

# IChO 2025

Theorieaufgaben und Lösungen · Dubai, Vereinigte Arabische Emirate · 9 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

[eulersolve.org/icho/2025/](https://eulersolve.org/icho/2025/)

## Aufgabe 1: Isocaryophyllen, Cloven und Humulen

### 6% der Gesamtpunktzahl

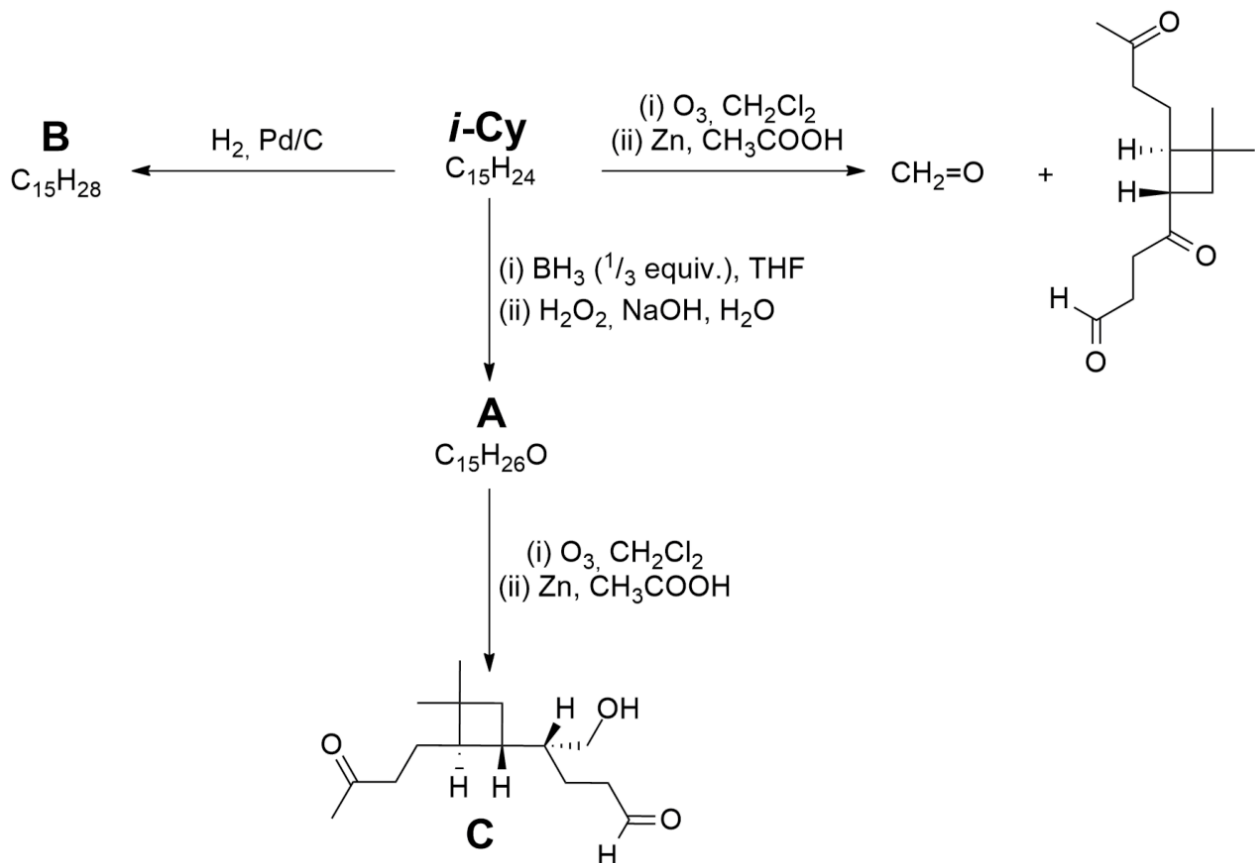
| 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 | 1.6 | 1.7 | 1.8 | 1.9 | Gesamt |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------|
| 7   | 3   | 6   | 2   | 2   | 8   | 2   | 2   | 2   | 34     |



Sesquiterpene haben die Summenformel  $C_{15}H_{24}$ . Sie sind sekundäre Pflanzenmetaboliten, die sowohl pflanzenfressende Insekten abschrecken als auch Tiere anlocken, die diese Insekten fressen.

Isocaryophyllen (**i-Cy**) ist ein Sesquiterpen, das in Oregano, Rosmarin, Pfeffer und Gewürznelken vorkommt.

Die Strukturformel von **i-Cy** lässt sich durch die Durchführung verschiedener Reaktionen und die Analyse der Produkte bestimmen, wie in der Abbildung gezeigt.

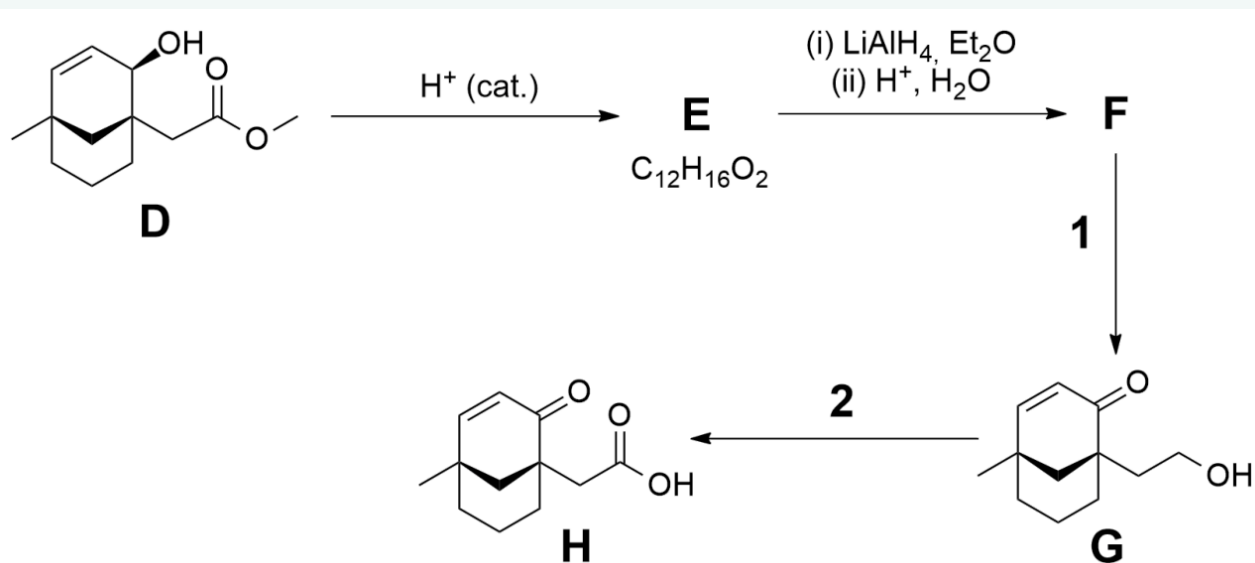


Äquiv. = Übersetzung von 'equiv.'

**1.1 Zeichnen Sie** die Strukturen von **i-Cy**, **A** und **B**. Die Stereochemie muss nicht angegeben werden.

**1.2 Kreisen Sie** die Stereozentren in Verbindung **C** ein und **ordnen Sie** ihnen die Konfiguration *R* oder *S* zu.

Cloven (**Cv**) kann unter Säurekatalyse aus **i-Cy** synthetisiert werden. Die Synthese von **Cv** geht von Verbindung **D** aus.

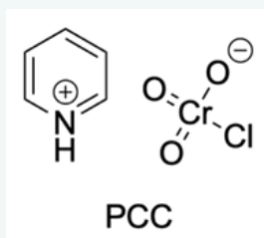


$H^+$  (kat.) = "Übersetzung von  $H^+$  (cat.)"

