

IChO 2024

Theorieaufgaben und Lösungen · Riad, Saudi-Arabien · 9 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2024/

Aufgabe 1: Ammoniak

Das Haber–Bosch–Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff zählt zu den einflussreichsten industriellen Verfahren der Geschichte und sichert Schätzungen zufolge die Ernährung von etwa der Hälfte der heutigen Weltbevölkerung. Das Verfahren wird üblicherweise bei konstanter Temperatur und konstantem Druck von 400 °C bzw. 100 bar durchgeführt. Im Reaktor stellt sich an Katalysatoren auf Fe-Basis ein Gleichgewicht zwischen den Edukten und dem Produkt ein.

Die thermochemischen Standarddaten für die Gasphase von N_2 , H_2 und NH_3 sind unten angegeben. Nehmen Sie an, dass die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie temperaturunabhängig sind.

	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	0	0	-45.9
$S^\circ / (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	191.6	130.7	192.8

1.1 — 7 Punkte

Bestimmen Sie den molaren Umsatz von Stickstoff zu Ammoniak (in Prozent) unter den Produktionsbedingungen ausgehend von einem stöchiometrischen Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoff. Geben Sie Ihren Rechenweg an, um Teilpunkte zu erhalten. *Falls Sie kein Ergebnis erhalten, verwenden Sie in den folgenden Berechnungen 66%.*

Eines der Edukte des Haber–Bosch–Verfahrens ist Wasserstoff, der hauptsächlich durch Dampfreformierung von Methan hergestellt wird. Das zweistufige Verfahren beginnt mit der Reaktion von CH_4 mit Wasser zu H_2 und CO . In einem anschließenden Schritt reagiert CO mit Wasser zu CO_2 und zusätzlichem Wasserstoff.

1.2 — 2 Punkte

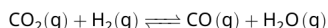
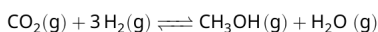
Stellen Sie die Gesamtreaktionsgleichung für das kombinierte Verfahren auf. **Geben** Sie die Masse an CO_2 an, die bei der Reaktion pro 1.0 kg H_2 entsteht (m_{CO_2}).

In der Praxis entstehen bei der Dampfreformierung je 1.0 kg Wasserstoff 7.0 kg Kohlenstoffdioxid. Der erzeugte Ammoniak wird nach dem Umgang mit CO_2 eingestuft. Bei „grauem“ Ammoniak wird das CO_2 in die Atmosphäre freigesetzt; bei „blauem“ Ammoniak wird es abgeschieden und gespeichert. „Grüner“ Ammoniak wird aus Wasserstoff hergestellt, der ohne Kohlenstoffemissionen erzeugt wird.

1.3 — 3 Punkte

Berechnen Sie die Masse an Kohlenstoffdioxid ($m_{\text{CO}_2, \text{blue}}$), die zur Herstellung von 40,000 kg „blauem“ Ammoniak abgeschieden werden muss. Nehmen Sie an, dass das Kohlenstoffdioxid ausschließlich aus einem realen Dampfreformierungsprozess stammt. Nehmen Sie ferner an, dass der Ammoniak im Gleichgewicht aus einem stöchiometrischen Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoff hergestellt wird.

Bei Verwendung von kostengünstigem erneuerbarem Wasserstoff erscheint dessen Umsetzung mit abgeschiedenem CO_2 zu Methanol vielversprechend. Bei diesem Verfahren tritt jedoch eine konkurrierende Reaktion auf, bei der CO entsteht:



In einen Reaktor, der bei 250 °C und 50 bar gehalten wird, wird ein Gemisch eingespeist, das CO_2 : H_2 im molaren Verhältnis 1 : 4 enthält. Es wurde festgestellt, dass der CO_2 -Umsatz 30% und der H_2 -Umsatz 18.5% beträgt, wenn sich diese beiden Reaktionen im Gleichgewicht befinden. Andere Prozesse müssen nicht berücksichtigt werden.

1.4 — 5 Punkte

Berechnen Sie die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten (bei 250 °C) der beiden Reaktionen.

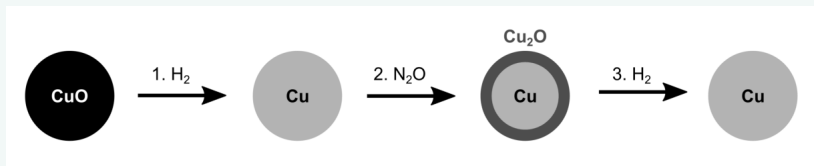
Heterogene kupferhaltige Katalysatoren werden häufig zur Hydrierung von CO_2 eingesetzt. Zwei bestimmte Cu-haltige Katalysatoren (A und B) erwiesen sich als vielversprechend für die Umwandlung von CO_2 zu Methanol. Diese Katalysatoren unterscheiden sich nicht nur in ihren katalytischen Reaktionsgeschwindigkeiten, sondern auch in ihrer Oberfläche, ihrem Cu-Gehalt und ihrer Cu-Dispersion (dem Verhältnis des Oberflächen-Cu zum gesamten Cu im Katalysator).

Die Cu-Dispersion ist wichtig, weil nur Cu-Spezies an der Oberfläche bei der Hydrierung von CO_2 aktiv sind. Unter dieser Annahme entspricht 1 Mol aktiver Zentren 1 Mol Oberflächen-Cu. Die Effizienz dieser aktiven Zentren wird durch ihre Umsatzfrequenzen (TOF, Mol gebildetes Produkt pro Mol aktiver Zentren in einer gegebenen Zeit) beschrieben.

Die folgende **Tabelle** gibt die Produktivität (angegeben als Masse des erzeugten Methanols pro Gesamtkatalysatormasse in einer gegebenen Zeit) und die spezifischen Oberflächen der beiden Katalysatoren an. Der Cu-Gehalt und die Dispersion der Katalysatoren wurden ebenfalls wie folgt gemessen und angegeben:

1. Zu Beginn liegt das gesamte Kupfer in den zuvor oxidierten Katalysatoren als Cu(II) vor; dieses wurde mit Wasserstoff vollständig zu Cu(0) reduziert. Außer den Kupferoxiden reagierten keine anderen Spezies in den Katalysatoren mit Wasserstoff.

- Den reduzierten Proben wurde bei Raumtemperatur N_2O zugeführt. Bei dieser Temperatur oxidiert N_2O nur die aktiven Oberflächenzentren zu $\text{Cu}(\text{I})$.
- Die aktiven $\text{Cu}(\text{I})$ -Oberflächenzentren wurden mit Wasserstoff erneut zu $\text{Cu}(\text{0})$ reduziert.



	Katalysatorproduktivität ($\text{g}_{\text{MeOH}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$)	Spezifische Oberfläche ($\text{m}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	In Schritt 1 verbrauchter H_2 ($\text{mmol g}_{\text{cat}}^{-1}$)	In Schritt 3 verbrauchter H_2 ($\text{mmol g}_{\text{cat}}^{-1}$)
Katalysator A	0.80	100	5.0	0.30
Katalysator B	0.90	120	4.0	0.70

1.5 — 3 Punkte

Bestimmen Sie die Methanolproduktionsrate pro Gesamtmasse an Cu (in $\text{g}_{\text{MeOH}} \text{g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$) für die Katalysatoren A und B.

1.6 — 3 Punkte

Bestimmen Sie die TOF (in h^{-1}) für die Katalysatoren A und B.

Falls Sie keine Ergebnisse erhalten, verwenden Sie in den folgenden Berechnungen $\text{TOF}_{\text{Catalyst A}} = 100 \text{ h}^{-1}$ und $\text{TOF}_{\text{Catalyst B}} = 1 \text{ h}^{-1}$.

1.7 — 1 Punkt

Kennzeichnen Sie die richtige Aussage auf dem Antwortblatt.

- Katalysator A besitzt effizientere aktive Zentren.
- Katalysator B besitzt effizientere aktive Zentren.
- Die beiden Katalysatoren besitzen aktive Zentren mit gleicher Effizienz.

Avogadro-Konstante:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Gaskonstante:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Ionenprodukt des Wassers bei 298.15 K:	$K_w = 10^{-14}$	Nullpunkt der Celsius-Skala:	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Faraday-Konstante:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	Planck-Konstante:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
Lichtgeschwindigkeit:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Standarddruck:	$p^\circ = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
Ideale Gasgleichung:	$pV = nRT$	Lambert-Beer-Gesetz:	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c$
Enthalpie:	$H = U + pV$	Gibbs-Energie:	$G = H - TS$
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$		Henderson-Hasselbalch-Gleichung:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Arrhenius-Gleichung:	$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$	Integriertes Geschwindigkeitsgesetz nullter Ordnung:	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
Oberfläche einer Kugel:	$A = 4\pi R^2$	Integriertes Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung:	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
Volumen einer Kugel:	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$	$\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r}$ für $ r < 1$	

Periodensystem

1																		18																			
1 H 1.008																		2 He 4.003																			
3 Li 6.94		4 Be 9.01																5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18									
11 Na 22.99		12 Mg 24.30		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13 Al 26.98		14 Si 28.09		15 P 30.97		16 S 32.06		17 Cl 35.45		18 Ar 39.95			
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38		31 Ga 69.72		32 Ge 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.97		35 Br 79.90		36 Kr 83.80			
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.95		43 Tc 101.1		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3			
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po -		85 At -		86 Rn -			
87 Fr -		88 Ra -		89-103		104 Rf -		105 Db -		106 Sg -		107 Bh -		108 Hs -		109 Mt -		110 Ds -		111 Rg -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -			

Antworten

- 1.1: Stickstoffumsatz = 51.0%.
- 1.2: $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$; $m_{\text{CO}_2} = 5.46 \text{ kg} \approx 5.5 \text{ kg}$ pro 1.0 kg Wasserstoff. Die Spezies sind Methan c, Wasser o, Kohlenstoffdioxid o=C=O und Wasserstoff [H][H].
- 1.3: $m_{\text{CO}_2, \text{blue}} = 9.74 \times 10^4 \text{ kg} \approx 9.7 \times 10^4 \text{ kg}$.
- 1.4: Methanolsynthese: $K = 2.26 \times 10^{-5}$. Bildung von Kohlenstoffmonoxid: $K = 1.05 \times 10^{-2}$. Beide sind dimensionslos und gelten bei 250 °C.
- 1.5: Katalysator A: 2.52; Katalysator B: 3.54, in $\text{g}_{\text{MeOH}} \text{g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$, bzw. 2.5 und 3.5 auf zwei signifikante Stellen.
- 1.6: $\text{TOF}_A = 41.6 \text{ h}^{-1}$ und $\text{TOF}_B = 20.1 \text{ h}^{-1}$, bzw. 42 und 20 h^{-1} auf zwei signifikante Stellen.
- 1.7: a. Katalysator A besitzt effizientere aktive Zentren.

Lösung

Die in der Lösung verwendeten molekularen Spezies haben die folgenden Namen und SMILES:

Formel	Name	SMILES
N ₂	Stickstoff	N#N
H ₂	Wasserstoff	[H][H]
NH ₃	Ammoniak	N
CH ₄	Methan	c
H ₂ O	Wasser	o
CO	Kohlenstoffmonoxid	[C-]#[O+]
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	O=C=O
CH ₃ OH	Methanol	CO
N ₂ O	Distickstoffmonoxid	N#[N+][O-]

Metallisches Kupfer hat den atomaren SMILES [Cu]. Kupfer(II)-oxid, CuO, und Kupfer(I)-oxid, Cu₂O, können als formale ionische Formeleinheiten [Cu+2].[O-2] bzw. [Cu+].[Cu+].[O-2] codiert werden. Diese Feststoffe sind ausgedehnte Strukturen; die Codierungen legen weder ihre Kristallgitter noch ihre Oberflächenkoordination fest.

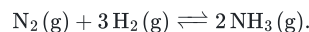
Für die Gasgleichgewichte werden Aktivitäten idealer Gase verwendet,

$$a_i = \frac{p_i}{p^\circ}, \quad p^\circ = 1 \text{ bar}.$$

Dadurch sind die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten dimensionslos.

1.1 – Gleichgewichtsumsatz von Stickstoff

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung der Ammoniaksynthese lautet



Aus den angegebenen thermochemischen Daten ergibt sich

$$\Delta_r H^\circ = 2(-45.9) = -91.8 \text{ kJ mol}^{-1},$$

und

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= 2(192.8) - 191.6 - 3(130.7) \\ &= -198.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

Bei $T = 400 + 273.15 = 673.15 \text{ K}$ gilt

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= -91800 - (673.15)(-198.1) \\ &= 41551 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Daher gilt

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{41551}{8.314(673.15)}\right) = 5.96535 \times 10^{-4}.$$

Wir betrachten ein Ausgangsgemisch aus 1 mol Stickstoff und 3 mol Wasserstoff. Es sei x der umgesetzte Anteil des Stickstoffs.

Spezies	Anfangsstoffmenge / mol	Stoffmenge im Gleichgewicht / mol
N ₂	1	1 - x
H ₂	3	3(1 - x)
NH ₃	0	2 x
Gesamt	4	4 - 2 x

Da $p_i = y_i P$ gilt,

$$K = \frac{(p_{\text{NH}_3}/p^\circ)^2}{(p_{\text{N}_2}/p^\circ)(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^3} = \frac{4x^2(4-2x)^2}{27(1-x)^4} \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^2.$$

Mit $P/p^\circ = 100$ ergibt das Ziehen der positiven Quadratwurzel

$$\frac{x(2-x)}{(1-x)^2} = \frac{\sqrt{27}}{4}(100)\sqrt{K} = 3.17278.$$

Mit $x(2-x) = 1 - (1-x)^2$ folgt

$$\frac{1}{(1-x)^2} - 1 = 3.17278,$$

sodass die physikalisch zulässige Lösung lautet

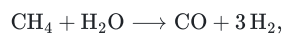
$$x = 1 - \frac{1}{\sqrt{4.17278}} = 0.510461.$$

Somit gilt

$$\boxed{\text{Stickstoffumsatz} = 100x = 51.0\%.$$

1.2 — Kohlenstoffdioxid aus dem kombinierten Reformierungsprozess

Die beiden ausgeglichenen Teilschritte sind die Dampfreformierung,



und die Wassergas-Shift-Reaktion,



Durch Addition und Kürzen des Zwischenprodukts Kohlenstoffmonoxid ergibt sich



Aus den angegebenen Atommassen ergibt sich

$$M_{\text{H}_2} = 2(1.008) = 2.016 \text{ g mol}^{-1}, \\ M_{\text{CO}_2} = 12.01 + 2(16.00) = 44.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

Mit vier Mol Wasserstoff entsteht ein Mol Kohlenstoffdioxid. Daher gilt

$$m_{\text{CO}_2} = (1.0 \text{ kg}) \frac{44.01}{4(2.016)} \\ = 5.4576 \text{ kg}.$$

Somit gilt

$$\boxed{m_{\text{CO}_2} \approx 5.5 \text{ kg pro } 1.0 \text{ kg of hydrogen.}}$$

1.3 — Kohlenstoffdioxidabscheidung für blauen Ammoniak

Es wird ein einmaliger Durchlauf des stöchiometrischen Zulaufs bis zum Gleichgewicht betrachtet. Stickstoff und Wasserstoff weisen denselben Umsatzanteil x auf, da sie im Verhältnis 1 : 3 zugeführt und verbraucht werden.

Für jeweils $2x$ mol gebildeten Ammoniak enthält der ursprüngliche Zulauf 3 mol Wasserstoff. Daher gilt

$$n_{\text{H}_2, \text{feed}} = \frac{3}{2x} n_{\text{NH}_3}.$$

Die molare Masse von Ammoniak beträgt

$$M_{\text{NH}_3} = 14.01 + 3(1.008) = 17.034 \text{ g mol}^{-1}.$$

Somit gilt

$$m_{\text{H}_2, \text{feed}} = m_{\text{NH}_3} \frac{3M_{\text{H}_2}}{2xM_{\text{NH}_3}} \\ = (40000 \text{ kg}) \frac{3(2.016)}{2(0.510461)(17.034)} \\ = 13911.1 \text{ kg}.$$

Der reale Reformierungsprozess erzeugt 7.0 kg Kohlenstoffdioxid pro Kilogramm zugeführten Wasserstoffs. Folglich gilt

$$m_{\text{CO}_2, \text{blue}} = 7.0 m_{\text{H}_2, \text{feed}} \\ = 97377.9 \text{ kg}.$$

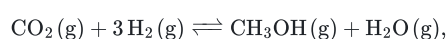
Dieses gesamte Kohlenstoffdioxid muss abgeschieden werden:

$$\boxed{m_{\text{CO}_2, \text{blue}} \approx 9.7 \times 10^4 \text{ kg.}}$$

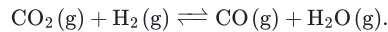
Der Umsatzfaktor wird benötigt, weil ein Teil des zugeführten Wasserstoffs im Gleichgewicht unumgesetzt bleibt.

1.4 — Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von Methanol und Kohlenstoffmonoxid

Die beiden Reaktionen sind die Methanolsynthese,



und die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion,



Wir betrachten einen Zulauf mit 1.000 mol Kohlenstoffdioxid und 4.000 mol Wasserstoff. Es seien ξ_{M} und ξ_{CO} die Reaktionslaufzahlen der Methanolsynthese bzw. der Bildung von Kohlenstoffmonoxid.

Aus dem Kohlenstoffdioxidumsatz ergibt sich

$$\xi_{\text{M}} + \xi_{\text{CO}} = 0.300 \text{ mol.}$$

Aus dem Wasserstoffumsatz ergibt sich

$$3\xi_{\text{M}} + \xi_{\text{CO}} = (0.185)(4.000) = 0.740 \text{ mol.}$$

Durch Subtraktion folgt

$$2\xi_{\text{M}} = 0.440 \text{ mol,}$$

also

$$\xi_{\text{M}} = 0.220 \text{ mol,} \quad \xi_{\text{CO}} = 0.080 \text{ mol.}$$

Die Gleichgewichtszusammensetzung und die Partialdrücke bei $P = 50 \text{ bar}$ sind:

Spezies	Stoffmenge im Gleichgewicht / mol	Partialdruck / bar
CO ₂	$1 - 0.220 - 0.080 = 0.700$	7.6754
H ₂	$4 - 3(0.220) - 0.080 = 3.260$	35.7456
CH ₃ OH	0.220	2.4123
H ₂ O	$0.220 + 0.080 = 0.300$	3.2895
CO	0.080	0.87719
Gesamt	4.560	50.000

Für die Methanolsynthese gilt $\Delta\nu = -2$. Daher gilt

$$K_{\text{M}} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{OH}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2}^3}.$$

Durch Einsetzen von $a_i = (n_i/n_{\text{tot}})(P/p^\circ)$ ergibt sich

$$\begin{aligned} K_{\text{M}} &= \frac{(0.220)(0.300)(4.560)^2}{(0.700)(3.260)^3} \left(\frac{1}{50} \right)^2 \\ &= 2.26351 \times 10^{-5}. \end{aligned}$$

Somit gilt

$$\boxed{K_{\text{M}} = 2.26 \times 10^{-5}.$$

Für die Bildung von Kohlenstoffmonoxid gilt $\Delta\nu = 0$, sodass sich Gesamtdruck und Gesamtstoffmenge herauskürzen:

$$\begin{aligned} K_{\text{CO}} &= \frac{a_{\text{CO}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2}} \\ &= \frac{(0.080)(0.300)}{(0.700)(3.260)} \\ &= 0.0105171. \end{aligned}$$

Daher gilt

$$\boxed{K_{\text{CO}} = 1.05 \times 10^{-2}.$$

Beide Konstanten sind dimensionslos und gelten bei $250^\circ\text{C} = 523.15 \text{ K}$.

1.5 — Methanolproduktion pro Gesamtmasse an Kupfer

In Schritt 1 wird Kupfer(II)-oxid vollständig reduziert:



Ein Mol Wasserstoff reduziert ein Mol Kupfer. Somit gilt

$$n_{\text{Cu, total}} = n_{\text{H}_2, \text{ step 1}}.$$

Mit $M_{\text{Cu}} = 63.55 \text{ g mol}^{-1}$ ergeben sich die Kupfergehalte

$$\begin{aligned} \left(\frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{cat}}} \right)_A &= (5.0 \times 10^{-3})(63.55) = 0.31775 \text{ g}_{\text{Cu}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}, \\ \left(\frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{cat}}} \right)_B &= (4.0 \times 10^{-3})(63.55) = 0.25420 \text{ g}_{\text{Cu}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}. \end{aligned}$$

Jede angegebene Produktionsrate wird durch den zugehörigen Kupfermassenanteil dividiert:

$$\begin{aligned} r_{A, \text{Cu}} &= \frac{0.80}{0.31775} = 2.5177 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{ h}^{-1}, \\ r_{B, \text{Cu}} &= \frac{0.90}{0.25420} = 3.5405 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{ h}^{-1}. \end{aligned}$$

Auf zwei signifikante Stellen ergibt sich daher

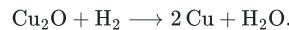
$$\boxed{r_{A, \text{Cu}} = 2.5, \quad r_{B, \text{Cu}} = 3.5 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{ h}^{-1}.$$

1.6 — Umsatzfrequenzen

Die selektive Oxidation des Oberflächenkupfers in Schritt 2 lautet



In Schritt 3 wird das entstandene Kupfer(I)-oxid reduziert:



Somit entspricht ein Mol des in Schritt 3 verbrauchten Wasserstoffs **zwei Mol Oberflächenkupfer** und damit zwei Mol aktiver Zentren:

$$n_{\text{sites}} = 2n_{\text{H}_2, \text{ step 3}}.$$

Pro Gramm Katalysator gilt

$$\begin{aligned} n_{\text{sites},A} &= 2(0.30) = 0.60 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1}, \\ n_{\text{sites},B} &= 2(0.70) = 1.40 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1}. \end{aligned}$$

Dies entspricht Kupferdispersionen von

$$D_A = \frac{0.60}{5.0} = 12\%, \quad D_B = \frac{1.40}{4.0} = 35\%.$$

Die molare Masse von Methanol beträgt

$$M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 12.01 + 4(1.008) + 16.00 = 32.042 \text{ g mol}^{-1}.$$

Definitionsgemäß gilt

$$TOF = \frac{\text{Mol produziertes Methanol pro Stunde}}{\text{Mol aktiver Zentren}}.$$

Für Katalysator *A* gilt

$$\begin{aligned} TOF_A &= \frac{0.80/32.042}{0.60 \times 10^{-3}} \\ &= 41.612 \text{ h}^{-1}. \end{aligned}$$

Für Katalysator *B* gilt

$$\begin{aligned} TOF_B &= \frac{0.90/32.042}{1.40 \times 10^{-3}} \\ &= 20.063 \text{ h}^{-1}. \end{aligned}$$

Daher gilt

$$TOF_A \approx 42 \text{ h}^{-1}, \quad TOF_B \approx 20 \text{ h}^{-1}.$$

Die spezifischen Oberflächen werden für diese Berechnung nicht benötigt, da der Wasserstoffverbrauch direkt die Stoffmenge des aktiven Oberflächenkupfers erfasst.

1.7 — Effizienz der aktiven Zentren

Die Effizienz der aktiven Zentren wird anhand der Umsatzfrequenz gemessen. Hier gilt

$$\frac{TOF_A}{TOF_B} = \frac{41.612}{20.063} \approx 2.07.$$

Jedes aktive Zentrum auf Katalysator *A* produziert daher pro Zeiteinheit etwa doppelt so viel Methanol wie ein aktives Zentrum auf Katalysator *B*.

Anzukreuzen ist:

a. Katalysator *A* besitzt effizientere aktive Zentren.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Elektronische Nase

Resistive Gassensoren, insbesondere solche auf der Basis halbleitender Metalloxide (SMOX), erfreuen sich zunehmender Beliebtheit. Sie können kleinste Mengen an Verunreinigungen nachweisen, sind klein und stabil und lassen sich leicht herstellen und verwenden. Diese Eigenschaften zeichnen SMOX-Sensoren unter den vielen Arten von Gassensoren aus, die auf unterschiedlichen physikalischen und chemischen Prinzipien beruhen.

Das Mischoxid **X** mit normaler Spinell-Kristallstruktur, $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, ist ein Beispiel für eines dieser SMOX-Materialien. **X** kann durch Zersetzung des kristallinen hydratisierten Metalloxalats $\text{ZC}_2\text{O}_4 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ des Metalls **Z** an der Luft erhalten werden. Beim Erhitzen auf 140°C verliert das kristalline Hydrat 19.7% seiner Masse. Weiteres Erhitzen an der Luft führt bei 500°C zur Bildung von 2.407 g schwarzem **X** und 3.8 dm^3 Kohlenstoffdioxid bei 101325 Pa.

2.1 Bestimmen Sie die Formel von **X** und den Wert von *k* in $\text{ZC}_2\text{O}_4 \cdot k\text{H}_2\text{O}$. **4 Pkt.**

In Spinellstrukturen bilden die Sauerstoffatome ein kubisch flächenzentriertes (FCC) Gitter. In normalen Spinellen besetzen die A^{2+} -Kationen einen Teil der tetraedrischen und die B^{3+} -Kationen einen Teil der oktaedrischen Gitterplätze.

2.2 Berechnen Sie den prozentualen Anteil der tetraedrischen Plätze, der bei einem normalen Spinell $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ besetzt ist. **2 Pkt.**

Neben den normalen Spinellen beschreibt die allgemeine Formel $\text{MM}'_2\text{O}_4$ auch inverse und gemischte Spinellstrukturen. Dabei bezeichnet **M** die tetraedrisch koordinierten und **M'** die oktaedrisch koordinierten Kationen; im Gegensatz zu normalen Spinellen sind bestimmte Kationen jedoch nicht auf eine einzige Art von Gitterplatz beschränkt. Ein Merkmal inverser Spinellstrukturen ist, dass die Elektronenkonfiguration der Kationen auf den **M'**-Plätzen d^0 , d^5 oder d^{10} ist.

2.3 Wählen Sie auf dem Antwortbogen zwei der angegebenen Formeln aus, die der Struktur eines inversen Spinells entsprechen: Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , Mn_3O_4 , FeCr_2O_4 . **1 Pkt.**

Halbleiter sind Materialien, deren Orbitale einen geringen Überschuss oder Mangel an Elektronen aufweisen, wodurch negative beziehungsweise positive Ladungen (Löcher) entstehen. Diese Ladungen können sich durch den Halbleiter bewegen und ermöglichen ihm, elektrischen Strom zu leiten. Chemische Reaktionen können die Ladung eines Halbleiters erhöhen oder verringern und dadurch seine Leitfähigkeit verändern.

X ist ein Beispiel für einen Halbleiter, in dem der elektrische Strom durch positive Ladungen (Löcher) getragen wird. Bei einem resistiven Gassensor auf der Basis von **X** wird der Widerstand R über die Zeit t gemessen, während ein Gas über den Sensor geleitet wird. Dadurch können Redoxreaktionen zwischen dem Gas und der Halbleiteroberfläche stattfinden, die den Widerstand des Sensors abhängig von den Donator-/Akzeptoreigenschaften des Gases verändern. **Abbildung 1** zeigt die beiden unterschiedlichen Signaltypen, die auf diese Weise erhalten werden.

