<chem>O=C1[N-]C(=O)[N-]C(=O)[N-]1</chem>
$\text{K}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$	Trikaliumcyanurat	<chem>[K+] . [K+] . [K+] . O=C1[N-]C(=O)[N-]C(=O)[N-]1</chem>
KF	Kaliumfluorid	<chem>[K+] . [F-]</chem>
KCl	Kaliumchlorid	<chem>[K+] . [Cl-]</chem>
F^-	Fluorid-Ion	<chem>[F-]</chem>
Cl^-	Chlorid-Ion	<chem>[Cl-]</chem>

Der Cyanurat-SMILES zeigt eine mesomere Grenzstruktur; die Ladung ist delocalisiert.

4.9 – Geschwindigkeitskonstante der Rotation bei 298 K

Verwenden Sie die Arrhenius-Gleichung mit einem im angegebenen Intervall temperaturunabhängigen präexponentiellen Faktor:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Durch Bildung des Verhältnisses bei zwei Temperaturen wird A eliminiert:

$$\ln\left(\frac{k_{298}}{k_{228}}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{228 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}}\right).$$

Mit $E_a = 3.0 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ und $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ergibt sich

$$\ln\left(\frac{k_{298}}{2500 \text{ s}^{-1}}\right) = \frac{30000}{8.314} \left(\frac{1}{228} - \frac{1}{298}\right) = 3.71756.$$

Daher gilt

$$k_{298} = 2500 e^{3.71756} \text{ s}^{-1}$$

$$= 1.0291 \times 10^5 \text{ s}^{-1}.$$

Somit gilt

$$k(298 \text{ K}) \approx 1.03 \times 10^5 \text{ s}^{-1}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Hydrodesulfurierung

Die Herstellung schwefelfreier Kraftstoffe entspricht dem allgemeinen Bestreben, die Emission umweltschädlicher schwefelhaltiger Verbindungen zu verringern. Zur Entfernung von Schwefel wird in Raffinerien die Hydrodesulfurierung unter Einsatz von Wasserstoff angewendet.

5.1 Zeichnen Sie die Strukturen der Produkte **A** bis **E** der Hydrodesulfurierung von Thiophen. Dabei ist bekannt, dass **A** und **B** cyclische Regioisomere sind und **C** cyclisch ist.

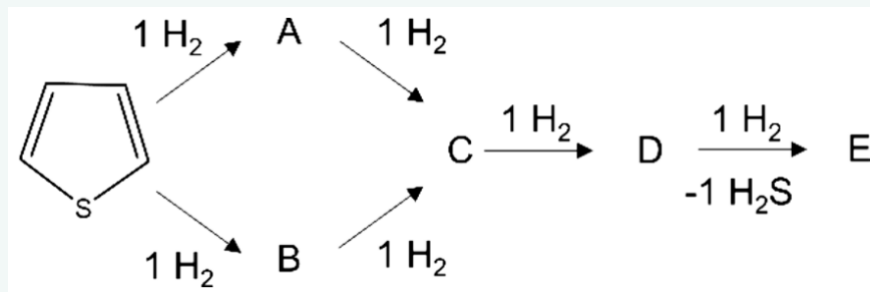


Abbildung 1. Hydrodesulfurierung von Thiophen

Die beiden häufigsten natürlichen stabilen Isotope des Schwefels sind ³²S und ³⁴S mit relativen Stoffmengenanteilen von $x(^{32}\text{S}) = 94.8 \%$ bzw. $x(^{34}\text{S}) = 4.37 \%$. Die natürlichen stabilen Isotope des Wasserstoffs sind ¹H und ²H (D) mit relativen Stoffmengenanteilen von $x(^1\text{H}) = 99.986 \%$ bzw. $x(^2\text{H}) = 0.014 \%$.

5.2 Listen Sie unter ausschließlicher Berücksichtigung der oben genannten Isotope alle Isotopologe von H₂S auf.

5.3 Listen Sie unter ausschließlicher Berücksichtigung der oben genannten Isotope alle Isotopologe von H₂S auf, die gleichzeitig D- und ³⁴S-Kerne enthalten, und berechnen Sie für jedes den jeweiligen relativen Stoffmengenanteil in %.

Die Entschwefelung ist ein katalytischer Prozess, der typischerweise an einem Katalysator aus MoS₂ auf einem SiO₂-Träger (MoS₂/SiO₂) durchgeführt wird. Zur Untersuchung der Katalysatoroberfläche können Isotopenaustauschmethoden eingesetzt werden. Die Isotopenaustauschreaktion findet an der Grenzfläche zwischen Gas und Feststoff statt, wobei ausschließlich die Oberflächenatome ausgetauscht werden. In erster Näherung nehmen die Atome im Inneren des Feststoffs nicht am Austausch teil (**Abbildung 2**).

Im Experiment wurde der Isotopenaustausch zwischen dem MoS₂/SiO₂-Katalysator (Mo-Massenanteil $w_{\text{Mo}} = 4.280 \%$, anfangs ausschließlich ³²S enthaltend) und gasförmigem, isotonenmarkiertem H₂ ³⁴S in einem Durchflussreaktor untersucht (**Abbildung 2**). Der MoS₂/SiO₂-Katalysator ($m_{\text{cat}} = 1.2350 \text{ g}$) wurde einem Gasstrom ($p = 1.00 \text{ bar}$, $v = 20.0 \text{ mL min}^{-1}$,

$T = 23.0\text{ }^{\circ}\text{C}$) aus einem Gemisch von $\text{H}_2\text{}^{34}\text{S}$ und Ar als Restgas ausgesetzt (Volumenanteil $\varphi(\text{H}_2\text{}^{34}\text{S}) = 1.00\text{ }\%$, Isotopenreinheit von ^{34}S : $\alpha = 99.95\text{ mol. }\%$). Die Versuchsdauer betrug $t = 10.0\text{ min}$, und das austretende Gas wurde während des gesamten Experiments gesammelt. Der gemessene Anteil des Isotops ^{34}S an den Schwefelatomen (γ) in der gesammelten Gasphase betrug $\gamma = 87.3\text{ mol. }\%$. Nehmen Sie ideales Gasverhalten an sowie, dass die elementare (nicht die isotopische!) Zusammensetzung von MoS_2 an der Oberfläche und im Inneren identisch ist und bis zum Ende des Experiments alle Schwefelatome der Oberfläche mit der Gasphase ausgetauscht werden.

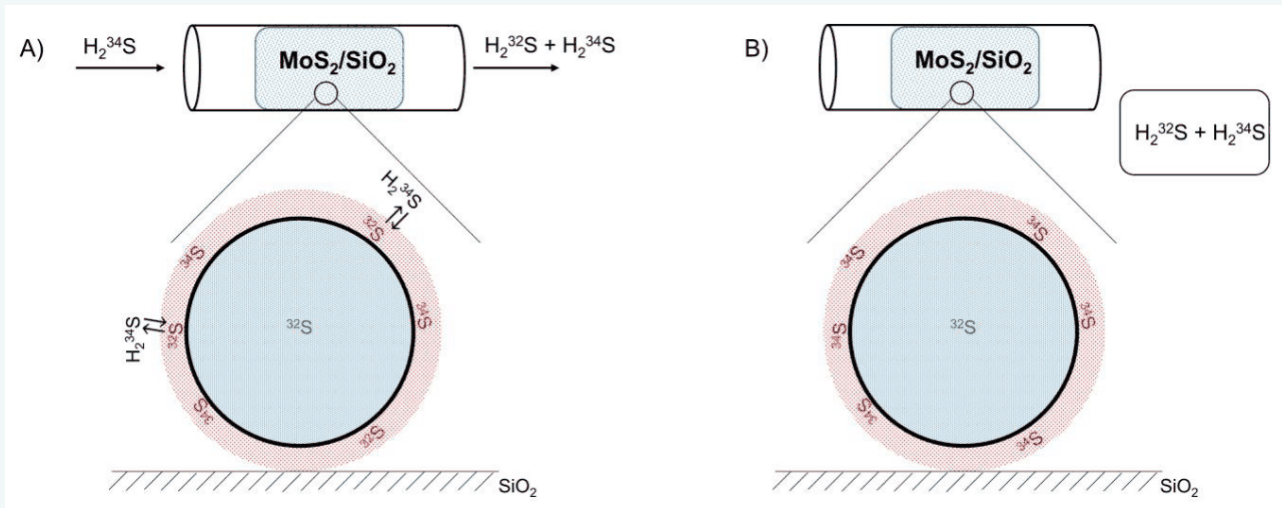


Abbildung 2. Schematische Darstellung des Experiments während seines Verlaufs (A) und im Endzustand (B). Schwefelatome an der Oberfläche sind rot dargestellt, Schwefelatome im Inneren blau. Molybdänatome sind nicht dargestellt.

5.4 Berechnen Sie die Stoffmenge der ausgetauschten Schwefelatome $n(\text{S})_{\text{surface}}$ in mol.

Falls Sie die Stoffmenge der ausgetauschten Schwefelatome nicht berechnen konnten, verwenden Sie in allen folgenden Berechnungen den Wert $1.53 \times 10^{-5}\text{ mol}$.

Nehmen Sie an, dass die MoS_2 -Phase aus gleich großen kugelförmigen Partikeln besteht und am Ende des Experiments alle Schwefelatome an der Oberfläche ausgetauscht sind, während die Atome im Inneren nicht an der Austauschreaktion teilgenommen haben. Die Dichte von MoS_2 beträgt $\rho = 5.06\text{ g cm}^{-3}$; die mittlere Fläche, die S- bzw. Mo-Atome an der Oberfläche einnehmen, beträgt $A_{\text{S}} = 3.00 \times 10^{-19}\text{ m}^2$ bzw. $A_{\text{Mo}} = 5.00 \times 10^{-19}\text{ m}^2$. Die Oberfläche einer Kugel mit dem Radius R kann als $S = 4\pi R^2$ und ihr Volumen als $V = (4/3)\pi R^3$ berechnet werden. Nehmen Sie an, dass die Isotopenzusammensetzung die Dichte von MoS_2 nicht beeinflusst.

5.5 Berechnen Sie den Partikelradius R der MoS_2 -Partikel. Geben Sie Ihre Antwort in nm an.

Tatsächlich diffundieren die isotopenmarkierten Atome von der Oberfläche ins Innere, während die nicht markierten Atome aus dem Inneren an die Oberfläche wandern und dabei allmählich ausgetauscht werden (**Abbildung 3A**). Daher nimmt zu einem gegebenen Zeitpunkt der Anteil der markierten Atome innerhalb des Partikels von der Partikeloberfläche zum Zentrum hin ab. Gleichzeitig nimmt mit zunehmender Austauschdauer die Beteiligung der Atome im Inneren an der Austauschreaktion zu, wie in **Abbildung 3B** skizziert.

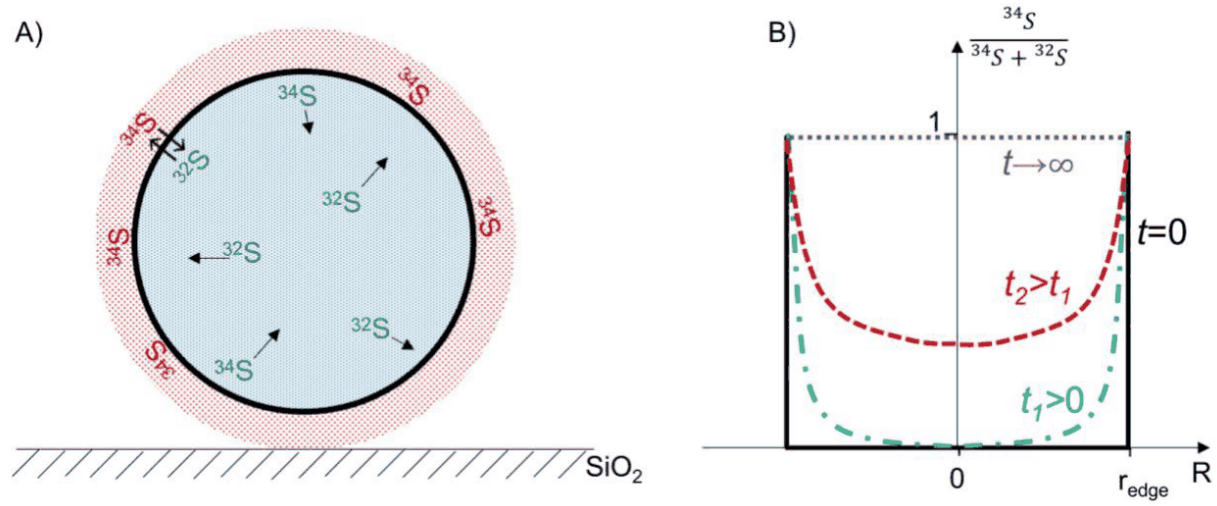


Abbildung 3. A) Schematische Darstellung der Diffusion von Schwefelisotopen von der Oberfläche ins Innere eines MoS_2 -Partikels. Schwefelatome an der Oberfläche sind rot dargestellt, Schwefelatome im Inneren blau. Molybdänatome sind nicht dargestellt. **B)** Anteil der ^{34}S -Atome im Inneren als Funktion der Zeit und des Abstands vom Partikelzentrum; r_{edge} entspricht dem Radius des MoS_2 -Partikels.

Am Ende des Experiments sind die Oberflächenatome vollständig ausgetauscht, und zusätzlich ist ein Teil der Atome im Inneren durch Diffusion ausgetauscht. Der Anteil der ausgetauschten Atome im Inneren, $n(\text{S})_{\text{bulk}}^{\text{ex}}$, an der Gesamtzahl der Schwefelatome im Inneren, $n(\text{S})_{\text{bulk}}^{\text{total}}$, lässt sich wie folgt berechnen:

$$F = n(\text{S})_{\text{bulk}}^{\text{ex}} / n(\text{S})_{\text{bulk}}^{\text{total}} = 1 - \exp(-Dt/R^2)$$

Dabei ist t die Dauer des oben beschriebenen Austauschexperiments, R der Partikelradius und D der Diffusionskoeffizient. Der oben beschriebene Katalysator wurde unabhängig davon mittels Elektronenmikroskopie untersucht. Diese zeigte, dass die MoS_2 -Partikel gleichmäßig verteilte Kugeln mit einem Radius von 35.0 nm sind.

5.6 Berechnen Sie mit $R = 35.0 \text{ nm}$ und den Daten des oben beschriebenen Austauschexperiments den Diffusionskoeffizienten D (in $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) für die Diffusion von Schwefelatomen in MoS_2 . Verwenden Sie bei Ihren Berechnungen die Näherung $e^x \approx 1 + x$ für $x \ll 1$.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 5.1: A:** 2,3-Dihydrothiophen S1CCC=C1; **B:** 2,5-Dihydrothiophen S1CC=CC1; **C:** Thiolan (Tetrahydrothiophen) S1CCCC1; **D:** Butan-1-thiol CCCCS; **E:** Butan CCCC. **A und B können vertauscht werden.**
- 5.2:** Sechs Isotopologe: Schwefel-32-Schwefelwasserstoff [1H][32S][1H], seine monodeuterierte Form [1H][32S][2H] und seine dideuterierte Form [2H][32S][2H]; Schwefel-34-Schwefelwasserstoff [1H][34S][1H], seine monodeuterierte Form [1H][34S][2H] und seine dideuterierte Form [2H][34S][2H].

- **5.3:** Monodeuterierter Schwefel-34-Schwefelwasserstoff, HD^{34}S , $[\text{1H}][\text{34S}][\text{2H}]$: $1.2 \times 10^{-3} \%$. Dideuterierter Schwefel-34-Schwefelwasserstoff, D_2^{34}S , $[\text{2H}][\text{34S}][\text{2H}]$: $8.6 \times 10^{-8} \%$.
- **5.4:** $n(\text{S})_{\text{surface}} = 1.03 \times 10^{-5} \text{ mol}$.
- **5.5:** $R \approx 15.4 \text{ nm}$.
- **5.6:** $D \approx 1.07 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Lösung

5.1 — Produkte und ausgeglichene Reaktionsgleichungen

Der Ausgangsstoff ist Thiophen, c1ccsc1. Die anderen kleinen Moleküle im Reaktionsschema sind Wasserstoff, [H][H], und Schwefelwasserstoff, [SH2].

Nach der Addition eines Wasserstoffmoleküls verbleibt eine Doppelbindung im fünfgliedrigen schwefelhaltigen Ring. Für diese Doppelbindung gibt es zwei unterschiedliche Positionen:

Produkt	Name und SMILES	Genaue Beschreibung der geforderten Zeichnung
A	2,3-Dihydrothiophen <chem>S1CCC=C1</chem>	Ein fünfgliedriger Ring mit der Abfolge $\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$, der zurück zum Schwefel geschlossen wird. An der Doppelbindung ist ein dem Schwefel benachbartes Kohlenstoffatom beteiligt.
B	2,5-Dihydrothiophen <chem>S1CC=CC1</chem>	Ein fünfgliedriger Ring mit der Abfolge $\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$, der zurück zum Schwefel geschlossen wird. Die Doppelbindung verbindet die beiden Kohlenstoffatome, die nicht direkt an Schwefel gebunden sind.
C	Thiolan (Tetrahydrothiophen) <chem>S1CCCC1</chem>	Ein gesättigter fünfgliedriger Ring mit einem Schwefelatom und vier CH_2 -Gruppen.
D	Butan-1-thiol <chem>CCCCS</chem>	Eine offene, unverzweigte Kette, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$.
E	Butan <chem>CCCC</chem>	Eine offene, unverzweigte Kette, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Das Schema unterscheidet die beiden Reaktionswege nicht, daher ist eine vertauschte Zuordnung von **A** und **B** ebenso richtig.

Die Hydrierung der jeweils verbleibenden Doppelbindung ergibt denselben gesättigten Ring **C**. Die Hydrogenolyse einer Kohlenstoff-Schwefel-Bindung im Ring öffnet anschließend den Ring und liefert **D**. Die Hydrogenolyse der verbleibenden Kohlenstoff-Schwefel-Bindung erzeugt **E** und Schwefelwasserstoff.

Die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen für beide Reaktionswege lauten:



Damit lautet die Gesamtreaktion der Hydrodesulfurierung:



5.2 — Alle Isotopologe

Die beiden Wasserstoffpositionen sind gleichwertig. Folglich bestehen die möglichen Kombinationen der Wasserstoffisotope aus zwei Protiumatomen, einem Protium- und einem Deuteriumatom oder zwei Deuteriumatomen. Die Kombination dieser drei Möglichkeiten mit jeweils einem der beiden Schwefelisotope ergibt $3 \times 2 = 6$ Isotopologe.

Hier und im Folgenden bezeichnet **H** in einer isotopenspezifischen Formel ^1H .

Formel	Name	SMILES mit expliziter Isotopenangabe
$\text{H}_2\ ^{32}\text{S}$	Schwefel-32-Schwefelwasserstoff	[^1H][^{32}S][^1H]
$\text{HD}\ ^{32}\text{S}$	Monodeuterierter Schwefel-32-Schwefelwasserstoff	[^1H][^{32}S][^2H]
$\text{D}_2\ ^{32}\text{S}$	Dideuterierter Schwefel-32-Schwefelwasserstoff	[^2H][^{32}S][^2H]
$\text{H}_2\ ^{34}\text{S}$	Schwefel-34-Schwefelwasserstoff	[^1H][^{34}S][^1H]
$\text{HD}\ ^{34}\text{S}$	Monodeuterierter Schwefel-34-Schwefelwasserstoff	[^1H][^{34}S][^2H]
$\text{D}_2\ ^{34}\text{S}$	Dideuterierter Schwefel-34-Schwefelwasserstoff	[^2H][^{34}S][^2H]

Das Vertauschen der beiden Wasserstoffpositionen erzeugt kein weiteres Isotopolog.

5.3 — Häufigkeiten der Isotopologe, die sowohl Deuterium als auch Schwefel-34 enthalten

Wir verwenden die angegebenen natürlichen Isotopenanteile:

$$p_{\text{H}} = 0.99986, \quad p_{\text{D}} = 0.00014, \quad p_{34} = 0.0437.$$

Die Anweisung, nur die aufgeführten Isotope zu berücksichtigen, beschränkt die aufzuzählenden Spezies; die angegebenen natürlichen Schwefelhäufigkeiten werden ohne Renormierung verwendet.

Bei monodeuteriertem Schwefel-34-Schwefelwasserstoff, $\text{HD}\ ^{34}\text{S}$, [^1H][^{34}S][^2H], kann sich Deuterium an jeder der beiden Wasserstoffpositionen befinden. Daher ergibt sich der Faktor zwei:

$$\begin{aligned} x(\text{HD}\ ^{34}\text{S}) &= 2p_{\text{H}}p_{\text{D}}p_{34} \\ &= 2(0.99986)(0.00014)(0.0437) \\ &= 1.223428696 \times 10^{-5}. \end{aligned}$$

Die Umrechnung des Stoffmengenanteils in Prozent ergibt

$$x(\text{HD}\ ^{34}\text{S}) = 0.001223428696 \% \approx \boxed{1.2 \times 10^{-3} \%}.$$

Für dideuterierten Schwefel-34-Schwefelwasserstoff, $\text{D}_2\ ^{34}\text{S}$, [^2H][^{34}S][^2H], gilt

$$\begin{aligned} x(\text{D}_2\ ^{34}\text{S}) &= p_{\text{D}}^2 p_{34} \\ &= (0.00014)^2 (0.0437) \\ &= 8.5652 \times 10^{-10}, \end{aligned}$$

also

$$x(\text{D}_2\ ^{34}\text{S}) = 8.5652 \times 10^{-8} \% \approx \boxed{8.6 \times 10^{-8} \%}.$$

Die endgültigen Prozentwerte sind entsprechend der angegebenen Deuteriumhäufigkeit auf zwei signifikante Stellen gerundet.

5.4 — Stoffmenge des ausgetauschten Schwefels

Für die numerischen Berechnungen verwenden wir die Standardkonstanten

$$R_{\text{g}} = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad N_{\text{A}} = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Das gesamte durch den Reaktor geleitete Gasvolumen beträgt

$$V_{\text{gas}} = vt = (20.0 \text{ mL min}^{-1})(10.0 \text{ min}) = 200 \text{ mL} = 2.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3.$$

Jedes Schwefelwasserstoffmolekül enthält ein Schwefelatom. Bei einem idealen Gas entspricht sein Volumenanteil seinem Stoffmengenanteil, sodass die durch den Reaktor geleitete Stoffmenge an Schwefel beträgt:

$$\begin{aligned} n_{\text{gas}}(\text{S}) &= \frac{pV_{\text{gas}}\varphi}{R_g T} \\ &= \frac{(1.00 \times 10^5 \text{ Pa})(2.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3)(0.0100)}{(8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(296.15 \text{ K})} \\ &= 8.1224 \times 10^{-5} \text{ mol.} \end{aligned}$$

Beim Austausch wird ein Schwefelatom im Feststoff durch eines aus dem Gas ersetzt, sodass die gesamte Stoffmenge an Schwefel in der Gasphase unverändert bleibt. Da der Katalysator anfangs keinen Schwefel-34 enthält, beträgt die netto zurückgehaltene Stoffmenge an Schwefel-34

$$\begin{aligned} n_{\text{retained}}(^{34}\text{S}) &= (\alpha - \gamma)n_{\text{gas}}(\text{S}) \\ &= (0.9995 - 0.873)(8.1224 \times 10^{-5}) \\ &= 1.02748 \times 10^{-5} \text{ mol.} \end{aligned}$$

Unter der in Abbildung 2 dargestellten Näherung einer vollständig markierten Oberfläche entspricht dies der Stoffmenge an Oberflächenschwefel:

$$n(\text{S})_{\text{surface}} \approx 1.03 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

Wird der endgültige Isotopenanteil an der Oberfläche als 0.9995 statt als eins angenommen, wird diese Stoffmenge durch 0.9995 dividiert; dies entspricht einer Korrektur von nur 0.050 %. Die folgenden Berechnungen verwenden die Näherung einer vollständig markierten Oberfläche.