**1.3 Zeichnen Sie** die Strukturen der Verbindungen **E** und **F**. Die Stereochemie muss nicht angegeben werden.

Für die Schritte '**1**' und '**2**' könnten mehrere Reagenzien in Betracht gezogen werden. Zum Beispiel:

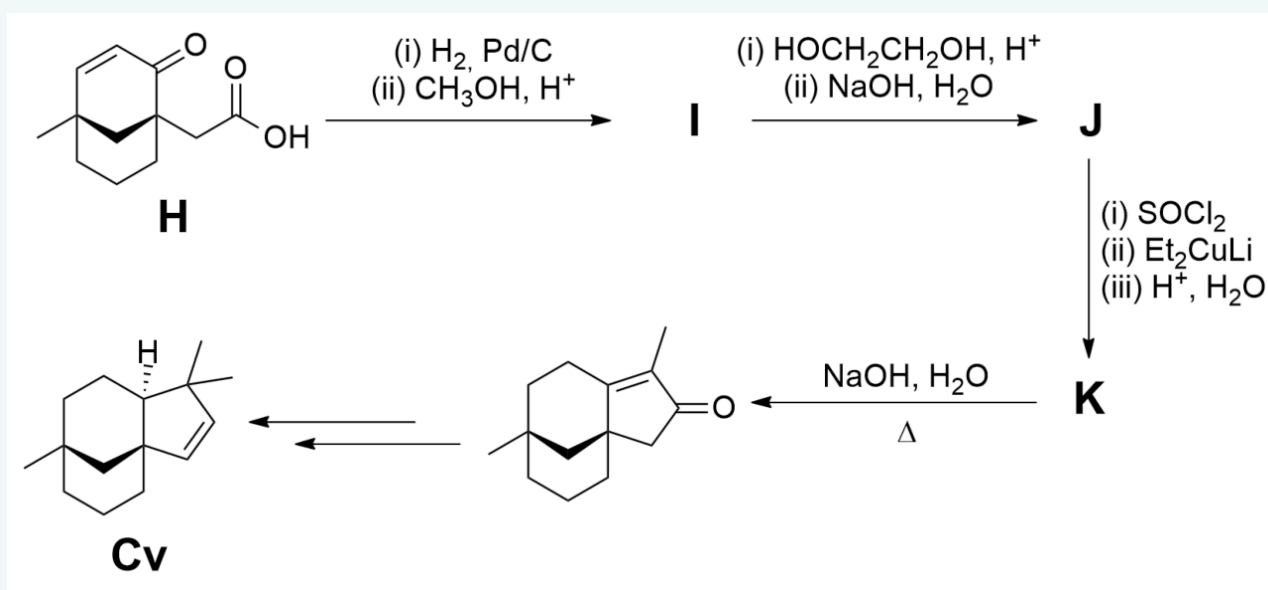
- ☐ PCC
- ☐  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
- ☐  $\text{MnO}_2$
- ☐ (i)  $\text{OsO}_4$ , (ii)  $\text{KHSO}_3$



**1.4 Kreuzen Sie** unter den oben aufgeführten Reagenzien diejenigen an, die für Schritt '**1**' geeignet wären.

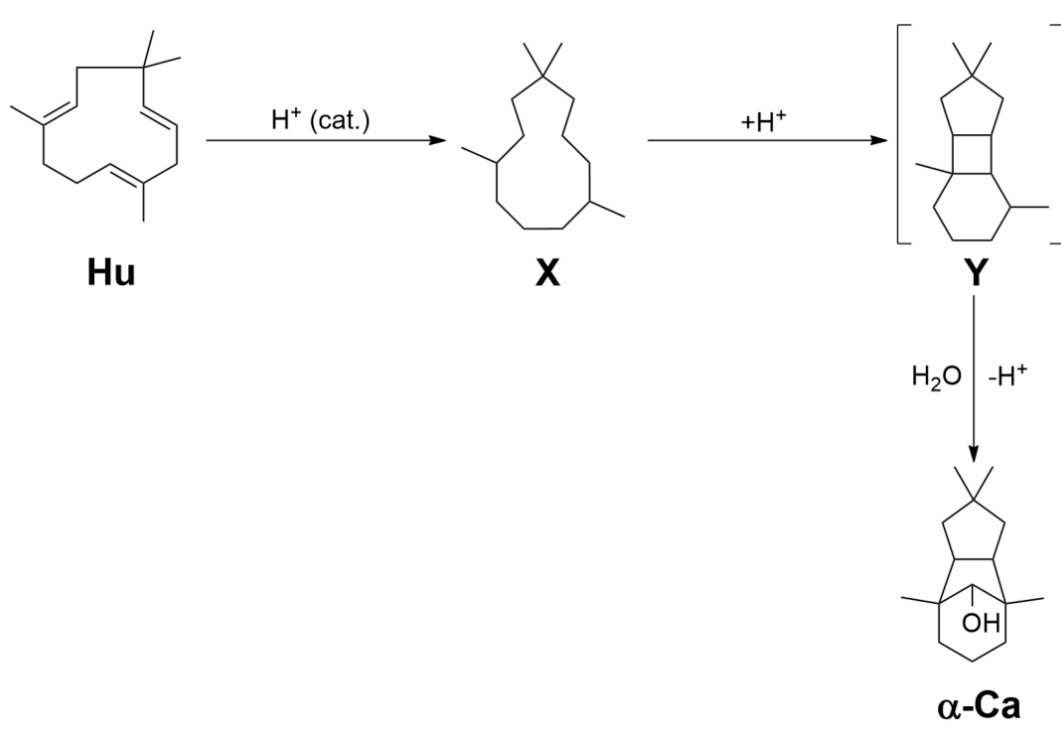
**1.5 Kreuzen Sie** unter den oben aufgeführten Reagenzien diejenigen an, die für Schritt '**2**' geeignet wären.

Der letzte Teil der Synthese ist dargestellt.



**1.6 Zeichnen Sie** die Strukturen der Verbindungen **I**, **J** und **K**. Die Stereochemie muss nicht angegeben werden.

Humulen (**Hu**) ist ein weiteres Sesquiterpen. Es kann in  $\alpha$ -Caryophyllenalkohol ( **$\alpha$ -Ca**) umgewandelt werden, der eine ähnliche Struktur wie **Cv** aufweist. Diese Umwandlung ist eine säurekatalysierte Hydratisierung, die über mehrere Zwischenstufen verläuft. Unvollständige Strukturen einiger Zwischenstufen, **X** und **Y**, sind dargestellt.



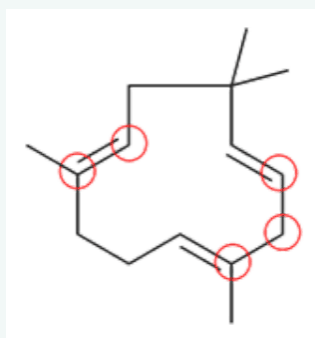
$H^+$  (kat.)="Übersetzung von  $H^+$  (cat.)"

Die Umwandlung von **Hu** zu **X** ist eine säurekatalysierte Isomerisierung. Die Zwischenstufe **Y** ist geladen.

**1.7 Vervollständigen Sie** die Struktur der Zwischenstufe **X**, indem Sie Doppelbindungen an den richtigen Stellen einzeichnen.

**1.8 Vervollständigen Sie** die Struktur der Zwischenstufe **Y**, indem Sie eine positive Ladung an der richtigen Stelle eintragen.

In **Hu** sind fünf Kohlenstoffatome eingekreist. Durch das Verständnis des Mechanismus können wir bestimmen, an welchen Positionen sich diese fünf Kohlenstoffatome in  **$\alpha$ -Ca** wiederfinden.