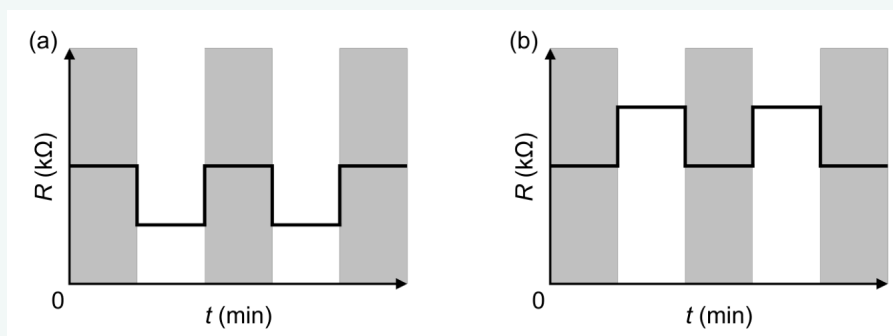


Abbildung 1: Auftragung des Widerstands gegen die Zeit für zwei mögliche Signaltypen, (a) und (b).

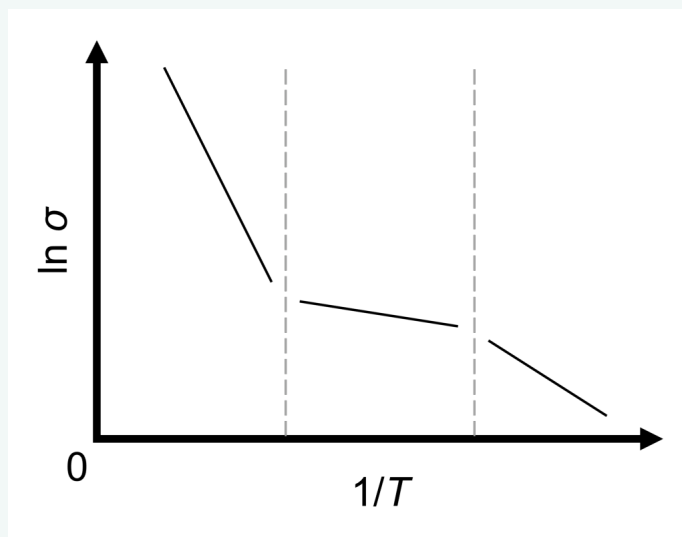
Graue Balken = Luft, weiße Balken = Luft + Analytgas.

2.4 Ordnen Sie den Analytgasen (H_2S , O_3 , NO_2 , NH_3) den Signaltyp (a oder b) zu, der bei ihrem Nachweis in niedrigen Konzentrationen mit dem Sensor auf der Basis von **X** erhalten wird. **2 Pkt.**

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit (σ) von **X** wird durch das Arrhenius-Gesetz beschrieben: $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/(RT))$, wobei E_a die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit ist. In unterschiedlichen Temperaturbereichen lassen sich drei Arten der Leitfähigkeit unterscheiden:

Ionisation (I): 444–570 K, Störstellenleitung (II): 585–765 K und Eigenleitung (III): 800–905 K.

Die folgende Skizze veranschaulicht den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Temperatur für die drei Temperaturbereiche.



2.5 Ordnen Sie anhand der obigen Skizze die den verschiedenen Arten der Leitfähigkeit zugehörigen Aktivierungsenergien $E_a(I)$, $E_a(II)$ und $E_a(III)$ von der größten zur kleinsten. **3 Pkt.**

Avogadro-Konstante:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Gaskonstante:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Ionenprodukt des Wassers bei 298,15 K:	$K_w = 10^{-14}$	Nullpunkt der Celsius-Skala:	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Faraday-Konstante:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	Planck-Konstante:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Lichtgeschwindigkeit:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Standarddruck:	$p^\circ = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
Ideales Gasgesetz:	$pV = nRT$	Lambert-Beer-Gesetz:	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c$
Enthalpie:	$H = U + pV$	Gibbs-Energie:	$G = H - TS$
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$		Henderson-Hasselbalch-Gleichung:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Arrhenius-Gleichung:	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$	Integriertes Geschwindigkeitsgesetz nullter Ordnung:	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
Oberfläche einer Kugel:	$A = 4\pi R^2$	Integriertes Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung:	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$

Volumen einer Kugel:

$$V = \frac{4\pi}{3} R^3$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r} \quad \text{für } |r| < 1$$

Periodensystem

1																	18															
1 H 1.008	2															2 He 4.003																
3 Li 6.94	4 Be 9.01															5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18											
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95															
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80															
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3															
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -															
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -															
																		57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
																		89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 2.1: $X = \text{Co}_3\text{O}_4$, $k = 2$. X ist Cobalt(II,III)-oxid; die Vorstufe ist Cobalt(II)-oxalat-Dihydrat, $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.
- 2.2: 12.5% der tetraedrischen Plätze.
- 2.3: Fe_3O_4 und NiFe_2O_4 : Magnetit und Nickel(II)-ferrit.
- 2.4: (a) Ozon, O_3 , $[\text{O}-][\text{O}+]=\text{O}$, und Stickstoffdioxid, NO_2 , $[\text{O}-][\text{N}+]=\text{O}$; (b) Schwefelwasserstoff, H_2S , S, und Ammoniak, NH_3 , N.
- 2.5: $E_a(\text{III}) > E_a(\text{I}) > E_a(\text{II})$.

Lösung

2.1 – Identifizierung des Oxids und des Hydrats

Da die Vorstufe nur ein Metall enthält, muss der Spinell dieses Metall in zwei Oxidationsstufen enthalten und die Formel Z_3O_4 haben. Die Gesamtreaktion der Oxidation des wasserfreien Oxalats an der Luft lautet



Folglich gilt

$$n(\text{Z}_3\text{O}_4) = \frac{n(\text{CO}_2)}{6}.$$

Setzt man als Gastemperatur die angegebene Zersetzungstemperatur an, so gilt

$$T = 500 + 273.15 = 773.15 \text{ K}, \quad V = 3.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3.$$

Das ideale Gasgesetz liefert unter Beibehaltung zusätzlicher Stellen zur Vermeidung von Rundungsfehlern

$$\begin{aligned} n(\text{CO}_2) &= \frac{pV}{RT} \\ &= \frac{(101325 \text{ Pa})(3.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(773.15 \text{ K})} \\ &= 0.0598999 \dots \text{ mol} \approx 0.060 \text{ mol}. \end{aligned}$$

Damit beträgt die molare Masse des Metalls

$$\begin{aligned} M(\text{Z}) &= \frac{M(\text{Z}_3\text{O}_4) - 4M(\text{O})}{3} \\ &= \frac{1}{3} \left[\frac{6(2.407 \text{ g})}{0.0598999 \dots \text{ mol}} - 4(16.00 \text{ g mol}^{-1}) \right] \\ &\approx 59 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Dies stimmt mit Cobalt, dessen angegebene molare Masse 58.93 g mol^{-1} beträgt, und seinem schwarzen Oxid mit normaler Spinellstruktur, Cobalt(II,III)-oxid, überein:

$$\boxed{X = \text{Co}_3\text{O}_4}.$$

Seine molare Masse beträgt

$$M(\text{Co}_3\text{O}_4) = 3(58.93) + 4(16.00) = 240.79 \text{ g mol}^{-1}.$$

Im normalen Spinell besetzen Cobalt(II)-Ionen, Co^{2+} , $[\text{Co}+2]$, tetraedrische Plätze; Cobalt(III)-Ionen, Co^{3+} , $[\text{Co}+3]$, besetzen oktaedrische Plätze. Das Anionengitter besteht aus Oxidionen, O^{2-} , $[\text{O}-2]$. Diese SMILES-Darstellungen isolierter Ionen codieren weder das ausgedehnte Kristallgitter noch dessen Koordinationsgeometrien.

Der Massenverlust bei 140°C entspricht dem Kristallwasser. Mit

$$M(\text{CoC}_2\text{O}_4) = 58.93 + 2(12.01) + 4(16.00) = 146.95 \text{ g mol}^{-1}$$

und $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.016 \text{ g mol}^{-1}$ gilt

$$\frac{18.016k}{146.95 + 18.016k} = 0.197.$$

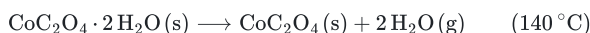
Daraus folgt

$$k = \frac{0.197(146.95)}{(1 - 0.197)(18.016)} = 2.001 \dots,$$

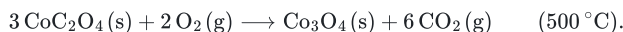
also

$$\boxed{k = 2}.$$

Die ausgeglichenen Reaktionsschritte lauten



und



Für das Dihydrat beträgt der berechnete Wassergehalt

$$\frac{2(18.016)}{146.95 + 2(18.016)} \times 100\% = 19.69 \dots \% \approx 19.7\%.$$

Die molekularen Spezies in diesen Gleichungen sind Wasser o, Disauerstoff o=o und Kohlenstoffdioxid o=c=o. Das Oxalat-Ion, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, hat die SMILES-Darstellung $[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$. Eine ionische SMILES-Darstellung von Cobalt(II)-oxalat-Dihydrat, die nur die Zusammensetzung angibt, lautet $[\text{Co}+2] \cdot [\text{O}-]\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{O}-] \cdot \text{o} \cdot \text{o}$; sie legt die Koordinationsstruktur des Feststoffs nicht fest. Die SMILES-Darstellung von Disauerstoff gibt dessen Triplett-Grundzustand nicht an.

2.2 — Besetzung der tetraedrischen Plätze

Eine kubisch flächenzentrierte Anordnung mit N Oxidionen besitzt $2N$ Tetraederlücken.

Jede Formeleinheit eines normalen Spinells enthält vier Oxidionen, was

$$2 \times 4 = 8$$

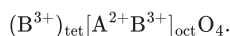
Tetraederlücken entspricht. Nur ihr einziges A^{2+} -Kation besetzt eine Tetraederlücke; die beiden B^{3+} -Kationen besetzen Oktaederlücken.

Somit gilt

$$\boxed{\text{Besetzungsgrad der tetraedrischen Plätze} = \frac{1}{8} \times 100\% = 12.5\%}.$$

2.3 — Auswahl der inversen Spinelle

In einem normalen Spinell befinden sich die zweiwertigen Kationen auf tetraedrischen Plätzen und die dreiwertigen Kationen auf oktaedrischen Plätzen. Ein inverser Spinell weist dagegen folgende Verteilung auf:



Die relevanten Ionen sind Eisen(II) $[\text{Fe}+2]$, Eisen(III) $[\text{Fe}+3]$, Nickel(II) $[\text{Ni}+2]$, Mangan(II) $[\text{Mn}+2]$, Mangan(III) $[\text{Mn}+3]$ und Chrom(III) $[\text{Cr}+3]$.

Ihre Verteilungen in den vier zur Auswahl stehenden Oxiden sind:

Oxid	Tetraedrische Kationen pro Formeleinheit	Oktaedrische Kationen pro Formeleinheit	Typ
Fe_3O_4 , Eisen(II,III)-oxid (Magnetit)	Fe^{3+} , d^5	Fe^{2+} , d^6 , und Fe^{3+} , d^5	Invers
NiFe_2O_4 , Nickel(II)-ferrit	Fe^{3+} , d^5	Ni^{2+} , d^8 , und Fe^{3+} , d^5	Invers
Mn_3O_4 , Mangan(II,III)-oxid	Mn^{2+} , d^5	Zwei Mn^{3+} , jeweils d^4	Normal
FeCr_2O_4 , Eisen(II)-chromit	Fe^{2+} , d^6	Zwei Cr^{3+} , jeweils d^3	Normal

High-Spin- Fe^{3+} mit der Konfiguration d^5 hat sowohl bei tetraedrischer als auch bei oktaedrischer Koordination eine Kristallfeldstabilisierungsenergie von null. Die Bevorzugung oktaedrischer Koordination durch Fe^{2+} und insbesondere durch Ni^{2+} begünstigt daher die inversen Anordnungen der beiden Ferrite.

Bei den anderen zur Auswahl stehenden Verbindungen bevorzugen Mn^{3+} und Cr^{3+} eine oktaedrische Koordination, was normale Anordnungen begünstigt.

Die beiden auszuwählenden Formeln sind daher



Das in der Aufgabenstellung angegebene Kriterium, dass die M' -Kationen (auf Oktaederplätzen) eines inversen Spinells die Konfiguration d^0 , d^5 oder d^{10} aufweisen, scheint einen Fehler bei der Platzbezeichnung zu enthalten: In beiden ausgewählten inversen Spinellen sind die Oktaederplätze neben $d^5 \text{Fe}^{3+}$ mit $d^6 \text{Fe}^{2+}$ oder $d^8 \text{Ni}^{2+}$ besetzt, während die Tetraederplätze nur $d^5 \text{Fe}^{3+}$ enthalten.

2.4 — Ansprechverhalten des Sensors auf Gase

Das Oxid ist ein **p-Halbleiter**: Seine beweglichen Ladungsträger sind Löcher.

Ein elektronenaufnehmendes, oxidierendes Gas entzieht der Halbleiteroberfläche Elektronen und erhöht dadurch die Löcherkonzentration. Die Leitfähigkeit steigt und der Widerstand sinkt, sodass während der weißen Zeitabschnitte **Signal (a)** entsteht.

Ein elektronenabgebendes, reduzierendes Gas liefert Elektronen, die mit Löchern rekombinieren. Die Leitfähigkeit sinkt und der Widerstand steigt, sodass **Signal (b)** entsteht.

Analyt	Redoxverhalten	Auswirkung auf die Löcherkonzentration	Widerstand während der Exposition	Signal
Schwefelwasserstoff, H_2S , s	Reduzierend; Elektronendonator	Sinkt	Steigt	b
Ozon, O_3 , $[\text{O}-][\text{O}+]=\text{O}$	Oxidierend; Elektronenakzeptor	Steigt	Sinkt	a
Stickstoffdioxid, NO_2 , $[\text{O}-][\text{N}+]=\text{O}$	Oxidierend; Elektronenakzeptor	Steigt	Sinkt	a
Ammoniak, NH_3 , n	Reduzierend; Elektronendonator	Sinkt	Steigt	b

Die SMILES-Darstellungen von Ozon und Stickstoffdioxid zeigen jeweils eine einzelne mesomere Grenzstruktur. Beide Moleküle sind gewinkelt, und Stickstoffdioxid ist ein Radikal. Die Elektronenübertragung an der Oberfläche und die daraus resultierenden Änderungen der Ladungsträgerkonzentration sind oben beschrieben; molekulare SMILES-Darstellungen allein zeigen sie nicht.

2.5 — Reihenfolge der Aktivierungsenergien

Durch Logarithmieren des Arrhenius-Ausdrucks erhält man

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}.$$

Damit ist die Steigung einer Auftragung von $\ln \sigma$ gegen $1/T$

$$\text{Steigung} = -\frac{E_a}{R}.$$

Ein größerer Betrag der negativen Steigung entspricht einer größeren Aktivierungsenergie.

Da die horizontale Koordinate $1/T$ ist, nimmt die Temperatur von links nach rechts ab. Die drei Abschnitte entsprechen daher:

Position im Diagramm	Temperaturbereich	Art der Leitfähigkeit	Betrag der Steigung
Links	800–905 K	Eigenleitung, III	Größter
Mitte	585–765 K	Störstellenleitung, II	Kleinsten
Rechts	444–570 K	Ionisation, I	Mittleren

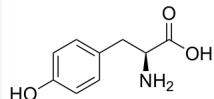
Somit gilt

$$E_a(\text{III}) > E_a(\text{I}) > E_a(\text{II}).$$

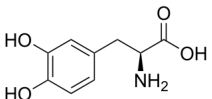
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Tyrosinase

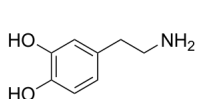
Das Enzym Tyrosin-3-Monooxygenase spielt eine wichtige biologische Rolle, da es den ersten und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Biosynthese des Neurotransmitters Dopamin katalysiert. In diesem ersten Schritt wird L-DOPA aus der Aminosäure L-Tyrosin (Tyr) in Gegenwart von gelöstem Sauerstoff, Tetrahydrofolsäure und Eisen(II)-Ionen gebildet. In einem nachfolgenden Schritt wandelt ein anderes Enzym L-DOPA in Dopamin um.



L-Tyrosine



L-DOPA



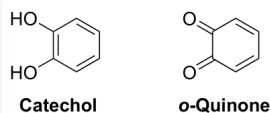
Dopamine

Die Aktivität des Enzyms Tyrosin-3-Monooxygenase wird durch das einfachste Modell der Enzymwirkung, die Michaelis-Menten-Gleichung, gut beschrieben. Diese gibt die Bildungsgeschwindigkeit (r) von L-DOPA in Abhängigkeit von den Konzentrationen des Enzyms (E) und des Substrats Tyr (S) wie folgt an:

$$r = \frac{k[E][S]}{K_M + [S]}$$

Die folgenden Werte der Wechselzahl ($k = 250 \text{ min}^{-1}$) und der Michaelis-Konstante ($K_M = 0.49 \text{ mmol dm}^{-3}$) können bei Bedarf in dieser Aufgabe verwendet werden.

Brenzcatechin (1,2-Dihydroxybenzol) inaktiviert das Enzym Tyrosin-3-Monooxygenase irreversibel, indem es dieses in eine inaktive Form überführt. Wird eine sorgfältig gereinigte Probe von Brenzcatechin unter Ausschluss von gelöstem Sauerstoff mit dem Enzym gemischt, ist keinerlei Veränderung zu beobachten. Daher muss die Reaktion von Brenzcatechin mit gelöstem Sauerstoff, bei der o-Chinon entsteht, von Bedeutung sein.



Dieser Prozess kann in Abwesenheit des Enzyms untersucht werden. Ein Versuch in einem Reaktor ohne Kontakt zur Umgebungsluft bei 37 °C und pH 7.5 lieferte die folgenden kinetischen Daten:

Zeit (min)	Brenzcatechinkonzentration (mmol dm ⁻³)	Sauerstoffkonzentration (mmol dm ⁻³)	o-Chinonkonzentration (μmol dm ⁻³)
0	2.00	0.200	0
20.0	1.97	0.170	30
40.0	1.94	0.140	60
60.0	1.91	0.111	89
80.0	1.88	0.083	117
100.0	1.85	0.054	146

3.1 — 5.0 Pkt.

Identifizieren Sie das einzige Nebenprodukt (das keines der in der obigen Tabelle aufgeführten Moleküle ist) und **stellen** Sie anhand der kinetischen Daten die ausgeglichene Reaktionsgleichung mit Summenformeln **auf**.

3.2 — 2.0 Pkt.

Berechnen Sie die Anfangsgeschwindigkeit (r_0) der Bildung von o-Chinon in diesem Versuch und geben Sie eine geeignete Einheit an.

Das Geschwindigkeitsgesetz des Prozesses wurde durch Variation der Anfangskonzentrationen der Reaktanten bestimmt. Eine Änderung der Sauerstoffkonzentration hatte keinen Einfluss auf die Anfangsgeschwindigkeit des Prozesses. Bei verschiedenen Brenzcatechinkonzentrationen ergaben sich die folgenden Anfangsgeschwindigkeiten der Bildung von o-Chinon:

Brenzcatechinkonzentration (mmol dm ⁻³)	Anfangsgeschwindigkeit der Bildung von o-Chinon (μmol dm ⁻³ min ⁻¹)
1.0	0.75
4.0	3.0
6.0	4.5
8.0	6.0
10.0	7.5

3.3 — 5.0 Pkt.

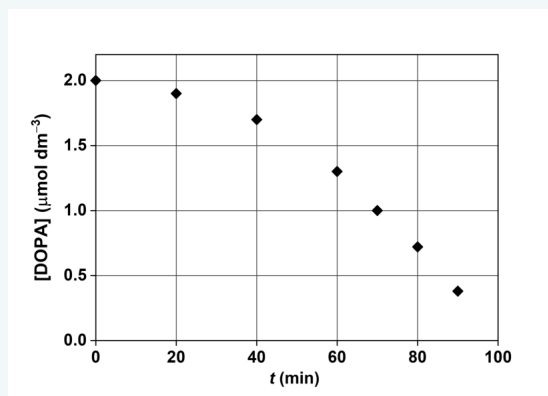
Bestimmen Sie das Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion zwischen Brenzcatechin und Sauerstoff, bei der o-Chinon entsteht. **Berechnen** Sie die Geschwindigkeitskonstante dieses Prozesses (k_{catechol}) und geben Sie eine geeignete Einheit an.

In getrennten Versuchen wurde bestätigt, dass weder o-Chinon noch das Nebenprodukt das Enzym allein oder auch in Kombination inaktivieren.

Ein Versuch, bei dem das Enzym in Gegenwart von gelöstem Sauerstoff mit Brenzcatechin zur Reaktion gebracht wird, zeigte hingegen eine Inaktivierung.

Der Versuch wurde in einem offenen Gefäß durchgeführt, sodass der im Prozess verbrauchte Sauerstoff kontinuierlich aus der Luft nachgeliefert werden konnte. Die Anfangskonzentration des Enzyms betrug 4.2 mmol dm⁻³, die Anfangskonzentration von Brenzcatechin betrug 2.00 mmol dm⁻³ bei 37 °C und pH 7.5.

Aus dem Enzym-Brenzcatechin-Reaktionsgemisch wurden regelmäßig Proben entnommen, und die Aktivität des Enzyms wurde durch Zugabe von L-Tyrosin, Tetrahydrofolsäure und Eisen(II)-Ionen bestimmt. Bei den Enzymaktivitätsmessungen betrug die Konzentration des zugesetzten L-Tyrosins 10.0 mmol dm⁻³, und die Konzentration von L-DOPA wurde in jeder Messprobe nach 2.0 Minuten gemessen. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten:



Reaktionszeit der Inaktivierung t (min)	L-DOPA-Konzentration 2.0 Minuten nach Beginn der Aktivitätsmessung [DOPA] (μmol dm ⁻³)
0	2.0
20.0	1.9
40.0	1.7

Reaktionszeit der Inaktivierung t (min)	L-DOPA-Konzentration 2.0 Minuten nach Beginn der Aktivitätsmessung [DOPA] ($\mu\text{mol dm}^{-3}$)
60.0	1.3
70.0	1.00
80.0	0.72
90.0	0.38

3.4 — 4.0 Pkt.

Leiten Sie eine Formel **her**, mit der Sie die tatsächliche Konzentration an aktivem Enzym ($[E]$) aus den Daten dieser Versuche in Abhängigkeit von k ($= 250 \text{ min}^{-1}$), K_M ($= 0.49 \text{ mmol dm}^{-3}$) und/oder den Reagenzkonzentrationen berechnen können.

Die Änderung der Konzentration an aktivem Enzym in Abhängigkeit von der Zeit wird durch eine Parabel ($[E] = [E]_0 - k_{\text{obs}}t^2$) gut beschrieben. Dabei ist k_{obs} eine beobachtete Geschwindigkeitskonstante (d. h. eine Konstante, die später als Kombination von Geschwindigkeitskonstanten elementarer Reaktionsschritte und Anfangskonzentrationen geschrieben werden kann), und $[E]_0$ ist die Anfangskonzentration des Enzyms.

3.5 — 3.0 Pkt.

Geben Sie den Wert von k_{obs} mit einer geeigneten Einheit **an**.

3.6 — 3.0 Pkt.

Bestimmen Sie die erste Halbwertszeit der Enzyminaktivierungsreaktion. **Leiten** Sie eine Formel **her**, die die erste Halbwertszeit in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration des Enzyms und von k_{obs} angibt.

Die ersten Halbwertszeiten der Enzyminaktivierung wurden auch bei anderen Anfangskonzentrationen von Brenzcatechin bestimmt. Die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen an aktivem Enzym wurde auch in diesen Fällen sehr gut durch Parabeln beschrieben.

Brenzcatechinkonzentration (mmol dm^{-3})	erste Halbwertszeit (min)
1.0	140
4.0	35
6.0	23
8.0	17.5
10.0	14

3.7 — 6.0 Pkt.

Leiten Sie eine Geschwindigkeitsgleichung für den Enzyminaktivierungsprozess **her**, die mit allen experimentellen Beobachtungen im Einklang steht.

3.8 — 3.0 Pkt.

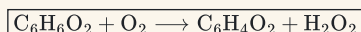
Welche Reaktanten sind am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Enzyminaktivierungsprozesses beteiligt? **Wählen** Sie die EINZIGE richtige Option auf dem Antwortblatt **aus**.

- A) Brenzcatechin + $\text{O}_2 \longrightarrow \dots$
- B) Brenzcatechin + o-Chinon $\longrightarrow \dots$
- C) o-Chinon + $\text{O}_2 \longrightarrow \dots$
- D) Enzym + 2 Brenzcatechin $\longrightarrow \dots$
- E) Enzym + $\text{O}_2 \longrightarrow \dots$
- F) 2 Brenzcatechin + $\text{O}_2 \longrightarrow \dots$
- G) Enzym + Brenzcatechin $\longrightarrow \dots$
- H) Enzym + Nebenprodukt $\longrightarrow \dots$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1:** Wasserstoffperoxid, H_2O_2 , SMILES oo.



- **3.2:** $r_0 = 1.5 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$.

- **3.3:** $r = k_{\text{catechol}}[\text{Brenzcatechin}]$, erste Ordnung bezüglich Brenzcatechin und nullte Ordnung bezüglich Sauerstoff im untersuchten Bereich, mit

$$k_{\text{catechol}} = 7.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}.$$

- **3.4:** Für eine Messdauer von $\tau = 2.0 \text{ min}$,

$$[E] = \frac{[\text{DOPA}](K_M + [S])}{k\tau[S]}.$$

- **3.5:**

$$k_{\text{obs}} \approx 4.2 \times 10^{-4} \text{ nmol dm}^{-3} \text{ min}^{-2} = 4.2 \times 10^{-13} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-2}.$$

- **3.6:** Ungefähr 70 min, mit

$$t_{1/2} = \sqrt{\frac{[E]_0}{2k_{\text{obs}}}}.$$

- **3.7:** Mit $C = [\text{Brenzcatechin}]$, $Q = [o\text{-Chinon}]$ und $C_0 = C(0)$ lautet eine mit den Beobachtungen vereinbare Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d[E]}{dt} = k_I C Q \simeq k_I k_{\text{catechol}} C_0^2 t, \quad k_{\text{obs}} = \frac{1}{2} k_I k_{\text{catechol}} C_0^2.$$

- **3.8: B — Brenzcatechin + o-Chinon.** Brenzcatechin: Oc1ccccc1O; o-Chinon: O=C1C=CC(=O)C=C1.

Lösung

3.1 — Identifizierung des Nebenprodukts und ausgeglichene Reaktionsgleichung

Die relevanten Moleküle sind Brenzcatechin (Benzol-1,2-diol), Oc1ccccc1O, mit der Summenformel $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$; molekularer Sauerstoff, $\text{O}=\text{O}$; und o-Chinon (1,2-Benzochinon), O=C1C=CC(=O)C=C1, mit der Summenformel $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$.