5.5 — Abgeleiteter Radius bei ausschließlich an der Oberfläche stattfindendem Austausch

Wir verwenden $M(\text{Mo}) = 95.95 \text{ g mol}^{-1}$ und $M(^{32}\text{S}) \approx 32.00 \text{ g mol}^{-1}$. Die Masse und die Stoffmenge an Molybdän betragen

$$\begin{aligned} m(\text{Mo}) &= m_{\text{cat}} w_{\text{Mo}} = (1.2350)(0.04280) = 0.052858 \text{ g,} \\ n(\text{Mo}) &= \frac{0.052858}{95.95} = 5.50891 \times 10^{-4} \text{ mol.} \end{aligned}$$

Damit beträgt die Masse der auf dem Träger befindlichen Molybdändisulfidphase näherungsweise

$$\begin{aligned} m(\text{MoS}_2) &= n(\text{Mo}) [M(\text{Mo}) + 2M(^{32}\text{S})] \\ &= (5.50891 \times 10^{-4})(159.95) \\ &= 0.0881150 \text{ g.} \end{aligned}$$

Ihr Gesamtvolumen beträgt daher

$$V_{\text{solid}} = \frac{0.0881150 \text{ g}}{5.06 \text{ g cm}^{-3}} = 0.0174140 \text{ cm}^3 = 1.74140 \times 10^{-8} \text{ m}^3.$$

Die geringe Massenzunahme durch die Isotopensubstitution ist bei der experimentellen Genauigkeit vernachlässigbar.

Die Oberfläche hat dieselbe elementare Zusammensetzung wie das Innere, daher gilt

$$n(\text{Mo})_{\text{surface}} = \frac{1}{2} n(\text{S})_{\text{surface}}.$$

Sowohl Schwefel als auch Molybdän beanspruchen Fläche an der Oberfläche. Folglich gilt

$$\begin{aligned} S_{\text{total}} &= N_A [n(\text{S})_{\text{surface}} A_S + n(\text{Mo})_{\text{surface}} A_{\text{Mo}}] \\ &= N_A n(\text{S})_{\text{surface}} \left(A_S + \frac{1}{2} A_{\text{Mo}} \right). \end{aligned}$$

Die Fläche pro Schwefelatome an der Oberfläche einschließlich des ihm zugeordneten halben Molybdänatoms beträgt

$$A_S + \frac{1}{2} A_{\text{Mo}} = 3.00 \times 10^{-19} + \frac{1}{2} (5.00 \times 10^{-19}) = 5.50 \times 10^{-19} \text{ m}^2.$$

Somit ergibt sich

$$S_{\text{total}} = (6.02214 \times 10^{23})(1.02748 \times 10^{-5})(5.50 \times 10^{-19}) = 3.4032 \text{ m}^2.$$

Für eine beliebige Anzahl identischer Kugeln gilt

$$\frac{S_{\text{total}}}{V_{\text{solid}}} = \frac{4\pi R^2}{(4/3)\pi R^3} = \frac{3}{R}.$$

Daher folgt

$$R = \frac{3V_{\text{solid}}}{S_{\text{total}}} = \frac{3(1.74140 \times 10^{-8})}{3.4032} = 1.5351 \times 10^{-8} \text{ m},$$

$$\boxed{R \approx 15.4 \text{ nm}}.$$

5.6 — Diffusionskoeffizient unter Verwendung des gemessenen Radius

Nun verwenden wir den unabhängig gemessenen Radius

$$R = 35.0 \text{ nm} = 3.50 \times 10^{-8} \text{ m}.$$

Der in Teil 5.4 beobachtete Austausch muss nun in Oberflächenaustausch und Austausch im Inneren aufgeteilt werden.

Die tatsächliche Gesamtoberfläche beträgt

$$S_{\text{actual}} = \frac{3V_{\text{solid}}}{R} = \frac{3(1.74140 \times 10^{-8})}{3.50 \times 10^{-8}} = 1.49263 \text{ m}^2.$$

Damit beträgt die tatsächliche Stoffmenge an Oberflächenschwefel

$$\begin{aligned} n(\text{S})_{\text{surface,actual}} &= \frac{S_{\text{actual}}}{N_A (A_S + A_{\text{Mo}}/2)} \\ &= \frac{1.49263}{(6.02214 \times 10^{23})(5.50 \times 10^{-19})} \\ &= 4.50650 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Die Stoffmenge des ausgetauschten Schwefels im Inneren ergibt sich aus dem beobachteten Austausch abzüglich dieses Oberflächenbeitrags:

$$\begin{aligned} n(\text{S})_{\text{bulk}}^{\text{ex}} &= 1.02748 \times 10^{-5} - 4.50650 \times 10^{-6} \\ &= 5.76833 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Die gesamte Stoffmenge an Schwefel in den Partikeln beträgt

$$n(\text{S})_{\text{total}} = 2n(\text{Mo}) = 1.10178 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Der Nenner in der Definition von F bezieht sich auf den **Schwefel im Inneren**, daher muss der Oberflächenschwefel auch hier abgezogen werden:

$$\begin{aligned}n(\text{S})_{\text{bulk}}^{\text{total}} &= 1.10178 \times 10^{-3} - 4.50650 \times 10^{-6} \\&= 1.09728 \times 10^{-3} \text{ mol.}\end{aligned}$$

Daraus folgt

$$F = \frac{5.76833 \times 10^{-6}}{1.09728 \times 10^{-3}} = 5.25696 \times 10^{-3}.$$

Mit der geforderten Näherung gilt

$$\exp\left(-\frac{Dt}{R^2}\right) \approx 1 - \frac{Dt}{R^2},$$

also

$$F = 1 - \exp\left(-\frac{Dt}{R^2}\right) \approx \frac{Dt}{R^2}.$$

Mit $t = 10.0 \text{ min} = 600 \text{ s}$ ergibt sich

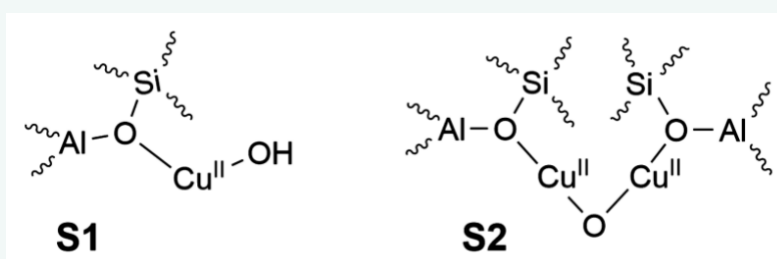
$$\begin{aligned}D &\approx \frac{FR^2}{t} \\&= \frac{(5.25696 \times 10^{-3})(3.50 \times 10^{-8} \text{ m})^2}{600 \text{ s}} \\&= 1.0733 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}. \\&\boxed{D \approx 1.07 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}.\end{aligned}$$

Der abgeleitete Exponent $Dt/R^2 \approx 0.00526$ ist wesentlich kleiner als eins, was mit der Näherung vereinbar ist. Der Austausch im Inneren erklärt auch, warum die Berechnung in Teil 5.5, die ausschließlich den Oberflächenaustausch berücksichtigt, einen kleineren Radius ergibt: Sie schreibt einen zu großen Teil des beobachteten Austauschs der Oberfläche zu.

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 6: Direkte Umwandlung von Methan zu Methanol

Methan ist als Erdgas in großem Umfang verfügbar und daher ein attraktiver Rohstoff für die chemische Industrie, beispielsweise zur Herstellung von Methanol. Die Kontrolle dieses Prozesses ist jedoch schwierig, da Methanol leichter oxidiert wird als Methan. Eine Überoxidation wird durch ein chemisches Kreislaufverfahren vermieden, bei dem aktive Zentren kupferausgetauschter Zeolithkatalysatoren nur das einzelne Sauerstoffatom bereitstellen, das für die Oxidation zu Methanol benötigt wird, und dabei verbraucht werden. In einem zweiten Schritt wird der Katalysator in Abwesenheit von Methan mit Sauerstoff regeneriert. Das folgende Schema zeigt zwei mögliche katalytische Kupferzentren. Während der Reaktion wird Cu(II) zu Cu(I) reduziert.



6.1 Geben Sie die Anzahl der **S1**-Zentren und die Anzahl der **S2**-Zentren an, die benötigt werden, um ein Methanmolekül zu Methanol zu oxidieren.

In Abwesenheit von Sauerstoff desorbiert das gebildete Methanol nicht vom Zeolith. Wird die Reaktion in einem Behälter bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur (einem Autoklaven) durchgeführt, ergibt sich ein Druckabfall ausschließlich aus dem Verbrauch von Methan, das als ideales Gas betrachtet werden kann. In einem 1-L-Autoklaven mit 200 mg Zeolith, der mit 4.3 Massen-% Kupfer beladen war, sank der anfängliche Methandruck $p_0 = 933 \text{ Pa}$ nach Abschluss der Reaktion bei 528 K auf $p_\infty = 925 \text{ Pa}$.

6.2 Berechnen Sie den prozentualen Anteil des Kupfers, der reagiert hat.

6.3 In **Abbildung 1** sind experimentelle Daten dargestellt. Entscheiden Sie anhand dieser Daten über die (Pseudo-)Reaktionsordnung der Oxidation von CH_4 .

- (a) Die Reaktion ist von (pseudo-)nullter Ordnung.
- (b) Die Reaktion ist von (pseudo-)erster Ordnung.
- (c) Die Reaktion ist von (pseudo-)zweiter Ordnung.

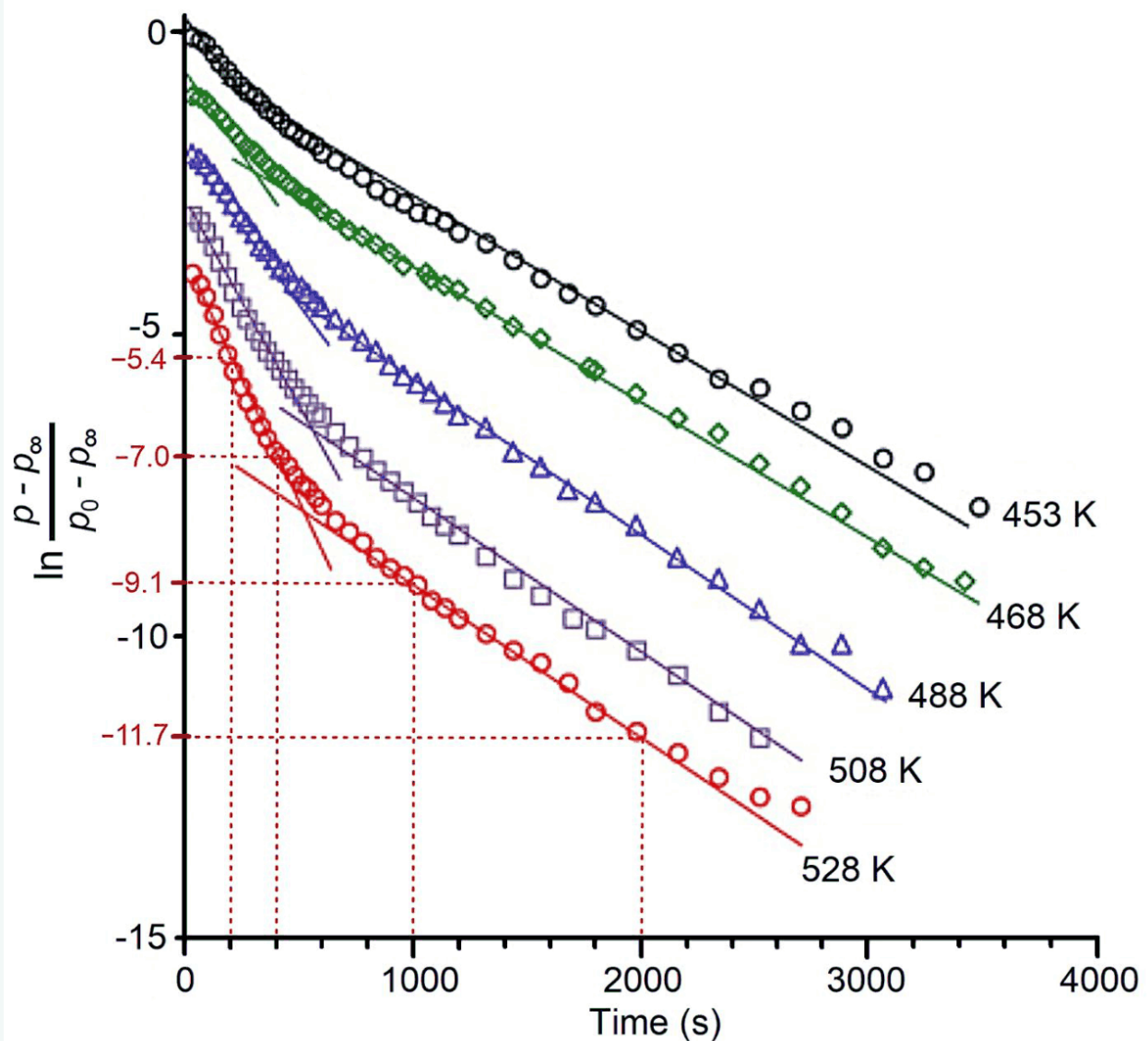


Abbildung 1. Halblogarithmische Darstellung des normierten Methandrucks gegen die Zeit für die Reaktion mit kupferbeladenem Zeolith, der die Zentren **S1** und **S2** enthält, in einem Autoklaven bei verschiedenen Temperaturen. Die Symbole kennzeichnen experimentelle Datenpunkte. Die durchgezogenen Linien sind lineare Anpassungen an geeignete Zeitbereiche. Die gepunkteten Linien dienen der visuellen Orientierung

6.4 Geben Sie das (Pseudo-)Geschwindigkeitsgesetz für die Oxidation von CH_4 an, das unter den gegebenen Bedingungen mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Beachten Sie, dass es sowohl von den Konzentrationen von CH_4 und der Zentren **S1** und **S2** als auch von den Geschwindigkeitskonstanten abhängen kann.

6.5 Wählen Sie die richtige(n) Aussage(n) aus.

- (a) Mindestens zwei Arten von Kupferzentren reagieren, jeweils mit einer unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstante.
- (b) Die gesamte Methanoxidation durch den Zeolith verläuft bei höherer Temperatur schneller.
- (c) Bei höherer Temperatur hat nach Abschluss der Reaktion ein größerer Anteil der Kupferzentren mit Methan reagiert.
- (d) Eine der Reaktionen wird bei höherer Temperatur langsamer.

Paramagnetische **S1**-Zentren können mittels Elektronenparamagnetischer Resonanzspektroskopie (EPR-Spektroskopie) beobachtet werden, während diamagnetische **S2**-Zentren kein EPR-Signal liefern. Die EPR-Spektroskopie misst die Anzahl der Elektronenspins. Daher ist die Anzahl der **S1**-Zentren proportional zum Doppelintegral I_2 des EPR-Spektrums, d. h. $[\text{S1}] \propto I_2$. Die Spektren wurden bei verschiedenen Temperaturen T und bei jeder Temperatur zu verschiedenen Zeiten t nach Beginn der Reaktion gemessen.

6.6 Leiten Sie die in der Zeit lineare Gleichung her, die $I_2(t)$ mit der Geschwindigkeitskonstante für die Abnahme der **S1**-Zentren verknüpft.

6.7 Kreuzen Sie auf dem Antwortbogen die Kästchen für jede Messung an, die mit einem bekannten Cu(II)-Standard kalibriert werden muss.

- (a) Gesamtzahl der paramagnetischen Cu(II)-Zentren in der Probe.
- (b) Konzentration der paramagnetischen Cu(II)-Zentren in der Probe.
- (c) Geschwindigkeitskonstante.
- (d) Arten der verschiedenen paramagnetischen Cu(II)-Spezies in der Probe.

Aus EPR-Messungen ist bekannt, dass die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit **S1**-Zentren bei 528 K $2.604 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ beträgt.

6.8 Entscheiden Sie unter Berücksichtigung von **Abbildung 1** und anhand einer Berechnung, ob Methan mit **S2**-Zentren schneller oder langsamer reagiert als mit **S1**-Zentren.

- (a) Methan reagiert schneller mit **S1**.
- (b) Beide Reaktionsgeschwindigkeiten sind gleich.
- (c) Methan reagiert schneller mit **S2**.

Methanol kann mit verschiedenen Zeolithkatalysatoren zu wertvollen Olefinen weiterverarbeitet werden. Bei diesem Prozess beobachtet man ein Zwischenprodukt mit einer molaren Masse von 86.09 g mol^{-1} , einer Elementaranalyse (55.8 Massen-% C, 7.0 Massen-% H) und einem ^1H -NMR-Spektrum mit Signalen bei vier verschiedenen chemischen Verschiebungen:

a: 12.2 ppm (1H, s), breit, verschwindet bei Zugabe von D_2O

b: 6.3 ppm (1H, d)

c: 5.7 ppm (1H, d)

d: 2.0 ppm (3H, s)

6.9 Zeichnen Sie die Struktur des Zwischenprodukts und ordnen Sie die Protonen **a** und **d** zu.

Das Energieministerium der Vereinigten Staaten hat zwölf chemische Verbindungen, die ausschließlich C, H und O enthalten, als *Plattformchemikalien* eingestuft. Diese sind die vielversprechendsten Kandidaten, die sich leicht aus nachwachsenden Rohstoffen herstellen lassen und aus denen zahlreiche Zielerivate hergestellt werden können. Eine davon ist die Verbindung **A**, die entweder weiter derivatisiert oder beispielsweise für medizinische Anwendungen oder in Waschmitteln verwendet werden kann.

- ^1H -NMR in DMSO: 7.81 ppm (**a**, s), 13.0 ppm (**b**, s, breit, verschwindet bei Zugabe von D_2O), beide Signale haben das gleiche Integral.
- ^{13}C -NMR: 165.1 ppm (**1**), 150.6 ppm (**2**) und 120.6 ppm (**3**).
- $M = 156.03 \text{ g mol}^{-1}$. Elementaranalyse: 46.15 Massen-% C, 2.56 Massen-% H.

6.10 Geben Sie eine mögliche Struktur von **A** an und ordnen Sie alle Protonen sowie das Kohlenstoffatom **1** zu.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **6.1:** 2 **S1-Zentren** oder 1 **S2-Zentrum** pro Methanmolekül.
- **6.2:** 2.7% des Kupfers haben reagiert.
- **6.3:** (**b**) — (pseudo-)erste Ordnung.
- **6.4:** Wenn k_i als Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für die Abnahme der Zentrenpopulation i definiert ist,

$$-\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = \frac{k_1}{2} [\text{S1}] + k_2 [\text{S2}].$$

- **6.5:** (**a**) und (**b**).
- **6.6:**

$$\ln\left(\frac{I_2(t)}{I_2(0)}\right) = -k_1 t.$$

- **6.7:** (**a**) und (**b**).
- **6.8:** (**c**) — Methan reagiert schneller mit **S2**. Die grafisch ermittelten langsamen und schnellen Abklingkonstanten betragen etwa 2.6×10^{-3} bzw. $8.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

- **6.9: Methacrylsäure (2-Methylprop-2-ensäure)**, $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}$. Proton **a** ist das Carbonsäureproton; **d** bezeichnet die drei Methylprotonen.
- **6.10: Furan-2,5-dicarbonsäure**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{c1ccccc1C}(=\text{O})\text{O}$. Die Protonen **a** sind die beiden Ringwasserstoffatome an den Positionen 3 und 4; **b** sind die beiden Carbonsäureprotonen. Das Kohlenstoffsignal **1** entspricht beiden Carbonylkohlenstoffatomen der Carboxylgruppen.

Lösung

6.1

Methan, C , wird zu Methanol, CO , oxidiert. Die Oxidationszahl des Kohlenstoffs ändert sich von -4 in CH_4 zu -2 in CH_3OH , was der Abgabe von zwei Elektronen pro Methanmolekül entspricht.

Jedes Kupferatom nimmt ein Elektron auf, wenn Cu(II) zu Cu(I) reduziert wird. Daher müssen pro Methanmolekül zwei Kupferatome reduziert werden:

- **S1** enthält ein Kupferatom, daher werden **zwei S1-Zentren** benötigt.
- **S2** enthält zwei Kupferatome, daher wird **ein S2-Zentrum** benötigt.

Unter Einbeziehung der Katalysatorregeneration lautet die ausgeglichene Gesamtreaktion



wobei molekularer Sauerstoff die SMILES-Darstellung $\text{o}=\text{o}$ hat.

6.2

Da Methanol adsorbiert bleibt, entspricht die Abnahme der Gasstoffmenge der Stoffmenge des verbrauchten Methans. Mit $R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ergibt sich

$$\begin{aligned} n_{\text{CH}_4, \text{reacted}} &= \frac{(p_0 - p_\infty)V}{RT} \\ &= \frac{(933 - 925) \text{ Pa} \times 1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 528 \text{ K}} \\ &= 1.82 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Die anfängliche Kupfermasse beträgt

$$m_{\text{Cu}} = 200 \text{ mg} \times 0.043 = 8.6 \text{ mg}.$$

Mit $M(\text{Cu}) = 63.55 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$n_{\text{Cu},0} = \frac{8.6 \times 10^{-3} \text{ g}}{63.55 \text{ g mol}^{-1}} = 1.35 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Pro Methanmolekül reagieren zwei Kupferatome, unabhängig davon, welche Art von Zentrum beteiligt ist:

$$n_{\text{Cu}, \text{reacted}} = 2n_{\text{CH}_4, \text{reacted}} = 3.64 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Somit gilt

$\text{Umgesetztes Kupfer} = \frac{3.64 \times 10^{-6}}{1.35 \times 10^{-4}} \times 100\% \approx 2.7\%.$

6.3

Die normierte verbleibende Druckänderung wird definiert als

$$q(t) = \frac{p(t) - p_{\infty}}{p_0 - p_{\infty}}.$$

Für einen einzelnen Beitrag erster Ordnung gilt

$$q(t) = e^{-kt}, \quad \ln q(t) = -kt.$$

Ein Verhalten erster Ordnung ergibt somit in der gegebenen halblogarithmischen Darstellung eine Gerade. Die beiden Bereiche unterschiedlicher Steigung weisen auf zwei kinetische Beiträge hin, die jeweils mit einer Abnahme nach pseudo-erster Ordnung vereinbar sind.