**1.9 Kreisen Sie** in  **$\alpha$ -Ca** die fünf Kohlenstoffatome ein, die den in **Hu** eingekreisten Atomen entsprechen.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

## Antworten

- 1.1

**i-Cy — Isocaryophyllen**, 4,11,11-Trimethyl-8-methylenbicyclo[7.2.0]undec-4-en:

CC1=CCCC(=C)C2CC(C)(C)C2CC1

**A — 8-(Hydroxymethyl)-4,11,11-trimethylbicyclo[7.2.0]undec-4-en:**

CC1=CCCC(CO)C2CC(C)(C)C2CC1

**B — Tetrahydroisocaryophyllen**, 2,6,10,10-Tetramethylbicyclo[7.2.0]undecan:

CC1CCCC(C)C2CC(C)(C)C2CC1

- **1.2** Kreisen Sie die **drei aufeinanderfolgenden Stereozentren ein, die von links nach rechts entlang der unteren Kante des Cyclobutanrings bis in die Seitenkette verlaufen**. Ihre Konfigurationen sind *R*, *S*, *R*.

**C — (4R)-5-Hydroxy-4-[(1S,2R)-3,3-dimethyl-2-(3-oxobutyl)cyclobutyl]pentanal:**

CC(=O)CC[C@H]1C(C)(C)C[C@@H]1[C@H](CO)CCC=O

- **1.3**

**E — das fünfgliedrige Lacton der 2-(2-Hydroxy-5-methylbicyclo[3.3.1]non-3-en-1-yl)essigsäure:**

O=C1CC23C(O1)C=CC(C)(CCC2)C3

**F — 1-(2-Hydroxyethyl)-5-methylbicyclo[3.3.1]non-3-en-2-ol:**

OCCC12C(O)C=CC(C)(CCC1)C2

- **1.4** Kreuzen Sie **nur**  $\text{MnO}_2$  an — Mangan(IV)-oxid, formale ionische SMILES-Darstellung  $[\text{Mn}+4] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2]$ . Diese gibt seine Zusammensetzung wieder; der Feststoff besitzt ein ausgedehntes Gitter.
- **1.5** Kreuzen Sie **nur**  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  an:

Kaliumdichromat  $[\text{K}+] \cdot [\text{K}+] \cdot [\text{O}-] [\text{Cr}] (=O) (=O) \text{O} [\text{Cr}] (=O) (=O) [\text{O}-]$ ; Schwefelsäure  $\text{OS} (=O) (=O) \text{O}$ ; Wasser  $\text{O}$ .

- **1.6**

**I — Methyl-2-(5-methyl-2-oxobicyclo[3.3.1]nonan-1-yl)acetat:**

COC(=O)CC12C(=O)CCC(C)(CCC1)C2

**J — das Ethylenketal der 2-(5-Methyl-2-oxobicyclo[3.3.1]nonan-1-yl)essigsäure:**

O=C(O)CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2

Unter den angegebenen alkalischen Hydrolysebedingungen liegt J als Carboxylat vor; sein Natriumsalz ist:

[Na+] \cdot O=C([O-])CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2

**K — 5-Methyl-1-(2-oxobutyl)bicyclo[3.3.1]nonan-2-on:**

CCC(=O)CC12C(=O)CCC(C)(CCC1)C2

- **1.7 X — (1Z,3E,7E)-1,5,5,8-Tetramethylcycloundeca-1,3,7-trien:**  
CC1(C)/C=C/C=C(C)\CCC/C(C)=C/C1

Zeichnen Sie in der vorgegebenen Darstellung von X Doppelbindungen an folgenden Stellen ein:

1. An der schrägen Bindung oben rechts, eine Bindung hinter dem gem-Dimethyl-Kohlenstoffatom.
  2. An der senkrechten Bindung auf der rechten Seite, die am methylgruppentragenden Kohlenstoffatom endet.
  3. An der Bindung vom linken methylgruppentragenden Kohlenstoffatom zum nächsten Kohlenstoffatom rechts oberhalb davon.
- **1.8** Tragen Sie + am **methylgruppentragenden Kohlenstoffatom unten rechts im sechsgliedrigen Ring** ein.

**Y — das tricyclische tertiäre Cyclobutylcarbiny-Carbokation:**

CC1(C)CC2C3[C+] (C)CCCC3 (C)C2C1

- **1.9** Kreisen Sie im  **$\alpha$ -Caryophyllenalkohol** folgende Atome ein:
1. Beide Kohlenstoffatome, die die untere Kante des oberen fünfgliedrigen Rings bilden.
  2. Beide methylgruppentragenden Brückenkopfatom, links und rechts.
  3. Das zentrale Brückenkohlenstoffatom, das OH trägt.

**$\alpha$ -Caryophyllenalkohol:**

CC1(C)CC2C(C1)C1(C)CCCC2(C)C1O

## Lösung

### 1.1 — Rekonstruktion von i-Cy, A und B

Der Ungesättigtheitsgrad von  $C_{15}H_{24}$  beträgt

$$DBE = \frac{2(15) + 2 - 24}{2} = 4.$$

Die Hydrierung ergibt  $C_{15}H_{28}$  mit einem DBE-Wert von 2. Die Hydrierung beseitigt somit zwei Ungesättigtheitsäquivalente. Die Ozonolyseprodukte identifizieren diese als **zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen**, sodass **zwei Ringe** verbleiben.

Die Bilanz der Hydrierung lautet



Somit werden 2 mol Wasserstoff pro Mol i-Cy aufgenommen.

Die Ozonolyseprodukte geben vor, wie das Kohlenstoffgerüst wieder zusammengefügt werden muss:

- Methanal,  $C=O$ , weist auf eine endständige  $=CH_2$ -Gruppe hin.
- Ihr ehemaliger Doppelbindungspartner ist das direkt an den Cyclobutanring gebundene Carbonylkohlenstoffatom.
- Die verbleibende Aldehydgruppe und die Methylketongruppe müssen durch eine Doppelbindung wieder miteinander verknüpft werden. Dadurch schließt sich ein neungliedriger Ring, der mit dem Cyclobutanring eine Bindung gemeinsam hat.

Das vorgegebene größere Ozonolyseprodukt ist **4-[(1S,2R)-3,3-Dimethyl-2-(3-oxobutyl)cyclobutyl]-4-oxobutanal**:

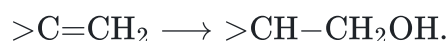
CC(=O)CC[C@H]1C(C)(C)C[C@@H]1C(=O)CCC=O

Seine Summenformel lautet  $C_{14}H_{22}O_3$ . Eine hinsichtlich der Atome ausgeglichene Darstellung der reduktiven Ozonolyse lautet

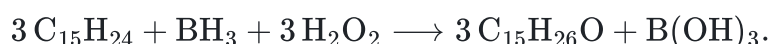


Daraus ergibt sich die in den Antworten angegebene Struktur von i-Cy: ein kondensiertes bicyclisches System aus einem vier- und einem neungliedrigen Ring mit einer inneren Alken-Doppelbindung und einer exocyclischen Methylengruppe.

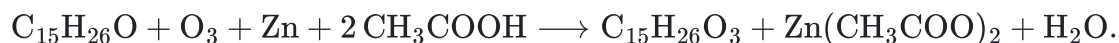
Boran,  $[BH_3]$ , hydroboriert bevorzugt die sterisch weniger gehinderte exocyclische Doppelbindung. Durch die Anti-Markownikow-Addition wird Bor an das endständige Kohlenstoffatom gebunden; die Oxidation mit Wasserstoffperoxid,  $OO$ , ersetzt die Kohlenstoff-Bor-Bindung durch eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung. Folglich gilt



Die innere Alken-Doppelbindung bleibt erhalten. Jedes Boranmolekül enthält drei B-H-Bindungen, sodass  $1/3$  Äquivalent genügend B-H-Bindungen liefert, um eine Doppelbindung pro Substratmolekül zu hydroborieren. Verwendet man Borsäure,  $OB(O)O$ , zur Bilanzierung der neutralen Aufarbeitung, ergibt sich



Damit ist A identifiziert. Seine verbleibende innere Doppelbindung wird durch Ozonolyse gespalten, wobei C entsteht:



Die vollständige Hydrierung beider Doppelbindungen ergibt dagegen B: Die exocyclische Methylengruppe wird zur Methylgruppe, und die innere Doppelbindung wird zur Einfachbindung.