Während der ersten 20.0 min gilt

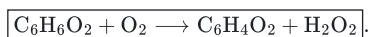
$$\begin{aligned} -\Delta[\text{Brenzcatechin}] &= 2.00 - 1.97 = 0.030 \text{ mmol dm}^{-3}, \\ -\Delta[\text{O}_2] &= 0.200 - 0.170 = 0.030 \text{ mmol dm}^{-3}, \end{aligned}$$

und

$$\Delta[o\text{-Chinon}] = 30 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3} = 0.030 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

Somit erfolgen der Verbrauch von Brenzcatechin, der Verbrauch von Sauerstoff und die Bildung von Chinon im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 : 1.

Bei der Umwandlung eines Moleküls Brenzcatechin in ein Molekül Chinon werden zwei Wasserstoffatome entfernt. Da dabei ein Molekül Sauerstoff verbraucht wird, muss das verbleibende Produkt gemäß der Atombilanz Wasserstoffperoxid, H_2O_2 , sein:



Beide Seiten enthalten sechs Kohlenstoffatome, sechs Wasserstoffatome und vier Sauerstoffatome.

3.2 — Anfangsgeschwindigkeit der Chinonbildung

Das erste Zeitintervall liefert die Anfangssteigung:

$$r_0 \simeq \frac{[\text{Chinon}]_{20} - [\text{Chinon}]_0}{20.0 - 0} = \frac{30 - 0}{20.0}.$$

Daher gilt

$$\boxed{r_0 = 1.5 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}.$$

Das nächste Zeitintervall liefert im Rahmen der Genauigkeit der Daten dieselbe Steigung.

3.3 — Geschwindigkeitsgesetz und Geschwindigkeitskonstante der Brenzcatechinoxidation

Das empirische Geschwindigkeitsgesetz sei

$$r = k_{\text{catechol}} [\text{Brenzcatechin}]^a [\text{O}_2]^b.$$

Eine Änderung der Sauerstoffkonzentration verändert die Anfangsgeschwindigkeit nicht, daher gilt $b = 0$ im untersuchten Konzentrationsbereich.

Eine Erhöhung der Brenzcatechinkonzentration von 1.0 auf 4.0 mmol dm^{-3} erhöht die Geschwindigkeit von 0.75 auf 3.0 $\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$, also ebenfalls um den Faktor vier. Alle anderen Messungen zeigen dieselbe Proportionalität. Somit gilt $a = 1$, und

$$\boxed{r = k_{\text{catechol}} [\text{Brenzcatechin}]}.$$

Nach Umrechnung von Zähler und Nenner auf übereinstimmende Konzentrationseinheiten ergibt sich

$$k_{\text{catechol}} = \frac{0.75 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}{1.0 \text{ mmol dm}^{-3}} = \boxed{7.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}}.$$

Die nullte Ordnung bezüglich Sauerstoff gilt, solange unter den Versuchsbedingungen Sauerstoff verfügbar ist; sie bedeutet nicht, dass die Oxidation ohne Sauerstoff ablaufen kann.

3.4 — Konzentration an aktivem Enzym aus der Aktivitätsmessung

Das Substrat der Aktivitätsmessung ist L-Tyrosin, N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)O, und das gemessene Produkt ist L-DOPA, N[C@@H](Cc1ccc(O)c(O)c1)C(=O)O. Diese SMILES stellen die im Aufgabenblatt gezeigten neutralen Strukturen mit der *S*-Konfiguration beider L-Aminosäuren dar.

Die Messdauer sei $\tau = 2.0 \text{ min}$, im Unterschied zur Inaktivierungszeit t . Die maximale Produktkonzentration beträgt nur 2.0 $\mu\text{mol dm}^{-3}$, verglichen mit einer Substratkonzentration von 10.0 mmol dm^{-3} . Somit beträgt die Abnahme der Substratkonzentration höchstens

$$\frac{2.0 \times 10^{-3}}{10.0} \times 100\% = 0.020\%,$$

und $[S]$ kann als konstant betrachtet werden.

Unter der für die kurze Messdauer geltenden Näherung, dass die Konzentration an aktivem Enzym in der entnommenen Probe praktisch konstant bleibt, gilt

$$\frac{[\text{DOPA}]}{\tau} = r = \frac{k[E][S]}{K_M + [S]}.$$

Durch Umstellen erhält man

$$[E] = \frac{[\text{DOPA}]}{k\tau} \left(1 + \frac{K_M}{[S]} \right).$$

Numerisch ergibt sich

$$[E] = [\text{DOPA}] \frac{0.49 + 10.0}{250(2.0)(10.0)} = 0.002098[\text{DOPA}],$$

wenn beide Konzentrationen in derselben Einheit angegeben werden. Gleichwertig gilt

$$\frac{[E]}{\text{nmol dm}^{-3}} = 2.098 \frac{[\text{DOPA}]}{\mu\text{mol dm}^{-3}}.$$

Für die Anfangsprobe ergibt dies $2.098(2.0) = 4.196 \text{ nmol dm}^{-3}$, in Übereinstimmung mit den angegebenen 4.2 nmol dm^{-3} .

3.5 — Beobachtete Geschwindigkeitskonstante

Aus

$$[E] = [E]_0 - k_{\text{obs}} t^2,$$

erhalten wir

$$k_{\text{obs}} = \frac{[E]_0 - [E](t)}{t^2}.$$

Bei $t = 90.0 \text{ min}$ gilt

$$[E](90) = 2.098(0.38) = 0.79724 \text{ nmol dm}^{-3}.$$

Daher ergibt sich

$$k_{\text{obs}} = \frac{4.2 - 0.79724}{(90.0)^2} = 4.2009 \times 10^{-4} \text{ nmol dm}^{-3} \text{ min}^{-2}.$$

Mit sinnvoller Genauigkeit gilt

$$k_{\text{obs}} \approx 4.2 \times 10^{-4} \text{ nmol dm}^{-3} \text{ min}^{-2}.$$

Eine Anpassung unter Verwendung aller Messwerte ergibt ungefähr 4.20×10^{-4} in denselben Einheiten. Die Einheit ist Konzentration dividiert durch das Quadrat der Zeit, wie es die Parabelgleichung erfordert.

3.6 — Erste Halbwertszeit

Die gemessene DOPA-Konzentration ist proportional zur Konzentration an aktivem Enzym. Sie fällt bei $t = 70.0 \text{ min}$ von 2.0 auf $1.00 \mu\text{mol dm}^{-3}$, sodass für die experimentell bestimmte erste Halbwertszeit näherungsweise gilt:

$$t_{1/2} \approx 70 \text{ min}.$$

Allgemein ergibt das Einsetzen von $[E](t_{1/2}) = [E]_0/2$

$$\frac{[E]_0}{2} = [E]_0 - k_{\text{obs}} t_{1/2}^2.$$

Somit gilt

$$t_{1/2} = \sqrt{\frac{[E]_0}{2k_{\text{obs}}}}.$$

Mit dem Koeffizienten aus 3.5 erhält man

$$t_{1/2} = \sqrt{\frac{4.2}{2(4.2 \times 10^{-4})}} = 70.7 \text{ min},$$

in Übereinstimmung mit den etwa 70 min aus den gerundeten experimentellen Daten.

3.7 — Geschwindigkeitsgleichung der Enzyminaktivierung

Es sei

$$C = [\text{Brenzcatechin}], \quad Q = [o\text{-Chinon}], \quad C_0 = C(0).$$

Zunächst ergibt die Ableitung der beobachteten Parabel

$$r_I \equiv -\frac{d[E]}{dt} = 2k_{\text{obs}} t.$$

Somit nimmt die Geschwindigkeit des Verlusts an aktivem Enzym annähernd linear mit der Zeit zu.

Weiterhin zeigen die Halbwertszeitdaten, dass

$$C_0 t_{1/2} \approx 140 \text{ nmol dm}^{-3} \text{ min}.$$

Beispielsweise gilt $1.0(140) = 4.0(35) = 8.0(17.5) = 10.0(14) = 140$; der Eintrag für 6.0 ergibt 138 , was mit der Rundung vereinbar ist. Daher gilt

$$t_{1/2} \propto C_0^{-1}.$$

Bei der festgelegten Anfangskonzentration des Enzyms erfordert die Beziehung aus 3.6 dann

$$k_{\text{obs}} \propto t_{1/2}^{-2} \propto C_0^2.$$

Mit $k_{\text{obs}} = aC_0^2$ lautet die unmittelbar daraus abgeleitete zeitabhängige Geschwindigkeitsgleichung

$$r_I = 2aC_0^2t.$$

Um diese durch die reagierenden Spezies auszudrücken, verwenden wir die Chinonbildung:

$$\frac{dQ}{dt} = k_{\text{catechol}}C.$$

Für das näherungsweise parabolische Modell wird $C \simeq C_0$ angenommen. Dies ist über die Dauer des beschriebenen Versuchs angemessen: Die unabhängig ablaufende Brenzcatechinoxidation verändert dessen Konzentration in 90 min nur um etwa 6.5%. Bei einer anfangs vernachlässigbaren Chinonkonzentration gilt

$$Q(t) \simeq k_{\text{catechol}}C_0t.$$

Ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung sowohl bezüglich Brenzcatechin als auch bezüglich Chinon ergibt daher

$$r_I = k_I CQ \simeq k_I k_{\text{catechol}} C_0^2 t,$$

was genau die erforderlichen Abhängigkeiten von der Zeit und der Anfangskonzentration von Brenzcatechin aufweist. Folglich lautet eine mit den Beobachtungen vereinbare Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d[E]}{dt} = k_I [\text{Brenzcatechin}][o\text{-Chinon}].$$

Integration unter denselben Näherungen liefert

$$[E](t) \simeq [E]_0 - \frac{1}{2} k_I k_{\text{catechol}} C_0^2 t^2,$$

sodass

$$k_{\text{obs}} = \frac{1}{2} k_I k_{\text{catechol}} C_0^2.$$

Hier ist k_I für die Geschwindigkeit des Verlusts an aktivem Enzym definiert und schließt eine etwaige feste Inaktivierungsausbeute pro langsamem Reaktionsereignis ein. Sein durch Anpassung ermittelter Wert beträgt

$$k_I = \frac{2(4.2 \times 10^{-13})}{(7.5 \times 10^{-4})(2.00 \times 10^{-3})^2} \approx 2.8 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

Dieses Modell erklärt die Beobachtungen durch die langsame Bildung einer inaktivierenden Spezies aus Brenzcatechin und Chinon, gefolgt von einer schnellen Reaktion mit dem Enzym. Sauerstoff wird benötigt, um Chinon zu bilden; Chinon und Wasserstoffperoxid ermöglichen diesen Reaktionsweg ohne Brenzcatechin nicht. Die Enzymkonzentration tritt im Ausdruck für die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion nicht auf, solange genügend aktives Enzym verbleibt, um die gebildete Spezies abzufangen.

3.8 — Reaktanten des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts

Das oben hergeleitete Geschwindigkeitsgesetz ist proportional zum Produkt der Brenzcatechinkonzentration und der Chinonkonzentration. Die entsprechenden aufgeführten Reaktanten sind daher



Brenzcatechin ist Oc1ccccc1O, und *o*-Chinon ist O=C1C=CC=CC1=O.

Chinon reichert sich annähernd linear mit der Zeit an, sodass seine langsame Reaktion bei nahezu konstanter Brenzcatechinkonzentration die inaktivierende Spezies mit zunehmender Geschwindigkeit erzeugt. Dies führt zum beobachteten quadratischen Verlust an aktivem Enzym.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Kalium

Elementares Kalium war das erste Metall, das durch Elektrolyse hergestellt wurde (1807). Humphry Davy verwendete voltaische Zellen und Elektroden, die in geschmolzenes KOH eingetaucht waren.

4.1 Geben Sie ausgeglichene Gleichungen für die Vorgänge an der Kathode (1) und der Anode (2) **an. 2 Pkt.**

Es ist wenig bekannt, dass französische Chemiker bereits ein Jahr nach Davy Kalium durch chemische Reduktion herstellten. Bei einer der Methoden wurde ein Gemisch aus Kaliumcarbonat und fein pulverisiertem Kohlenstoff verwendet. Dieses Gemisch wurde in einem Gewehrlauf auf sehr hohe Temperaturen erhitzt. Kohlenstoffmonoxid und Kaliumdampf traten am Ende des Laufs aus, wo das Metall zu einem Feststoff kondensiert werden konnte.

4.2 Schreiben Sie die ausgeglichene Gleichung für die Reaktion **auf**, bei der ausschließlich diese beiden Produkte entstehen. **1 Pkt.**

Die chemische Herstellung von Kalium hatte eine geringe Ausbeute. Je nach den Bedingungen blieb eine beträchtliche Menge einer rötlichen Paste im Gewehrlauf zurück. Gmelin isolierte 1825 aus diesem Rückstand durch Umkristallisieren aus Wasser eine interessante Verbindung (**X**). Die genaue Struktur des Nebenprodukts **X** wurde erst mehr als anderthalb Jahrhunderte später bestimmt.

X ist ein hydratisiertes Salz (2 mol Wasser : 1 mol Salz), das goldgelbe Kristalle bildet. Sein Anion besitzt eine außergewöhnlich symmetrische (wie Schwingungsspektren zeigen) und stabile, planare cyclische Struktur.

Die zweiprotonige Säure (**Y**), die aus dem Salz **X** gebildet werden kann, hat überraschend niedrige $\text{p}K_a$ -Werte (zumindest für den oberflächlichen Betrachter): 0.8 und 2.2.

4.3 Geben Sie den pH-Wert **an**, bei dem 95% der gesamten gelösten Säure **Y** in der neutralen Säureform vorliegen. **3 Pkt.**

4.4 Berechnen Sie den pH-Wert einer 0.01 mol dm^{-3} Lösung des Salzes **X** in reinem Wasser. **4 Pkt.**

Der entscheidende Schritt bei der Strukturaufklärung von **X** war die Behandlung des wasserfreien Salzes mit Iodmethan. Das Salz reagierte mit zwei Äquivalenten Iodmethan. Die dabei erhaltene, etwas flüchtige Verbindung hatte eine molare Masse von 170.12 g/mol (gemessen mit einem Massenspektrometer).

In dem Gemisch wurden außerdem mehrere analoge Salze in kleineren Mengen identifiziert. Die entsprechenden Kaliumsalze ergaben bei der Behandlung mit zwei Äquivalenten MeI Derivate mit folgenden molaren Massen: 142.11 g/mol , 114.10 g/mol , 198.13 g/mol .

4.5 Geben Sie die Verhältnisformel von Gmelins Verbindung **X** an. **4 Pkt.**

4.6 Zeichnen Sie die Struktur der freien Säure **Y**. **3 Pkt.**

Die außergewöhnliche Stabilität der Reihe von Anionen in den zu **X** analogen Salzen lässt sich auf Elektronendelokalisierung zurückführen.

4.7 Zeichnen Sie für das Anion in jedem der vier Salze eine mesomere Grenzstruktur mit einem wesentlichen Beitrag. **4 Pkt.**

Avogadro-Konstante:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Gaskonstante:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Ionenprodukt des Wassers bei 298.15 K:	$K_w = 10^{-14}$	Nullpunkt der Celsius-Skala:	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Faraday-Konstante:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	Planck-Konstante:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Lichtgeschwindigkeit:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Standarddruck:	$p^\circ = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
Ideale Gasgleichung:	$pV = nRT$	Lambert-Beer-Gesetz:	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c$
Enthalpie:	$H = U + pV$	Gibbs-Energie:	$G = H - TS$
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$		Henderson-Hasselbalch-Gleichung:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Arrhenius-Gleichung:	$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$	Integriertes Geschwindigkeitsgesetz nullter Ordnung:	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
Oberfläche einer Kugel:	$A = 4\pi R^2$	Integriertes Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung:	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
Volumen einer Kugel:	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$	$\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r}$ für $ r < 1$	

Periodensystem

1																	18
1 H 1.008	2															2 He 4.003	
3 Li 6.94	4 Be 9.01											13 5 B 10.81	14 6 C 12.01	15 7 N 14.01	16 8 O 16.00	17 9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

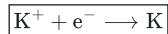
- 4.1** Kathode (1): $\text{K}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}$. Anode (2): $4\text{OH}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$.
- 4.2** $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{C} \longrightarrow 2\text{K(g)} + 3\text{CO(g)}$.
- 4.3** $\text{pH} = -0.48$.
- 4.4** $\text{pH} = 7.21$, unter Berücksichtigung der Autoprotolyse des Wassers bei 298.15 K.
- 4.5 X ist Kaliumcroconat-Dihydrat**, $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, beziehungsweise $\text{C}_5\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_7$ als elementare Verhältnisformel. SMILES: $[\text{K}^+] \cdot [\text{K}^+] \cdot [\text{O}-]\text{C}=\text{C}([\text{O}-])\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}1=\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O}$.
- 4.6 Y ist Croconsäure**, $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5$, auch 4,5-Dihydroxycyclopent-4-en-1,2,3-trion genannt. SMILES: $\text{OC}1=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}1=\text{O}$.
- 4.7** Nachstehend ist für jedes Anion eine wesentliche mesomere Grenzstruktur angegeben. Jede besitzt zwei benachbarte, einfach gebundene, negativ geladene Sauerstoffatome, eine Doppelbindung zwischen den zugehörigen Ringkohlenstoffatomen und Carbonylgruppen an allen übrigen Ringkohlenstoffatomen.

Anion	Formel	SMILES einer mesomeren Grenzstruktur
Croconat	$C_5O_5^{2-}$	<chem>[O-]C1=C([O-])C(=O)C(=O)C1=O</chem>
Squarat	$C_4O_4^{2-}$	<chem>[O-]C1=C([O-])C(=O)C1=O</chem>
Deltat	$C_3O_3^{2-}$	<chem>[O-]C1=C([O-])C1=O</chem>
Rhodizonat	$C_6O_6^{2-}$	<chem>[O-]C1=C([O-])C(=O)C(=O)C(=O)C1=O</chem>

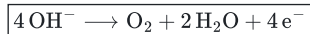
Lösung

4.1

In geschmolzenem Kaliumhydroxid nehmen Kaliumkationen an der Kathode Elektronen auf:



Hydroxidionen geben an der Anode Elektronen ab, wobei Sauerstoff und Wasser entstehen:



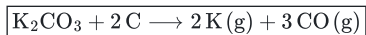
Sowohl die Atombilanz als auch die Ladungsbilanz sind ausgeglichen. Durch Multiplikation der Kathodengleichung mit vier und Addition erhält man die Gesamtreaktion:



Die Spezies sind Kaliumhydroxid, $[K^+]$, $[OH^-]$; Kaliumkation, $[K^+]$; Kalium, $[K]$; Hydroxidion, $[OH^-]$; Disauerstoff, $O=O$; und Wasser, O . Der SMILES des Kaliumatoms beschreibt nicht die metallische Bindung im makroskopischen Metall.

4.2

Eine Formeleinheit Kaliumcarbonat liefert zwei Kaliumatome und drei Sauerstoffatome. Da Kohlenstoffmonoxid das einzige sauerstoffhaltige Produkt ist, müssen drei Moleküle Kohlenstoffmonoxid entstehen. Dafür werden zusätzlich zum Kohlenstoffatom des Carbonats zwei Kohlenstoffatome benötigt:



Kaliumcarbonat hat den SMILES $[K^+] \cdot [K^+] \cdot [O-]C(=O)[O-]$; Kohlenstoffmonoxid hat den SMILES $[C-]\#[O+]$. Elementarer Kohlenstoff ist ein ausgedehnter Festkörper und besitzt keinen einzelnen molekularen SMILES.

4.3

Die zweiprotonige Säure wird als H_2A geschrieben, mit den Gleichgewichten



Dabei ist H^+ , mit dem Protonen-SMILES $[H+]$, die übliche Kurzschreibweise in der Säure-Base-Chemie wässriger Lösungen. Die konkrete Säure und die Anionen werden weiter unten identifiziert.

Bei der üblichen Betrachtung einer idealen Lösung anhand von Konzentrationen gilt

$$K_{a1} = 10^{-0.8} = 0.158489, \quad K_{a2} = 10^{-2.2} = 0.00630957.$$

Es sei $h = [H^+]$, wobei die Konzentrationen in mol dm^{-3} angegeben werden. Die Gleichgewichtsverhältnisse sind

$$\frac{[HA^-]}{[H_2A]} = \frac{K_{a1}}{h}, \quad \frac{[A^{2-}]}{[H_2A]} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2}.$$

Folglich beträgt der als neutrale Säure vorliegende Anteil

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{h^2}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}}.$$

Setzt man $\alpha_0 = 0.95$, erhält man

$$h^2 - 19K_{a1}h - 19K_{a1}K_{a2} = 0.$$

Die positive Wurzel ist

$$h = \frac{19K_{a1} + \sqrt{(19K_{a1})^2 + 76K_{a1}K_{a2}}}{2} = 3.01759 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Somit gilt

$$pH = -\log_{10}(3.01759) = -0.47966 \approx -0.48.$$

Die entsprechenden Anteile betragen 0.950000, 0.049896 und 0.000104 für die neutrale Säure, das Monoanion beziehungsweise das Dianion. Ein negativer pH-Wert ist zulässig.

4.4

Das Dikaliumsalz liefert das Dianion mit der analytischen Konzentration

$$C = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}, \quad [K^+] = 2C.$$

Sein hauptsächliches Hydrolysegleichgewicht lautet



mit

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-2.2}} = 1.58489 \times 10^{-12}.$$

Der Schätzwert $\sqrt{K_b C} = 1.26 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ist mit der Hydroxidkonzentration in reinem Wasser vergleichbar. **Die Autoprotolyse des Wassers muss daher berücksichtigt werden.**

Die Stoffbilanz und die Ladungsbilanz lauten

$$C = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

und

$$2C + h = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-].$$

Durch Eliminieren von C erhält man

$$[\text{OH}^-] = h + [\text{HA}^-] + 2[\text{H}_2\text{A}].$$

Bei annähernd neutralem pH-Wert sind beide Säuredissoziationskonstanten wesentlich größer als h . Somit liegt nahezu die gesamte von der Säure abgeleitete Stoffmenge weiterhin als Dianion vor:

$$[\text{A}^{2-}] \simeq C, \quad [\text{HA}^-] \simeq \frac{Ch}{K_{a2}}, \quad [\text{H}_2\text{A}] \ll [\text{HA}^-].$$

Mit $[\text{OH}^-] = K_w/h$ folgt

$$\frac{K_w}{h} \simeq h + \frac{Ch}{K_{a2}},$$

also

$$h \simeq \sqrt{\frac{K_w}{1 + C/K_{a2}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1 + 0.010/0.00630957}} = 6.22 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Daher gilt

$$\boxed{\text{pH} = 7.2062 \approx 7.21}.$$

Zur Kontrolle:

$$[\text{OH}^-] \approx 1.61 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, \quad [\text{HA}^-] \approx 9.86 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Nur etwa 9.86×10^{-6} der analytischen Säurekonzentration liegen als Monoanion vor, was die Näherung $[\text{A}^{2-}] \simeq C$ bestätigt. Die Lösung der vollständigen Gleichgewichte zusammen mit der Ladungsbilanz ergibt bei der angegebenen Genauigkeit denselben pH-Wert.

4.5

Die Reaktion mit zwei Äquivalenten Iodmethan führt zwei Methylgruppen in das Dianion ein. Mit den angegebenen Atommassen ergibt sich

$$M(\text{CH}_3) = 12.01 + 3(1.008) = 15.034 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die Masse des anionischen Grundgerüsts in **X** beträgt daher

$$170.12 - 2(15.034) = 140.052 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die Massen der Derivate unterscheiden sich um Vielfache von

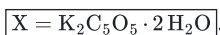
$$28.01 \text{ g mol}^{-1} = 12.01 + 16.00,$$

der Masse einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Einheit. Zieht man die beiden Methylgruppen von jedem Derivat ab, erhält man:

Molare Masse des Derivats / g mol ⁻¹	Molare Masse des Grundgerüsts / g mol ⁻¹	Anzahl der Kohlenstoff-Sauerstoff-Einheiten	Anion
170.12	140.05	5	Croconat, C ₅ O ₅ ²⁻
142.11	112.04	4	Squarat, C ₄ O ₄ ²⁻
114.10	84.03	3	Deltat, C ₃ O ₃ ²⁻
198.13	168.06	6	Rhodizonat, C ₆ O ₆ ²⁻

Zusammen mit der angegebenen planaren cyclischen Symmetrie identifizieren diese Massen die cyclischen Oxokohlenstoff-Dianionen: Ringe aus Kohlenstoffatomen, die je ein exocyclisches Sauerstoffatom pro Kohlenstoffatom tragen.

Bei **X** ist das Grundgerüst C₅O₅²⁻. Zwei Kaliumkationen gleichen seine Ladung aus, und durch die angegebene Hydratation kommen zwei Wassermoleküle hinzu:

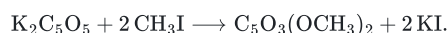


Seine elementare Verhältnisformel lautet gleichwertig



Die Verbindung ist **Kaliumcroconat-Dihydrat**, SMILES [K+].[K+].[O-]C1=C([O-])C(=O)C(=O)C1=O.O.O. Diese Schreibweise gibt die Komponenten und eine mesomere Grenzstruktur des Anions an; sie legt weder das Kristallgitter noch die Koordination des Wassers fest.

Die Methylierung lautet



Das organische Produkt ist **Dimethylcroconat**, SMILES COC1=C(OC)C(=O)C(=O)C1=O. Iodmethan ist CI, und Kaliumiodid ist [K+].[I-]. Die berechnete Produktmasse beträgt

$$M(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5) = 7(12.01) + 6(1.008) + 5(16.00) = 170.118 \text{ g mol}^{-1},$$

was gerundet den angegebenen $170.12 \text{ g mol}^{-1}$ entspricht.

4.6

Durch Protonierung der beiden negativ geladenen Sauerstoffatome einer mesomeren Grenzstruktur des Croconats entsteht **Croconsäure**, $C_5H_2O_5$:



Ihr Name lautet **4,5-Dihydroxycyclopent-4-en-1,2,3-trion**, und ihr SMILES ist:

OC1=C(O)C(=O)C(=O)C1=O

Zum genauen Zeichnen der Struktur:

1. Zeichnen Sie einen Ring aus fünf Kohlenstoffatomen, die fortlaufend von 1–5 nummeriert sind.
2. Zeichnen Sie an jedem der Kohlenstoffatome 1, 2 und 3 ein exocyclisches Carbonylsauerstoffatom ein.
3. Zeichnen Sie zwischen den Kohlenstoffatomen 4 und 5 eine Doppelbindung ein.
4. Fügen Sie an Kohlenstoffatom 4 und an Kohlenstoffatom 5 jeweils eine Hydroxygruppe an.
5. Alle übrigen Ringbindungen sind Einfachbindungen; kein Wasserstoffatom ist direkt an ein Ringkohlenstoffatom gebunden.

Die in 4.3–4.4 verwendeten Säure-Base-Spezies sind daher Croconsäure, Hydrogencroconat und Croconat. **Hydrogencroconat**, $C_5HO_5^-$, hat den repräsentativen SMILES [O-]C1=C(O)C(=O)C(=O)C1=O.

Die niedrigen pK_a -Werte stehen im Einklang mit der Stabilisierung der konjugierten Basen durch Elektronendelokalisierung über das konjugierte Kohlenstoff-Sauerstoff-Gerüst.