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

6.4

Die Methankonzentration ändert sich nur um

$$\frac{933 - 925}{933} \times 100\% = 0.86\%.$$

Sie kann daher als näherungsweise konstant betrachtet werden, während die reaktiven Kupferzentren verbraucht werden.

Wir definieren k_1 und k_2 über die Abnahme der jeweiligen Zentrenpopulationen:

$$-\frac{d[\mathbf{S1}]}{dt} = k_1[\mathbf{S1}], \quad -\frac{d[\mathbf{S2}]}{dt} = k_2[\mathbf{S2}].$$

Werden die Stoffmengen auf ein gemeinsames konstantes Volumen bezogen, ergibt sich aus der Stöchiometrie aus 6.1

$$-\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\mathbf{S1}]}{dt} - \frac{d[\mathbf{S2}]}{dt}.$$

Daraus folgt

$$\boxed{-\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = \frac{1}{2}k_1[\mathbf{S1}] + k_2[\mathbf{S2}].}$$

Der Faktor $1/2$ berücksichtigt den Verbrauch von zwei S1-Zentren pro Methanmolekül. Gleichwertig gilt bei einer direkten Definition der Konstanten für den Methanverbrauch

$$v = k'_1[\mathbf{S1}] + k'_2[\mathbf{S2}], \quad k'_1 = \frac{k_1}{2}, \quad k'_2 = k_2.$$

Jede Abhängigkeit von der näherungsweise konstanten Methankonzentration ist in diesen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung enthalten. Beispielsweise würde ein zugrunde liegendes Geschwindigkeitsgesetz $K_i[\text{CH}_4][\mathbf{Si}]$ für die Abnahme der Zentren zu $k_i = K_i[\text{CH}_4]_0$ führen. Das vorliegende Experiment bestimmt die intrinsische Reaktionsordnung bezüglich Methan nicht unabhängig.

Um dieses Gesetz mit Abbildung 1 zu verknüpfen, seien $S_{1,0}$ und $S_{2,0}$ die Anfangskonzentrationen der reaktiven Zentren. Die verbleibende Methanaufnahmekapazität beträgt

$$[\text{CH}_4](t) - [\text{CH}_4]_{\infty} = \frac{1}{2}S_{1,0}e^{-k_1t} + S_{2,0}e^{-k_2t}.$$

Folglich gilt

$$\boxed{q(t) = \frac{\frac{1}{2}S_{1,0}e^{-k_1t} + S_{2,0}e^{-k_2t}}{\frac{1}{2}S_{1,0} + S_{2,0}}}.$$

Diese Summe zweier Exponentialfunktionen erklärt die sich ändernde Steigung und die schließlich eintretende Dominanz der langsamer reagierenden Population.

6.5

- **(a) Richtig.** Die beiden Bereiche unterschiedlicher Steigung sind mit zwei Zentrenpopulationen mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten vereinbar.
- **(b) Richtig.** Die angepassten Steigungen werden bei höherer Temperatur negativer, was auf einen schnelleren Verbrauch der reaktiven Zentren und des Methans hinweist.
- **(c) Nicht belegt.** Die Druckänderung wird auf ihren endgültigen Betrag normiert. Dadurch geht die Information verloren, die benötigt wird, um die absoluten Anteile des Kupfers zu vergleichen, die bei verschiedenen Temperaturen letztlich reagieren.
- **(d) Falsch.** Beide angepassten kinetischen Bereiche werden mit steigender Temperatur schneller.

Daher sind **(a) und (b)** auszuwählen.

6.6

Bei einer festen Temperatur und unter festen Messbedingungen gilt

$$I_2(t) = \alpha[\mathbf{S1}](t),$$

wobei α ein konstanter instrumenteller Proportionalitätsfaktor ist.

Die Integration der Gleichung erster Ordnung für die Abnahme der Zentren ergibt

$$\int_{[\mathbf{S1}]_0}^{[\mathbf{S1}](t)} \frac{d[\mathbf{S1}]}{[\mathbf{S1}]} = -k_1 \int_0^t dt,$$

also

$$\ln\left(\frac{[\mathbf{S1}](t)}{[\mathbf{S1}]_0}\right) = -k_1 t.$$

Beim Einsetzen der EPR-Intensitäten kürzt sich α heraus:

$$\boxed{\ln\left(\frac{I_2(t)}{I_2(0)}\right) = -k_1 t.}$$

Die Auftragung dieses logarithmierten Verhältnisses gegen die Zeit ergibt eine Gerade mit der Steigung $-k_1$.

6.7

Ein bekannter Cu(II)-Standard bestimmt den Umrechnungsfaktor zwischen der integrierten EPR-Signalintensität und der absoluten Anzahl der Spins.

Daher ist eine Kalibrierung erforderlich für:

- **(a)** die Gesamtzahl der paramagnetischen Cu(II)-Zentren;
- **(b)** deren Konzentration.

Bei **(c)** kürzt sich der unbekannte Intensitätskalibrierfaktor in $I_2(t)/I_2(0)$ heraus, sodass die Geschwindigkeitskonstante ohne absolute Kalibrierung bestimmt werden kann.

Bei **(d)** werden verschiedene paramagnetische Spezies anhand spektraler Merkmale wie Resonanzlagen und Hyperfeinstrukturen unterschieden; eine Kalibrierung der absoluten Spinzahl ist nicht erforderlich.

Es sind **(a)** und **(b)** auszuwählen.

6.8

Bei 528 K verläuft der für späte Zeiten angepasste Abschnitt näherungsweise durch

$$(t, y) = (1000 \text{ s}, -9.1) \quad \text{und} \quad (2000 \text{ s}, -11.7),$$

wobei $y = \ln q$ ist. Seine Abklingkonstante beträgt

$$\begin{aligned} k_{\text{slow}} &\simeq -\frac{(-11.7) - (-9.1)}{(2000 - 1000) \text{ s}} \\ &= 2.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Dies stimmt mit dem EPR-Wert

$$k_1 = 2.604 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1},$$

überein, sodass die langsam reagierende Population **S1** ist.

Für den frühen, steileren Abschnitt liefern die gepunkteten Hilfslinien näherungsweise

$$(t, y) = (200 \text{ s}, -5.4) \quad \text{und} \quad (400 \text{ s}, -7.0).$$

Somit gilt

$$\begin{aligned} k_{\text{fast,app}} &\simeq -\frac{(-7.0) - (-5.4)}{(400 - 200) \text{ s}} \\ &= 8.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Die zweite Population muss daher schneller reagieren als S1:

Methan reagiert schneller mit S2: Antwort (c).

Wenn S2 den frühen angepassten Abschnitt dominiert, ergibt sich daraus $k_2 \approx 8.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, also etwa $3.1k_1$. Eine exakte Trennung der beiden Beiträge ist für die Entscheidung, welcher schneller ist, nicht erforderlich.

6.9

Der Massenanteil des Sauerstoffs beträgt

$$100.0 - 55.8 - 7.0 = 37.2\%.$$

Die Kombination der Elementaranalyse mit der molaren Masse liefert die näherungsweisen Anzahlen der Atome pro Molekül:

$$\begin{aligned} N_{\text{C}} &= \frac{0.558(86.09)}{12.01} \approx 4, \\ N_{\text{H}} &= \frac{0.070(86.09)}{1.008} \approx 6, \\ N_{\text{O}} &= \frac{0.372(86.09)}{16.00} \approx 2. \end{aligned}$$

Die Summenformel lautet daher



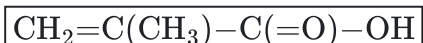
Der Ungesättigtheitsgrad beträgt

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 6}{2} = 2.$$

Das breite, austauschbare Signal bei 12.2 ppm kennzeichnet ein Carbonsäureproton. Die Carbonylgruppe der Carboxylgruppe entspricht einem Ungesättigtheitsgrad.

Die beiden Signale bei 6.3 und 5.7 ppm, deren Integrale jeweils einem Proton entsprechen, weisen auf zwei nicht äquivalente terminale Alkenwasserstoffatome hin. Das Singulett bei 2.0 ppm mit einem Integral entsprechend drei Protonen stammt von einer Methylgruppe, die an das substituierte Alkenkohlenstoffatom gebunden ist.

Diese Merkmale ergeben **Methacrylsäure (2-Methylprop-2-ensäure)**:



SMILES: C=C(C)C(=O)O.

Zum Zeichnen der Struktur wird eine terminale Methylengruppe über eine Doppelbindung mit einem Kohlenstoffatom verbunden, das sowohl eine Methylgruppe als auch eine Carboxylgruppe trägt.

Die Zuordnungen lauten:

- **a, 12.2 ppm**: das O—H-Proton der Carbonsäure.
- **d, 2.0 ppm**: die drei Protonen der an das Alkenkohlenstoffatom gebundenen Methylgruppe.

Die beiden terminalen Methylenwasserstoffatome sind chemisch nicht äquivalent und können durch geminale Kopplung ihre Signale gegenseitig aufspalten, was die Signale **b** und **c** erklärt. Das terminale Alken besitzt keine *E/Z*-Konfiguration.

6.10

Der Massenanteil des Sauerstoffs beträgt

$$100.00 - 46.15 - 2.56 = 51.29\%.$$

Die näherungsweisen Atomanzahlen sind

$$N_{\text{C}} = \frac{0.4615(156.03)}{12.01} \approx 6,$$

$$N_{\text{H}} = \frac{0.0256(156.03)}{1.008} \approx 4,$$

$$N_{\text{O}} = \frac{0.5129(156.03)}{16.00} \approx 5.$$

Somit gilt

$$\boxed{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5}, \quad \text{DBE} = \frac{2(6) + 2 - 4}{2} = 5.$$

Die beiden Protonensignale haben gleiche Integrale. Bei insgesamt vier Wasserstoffatomen entspricht jedes Signal zwei Wasserstoffatomen.

Das breite Signal bei 13.0 ppm weist auf zwei äquivalente Carbonsäureprotonen hin. Zwei Carboxylgruppen entsprechen vier Sauerstoffatomen, zwei Kohlenstoffatomen und zwei Ungesättigtheitsgraden. Das verbleibende Fragment enthält vier Kohlenstoffatome und ein Sauerstoffatom mit drei Ungesättigtheitsgraden: einem Ring und zwei Doppelbindungen.

Ein symmetrischer Furanring mit zwei äquivalenten Carboxylgruppen erfüllt diese Anforderungen. Eine geeignete Struktur ist **Furan-2,5-dicarbonsäure**:

SMILES: O=C(O)c1ccc(C(=O)O)o1.

Zeichnen Sie einen fünfgliedrigen aromatischen Furanring und nummerieren Sie sein Sauerstoffatom als Position 1. Fügen Sie an jedem benachbarten Kohlenstoffatom, also an den Positionen 2 und 5, eine Carboxylgruppe an. Die verbleibenden Ringkohlenstoffatome an den Positionen 3 und 4 tragen jeweils ein Wasserstoffatom.

Die geforderten Zuordnungen lauten:

- **a, 7.81 ppm:** die beiden äquivalenten Ringwasserstoffatome an den Positionen 3 und 4. Äquivalente Wasserstoffatome spalten ihre Signale nicht gegenseitig auf, was mit dem Singulett übereinstimmt.
- **b, 13.0 ppm:** die beiden äquivalenten O—H-Protonen der Carbonsäuregruppen.
- **Kohlenstoffsignal 1, 165.1 ppm:** die beiden äquivalenten Carbonylkohlenstoffatome der Carboxylgruppen.

Die übrigen Kohlenstoffsignale sind ebenfalls damit vereinbar:

- **150.6 ppm, Signal 2:** die Ringkohlenstoffatome 2 und 5, die direkt an den Ringsauerstoff gebunden sind und die Carboxylsubstituenten tragen.
- **120.6 ppm, Signal 3:** die protonentragenden Ringkohlenstoffatome 3 und 4.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 7: Enzymkinetik

Der 1913 eingeführte Michaelis–Menten-Mechanismus (MM-Mechanismus) beschreibt die Kinetik der Enzymkatalyse. Bei diesem Mechanismus katalysiert das Enzym E die Umwandlung des Substrats S in das Produkt P :



Die Anfangsgeschwindigkeit einer enzymatischen Reaktion, die dem MM-Mechanismus folgt, ist gegeben durch

$$v_0 = v_{\max} \frac{[S]_0}{K_M + [S]_0} \quad (1)$$

wenn die Anfangskonzentration von E wesentlich kleiner ist als die Anfangskonzentration von S , $[E]_0 \ll [S]_0$. Die Michaelis-Konstante ist definiert als $K_M = (k_2 + k_3)/k_1$. Die Anfangsgeschwindigkeit lässt sich auch als Produkt des relativen Flusses j und $[E]_0$ ausdrücken:

$$v_0 = j[E]_0 \quad (2)$$

Hinweis: Bei den Fragen 7.1 und 7.2 kann eine, können mehrere oder keine der Antworten richtig sein.

7.1 Wählen Sie die korrekte(n) alternative(n) Form(en) der Ausdrücke (1) und (2) für die Anfangsgeschwindigkeit (v_0).

$[ES]_{\max}$ ist die maximale Konzentration des ES -Komplexes.

- (a) $v_0 = \frac{k_3[E]_0[S]_0}{K_M + [S]_0}$

- (b) $v_0 = \frac{k_3[E]}{K_M/[S]_0 + 1}$
- (c) $v_0 = j[ES]_{\max}$
- (d) $v_0 = \frac{k_3[E]_0[ES]_{\max}}{K_M + [S]_0}$
- (e) $v_0 = \frac{k_3[E]_0}{K_M/[S]_0 + 1}$
- (f) $v_0 = \frac{j[E]_0}{K_M + [S]_0}$

7.2 Wählen Sie die Achsenpaare (y gegen x), bei denen eine *lineare Auftragung* zu erwarten ist.

- (a) v_0 gegen $1/[S]_0$
- (b) v_0 gegen v_0/K_M
- (c) v_0 gegen K_M/v_0
- (d) $1/v_0$ gegen $v_0/[S]_0$
- (e) $1/v_0$ gegen v_0/K_M
- (f) $[S]_0/v_0$ gegen $[S]_0$

Viele Enzyme katalysieren Umsetzungen mit mehreren Substraten statt mit nur einem Substrat. Wenn jedoch die Konzentration eines der Substrate wesentlich höher ist als die des anderen Substrats oder konstant gehalten wird, gilt ebenfalls die MM-Kinetik. Hier betrachten wir zwei voneinander unabhängige enzymatische Systeme, die der MM-Kinetik folgen.

Enzymatisches System I

Das Enzym E wandelt die Substrate A und B in die Produkte P_A und P_B um. Bei einem sich schnell einstellenden vorgelagerten Gleichgewicht zwischen dem freien Enzym und allen Enzym-Substrat-Komplexen gilt die folgende Gleichung:

$$v_0 = \frac{k[E]_0[A]_0[B]_0}{(K + [A]_0)(K + [B]_0)} \quad (3)$$

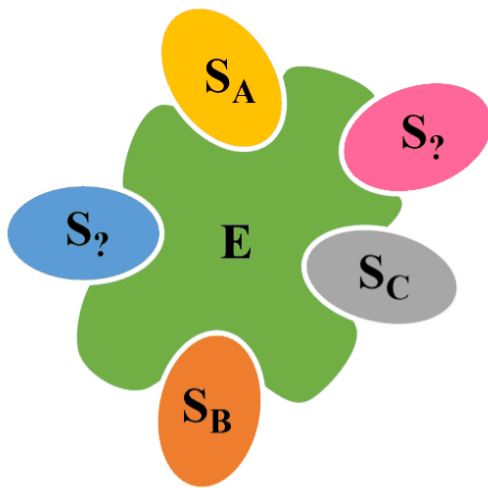
Dabei ist k die Geschwindigkeitskonstante einer der Reaktionen. Dieselbe Gleichgewichtskonstante K beschreibt die Dissoziation beider Substrate vom jeweiligen aktiven Zentrum von E.

7.3 Zeigen Sie, dass Gleichung (3) die MM-Form (1) annimmt, wenn die Konzentration des Substrats B auf einem konstanten Wert c_0 gehalten wird. Geben Sie den Ausdruck für $v_{\max}$ in diesem Fall an.

7.4 Schlagen Sie für das *Enzymatische System I* ein kinetisches Schema vor, das mit Gl. (3) übereinstimmt und alle Zwischenstufen und Produkte zeigt. Kennzeichnen Sie die Reaktion mit der Geschwindigkeitskonstante k .

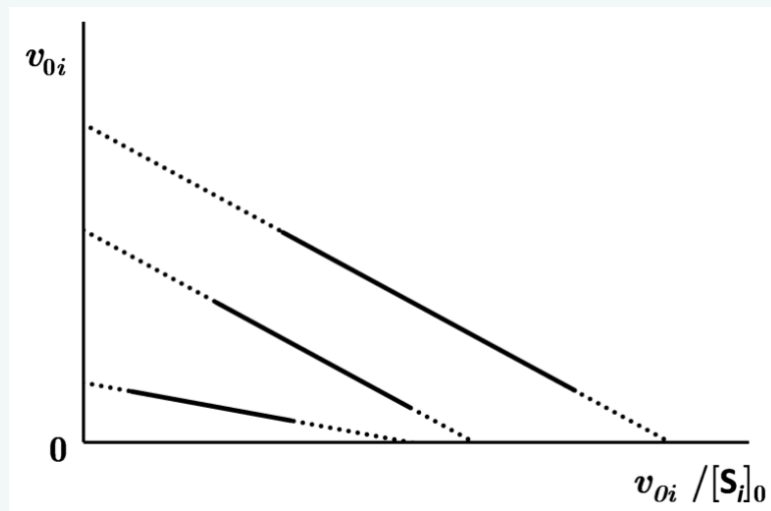
Enzymatisches System II

Das Enzym E besitzt fünf aktive Zentren, von denen jedes spezifisch für eines der Substrate S_A , S_B oder S_C ist, die selektiv in die jeweiligen Produkte P_A , P_B oder P_C umgewandelt werden. Für jedes Substrat gibt es mindestens ein aktives Zentrum. Jedes aktive Zentrum ist von den anderen unabhängig.



Über E ist Folgendes bekannt:

1. Die Affinität zu S_C ist höher als zu S_B .
2. Die Auftragung von v_{0i} gegen $v_{0i}/[S_i]_0$, die als Eadie-Hofstee-Diagramm bezeichnet wird, ist für S_A , S_B , S_C unten dargestellt. Die Geschwindigkeit ist dabei pro aktivem Zentrum angegeben (v_{0i}); die Skalierung und die Legende wurden jedoch weggelassen.



3. Wenn E mit S_A , S_B , S_C gesättigt ist, beträgt die katalytische Wechselzahl (TON) für S_C pro Zentrum 10200 min^{-1} , und insgesamt werden pro Sekunde 2023 Moleküle der Produkte P_A , P_B , P_C synthetisiert. Gleichzeitig wird die Bildung von höchstens 5.94×10^6 Molekülen von P_A und P_B pro Stunde nachgewiesen.
4. Bei äquimolaren Konzentrationen von S_A , S_B , S_C , die mindestens um den Faktor 1000 kleiner sind als die entsprechenden $K_{M,i}$ -Werte, werden die Konzentrationen von P_A , P_B , P_C proportional zur katalytischen Effizienz ($\varepsilon_i = k_{i3}/K_{M,i}$), und ihr Verhältnis beträgt in dieser Reihenfolge 3 : 2 : 5.
5. Zwei ES_i -Komplexe haben gleiche Geschwindigkeitskonstanten für die Dissoziation zu E und S_i . Die Aktivierungsbarriere für die Reaktion von ES_C zu den Ausgangsverbindungen ist um 1266 J mol^{-1} höher als für die Reaktion zu den Endprodukten. Nehmen Sie an, dass die präexponentiellen Faktoren für beide Reaktionen gleich sind und $T = 25^\circ\text{C}$ gilt.

6. Für die Reaktion $E + S_i$ gilt: $k_{c1} = 1.57 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{a1} = k_{b1}$.

7.5 Füllen Sie die folgende Tabelle aus und geben Sie Ihre Berechnungen an. *Hinweise:*

- Bestimmen Sie anhand der Informationen aus den Punkten 1 und 2 die Beziehung ($<$, $>$, $=$) zwischen den Konstanten $K_{M,A}$, $K_{M,B}$ und $K_{M,C}$.
- Mithilfe der Informationen aus den Punkten 3 und 5 können Sie die erste Spalte (Anzahl der aktiven Zentren für jedes Substrat) und die letzte Zeile (alle Konstanten für das Substrat S_C) der Tabelle ausfüllen. Überprüfen Sie, dass die Summe der aktiven Zentren gleich 5 ist.

	Anzahl aktiver Zentren	k_1	k_2	k_3	K_M
S_A					
S_B					
S_C		$1.57 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$			

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **7.1: (a), (c), (e).**
- **7.2: (b), (f).**
- **7.3:** $v_{\max} = \frac{k[E]_0 c_0}{K + c_0}$, mit $K_{M,A} = K$.
- **7.4:** Sich schnell einstellende Bindungsgleichgewichte $E + A \rightleftharpoons EA$, $E + B \rightleftharpoons EB$, $EA + B \rightleftharpoons EAB$ und $EB + A \rightleftharpoons EAB$, jeweils mit der Dissoziationskonstante K , gefolgt von $EAB \xrightarrow{k} E + P_A + P_B$.
- **7.5:** $K_{M,A} = K_{M,B} > K_{M,C}$. Die obere, die mittlere und die flachere Gerade entsprechen S_A , S_B bzw. S_C . Die ausgefüllte Tabelle lautet:

Substrat	Anzahl aktiver Zentren	$k_1 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$k_2 \text{ (s}^{-1})$	$k_3 \text{ (s}^{-1})$	$K_M \text{ (M)}$
S_A	1	1.96×10^7	1.02×10^2	9.08×10^2	5.14×10^{-5}
S_B	1	1.96×10^7	4.05×10^2	6.05×10^2	5.14×10^{-5}
S_C	3	1.57×10^7	1.02×10^2	1.70×10^2	1.73×10^{-5}

Lösung

7.1

Für den MM-Mechanismus ergibt die Enzymbilanz

$$[E]_0 = [E] + [ES].$$

Bei Substratsättigung liegt praktisch das gesamte Enzym als Komplex vor, sodass

$$[ES]_{\max} = [E]_0, \quad v_{\max} = k_3[E]_0.$$

Einsetzen in Gleichung (1) ergibt

$$v_0 = \frac{k_3[E]_0[S]_0}{K_M + [S]_0} = \frac{k_3[E]_0}{K_M/[S]_0 + 1}.$$

Somit sind **(a)** und **(e)** richtig. Außerdem wird Gleichung (2) zu

$$v_0 = j[\text{E}]_0 = j[\text{ES}]_{\max},$$

also ist **(c)** richtig.

In **(b)** ist $[\text{E}]$ die Konzentration des freien Enzyms, die sich im Allgemeinen von der Gesamtkonzentration $[\text{E}]_0$ unterscheidet. In **(d)** bleibt der MM-Ausdruck nicht erhalten, wenn die Substratkonzentration im Zähler durch $[\text{ES}]_{\max}$ ersetzt wird. In **(f)** ist der zusätzliche Konzentrationsterm im Nenner falsch; außerdem ergibt sich dadurch die Einheit s^{-1} , während v_0 die Einheit Konzentration pro Zeit hat.