## 1.2 — Absolute Konfigurationen in C

Bezeichnen Sie die drei Stereozentren in der vorgegebenen Zeichnung von links nach rechts mit  $L$ ,  $M$  und  $R$ .

| Zentrum                                          | CIP-Prioritäten, von der höchsten zur niedrigsten                         | Zuordnung |
|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| $L$ : linkes unteres Cyclobutan-Kohlenstoffatom  | gem-Dimethyl-Ringkohlenstoffatom $> M >$<br>Methylketon-Seitenkette $> H$ | $R$       |
| $M$ : rechtes unteres Cyclobutan-Kohlenstoffatom | $R > L >$ Ringmethylengruppe $> H$                                        | $S$       |
| $R$ : benachbartes Seitenketten-Kohlenstoffatom  | $CH_2OH > M > CH_2CH_2CHO > H$                                            | $R$       |

Bei  $L$  ergeben die drei Kohlenstoffliganden zunächst die Vergleichslisten



Sein Wasserstoffatom zeigt vom Betrachter weg, sodass die im Uhrzeigersinn verlaufende Folge  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  die Konfiguration  $R$  ergibt.

Bei  $M$  sind die beiden höchstpriorisierten Liganden zunächst gleichrangig. Der rechte Ligand erhält beim nächsten Vergleich die höhere Priorität, weil sein Hydroxymethylzweig zu einem Sauerstoffatom führt. Das Wasserstoffatom zeigt zum Betrachter hin, sodass der scheinbare Drehsinn umgekehrt werden muss; daraus ergibt sich  $S$ .

Bei  $R$  hat das Hydroxymethyl-Kohlenstoffatom die Vergleichsliste  $[O, H, H]$ , die Vorrang vor beiden ausschließlich kohlenstoffhaltigen Alternativen hat. Die Umkehrung des scheinbaren Drehsinns, weil das Wasserstoffatom zum Betrachter hin zeigt, ergibt  $R$ .

Damit lauten die gesuchten Zuordnungen

$R, S, R$  von links nach rechts.

Das gem-Dimethyl-Kohlenstoffatom ist nicht stereogen, da seine beiden Methylsubstituenten identisch sind.

### 1.3 — Lactonisierung und Reduktion

D ist **Methyl-2-(2-hydroxy-5-methylbicyclo[3.3.1]non-3-en-1-yl)acetat**:

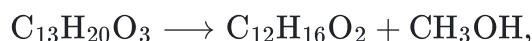
COC(=O)CC12C(O)C=CC(C)(CCC1)C2

Seine allylische Hydroxygruppe ist so angeordnet, dass sie den Ester intramolekular angreifen kann. Die Säurekatalyse aktiviert die Estercarbonylgruppe, und durch Abspaltung von Methanol, CO, entsteht ein **fünfgliedriges Lacton**.

Der neue Lactonring folgt der Sequenz

hydroxygruppentragendes Kohlenstoffatom — O — C(=O) — CH<sub>2</sub> — benachbartes Brückenkopfatom.

Die Summenformelbilanz lautet



was genau mit der angegebenen Summenformel von E übereinstimmt.

Lithiumaluminiumhydrid,  $[Li^+] \cdot [AlH_4^-]$ , reduziert die Lactoncarbonylgruppe und öffnet den Ring durch Spaltung der Acyl-Sauerstoff-Bindung. Nach der Aufarbeitung gilt:

- Das ursprüngliche Alkoholsauerstoffatom bildet wieder die sekundäre allylische Hydroxygruppe.
- Das ehemalige Estercarbonyl-Kohlenstoffatom wird zum endständigen Kohlenstoffatom eines —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH-Substituenten.
- Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung bleibt erhalten.

Somit ist F das in den Antworten angegebene Diol mit der Summenformel  $C_{12}H_{20}O_2$ . Eine ausgeglichene Gleichung für Reduktion und Aufarbeitung, unter Weglassen der nicht beteiligten Lithiumionen, lautet



### 1.4 — Selektive Oxidation von F zu G

G ist **1-(2-Hydroxyethyl)-5-methylbicyclo[3.3.1]non-3-en-2-on**:

OCCC12C(=O)C=CC(C)(CCC1)C2

Die erforderliche Umwandlung oxidiert den **sekundären allylischen Alkohol**, während der **nichtallylische primäre Alkohol** erhalten bleibt.

Mangan(IV)-oxid bewirkt diese selektive Oxidation. In der Schreibweise mit Sauerstoffäquivalenten, wobei [O] ein formales Oxidationsäquivalent eines Sauerstoffatoms bezeichnet, gilt



Die anderen Auswahlmöglichkeiten sind ungeeignet:

- **PCC** würde auch den primären Alkohol zum Aldehyd oxidieren.
- **Angesäuertes Dichromat** würde auch den primären Alkohol oxidieren, letztlich zur Carbonsäure.
- **Osmiumtetroxid mit anschließender Hydrogensulfit-Aufarbeitung** würde das Alken dihydroxylieren.

Kreuzen Sie daher **nur**  $\text{MnO}_2$  an.

---

### 1.5 — Oxidation von G zu H

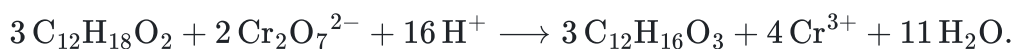
H ist **2-(5-Methyl-2-oxobicyclo[3.3.1]non-3-en-1-yl)essigsäure**:



Der primäre Alkohol muss die folgende Vier-Elektronen-Oxidation durchlaufen:



Wässriges, angesäuertes Dichromat bewirkt diese Umwandlung. Die ausgeglichene Ionengleichung lautet



Bei PCC endet die Oxidation unter den üblichen wasserfreien Bedingungen normalerweise beim Aldehyd. Mangandioxid bewirkt nicht die erforderliche Oxidation dieses nichtallylischen primären Alkohols, und Osmiumtetroxid greift das Alken an.

Kreuzen Sie daher **nur**  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  an.

---

### 1.6 — Identifizierung von I, J und K

Nummerieren Sie zur Verdeutlichung das Bicyclo[3.3.1]nonan-Gerüst so, dass das seitenkettentragende Brückenkopfatom C1, das benachbarte Ketonkohlenstoffatom C2 und das gegenüberliegende methylgruppentragende Brückenkopfatom C5 ist.

**Bildung von I.** Die Hydrierung beseitigt die Alken-Doppelbindung in H unter Erhaltung der Ketongruppe. Anschließend verestert Methanol unter Säurekatalyse die Carbonsäure.

Die Gesamtbilanz der organischen Umwandlung lautet



Somit enthält I das gesättigte bicyclische Keton und einen  $-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ -Substituenten an C1.

**Bildung von J.** Ethylenglykol, **Ethan-1,2-diol**  $\text{OCCO}$ , schützt die Ringketongruppe als fünfgliedriges cyclisches Ketal. Wässrige Natronlauge hydrolysiert anschließend den Methylester, ohne dieses Ketal zu entfernen.

Die zusammengefasste Bilanz unter den angegebenen alkalischen Bedingungen lautet



Durch Ansäuern würde die in der Hauptantwort gezeigte neutrale Säure entstehen:

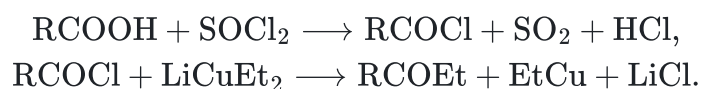


J behält daher das Ethylenketal an C2 und besitzt an C1 eine  $-\text{CH}_2\text{COOH}$ -Gruppe beziehungsweise deren Carboxylat.