4.7

Für jedes Anion lässt sich nach demselben Schema eine wesentliche mesomere Grenzstruktur zeichnen:

- Zeichnen Sie einen Ring aus n Kohlenstoffatomen.
- Wählen Sie zwei benachbarte Ringkohlenstoffatome aus und verbinden Sie diese durch eine Doppelbindung.
- Fügen Sie an jedes dieser beiden Kohlenstoffatome ein einfach gebundenes O^- an.
- Fügen Sie an jedes übrige Ringkohlenstoffatom ein exocyclisches Carbonylsauerstoffatom an.
- Zeichnen Sie alle anderen Ringbindungen als Einfachbindungen.

Daraus ergeben sich die folgenden genauen Strukturzeichnungen:

Anion	Kohlenstoffring	Gruppen an den beiden durch eine Doppelbindung verbundenen Ringkohlenstoffatomen	Gruppen an den übrigen Ringkohlenstoffatomen
Croconat	Fünfgliedrig	Zwei einfach gebundene O^- -Atome	Drei Carbonylgruppen
Squarat	Viergliedrig	Zwei einfach gebundene O^- -Atome	Zwei Carbonylgruppen
Deltat	Dreigliedrig	Zwei einfach gebundene O^- -Atome	Eine Carbonylgruppe
Rhodizonat	Sechsgliedrig	Zwei einfach gebundene O^- -Atome	Vier Carbonylgruppen

Die zugehörigen Namen, Formeln und expliziten SMILES sind unter **Antworten, 4.7** angegeben. In jeder Grenzstruktur besitzt jedes Kohlenstoff- und Sauerstoffatom ein Oktett, die Nettoladung beträgt -2 , und beide negativen Formalladungen liegen auf Sauerstoffatomen.

Durch Verschiebung von Elektronenpaaren entstehen weitere mesomere Grenzstrukturen, ohne dass Atome verschoben werden. Beispielsweise kann ein freies Elektronenpaar eines anionischen Sauerstoffatoms eine Carbonylbindung bilden, während sich die benachbarte Ringdoppelbindung verschiebt und ein weiteres Carbonyl- π -Elektronenpaar auf ein Sauerstoffatom übergeht. Dadurch verlagern sich die negativen Formalladungen innerhalb des konjugierten Gerüsts.

Die tatsächlichen Ionen sind Mesomeriehybride. Die lokalisierten SMILES zeigen weder ihre planare Geometrie noch die delokalisierte Ladung oder den Bindungsausgleich; insbesondere stellt eine einzelne lokalisierte Grenzstruktur nicht die vollständige Symmetrie des Croconats dar.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Unbekannt

Das metallhaltige Salz **A** lässt sich durch eine einfache Austauschreaktion herstellen, indem die kalten, gesättigten wässrigen Lösungen der beiden deutlich gefärbten Verbindungen **B** und **C** im stöchiometrischen Verhältnis gemischt werden. Werden 10.00 g **B** in Lösung mit der Lösung von 12.86 g **C** gemischt und sofort auf $2^\circ C$ abgekühlt, erhält man 4.90 g festes **A**. Die Ausbeute an **A** beträgt 32.6 %.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung von **A** wird zunächst eine iodometrische Analyse durchgeführt. Eine bekannte Masse von **A** wird in einen Titrierkolben gegeben und mit Schwefelsäure angesäuert. Anschließend wird KI im Überschuss zugesetzt, wobei sich ein Niederschlag bildet. Nach einigen Minuten wird Natriumcitratlösung zugegeben, bis die Lösung frei von Niederschlag ist. Die Citrationen bilden mit einem in der Mischung vorhandenen Metallion einen stabilen Komplex, wodurch die zur Niederschlagsbildung führende Reaktion vollständig umgekehrt wird. Die entstandene Mischung wird mit Natriumthiosulfatlösung titriert (Titration I über Reaktion 1). Zur blauen, titrierten Lösung wird eine weitere Portion Schwefelsäure (deutlich mehr als die anfängliche Menge) gegeben, um das Citrat zu protonieren. Der zuvor gebildete feste Niederschlag entsteht erneut [Reaktion 2]. Die Mischung wird mit derselben Thiosulfatlösung titriert (Titration II über Reaktion 1).

Die durchschnittlichen Verbrauchsvolumina für 100.0 mg **A** mit $5.000 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ Thiosulfat betragen 54.12 cm^3 bei Titration I und 5.41 cm^3 bei Titration II.

Beim Erhitzen der wässrigen Lösung von **A** lässt sich der blaue Niederschlag **D** beobachten [Reaktion 3]. Aus der Flüssigkeit über **D** kann die Verbindung **E** auskristallisiert werden. Die niedrige Temperatur während der Synthese von **A** ist wichtig, um eine Verunreinigung durch **E** zu vermeiden.

5.1 Geben Sie ausgeglichene Gleichungen für die Reaktionen [1] und [2] an. 4.0 Pkt.

Die thermische Zersetzung von **A** wurde eingehend untersucht. Wird reines **A** langsam erhitzt, explodiert es bereits bei etwa 75 °C. Wird die Verbindung in Aluminiumoxid dispergiert und die Mischung erhitzt, nimmt die Matrix die überschüssige Wärme auf, sodass die Explosion vermieden werden kann. Zwei Zersetzungsschritte lassen sich beobachten. Im ersten Schritt (bei 65 °C) bildet sich unter einer Massenabnahme von 14.1 % ein aus zwei Komponenten bestehender fester Rückstand [Reaktion 4]. Die Komponenten dieses Rückstands lassen sich leicht trennen, da **F** gut wasserlöslich ist, während sich **G** überhaupt nicht löst. Das Massenverhältnis **F**:**G** beträgt 1.00 : 2.97. Bei weiterem Erhitzen zersetzt sich **F** ohne festen Rückstand [Reaktion 5]. Somit ist reines **G** das endgültige feste Zersetzungsprodukt von **A**. **G** enthält neben 27.0 Massen-% Sauerstoff zwei weitere Elemente. Eine der beiden Komponenten des im ersten Zersetzungsschritt entstehenden Gasgemischs lässt sich leicht quantitativ bestimmen, indem sie in einer sauren Lösung absorbiert wird.

Einige Hinweise

- Die Verbindung **A** zersetzt sich ohne Freisetzung von Sauerstoff.
- Die Verbindung **A** enthält zwei verschiedene Metalle.
- Die Verbindungen **A** und **B** enthalten beide ein Komplexion.
- C** ist eine allen Chemiestudierenden wohlbekannte Verbindung.
- Die Verbindung **F** enthält kein Metall.

5.2 Geben Sie die chemischen Formeln von A–G an. Sie müssen Ihre Berechnungen nicht angeben. Falls Ihre Verbindungen jedoch falsch sind, können Sie für richtige Berechnungen Teilpunkte erhalten. **28.0 Pkt.**

5.3 Geben Sie ausgeglichene Gleichungen für die Reaktionen [3]–[5] an. 12.0 Pkt.

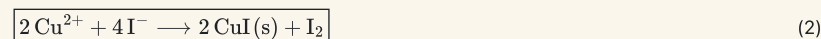
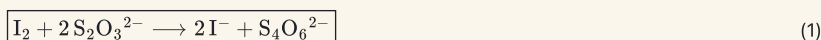
Periodensystem

1																18															
1 H 1.008																2 He 4.003															
3 Li 6.94																4 Be 9.01															
11 Na 22.99																12 Mg 24.30															
19 K 39.10																20 Ca 40.08															
37 Rb 85.47																38 Sr 87.62															
55 Cs 132.9																56 Ba 137.3															
87 Fr -																88 Ra -															
13 Al 26.98																14 Si 28.09															
15 P 30.97																16 S 32.06															
17 Cl 35.45																18 Ar 39.95															
23 V 50.94																24 Cr 52.00															
25 Mn 54.94																26 Fe 55.85															
27 Co 58.93																28 Ni 58.69															
29 Cu 63.55																30 Zn 65.38															
31 Ga 69.72																32 Ge 72.63															
33 As 74.92																34 Se 78.97															
35 Br 79.90																36 Kr 83.80															
39 Y 88.91																40 Zr 91.22															
41 Nb 92.91																42 Mo 95.95															
43 Tc -																44 Ru 101.1															
45 Rh 102.9																46 Pd 106.4															
47 Ag 107.9																48 Cd 112.4															
49 In 114.8																50 Sn 118.7															
51 Sb 121.8																52 Te 127.6															
53 I 126.9																54 Xe 131.3															
72 Hf 178.5																73 Ta 180.9															
74 W 183.8																75 Re 186.2															
76 Os 190.2																77 Ir 192.2															
78 Pt 195.1																79 Au 197.0															
80 Hg 200.6																81 Tl 204.4															
82 Pb 207.2																83 Bi 209.0															
84 Po -																85 At -															
86 Rn -																87 Fr -															
57 La 138.9																58 Ce 140.1															
59 Pr 140.9																60 Nd 144.2															
61 Pm -																62 Sm 150.4															
63 Eu 152.0																64 Gd 157.3															
65 Tb 158.9																66 Dy 162.5															
67 Ho 164.9																68 Er 167.3															
69 Tm 168.9																70 Yb 173.0															
71 Lu 175.0																72 Hf 178.5															
89 Ac -																90 Th 232.0															
91 Pa 231.0																92 U 238.0															
93 Np -																94 Pu -															
95 Am -																96 Cm -															
97 Bk -																98 Cf -															
99 Es -																100 Fm -															
101 Md -																102 No -															
103 Lr -																104 Rf -															

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

• 5.1 — Reaktionen [1] und [2]



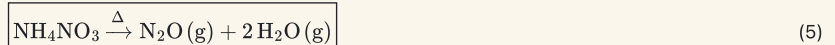
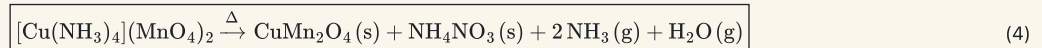
• 5.2 — Formeln von A–G

Verbindung	Formel	Name	SMILES oder formale Darstellung der Formeleinheit
A	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$	Tetraamminkupfer(II)-permanganat	$[\text{Cu}+2](<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])<-[\text{NH}_3] . [\text{O}-] [\text{Mn }] (= \text{O }) (= \text{O }) = \text{O } . [\text{O}-] [\text{Mn }] (= \text{O }) (= \text{O }) = \text{O }$
B	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Tetraamminkupfer(II)-sulfat-Monohydrat	$[\text{Cu}+2](<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])<-[\text{NH}_3] . [\text{O}-] \text{S} (= \text{O }) (= \text{O }) [\text{O}-] . \text{O }$
C	KMnO_4	Kaliumpermanganat	$[\text{K}+] . [\text{O}-] [\text{Mn }] (= \text{O }) (= \text{O }) = \text{O }$
D	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Kupfer(II)-hydroxid	$[\text{Cu}+2] . [\text{OH}-] . [\text{OH}-]$
E	NH_4MnO_4	Ammoniumpermanganat	$[\text{NH}_4+] . [\text{O}-] [\text{Mn }] (= \text{O }) (= \text{O }) = \text{O }$
F	NH_4NO_3	Ammoniumnitrat	$[\text{NH}_4+] . [\text{O}-] [\text{N}+] (= \text{O }) [\text{O}-]$

Verbindung	Formel	Name	SMILES oder formale Darstellung der Formeleinheit
G	CuMn ₂ O ₄	Kupfer-Mangan-Oxid oder Kupfermanganit	Formaler Ionenbestand: [Cu+2] · [Mn+3] · [Mn+3] · [O-2] · [O-2] · [O-2] · [O-2]

SMILES mit koordinativen Bindungen verwenden <- für die Elektronenpaardonation von Ammoniak an Kupfer. Die vier Stickstoffdonoren bilden eine annähernd quadratisch-planare CuN₄-Einheit; die Zeichenfolgen legen keine axialen Kontakte im Kristall fest. Durch Punkte getrennte Darstellungen geben die ionische Zusammensetzung an. **D** und **G** sind Feststoffe mit ausgedehnten Strukturen, sodass ihre Einträge den Bestand einer Formeleinheit statt diskreter Molekülstrukturen angeben.

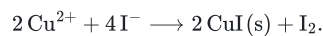
• 5.3 — Reaktionen [3]–[5]



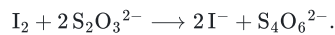
Lösung

5.1 — Identifizierung der iodometrischen Reaktionen

Die blaue Lösung und die Bildung eines unlöslichen Iodids weisen auf Kupfer(II) hin. Iodid reduziert Kupfer(II) zu Kupfer(I), das als Kupfer(I)-iodid ausfällt:



Das Iod wird mit Thiosulfat titriert, wobei Tetrathionat entsteht:



Die molekularen und ionischen Spezies in diesen Gleichungen sind:

Spezies	Name	SMILES
Cu ²⁺	Kupfer(II)-Ion	[Cu+2]
CuI	Kupfer(I)-iodid	[Cu+] · [I-]
I ⁻	Iodidion	[I-]
I ₂	Iod	II
S ₂ O ₃ ²⁻	Thiosulfation	[O-]S(=O)(=O)[S-]
S ₄ O ₆ ²⁻	Tetrathionat	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]

Citrat, C₆H₅O₇³⁻, SMILES [O-]C(=O)CC(O)(CC(=O)[O-])C(=O)[O-], komplexiert Kupfer(II) stark. Der Entzug von freiem Kupfer(II) verschiebt Reaktion [2] in die Rückrichtung: Kupfer(I)-iodid löst sich, und das ursprünglich durch Kupfer(II) erzeugte Iod wird verbraucht.

Folglich **erfasst Titration I die andere oxidierende Komponente von A**. Das anschließende Ansäuern protoniert Citrat, setzt Kupfer(II) frei und ermöglicht, dass Reaktion [2] erneut abläuft. **Titration II erfasst daher ausschließlich Kupfer**.

Die Kombination der Reaktionen [1] und [2] zeigt, dass ein Mol Kupfer(II) bei Titration II einem Mol Thiosulfat entspricht.

5.2 — Identifizierung von A–G

Die folgenden Berechnungen verwenden die angegebenen Atommassen; in den Zwischenergebnissen werden zusätzliche Stellen beibehalten, um Rundungsfehler zu vermeiden.

Kupfergehalt und Zusammensetzung von G.

Für die 100.0 mg-Probe gilt:

$$\begin{aligned} n_{\text{I}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= (5.000 \times 10^{-2})(54.12 \times 10^{-3}) \\ &= 2.706 \times 10^{-3} \text{ mol}, \\ n_{\text{II}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= (5.000 \times 10^{-2})(5.41 \times 10^{-3}) \\ &= 2.705 \times 10^{-4} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Somit gilt:

$$n(\text{Cu}) = 2.705 \times 10^{-4} \text{ mol}, \quad m(\text{Cu}) = 17.19 \text{ mg}.$$

Nach dem ersten Zersetzungsschritt verbleiben 85.9% der ursprünglichen Masse. Mit dem angegebenen Massenverhältnis **F:G** ergibt sich für die aus 100.0 mg **A** erhaltene Masse an **G**:

$$m(\text{G}) = (100.0 \text{ mg})(0.859) \frac{2.97}{1.00 + 2.97} = 64.26 \text{ mg}.$$

Die darin enthaltene Sauerstoffmasse beträgt

$$m(\text{O}) = (0.270)(64.26) = 17.35 \text{ mg}.$$

Daher gilt:

$$\frac{n(\text{O})}{n(\text{Cu})} = \frac{0.01735/16.00}{2.705 \times 10^{-4}} = 4.009 \approx 4.$$

Die verbleibende Masse entfällt auf das zweite Metall:

$$m(\text{zweites Metall}) = 64.26 - 17.35 - 17.19 = 29.72 \text{ mg}.$$

Pro Mol Kupfer sind dies

$$\frac{0.02972}{2.705 \times 10^{-4}} = 109.88 \text{ g mol}^{-1} = 2(54.94) \text{ g mol}^{-1}.$$

Daraus ergeben sich **zwei Manganatome pro Kupferatom** und damit



Der berechnete Sauerstoffanteil bestätigt die Zuordnung:

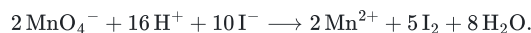
$$M(\text{G}) = 63.55 + 2(54.94) + 4(16.00) = 237.43 \text{ g mol}^{-1},$$
$$w_{\text{O}}(\text{G}) = \frac{64.00}{237.43} \times 100\% = 26.955\% \approx 27.0\%.$$

Das oxidierende Anion und der Komplex in A.

Das Verhältnis der Titrationsvolumina beträgt

$$\frac{n_{\text{I}}}{n_{\text{II}}} = \frac{54.12}{5.41} = 10.00.$$

Das vom Kupfer verschiedene Oxidationsmittel nimmt somit zehn Elektronen pro Kupferatom auf. Da auf jedes Kupferatom zwei Manganatome kommen, nimmt jedes Manganatom fünf Elektronen auf. Dies entspricht der Reduktion von Permanganat zu Mangan(II) im Säuren:



Hier ist das Permanganation MnO_4^- , SMILES [O-][Mn](=O)=O; Mangan(II) wird durch [Mn+2] und ein Proton durch [H+] dargestellt. Im Permanganat ist Mangan tetraedrisch koordiniert; seine SMILES gibt eine lokalisierte mesomere Grenzstruktur wieder.

Ein Permanganation erzeugt eine Iodmenge, zu deren Titration fünf Thiosulfationen benötigt werden. Unabhängig davon gilt:

$$n(\text{MnO}_4^-) = \frac{2.706 \times 10^{-3}}{5} = 5.412 \times 10^{-4} \text{ mol},$$
$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)}{n(\text{Cu})} = \frac{5.412 \times 10^{-4}}{2.705 \times 10^{-4}} = 2.001 \approx 2.$$

Die Masse von **A** pro Mol Kupfer beträgt

$$\frac{0.1000 \text{ g}}{2.705 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 369.7 \text{ g mol}^{-1}.$$

Nach Abzug eines Kupferatoms und zweier Permanganationen verbleiben ungefähr

$$369.7 - 63.55 - 2(54.94 + 64.00) = 68.3 \text{ g mol}^{-1}.$$

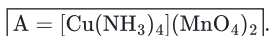
Das in Säure absorbierbare Gas deutet auf Ammoniak, NH_3 , SMILES N, hin. Der Beitrag von vier Ammoniakliganden beträgt

$$4M(\text{NH}_3) = 4[14.01 + 3(1.008)] = 68.136 \text{ g mol}^{-1}.$$

Somit ist das Komplexion Tetraamminkupfer(II),



SMILES [Cu+2]([NH3])([NH3])([NH3])[NH3], und



Die berechnete molare Masse beträgt

$$M(\text{A}) = 369.566 \text{ g mol}^{-1}.$$

Diese Formel ergibt

$$V_{\text{I}} = \frac{10(0.1000/369.566)}{0.05000} = 0.0541175 \text{ dm}^3 = 54.12 \text{ cm}^3,$$
$$V_{\text{II}} = \frac{0.1000/369.566}{0.05000} = 0.00541175 \text{ dm}^3 = 5.41 \text{ cm}^3,$$

in Übereinstimmung mit beiden Titrationen.

Identifizierung von B und C anhand der Herstellung.

Die theoretische Masse von **A** beträgt

$$m_{\text{theor}}(\text{A}) = \frac{4.90}{0.326} = 15.0307 \text{ g},$$

entsprechend

$$n_{\text{theor}}(\text{A}) = \frac{15.0307}{369.566} = 0.0406712 \text{ mol}.$$

Bei der Austauschreaktion liefert **B** ein Tetraamminkupfer(II)-Ion pro Formeleinheit von **A**, während zwei Formeleinheiten des Permanganatsalzes **C** mit einwertigem Kation benötigt werden. Die daraus abgeleiteten molaren Massen sind daher

$$M(\text{B}) \approx \frac{10.00}{0.0406712} = 245.9 \text{ g mol}^{-1},$$
$$M(\text{C}) \approx \frac{12.86}{2(0.0406712)} = 158.1 \text{ g mol}^{-1}.$$

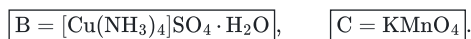
Die bekannte violette Verbindung **C** ist Kaliumpermanganat:

$$M(\text{KMnO}_4) = 39.10 + 54.94 + 64.00 = 158.04 \text{ g mol}^{-1}.$$

Das tiefblaue Kupferamminsalz, das zu **B** passt, ist Tetraamminkupfer(II)-sulfat-Monohydrat:

$$M([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 63.55 + 4(17.034) + 96.06 + 18.016 \\ = 245.762 \text{ g mol}^{-1}.$$

Somit gilt:



Die Herstellung erfolgt gemäß



Das andere Salz ist Kaliumsulfat, K_2SO_4 , SMILES $[\text{K}+] \cdot [\text{K}+] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$. Wasser hat die SMILES O .

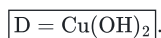
Überprüfung der angegebenen Mengen:

$$m(\text{C}) = \frac{10.00}{245.762}(2)(158.04) = 12.861 \text{ g}, \\ m_{\text{isolated}}(\text{A}) = \frac{10.00}{245.762}(369.566)(0.326) = 4.902 \text{ g},$$

was gerundet 12.86 g beziehungsweise 4.90 g ergibt.

Identifizierung von D und E.

Das Erhitzen des Amminkomplexes in wässriger Lösung begünstigt die Abgabe von Ammoniak. Der blaue kupferhaltige Niederschlag ist Kupfer(II)-hydroxid:



Die Bildung einer Formeleinheit des Hydroxids verbraucht zwei Wassermoleküle. Zwei Ammoniakliganden werden zu Ammoniumionen, und die beiden anderen werden als Ammoniak freigesetzt. Die beiden Permanganationen verbleiben daher mit Ammonium:



Das Ammoniumion, NH_4^+ , hat die SMILES $[\text{NH}_4+]$. Dies erklärt, warum beim Erwärmen des Synthesegemischs **E** als Verunreinigung auftreten kann.

Identifizierung von F.

Eine Formeleinheit von **A** ergibt eine Formeleinheit von **G**. Aus dem Massenverhältnis im Rückstand ergibt sich für die Masse von **F**, die zusammen mit einem Mol **G** vorliegt:

$$\frac{237.43}{2.97} = 79.94 \text{ g}.$$

Dies entspricht einem Mol Ammoniumnitrat:

$$M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 2(14.01) + 4(1.008) + 3(16.00) = 80.052 \text{ g mol}^{-1}.$$

Ammoniumnitrat ist wasserlöslich, enthält kein Metall und zersetzt sich zu gasförmigen Produkten. Daher gilt:



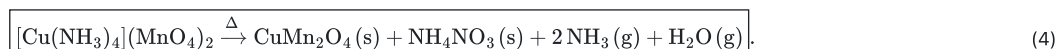
Sein Nitration, NO_3^- , hat die SMILES $[\text{O}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$; das Ion ist trigonal-planar mit delokalisierten Bindungen.

5.3 — Gleichungen der Zersetzung in wässriger Lösung und der thermischen Zersetzung

Für die Zersetzung in wässriger Lösung ergeben die Zuordnungen von **D** und **E**:



Für den ersten thermischen Zersetzungsschritt verbleiben nach Abzug von CuMn_2O_4 und NH_4NO_3 von der Zusammensetzung von **A** genau zwei Ammoniakmoleküle und ein Wassermolekül:



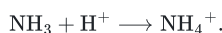
Die vorhergesagte Massenabnahme beträgt

$$\frac{2M(\text{NH}_3) + M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{A})} \times 100\% = \frac{2(17.034) + 18.016}{369.566} \times 100\% = 14.093\% \approx 14.1\%.$$

Das vorhergesagte Massenverhältnis der Feststoffe beträgt

$$m(\text{F}) : m(\text{G}) = 80.052 : 237.43 = 1.00 : 2.966 \approx 1.00 : 2.97.$$

Das durch Absorption in Säure leicht quantitativ bestimmbare Gas ist Ammoniak:



Reaktion [4] steht auch mit einer internen Elektronenübertragung im Einklang: Zwei Manganatome werden von +7 auf die formale Oxidationsstufe +3 reduziert und nehmen insgesamt acht Elektronen auf, während ein Amminstickstoffatom von −3 auf +5 im Nitrat oxidiert wird und dabei acht Elektronen abgibt.

Schließlich zersetzt sich Ammoniumnitrat ohne festen Rückstand und ohne Sauerstoffentwicklung:

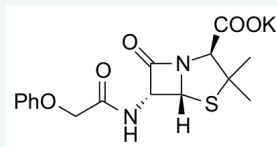


Das stickstoffhaltige Gas ist **Distickstoffmonoxid**, N_2O , SMILES N#[N+][O-]. Es besitzt eine lineare N–N–O-Anordnung; die SMILES stellt eine mesomere Grenzstruktur dar.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Penicillin

Penicilline sind eine Gruppe von Antibiotika, die seit ihrer Entdeckung eine entscheidende Rolle in der Medizin spielen.



Penicillin VK

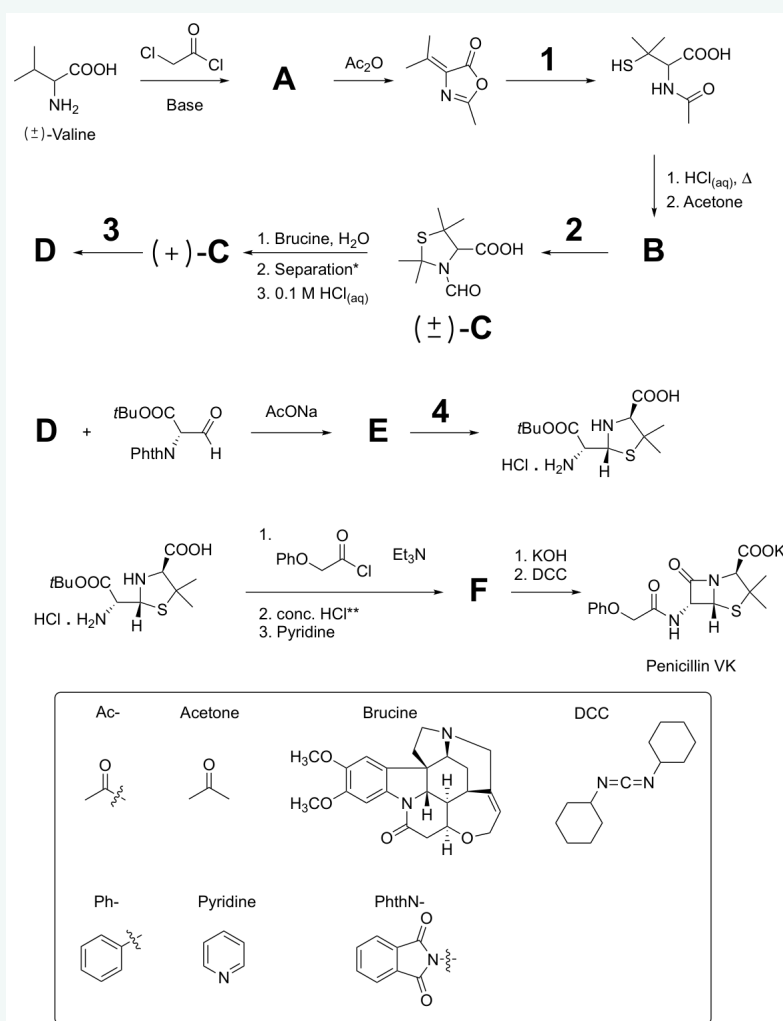
6.1. Markieren Sie die stereogenen Kohlenstoffzentren in der Struktur von Penicillin VK auf dem Antwortbogen. **Schreiben** Sie die entsprechenden *R/S*-Stereodeskriptoren neben die Zentren auf dem Antwortbogen. **6 Pkt.**

6.2. Geben Sie die Gesamtzahl der möglichen Stereoisomere von Penicillin VK an. **2 Pkt.**

Eine der vielen Synthesemethoden zur Herstellung von Penicillin VK geht von der Aminosäure Valin aus, wie im Schema auf der nächsten Seite dieser Aufgabe dargestellt.