Daher gilt

7.1: (a), (c), (e).

7.2

Wir setzen $s = [\text{S}]_0$, $V = v_{\max}$ und $K = K_M$, wobei V und K konstant sind:

$$v_0 = \frac{Vs}{K + s}.$$

Für jede vorgeschlagene Antwortmöglichkeit ergibt sich die folgende Beziehung zwischen den jeweils angegebenen Größen y und x :

Antwortmöglichkeit	Beziehung	Linear?
(a)	$y = \frac{V}{1 + Kx}$	Nein
(b)	$y = Kx$	Ja
(c)	$y = \frac{K}{x}$	Nein
(d)	$y = \frac{1}{V - Kx}$	Nein
(e)	$y = \frac{1}{Kx}$	Nein
(f)	$y = \frac{K}{V} + \frac{x}{V}$	Ja

Bei **(b)** folgt die Linearität unmittelbar aus $x = v_0/K_M$: Die Gerade verläuft durch den Ursprung und hat die Steigung K_M .

Bei **(f)** ergibt die Umformung der MM-Gleichung die Hanes–Woolf-Form:

$$\frac{[\text{S}]_0}{v_0} = \frac{K_M}{v_{\max}} + \frac{[\text{S}]_0}{v_{\max}}.$$

Ihre Steigung beträgt $1/v_{\max}$, und ihr Ordinatenabschnitt ist $K_M/v_{\max}$.

Daher gilt

7.2: (b), (f).

7.3

Wir setzen $[\text{B}]_0 = c_0$ in Gleichung (3) ein:

$$v_0 = \frac{k[\text{E}]_0[\text{A}]_0 c_0}{(K + [\text{A}]_0)(K + c_0)}.$$

Fassen wir die von $[\text{A}]_0$ unabhängigen Faktoren zusammen, erhalten wir

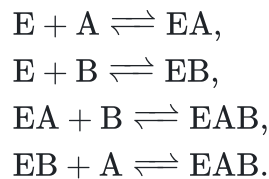
$$v_0 = \underbrace{\frac{k[E]_0 c_0}{K + c_0}}_{v_{\max}} \frac{[A]_0}{K + [A]_0}.$$

Dies ist die MM-Form mit

$$v_{\max} = \frac{k[E]_0 c_0}{K + c_0}, \quad K_{M,A} = K.$$

7.4

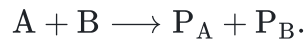
In einem geeigneten Schema können die beiden Substrate unabhängig voneinander in beliebiger Reihenfolge binden. Die einfach belegten Komplexe sind EA und EB; beide Wege führen zum doppelt belegten Komplex EAB:



Jedes Bindungsgleichgewicht hat die Dissoziationskonstante K . Nur der doppelt belegte Komplex durchläuft den produktbildenden Schritt:



Die gesamte Substratumsetzung lautet



Eine Zeichnung würde somit ein Quadrat der Bindungsgleichgewichte mit E, EA, EB und EAB an seinen Ecken sowie einen mit k beschrifteten irreversiblen Pfeil von EAB zu $E + P_A + P_B$ zeigen.

Zur Überprüfung des Geschwindigkeitsgesetzes setzen wir $a = [A]_0$ und $b = [B]_0$. Das sich schnell einstellende vorgelagerte Gleichgewicht ergibt

$$[EA] = \frac{[E]a}{K}, \quad [EB] = \frac{[E]b}{K}, \quad [EAB] = \frac{[E]ab}{K^2}.$$

Die Enzymbilanz lautet daher

$$\begin{aligned} 0 &= [E] + [EA] + [EB] + [EAB] \\ &= [E] \left(1 + \frac{a}{K}\right) \left(1 + \frac{b}{K}\right). \end{aligned}$$

Folglich gilt

$$[EAB] = \frac{[E]_0 ab}{(K + a)(K + b)},$$

und die Reaktionsgeschwindigkeit ist

$$v_0 = k[EAB] = \frac{k[E]_0 [A]_0 [B]_0}{(K + [A]_0)(K + [B]_0)},$$

wie gefordert. Jedes der beiden Produkte wird mit dieser Geschwindigkeit gebildet.

7.5

Seien n_A, n_B, n_C die Anzahlen der für die drei Substrate spezifischen Zentren. Sie sind positive ganze Zahlen, für die gilt:

$$n_A + n_B + n_C = 5.$$

Zunächst formen wir die MM-Gleichung in die Eadie-Hofstee-Form um:

$$v_{0i} = v_{\max,i} - K_{M,i} \frac{v_{0i}}{[S_i]_0}.$$

Die Steigung ist $-K_{M,i}$, und der Ordinatenabschnitt ist die maximale Geschwindigkeit pro Zentrum, die proportional zu k_{i3} ist.

Das Diagramm enthält zwei parallele, steilere Geraden und eine flachere Gerade. Aus dem angegebenen Affinitätsvergleich folgt $K_{M,C} < K_{M,B}$. Daher muss die flachere Gerade S_C entsprechen, und die beiden parallelen Geraden entsprechen S_A und S_B :

$$K_{M,A} = K_{M,B} > K_{M,C}.$$

Die Wechselzahl für ein C-Zentrum beträgt

$$k_{c3} = 10200 \text{ min}^{-1} \left(\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \right) = 170 \text{ s}^{-1}.$$

Die maximal zulässige gemeinsame Bildungsrate von A- und B-Produkten beträgt

$$\frac{5.94 \times 10^6}{3600} = 1650 \text{ Moleküle pro Sekunde.}$$

Somit müssen die C-Zentren mindestens

$$2023 - 1650 = 373 \text{ Moleküle pro Sekunde}$$

produzieren. Für ein Enzymmolekül gilt

$$170n_C \geq 373, \quad n_C \geq 2.194.$$

Da n_C eine ganze Zahl ist, gilt $n_C \geq 3$. Für A und B ist jeweils mindestens ein Zentrum erforderlich, sodass $n_C \leq 3$ gilt. Folglich ist

$$n_A = 1, \quad n_B = 1, \quad n_C = 3.$$

Die Anzahl der Zentren beträgt tatsächlich $1 + 1 + 3 = 5$.

Als Nächstes betrachten wir die beiden Reaktionen des C-Komplexes:



Aus ihren gleichen präexponentiellen Arrhenius-Faktoren folgt

$$\frac{k_{c2}}{k_{c3}} = \exp \left[-\frac{E_{a,c2} - E_{a,c3}}{RT} \right].$$

Mit $T = 298.15 \text{ K}$ und $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ erhalten wir

$$\frac{k_{c2}}{k_{c3}} = \exp \left[-\frac{1266}{8.314(298.15)} \right] \approx 0.6001.$$

Daher gilt

$$k_{c2} \approx 102.0 \text{ s}^{-1}.$$

Daraus folgt

$$K_{M,C} = \frac{k_{c2} + k_{c3}}{k_{c1}} = \frac{102.0 + 170}{1.57 \times 10^7} \approx 1.7326 \times 10^{-5} \text{ M},$$

also

$$\boxed{K_{M,C} = 1.73 \times 10^{-5} \text{ M.}}$$

Um das Produktverhältnis bei niedrigen Konzentrationen zu verwenden, muss die Anzahl der Zentren berücksichtigt werden. Bei einer gemeinsamen Substratkonzentration $s \ll K_{M,i}$ gilt

$$v_i = n_i[\text{E}]_0 \frac{k_{i3}s}{K_{M,i} + s} \approx n_i[\text{E}]_0 \frac{k_{i3}}{K_{M,i}} s = n_i[\text{E}]_0 \varepsilon_i s.$$

Die angegebene Bedingung $s/K_{M,i} \leq 10^{-3}$ rechtfertigt diese Näherung. Folglich gilt

$$n_A \varepsilon_A : n_B \varepsilon_B : n_C \varepsilon_C = 3 : 2 : 5.$$

Mit den bereits bestimmten Anzahlen der Zentren ergibt sich

$$\varepsilon_A : \varepsilon_B : 3\varepsilon_C = 3 : 2 : 5,$$

oder gleichwertig

$$\boxed{\varepsilon_A : \varepsilon_B : \varepsilon_C = 9 : 6 : 5.}$$

Da $K_{M,A} = K_{M,B}$, gilt

$$\frac{k_{a3}}{k_{b3}} = \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_B} = \frac{3}{2}.$$

Bei Sättigung ergibt die gesamte Bildungsrate

$$k_{a3} + k_{b3} + 3k_{c3} = 2023 \text{ s}^{-1},$$

also

$$k_{a3} + k_{b3} = 2023 - 3(170) = 1513 \text{ s}^{-1}.$$

Aus der Kombination von Summe und Verhältnis folgt

$$\boxed{k_{a3} = \frac{3}{5}(1513) = 907.8 \text{ s}^{-1},}$$

$$\boxed{k_{b3} = \frac{2}{5}(1513) = 605.2 \text{ s}^{-1}.}$$

Somit entspricht die höhere der beiden parallelen Geraden A und die niedrigere B.

Das Verhältnis $\varepsilon_A/\varepsilon_C = 9/5$ bestimmt nun die gemeinsame Michaelis-Konstante für A und B:

$$\frac{k_{a3}/K_{M,A}}{k_{c3}/K_{M,C}} = \frac{9}{5},$$

also

$$\begin{aligned} K_{M,A} &= \frac{5k_{a3}}{9k_{c3}} K_{M,C} \\ &= \frac{5(907.8)}{9(170)} (1.7326 \times 10^{-5}) \text{ M} \\ &\approx 5.1399 \times 10^{-5} \text{ M.} \end{aligned}$$

Daher gilt

$$K_{M,A} = K_{M,B} = 5.14 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

Schließlich folgt aus $k_{a1} = k_{b1}$ und $K_{M,A} = K_{M,B}$

$$k_{a2} + k_{a3} = k_{b2} + k_{b3}.$$

Somit gilt

$$k_{b2} - k_{a2} = k_{a3} - k_{b3} = 302.6 \text{ s}^{-1}.$$

Die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten von A und B können nicht das gleiche Paar bilden. Wäre stattdessen $k_{b2} = k_{c2} \approx 102.0 \text{ s}^{-1}$, so ergäbe sich

$$k_{a2} \approx 102.0 - 302.6 = -200.6 \text{ s}^{-1},$$

was unmöglich ist. Das Paar gleicher Konstanten muss daher zu A und C gehören:

$$k_{a2} = k_{c2} \approx 102.0 \text{ s}^{-1},$$

$$k_{b2} \approx 102.0 + 302.6 = 404.6 \text{ s}^{-1}.$$

Die gemeinsame Assoziationsgeschwindigkeitskonstante beträgt

$$\begin{aligned} k_{a1} = k_{b1} &= \frac{k_{a2} + k_{a3}}{K_{M,A}} \\ &\approx \frac{102.0 + 907.8}{5.1399 \times 10^{-5}} \\ &= 1.9646 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Auf drei signifikante Stellen gerundet ergibt sich

$$k_{a1} = k_{b1} = 1.96 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Die ungerundeten Werte erfüllen die beiden Bedingungen bei Sättigung:

$$907.8 + 605.2 + 3(170) = 2023 \text{ Produkte pro Sekunde,}$$

$$(907.8 + 605.2)(3600) = 5.4468 \times 10^6 < 5.94 \times 10^6 \quad \text{A- und B-Produkte pro Stunde.}$$

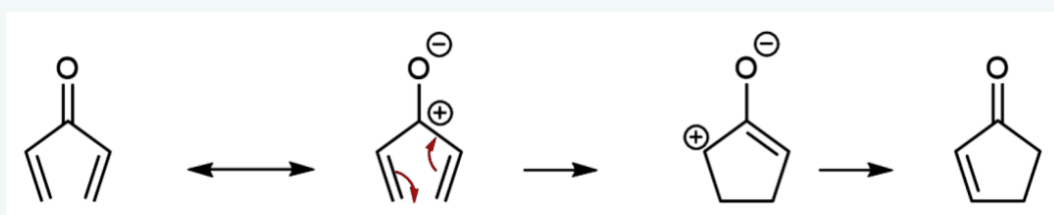
Sie ergeben auch das geforderte Verhältnis der insgesamt gebildeten Produkte bei niedrigen Konzentrationen:

$$n_{A\epsilon A} : n_{B\epsilon B} : n_{C\epsilon C} = 9 : 6 : 15 = 3 : 2 : 5.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 8: Nazarov-Reaktion

Die Nazarov-Reaktion ist eine häufig verwendete Reaktion von Divinylketonen zu Cyclopentenonen. Sie verläuft entweder photochemisch oder säurekatalysiert und ist eine Elektrocyclisierung, auf die eine Protonenübertragung folgt.



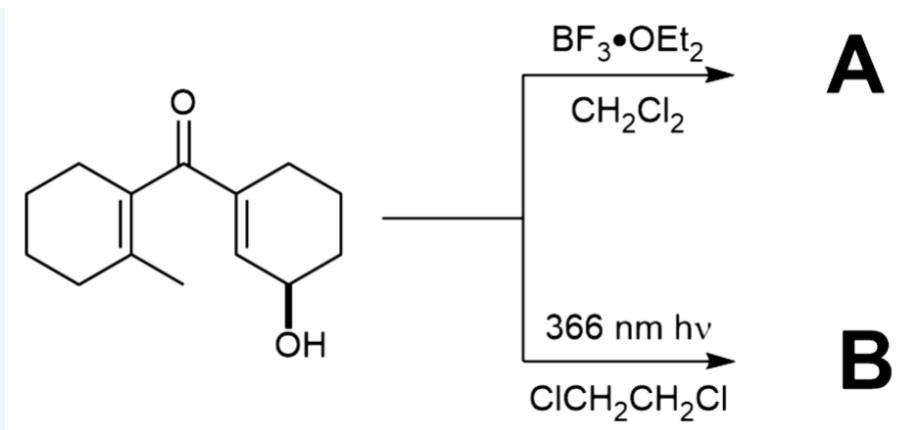
8.1 Zeichnen Sie die π -Molekülorbitale zur Beschreibung der Nazarov-Reaktion. Besetzen Sie die jeweiligen Energieniveaus mit Elektronen. Markieren Sie mit einem x (i) das HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) und (ii) das LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital). Für diese Aufgabe können Sie das Divinylketon als Pentadienyl-Kation mit fünf p-Orbitalen betrachten.

			i)	ii)
ψ_5	_____	_____	☐	☐
ψ_4	_____	_____	☐	☐
ψ_3	_____	_____	☐	☐
ψ_2	_____	_____	☐	☐
ψ_1	_____	_____	☐	☐

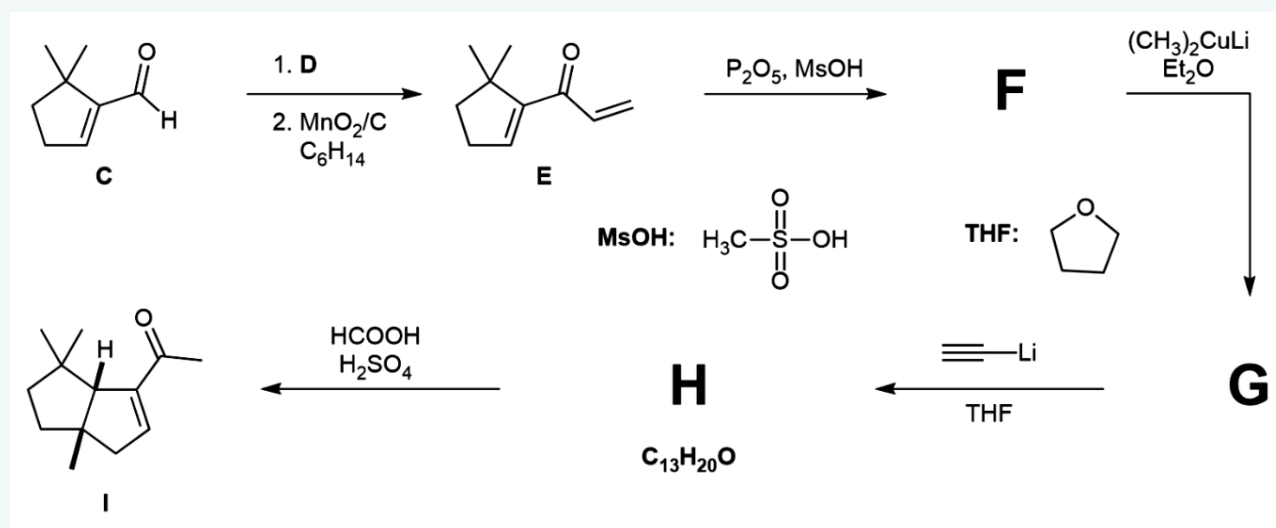
8.2 Sagen Sie anhand der π -Molekülorbitale, die Sie in Aufgabe 8.1 hergeleitet haben, voraus, unter welchen Bedingungen die Nazarov-Reaktion des Divinylketons disrotatorisch bzw. konrotatorisch verläuft. Markieren Sie in der Tabelle mit einem x die Bedingungen, unter denen die Reaktion erlaubt ist.

	Disrotatorisch	Konrotatorisch
Thermisch		
Photochemisch		

8.3 Die Nazarov-Reaktion wurde als Schlüsselreaktion in einer Synthese von Farnesin eingesetzt. Zeichnen Sie für beide unten angegebenen Bedingungen jeweils eine mögliche Struktur von **A** und **B**, einschließlich der Stereochemie. Beachten Sie, dass die Produkte beider Reaktionen im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal bei 6.70–6.73 ppm zeigen.



Die Synthese von Capnellen beginnt mit dem unten gezeigten ungesättigten Aldehyd **C**. Die Behandlung mit **D** und anschließende Umsetzung mit auf Kohlenstoff geträgtem MnO_2 ergaben das unten gezeigte Divinylketon **E**. Die Behandlung mit einem Gemisch aus P_2O_5 und MsOH lieferte **F**, das über eine Reaktionsfolge in das ungesättigte Keton **I** überführt wurde.

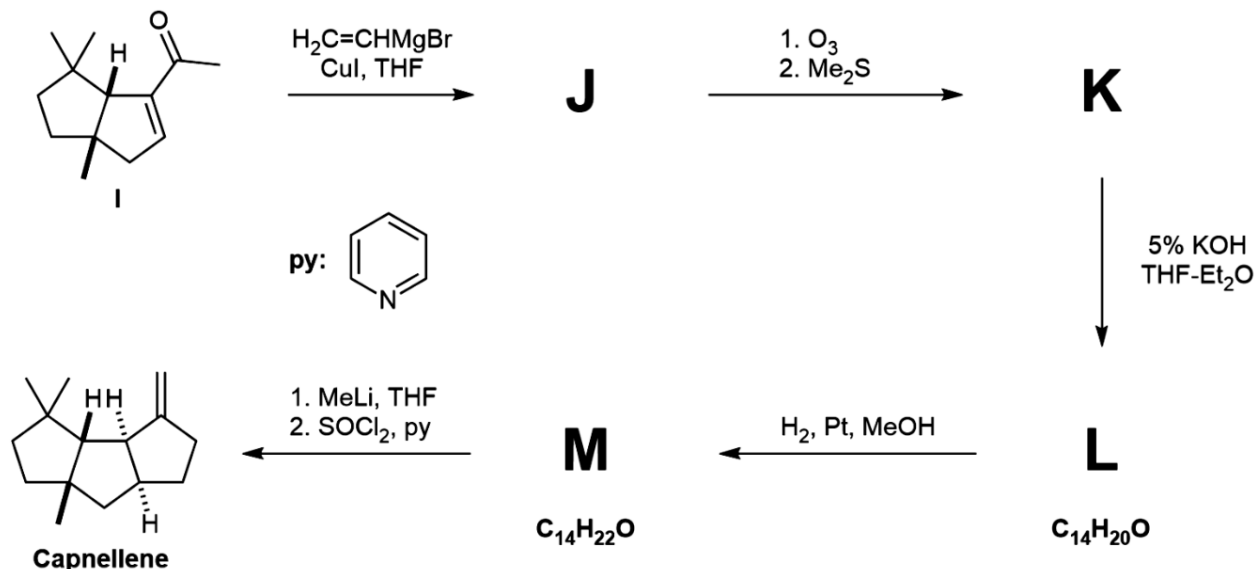


8.4 Wählen Sie aus der Liste das bzw. die Reagenzien aus, die als **D** geeignet wären.

- (a) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$ (c) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$
 (b) 1. NaBH_4 2. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHLi}$ (d) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$, CuI

8.5 Geben Sie die Strukturen der Zwischenprodukte **F**, **G** und **H** einschließlich ihrer Stereochemie an.

Das Enon **I** wurde anschließend mit $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$ und CuI in THF zum Zwischenprodukt **J** umgesetzt. Durch anschließende Ozonolyse entstand das Zwischenprodukt **K**, das im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal bei 9.61 ppm zeigt. Die Behandlung mit 5-%iger KOH in einem Gemisch aus THF und Ether lieferte das Zwischenprodukt **L**. Hydrierung mit einem Pt-Katalysator unter einer H_2 -Atmosphäre ergab **M**, aus dem schließlich Capnellen erhalten wurde.



8.6 Geben Sie die Strukturen von **J**, **K**, **L** und **M** einschließlich ihrer Stereochemie an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 8.1.** Das Pentadienyl-Kation besitzt **vier π -Elektronen**, woraus sich

$$(\psi_1)^2(\psi_2)^2.$$

ergibt. Somit gilt **HOMO** = ψ_2 und **LUMO** = ψ_3 . Die Phasenmuster der oberen Orbitallappen lauten in der Reihenfolge zunehmender Energie

+++++, ++0--, +0-0+, +-0+-, +-+-+.

Die Koeffizienten und die Zeichenanleitung sind in der Lösung angegeben.

- 8.2.**

	Disrotatorisch	Konrotatorisch
Thermisch		x
Photochemisch	x	

- 8.3.** Ein mögliches Paar besteht aus den folgenden Stereoisomeren von **13-Hydroxy-2-methyltricyclo[7.4.0.0^{2,7}]tridec-6-en-8-on**:

Produkt	Konfiguration	Isomere SMILES
A	(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i> , 9 <i>S</i> , 13 <i>R</i>)	<chem>C[C@@]12CCCC=C1C(=O)[C@H]1CCC[C@@H](O)[C@H]12</chem>
B	(1 <i>S</i> , 2 <i>S</i> , 9 <i>R</i> , 13 <i>R</i>)	<chem>C[C@@]12CCCC=C1C(=O)[C@@H]1CCC[C@@H](O)[C@H]12</chem>

Diese Vertreter besitzen eine Enon-Doppelbindung im ursprünglichen **linken Sechsring**. Die ursprüngliche endständige Methylgruppe und das ursprüngliche endständige Wasserstoffatom stehen **in A trans**, jedoch **in B cis** zueinander.

- 8.4. Nur (a):** Vinylmagnesiumbromid, $\text{C}=\text{C}[\text{Mg}]\text{Br}$.

- **8.5.** Die folgenden Strukturen verwenden das Enantiomer, das der vorgegebenen Zeichnung von **I** entspricht.