**Bildung von K.** Thionylchlorid wandelt die Carbonsäuregruppe in ein Acylchlorid um.

Lithiumdiethylcuprat ersetzt anschließend das Chloratom des Acylchlorids durch **eine Ethylgruppe**, wodurch ein Keton entsteht.

Mit  $R$  für den ketalgeschützten Rest von J und  $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$  gilt



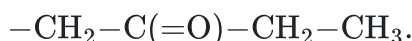
Die entsprechenden geschützten Strukturen sind:

| Zwischenstufe                                   | SMILES                                          |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Von J abgeleitetes ketalgeschütztes Acylchlorid | <chem>O=C(C1)CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2</chem> |
| Als Ethylenketal geschütztes K                  | <chem>CCC(=O)CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2</chem> |

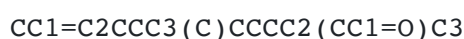
Schließlich hydrolysiert wässrige Säure das Ketal und stellt die ursprüngliche Ringketongruppe wieder her:



K enthält somit zwei Ketongruppen: die Ringketongruppe und die Seitenkette



Die anschließende Aldolkondensation bestätigt diese Identifizierung unabhängig davon. Das auf der **Ethylseite** des Seitenkettenketons gebildete Enolat greift die Ringketongruppe an und schließt dabei einen fünfgliedrigen Ring. Die Dehydratisierung ergibt das dargestellte tricyclische Enon:



Seine Summenformelbilanz lautet



Die endständige Methylgruppe der Ethylgruppe wird folglich zum Methylsubstituenten an der neuen Enon-Doppelbindung.

## 1.7 — Doppelbindungen in X

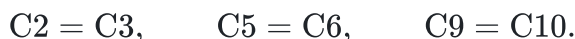
Verwenden Sie die folgenden **Bezeichnungen zur Atomverfolgung**, die von der systematischen Nomenklatur unabhängig sind:

- Bezeichnen Sie das gem-Dimethyl-Ringkohlenstoffatom von Hu als **C1**.
- Gehen Sie in der Zeichnung von Hu im Uhrzeigersinn vor und bezeichnen Sie die übrigen Ringatome als **C2–C11**.
- Die anderen methylgruppentragenden Ringkohlenstoffatome sind **C5** und **C9**.

Humulen ist **(1E,4E,8E)-2,6,6,9-Tetramethylcycloundeca-1,4,8-trien**. Seine atomzugeordnete SMILES-Darstellung gemäß dieser Konvention zur Atomverfolgung lautet:

$C[C:1]1(C)/[CH:2]=[CH:3]/[CH2:4]/[C:5](C)=[CH:6]/[CH2:7][CH2:8]/[C:9](C)=[CH:10]/[CH2:11]1$

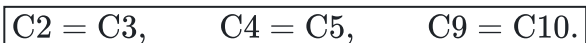
Seine Doppelbindungen sind daher



Die säurekatalysierte Isomerisierung verschiebt die Bindung  $C5=C6$  nach  $C4=C5$ :

1. Die Protonierung an C6 ergibt ein Carbokation an C5.
2. Die Abspaltung eines Protons von C4 regeneriert den Säurekatalysator und bildet  $C4=C5$ .

Das entstehende konjugierte Dien ermöglicht die anschließende Cyclisierung. Somit besitzt X



Es werden weder Atome aufgenommen noch abgegeben: Hu und X haben beide die Summenformel  $C_{15}H_{24}$ . In der vorgegebenen Zeichnung von X hat  $C4=C5$  die *Z*-Geometrie, während die beiden anderen Doppelbindungen die *E*-Geometrie aufweisen; diese Geometrien sind in der SMILES-Darstellung der Antwort enthalten.

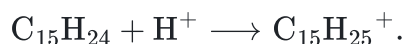
### 1.8 — Positive Ladung in Y

Ausgehend von X lässt sich die Cyclisierung anhand von drei Schritten der Elektronenverschiebung verfolgen:

1. **Protonierung an C2** von  $C2=C3$  hinterlässt ein Carbokation an C3.
2. Die  $\pi$ -Bindung  $C9=C10$  greift über **C10** an, bildet die neue **C3–C10**-Bindung und hinterlässt ein Carbokation an C9.
3. Die  $\pi$ -Bindung  $C4=C5$  greift über **C4** an, bildet die neue **C4–C9**-Bindung und hinterlässt ein Carbokation an **C5**.

Diese beiden neuen Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindungen erzeugen genau die für Y gezeichneten kondensierten fünf-, vier- und sechsgliedrigen Ringe.

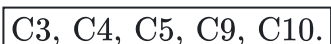
Die Bilanz lautet



C5 ist das **methylgruppentragende Kohlenstoffatom unten rechts im sechsgliedrigen Ring**. Es besitzt drei Kohlenstoff–Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen, kein gebundenes Wasserstoffatom und trägt die positive Ladung.

### 1.9 — Verfolgung der fünf eingekreisten Kohlenstoffatome

Gemäß der obigen Nummerierung sind die fünf eingekreisten Atome in Hu



Die Umwandlung von Y in  $\alpha$ -Caryophyllenalkohol beinhaltet eine **Wagner–Meerwein-Umlagerung**:

1. Die **C3–C4- $\sigma$ -Bindung wandert zum kationischen C5**, wodurch eine neue **C3–C5**-Bindung entsteht.
2. Die positive Ladung wandert von C5 zu **C4**.
3. Wasser greift C4 an, und die Deprotonierung liefert den Alkohol.

Diese Wanderung erweitert den viergliedrigen Ring und erzeugt das im Produkt gezeigte verbrückte Gerüst. Das hydroxygruppentragende Kohlenstoffatom ist daher das ursprüngliche **C4**.

Die Bilanz der Hydratisierung lautet



sodass die säurekatalysierte Gesamtreaktion wie folgt lautet:



Die atomzugeordnete SMILES-Darstellung von  **$\alpha$ -Caryophyllenalkohol** lautet:

```
C[C:1]1(C)[CH2:2][CH:3]2[CH:10]([CH2:11]1)[C:9]1(C)[CH2:8][CH2:7][CH2:6]
[C:5]2(C)[CH:4]10
```

Die erforderlichen Kreise sind daher wie folgt zu setzen:

| Ursprünglich eingekreistes Atom | Position in der vorgegebenen $\alpha$ -Ca-Zeichnung |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------|
| C3                              | Untere rechte Ecke des oberen fünfgliedrigen Rings  |
| C10                             | Untere linke Ecke des oberen fünfgliedrigen Rings   |
| C9                              | Linkes methylgruppentragendes Brückenkopfatom       |
| C5                              | Rechtes methylgruppentragendes Brückenkopfatom      |
| C4                              | Zentrales Brückenkohlenstoffatom, das OH trägt      |

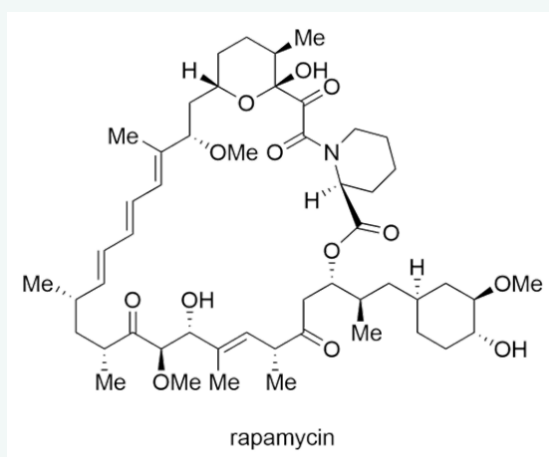
Die atomzugeordnete SMILES-Darstellung legt die Identität und Verknüpfung der Atome fest. Die räumliche Anordnung der Brücken wird durch die vorgegebene Skelettformel vermittelt; in diesem Teil wird keine zusätzliche Zuordnung der absoluten Konfiguration verlangt.