Hinweise:

- Das ^1H NMR-Spektrum der Verbindung **A** enthält neben anderen Signalen zwei Signale, deren Integrale jeweils 3H entsprechen. Beide Signale sind Doublets.
- Die Verbindungen **A** und **D** sind offenkettige Verbindungen, während **B** und **E** jeweils einen fünfgliedrigen Ring besitzen (zusätzlich zu etwaigen Ringen in der PhthN-Gruppe).
- Brucin wird zur Racematspaltung verwendet.



*Bitte beachten Sie, dass bei der Bildung von **(+)-C** das Wort „Separation“ **Trennung** bedeutet.

Conc. HCl bedeutet **konzentrierte HCl.

6.3. Wählen Sie auf dem Antwortbogen das geeignete Reagenz für die nummerierten Schritte (1–4) aus. **8 Pkt.**

- a) 2 M HCl_(aq)
- b) SO₃, H₂SO₄
- c) NaOH_(aq)
- d) HCO₂H, Ac₂O
- e) i) N₂H₄ ii) HCl_(aq), AcOH
- f) i) H₂S, Na, CH₃OH ii) H₂O

6.4. Zeichnen Sie die Strukturen von **A**, **B**, **(+)-C**, **D**, **E** und **F** auf den Antwortbogen. **Stellen** Sie die räumliche Struktur gegebenenfalls mithilfe der Keilstrichschreibweise (



) dar. **18 Pkt.**

6.5. Wählen Sie auf dem Antwortbogen die Rolle von Aceton bei dem zu **B** führenden Schritt aus. **2 Pkt.**

- a) Lösungsmittel
- b) Katalysator
- c) Elektrophil
- d) Nukleophil

6.6. Wählen Sie auf dem Antwortbogen die Rolle von DCC bei dem von **F** zu Penicillin VK führenden Schritt aus. **2 Pkt.**

- a) Oxidationsmittel
- b) Katalysator
- c) Kupplungsreagenz
- d) Radikalinitiator

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **6.1.** Es gibt **drei stereogene Kohlenstoffzentren** mit der Konfiguration (*2S*, *5R*, *6R*) gemäß der üblichen Penam-Nummerierung:
 - Kohlenstoffatom mit der Carboxylatgruppe: *S*.
 - Kohlenstoffatom an der Ringverknüpfung mit dem explizit eingezeichneten Wasserstoffatom: *R*.
 - β-Lactam-Kohlenstoffatom mit dem Phenoxyacetamido-Substituenten: *R*.
- **6.2.** 8 Stereoisomere.
- **6.3.** 1 → f; 2 → d; 3 → a; 4 → e.
- **6.4.** Die Strukturen sind nachfolgend angegeben. **A** und **B** sind Racemate; ihre SMILES geben die Konnektivität an, ohne eines der Enantiomere festzulegen.

Verbindung	Name	SMILES
A	(±)- <i>N</i> -(2-Chloracetyl)valin	<chem>CC(C)C(NC(=O)CCl)C(=O)O</chem>
B	(±)-2,2,5,5-Tetramethyl-1,3-thiazolidin-4-carbonsäure	<chem>CC1(C)NC(C(=O)O)C(C)(C)S1</chem>
(+)-C	(4 <i>S</i>)-3-Formyl-2,2,5,5-tetramethyl-1,3-thiazolidin-4-carbonsäure	<chem>CC1(C)N(C=O)[C@@H](C(=O)O)C(C)(C)S1</chem>
D	(2 <i>S</i>)-2-Amino-3-methyl-3-sulfanylbutansäure, D-Penicillamin	<chem>CC(C)(S)[C@@H](N)C(=O)O</chem>
E	(2 <i>R</i> , 4 <i>S</i>)-2-[(1 <i>R</i>)-2-tert-Butoxy-1-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)-2-oxoethyl]-5,5-dimethyl-1,3-thiazolidin-4-carbonsäure	<chem>CC(C)(C)OC(=O)[C@@H](N1C(=O)C2CCCC2C1=O)[C@H]1SC(C)(C)[C@H](C(=O)O)N1</chem>
F	Penicilloinsäure V: (2 <i>R</i> , 4 <i>S</i>)-2-[(<i>R</i>)-Carboxy(2-phenoxyacetamido)methyl]-5,5-dimethyl-1,3-thiazolidin-4-carbonsäure	<chem>O=C(O)[C@@H](NC(=O)COC1CCCC1)[C@H]1SC(C)(C)[C@H](C(=O)O)N1</chem>

D ist oben in seiner neutralen Form dargestellt. Im sauren Gemisch aus Schritt 3 liegt es als **D-Penicillaminhydrochlorid**, CC(C)(S)[C@@H]([NH3+])C(=O)O.[Cl-], vor.

- **6.5. c) Elektrophil.**
- **6.6. c) Kupplungsreagenz.**

Lösung

6.1. Stereogene Zentren und absolute Konfigurationen

Penicillin VK ist Kalium-(2*S*, 5*R*, 6*R*)-6-(2-phenoxyacetamido)-3,3-dimethyl-7-oxo-4-thia-1-azabicyclo[3.2.0]heptan-2-carboxylat:

CC1(C)S[C@@H]2[C@H](NC(=O)COC3CCCC3)C(=O)N2[C@H]1C(=O)[O-].[K+]

Die drei stereogenen Kohlenstoffatome und ihre CIP-Prioritäten sind:

Zentrum	Position in der vorgegebenen Zeichnung	Prioritäten, von der höchsten zur niedrigsten	Konfiguration
C_2	Kohlenstoffatom oben rechts mit der Carboxylatgruppe	Ringstickstoff; gem-Dimethyl-Kohlenstoffatom; Carboxylat-Kohlenstoffatom; Wasserstoff	<i>S</i>
C_5	Kohlenstoffatom an der Ringverknüpfung mit dem über einen ausgefüllten Keil gebundenen Wasserstoffatom	Schwefel; Ringstickstoff; C_6 ; Wasserstoff	<i>R</i>
C_6	β -Lactam-Kohlenstoffatom mit dem über eine gestrichelte Bindung gebundenen Amidsubstituenten	Stickstoff der Seitenkette; C_5 ; β -Lactam-Carbonylkohlenstoffatom; Wasserstoff	<i>R</i>

Zwei Vergleiche zwischen Kohlenstoffatomen verdienen besondere Beachtung:

- An C_2 weist das gem-Dimethyl-Kohlenstoffatom in der nächsten Ebene die Atome (S, C, C) auf, während das Carboxylat-Kohlenstoffatom Sauerstoffatome aufweist. Der Schwefel verleiht Ersterem die höhere Priorität.
- An C_6 weist der C_5 -Zweig (S, N, H) auf, während der Carbonylzweig (O, O, N) aufweist. Auch hier hat der schwefelhaltige Zweig die höhere Priorität.

Die Anwendung dieser Prioritäten auf die dargestellten Keile und gestrichelten Bindungen ergibt ($2S, 5R, 6R$). Das Kohlenstoffatom mit den beiden Methylgruppen ist nicht stereogen, da diese beiden Substituenten identisch sind.

6.2. Anzahl der Stereoisomere

Es gibt drei stereogene Kohlenstoffzentren und keine innere Symmetrie, die zu einer meso-Form führt. Daher gilt:

$$N_{\text{Stereoisomere}} = 2^3 = \boxed{8}.$$

Diese bilden vier Enantiomerenpaare.

6.3. Identifizierung der Reagenzien

Schritt	Auswahl und Reagenzien mit SMILES	Begründung
1	f : Schwefelwasserstoff S, Natrium [Na], Methanol CO; anschließend Wasser O	Führt die Thiolgruppe am Kohlenstoffatom mit den beiden Methylgruppen ein; die anschließende Hydrolyse öffnet das Oxazolon.
2	d : Ameisensäure O=CO, Essigsäureanhydrid CC(=O)OC(C)=O	Formyliert den Thiazolidinstickstoff, wobei die dargestellte <i>N</i> -Formylverbindung C entsteht.
3	a : 2 M wässrige Salzsäure; Chlorwasserstoff Cl	Hydrolysiert die <i>N</i> -Formylgruppe und das aus Aceton gebildete cyclische <i>N, S</i> -Acetal, wobei offenkettiges Penicillamin freigesetzt wird.
4	e : Hydrazin NN; anschließend Salzsäure Cl und Essigsäure CC(=O)O	Entfernt die Phthaloyl-Schutzgruppe durch Hydrazinolyse und liefert das Aminoesterhydrochlorid.

Die molekulare SMILES Cl bezeichnet Chlorwasserstoff. Seine ionisierte Darstellung in wässriger Lösung ist Oxoniumchlorid, $[\text{OH}_3^+] \cdot [\text{Cl}^-]$.

6.4. Strukturen und Reaktionsfolge

Die nachfolgenden Gleichungen sind ausgeglichene Nettogleichungen. Es werden die neutralen Formen verwendet, sofern nicht ausdrücklich ein Hydrochlorid angegeben ist.

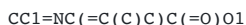
Bildung von A und des Oxazolons. Racemisches Valin, 2-Amino-3-methylbutansäure, CC(C)C(N)C(=O)O , wird mit Chloracetylchlorid, O=C(Cl)CCl , am Stickstoff acyliert:



Die zugesetzte Base fängt den Chlorwasserstoff ab. Somit ist **A** *N*-(2-Chloracetyl)valin.

Die Isopropylgruppe bleibt intakt. Jede Methylgruppe koppelt mit dem benachbarten Methinproton und ergibt dadurch ein Dublett mit einem Integral entsprechend drei Wasserstoffatomen. Die beiden Methylgruppen können unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen, da das Molekül das benachbarte stereogene α -Kohlenstoffatom enthält. Dies stimmt mit dem NMR-Hinweis überein.

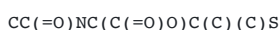
Mit **U** sei das dargestellte Oxazolon bezeichnet, 2-Methyl-4-(propan-2-yliden)-1,3-oxazol-5(4H)-on:



Seine Bildung umfasst eine Cyclodehydratisierung und die Abspaltung von Chlorwasserstoff. Unter Einbeziehung von Essigsäureanhydrid als Dehydratisierungsreagenz ergibt sich die Nettobilanz



Einführung von Schwefel und Bildung von B. In Schritt 1 addiert Hydrogensulfid, $[\text{SH}^-]$, an die exocyclische Doppelbindung am Kohlenstoffatom mit den beiden Methylgruppen. Durch anschließende Hydrolyse wird das Oxazolon geöffnet, wobei **X**, *N*-Acetyl-DL-penicillamin, entsteht:



Die Nettoreaktion lautet



Heiße wässrige Salzsäure hydrolysiert die Acetyl-Schutzgruppe. Bezeichnet man das entstehende racemische Penicillamin mit **P**, $\text{CC(C)(S)C(N)C(=O)O}$, so lautet die Bilanz für die neutralen Formen



Die Amino- und Thiolgruppen von **P** kondensieren anschließend mit Aceton, Propan-2-on, CC(=O)C :

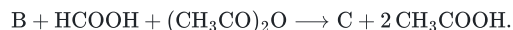


Der entstehende fünfgliedrige Ring weist folgende Abfolge auf:

S — aus Aceton stammendes Kohlenstoffatom — N — carboxylgruppentragendes Kohlenstoffatom — gem-Dimethyl-Kohlenstoffatom.

Folglich ist **B** racemische 2,2,5,5-Tetramethyl-1,3-thiazolidin-4-carbonsäure. Das aus Aceton stammende Kohlenstoffatom ist nicht stereogen, da es zwei identische Methylgruppen trägt.

Bildung und Racematspaltung von C. Durch Essigsäureanhydrid aktivierte Ameisensäure formyliert den sekundären Ringstickstoff:



In diesem Stadium liegt **C** racemisch vor. Brucin bildet mit seinen beiden Enantiomeren diastereomere Salze, wodurch eine physikalische Trennung möglich wird. Die anschließende Behandlung mit verdünnter Säure setzt **(+)-C** frei.

Das Vorzeichen der optischen Drehung bestimmt **nicht** den *R/S*-Deskriptor. Die erforderliche Konfiguration ergibt sich aus der Synthese: Dieses carboxylgruppenträgende Stereozentrum wird zum carboxylgruppenträgenden *S*-Zentrum von Penicillin VK. Dementsprechend besitzt **(+)-C** die Konfiguration *4S*.

Bildung von D. Schritt 3 hydrolysiert sowohl das Formamid als auch das aus Aceton gebildete *N, S*-Acetal:

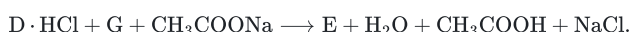


Somit ist **D** (*S*)-Penicillamin, das unter diesen Bedingungen als Hydrochlorid erhalten wird. Sein stereogenes Kohlenstoffatom behält seine Konfiguration bei.

Bildung von E. Mit **G** sei der im Schema vorgegebene Aldehyd bezeichnet: tert-Butyl-(2*S*)-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)-3-oxopropanoat:



Die Aminogruppe von **D** kondensiert mit dem Aldehyd, und eine intramolekulare Thioladdition schließt einen fünfgliedrigen Thiazolidinring. Natriumacetat, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-][\text{Na}^+]$, ermöglicht die Kondensation des Hydrochloridsalzes. Eine ausgeglichene Nettogleichung lautet



Hier ist Natriumchlorid $[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]$.

In **E** gilt:

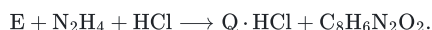
- Das Penicillamin-Stereozentrum wird zu *C*₄ des Thiazolidins mit der Konfiguration *S*.
- Das ehemalige Aldehydkohlenstoffatom wird zum neuen *C*₂ des Thiazolidins mit der Konfiguration *R* für das Produkt, das in der dargestellten Synthese weiter umgesetzt wird.
- Das außerhalb des Rings liegende Kohlenstoffatom mit der Phthalimidogruppe besitzt die Konfiguration *R*.

Die letzte Zuordnung beinhaltet einen **Wechsel des Deskriptors ohne Inversion**. In **G** hat das Esterkohlenstoffatom eine höhere Priorität als das Aldehydkohlenstoffatom, da ihre Atome in der nächsten Ebene (O, O, O) beziehungsweise (O, O, H) sind. Nach der Cyclisierung ist das ehemalige Aldehydkohlenstoffatom an Schwefel, Stickstoff und Wasserstoff gebunden. Dieser Zweig hat nun eine höhere Priorität als der Esterzweig, wodurch sich der Deskriptor des räumlich unveränderten Stereozentrums von *S* zu *R* ändert.

Entfernung der Phthaloylgruppe. Mit $\text{Q} \cdot \text{HCl}$ sei das nach Schritt 4 dargestellte Aminoesterhydrochlorid bezeichnet: das Hydrochlorid der (2*R*, 4*S*)-2-[(1*R*)-1-Amino-2-tert-butoxy-2-oxoethyl]-5,5-dimethyl-1,3-thiazolidin-4-carbonsäure:



Hydrazin entfernt die Phthaloylgruppe, wobei Phthalhydrazid, $\text{O}=\text{C1NNC}(=\text{O})\text{C2CCCC21}$, mit der Formel $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ entsteht. Unter Einbeziehung der Hydrochloridbildung gilt:



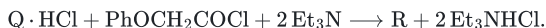
Der tert-Butylester bleibt erhalten.

Bildung von F. Phenoxyacetylchlorid, $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{COC1CCCC1}$, acyliert die neu freigesetzte Aminogruppe. Triethylamin, $\text{CCN}(\text{CC})\text{CC}$, nimmt die Säure auf.

Mit **R** sei der entstehende tert-Butylester der Seitenkette von Penicilloinsäure V bezeichnet:

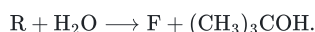


Unter Berücksichtigung des anfänglich vorliegenden Hydrochlorids und der bei der Acylierung entstehenden Säure gilt:



Triethylammoniumchlorid ist $\text{CC}[\text{NH}_3^+](\text{CC})\text{CC} \cdot [\text{Cl}^-]$.

Konzentrierte Salzsäure spaltet den tert-Butylester; Pyridin, n1cccc1 , dient der anschließenden basischen Aufarbeitung. Als Nettoesterhydrolyse geschrieben gilt:



Der Alkohol in dieser Bilanz ist tert-Butanol, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{O}$. **F** enthält daher zwei freie Carbonsäuregruppen, einen freien Thiazolidinstickstoff und die eingeführte Phenoxyacetamido-Seitenkette.

Präzise Angaben zur Keilstrichschreibweise für den Antwortbogen:

- **A und B:** Stellen Sie racemische Strukturen dar, indem Sie stereochemisch nicht festgelegte Bindungen verwenden oder beide Enantiomere zeichnen.
- **(+)-C:** Behalten Sie die Orientierung des gezeichneten racemischen **C** bei. Zeichnen Sie die Bindung von seinem stereogenen Ringkohlenstoffatom zur rechts liegenden Carboxylgruppe als **gestrichelten Keil**, wobei das zugehörige Wasserstoffatom zum Betrachter zeigt. Dies ergibt *4S*.
- **D:** Zeichnen Sie das Grundgerüst mit dem thiolgruppenträgenden gem-Dimethyl-Kohlenstoffatom links und dem Carboxylkohlenstoffatom rechts. Zeichnen Sie die Aminogruppe unterhalb des Stereozentrums an einem **gestrichelten Keil**, wobei das Wasserstoffatom zum Betrachter zeigt. Dies ergibt *2S*.
- **E und F:** Verwenden Sie die Orientierung des nach Schritt 4 dargestellten Aminoesters. Behalten Sie die Bindung zwischen Ring-*C*₄ und Carboxylgruppe als **ausgefüllten Keil**, die Bindung zwischen Ring-*C*₂ und Wasserstoffatom als **ausgefüllten Keil** und die Bindung des außerhalb

des Rings liegenden Stereozentrums zu seinem Stickstoffsubstituenten als **gestrichelten Keil** bei. In **E** gehört dieser Stickstoff zur Phthalimidgruppe; in **F** gehört er zur Phenoxyacetamidogruppe. **E** besitzt den tert-Butylester, während **F** die entsprechende freie Carbonsäure besitzt.

6.5. Rolle von Aceton

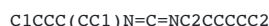
Aceton, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$, wirkt als **Elektrophil**.

Sein Carbonylkohlenstoffatom wird von der Aminogruppe nukleophil angegriffen. Kondensation und intramolekularer Angriff des Schwefels führen anschließend zum cyclischen *N*, *S*-Acetal. Das Carbonylkohlenstoffatom des Acetons wird zum Ringkohlenstoffatom zwischen Stickstoff und Schwefel und behält dabei beide Methylgruppen.

Die richtige Auswahl ist somit **c**).

6.6. Rolle von DCC

DCC ist *N*, *N'*-Dicyclohexylcarbodiimid:

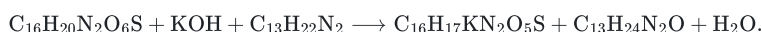


Es wirkt als **Kupplungsreagenz**, indem es die Carboxylgruppe der Seitenkette von **F** für den intramolekularen Angriff des Thiazolidinstickstoffs aktiviert. Die Bildung dieser Amidbindung schließt den viergliedrigen β -Lactamring.

DCC wird verbraucht, wobei *N*, *N'*-Dicyclohexylharnstoff, **DCU**, entsteht:



Unter Einbeziehung von Kaliumhydroxid, $[\text{K}^+]$, $[\text{OH}^-]$, lautet die insgesamt nach Atomen ausgeglichene Reaktion



Die organischen Edukte sind **F** und DCC; die organischen Produkte sind **Penicillin VK** und DCU. Die nicht in das β -Lactam eingebaute Carboxylgruppe bleibt als Kaliumcarboxylat erhalten.

Die richtige Auswahl ist somit **c**).

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 7: SABIC

Die Saudi Basic Industries Corporation (SABIC) wurde Mitte der 1970er-Jahre im Rahmen des Plans Saudi-Arabiens zur Diversifizierung seiner Wirtschaft gegründet. Heute ist SABIC ein weltweit tätiger Chemieriese, der jährlich 69 Millionen Tonnen Produkte herstellt.

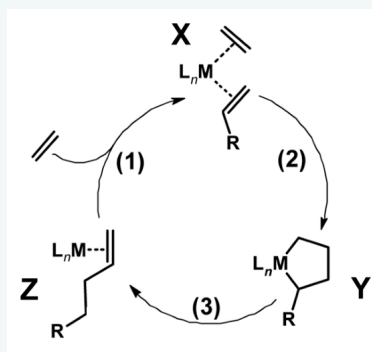
Teil A

Die eigene, einzigartige Technologie von SABIC zur Oligomerisierung von Ethen (Oligomere sind Polymere mit wenigen Monomereinheiten) liefert lineare Alpha-Olefine (1-Alkene), die in zahlreichen industriellen Anwendungen eingesetzt werden.

Lineare Alpha-Olefine werden durch katalytische Oligomerisierung von Ethen hergestellt, wobei verschiedene Kettenlängen mit einer bestimmten Verteilung entstehen. Unterschiedliche Katalysatoren können zu unterschiedlichen Produktverteilungen führen.

Bei der geometrischen oder Schulz-Flory-Verteilung ist jede Oligomerfraktion mit der vorhergehenden Fraktion durch die Gleichung $T_{n+1} = \alpha T_n$ verknüpft, wobei T_n die Stoffmenge des Oligomers mit n Etheneinheiten bezeichnet und α eine Konstante ist, die als Wahrscheinlichkeit des Kettenwachstums bezeichnet wird. Ethen, das Monomer, gehört nicht zu dieser Reihe ($n \geq 2$).

Ein katalytischer Oligomerisierungsprozess lässt sich durch einen relativ einfachen Mechanismus beschreiben:



Obwohl dieser Mechanismus keine klassische Kettenreaktion ist, da das Endprodukt nicht innerhalb des Zyklus entsteht, lässt sich die übliche kinetische Behandlung von Kettenreaktionen darauf anwenden. Die drei dargestellten Prozesse (**1–3**) sind allesamt Kettenfortpflanzungsschritte. R wird mit jedem Zyklus verlängert.

Alle drei Reaktionen sind hinsichtlich der Kettenträger erster Ordnung. Verwenden Sie für Ethen eine unbekannte Reaktionsordnung ρ , die später bestimmt werden soll.

7.1 Geben Sie die Geschwindigkeitsgleichungen für die Reaktionen **1–3** an und verwenden Sie dabei k_1 , k_2 und k_3 als die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten, die unabhängig von der Länge der Kohlenstoffkette sind. **1 Pkt.**

Der Kettenabbruchschritt, bei dem die Oligomere entstehen, ist eine Reaktion erster Ordnung, die mit Reaktion **1** konkurriert.

7.2 Geben Sie i) die Reaktionsgleichung und ii) die Geschwindigkeitsgleichung des Kettenabbruchs an. Verwenden Sie k_t als zugehörige Geschwindigkeitskonstante. **2 Pkt.**

7.3 Bestimmen Sie den Wert von p , der sicherstellt, dass das Produktgemisch der Olefine das erforderliche Produktverhältnis gemäß der Schulz-Flory-Verteilung aufweist, wenn die Reaktion in einem geschlossenen System durchgeführt wird. **Leiten** Sie für diesen Fall eine Formel her, die α als Funktion der Geschwindigkeitskonstanten angibt. **4 Pkt.**

Aluminiumalkyle werden als Cokatalysatoren bei der Oligomerisierung von Ethen eingesetzt. Es wurde festgestellt, dass sie auch die Friedel-Crafts-Alkylierung der für die Oligomerisierung verwendeten aromatischen Lösungsmittel katalysieren.

Bei einer typischen Oligomerisierungsreaktion wurde eine alkylierte aromatische Verbindung **Q** aus dem komplexen Reaktionsgemisch der Ethenoligomerisierung mit Toluol als Lösungsmittel isoliert. Die alkylierte aromatische Verbindung **Q** hat die Summenformel $C_{11}H_{16}$, und ihr ^1H -NMR-Spektrum enthält die folgenden Signale.

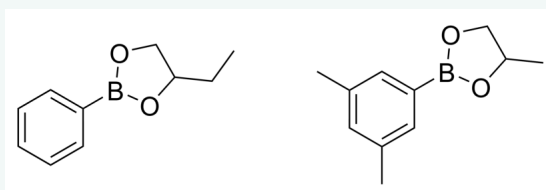
^1H -NMR von **Q**: δ 0.9 (*t*, 3H); 1.35 (*m*, 2H); 1.59 (*m*, 2H); 2.34 (*s*, 3H); 2.60 (*t*, 2H); 7.18 (*d*, 2H); 7.22 (*d*, 2H).

7.4 Zeichnen Sie die Struktur von **Q**. **3 Pkt.**

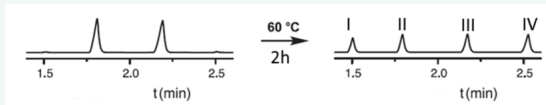
Teil B

Vitrimere sind adaptive Polymere mit „reversiblen“ kovalenten Bindungen, die unter bestimmten Bedingungen Formänderungen und Selbstheilung ermöglichen. Diese Teilaufgabe untersucht die Grundlagen der Vitrimerverchemie, ein wichtiges Thema in der Polymerforschung von SABIC.

Eine kürzlich aufgeklärte schnelle und reversible Reaktion unter Beteiligung von Dioxaborolanen kann als chemische Grundlage für ein solches anpassungsfähiges Polymernetzwerk dienen. Die beiden unten dargestellten Dioxaborolane wurden durch die Reaktion von Phenylboronsäure mit Butan-1,2-diol beziehungsweise von 3,5-Dimethylphenylboronsäure mit Propan-1,2-diol hergestellt.



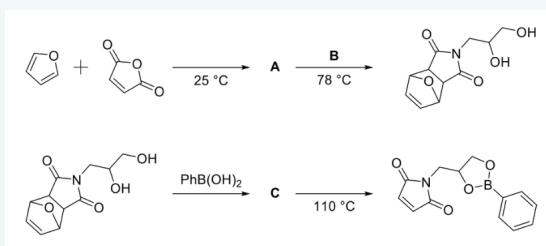
Sie nehmen an einer Modell-Metathesereaktion (Austauschreaktion) teil. Die beiden sorgfältig gereinigten Verbindungen wurden ohne Lösungsmittel gemischt, und das Gemisch wurde zwei Stunden lang bei $60^\circ C$ gehalten. Interessanterweise zeigten die Gaschromatogramme des Gemisches zu Beginn und am Ende der Inkubationszeit nur die unten dargestellten Peaks, wobei die Komponenten in äquimolaren Mengen vorlagen. Die Peaks werden in diesem System so aufgetrennt, dass ihre Reihenfolge mit der molaren Masse korreliert: Verbindungen mit **geringerer** Masse erscheinen zu **früheren** Elutionszeiten.