Zwischenprodukt	Name	Isomere SMILES
F	8,8-Dimethylbicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en-2-on	<chem>O=C1CCC2=C1C(C)(C)CC2</chem>
G	(1S,5S)-5,8,8-Trimethylbicyclo[3.3.0]octan-2-on	<chem>CC1(C)CC[C@]2(C)CCC(=O)[C@@H]12</chem>
H	(1S,2R,5S)-2-Ethynyl-5,8,8-trimethylbicyclo[3.3.0]octan-2-ol	<chem>C#C[C@@]1(O)CC[C@]2(C)CCC(C)(C)[C@@H]21</chem>

H ist mit der Ethynylgruppe auf derselben Seite wie die Brückenkopf-Methylgruppe dargestellt. Sein Epimer am alkoholtragenden Zentrum ist ebenfalls mit der nachfolgenden Umlagerung vereinbar; siehe die Lösung.

- **8.6.**

Zwischenprodukt	Name	Isomere SMILES
J	1-[(1S,2S,3R,5S)-3-Ethenyl-5,8,8-trimethylbicyclo[3.3.0]octan-2-yl]ethan-1-on	<chem>C=C[C@H]1C[C@]2(C)CCC(C)(C)[C@@H]2[C@H]1C(C)=O</chem>
K	(1S,3S,4R,5S)-4-Acetyl-1,6,6-trimethylbicyclo[3.3.0]octan-3-carbaldehyd	<chem>CC(=O)[C@H]1[C@@H](C=O)C[C@]2(C)CCC(C)(C)[C@H]12</chem>
L	(1S,2S,6R,8S)-8,11,11-Trimethyltricyclo[6.3.0.0 ^{2,6}]undec-4-en-3-on	<chem>CC1(C)CC[C@@]2(C)C[C@@H]3C=CC(=O)[C@@H]3[C@@H]21</chem>
M	(1S,2S,6S,8S)-8,11,11-Trimethyltricyclo[6.3.0.0 ^{2,6}]undecan-3-on	<chem>CC1(C)CC[C@@]2(C)C[C@@H]3CCCC(=O)[C@@H]3[C@@H]21</chem>

J und **K** sind in der produktiven cis-Konfiguration dargestellt, die zur gezeichneten Stereochemie von Capnellen führt. In **L** und **M** sind beide Fünfringverknüpfungen cis, wobei die Wasserstoffatome an den Verknüpfungsstellen an den beiden Ringverknüpfungen auf entgegengesetzten Seiten liegen. Die achirale Synthese liefert auch die entsprechende spiegelbildliche Reihe.

Lösung

8.1 — Molekülorbitale und Elektronenbesetzung

Die Modellspezies ist das **Pentadienyl-Kation**, $C=C[CH^+]C=C$. Seine fünf aufeinanderfolgenden p-Orbitale enthalten vier Elektronen: Die beiden Doppelbindungen liefern jeweils zwei Elektronen, während das kationische Zentrum ein leeres p-Orbital beisteuert.

Nummerieren Sie die atomaren p-Orbitale entlang der Kette fortlaufend mit $p_1, \dots, p_5$. Im einfachen Hückel-Modell gilt

$$\psi_k = \sum_{j=1}^5 c_{jk} p_j, \quad c_{jk} = \sqrt{\frac{1}{3}} \sin\left(\frac{jk\pi}{6}\right),$$

mit den Energien

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{k\pi}{6}\right), \quad \beta < 0.$$

Die folgende Tabelle legt die Orbitalzeichnungen vollständig fest. Die Koeffizienten in der dritten Spalte sind proportional zu den Orbitalamplituden.

Orbital, höchstes zuerst	Energie	Koeffizienten an p_1, p_2, p_3, p_4, p_5	Knoten entlang der Kette	Elektronen	Markierung
ψ_5	$\alpha - \sqrt{3}\beta$	$1, -\sqrt{3}, 2, -\sqrt{3}, 1$	4	Leer	
ψ_4	$\alpha - \beta$	$1, -1, 0, 1, -1$	3	Leer	
ψ_3	α	$1, 0, -1, 0, 1$	2	Leer	x bei LUMO
ψ_2	$\alpha + \beta$	$1, 1, 0, -1, -1$	1	$\uparrow\downarrow$	x bei HOMO
ψ_1	$\alpha + \sqrt{3}\beta$	$1, \sqrt{3}, 2, \sqrt{3}, 1$	0	$\uparrow\downarrow$	

So zeichnen Sie diese Orbitale:

- Zeichnen Sie an jedem Kohlenstoffatom mit einem von null verschiedenen Koeffizienten das Lappenpaar eines p-Orbitals.
- Geben Sie dem oberen Lappen die durch den Koeffizienten angegebene Phase und dem unteren Lappen die entgegengesetzte Phase.
- Zeichnen Sie die Lappengrößen proportional zu den Beträgen der Koeffizienten.
- Kennzeichnen Sie bei einem Koeffizienten von null einen Knoten durch das betreffende Atom. Das atomare p-Orbital existiert weiterhin, sein Beitrag zu diesem bestimmten MO ist jedoch null.

Werden alle Vorzeichen in einer Zeile umgekehrt, ergibt sich dasselbe physikalische Orbital.

8.2 — Elektrocyclische Auswahlregeln

Es handelt sich um eine **Vier-Elektronen-** oder $4n$ -Elektrocyclisierung.

Im HOMO des Grundzustands, ψ_2 , haben die endständigen Koeffizienten entgegengesetzte Vorzeichen. Durch **Konrotation** werden übereinstimmende Phasen zusammengeführt, sodass die neue Kohlenstoff-Kohlenstoff- σ -Bindung zwischen den Kettenenden entsteht.

Bei der Photoanregung wird ein Elektron aus ψ_2 in ψ_3 angehoben. Die endständigen Koeffizienten von ψ_3 haben dasselbe Vorzeichen, und die photochemisch erlaubte Reaktionsweise ist folglich die **Disrotation**.

Somit gilt:

Thermisch: konrotatorisch

Photochemisch: disrotatorisch

8.3 — Strukturen und Stereochemie von A und B

Der Ausgangsstoff ist **(3R)-3-Hydroxycyclohex-1-en-1-ylmethanon**,

O=C(C1=C(C)CCCC1)C1=C[C@H](O)CCC1.

Die neue σ -Bindung verbindet die **beiden unteren Alken-Kohlenstoffatome in der vorgegebenen Zeichnung**. Eines trägt den Methylsubstituenten; das andere trägt ursprünglich ein Wasserstoffatom.

Für die unter Antworten ausgewählten Produkte lautet die Atomnummerierung:

- C2: ursprüngliches methyltragendes endständiges Kohlenstoffatom;

- C1: ursprüngliches wasserstofftragendes endständiges Kohlenstoffatom;
- C7 und C9: ursprüngliche linke und rechte, der Carbonylgruppe benachbarte Alken-Kohlenstoffatome;
- C8: Carbonyl-Kohlenstoffatom;
- C13: ursprüngliches alkoholtragendes Kohlenstoffatom.

Die Doppelbindung im Produkt ist **C6=C7** im ursprünglichen linken Sechsring. C6 trägt ein vinylnisches Wasserstoffatom, dessen Proton mit dem Signal bei **6.70–6.73 ppm** vereinbar ist.

Dieser NMR-Hinweis ist wichtig, weil ein alternatives Produkt mit einer Doppelbindung zwischen den ursprünglichen rechten Alken-Kohlenstoffatomen eine vollständig substituierte Enon-Doppelbindung und kein entsprechendes vinylnisches Proton aufweisen würde.

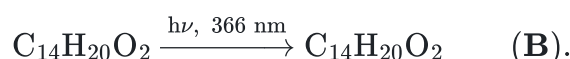
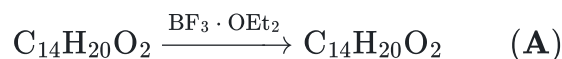
Die Anweisungen zum Zeichnen der Stereochemie des ausgewählten Paares lauten:

Bindung oder Wasserstoffatom, bei einer Orientierung des Ringgerüsts wie in der Aufgabenstellung	A	B
C2–Methyl	Ausgefüllter Keil	Ausgefüllter Keil
C1–H	Gestrichelter Keil	Ausgefüllter Keil
C9–H	Gestrichelter Keil	Ausgefüllter Keil
C13–OH	Ausgefüllter Keil	Ausgefüllter Keil

Die Konfiguration am alkoholtragenden C13 bleibt erhalten. Die rechte Ringverknüpfung wird für beide Vertreter als cis gewählt.

Bei Aktivierung durch eine Lewis-Säure bringt die **Konrotation** die ursprüngliche endständige Methylgruppe und das ursprüngliche endständige Wasserstoffatom auf entgegengesetzte Seiten: **A**. Unter Bestrahlung bringt die **Disrotation** sie auf dieselbe Seite: **B**.

Beide Umwandlungen sind Isomerisierungen, bei denen alle Atome erhalten bleiben:



Die verschiedenen möglichen Wege der Protonenübertragung und die möglichen Seitenwahlen erklären, weshalb in der Aufgabe für jede Bedingung **eine mögliche Struktur** verlangt wird.

8.4 — Identifizierung von D

Der als Ausgangsstoff verwendete Aldehyd **C** ist **5,5-Dimethylcyclopent-1-en-1-carbaldehyd**, O=CC1=CCCC1(C)C.

Das benötigte Produkt **E** ist **1-(5,5-Dimethylcyclopent-1-en-1-yl)prop-2-en-1-on**, C=CC(=O)C1=CCCC1(C)C.

Um E zu erhalten, muss zunächst eine Vinylgruppe an das **Carbonyl-Kohlenstoffatom des Aldehyds** addiert werden, wobei ein sekundärer Allylalkohol entsteht. Durch Oxidation wird dieser Alkohol anschließend in das Divinylketon überführt.

D ist daher **Vinylmagnesiumbromid**, $C=C[Mg]Br$, Option **(a)**.

Das alkoholische Zwischenprodukt ist **1-(5,5-Dimethylcyclopent-1-en-1-yl)prop-2-en-1-ol**, $C=CC(O)C1=CCCC1(C)C$. Es entsteht als Racemat; seine Konfiguration am alkoholtragenden Zentrum geht bei der Oxidation verloren.

Unter Einbeziehung der wässrigen Aufarbeitung lautet die ausgeglichene Additionsreaktion



Mit MnO als formalem Reduktionsprodukt des Mangans lautet die Oxidationsbilanz



Die anderen Optionen ergeben nicht die erforderliche Umwandlung:

- **(b):** $NaBH_4$ reduziert zunächst den Aldehyd; die anschließend eingesetzte Organolithiumverbindung trifft auf einen Alkohol statt auf das benötigte Carbonyl-Elektrophil.
- **(c):** Vinylbromid und der Palladiumkatalysator ermöglichen nicht die erforderliche nucleophile Vinyladdition.
- **(d):** Kupfer begünstigt die konjugierte Addition an den ungesättigten Aldehyd, wodurch die falsche Kohlenstoffverknüpfung entsteht.

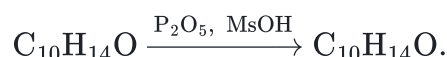
8.5 — F, G und H

Für die Erörterung dieser Reaktionsfolge wird die im Namen von F verwendete Nummerierung des Bicyclo[3.3.0]octans beibehalten: Die Brückenköpfe sind C1 und C5, die Ketogruppe befindet sich an C2 und die geminalen Methylgruppen an C8.

Bildung von F. Die Säureaktivierung von E erzeugt das Pentadienyl-Kation-System. Der thermische konrotatorische Ringschluss verbindet das β -Kohlenstoffatom des Cyclopentens mit dem endständigen Vinyl-Kohlenstoffatom und bildet den zweiten Fünfring.

Durch Protonenübertragung entsteht **F mit seiner C1=C5-Doppelbindung an der gemeinsamen Ringverknüpfung**. Diese Position wird unabhängig davon durch den nächsten Schritt vorgegeben: Die konjugierte Methyladdition muss die in I vorhandene angulare Methylgruppe einführen.

Bei der Cyclisierung bleibt die Summenformel erhalten:



Bildung von G. Lithiumdimethylcuprat geht mit F eine **1,4-Addition** ein. Die Methylgruppe bindet an das β -Kohlenstoffatom C5, und durch Protonierung wird das Wasserstoffatom an C1 eingeführt.

Die bis zum vorgegebenen I beibehaltene Konfiguration ist **cis**: C1-H und C5-Methyl liegen auf derselben Seite. G ist daher das oben aufgeführte cis-verknüpfte bicyclische Trimethylketon.

Eine formale Bilanz unter Einbeziehung der wässrigen Aufarbeitung lautet



Bildung von H. Lithiumacetylid addiert **1,2** an die Ketogruppe von G. Durch Protonierung des Alkoholats entsteht der tertiäre Propargylalkohol H:



Die Summenformel stimmt mit der vorgegebenen Formel $C_{13}H_{20}O$ überein. Sein Ungesättigtheitsgrad beträgt

$$\text{DBE} = \frac{2(13) + 2 - 20}{2} = 4,$$

was zwei Ringen und einer Dreifachbindung entspricht.

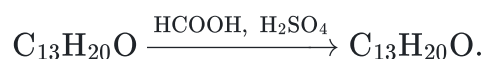
Beim unter Antworten angegebenen Vertreter von H liegt die Ethinylgruppe auf derselben Seite wie die Brückenkopf-Methylgruppe und die OH-Gruppe auf der gegenüberliegenden Seite. Sein C2-Epimer ist **(1S,2S,5S)-2-Ethinyl-5,8,8-trimethylbicyclo[3.3.0]octan-2-ol**,

C#C[C@]1(O)CC[C@]2(C)CCC(C)(C)[C@H]21.

Übereinstimmung mit I. Unter den sauren Bedingungen durchläuft der tertiäre Ethinylalkohol eine **Rupe-Umlagerung**: Dehydratisierung und Hydratisierung erzeugen ein α,β -ungesättigtes Methylketon. Die Ringdoppelbindung liegt dann zwischen C2 und C3, und aus der Ethinylgruppe wird der Acetylsubstituent.

Das Produkt ist **1-[(1S,5S)-5,8,8-Trimethylbicyclo[3.3.0]oct-2-en-2-yl]ethan-1-on**, I, CC(=O)C1=CC[C@]2(C)CCC(C)(C)[C@H]12.

Insgesamt gilt:



Das alkoholtragende Kohlenstoffatom wird in I trigonal, sodass diese Umlagerung den stereochemischen Unterschied zwischen den beiden C2-Epimeren von H aufhebt.

8.6 — J, K, L und M

I → J: konjugierte Vinyladdition. Das kupferhaltige Vinylreagenz addiert an das β -Kohlenstoffatom des Enons von I. Die Acetyl-Carbonylgruppe bleibt erhalten, während eine Vinylgruppe an das benachbarte Ring-Kohlenstoffatom bindet.

Im gezeigten produktiven Stereoisomer stehen die Acetyl- und Vinylsubstituenten **cis** zueinander, auf der Seite, die die angulare Methylgruppe trägt. Die zugehörigen Wasserstoffatome am Ring liegen auf der gegenüberliegenden Seite.

Unter Einbeziehung der wässrigen Aufarbeitung gilt:



J → K: reduktive Ozonolyse. Die Ozonolyse spaltet die endständige Vinylgruppe. Ihr an den Ring gebundenes Kohlenstoffatom wird zum Aldehyd-Kohlenstoffatom, während ihr endständiges Kohlenstoffatom **Methanal (Formaldehyd)**, $\text{C}=\text{O}$, liefert.

Die Aldehydgruppe erklärt das Signal bei **9.61 ppm**. Das bereits vorhandene Methylketon bleibt erhalten, sodass K mit der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ entsteht.

Die nach Atomen ausgeglichene Gleichung für die Ozonolyse mit reduktiver Aufarbeitung lautet



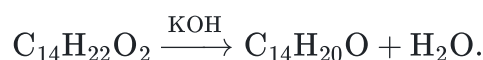
K → L: intramolekulare Aldolkondensation. Die Base entfernt ein Proton von der **Methylgruppe der Acetylgruppe**. Das daraus entstandene Enolat greift den Aldehyd intramolekular an und schließt einen Fünfring.

Der neue Ring enthält der Reihe nach:

1. das ketontragende ursprüngliche Ring-Kohlenstoffatom;
2. das Carbonyl-Kohlenstoffatom der Ketogruppe;

3. das ehemalige Methyl-Kohlenstoffatom der Acetylgruppe;
4. das ehemalige Aldehyd-Kohlenstoffatom;
5. das benachbarte ursprüngliche Ring-Kohlenstoffatom.

Durch Dehydratisierung entsteht das konjugierte Cyclopentenon L:

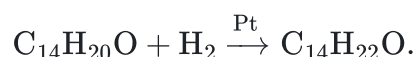


Somit besitzt L drei Ringe, eine Carbonylgruppe und eine Alken-Doppelbindung:

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

Behalten Sie in der Zeichnung die Bindungen zum ursprünglichen Brückenkopf-H und zur angularen Methylgruppe als ausgefüllte Keile bei. Zeichnen Sie an der neu gebildeten rechten Ringverknüpfung die Bindungen zu **beiden Wasserstoffatomen an der Verknüpfungsstelle gestrichelt**, entsprechend der abschließenden Zeichnung von Capnellen.

L → M: Hydrierung. Die Hydrierung sättigt die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung des Enons unter Erhalt der Ketogruppe:



Beide Alken-Kohlenstoffatome werden zu Methylengruppen, sodass keine zusätzlichen Stereozentren entstehen. Die vorhandene Geometrie der Ringverknüpfungen bleibt erhalten.

Aus der Formel ergibt sich

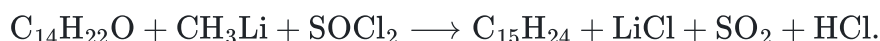
$$\text{DBE}(M) = \frac{2(14) + 2 - 22}{2} = 4,$$

entsprechend drei Ringen und einer Carbonylgruppe. Der Wechsel von *6R* im Namen von L zu *6S* im Namen von M beruht auf einer Änderung der CIP-Prioritäten, nicht auf einer Inversion dieses Zentrums.

Übereinstimmung mit Capnellen. Methylolithium addiert an die Ketogruppe von M. Die anschließende Dehydratisierung liefert die exocyclische Methylengruppe von **Capnellen**,



Eine formale Gesamtbilanz, bei der das Abfangen der Säure durch Pyridin nicht berücksichtigt wird, lautet

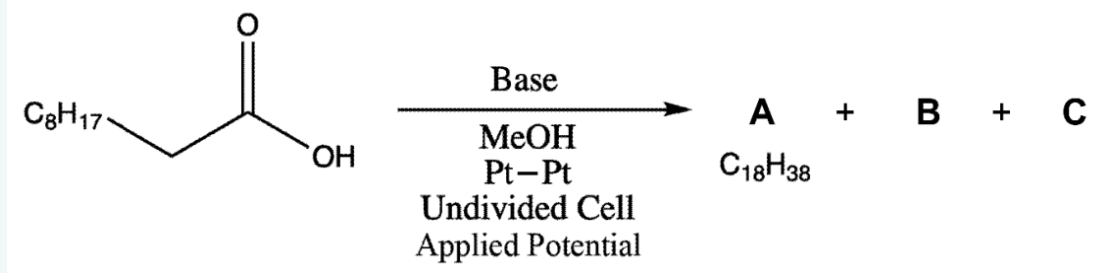


Dabei bleiben alle vier Konfigurationen der Ringverknüpfungen erhalten, die im endgültigen Zielmolekül dargestellt sind.

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

Aufgabe 9: Elektrolyse in der organischen Synthese

Die Kolbe-Elektrolyse beschreibt die decarboxylierende Dimerisierung zweier Carbonsäuren und läuft nur ab, wenn die Säure deprotoniert ist. Die nicht ausgeglichene Reaktionsgleichung ist hier dargestellt.

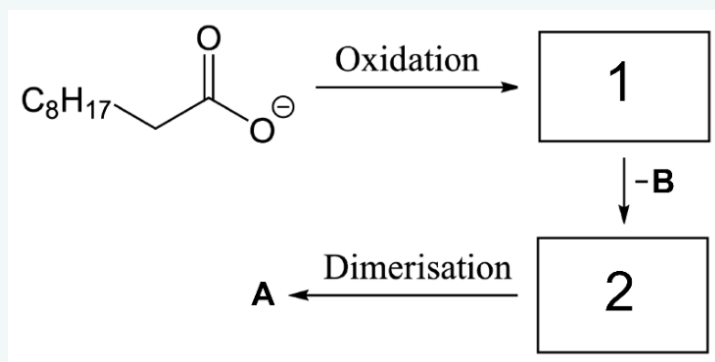


Bei der Reaktion entstehen zwei Gase (**B** und **C**). **B** reagiert mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, während **C** leicht entzündlich ist.

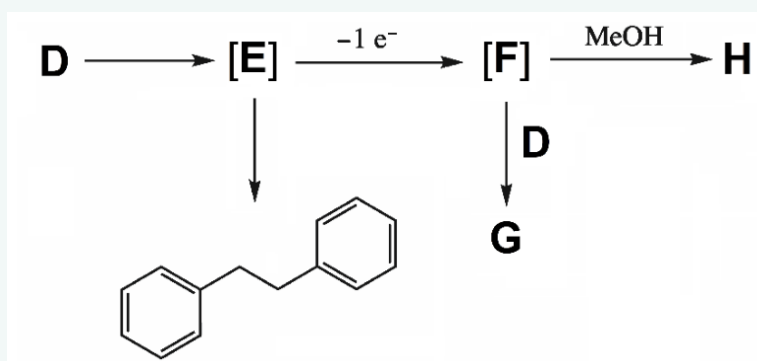
9.1 Geben Sie die Strukturformeln von **A**, **B** und **C** an.

9.2 Die Synthese ist formal eine Redoxreaktion, bei der das Carboxylat oxidiert und das Lösungsmittel reduziert wird. Formulieren Sie die Oxidations- und Reduktionshalbreaktionen sowie die gesamte Redoxreaktion.

9.3 Geben Sie die Zwischenprodukte **1** und **2** im Mechanismus der oxidativen Decarboxylierung und der Produktbildung an.