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

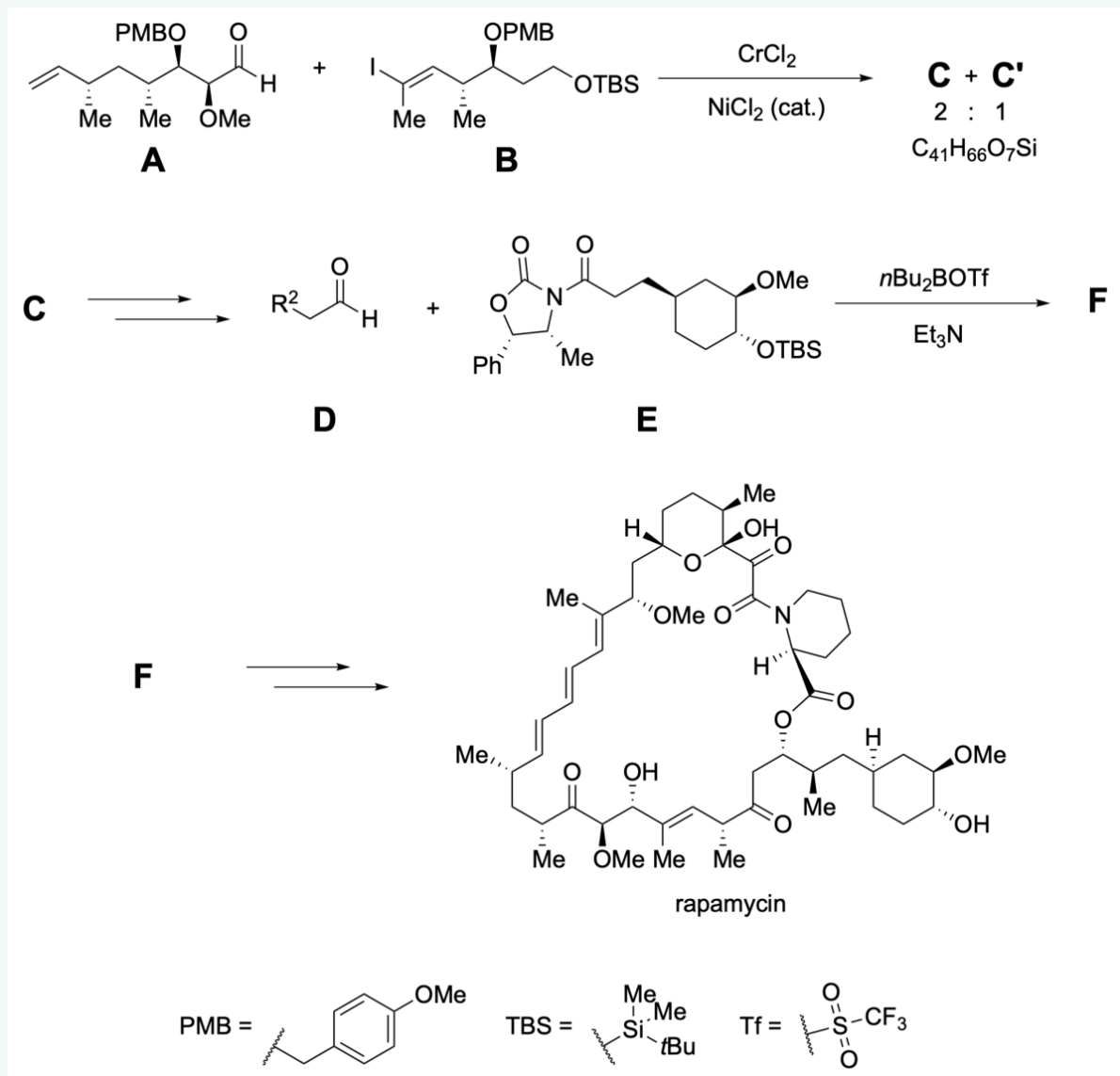
## Aufgabe 2: Rapamycin - Ein molekularer Klebstoff

### 6.5% der Gesamtpunktzahl

| 2.1 | 2.2 | 2.3 | 2.4 | Gesamt |
|-----|-----|-----|-----|--------|
| 12  | 19  | 18  | 18  | 67     |



Rapamycin wurde 1972 aus dem Bakterium *Streptomyces hygroscopicus* isoliert. Es wirkt als „molekularer Klebstoff“ und hemmt die Aktivität des Proteins mTOR durch Bindung an ein anderes Protein. Es wird zur Behandlung verschiedener Krankheiten eingesetzt. Die stereochemische Komplexität von Rapamycin macht seine Totalsynthese zu einer Herausforderung. Die Abbildung zeigt einen Teil der ersten Totalsynthese durch die Arbeitsgruppe von Nicolaou.



Das Hauptstereoisomer (**C**) entsteht bei der chromvermittelten Kupplungsreaktion des Aldehyds **A** mit dem Vinyljodid **B** und lässt sich mithilfe des Felkin-Anh-Modells ohne Chelatbildung vorhersagen.

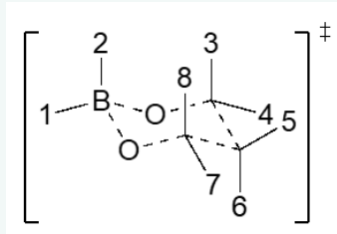
**2.1a Zeichnen** Sie eine Newman-Projektion, die die günstigste Annäherung des Nukleophils bei dieser Reaktion zeigt. Verwenden Sie die Bezeichnungen  $=\text{O}$ ,  $-\text{H}$ ,  $-\text{R}^1$ ,  $-\text{OMe}$  und Nu.

**2.1b Zeichnen** Sie die vollständige Struktur des Hauptdiastereomers **C** unter Angabe der gesamten Stereochemie.

Nach einigen Umwandlungen lässt sich **C** in einen Aldehyd **D** überführen, der mit **E** zu **F** reagiert. **F** kann anschließend weiter zu Rapamycin umgesetzt werden.

**2.2a Sagen** Sie mithilfe des Zimmerman-Traxler-Modells die Anordnung der Reaktanden **voraus**, wenn sie bei der Reaktion zu **F** zum sechsgliedrigen Übergangszustand zusammentreten.

**Zeichnen** Sie die Substituenten an den mit Zahlen gekennzeichneten Positionen ein. Wenn eine Position keinen Substituenten trägt, setzen Sie ein „X“ in das Kästchen. Die Kästchen 1 und 2 sind als Beispiel bereits ausgefüllt. Sie dürfen die im obigen Schema angegebene Abkürzung  $R^2$  verwenden.



**2.2b Zeichnen** Sie die Struktur von **F** unter Angabe der gesamten Stereochemie. Sie dürfen die im obigen Schema angegebene Abkürzung  $R^2$  verwenden.