Im Gemisch waren weder Katalysator noch Wasser, Diol oder Säure nachweisbar.

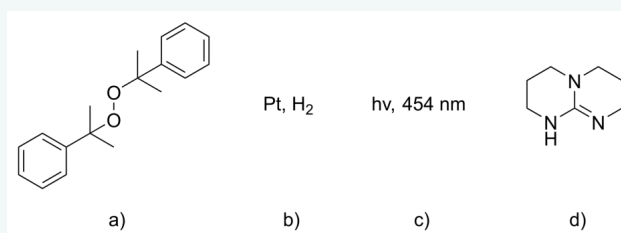
7.5 Zeichnen Sie die Verbindungen, die den Peaks I–IV im Chromatogramm zugeordnet sind. **2 Pkt.**

Das Anknüpfen funktioneller Einheiten an eine Polymerkette wird als Pfropfen bezeichnet; die funktionellen Einheiten werden als Pfropfreagenzien bezeichnet. In diesem Fall werden die Dioxaborolaneinheiten über Maleimidgruppen durch einen radikalischen Prozess mit den Polymerketten verknüpft, wobei eine Maleimidgruppe an einem zufälligen Kohlenstoffatom an die Polymerkette ankoppelt. Das folgende Schema zeigt einen flexiblen Syntheseweg zu dem in den Vitrimeren verwendeten Dioxaborolan-Maleimid-Pfropfreagenz.



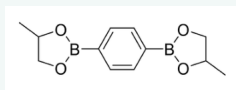
7.6 Zeichnen Sie die Strukturen von **A–C**. **3 Pkt.**

7.7 Wählen Sie auf dem Antwortbogen aus, welche Reagenzien und/oder Bedingungen für die Verknüpfung der Dioxaborolan-Maleimid-Einheiten mit **Polyethylen** geeignet sind. **1 Pkt.**



Das Vitrimer wurde wie folgt hergestellt:

- Polyethylen wird mit Dioxaborolan-Maleimid gepropft. Nehmen Sie an, dass keine Nebenreaktionen zwischen den Dioxaborolan-Maleimid-Verbindungen stattfinden.
- Die Reagenzien werden von den Makromolekülen abgetrennt.
- Mit Propandiol funktionalisiertes Bis-Dioxaborolan wird zugesetzt, um eine Vernetzung zu ermöglichen.



- Das Gemisch wird vorsichtig erwärmt, damit die Metathesereaktion (Austauschreaktion) stattfindet.

Zur Bestimmung des Ausmaßes der Pfropfung und Vernetzung im Vitrimer wurde Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) bei Raumtemperatur eingesetzt, bei der die Metathesereaktion äußerst langsam abläuft. Nehmen Sie ein homogenes Vitrimer an.

- Alle kleinen Moleküle werden aus dem Polymer entfernt.
- Das IR-Spektrum eines dünnen Polymerfilms wird gemessen.
- Das IR-Spektrum enthält Absorptionsbanden, die bestimmten funktionellen Gruppen entsprechen.
- Mithilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes lässt sich die Konzentration dieser funktionellen Gruppen quantitativ bestimmen.

Die bereitgestellte Datentabelle enthält die Wellenlängen, die zugehörigen molaren (auf die angegebenen funktionellen Gruppen bezogenen) Absorptionskoeffizienten relevanter charakteristischer Banden sowie die Extinktionen der Vitrimerprobe.

Schwingungswellenzahl mit Angabe der funktionellen Gruppe	Molarer Absorptionskoeffizient, ϵ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)	Extinktion der Probe bei dieser Wellenzahl, A
Bande der Imidgruppe bei 1710 cm^{-1}	2.67	0.451
Bande des monosubstituierten Benzolrings bei 1600 cm^{-1}	0.28	0.022
Bande des disubstituierten Benzolrings bei 1520 cm^{-1}	0.68	0.042
CH_2 -Gruppen des Polyethylens, Bande bei 1470 cm^{-1}	0.021	0.904

7.8 Berechnen Sie anhand der Messungen die Pfropfdichte (X_g) des Polyethylens. Dies ist das Verhältnis der aufgepfropften Gruppen zu den Ethyleneinheiten. **3 Pkt.**

7.9 Berechnen Sie den prozentualen Anteil der aufgepfropften Gruppen, die **nicht** Bestandteil einer Vernetzungsbrücke sind (p_{nc}). **4 Pkt.**

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 7.1

$$v_1 = k_1[Z][\text{C}_2\text{H}_4]^\rho, \quad v_2 = k_2[X], \quad v_3 = k_3[Y].$$

- 7.2



Das freigesetzte Produkt ist ein lineares terminales Alken mit dem allgemeinen SMILES C=CCC[*], wobei * für R steht.

- 7.3

$$\rho = 0, \quad \alpha = \frac{k_1}{k_1 + k_t}.$$

- 7.4 Q ist **1-Butyl-4-methylbenzol**, auch *p*-**n**-**Butyltoluol** genannt: CCCCc1ccc(C)cc1.
- 7.5 Die Verbindungen sind in der Reihenfolge zunehmender Elutionszeit:

I: 4-Methyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborolan: CC1COB(c2ccccc2)O1.

II: 4-Ethyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborolan: CCC1COB(c2ccccc2)O1.

III: 2-(3,5-Dimethylphenyl)-4-methyl-1,3,2-dioxaborolan: CC1COB(c2cc(C)cc(C)c2)O1.

IV: 2-(3,5-Dimethylphenyl)-4-ethyl-1,3,2-dioxaborolan: CCC1COB(c2cc(C)cc(C)c2)O1.

- 7.6

A: Das Diels-Alder-Addukt aus Furan und Maleinsäureanhydrid, dargestellt als **exo-7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid**: O=C1OC(=O)[C@H]2[C@@H]1[C@@H]1C=C[C@H]2O1.

B: **3-Aminopropan-1,2-diol**: NCC(O)CO.

C: **Furangeschütztes N-[(2-Phenyl-1,3,2-dioxaborolan-4-yl)methyl]maleimid**, unter Beibehaltung des bicyclischen Grundgerüsts von A: O=C1N(CC2COB(c3ccccc3)O2)C(=O)[C@H]2[C@@H]1[C@@H]1C=C[C@H]2O1.

- 7.7 Wählen Sie **nur a**, **Dicumylperoxid**: CC(C)(OOC(C)(C)c1ccccc1)c1ccccc1.

• 7.8

$$X_g \approx 7.8 \times 10^{-3} = 0.78\%$$

• 7.9

$$p_{nc} \approx 66\%$$

(die Berechnung mit den angegebenen Werten ergibt 66.2%).

Lösung

7.1 — Geschwindigkeitsgleichungen der Kettenfortpflanzung

Ethen, SMILES C=C, tritt in Reaktion 1 ein, in der es mit dem Kettenträger Z reagiert. Die Reaktionen 2 und 3 wandeln X in Y beziehungsweise Y in Z um, ohne zusätzliches freies Ethen zu verbrauchen.

Folglich gilt:

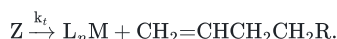
$$v_1 = k_1[Z][C_2H_4]^\rho, \quad v_2 = k_2[X], \quad v_3 = k_3[Y].$$

Für Reaktionsgeschwindigkeiten in $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ haben k_2 und k_3 die Einheit s^{-1} , während k_1 die Einheit $(\text{mol dm}^{-3})^{-\rho} \text{s}^{-1}$

hat.

7.2 — Kettenabbruch

Der Kettenabbruch konkurriert mit der Aufnahme von Ethen durch Z. Dabei wird daher das bereits an das Metall koordinierte terminale Alken freigesetzt:



Dies ist eine Dissoziation: Es werden keine Atome hinzugefügt oder entfernt. Das freigesetzte lineare terminale Alken hat den allgemeinen SMILES $C=CCC[*]$, wobei * für R steht.

In Z ist das Alken über seine Doppelbindung koordiniert, was üblicherweise als η^2 -Koordination beschrieben wird. Gewöhnliche molekulare SMILES geben diese Koordination nicht angemessen wieder, und für das nicht näher spezifizierte Metall-Ligand-Fragment L_nM gibt es keinen eindeutigen molekularen SMILES.

Da der Kettenabbruch erster Ordnung ist, gilt

$$v_t = k_t[Z],$$

wobei k_t die Einheit s^{-1} hat.

7.3 — Bedingung für die Schulz-Flory-Verteilung

Bei jedem Erreichen von Z kann eine Kette entweder durch Reaktion 1 weiterwachsen oder abbrechen. Ihre Wahrscheinlichkeit für die Kettenfortpflanzung beträgt daher

$$\alpha = \frac{v_1}{v_1 + v_t} = \frac{k_1[C_2H_4]^\rho}{k_1[C_2H_4]^\rho + k_t}.$$

Wenn diese Wahrscheinlichkeit konstant ist, erfordert die Bildung eines Oligomers mit einer zusätzlichen Etheneinheit einen weiteren erfolgreichen Kettenfortpflanzungsschritt. Somit gilt

$$T_{n+1} = \alpha T_n,$$

und ausgehend vom kleinsten Oligomer bei $n = 2$

$$T_n = T_2 \alpha^{n-2}.$$

In einem geschlossenen System nimmt die Ethenkonzentration im Verlauf der Reaktion ab. Bei positiven Geschwindigkeitskonstanten für Kettenfortpflanzung und Kettenabbruch ist die obige Verzweigungswahrscheinlichkeit nur dann unabhängig von dieser sich ändernden Konzentration, wenn

$$\rho = 0.$$

Sie wird dann zu

$$\alpha = \frac{k_1}{k_1 + k_t}.$$

Die Konstanten k_2 und k_3 bestimmen, wie schnell die Kette X und Y durchläuft. Sie beeinflussen die Entscheidung zwischen Kettenfortpflanzung und Kettenabbruch nicht, da keines dieser Intermediate im angegebenen Mechanismus einen konkurrierenden Kettenabbruchsschritt aufweist.

7.4 — Identifizierung von Q

Für $C_{11}H_{16}$ beträgt der Doppelbindungsäquivalentwert

$$\text{DBE} = \frac{2(11) + 2 - 16}{2} = 4,$$

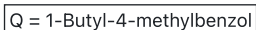
was mit einem Benzolring vereinbar ist.

Die Zuordnungen der NMR-Signale sind:

Signal	Zuordnung
$\delta 0.9$, Triplett, 3H	Endständige Methylgruppe einer <i>n</i> -Butylgruppe

Signal	Zuordnung
$\delta 1.35$, Multipl. 2H	Methylengruppe der Butylgruppe neben der endständigen Methylgruppe
$\delta 1.59$, Multipl. 2H	Mittlere Methylengruppe näher am aromatischen Ring
$\delta 2.34$, Singulett, 3H	Direkt an den aromatischen Ring gebundene Methylgruppe
$\delta 2.60$, Triplett, 2H	Benzylische Methylengruppe der <i>n</i> -Butylgruppe
$\delta 7.18$ und 7.22 , zwei Dubletts, jeweils 2H	Zwei äquivalente Paare aromatischer Wasserstoffatome in einem para-disubstituierten Ring

Zeichnen Sie daher einen Benzolring, der an gegenüberliegenden Positionen eine Methylgruppe und eine unverzweigte Butylgruppe trägt:



SMILES: CCCCc1ccc(C)cc1.

7.5 – Zuordnung der chromatographischen Peaks

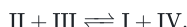
Die Austauschreaktion liefert alle vier Kombinationen der beiden Arylborgruppen und der beiden Diolreste. Jedes Produkt behält einen fünfgliedrigen Dioxaborolanring bei.

Peak	An Bor gebundene Arylgruppe	Vom Diol stammender Substituent am Ring	Summenformel
I	Phenyl	Methyl	$C_9H_{11}BO_2$
II	Phenyl	Ethyl	$C_{10}H_{13}BO_2$
III	3,5-Dimethylphenyl	Methyl	$C_{11}H_{15}BO_2$
IV	3,5-Dimethylphenyl	Ethyl	$C_{12}H_{17}BO_2$

Ihre Namen und SMILES sind unter **Antworten 7.5** angegeben. Zum Zeichnen der jeweiligen Struktur bringen Sie die angegebene Arylgruppe am Boratom und den Methyl- oder Ethylsubstituenten an einem Kohlenstoffatom des fünfgliedrigen Rings an.

Aufeinanderfolgende Summenformeln in der Tabelle unterscheiden sich um CH_2 , sodass ihre molaren Massen genau in der Reihenfolge I–IV zunehmen. Damit ergibt sich die Elutionsreihenfolge aus dem in der Aufgabe angegebenen Zusammenhang zwischen Masse und Retention.

Die Ausgangsstoffe sind II und III; durch den Austausch entstehen I und IV:



Für diesen Netto-Austausch werden weder Wasser noch freies Diol oder freie Säure benötigt.

Die Konfigurationen der vom Diol stammenden Stereozentren sind in der Aufgabenstellung nicht angegeben; sie bleiben daher auch in den SMILES unspezifiziert.

7.6 – Strukturen A–C

A: Diels–Alder–Schutzreaktion. Furan, c1ccoc1, reagiert als Dien mit Maleinsäureanhydrid, O=C1OC(=O)C=C1. Die Cycloaddition liefert das sauerstoffverbrückte bicyclische Anhydrid A:



Zeichnen Sie das bicyclische Grundgerüst des nachfolgend dargestellten geschützten Imids, ersetzen Sie jedoch den Imidstickstoff durch den Anhydridsauerstoff. Behalten Sie die Sauerstoffbrücke, die verbleibende Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und die vom Maleinsäureanhydrid übernommene cis-Anordnung bei.

Die hier verwendete exo-Darstellung lautet:



B: Einführung des Aminodiols. Das nach dem Schritt bei $78^\circ C$ dargestellte Produkt besitzt einen Imidstickstoff, der die Seitenkette $-CH_2CH(OH)CH_2OH$ trägt. Daher muss B **3-Aminopropan-1,2-diol**, NCC(O)CO, sein.

Seine Aminogruppe öffnet das Anhydrid; durch anschließende Wasserabspaltung entsteht das Imid:



Das geschützte Hydroxyimid ist **furangeschütztes N-(2,3-Dihydroxypropyl)maleimid**:



Das Koppelprodukt ist Wasser, H_2O .

C: Bildung des cyclischen Boronsäureesters. Phenylboronsäure, OB(O)c1ccccc1, kondensiert mit den beiden benachbarten Hydroxygruppen unter Abspaltung von zwei Wassermolekülen:



Somit ist C **furangeschütztes N-[(2-Phenyl-1,3,2-dioxaborolan-4-yl)methyl]maleimid**:



Um C zu zeichnen, lassen Sie das geschützte Imid unverändert und verbinden Sie die beiden Sauerstoffatome seiner Seitenkette mit einem gemeinsamen Boratom, das eine Phenylgruppe trägt. Dadurch wird der fünfgliedrige Dioxaborolanring geschlossen.

Abschließend bewirkt das Erhitzen auf $110^\circ C$ eine retro-Diels–Alder-Reaktion:



Die Produkte sind Furan und das benötigte Pfropfreagenz, **N-[(2-Phenyl-1,3,2-dioxaborolan-4-yl)methyl]maleimid**:



7.7 — Radikalische Pfröpfung auf Polyethylen

Wählen Sie **nur a**.

Dicumylperoxid, $\text{CC(C)(OOC(C)(C)C1CCCC1)C1CCCC1}$, wird beim Erhitzen an seiner Peroxidbindung homolytisch gespalten. Die entstehenden Radikale können Wasserstoff von Polyethylen abstrahieren und dadurch ein Polymerradikal erzeugen. Die Addition dieses Radikals an die Maleimid-Doppelbindung erzeugt die Bindung, die das Pfröpfreagenz mit dem Polymer verknüpft.

Die anderen Auswahlmöglichkeiten ermöglichen den erforderlichen Pfröpfprozess nicht:

- **b**: Platin, $[\text{Pt}]$, mit molekularem Wasserstoff, $[\text{H}][\text{H}]$, stellt Hydrierungsbedingungen bereit.
- **c**: Licht mit einer Wellenlänge von 454 nm bewirkt ohne ein geeignetes Photoinitiatorsystem nicht die erforderliche radikalische Initiierung.
- **d**: Die bicyclische Guanidinbase **TBD**, 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en, C1CN2CCCN=C2NC1 , ist kein geeigneter Initiator für diese radikalische Pfröpfung.

7.8 — Pfröpfdichte

Das Lambert–Beersche Gesetz lautet

$$A = \epsilon c \ell,$$

wobei c in mol dm^{-3} und die Filmdicke ℓ in μm angegeben werden. Folglich gilt $A/\epsilon = c\ell$, und die gemeinsame Dicke kürzt sich in Konzentrationsverhältnissen heraus.

Jede aufgepfropfte Gruppe enthält **eine Imidgruppe**. Der Koeffizient ist pro Imidgruppe angegeben, daher dürfen ihre beiden Carbonylgruppen nicht getrennt gezählt werden.

Für die aufgepfropften Gruppen gilt

$$c_g \ell = \frac{0.451}{2.67} = 0.168914 \text{ mol dm}^{-3} \mu\text{m}.$$

Für die Methylengruppen des Polyethylens gilt

$$c_{\text{CH}_2} \ell = \frac{0.904}{0.021} = 43.0476 \text{ mol dm}^{-3} \mu\text{m}.$$

Jede Ethylen-Wiederholungseinheit enthält zwei Kohlenstoffatome des Polymerrückgrats, dargestellt durch das Polyethylen-Wiederholungsfragment $[\text{*}] \text{CC} [\text{*}]$. Mit zwei Methylengruppen pro Wiederholungseinheit ergibt sich

$$X_g = \frac{c_g}{c_{\text{CH}_2}/2} = \frac{2(0.451/2.67)}{0.904/0.021} = 0.00784777.$$

Somit gilt

$$X_g \approx 7.8 \times 10^{-3} = 0.78\%.$$

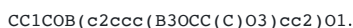
Die kleine Korrektur für die Umwandlung einer Methylengruppe des Polymerrückgrats in eine Methingruppe pro aufgepfropfter Gruppe ergibt

$$X_g = \frac{2c_g}{c_{\text{CH}_2} + c_g} = 0.00781709,$$

was gerundet dasselbe Ergebnis liefert.

7.9 — Aufgepfropfte Gruppen, die nicht Bestandteil einer Vernetzungsbrücke sind

Der zugesetzte Vernetzer ist **1,4-Bis(4-methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol**:



Ein im Polymer verbleibender Vernetzer kann entweder an **eine aufgepfropfte Gruppe** oder an **zwei aufgepfropfte Gruppen** gebunden sein. Nur im letzteren Fall bildet er eine Brücke zwischen aufgepfropften Gruppen. Vernetzer, die an keine aufgepfropfte Gruppe gebunden sind, sind kleine Moleküle und wurden entfernt.

Es sei:

- g : Gesamtkonzentration der aufgepfropften Gruppen, gemessen über die Imidgruppen;
- m : Konzentration der monosubstituierten Benzolringe;
- d : Konzentration der disubstituierten Benzolringe;
- s : Konzentration der an eine aufgepfropfte Gruppe gebundenen Vernetzermoleküle;
- b : Konzentration der an zwei aufgepfropfte Gruppen gebundenen Vernetzermoleküle.

Jeder verbleibende monosubstituierte Benzolring gehört zu einem ursprünglichen Phenylboronat, das an eine aufgepfropfte Gruppe gebunden ist. Jeder verbleibende disubstituierte Ring gehört zu einem Vernetzermolekül. Daher gilt

$$g = m + s + 2b, \quad d = s + b.$$

Auflösen ergibt

$$b = g - m - d, \quad s = 2d - g + m.$$

Die nicht vernetzten aufgepfropften Gruppen umfassen diejenigen, die ihr ursprüngliches Phenylboronat behalten haben, sowie diejenigen, die an einen nur einseitig gebundenen Vernetzer gebunden sind:

$$g_{nc} = m + s = 2m + 2d - g.$$

Die gemessenen Größen sind

$$g\ell = \frac{0.451}{2.67} = 0.168914,$$

$$m\ell = \frac{0.022}{0.28} = 0.0785714,$$

$$d\ell = \frac{0.042}{0.68} = 0.0617647,$$

alle in $\text{mol dm}^{-3} \mu\text{m}$.

Daraus ergeben sich

$$b\ell = 0.0285777, \quad s\ell = 0.0331870.$$

Damit folgt

$$p_{nc} = 100 \frac{m+s}{g}$$

$$= 100 \left[\frac{2(0.022/0.28) + 2(0.042/0.68)}{0.451/2.67} - 1 \right]$$

$$= 66.16 \dots \%$$

Somit gilt

$$p_{nc} \approx 66\%$$

Würde man nur die monosubstituierten Benzolgruppen zählen, blieben die aufgepfropften Gruppen mit nur einseitig gebundenen Vernetzermolekülen unberücksichtigt.

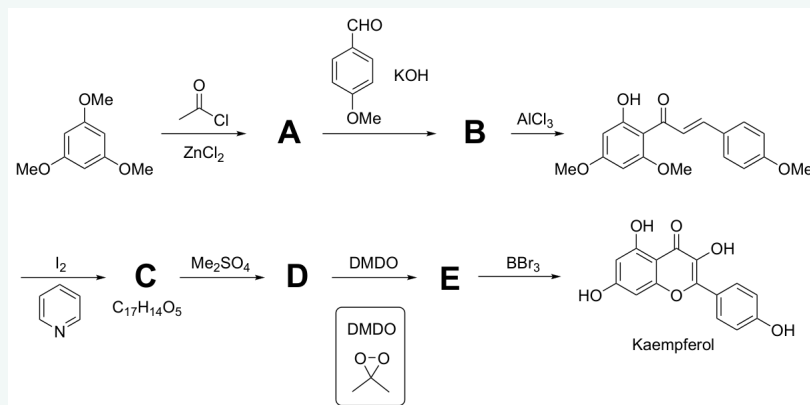
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 8: Färberdistel

In der saudischen Kultur ist ein Getränk aus Färberdistel ein traditionelles Heilmittel, das wegen seiner beruhigenden Wirkung verwendet wird.



Ein Inhaltsstoff mit gesundheitsfördernden Eigenschaften ist Kämpferol. Das folgende Schema zeigt seine Totalsynthese.

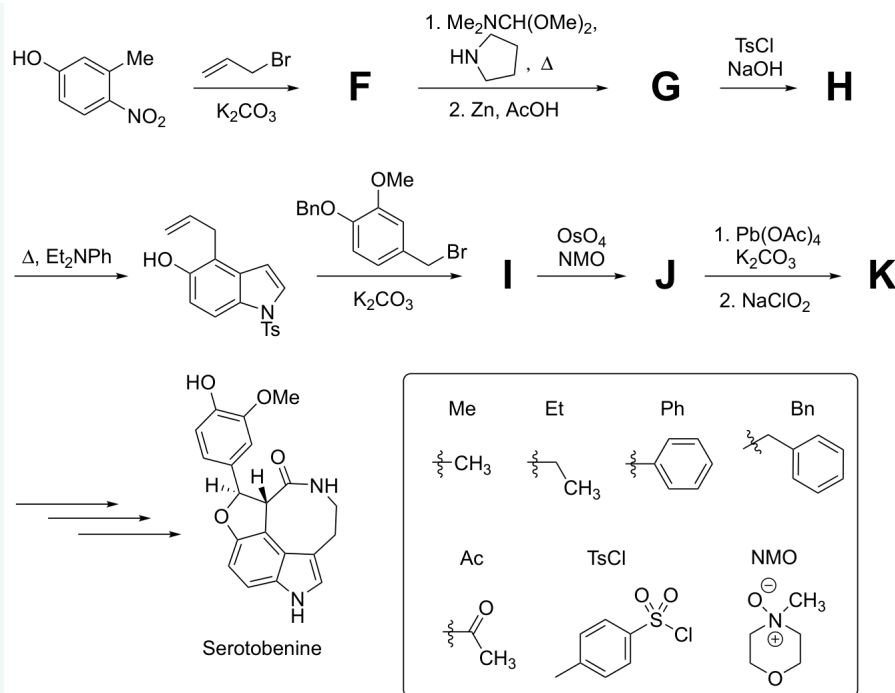


Hinweise:

- **C** besitzt ein tricyclisches System. Außerdem hat es die gleiche Anzahl an Hydroxygruppen wie die ihm vorausgehende Verbindung.
- Der Schritt von **C** zu **D** ist notwendig, um unerwünschte Reaktionen mit DMDO zu vermeiden.
- DMDO ist ein Hydroxylierungsreagenz.

8.1. Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen A–E. 15 Pkt.

Serotonin, ein einzigartiges pentacyclisches Indolalkaloid, das in der Färberdistel vorkommt, besitzt antimikrobielle Eigenschaften. Seine Totalsynthese ist nachstehend dargestellt:

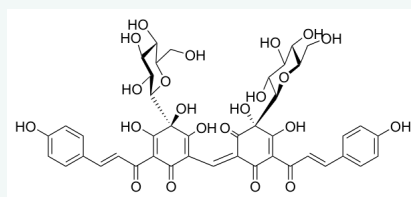


Hinweise:

- G** ist eine bicyclische Verbindung, bei der einer der Ringe ein Heterocyclus ist.
- H** isomerisiert beim Erhitzen in Gegenwart der Aminbase.
- K** ist ein Produkt der oxidativen Spaltung der neu gebildeten funktionellen Gruppe in **J**. **K** weist in seinem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Signal bei 12 ppm auf.

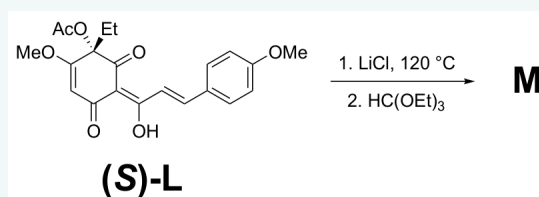
8.2. Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen F–K. 18 Pkt.

Carthamin verleiht der Färberdistel ihre rote Farbe.



Carthamin

Bei der Totalsynthese von Carthamin wurde der Aufbau an einem Modells substrat **L** erprobt. Beachten Sie, dass **M** dem Grundgerüst von Carthamin ähnelt.



8.3. Zeichnen Sie die Struktur der Verbindung **M** einschließlich ihrer Stereochemie. (Hinweis: In Methanol- d_4 zeigt **L** 11 und **M** 10 unterschiedliche Protonensignale in den jeweiligen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.) 5 Pkt.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

8.1.

- A** — 1-(2,4,6-Trimethoxyphenyl)ethan-1-on, oder 2,4,6-Trimethoxyacetophenon.
SMILES: CC(=O)c1c(OC)cc(OC)cc1OC
- B** — (2E)-3-(4-Methoxyphenyl)-1-(2,4,6-trimethoxyphenyl)prop-2-en-1-on.
SMILES: COc1ccc(/C=C/C(=O)c2c(OC)cc(OC)cc2OC)cc1
- C** — 5-Hydroxy-7,4'-dimethoxyflavon.
SMILES: O=c1cc(-c2ccc(OC)cc2)oc2cc(OC)cc(O)c12

- **D — 5,7,4'-Trimethoxyflavon.**
SMILES: O=C1C(=C(C(=C(C(=C1OC)OC)OC)OC)OC)OC
- **E — 3-Hydroxy-5,7,4'-trimethoxyflavon**, oder Kämpferol-5,7,4'-trimethylether.
SMILES: O=C1C(=C(C(=C(C(=C1OC)OC)OC)OC)OC)O

8.2.