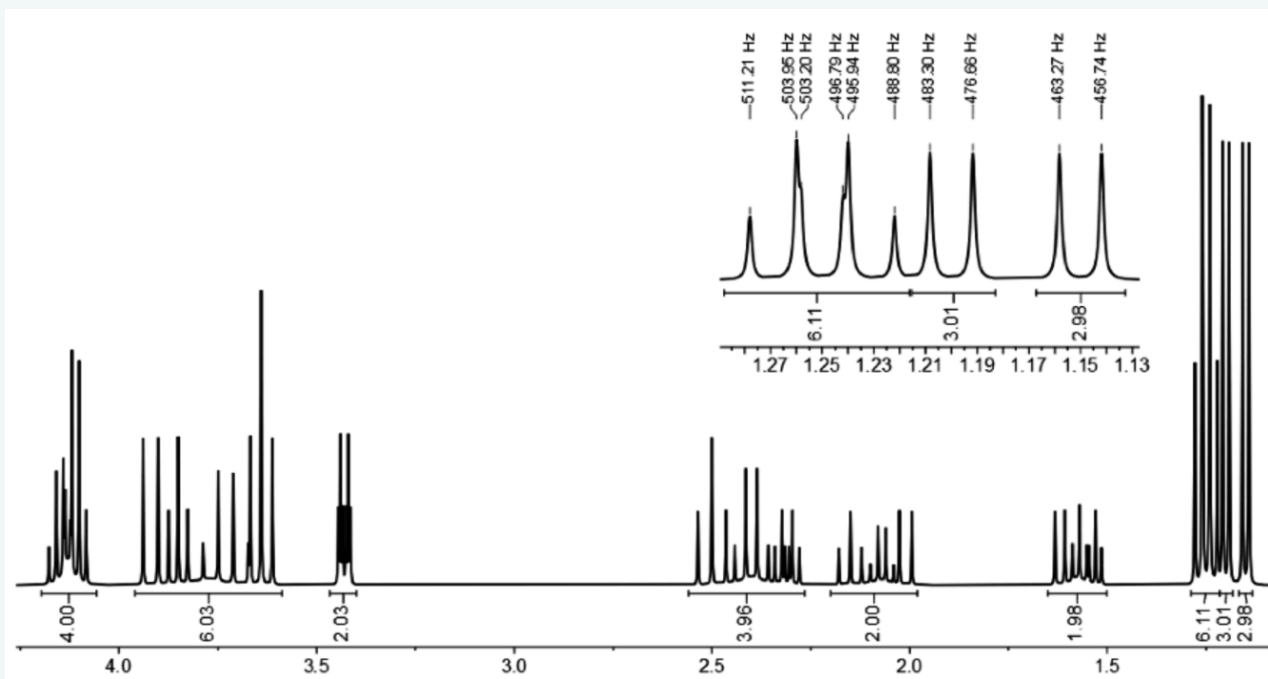
Die Kolbe-Elektrolyse ist gewöhnlich nur bei langkettigen gesättigten Carbonsäuren effizient, nicht aber bei bestimmten Carbonsäuren wie **D**. Hier ist die Weiteroxidation des radikalischen Zwischenprodukts **E** zu einer positiv geladenen Spezies **F** begünstigt. Das Zwischenprodukt **F** kann mit Nukleophilen reagieren und verschiedene Nebenprodukte bilden; beispielsweise reagiert es mit **D** zum Ester **G** und mit MeOH zu **H**.



9.4 Geben Sie die Strukturen von **D–H** an.

Die Elektrolyse der Carbonsäure **I** in Gegenwart eines Überschusses der als Reaktionspartner eingesetzten Säure **J** liefert zwei Hauptprodukte (gemäß ^1H -NMR-Analyse), die sich durch Kieselgelchromatographie nicht trennen lassen. Ihre spektroskopischen Daten sind nahezu

identisch. Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich die beiden Spezies nur anhand zweier Signale mit geringfügig unterschiedlichen chemischen Verschiebungen unterscheiden.



Das ^1H -NMR-Spektrum sieht wie folgt aus (1:1-Gemisch der Produkte **K** und **L**):

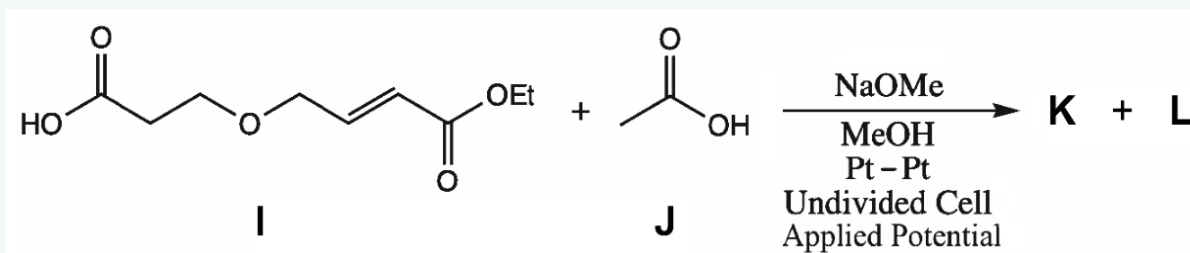
4.18–4.08 (m, 4 H), 3.95–3.60 (m, 6 H), 3.43 (dt, 2 H, $J = 7.8, 2.2$ Hz),
2.55–2.25 (m, 4 H), 2.20–1.95 (m, 2 H), 1.65–1.50 (m, 2 H)

Spezifische Signale für **K**:

1.26 (t, 3 H, $J = 7.2$ Hz), 1.20 (d, 3 H, $J = 6.6$ Hz)

Spezifische Signale für **L**:

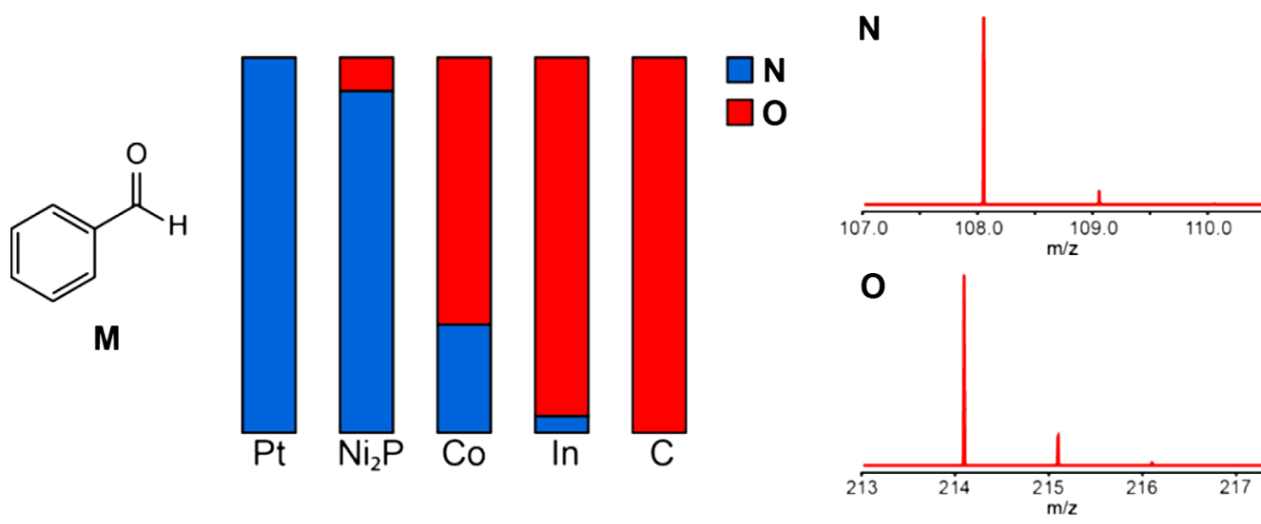
1.24 (t, 3 H, $J = 7.2$ Hz), 1.15 (d, 3 H, $J = 6.6$ Hz)



9.5 Geben Sie die Strukturen der Produkte **K** und **L** an. Geben Sie an, in welcher Beziehung die Produkte zueinander stehen.

- (a) Epimere (b) Enantiomere
(c) Diastereomere (d) Konstitutionsisomere

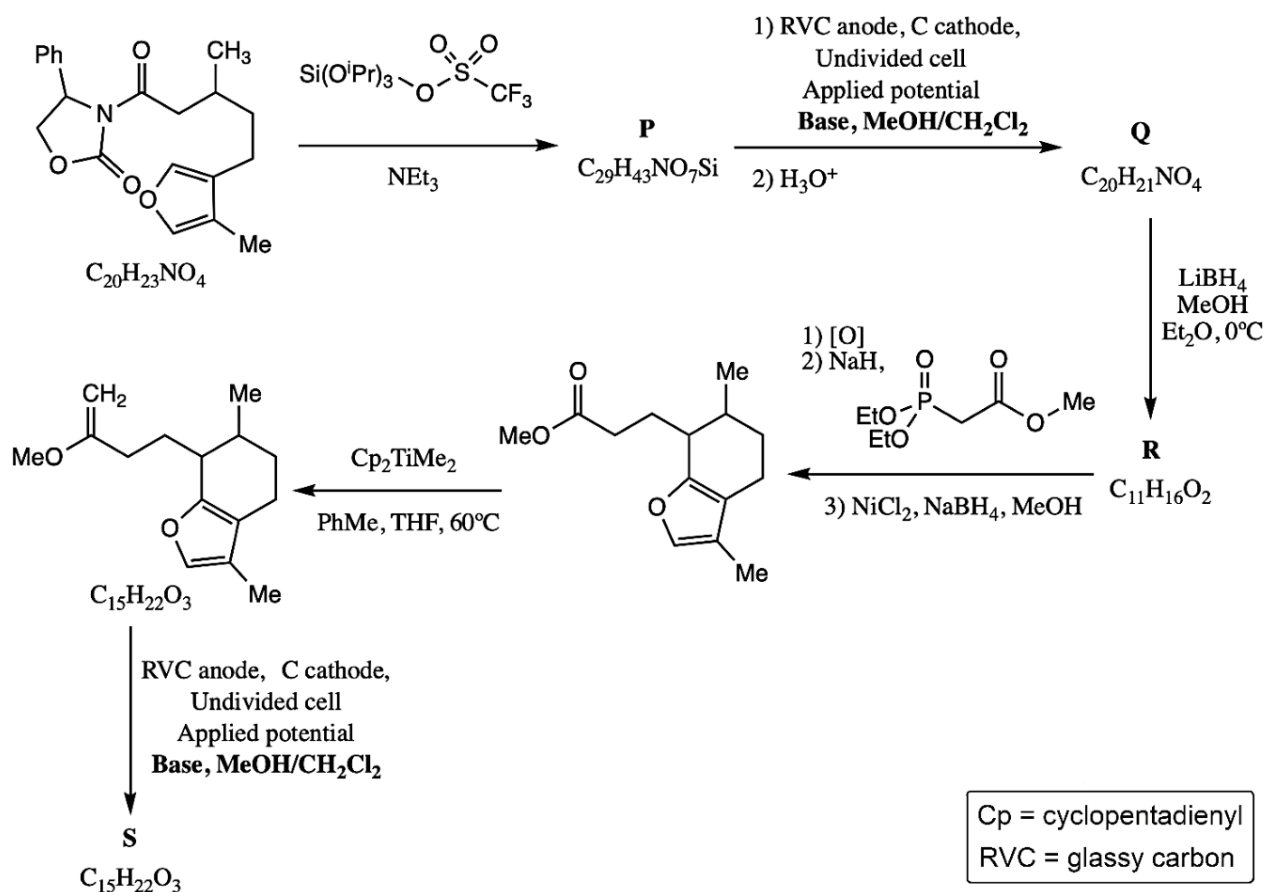
Die Wahl des Elektrodenmaterials kann die Selektivität einer organischen Elektrosynthese beeinflussen. Die reduktive Elektrolyse von Benzaldehyd (**M**) (16 mM in 1 M wässriger KOH, Pt-Anode, -1.3 V gegen Ag/AgCl) liefert je nach verwendetem Kathodenmaterial unterschiedliche Produkte. Eine starke Bindung an die Oberfläche begünstigt intermolekulare Reaktionen. Die folgende Abbildung zeigt die Produktverteilung für verschiedene Kathodenmaterialien und die Massenspektren der Produkte.



9.6 Geben Sie die Strukturen von **N** und **O** an.

Alkene wie Enolether lassen sich oxidativ koppeln. Dabei wird typischerweise die Alkeneinheit anodisch zu einem Radikalkation oxidiert, das durch ein Nukleophil abgefangen werden kann.

9.7 Geben Sie die Strukturformeln von **P**, **Q**, **R** und **S** im folgenden Schema an. Die Angabe der Stereochemie ist nicht erforderlich. *Hinweis:* **S** ist ein tricyclisches Produkt.



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

• 9.1

Bezeichnung	Identität und Strukturformel	SMILES
A	Octadecan, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$	CCCCCCCCCCCCCCCCCC
B	Kohlenstoffdioxid, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$
C	Wasserstoff, $\text{H}-\text{H}$	$[\text{H}][\text{H}]$

• 9.2

Oxidation:



Reduktion:



Gesamtreaktion:



• 9.3

Zwischenprodukt	Identität	SMILES
1	Decanoyloxy-Radikal, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}^\bullet$	CCCCCCCCC(=O)[O]
2	Nonan-1-yl-Radikal, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}_2^\bullet$	CCCCCCCC[CH2]

• 9.4

Bezeichnung	Identität	SMILES
D	Phenyllessigsäure	$\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{Cc1ccccc1}$
E	Benzylradikal	$[\text{CH}_2]\text{c1ccccc1}$
F	Benzylkation	$[\text{CH}_2^+]\text{c1ccccc1}$
G	Benzylphenylacetat	$\text{O}=\text{C}(\text{Cc1ccccc1})\text{OCc1ccccc1}$
H	Benzylmethylether, auch Methoxymethylbenzol genannt	COCc1ccccc1

• 9.5

K und L sind die beiden diastereomeren Formen von Ethyl-2-(oxolan-3-yl)propanoat, die jeweils als Racemat erhalten werden:

Diastereomere Form	Konfigurationen: Propanoat-C2, Oxolan-C3	SMILES der beiden Enantiomere
Erstes Racemat	(2R, 3R) und (2S, 3S)	$\text{CCOC}(=\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{C})[\text{C}@\text{H}]1\text{CCOC}1$ und $\text{CCOC}(=\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{C})[\text{C}@@\text{H}]1\text{CCOC}1$
Zweites Racemat	(2S, 3R) und (2R, 3S)	$\text{CCOC}(=\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{C})[\text{C}@\text{H}]1\text{CCOC}1$ und $\text{CCOC}(=\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{C})[\text{C}@@\text{H}]1\text{CCOC}1$

Es handelt sich um **(c) Diastereomere**, genauer um **(a) Epimere**, wenn Vertreter mit derselben Oxolan-Konfiguration verglichen werden. Aus den angegebenen Verschiebungen geht nicht hervor, welches Racemat **K** und welches **L** ist.

• 9.6

Bezeichnung	Identität	SMILES
N	Benzylalkohol, C_7H_8O	<chem>OCc1ccccc1</chem>
O	Hydrobenzoin oder 1,2-Diphenylethan-1,2-diol, $C_{14}H_{14}O_2$	<chem>OC(c1ccccc1)C(O)c1ccccc1</chem>

Die Stereochemie von **O** lässt sich aus dem angegebenen Massenspektrum nicht bestimmen.

• 9.7

P: Das **Tris(isopropoxy)silylketen-N,O-acetal** des Ausgangsimids; seine Seitenketten-Carbonylgruppe wird zu $N-C(OSi(OiPr)_3)=CH^-$.

SMILES: CC(C)O[Si](OC(C)C)(OC(C)C)OC(=CC(C)CCc1cocc1C)N1C(c2ccccc2)COC1=O

Q: **3-(3,6-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzofuran-7-carbonyl)-4-phenyl-1,3-oxazolidin-2-on.**

SMILES: CC1CCc2c(C)coc2C1C(=O)N1C(c2ccccc2)COC1=O

R: **(3,6-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzofuran-7-yl)methanol.**

SMILES: CC1CCc2c(C)coc2C1CO

S, vorgeschlagene, mit der Summenformel vereinbare Zuordnung: Ein methoxysubstituiertes kondensiertes tricyclisches Keton, das als **3-Methoxy-4,8-dimethyl-2-oxatricyclo[7.4.0.0^{1,5}]tridec-4-en-12-on** beschrieben werden kann.

SMILES: CC1CCC2=C(C)C(OC)OC23C1CCC(=O)C3

S enthält kondensierte sechs-, sechs- und fünfgliedrige Ringe.

Lösung

Häufig in den Gleichungen verwendete Spezies sind Methanol CO , Methanolat $C[O^-]$, Wasser O , Hydroxid $[OH^-]$ und das Proton $[H^+]$. Radikalelektronen werden in den Radikal-SMILES durch die unvollständige Valenz der Atome in eckigen Klammern dargestellt.

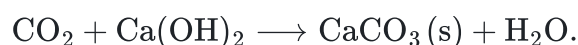
9.1 — Kolbe-Produkte

Die Ausgangssäure ist Decansäure, $CCCCCCCC(=O)O$. Durch Abspaltung ihres Carboxylkohlenstoffatoms als Kohlenstoffdioxid bleibt ein Fragment mit neun Kohlenstoffatomen zurück. Die Kupplung zweier solcher Fragmente ergibt daher das Alkan mit achtzehn Kohlenstoffatomen:



Somit ist **A** Octadecan.

Das Gas **B** ist Kohlenstoffdioxid. Es reagiert mit Calciumhydroxid, $[Ca+2] \cdot [OH^-] \cdot [OH^-]$, unter Ausfällung von Calciumcarbonat, $[Ca+2] \cdot [O^-]C(=O)[O^-]$:



Das entzündliche Gas **C** ist Wasserstoff, der an der Kathode entsteht.

9.2 — Halbreaktionen und Gesamtreaktion

Das reagierende Anion ist Decanoat, CCCCCCCCC(=O)[O-] . Jedes Decanoat gibt ein Elektron und ein Molekül Kohlenstoffdioxid ab. Zwei der entstehenden Radikale vereinigen sich, sodass bei der Bildung eines Moleküls Octadecan zwei Elektronen freigesetzt werden:

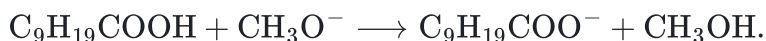


Methanol liefert den an der Kathode entstehenden Wasserstoff:



Die Addition dieser Gleichungen ergibt die in den Antworten angegebene ionische Gesamtgleichung. Beide Seiten haben die Ladung -2 , und die Bilanz aller Atome ist ausgeglichen.

Methanolat deprotoniert außerdem die Ausgangssäure:



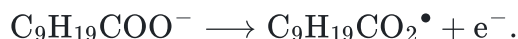
Addiert man diese Säure-Base-Reaktion zweimal zur Elektrolysegleichung, erhält man die formale Nettogleichung ausgehend von der neutralen Säure:



Diese Nettogleichung hebt die mechanistische Voraussetzung nicht auf, dass die Säure zunächst deprotoniert werden muss.

9.3 — Radikalische Zwischenprodukte

Die anodische Einelektronenoxidation liefert das neutrale Carboxylradikal **1**:



In einer Strukturzeichnung wird das ungepaarte Elektron am einfach gebundenen Sauerstoffatom der Carboxylgruppe eingezeichnet.

Die anschließende Decarboxylierung liefert das primäre Kohlenstoffradikal **2**:



Zwei Nonan-1-yl-Radikale bilden durch Paarung ihrer ungepaarten Elektronen eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung:



9.4 — Benzyllische Weiteroxidation

Das im Schema gezeichnete Dimer ist **Bibenzyl** oder 1,2-Diphenylethan, $\text{c1ccccc1CCc2ccccc2}$. Durch Trennung seiner zentralen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung erkennt man die beiden Vorläuferradikale als Benzylradikale. Die Säure, die unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid ein Benzylradikal bildet, muss daher Phenyllessigsäure, **D**, sein.

Ihre konjugierte Base ist Phenylacetat, $\text{O=C([O-])Cc1ccccc1}$:



Das Benzylradikal **E** kann ein weiteres Elektron abgeben:



Dabei entsteht **F**, ein mesomeriestabilisiertes Benzylkation. Die Stabilisierung dieses Kations erleichtert die Weiteroxidation im Vergleich zum primären Alkylradikal im ersten Beispiel.

Das Abfangen durch Phenylacetat liefert den Ester **G**:



Das Abfangen durch Methanol mit anschließender Abgabe eines Protons liefert den Ether **H**:



9.5 — Radikalische Cyclisierung und Stereochemie

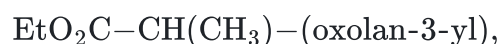
Die Ausgangsverbindungen sind:

- **I**: Ethyl-(2*E*)-4-(2-carboxyethoxy)but-2-enoat, $\text{CCOC}(=\text{O})/\text{C}=\text{C}/\text{COCCC}(=\text{O})\text{O}$.
- **J**: Essigsäure, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$.

Die Decarboxylierung von **I** erzeugt das durch $\text{CCOC}(=\text{O})/\text{C}=\text{C}/\text{COC}[\text{CH}_2]$ dargestellte terminale primäre Radikal. Dieses Radikal geht eine **5-exo-trig-Cyclisierung** ein: Das radikaltragende Kohlenstoffatom bildet eine Bindung zum Alkenkohlenstoffatom, das näher an der verknüpfenden Etherkette liegt.

Der entstehende fünfgliedrige Ring enthält ein Sauerstoffatom und vier Kohlenstoffatome. Das verbleibende Radikal befindet sich am Kohlenstoffatom neben der Estercarbonylgruppe, wo es stabilisiert wird. Dieses Zwischenprodukt ist das **α-Radikal von Ethyl-2-(oxolan-3-yl)acetat**, $\text{CCOC}(=\text{O})[\text{CH}]\text{C1CCOC1}$.

Acetat bildet durch oxidative Decarboxylierung Methylradikale, $[\text{CH}_3]$. Die Kupplung eines Methylradikals mit dem durch die Estergruppe stabilisierten Radikal liefert



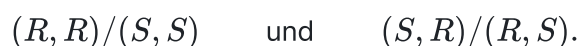
also Ethyl-2-(oxolan-3-yl)propanoat.

Die Protonenbilanz stützt diese Struktur:

Strukturmerkmal	Erwartete Protonen pro Molekül	Entsprechende Beobachtungen
Ethoxygruppe des Esters	2 H in OCH_2 , 3 H in CH_3	4.18–4.08 ppm; Methyl-Triplett
Zwei dem Sauerstoff benachbarte Ringmethylengruppen	4 H	3.95–3.60 und 3.43 ppm
Zwei Methingruppen	2 H	2.55–2.25 ppm
Verbleibende Ringmethylengruppe	2 H	2.20–1.95 und 1.65–1.50 ppm
An eine Methingruppe gebundene Methylgruppe	3 H	Methyl-Dublett

Die für das Gemisch angegebenen gemeinsamen Integrale sind doppelt so groß wie diese Werte pro Molekül. Jedes Produkt besitzt daher sechzehn Wasserstoffatome, im Einklang mit $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$.

Es entstehen zwei stereogene Zentren: Oxolan-C3 und Propanoat-C2. Bei achiralen Ausgangsstoffen und Reaktionsbedingungen treten die Produkte als zwei racemische Paare auf:



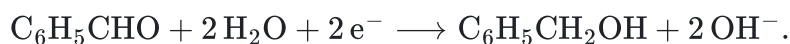
Die beiden Paare sind diastereomer zueinander. Vergleicht man beispielsweise die Vertreter (R, R) und (S, R) , erkennt man, dass sie sich nur am Propanoat-Stereozentrum unterscheiden; sie sind daher auch Epimere.

Die kleinen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen ermöglichen die Unterscheidung der diastereomeren Produkte, erlauben aber keine Zuordnung ihrer Konfigurationen.

9.6 — Carbonylreduktion gegenüber reduktiver Kupplung

Benzaldehyd **M**, O=Cc1ccccc1, hat die Summenformel C_7H_6O .