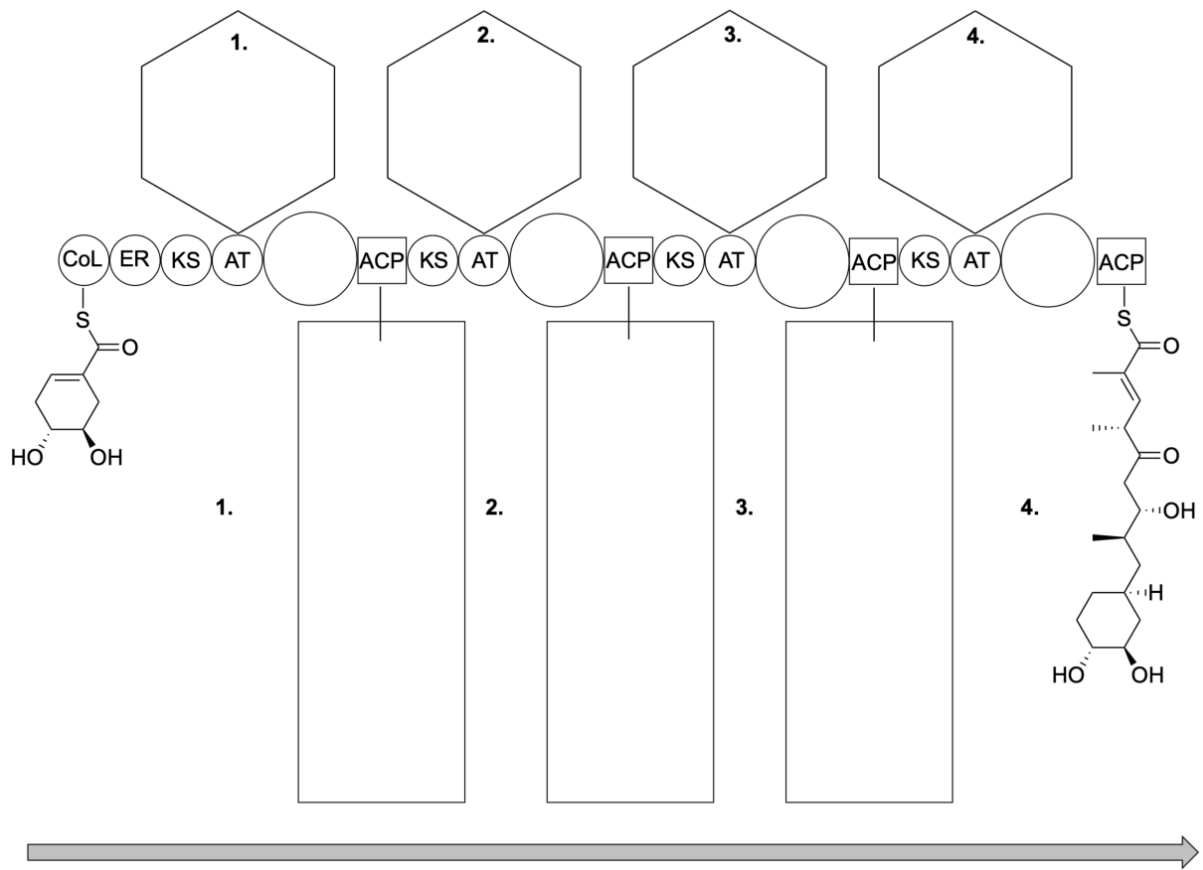
Während die stereochemische Kontrolle bei der chemischen Synthese eine Herausforderung darstellt, steuert die biologische Synthese die Stereochemie auf elegante Weise durch eine Reihe verschiedener Enzyme, die wie ein Fließband zusammenarbeiten.

Die Kohlenstoffkette wird durch die Addition von Monomeren aufgebaut. Diese Einheiten sind über einen Thioester an Coenzym A (CoA) gebunden.

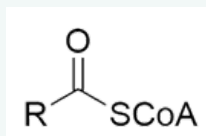
Die Funktionen der verschiedenen Enzyme und Proteine sind in der Tabelle aufgeführt.

| Abkürzung | Name                 | Funktion                                                                                                                              |
|-----------|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ACP       | Acyl-Carrier-Protein | Transportiert die wachsende Kette zwischen den Domänen                                                                                |
| CoL       | CoA-Ligase           | Aktiviert ein Carbonsäuresubstrat für die Beladung des ACP                                                                            |
| AT        | Acyltransferase      | Wählt das Monomer aus und überträgt es auf ACP                                                                                        |
| KS        | Ketosynthase         | Übernimmt die wachsende Kette vom vorherigen ACP und aktiviert sie für die Claisen-Kondensation mit dem nächsten monomerbeladenen ACP |
| KR        | Ketoreduktase        | Reduziert die Carbonylgruppe eines vorherigen Monomers zu einer Hydroxygruppe                                                         |
| DH        | Dehydratase          | Bildet durch Eliminierung am vorherigen Monomer einen $\alpha, \beta$ -ungesättigten Thioester                                        |
| ER        | Enoylreduktase       | Reduziert den $\alpha, \beta$ -ungesättigten Thioester am vorherigen Monomer zu einer gesättigten Kette                               |

Der erste Teil des Fließbands ist mit Leerstellen dargestellt. Die Enzyme sind in Kreisen dargestellt und wirken in Pfeilrichtung nacheinander.



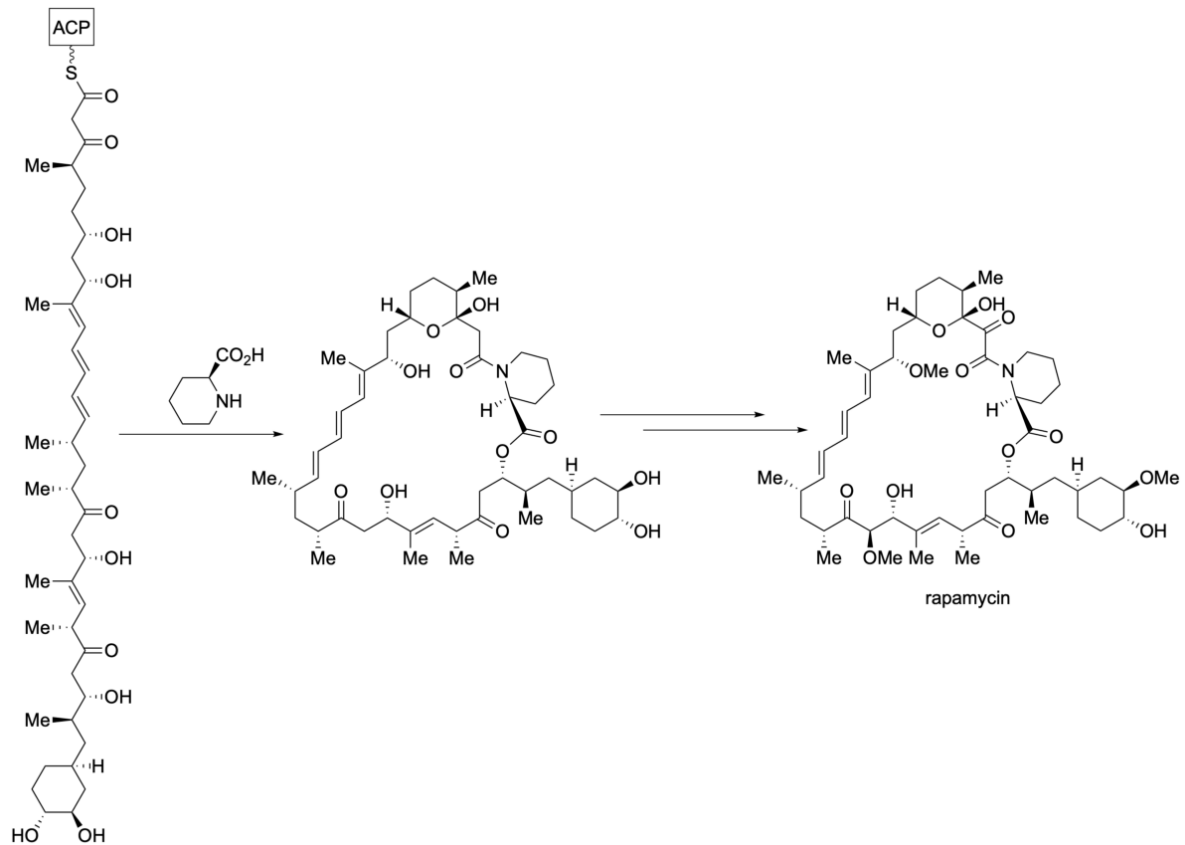
**2.3a Zeichnen** Sie in die Sechsecke die Struktur des Monomers ein, das das Enzym AT an jeder der mit **1-4** nummerierten Stellen benötigt. Beim Einbau der Monomere wird Kohlenstoffdioxid freigesetzt. Die Monomere haben die folgende allgemeine Struktur, in der die R-Gruppe anionisch ist:



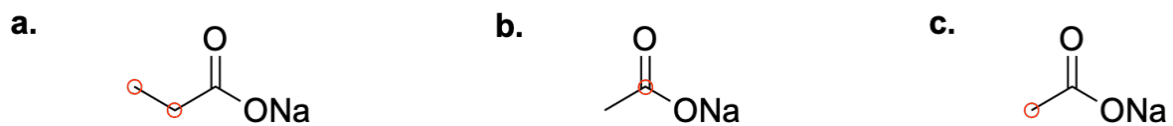
**2.3b Tragen** Sie in jeden Kreis die Abkürzungen der benötigten Enzyme **ein**. Schreiben Sie „X“, wenn kein zusätzliches Enzym benötigt wird.