- **F — Allyl-3-methyl-4-nitrophenylether.**
SMILES: CCOC1=CC(=C(C=C1)N)O
- **G — 5-(Allyloxy)-1H-indol.**
SMILES: C=CCOC1=CC=C2C(=C1)N=CN2
- **H — 5-(Allyloxy)-1-tosyl-1H-indol.**
SMILES: C=CCOC1=CC=C2C(=C1)N=CN2C(=O)C(=O)C
- **I — 4-Allyl-5-[(4-benzyloxy-3-methoxybenzyl)oxy]-1-tosyl-1H-indol.**
SMILES: C=CCOC1=CC=C2C(=C1)N=CN2C(=O)C(=O)C(C1=CC=C(C=C1)OC(C2)OC(C3=CC=C(C=C3)OC)OC)OC
- **J — Racemisches 3-{5-[(4-benzyloxy-3-methoxybenzyl)oxy]-1-tosyl-1H-indol-4-yl}propan-1,2-diol.**
SMILES: OCC(O)C1=CC(=C(C(=C1)OC(C2=CC(=C(C(=C2)OC)OC)OC)OC)OC)OC
Das nicht näher spezifizierte Stereozentrum am alkoholtragenden Kohlenstoff steht für das racemische Produkt.
- **K — 2-{5-[(4-benzyloxy-3-methoxybenzyl)oxy]-1-tosyl-1H-indol-4-yl}essigsäure.**
SMILES: OC(=O)C1=CC(=C(C(=C1)OC(C2=CC(=C(C(=C2)OC)OC)OC)OC)OC)OC

8.3.

- **M — Das homochirale, über eine Methingruppe verknüpfte Carthamin-Modelldimer von enol-O-demethyliertem (S)-L**, mit der Summenformel $C_{41}H_{38}O_{14}$. Beide ursprünglichen Stereozentren behalten ihre Konfigurationen bei.

Ein neutrales Keto-Enol-Tautomer, bei dem beide Stereozentren in dieser Darstellung **S**-konfiguriert sind, wird wie folgt angegeben:

CC[C@H]1(OC(C)=O)C(=O)/C(=C(/O)\C=C\c2ccc(OC)cc2)C(=O)/C(=C/C2=C(O)[C@H](CC)(OC(C)=O)C(=O)/C(=C(/O)\C=C\c3ccc(OC)cc3)C2=O)C1=O

Zum Zeichnen demethylieren Sie den **Enolether am Ring** in zwei Molekülen von **L** und verbinden anschließend deren ursprünglich protonentragende Alkenkohlenstoffatome im Ring über ein Methinkohlenstoffatom. Stellen Sie den zentralen konjugierten Abschnitt als $C_{\text{Ring}} = \text{CH} - C_{\text{Ring}}$ dar, mit der oben codierten benachbarten Carbonyl-/Enolanordnung. Behalten Sie beide Acetoxygruppen, beide Ethylgruppen und beide Arylmethoxygruppen bei.

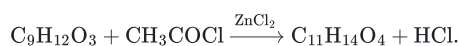
Lösung

8.1. Identifizierung von A–E

A: Friedel–Crafts-Acylierung.

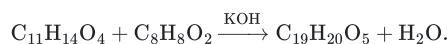
Die drei unsubstituierten Positionen des als Ausgangsstoff eingesetzten 1,3,5-Trimethoxybenzols sind äquivalent. Durch Acetylierung wird an einer dieser Positionen eine Acetylgruppe eingeführt, wodurch **A**, 2,4,6-Trimethoxyacetophenon, entsteht.

Die ausgeglichene Gleichung der organischen Umsetzung lautet



B: Claisen–Schmidt-Kondensation.

Die Base bildet das Enolat von **A**, das an die Carbonylgruppe des Aldehyds addiert. Durch Wasserabspaltung entsteht das konjugierte Chalkon **B**, überwiegend in der *E*-Konfiguration:



Die Carbonylgruppe bleibt mit dem Trimethoxyphenylring verbunden.

C: Cyclisierung unter weiterer Demethylierung.

Das dargestellte Produkt des $AlCl_3$ -Schritts ist **(2E)-1-(2-Hydroxy-4,6-dimethoxyphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-on**:

COc1ccc(/C=C/C(=O)c2c(O)cc(OC)cc2OC)cc1

Sein phenolisches Sauerstoffatom in ortho-Position wird bei der oxidativen Cyclisierung zum Sauerstoffatom des Heterocyclus. Das Carbonylkohlenstoffatom, das α -Kohlenstoffatom und das β -Kohlenstoffatom des Chalkons werden zu C4, C3 bzw. C2 des Flavons.

Die Cyclisierung allein würde ein Trimethoxyflavon mit der Formel $C_{18}H_{16}O_5$ ergeben, das **keine freie Hydroxygruppe** enthält. **C** muss jedoch die Formel $C_{17}H_{14}O_5$ und eine Hydroxygruppe aufweisen. Daher muss eine weitere Methoxygruppe demethyliert werden.

Die verbleibende Methoxygruppe in ortho-Position zur Carbonylgruppe wird zur **5-Hydroxygruppe** des Flavons. Somit ist **C** 5-Hydroxy-7,4'-dimethoxyflavon. Dies erklärt seine Formel und alle drei Ringe.

D: Schutz der phenolischen Hydroxygruppe.

Dimethylsulfat methyliert die 5-Hydroxygruppe, wodurch **D**, 5,7,4'-Trimethoxyflavon, entsteht. Der Schutz verhindert eine unerwünschte Oxidation des freien Phenols im nächsten Schritt.

E: Hydroxylierung an C3.

DMDO führt die Hydroxygruppe an C3 des Flavons ein, wodurch **E**, 3-Hydroxy-5,7,4'-trimethoxyflavon, entsteht.

Die ausgeglichene Gleichung der Sauerstoffübertragung lautet



Der Sauerstoffdonor ist hier **Dimethyldioxiran**, CC1(C)OO1, und sein Reduktionsprodukt ist **Aceton**, CC(=O)C.

Abschließend spaltet BBr₃ die drei Methylether. Die vorhandene 3-Hydroxygruppe bleibt erhalten, sodass **Kämpferol**, auch 3,5,7,4'-Tetrahydroxyflavon genannt, entsteht:



8.2. Identifizierung von F–K

F: Phenolische O-Allylierung.

Kaliumcarbonat erzeugt das Phenolat, das Bromid aus Allylbromid verdrängt. Dadurch entsteht der Allylether **F**. Die Methyl- und Nitrogruppen bleiben unverändert.

G: Leimgruber–Batcho-Indolsynthese.

Die benachbarten Methyl- und Nitrogruppen liefern die erforderliche ortho-Nitrotoluol-Anordnung.

Die Behandlung mit Acetal/Pyrrrolidin wandelt den Methylsubstituenten in eine enaminhaltige Seitenkette mit zwei Kohlenstoffatomen um. Zink in Essigsäure reduziert anschließend die Nitrogruppe und ermöglicht so den intramolekularen Ringschluss und die Bildung des aromatischen Indols.

Das ursprünglich nitrogruppentragende aromatische Kohlenstoffatom wird zu C7a des Indols, während das ursprünglich methylgruppentragende aromatische Kohlenstoffatom zu C3a wird. Folglich befindet sich der Allyloxysubstituent an **C5**, womit **G** als 5-(Allyloxy)-1H-indol identifiziert ist.

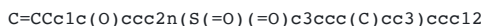
H: N-Schutz des Indols.

Tosylchlorid ersetzt das N–H-Wasserstoffatom des Indols durch eine Tosylgruppe. Der Sauerstoff ist bereits als Allylether geschützt, sodass **H** das N-Tosylderivat von **G** ist.

Bildung von I: Claisen-Umlagerung mit anschließender O-Benzilylierung.

Das Erhitzen von **H** bewirkt eine aromatische Claisen-Umlagerung: Die an den Sauerstoff gebundene Allylgruppe wandert an die benachbarte **C4**-Position, und die phenolische Hydroxygruppe wird wiederhergestellt.

Das dargestellte Umlagerungsprodukt ist **4-Allyl-5-hydroxy-1-tosyl-1H-indol**:



Sein phenolisches Sauerstoffatom verdrängt anschließend Bromid aus dem vorgegebenen substituierten Benzylbromid. Der Benzylring trägt eine Methoxygruppe an Position 3 und eine Benzyloxygruppe an Position 4, wodurch **I** entsteht.

J: Dihydroxylierung des Alkens.

Das OsO₄/NMO-System wandelt die endständige Doppelbindung der Allylgruppe in ein vicinales Diol um. Der Substituent wird somit von einer Allylgruppe in eine 2,3-Dihydroxypropylgruppe umgewandelt:

- In **I** lautet die Seitenkette Ring–CH₂CH=CH₂.
- In **J** lautet sie Ring–CH₂CH(OH)CH₂OH.

Die Addition erfolgt syn. Da das Substrat und die Reagenzien achiral sind und nur ein Stereozentrum entsteht, ist **J** racemisch.

K: Oxidative Spaltung mit anschließender Aldehydoxidation.

Blaitetraacetat spaltet die Bindung zwischen den beiden hydroxygruppentragenden Kohlenstoffatomen von **J**. Das endständige Kohlenstoffatom wird von der verbleibenden Seitenkette abgespalten, sodass ein Aldehyd zurückbleibt, der über die ursprüngliche benzyllische Methylengruppe angebunden ist.

Natriumchlorit oxidiert diesen Aldehyd zur Carbonsäure **K**. Daher ist der Substituent in **K** Ring–CH₂CO₂H und keine direkt an den Ring gebundene Carboxygruppe.

Das Signal bei **12 ppm** ist mit einem Carbonsäureproton vereinbar.

8.3. Struktur und Stereochemie von M

Für diese Erläuterung wird jeder Ring von **L** lokal nummeriert, beginnend mit dem ethyl-/acetoxygruppentragenden Stereozentrum als **C1** und in der vorgegebenen Zeichnung im Uhrzeigersinn fortfahrend. Dann gilt:

- C2 und C4 sind Carbonylkohlenstoffatome.
- C3 trägt die exocyclische Enolseitenkette.
- Die links im Ring liegende Doppelbindung ist C5=C6, mit einer Methoxygruppe an C6.

Demethylierung.

Beim Erhitzen mit LiCl wird die Methylgruppe des aktivierten **C6-Enolethers** abgespalten. Die Arylmethoxygruppe und die Acetoxygruppe bleiben erhalten.

Das entstehende **6-Hydroxyanalogon von (S)-L** besitzt nach der Protonierung folgenden SMILES:



Seine Formel lautet C₂₀H₂₀O₇.

Bildung der Methinbrücke.

Orthoameisensäuretriethylester liefert ein Kohlenstoffatom, das C5 zweier solcher Einheiten miteinander verbindet. Durch Abspaltung von Ethanol entsteht das konjugierte, über eine Methingruppe verknüpfte Dimer:



Für das in der Antwort angegebene Tautomer gilt:

- Der erste Ring weist eine C5=CH-Bindung zur Brücke und eine Carbonylgruppe an C6 auf.
- Der zweite Ring ist von C5' aus über eine Einfachbindung mit der Brücke verbunden und behält C5'=C6'-OH bei.
- Beide ursprünglichen exocyclischen Enolseitenketten bleiben wie in **L** dargestellt.
- Die zentrale Doppelbindung weist die im SMILES codierte *Z*-Anordnung auf.

Dadurch entsteht dasselbe über eine Methingruppe verknüpfte, konjugierte Ringgerüst, das in Carthamin vorliegt.

Stereochemie.

Bei keiner der beiden Umsetzungen wird eine Bindung an einem der beiden acetoxy-/ethylgruppentragenden Stereozentren gespalten. Beide Zentren behalten daher ihre absoluten Konfigurationen bei. In dem in der Antwort verwendeten Tautomer sind beide **S**-konfiguriert. Auch die ursprünglichen *E*-Geometrien der Alkene in den Seitenketten bleiben erhalten.

Überprüfung anhand des NMR-Hinweises.

Austauschbare Hydroxyprotonen werden in Methanol-*d*₄ nicht mitgezählt. Die Methylenwasserstoffatome der Ethylgruppe sind aufgrund des benachbarten Stereozentrums diastereotop.

Bei **M** führt der schnelle Keto–Enol-Austausch dazu, dass die einander entsprechenden Umgebungen seiner beiden Hälften auf der NMR-Zeitskala äquivalent sind.

Protonenumgebung	Signale in L	Signale in M
Para-disubstituierter Phenylring	2	2
Alkenwasserstoffatome der Seitenkette	2	2
Arylmethoxygruppe	1	1
Methoxygruppe des Enolethers am Ring	1	0
Methylgruppe der Acetoxygruppe	1	1
Methylgruppe der Ethylgruppe	1	1
Diastereotope Methylenwasserstoffatome der Ethylgruppe	2	2
Ursprüngliches C5–H im Ring	1	0
Neues Wasserstoffatom der verbrückenden Methingruppe	0	1
Gesamt	11	10

Die vorhergesagten Anzahlen stimmen mit beiden in der Aufgabe angegebenen Werten überein.

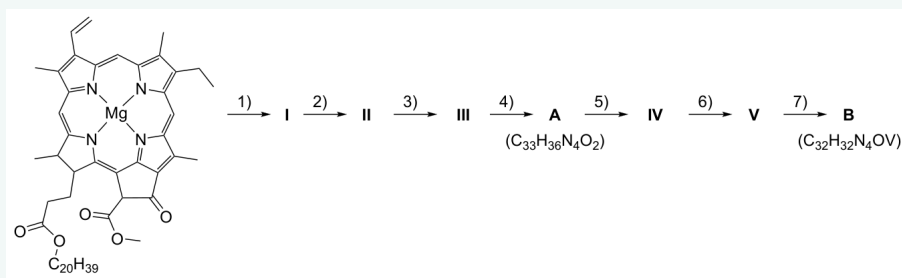
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 9: Porphyrinkomplexe

Teil A. Metalle im Erdöl

Saudi-arabisches Erdöl, das hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen besteht, enthält Elemente wie Vanadium in Porphyrinkomplexen, was auf seinen biologischen Ursprung hindeutet.

Der Vanadiumkomplex **B** entsteht im Erdöl vermutlich aus Chlorophyll gemäß dem folgenden Schema:

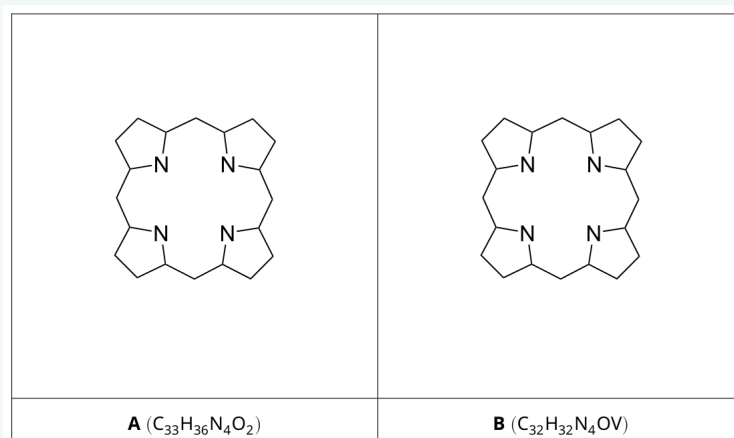


Schritt	Bezeichnung
1)	Demetallierung
2)	Hydrolyse
3)	Decarbomethoxylierung
4)	Reduktion
5)	Aromatisierung
6)	Decarboxylierung
7)	Metallchelatzbildung

9.1 Ordnen Sie die Summenformeln **a–e** (auf dem Antwortblatt angegeben) den Zwischenprodukten **I–V** zu. **4.0 Pkt.**

a	b	c	d	e
$C_{32}H_{34}N_4$	$C_{55}H_{74}N_4O_5$	$C_{33}H_{34}N_4O_3$	$C_{33}H_{34}N_4O_2$	$C_{35}H_{36}N_4O_5$

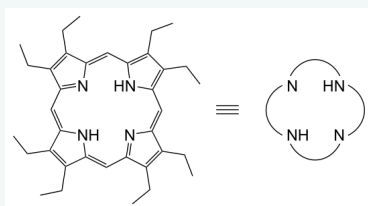
9.2 Zeichnen Sie die Strukturen des Zwischenprodukts **A** und des Vanadiumkomplexes **B** unter Verwendung des vorgegebenen Porphyringerüsts. (Falls Sie eine neue Vorlage benötigen, um Ihre Struktur(en) erneut zu zeichnen, wenden Sie sich bitte an die Aufsicht.) **7.0 Pkt.**



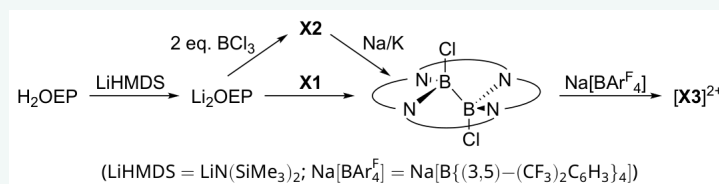
9.3 Geben Sie die Oxidationsstufe des Vanadiums in **B** an. **1.0 Pkt.**

Teil B. Porphyrinkomplexe mit Nichtmetallen

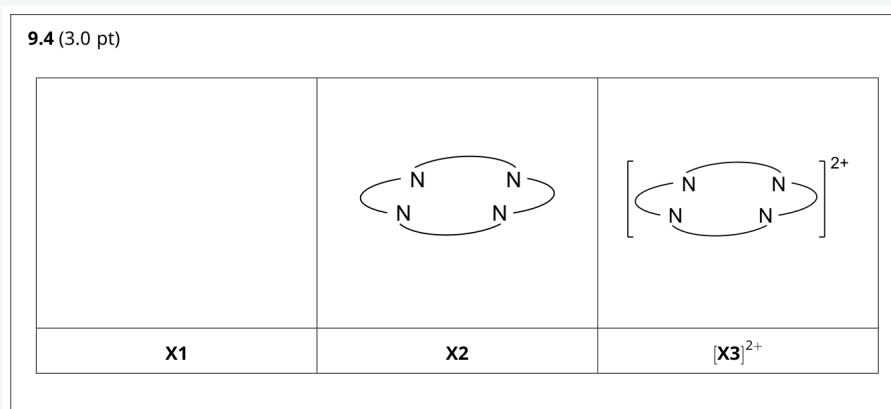
Porphyrine bilden bekanntermaßen nicht nur mit Metallen, sondern auch mit einigen Nichtmetallen, beispielsweise Bor und Phosphor, chelatartige Komplexe. Octaethylporphyrin (H_2OEP) wird häufig als Modell für natürliche Porphyrine und zur Untersuchung von Porphyrinkomplexen verwendet. Es hat die folgende Struktur und kann wie folgt dargestellt werden:



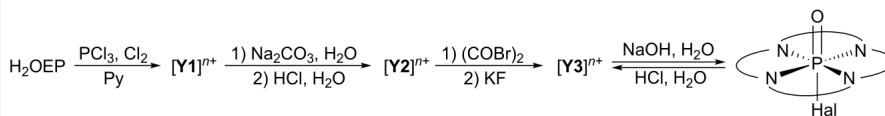
Zur Herstellung des dikationischen planaren Bor-Porphyrinkomplexes $[X_3]^{2+}$ kann entweder BCl_3 oder eine andere binäre Verbindung **X1** als Ausgangsstoff verwendet werden:



9.4 Zeichnen Sie die Strukturen von **X1**, des intermediären Komplexes **X2** und des Produkts $[X_3]^{2+}$. **3.0 Pkt.**



Phosphor bildet die kationischen Porphyrinkomplexe $[Y_1]^{n+}$, $[Y_2]^{n+}$ und $[Y_3]^{n+}$. Der Komplex $[Y_3]^{n+}$ besitzt eine Symmetrieebene weniger als $[Y_1]^{n+}$ und $[Y_2]^{n+}$ (vernachlässigen Sie bei der Symmetriebetrachtung die Ethylsubstituenten des OEP-Liganden). Pyridin (Py) wird hier als basisches Lösungsmittel verwendet; „Hal“ steht für eines der Halogene F, Cl oder Br:



9.5 Geben Sie an: a) die Ladung „ $n+$ “ der Phosphor-Porphyrinkomplexe; b) die Anzahl der Symmetrieebenen $N(\sigma)$ des Komplexes $[\text{Y1}]^{n+}$. **2.0 Pkt.**

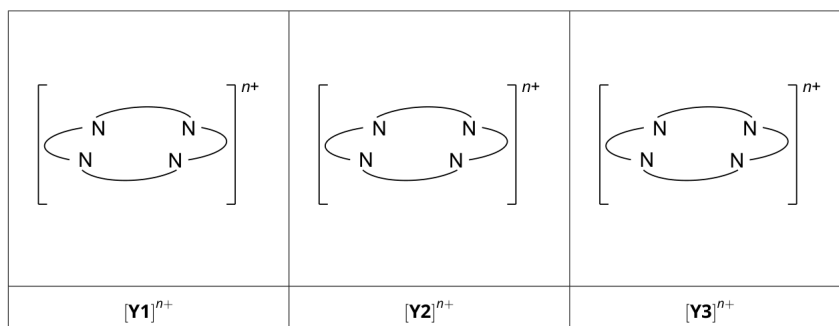
9.5 (2.0 pt)

a) $n+$ =

b) $N(\sigma)$ =

9.6 Zeichnen Sie die Strukturen von $[\text{Y1}]^{n+}$, $[\text{Y2}]^{n+}$ und $[\text{Y3}]^{n+}$. **4.0 Pkt.**

9.6 (4.0 pt)

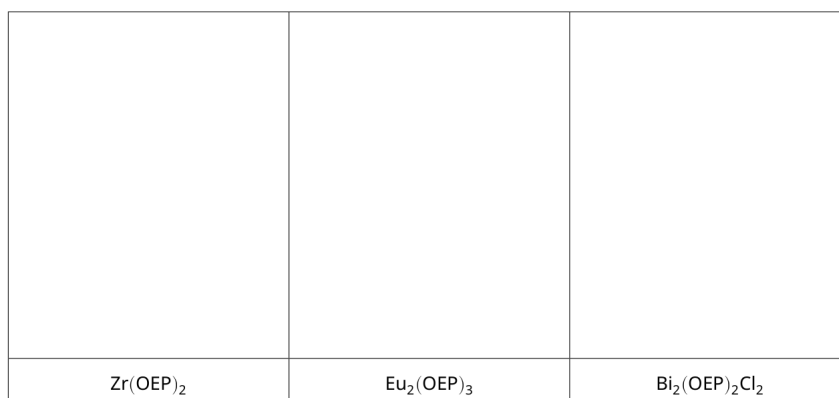


Teil C. Porphyrin-Sandwichkomplexe

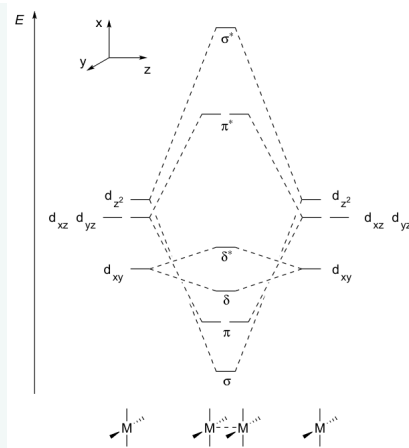
Porphyrin-Sandwichkomplexe entstehen, wenn mehrere Porphyrinringe relativ zueinander ausgerichtet sind. Beispiele sind $\text{Zr}(\text{OEP})_2$, $\text{Eu}_2(\text{OEP})_3$ und $\text{Bi}_2(\text{OEP})_2\text{Cl}_2$, die jeweils mindestens 3 Symmetrieebenen besitzen. Beachten Sie, dass die Größe der zentralen Öffnung im OEP-Liganden etwa 4.0 Å beträgt und die mittleren Metall–N-Abstände in diesen Komplexen 2.4, 2.5, 2.3 Å betragen, in dieser Reihenfolge.

9.7 Schlagen Sie die Strukturen von $\text{Zr}(\text{OEP})_2$, $\text{Eu}_2(\text{OEP})_3$ und $\text{Bi}_2(\text{OEP})_2\text{Cl}_2$ vor. Sie dürfen eine vereinfachte Darstellung des OEP-Liganden verwenden. **3.0 Pkt.**

9.7 (3.0 pt)

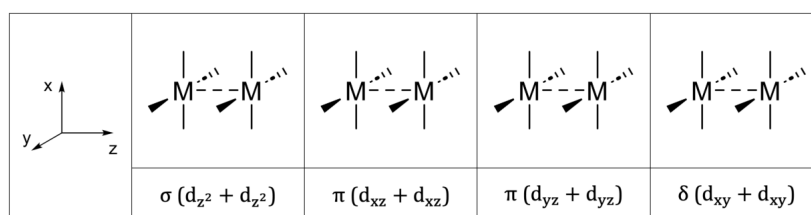


Eine weitere Art von Porphyrin-Sandwichkomplexen sind Metall-Porphyrin-Dimere mit Metall–Metall-Einfach- oder Mehrfachbindungen. Beispielsweise besitzt $[\text{Ru}(\text{OEP})]_2$ eine Ru–Ru-Doppelbindung (bei ausschließlicher Berücksichtigung der d-Elektronen). Nachstehend ist das Molekülorbitaldiagramm für ein ekliptisches Dimer des Typs $[\text{M}(\text{porphyrin})]_2$ dargestellt (die Wechselwirkung zwischen $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen wird nicht berücksichtigt, da diese Orbitale energetisch hoch liegen):



9.8 Zeichnen Sie die bindenden Orbitale $\sigma(d_{z^2} + d_{z^2})$, $\pi(d_{xz} + d_{xz})$, $\pi(d_{yz} + d_{yz})$ und $\delta(d_{xy} + d_{xy})$ entsprechend dem angegebenen Koordinatensystem. **4.0 Pkt.**

9.8 (4.0 pt)



9.9 Berechnen Sie die Metall-Metall-Bindungsordnung in den folgenden Komplexen in ekliptischer Konformation: $[\text{Mo}(\text{OEP})]_2$, $[\text{Ir}(\text{OEP})]_2$, $[\text{Re}(\text{OEP})]_2^+$. **3.0 Pkt.**

$[\text{Mo}(\text{OEP})]_2$	$[\text{Ir}(\text{OEP})]_2$	$[\text{Re}(\text{OEP})]_2^+$

Bei Metall-Porphyrin-Dimeren mit 7, 8 und 9 d-Elektronen wird im Allgemeinen die ekliptische Konformation bevorzugt. Andernfalls sind diese Komplexe in einer gestaffelten Konformation stabiler, in der die Porphyrinringe relativ zueinander um 45° gedreht sind.

9.10 Wählen Sie für jede Art der Orbitalwechselwirkung aus, wie sich die Aufspaltung (d. h. die Energiedifferenz zwischen antibindenden und bindenden Orbitalen) beim Übergang von der ekliptischen zur gestaffelten Konformation verändert:

- nimmt zu;
- bleibt unverändert;
- nimmt ab (nicht auf null);
- nimmt auf null ab.