Der Moleküllenpeak bei $m/z = 108$ entspricht Benzylalkohol, **N**, mit der Summenformel C_7H_8O . Seine Bildung ist die übliche Zweielektronenreduktion eines Aldehyds:



Der Moleküllenpeak bei $m/z = 214$ entspricht Hydrobenzoin, **O**, mit der Summenformel $C_{14}H_{14}O_2$. Seine nominelle Molekülmasse entspricht der von zwei Benzaldehydmolekülen zuzüglich zweier Wasserstoffatome:

$$2(106) + 2 = 214 \text{ Da.}$$

Es entsteht durch reduktive Kupplung zweier Carbonylgruppen:



Mechanistisch entstehen durch Einelektronenreduktion Zwischenprodukte vom Ketyltyp, die über ihre Carbonylkohlenstoffatome koppeln, bevor durch Protonierung das Diol gebildet wird.

Die Verteilung steht im Einklang mit dem angegebenen Oberflächeneffekt: Kathoden, die die intermolekulare Kupplung begünstigen, liefern mehr **O**, während Platin überwiegend **N** liefert. Massenspektren allein ermöglichen keine Unterscheidung von meso-Hydrobenzoin und seinen anderen stereoisomeren Formen.

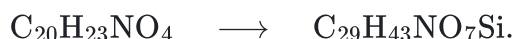
9.7 — Enolbildung, Anellierung, Reduktion und abschließende Cyclisierung

Das Ausgangsimid ist **3-[3-Methyl-5-(4-methylfuran-3-yl)pentanoyl]-4-phenyl-1,3-oxazolidin-2-on**, CC(CC1CCCC1C)CC(=O)N1C(C2CCCC2)COC1=O.

Bildung von P. Eine Base entfernt ein Proton in α -Stellung zur externen Acylcarbonylgruppe, und durch Silylierung wird das Enolat am Sauerstoff abgefangen. Die relevante Umwandlung lautet



Die Substituenten am Silicium sind **Isopropoxygruppen**, keine Isopropylgruppen. Durch Einführung von $Si(OiPr)_3$ unter Ersatz eines Wasserstoffatoms ändert sich die Ausgangssummenformel um $C_9H_{20}O_3Si$:



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

Bildung von Q. Die anodische Oxidation aktiviert die Enoldoppelbindung. Das benachbarte, zunächst unsubstituierte α -Kohlenstoffatom des Furans greift das ehemalige Carbonyl- α -Kohlenstoffatom an und schließt dabei einen sechsgliedrigen Ring.

Der neue Ring weist die folgende Abfolge auf:

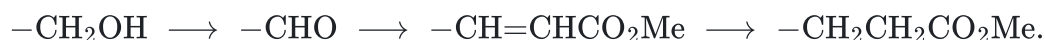
ehemaliges Carbonyl- α -Kohlenstoffatom — $CH(CH_3) - CH_2 - CH_2$ — Furankohlenstoffatom mit der verknüpfenden Kette — angreifendes Furan- α -Kohlenstoffatom.

Weitere Oxidation/Protonenabgabe und die saure Aufarbeitung stellen das π -System des Furans und die externe Carbonylgruppe wieder her. Gegenüber dem Ausgangsimid ersetzt eine neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zwei Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen. Folglich hat **Q** die Summenformel $C_{20}H_{21}NO_4$, also zwei Wasserstoffatome weniger als das Ausgangsmaterial.

Sein bicyclischer Teil ist ein 3,6-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzofuran mit dem das Auxiliar tragenden Carbonylsubstituenten an C7.

Bildung von R. Die Hydridreduktion spaltet die externe N-Acylgruppe vom Oxazolidinon-Auxiliar ab und wandelt dieses Acylkohlenstoffatom in einen primären Alkohol um. Somit wird der Substituent an Benzofuran-C7 zu $-\text{CH}_2\text{OH}$, wodurch **R**, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$, entsteht.

Die folgenden Schritte bestätigen diese Zuordnung unabhängig. Sie wandeln diesen Substituenten nacheinander wie folgt um:



Diese Umwandlungen sind eine Alkoholoxidation, eine Horner–Wadsworth–Emmons–Olefinierung und eine Alkenreduktion.

Der resultierende Methylester ist **Methyl-3-(3,6-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzofuran-7-yl)propanoat**, CC1CCc2c(C)coc2C1CCC(=O)OC.

Die Methylenierung wandelt seine Estercarbonylgruppe in den gezeichneten Enolether um:



Diese Verbindung ist **7-(3-Methoxybut-3-en-1-yl)-3,6-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzofuran**, CC1CCc2c(C)coc2C1CCC(=C)OC. Ihre gezeichnete Struktur hat die Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$, nicht die angegebene Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$.

Vorgeschlagene Bildung von S. Nummerieren Sie das bicyclische Ausgangsmaterial als Benzofuran: Der Sauerstoff befindet sich an Position 1; das methylsubstituierte Furankohlenstoffatom ist C3; die gemeinsamen Kohlenstoffatome der kondensierten Ringe sind C3a und C7a; und die Seitenkette ist an C7 gebunden.

Die mit der Summenformel vereinbare Anellierung wird durch diese Änderungen präzise beschrieben:

1. Bilden Sie eine Bindung zwischen dem terminalen Methylenkohlenstoffatom des Enolethers und Furan-C7a. Dadurch wird ein weiterer sechsgliedriger Ring geschlossen.
2. C7a wird gesättigt und trägt kein Wasserstoffatom. Die verbleibende, vom Furan abgeleitete Doppelbindung liegt zwischen C3 und C3a.
3. Methanol fängt das vom Furan abgeleitete Oxocarbeniumzentrum an C2 ab und führt dort eine Methoxygruppe ein.
4. Wandeln Sie das ursprüngliche Enoletherkohlenstoffatom der Seitenkette in eine Ketogruppe um.

Der neue sechsgliedrige Ring ist daher



Zusammen mit dem ursprünglichen sechsgliedrigen Ring und dem nun nichtaromatischen fünfgliedrigen Sauerstoffheterocyclus ergibt dies das vorgeschlagene tricyclische **S**.

Die zugeordnete SMILES-Struktur hat die Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Ihr Doppelbindungsäquivalent beträgt

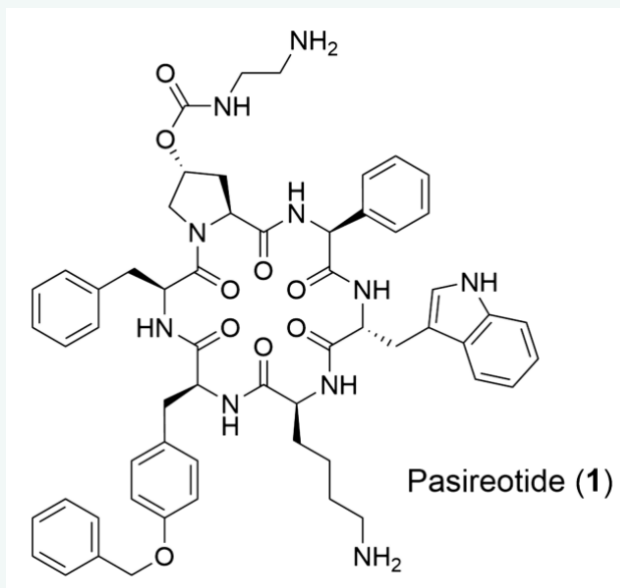
$$\text{DBE} = \frac{2(15) + 2 - 22}{2} = 5,$$

und ergibt sich aus drei Ringen, einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und einer Carbonyldoppelbindung. Dies stimmt sowohl mit der angegebenen Summenformel als auch mit dem Hinweis auf ein tricyclisches Produkt überein.

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

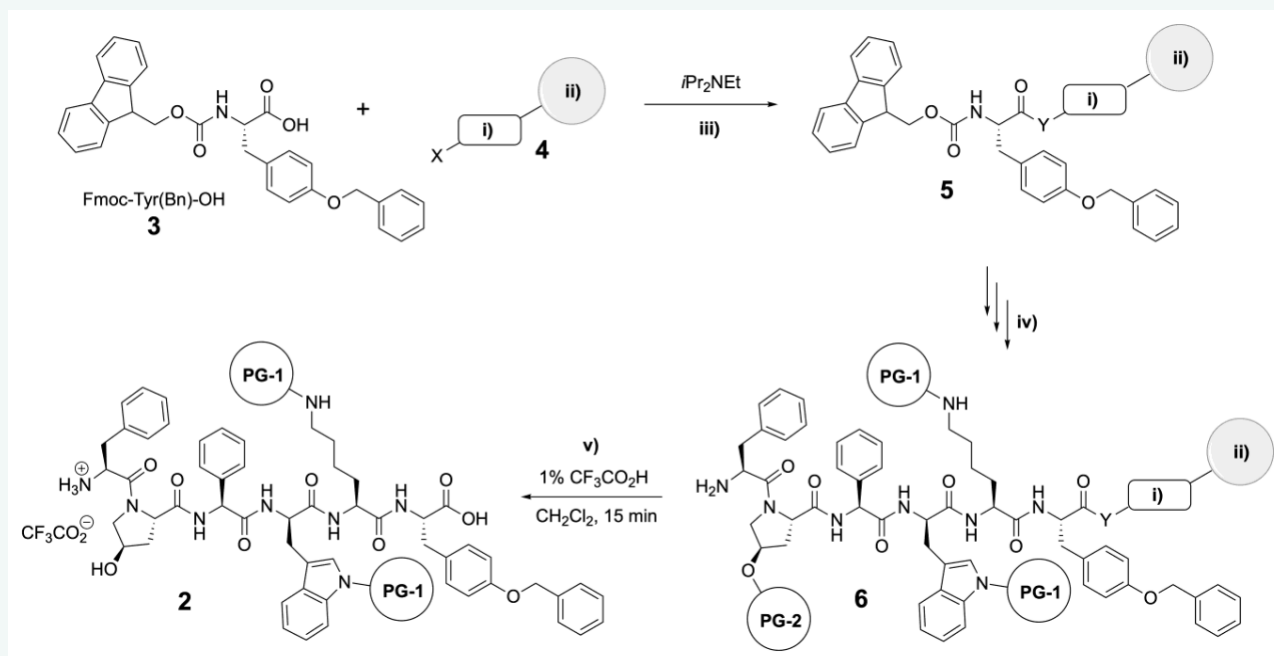
Aufgabe 10: Schweiz — Das Land der Pharmazeutika

Pasireotid (1) ist ein peptidbasierter Arzneistoff, der vom Schweizer Pharmaunternehmen Novartis zur Behandlung des Morbus Cushing entwickelt wurde.



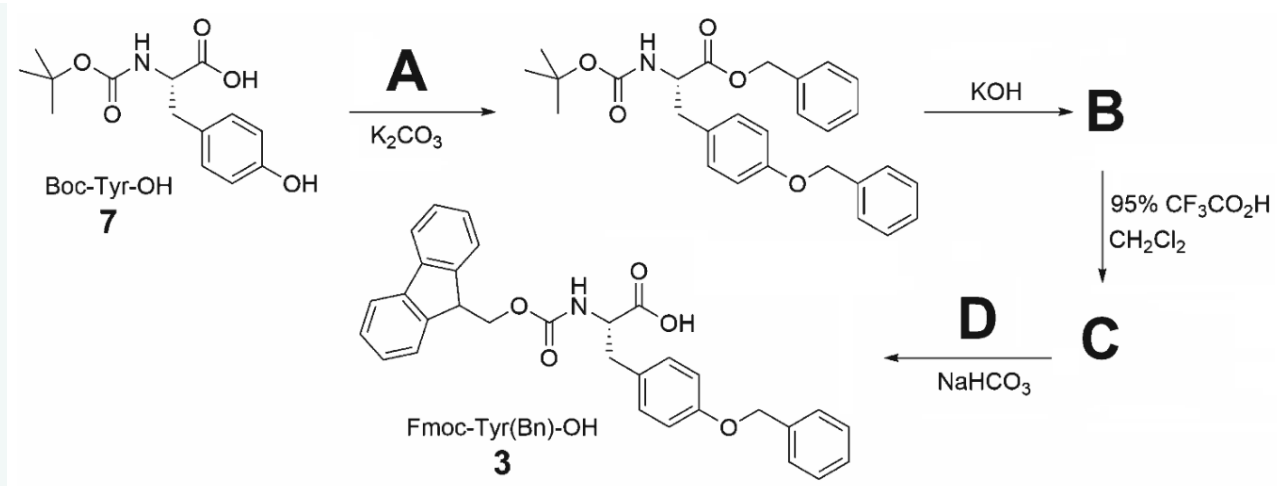
10.1 Bestimmen Sie die Anzahl der stereogenen Zentren (n) in Pasireotid (1). Berechnen Sie die Gesamtzahl aller möglichen Stereoisomere (t).

Pasireotid (1) ist ein cyclisches Peptid. Ein fortgeschrittenes Zwischenprodukt seiner Synthese (das lineare Peptid 2) kann mittels Festphasenpeptidsynthese (SPPS) unter Verwendung der Fmoc/tBu-Strategie hergestellt werden, wie in Schema 1 gezeigt.



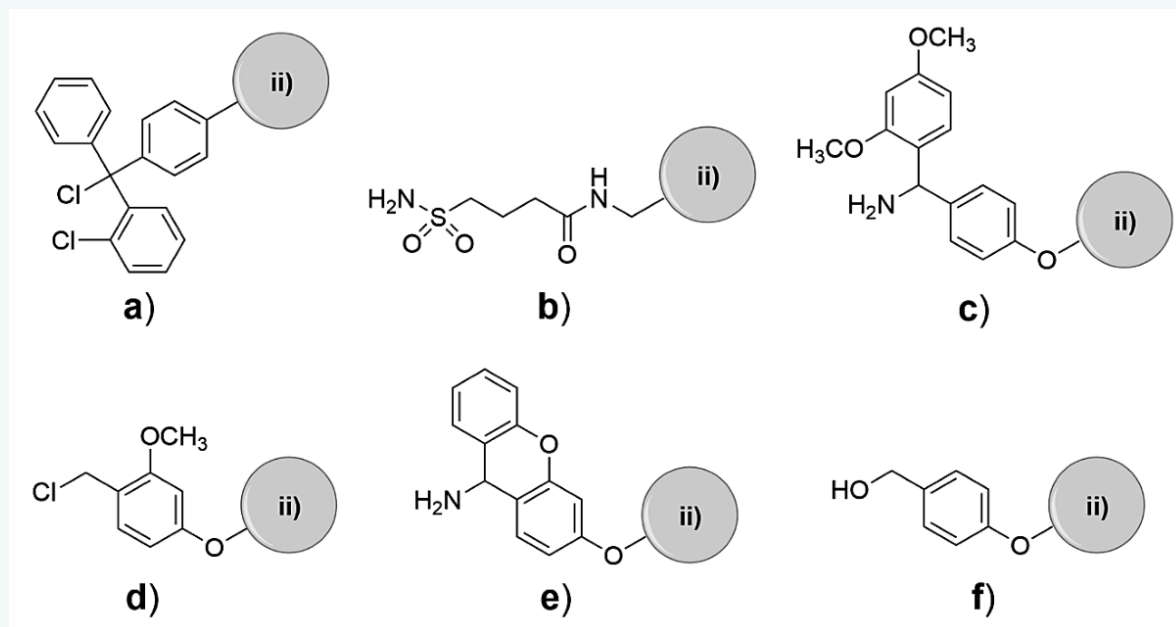
Schema 1. SPPS von Peptid 2. i) Linker; ii) Harz; iii) Harzbeladung; iv) SPPS: Wiederholung von 1. Fmoc-Abspaltung 2. Aminosäurekupplung + abschließende Fmoc-Abspaltung; v) Abspaltung des Peptids vom Harz und Abspaltung von PG-2.

Die Synthese beginnt mit der Herstellung von Fmoc-Tyr(Bn)-OH (3) aus Boc-Tyr-OH (7).



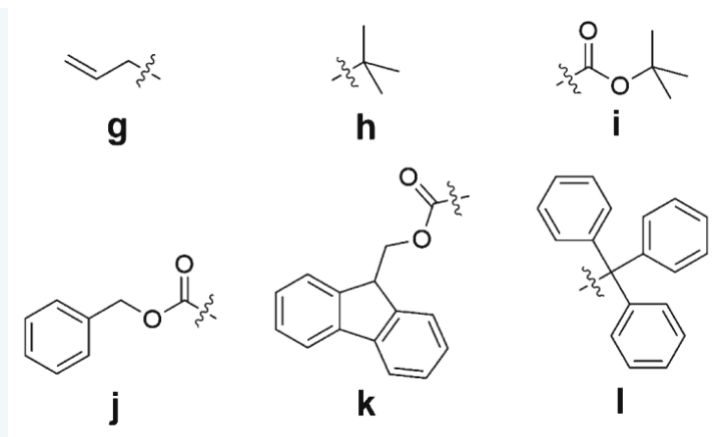
10.2 Zeichnen Sie die Reagenzien A und D sowie die Zwischenprodukte B und C in der oben gezeigten Synthese von Fmoc-Tyr(Bn)-OH (3).

Die SPPS des Zwischenprodukts 2 beginnt mit der Anknüpfung von Fmoc-Tyr(Bn)-OH (3) an einen geeigneten harzgebundenen Linker.



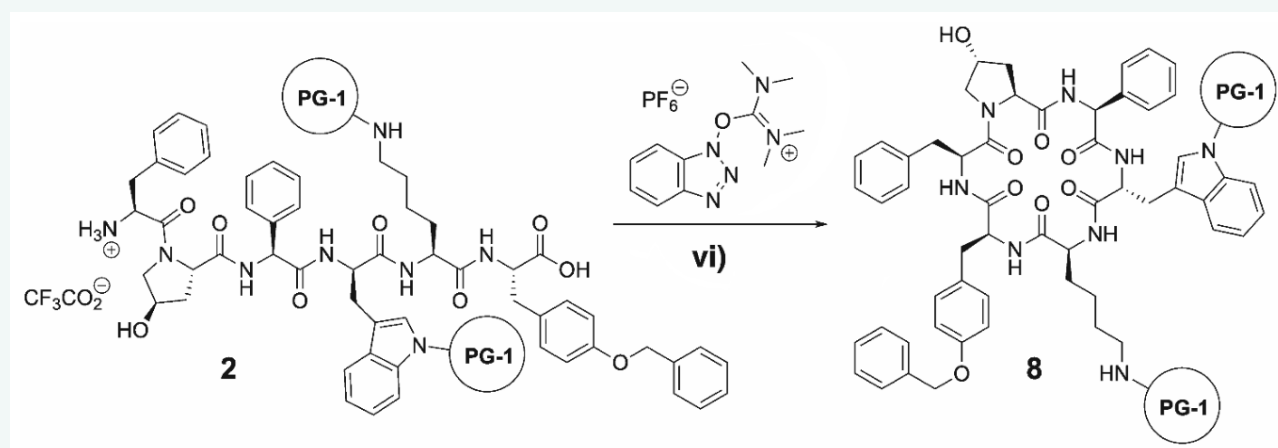
Schema 2. ii) Harz; a) 2-Chlortriptylchlorid-Linker; b) Safety-catch-Linker; c) Rink-Amid-Linker; d) SASRIN-Chlorid-Linker; e) Sieber-Amid-Linker; f) Wang-Linker

10.3 Wählen Sie aus Schema 2 den bzw. die Linker 4 aus, die für die SPPS von Peptid 2 gemäß Schema 1 geeignet sind.



10.4 Wählen Sie aus g–l die am besten geeigneten Seitenkettenschutzgruppen PG-1 und PG-2 für die SPPS von **2** gemäß Schema 1 aus, die sich in Gegenwart aller anderen in Pasireotid vorhandenen funktionellen Gruppen orthogonal abspalten lassen. Für jede Schutzgruppe ist nur eine Antwort richtig.

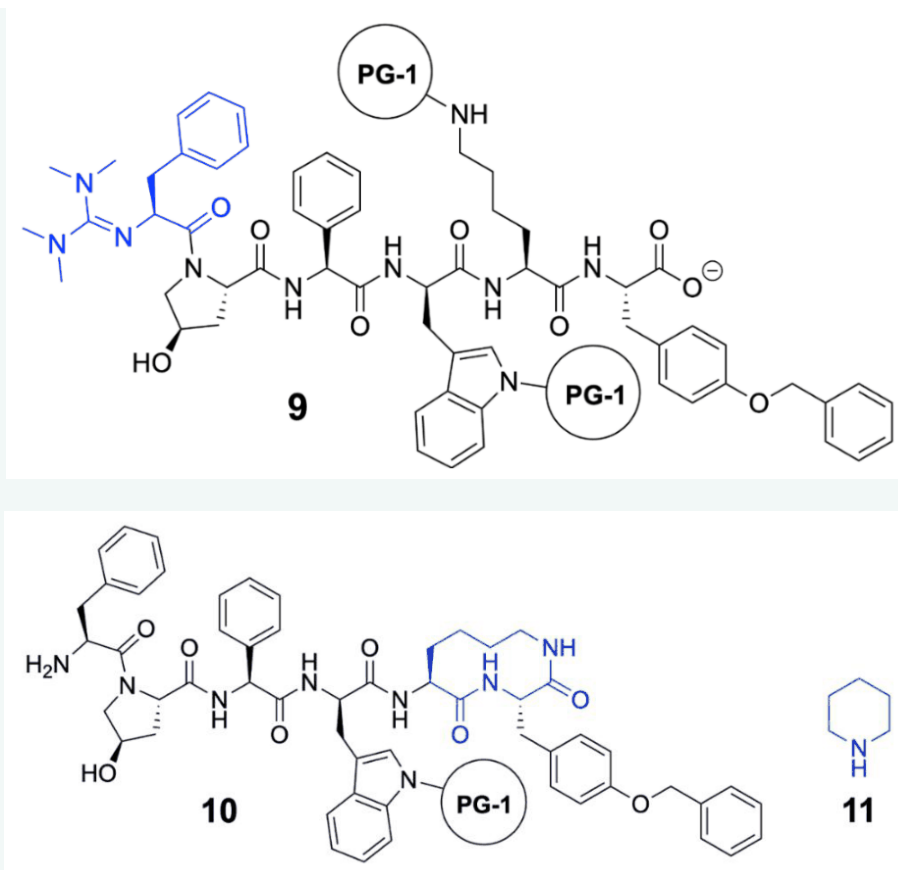
Anschließend wird das lineare Peptid **2** durch eine intramolekulare Kupplungsreaktion gemäß dem folgenden Schema in das cyclische Peptid **8** überführt:



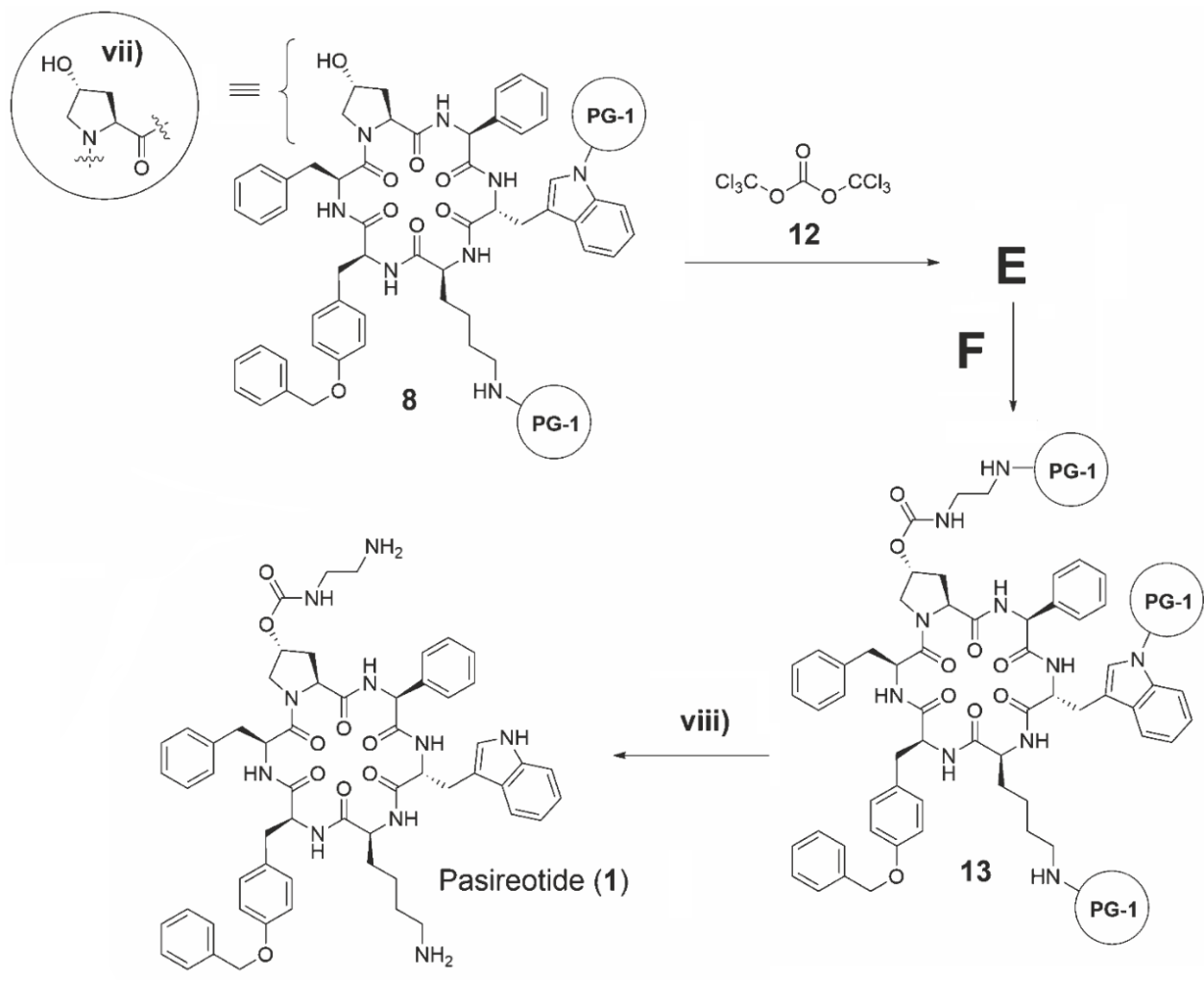
Schema 3. vi) Base

10.5 Wählen Sie die richtige(n) Aussage(n) zur Cyclisierung von Peptid **2** zu **8** aus.

- (a) Ein mögliches Nebenprodukt der Reaktion entsteht durch Tetramethylguanidylierung des *N*-terminalen Phenylalaninrests, wobei die unten gezeigte Verbindung **9** gebildet wird.
- (b) Ein mögliches Nebenprodukt der Reaktion entsteht durch Abspaltung der Schutzgruppe PG-1 und Cyclisierung über die Aminogruppe des Lysinrests zur unten gezeigten Verbindung **10**.
- (c) Die Reaktion muss bei hoher Peptidkonzentration durchgeführt werden, um eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen.
- (d) Die Reaktion muss bei niedriger Peptidkonzentration durchgeführt werden, um eine Polykondensation zu verhindern.
- (e) Das unten gezeigte Piperidin (**11**) ist eine geeignete Base für die Reaktion.



Die letzten Schritte der Synthese umfassen die Funktionalisierung der OH-Gruppe des 4-Hydroxyprolinrests in 8, gefolgt von der Abspaltung aller Schutzgruppen (PGs) zu Pasireotid (1).



Schema 4. vii) kann als vereinfachte Darstellung von 8 verwendet werden; viii) Abspaltung der Schutzgruppen

10.6 Zeichnen Sie die Strukturen des Zwischenprodukts E (einschließlich der Stereochemie) und des Reagenzes F. Kürzen Sie in den Strukturen E und F das Zwischenprodukt 8 als (vii) und die Schutzgruppe als PG-1 ab, wie in Schema 5 dargestellt.

10.7 Bestimmen Sie die kleinstmögliche Anzahl molarer Äquivalente der Verbindung 12, die für eine vollständige Umsetzung von 8 zu 13 erforderlich ist.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Sternchen in den folgenden SMILES bezeichnen die ausdrücklich gekennzeichneten Verknüpfungsstellen zu einem nicht dargestellten Harz, Peptid oder einer nicht dargestellten Schutzgruppe.

• **10.1:** $n = 7, \quad t = 2^7 = 128$.

• **10.2:** Geeignete Reagenzien und die entsprechenden Zwischenprodukte sind:

Bezeichnung	Identifizierung	SMILES
A	Benzylbromid, zur Einführung beider Benzylgruppen	<chem>BrCc1ccccc1</chem>
B	<i>N</i> -Boc- <i>O</i> -benzyl-L-tyrosin, als freie Säure nach der Aufarbeitung dargestellt	<chem>CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](Cc1ccc(OCc2ccccc2)cc1)C(=O)O</chem>
C	<i>O</i> -Benzyl-L-tyrosiniumtrifluoracetat	<chem>[NH3+][C@@H](Cc1ccc(OCc2ccccc2)cc1)C(=O)O.O=C([O-])C(F)(F)F</chem>
D	Chlorameisensäure-9-fluorenylmethylester, Fmoc-Cl	<chem>O=C(Cl)OCC1c2ccccc2-c2ccccc21</chem>

- **10.3:** a und d: die **2-Chlortritylchlorid-** und **SASRIN-Chlorid-Linker**. Ihre harzgebundenen Fragmente sind [*:1]c1ccc(C(Cl)(c2ccccc2)c2ccccc2Cl)cc1 bzw. COc1cc(O[*:1])ccc1CC1, wobei [*:1] die Verknüpfung mit dem Harz darstellt.
- **10.4:** PG-1 = i, Boc; \quad PG-2 = I, Trityl. Die gebundenen Schutzgruppenfragmente sind **tert-Butoxycarbonyl**, [*]C(=O)OC(C)(C)C, und **Triphenylmethyl**, [*]C(c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1.
- **10.5:** (a) und (d).
- **10.6:** **E** ist das **4-*O*-Chlorformiat von Peptid 8**, unter Beibehaltung der (*2S*, *4R*)-Konfiguration des Hydroxyprolins: [*:1]N1C[C@@H](OC(=O)Cl)C[C@@H]1C(=O)[*:2]. Die beiden Sternchen sind die in der abgekürzten Darstellung (vii) gezeigten Bindungen, über die sich das Peptid fortsetzt. **F** ist ***N*-Boc-ethan-1,2-diamin**, NCCNC(=O)OC(C)(C)C; mit der verlangten Abkürzung PG-1 lautet es NCCN[*:3], wobei [*:3] PG-1 bezeichnet.
- **10.7:** $\frac{1}{3}$ molares Äquivalent von 12, oder 0.333 mol Triphosgen pro 1.00 mol Peptid 8.

Lösung

10.1 — Stereogene Zentren und Stereoisomere

Jeder der sechs Aminosäurereste besitzt ein stereogenes α -Kohlenstoffatom:

1. Phenylalanin.
2. 4-Hydroxyprolin.
3. Phenylglycin.
4. Tryptophan.
5. Lysin.
6. *O*-Benzyltyrosin.

Das sauerstofftragende Kohlenstoffatom an Position 4 des Hydroxyprolinrings stellt ein zusätzliches stereogenes Zentrum dar. Somit gilt:

$$n = 6 + 1 = \boxed{7}.$$

Die Amidstickstoffatome sind annähernd planar und bilden keine zusätzlichen konfigurationsstabilen stereogenen Zentren. Die primären Aminogruppen tragen jeweils zwei identische Wasserstoffsubstituenten.

Es liegt keine Molekülsymmetrie vor, durch die unterschiedliche Konfigurationszuweisungen an diesen sieben Zentren äquivalent würden oder meso-Formen entstünden. Daher gilt:

$$t = 2^n = 2^7 = \boxed{128}.$$

Gewöhnliche Konformationsänderungen, einschließlich der Konformationen von Peptidbindungen, werden bei dieser auf stereogenen Zentren beruhenden Berechnung nicht gesondert gezählt.

Das dargestellte **Pasireotid** hat den stereochemischen SMILES:

```
N1[C@@H](C2CCCCC2)C(=O)N2C[C@H](OC(=O)NCCN)C[C@H]2C(=O)N[C@@H](C2CCCCC2)C(=O)N[C@H](Cc2c[nH]c3cccc23)C(=O)N[C@@H](CCCCN)C(=O)N[C@@H](Cc2ccc(OCc3cccc3)cc2)C1=O
```

Dieser legt die Konnektivität und Konfiguration fest, jedoch keine bestimmte Konformation des Makrocyclus.

10.2 — Herstellung von Fmoc-Tyr(Bn)-OH

In dieser Reaktionsfolge werden beide Sauerstofffunktionen mit Benzylgruppen geschützt, der Benzylester selektiv hydrolysiert, Boc abgespalten und Fmoc eingeführt. Das stereogene Zentrum des Tyrosins behält während der gesamten Reaktionsfolge seine *S*-Konfiguration.

Die in dieser Reaktionsfolge bereits eingezeichneten Strukturen lassen sich wie folgt darstellen:

Verbindung	Name	SMILES
7	<i>N</i> -Boc-L-tyrosin	<chem>CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)O</chem>
Produkt unmittelbar nach A	<i>N</i> -Boc- <i>O</i> -benzyl-L-tyrosinbenzylester	<chem>CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](Cc1ccc(OCc2cccc2)cc1)C(=O)OCc1cccc1</chem>
3	<i>N</i> -Fmoc- <i>O</i> -benzyl-L-tyrosin	<chem>O=C(O)[C@@H](NC(=O)OCC1c2cccc2-c2cccc21)Cc1ccc(OCc2cccc2)cc1</chem>

A: Benzylierung beider Sauerstofffunktionen. Kaliumcarbonat erzeugt das nucleophile Carboxylat und Phenolat. Beide greifen Benzylbromid am benzylichen Kohlenstoffatom in einer *S_N2*-Substitution an. Die Produkte sind ein Benzylester und ein Benzylether.

Mit der Aminosäurekurzschreibweise der Aufgabe lautet die ausgeglichene Gesamtgleichung:



Somit ist **A Benzylbromid**, von dem für eine vollständige Dibenzylisierung zwei Äquivalente benötigt werden. Benzylchlorid ist ein weiteres chemisch geeignetes Benzylierungsreagenz.

B: selektive Esterhydrolyse. Kaliumhydroxid hydrolysiert den Benzylester durch nucleophile Acylsubstitution. Der Arylbenzylether und die Boc-Gruppe bleiben unter diesen basischen Bedingungen erhalten:



Hier bezeichnet „-OK“ das Kaliumcarboxylat. Ansäuern liefert die freie Säure:



Daher ist **B *N*-Boc-*O*-benzyl-L-tyrosin**. Streng genommen enthält das alkalische Gemisch vor der sauren Aufarbeitung dessen **Kaliumcarboxylat**, $\text{CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](Cc1ccc(OC(=O)C(C)C)cc1)C(=O)[O-].[K+]}$.

Der freigesetzte Alkohol ist **Benzylalkohol**, OCc1ccccc1 .

C: Abspaltung von Boc. Konzentrierte Trifluoressigsäure spaltet die Boc-Gruppe ab, während der Benzylether erhalten bleibt. Bei der Boc-Abspaltung entstehen Kohlenstoffdioxid und, in einer formalen Nettogleichung, 2-Methylpropen. Die neu freigesetzte Aminogruppe wird durch die Säure protoniert.

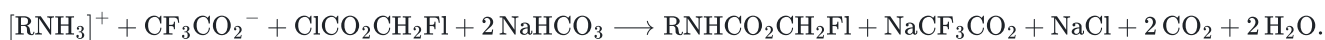
R bezeichne das an den Stickstoff gebundene Kohlenstoffgerüst des Tyrosins einschließlich seiner benzylgeschützten Phenolgruppe und seiner freien Carboxylgruppe. Dann gilt:



Folglich ist **C *O*-Benzyl-L-tyrosiniumtrifluoracetat**. Die relevanten kleinen organischen Spezies sind **Trifluoressigsäure**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$, und **2-Methylpropen**, $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$.

D: Einführung von Fmoc. Fmoc-Cl reagiert mit der freigesetzten Aminogruppe durch nucleophile Acylsubstitution. Hydrogencarbonat setzt das Amin aus seinem Ammoniumsalz frei und neutralisiert die bei der Carbamatbildung entstehende Säure.

Mit *Fl* als Abkürzung für die Fluoren-9-yl-Gruppe lautet eine ausgeglichene Gleichung für die Umwandlung des Trifluoracetatsalzes in die isolierte geschützte Aminosäure:



Somit ist **D Fmoc-Cl**, und das Produkt ist **3**, Fmoc-Tyr(Bn)-OH.

10.3 — Auswahl des Linkers

Aus Schema 1 ergeben sich unmittelbar zwei Anforderungen:

- Bei der Abspaltung muss die für die anschließende Cyclisierung erforderliche **C-terminale Carbonsäure** entstehen.
- Die Abspaltung muss mit **1%iger Trifluoressigsäure innerhalb von 15 Minuten** erfolgen, während PG-1 gebunden bleibt.

Linker	Beurteilung
a: 2-Chlortritylchlorid	Geeignet. Bildet eine säurelabile Esterbindung und setzt die Peptidcarbonsäure unter milden sauren Bedingungen frei.
b: Safety-catch	Ungeeignet. Seine vorgesehene Abspaltung erfordert eine Aktivierung und anschließende Abspaltungsreaktionen, die in Schema 1 nicht vorgesehen sind.
c: Rink-Amid	Ungeeignet. Setzt ein C-terminales Amid anstelle der erforderlichen Carbonsäure frei.
d: SASRIN-Chlorid	Geeignet. Sein stark säurelabiler Ester setzt die Peptidcarbonsäure unter den angegebenen milden Bedingungen frei.
e: Sieber-Amid	Ungeeignet. Obwohl er leicht durch Säure spaltbar ist, liefert er ein C-terminales Amid.
f: Wang	Unter den angegebenen Bedingungen ungeeignet. Sein Ester erfordert normalerweise eine wesentlich stärkere Säurebehandlung.

Bei beiden ausgewählten Chlorid-Linkern ersetzt das Aminosäurecarboxylat das Chlorid des Linkers. Das Verknüpfungatom *Y* in Schema 1 ist somit Sauerstoff.

Linker a und d

10.4 — Auswahl der Schutzgruppen

PG-1 muss Boc sein, Option i.

Die Aminogruppe der Lysinseitenkette und der Indolstickstoff des Tryptophans müssen während der folgenden Schritte geschützt bleiben:

- Wiederholte basische Fmoc-Abspaltungen.
- Peptidkupplung.
- Kurze Abspaltung vom Harz mit verdünnter Säure.
- Makrocyclisierung und Funktionalisierung des Hydroxyprolins.

Boc bietet die erforderliche Verträglichkeit. Bei seiner späteren säurevermittelten Abspaltung bleibt der Benzylether erhalten, der Bestandteil des fertigen Arzneistoffs ist.

Die Alternativen verdeutlichen die Anforderungen an die Orthogonalität. Fmoc würde bei den wiederholten Fmoc-Abspaltungsschritten entfernt. Die hydrogenolytische Abspaltung von Cbz würde auch den benötigten Tyrosinbenzylether gefährden. Trityl würde bei der milden Säurebehandlung abgespalten, die zur Entfernung von PG-2 vorgesehen ist.

PG-2 muss Trityl sein, Option I.

Der Hydroxyprolinsauerstoff muss während der SPPS geschützt bleiben, bei der Behandlung mit 1%iger Trifluoressigsäure jedoch als freier Alkohol vorliegen. Ein Tritylether ist für diese selektive Spaltung ausreichend säurelabil, da das abgehende Triphenylmethylkation stark mesomeriestabilisiert ist.

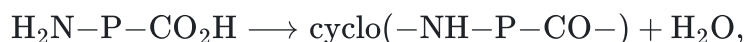
Der tert-Butylether ist unter den angegebenen Bedingungen einer kurzen Behandlung mit verdünnter Säure nicht ausreichend labil; Bedingungen, die stark genug für seine Abspaltung wären, würden auch den gewünschten Erhalt von Boc gefährden.

Daher gilt:

$$\boxed{\text{PG-1} = \text{Boc (i)}, \text{PG-2} = \text{Trt (I)}}.$$

10.5 — Cyclisierung

Die beabsichtigte Reaktion verknüpft die endständige Amino- und Carboxylgruppe. Ihre formale Kondensationsbilanz lautet:



wobei P das dazwischenliegende Peptidgerüst bezeichnet. Dies beschreibt die strukturelle Nettoänderung; das Kupplungsreagenz vermittelt die Aktivierung und bildet eigene Nebenprodukte.

Das gezeichnete Reagenz ist **HBTU**, *O*-(Benzotriazol-1-yl)-*N,N,N',N'*-tetramethyluroniumhexafluorophosphat:



Aussage	Bewertung	Begründung
(a)	Richtig	Das endständige Amin kann das elektrophile Uroniumkohlenstoffatom von HBTU direkt angreifen, wodurch eine Tetramethylguanidinogruppe eingeführt wird und das Nebenprodukt mit der in 9 gezeigten Konnektivität entsteht.
(b)	Falsch	PG-1 ist Boc, das unter den basischen Kupplungsbedingungen stabil ist. Die Aminogruppe der Lysinseitenkette bleibt geschützt.

Aussage	Bewertung	Begründung
(c)	Falsch	Eine hohe Konzentration verstärkt die intermolekulare Peptidkupplung und begünstigt daher die Oligomerisierung.
(d)	Richtig	Verdünnung unterdrückt die intermolekulare Kupplung gegenüber der intramolekularen Cyclisierung.
(e)	Falsch	Piperidin ist ein nucleophiles sekundäres Amin und kann mit der Aminogruppe des Peptids um die aktivierte Carboxylgruppe konkurrieren.

Der **Tetramethylguanidinosubstituent** besitzt in seiner neutralen Form das Fragment $[*]N=C(N(C)C)N(C)C$, wobei das Sternchen die Verknüpfung mit dem α -Kohlenstoffatom des Peptids bezeichnet; eine Protonierung verändert seine Ladungsverteilung, ohne diese Konnektivität zu ändern.

Das Konzentrationsargument folgt aus den näherungsweisen Geschwindigkeitsgesetzen:

$$v_{\text{cyclization}} = k_{\text{intra}}[P], \quad v_{\text{intermolecular}} = k_{\text{inter}}[P]^2.$$

Daraus folgt:

$$\frac{v_{\text{intermolecular}}}{v_{\text{cyclization}}} = \frac{k_{\text{inter}}}{k_{\text{intra}}}[P].$$

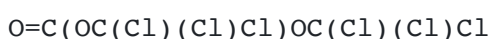
Eine Verringerung der Peptidkonzentration vermindert die relative Bedeutung intermolekularer Reaktionen.

Piperidin, N1CCCCC1, ist daher als Base für die Kupplung ungeeignet. Eine geeignete Wahl ist das sterisch gehinderte tertiäre Amin *N*, *N*-**Diisopropylethylamin**, CCN(C(C)C)C(C)C.

Richtige Aussagen: (a) und (d)

10.6 — Zwischenprodukt E und Reagenz F

Verbindung **12** ist **Triphosgen** oder Bis(trichlormethyl)carbonat:



Es liefert Äquivalente von **Phosgen**, O=C(Cl)Cl.

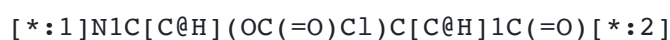
R–OH bezeichne das geschützte cyclische Peptid **8**, wobei der Sauerstoff zur Hydroxylgruppe des Hydroxyprolins gehört. Die Umwandlung zum Chlorformiat lautet:



Daher ist **E das Hydroxyprolin-*O*-chlorformiat**.

Um **E** unter Verwendung der abgekürzten Darstellung (vii) zu zeichnen, ersetzen Sie den Hydroxylwasserstoff durch C(=O)Cl, sodass der Substituent –O–C(=O)Cl entsteht. Behalten Sie die gestrichelte Bindung von C4 des Hydroxyprolins zum Sauerstoff und den ausgefüllten Keil im Pyrrolidinring bei. Die Konfiguration bleibt (*2S*, *4R*).

Sein abgekürzter stereochemischer SMILES lautet:



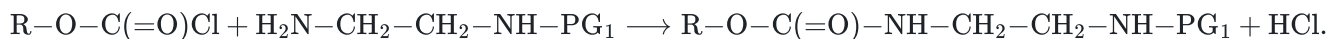
Beide Sternchen sind mit dem nicht dargestellten Rest desselben cyclischen Peptids verknüpft.

Die Seitenkette in **13** erfordert eine freie Aminogruppe zum Angriff auf das Chlorformiat und eine zweite, durch PG-1 geschützte Aminogruppe. Somit ist **F mono-Boc-geschütztes Ethan-1,2-diamin**:



Sein abgekürzter SMILES lautet NCCN[*:3], mit [*:3] = PG-1; sein vollständiger SMILES lautet NCCNC(=O)OC(C)(C)C.

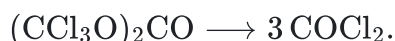
Die freie Aminogruppe greift die Carbonylgruppe des Chlorformiats an, und Chlorid tritt aus:



Dadurch entsteht das Carbamat in 13. In keinem der beiden Schritte wird eine Bindung an einem stereogenen Kohlenstoffatom gespalten, sodass die Konfigurationen des Hydroxyprolins erhalten bleiben. Eine Base kann den bei diesen Reaktionen entstehenden Chlorwasserstoff abfangen.

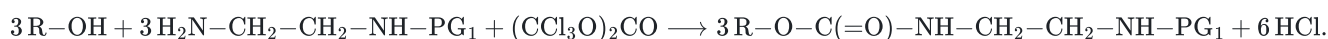
10.7 — Mindestmenge an Triphosgen

Ein Molekül Triphosgen enthält drei Kohlenstoffatome, die drei Phosgenäquivalente liefern können:



Jede Umwandlung von 8 in 13 erfordert eine neue Carbamatcarbonylgruppe. Daher kann ein Mol Triphosgen prinzipiell drei Mol Peptid 8 funktionalisieren.

Die ausgeglichene Gesamtgleichung der Funktionalisierung lautet:



Somit gilt:

$$3n_{12} \geq n_8,$$

und das theoretische Minimum beträgt:

$$\left(\frac{n_{12}}{n_8} \right)_{\min} = \frac{1}{3} = 0.333 \text{ mol mol}^{-1}.$$

Dies entspricht genau **einem Drittel eines molaren Äquivalents**, sofern alle drei Phosgenäquivalente vollständig genutzt werden.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.