4.0 Pkt.

9.10 (4.0 pt)

σ/σ^*	π/π^*	δ/δ^*
☐ a ☐ b ☐ c ☐ d	☐ a ☐ b ☐ c ☐ d	☐ a ☐ b ☐ c ☐ d

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Hier bezeichnet L^{2-} den Octaethylporphyrinato-Liganden, OEP^{2-} . Vollständige Strukturbeschreibungen und SMILES folgen in der Lösung.

- 9.1:** I = b, II = e, III = c, IV = d, V = a.
- 9.2:** **A** ist 13¹-Desoxyppyrophäophorbid a: Der Phytylester wird hydrolysiert, der Methoxycarbonylsubstituent wird entfernt und die Ketogruppe im Ring wird zu einer Methylengruppe. **B** ist dessen aromatisierter, decarboxylierter Oxovanadium(IV)-Komplex; die Vinylgruppe bleibt unverändert.
- 9.3:** +4.

- **9.4:** **X1** ist Dibortetrachlorid, $\text{Cl}_2\text{B}-\text{BCl}_2$. **X2** ist $\text{L}(\text{BCl}_2)_2$, mit zwei benachbarten N-Donoren pro B und ohne B-B-Bindung. $[\text{X}_3]^{2+}$ ist planares $[\text{LB}_2]^{2+}$, wobei eine B-B-Einfachbindung erhalten bleibt.
- **9.5:** a) $n+ = 1+$; b) $N(\sigma) = 5$.
- **9.6:** $[\text{Y}_1]^+ = [\text{P}(\text{L})\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Y}_2]^+ = [\text{P}(\text{L})(\text{OH})_2]^+$ und $[\text{Y}_3]^+ = [\text{P}(\text{L})(\text{OH})\text{F}]^+$. Jeder Komplex besitzt zwei zueinander trans-ständige axiale Liganden.
- **9.7:** ZrL_2 : ein Doppeldecker-Sandwichkomplex mit achtfach koordiniertem Metallzentrum. Eu_2L_3 : ein Dreifachdecker-Sandwichkomplex mit jeweils einem achtfach koordinierten Eu zwischen zwei benachbarten Decks. $\text{Bi}_2\text{L}_2\text{Cl}_2$: $\text{LBi}(\mu\text{-Cl})_2\text{BiL}$, mit zwei verbrückenden Chloridliganden.
- **9.8:** Konstruktive frontale Überlappung der d_{z^2} -Orbitale ergibt σ ; konstruktive seitliche Überlappung in der xz - und der yz -Ebene ergibt die beiden π -Orbitale; die flächige Überlappung der vier Lappen der d_{xy} -Orbitale ergibt δ .
- **9.9:** $4, 1, 3.5$ in dieser Reihenfolge.
- **9.10:** $\sigma/\sigma^* : b$; $\pi/\pi^* : b$; $\delta/\delta^* : d$.

Lösung

Die nachstehenden SMILES geben die Konnektivität an. Koordinative Bindungen werden mit $\rightarrow$ geschrieben; die Koordinationsgeometrien werden gesondert beschrieben. Formalladungen in einer SMILES-Darstellung entsprechen nicht notwendigerweise den Oxidationsstufen. Stereochemische Merkmale, die durch die vorgegebenen Zeichnungen nicht festgelegt sind, bleiben unbestimmt.

9.1 — Zuordnung der Summenformeln

Das als Ausgangsstoff verwendete Chlorophyll hat die Formel $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{MgN}_4\text{O}_5$.

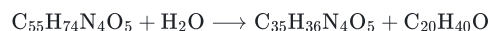
Zwischenprodukt	Formel	Auswahl	Identifizierung
I	$\text{C}_{55}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_5$	b	Phäophytin a
II	$\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_5$	e	Phäophorbid a
III	$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3$	c	Pyrophäophorbid a
IV	$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2$	d	Aromatisiertes A
V	$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4$	a	Decarboxyliertes IV, der metallfreie Ligand von B

Die Atombilanzen erklären jede Zuordnung:

1. **Demetallierung:** Das zentrale Mg^{2+} wird durch zwei an N gebundene Wasserstoffatome ersetzt.



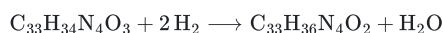
2. **Hydrolyse:** Der Phytylester wird gespalten, wobei $-\text{OC}_{20}\text{H}_{39}$ durch $-\text{OH}$ ersetzt wird.



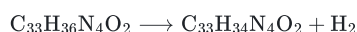
3. **Decarbomethoxylierung:** Der $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ -Substituent am Ring wird durch H ersetzt. Eine atomar ausgeglichene Beschreibung als Hydrolyse/Decarboxylierung lautet



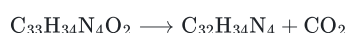
4. **Reduktion:** Die verbleibende Ketogruppe im Ring wird in eine Methylengruppe umgewandelt.



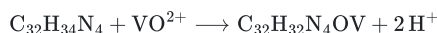
5. **Aromatisierung:** Aus dem reduzierten Pyrrolring werden zwei Wasserstoffatome entfernt.



6. **Decarboxylierung:**



7. **Vanadyl-Chelatbildung:**



Die H_2 -Terme in den Schritten 4–5 drücken die Netto-Redoxbilanzen aus; die tatsächlichen Reduktions- und Oxidationsmittel sind nicht angegeben.

Die entsprechenden Struktur-SMILES lauten:

- **I, Phäophytin a**, mit der üblichen Phetyl-Konnektivität:
C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5C(=O)C4C(=O)OC)C(CCC(=O)OCC=C(C)CCCC(C)CCCC(C)CCCC(C)C)C
- **II, Phäophorbid a:**
C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5C(=O)C4C(=O)OC)C(CCC(=O)O)C3C
- **III, Pyrophäophorbid a:**
C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5C(=O)C4)C(CCC(=O)O)C3C
- **IV, das aromatisierte Derivat von A:**
C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5CC4)C(CCC(=O)O)C3C
- **V, das decarboxylierte Derivat von IV:**
C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5CC4)C(CC)C3C

9.2 — Strukturen von A und B

A: 13^1 -Desoxyphyrophäophorbid a, $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2$.

SMILES:

C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5CC4)C(CCC(=O)O)C3C

Um **A** zu zeichnen, behalten Sie die Orientierung und die periphere Substitution des Ausgangschlorophylls bei und nehmen folgende Änderungen vor:

- Entfernen Sie Mg und setzen Sie H an das obere rechte und das untere linke Stickstoffatom, sodass ein Chlorin in der freien Basenform entsteht.
- Wandeln Sie den Propionatester unten links in $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ um.
- Entfernen Sie den Methoxycarbonylsubstituenten am anellierten Fünfring und ersetzen Sie ihn durch H.
- Ersetzen Sie die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe dieses Rings durch CH_2 .
- Behalten Sie die Vinylgruppe oben links, die Ethylgruppe oben rechts, alle vier Methylgruppen und die gesättigte Bindung zwischen den beiden peripheren Kohlenstoffatomen des unteren linken Pyrrolrings bei.

Der anellierte Fünfring enthält folglich eine $-\text{CH}_2-\text{CH}_2^-$ -Brücke, welche dieselben beiden Positionen des Makrocyclus wie in der Ausgangsstruktur verbindet.

Die Summenformel legt das Ausmaß der Reduktion fest: Der Ersatz von $\text{C}=\text{O}$ durch CH_2 erklärt genau die Änderung von $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3$ zu $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2$. Eine zusätzliche Hydrierung der Vinylgruppe würde zu zu vielen Wasserstoffatomen führen.

B: der Oxovanadium(IV)-Komplex von V, $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{OV}$.

SMILES:

C=CC1=C(C)c2cc3c(C)c(CC)c4c5c6[n]7->[V+2]8(=[O])(<-[n]2c1cc1c(C)c(CC)c(cc7C(C)=C6CC5)[n-]->81)<-[n-]34

Um seine Zeichnung aus **A** zu erhalten:

1. Führen Sie eine Doppelbindung zwischen den beiden gesättigten peripheren Kohlenstoffatomen des unteren linken Pyrrolrings ein, sodass das Konjugationsmuster eines Porphyrins entsteht.
2. Ersetzen Sie $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ durch $-\text{CH}_2\text{CH}_3$.
3. Entfernen Sie beide inneren N-H-Wasserstoffatome und koordinieren Sie alle vier Stickstoffatome an V.
4. Fügen Sie einen terminalen axialen Oxoliganden hinzu, dargestellt als $\text{V}=\text{O}$.

Die Koordinationsgeometrie ist näherungsweise **quadratisch-pyramidal**: Vier Porphyrinstickstoffatome bilden die basale Donoranordnung, und Sauerstoff besetzt die axiale Position. Die periphere Vinylgruppe bleibt unverändert.

9.3 — Oxidationsstufe des Vanadiums

Der Porphyrinato-Ligand hat die Ladung -2 , und der Oxoligand hat die Ladung -2 . Da **B** neutral ist, gilt

$$x - 2 - 2 = 0, \quad \boxed{x = +4}.$$

Das Metall liegt somit als Vanadium(IV) vor.

9.4 — Borkomplexe

L^{2-} bezeichne **Octaethylporphyrinato**, dessen SMILES lautet:

CCC1=C(CC)c2cc3[n-]c(cc4nc(cc5[n-]c(cc1n2)c(CC)c5CC)C(CC)=C4CC)c(CC)c3CC

Die beiden inneren N-H-Gruppen werden zunächst deprotoniert:



X1 ist Dibortetrachlorid, B_2Cl_4 .

SMILES: ClB(Cl)B(Cl)Cl

Zeichnen Sie eine B-B-Einfachbindung mit zwei terminalen Chloridliganden an jedem B. Die Reaktion mit dem Dilithiumsalz des Liganden lautet



Dabei entsteht unmittelbar der in der Aufgabe dargestellte Dichlorkomplex mit B-B-Bindung.

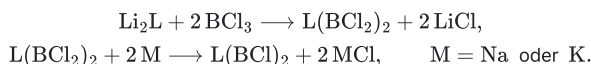
X2 ist der Bis(dichlorbor)-Octaethylporphyrinkomplex, $\text{L}(\text{BCl}_2)_2$.

SMILES:

CCC1=C(CC)C2=[N+]3C1=Cc1c(CC)c(CC)c(n1[B-]3(Cl)Cl)C=C1C(CC)=C(CC)C3=[N+]1[B-](Cl)(Cl)n1c(c(CC)c(CC)c1=C3)=C2

Zeichnen Sie zwei B-Zentren im Inneren des Makrocyclus. Eines bindet die beiden benachbarten Stickstoffatome auf der linken Seite, das andere die beiden benachbarten Stickstoffatome auf der rechten Seite. Jedes B trägt außerdem **zwei Chloridliganden**, sodass sich eine näherungsweise tetraedrische Koordination ergibt. **In X2 gibt es keine B-B-Bindung.**

Bildung und Reduktion lassen sich durch folgende ausgeglichene Gleichungen beschreiben:



Die letztere Reaktion reduziert jedes B von der Oxidationsstufe $+3$ auf $+2$, entfernt von jedem einen Chloridliganden und bildet die B-B-Bindung.

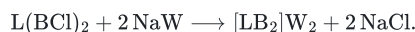
$[\text{X}_3]^{2+}$ **ist das Dibor-Octaethylporphyrin-Dikation mit B-B-Bindung, $[\text{LB}_2]^{2+}$.**

SMILES:

CCC1=C(CC)C2=[N+]3B4B5n6c(c(CC)c(CC)c6=CC6=[N+]5C(=Cc5c(CC)c(CC)c(n54)C=C13)C(CC)=C6CC)=C2

Zeichnen Sie dieselbe Chelatbindung durch benachbarte N-Paare, entfernen Sie die beiden verbleibenden Chloridliganden und behalten Sie die **B-B-Einfachbindung** bei. Die beiden B-Zentren und die vier N-Donoren liegen in einer Ebene; jedes B ist dreifach koordiniert.

Bezeichnet W^- das in der Aufgabe angegebene schwach koordinierende Boratanion, so gilt



Die Chloridabstraktion ist keine weitere Reduktion und erhöht daher die B–B-Bindungsordnung nicht. Die Ladungsbilanz ergibt ebenfalls

$$2(+2) + (-2) = +2$$

für das Dibor-Porphyrin-Dikation.

9.5 — Ladung und Symmetrie der Phosphorkomplexe

Phosphor liegt in der Oxidationsstufe +5 vor. Mit einem dianionischen Porphyrinato-Liganden und zwei einfach geladenen axialen Liganden gilt

$$q = +5 - 2 - 1 - 1 = +1.$$

Daher gilt

$$n+ = 1+.$$

Für **Y1** ergeben die beiden identischen axialen Chloridliganden und das idealisierte unsubstituierte Porphyringerüst eine D_{4h} -Symmetrie. Seine Spiegelebenen sind:

- die Porphyrinebene, σ_h ;
- zwei vertikale Ebenen durch gegenüberliegende N-Donoren;
- zwei weitere vertikale Ebenen, welche die Winkel zwischen diesen N–P–N-Richtungen halbieren.

Somit gilt

$$N(\sigma) = 1 + 2 + 2 = 5.$$

9.6 — Phosphorstrukturen

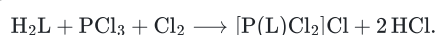
In allen drei Kationen ist P an die vier Porphyrinstickstoffatome koordiniert, wobei sich zwei zusätzliche Liganden auf gegenüberliegenden Seiten der Porphyrinebene befinden.

Spezies	Identifizierung	Axiale Liganden
$[\text{Y}_1]^+$	Dichlorido(octaethylporphyrinato)phosphor(V)	Cl und Cl
$[\text{Y}_2]^+$	Dihydroxido(octaethylporphyrinato)phosphor(V)	OH und OH
$[\text{Y}_3]^+$	Fluorido(hydroxido)(octaethylporphyrinato)phosphor(V)	F und OH

Ihre SMILES unter Verwendung kovalenter, ladungsgetrennter Darstellungen der P–N-Bindungen lauten:

- $[\text{Y}_1]^+$:
CCC1=C(CC)C2=[N+]3C1=Cc1c(CC)c(CC)c4n1[P-]31(Cl)(Cl)n3c(c(CC)c(CC)c3=CC3=[N+]1C(=C4)C(CC)=C3CC)=C2
- $[\text{Y}_2]^+$:
CCC1=C(CC)C2=[N+]3C1=Cc1c(CC)c(CC)c4n1[P-]31(O)(O)n3c(c(CC)c(CC)c3=CC3=[N+]1C(=C4)C(CC)=C3CC)=C2
- $[\text{Y}_3]^+$:
CCC1=C(CC)C2=[N+]3C1=Cc1c(CC)c(CC)c4n1[P-]31(O)(F)n3c(c(CC)c(CC)c3=CC3=[N+]1C(=C4)C(CC)=C3CC)=C2

Die anfängliche oxidative Insertion lässt sich wie folgt bilanzieren:



Pyridin wirkt als Base und fängt die Säure ab.

Durch Hydrolyse werden die axialen Chloridliganden durch Hydroxidoliganden ersetzt. Eine Nettobilanz unter Einbeziehung von Carbonat lautet

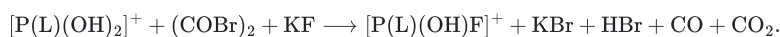


Durch die saure Aufarbeitung wird die als **Y2** dargestellte protonierte Hydroxidoform erhalten.

Die entscheidende Information für **Y3** ist seine reversible Umwandlung unter basischen Bedingungen in den neutralen Oxo-Halido-Komplex. Daher muss **Y3** eine **OH-Gruppe** behalten:

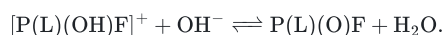


Da das letzte Substitutionsreagenz KF ist, gilt $\text{Hal} = \text{F}$. Eine insgesamt atomar ausgeglichene Beschreibung der Oxalylbromid/Fluorid-Sequenz lautet

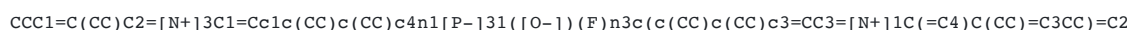


Dies ist eine Nettobilanz und keine Aussage über jeden einzelnen Elementarschritt.

Die abschließende Säure-Base-Umwandlung lautet daher



Das neutrale Produkt ist **Fluorido(oxo)(octaethylporphyrinato)phosphor(V)**. Sein ladungsgetrennter SMILES lautet:



Stellen Sie in der geforderten Zeichnung seinen axialen Sauerstoff als $\text{P}=\text{O}$ dar.

Schließlich führen die unterschiedlichen axialen Gruppen in **Y3** zum Wegfall der horizontalen Spiegelebene, die sie miteinander vertauschen würde. Die vier vertikalen Spiegelebenen bleiben in der idealisierten Geometrie erhalten, was den angegebenen Verlust genau einer Ebene erklärt.

9.7 — Sandwichstrukturen

Der ungefähre Radius der zentralen Öffnung beträgt

$$r \approx \frac{4.0}{2} = 2.0 \text{ \AA}.$$

Alle drei angegebenen Metall–N-Abstände sind größer als dieser Radius, sodass die Metalle in den vorgeschlagenen Strukturen außerhalb der einzelnen N-Donorebenen liegen müssen. Für ein ideales planares Quadrat aus N-Donoren mit zentral darüberliegendem Metall gilt

$$h = \sqrt{d_{M-N}^2 - r^2}.$$

Metall	d_{M-N}	Ungefähre Höhe h über einer N-Donorebene
Zr	2.4 Å	1.3 Å
Eu	2.5 Å	1.5 Å
Bi	2.3 Å	1.1 Å

Dies sind geometrische Abschätzungen unter Verwendung der ungefähren Größe der zentralen Öffnung.

Zr(OEP)₂: Bis(octaethylporphyrinato)zirconium(IV).

Zeichnen Sie zwei parallele, einander flächig gegenüberliegende Porphyrindecks mit Zr zwischen ihren Mittelpunkten. Zr bindet alle vier N-Donoren jedes Decks, sodass sich die Koordinationszahl acht ergibt. Eine Verdrehung der N-Donorquadrate um 45° gegeneinander ergibt eine quadratisch-antiprismatische Anordnung mit vier vertikalen Spiegelebenen.

SMILES:

CCC1=C(CC)c2cc3c(CC)c(CC)c4cc5[n]6->[Zr+4]789%10(<-[n]2c1cc1c(CC)c(CC)c(cc6C(CC)=C5CC)[n-]->71)(<-[n]1c2cc5c(CC)c(CC)c(cc6[n]->8c(cc7c(CC)c(CC)c(cc1C(CC)=C2CC)[n-]->97)C(CC)=C6CC)[n-]->%105)<-[n-]34

Eu₂(OEP)₃: Tris(octaethylporphyrinato)europium(III).

Zeichnen Sie drei parallele Decks in der Reihenfolge

Porphyrin–Eu–Porphyrin–Eu–Porphyrin.

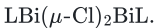
Jedes Eu bindet die vier Stickstoffatome jedes benachbarten Decks. Das mittlere Porphyrin koordiniert beide Metalle, eines auf jeder Seite. Eine Anordnung mit gleich ausgerichteten äußeren Decks und einem um 45° gedrehten mittleren Deck erfüllt die geforderte Symmetrie.

SMILES:

CCC1=C(CC)c2cc3c(CC)c(CC)c4cc5[n]6->[Eu+3]789%10(<-[n]2c1cc1c(CC)c(CC)c(cc6C(CC)=C5CC)[n-]->71)(<-[n-]34)<-[n]12->[Eu+3]34567(<-[n]%11c%12cc%13c(CC)c(CC)c(cc%14[n]->3c(cc3c(CC)c(CC)c(cc%11C(CC)=C%12CC)[n-]->43)C(CC)=C%14CC)[n-]->5%13)<-[n]->83c4cc5c(CC)c(CC)c(cc1C(CC)=C(CC)c2cc1c(CC)c(CC)c(cc3C(CC)=C4CC)[n-]->9->61)[n-]->%10->75

Bi₂(OEP)₂Cl₂: Di-μ-chlorido-bis[(octaethylporphyrinato)bismut(III)].

Zeichnen Sie zwei parallele Porphyrine, die jeweils ein Bi binden, das in Richtung des Raums zwischen den Decks verschoben ist. Verbinden Sie die beiden Bi-Atome über **zwei verbrückende Chloridliganden**, sodass ein zentraler Bi₂Cl₂-Vierring entsteht:



Jedes Bi besitzt vier N-Donoren und zwei Chloridkontakte. Eine symmetrische Anordnung mit ekliptischen Decks hat drei Spiegelebenen: die Ebene des Bi₂Cl₂-Rings, eine dazu senkrechte Ebene durch die Bi–Bi-Achse und die Ebene auf halber Strecke zwischen den Porphyrindecks. Eine Bi–Bi-Bindung ist nicht erforderlich.

SMILES:

CCC1=C(CC)c2cc3c(CC)c(CC)c4cc5[n]6->[Bi+3]78(<-[Cl-]->[Bi+3]9%10%11(<-[Cl-]->7)<-[n]7c%12cc%13c(CC)c(CC)c(cc%14[n]->9c(cc9c(CC)c(CC)c(cc7C(CC)=C%12CC)[n-]->%109)C(CC)=C%14CC)[n-]->%11%13)(<-[n]2c1cc1c(CC)c(CC)c(cc6C(CC)=C5CC)[n-]->81)<-[n-]34

Die Oxidationsstufenbilanzen lauten in derselben Reihenfolge

$$+4 + 2(-2) = 0, \quad 2(+3) + 3(-2) = 0, \quad 2(+3) + 2(-2) + 2(-1) = 0.$$

Die SMILES kodieren die Koordinationskonnektivität; sie kodieren nicht die soeben beschriebenen Drehungen der Decks.

9.8 — Bindende Orbitale

Wählen Sie die Metall–Metall-Achse als *z*-Achse, die im abgedruckten Koordinatensystem nach rechts zeigt. Verwenden Sie zwei Farben oder +/–-Zeichen, um die Orbitalphase anzugeben. Bei jeder bindenden Kombination müssen **überlappende Lappen im Bereich zwischen den Kernen dieselbe Phase haben**.

Orbital	Genaue Beschreibung der Zeichnung	Knotenebenen, welche die M–M-Achse enthalten
$\sigma(d_{z^2} + d_{z^2})$	Zeichnen Sie an jedem Metall zwei Lappen entlang <i>z</i> und einen Torus mit entgegengesetzter Phase um das Metall in der <i>xy</i> -Ebene. Die beiden einander zugewandten axialen Lappen haben dieselbe Phase und überlappen frontal.	Keine
$\pi(d_{xz} + d_{xz})$	Zeichnen Sie an jedem Metall vier Lappen in der <i>xz</i> -Ebene zwischen der <i>x</i> - und der <i>z</i> -Achse. Stimmen Sie die Phasen über den Bereich zwischen den Kernen hinweg sowohl oberhalb als auch unterhalb der <i>z</i> -Achse aufeinander ab; der obere und der untere Überlappungsbereich haben entgegengesetzte Phasen.	<i>yz</i>
$\pi(d_{yz} + d_{yz})$	Zeichnen Sie die entsprechenden vierlappigen Orbitale in der <i>yz</i> -Ebene. Stimmen Sie die Phasen über den Bereich zwischen den Kernen hinweg auf beiden Seiten entlang <i>y</i> aufeinander ab.	<i>xz</i>
$\delta(d_{xy} + d_{xy})$	Zeichnen Sie um jedes Metall vier Lappen in seiner <i>xy</i> -Ebene zwischen der <i>x</i> - und der <i>y</i> -Achse. Einander entsprechende Lappen an den beiden Metallen überlappen flächig mit übereinstimmenden Phasen. Benachbarte Quadranten haben entgegengesetzte Phasen.	<i>xz</i> und <i>yz</i>

Das Gesamtvorzeichen eines Atomorbitals ist beliebig. Wählen Sie für die π -Kombinationen die relativen Phasen der Atomorbitale so, dass die in der Aufgabe angegebenen „+“-Kombinationen konstruktiv sind.

9.9 — Metall–Metall-Bindungsordnungen

Jeder Porphyrinato-Ligand trägt die Ladung -2 bei. Die vorgegebene MO-Reihenfolge lautet

$$\sigma < \pi < \delta < \delta^* < \pi^* < \sigma^*,$$

wobei jedes π -Niveau zwei Orbitale enthält. Die Bindungsordnung ist

$$\text{BO} = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2}.$$

Komplex	Oxidationsstufen der Metalle	Gesamtzahl der d-Elektronen	Besetzung	Bindungsordnung
$[\text{Mo}(\text{OEP})]_2$	Zwei Mo(II)	$2(6 - 2) = 8$	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2$	$(8 - 0)/2 = \boxed{4}$
$[\text{Ir}(\text{OEP})]_2$	Zwei Ir(II)	$2(9 - 2) = 14$	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 (\delta^*)^2 (\pi^*)^4$	$(8 - 6)/2 = \boxed{1}$
$[\text{Re}(\text{OEP})]_2^+$	Summe der Oxidationsstufen $+5$	$2(7) - 5 = 9$	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 (\delta^*)^1$	$(8 - 1)/2 = \boxed{3.5}$

Für das Re-Kation beträgt die mittlere Oxidationsstufe $+2.5$; eine Zuordnung der positiven Ladung zu einem bestimmten Metall ist nicht erforderlich.

9.10 — Auswirkung einer Drehung um 45°

σ/σ^* : **b, bleibt unverändert.**

Das d_{z^2} -Orbital ist rotationssymmetrisch um die Metall–Metall-Achse. Eine Drehung eines Porphyrins um z lässt daher die σ -Wechselwirkung unverändert.

π/π^* : **b, bleibt unverändert.**

Beide Orbitale des entarteten Paares $\{d_{xz}, d_{yz}\}$ müssen berücksichtigt werden. Durch die Drehung ändert sich ihre Basis gemäß

$$\begin{pmatrix} d'_{xz} \\ d'_{yz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{xz} \\ d_{yz} \end{pmatrix}.$$

Dadurch werden die beiden Orbitale gemischt, ohne den verfügbaren π -Unterraum oder seine Aufspaltung in bindende und antibindende Niveaus zu verändern. Zwar nimmt die Überlappung eines einzelnen Paares gleich bezeichneter Orbitale ab, doch die Kreuzüberlappung mit dem anderen π -Orbital gleicht dies aus.

δ/δ^* : **d, nimmt auf null ab.**

Für die berücksichtigte Wechselwirkung auf Basis von d_{xy} variiert die Überlappung gemäß

$$S_\delta(\theta) \propto \cos(2\theta).$$

Somit gilt bei 45° :

$$S_\delta(45^\circ) \propto \cos 90^\circ = 0.$$

Positive und negative Überlappungsbeiträge heben sich auf, sodass die δ - und δ^* -Niveaus im angegebenen Modell nichtbindend und entartet werden.

Dies erklärt auch, warum 7, 8 oder 9 d-Elektronen die ekliptische Anordnung begünstigen: Diese Besetzungen ergeben einen netto bindenden δ -Beitrag, der beim Übergang zur gestaffelten Anordnung verloren geht.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.