**2.3c Ergänzen** Sie die Rechtecke um die Struktur des an das Enzym gebundenen wachsenden Moleküls.

Die letzten Schritte der enzymatischen Synthese sind unten dargestellt.



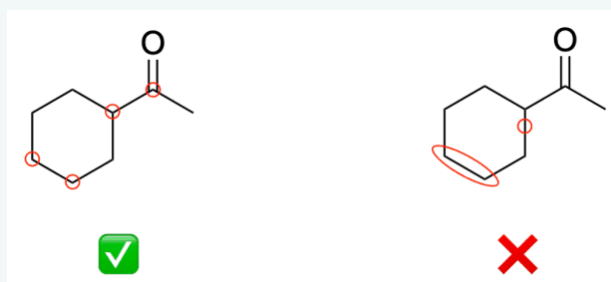
Die beteiligten Bausteine wurden bestimmt, indem das Bakterium mit drei verschiedenen  $^{13}\text{C}$ -markierten Ausgangsstoffen gefüttert wurde, die in die Monomere eingebaut werden ( $^{13}\text{C}$  sind wie unten gezeigt eingekreist):



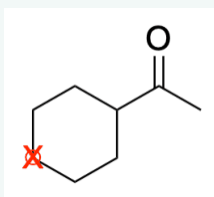
**2.4 Kreisen** Sie die Kohlenstoffatome in Rapamycin ein, die  $^{13}\text{C}$ -markiert werden, wenn das Bakterium jeweils mit einem der drei Ausgangsstoffe **a-c** gefüttert wird. Beachten Sie dabei die Hinweise auf der nächsten Seite. Für falsch gesetzte Kreise werden Punkte abgezogen, die Punktzahl kann jedoch nicht negativ werden.

#### Hinweise zum Einkreisen von Kohlenstoffatomen:

- Jeder Kreis sollte eindeutig ein Kohlenstoffatom umschließen
- Schließen Sie nicht mehrere Kohlenstoffatome in denselben Kreis ein
- Kreisen Sie keine Bindungen ein



- Wenn Sie Ihre Antwort ändern und einen Kreis streichen möchten, setzen Sie ein „X“ über den Kreis.



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

## Antworten

In den folgenden SMILES steht `[*:2]` für die zulässige Abkürzung  $R^2$ . Die makromolekularen Abkürzungen sind `s[*:90]` für SCoA und `s[*:91]` für SACP. Andere Sternchen kennzeichnen die Verknüpfungsstelle eines Fragments.

- **2.1a.** Blicken Sie **vom Aldehydkohlenstoff zum benachbarten stereogenen Kohlenstoffatom**. Platzieren Sie das vordere = O auf 9 Uhr und das vordere H auf 3 Uhr. Platzieren Sie am hinteren Kohlenstoffatom OMe auf 6 Uhr,  $R^1$  auf 10 Uhr und H auf 2 Uhr. Zeichnen Sie Nu so ein, dass es sich dem vorderen Kohlenstoffatom von oben, gegenüber der hinteren C-OMe-Bindung, entlang der üblichen Bürgi-Dunitz-Trajektorie nähert.
- **2.1b.** Das Hauptprodukt **C** der Felkin-Anh-Kupplung besitzt am neu gebildeten Alkoholzentrum die  $R$ -Konfiguration:

```
C=C[C@@H](C)C[C@@H](C)[C@@H](OCc1ccc(OC)cc1)[C@H](OC)[C@H](O)/C(C)=C/[C@@H](C)[C@@H](OCc1ccc(OC)cc1)CCO[Si](C)(C)C(C)(C)C
```

- **2.2a.** Füllen Sie die vorgegebene Sesselform wie folgt aus. Das Auxiliar ist über sein Stickstoffatom gebunden;  $R^3$  ist die in der Lösung definierte geschützte Cyclohexylmethylgruppe.

| Position | Eintrag                                                                                     |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1        | $n$ -Bu                                                                                     |
| 2        | $n$ -Bu                                                                                     |
| 3        | Das über $N$ gebundene (4 <i>R</i> , 5 <i>S</i> )-4-Methyl-5-phenyloxazolidin-2-on-Auxiliar |
| 4        | X                                                                                           |
| 5        | H                                                                                           |
| 6        | $R^3 = \text{CH}_2$ -geschütztes Cyclohexyl                                                 |
| 7        | $\text{CH}_2R^2$                                                                            |
| 8        | H                                                                                           |

- **2.2b.** **F** ist das (2*R*, 3*S*)-**syn-Aldoladdukt**, wobei seine Acylkette ausgehend von der an das Auxiliar gebundenen Carbonylgruppe nummeriert wird:

[\*:2]C[C@H](O)[C@@H](C[C@H]1C[C@@H](OC)[C@H](O[Si](C)(C)C(C)(C)C)CC1)C(=O)N1[C@H](C)[C@H](c2ccccc2)OC1=O

- **2.3a.** Die Monomere sind:

| Sechseck | Monomer                      | SMILES                                      |
|----------|------------------------------|---------------------------------------------|
| 1        | Methylmalonyl-CoA-Carboxylat | <chem>C[C@@H](C(=O)[O-])C(=O)S[*:90]</chem> |
| 2        | Malonyl-CoA-Carboxylat       | <chem>O=C([O-])CC(=O)S[*:90]</chem>         |
| 3        | Methylmalonyl-CoA-Carboxylat | <chem>C[C@@H](C(=O)[O-])C(=O)S[*:90]</chem> |
| 4        | Methylmalonyl-CoA-Carboxylat | <chem>C[C@@H](C(=O)[O-])C(=O)S[*:90]</chem> |

Der Methylmalonyl-SMILES gibt das übliche (2*S*)-Substrat an; die Aufgabe selbst gibt die absolute Konfiguration des Kettenverlängerungsbausteins nicht vor.

- **2.3b.** Die Kreise enthalten der Reihe nach **KR, DH, ER; KR; X; KR, DH.**
- **2.3c.** Die drei ACP-gebundenen Zwischenprodukte sind:

**Rechteck 1 — erstes Kettenverlängerungsprodukt:**

[\*:91]SC(=O)[C@H](C)C[C@H]1C[C@@H](O)[C@H](O)CC1

**Rechteck 2 — zweites Kettenverlängerungsprodukt:**

[\*:91]SC(=O)C[C@H](O)[C@H](C)C[C@H]1C[C@@H](O)[C@H](O)CC1

**Rechteck 3 — drittes Kettenverlängerungsprodukt:**

[\*:91]SC(=O)[C@@H](C)C(=O)C[C@H](O)[C@H](C)C[C@H]1C[C@@H](O)[C@H](O)CC1

- **2.4.** Definieren Sie  $P_1$  als die aus dem Polyketid stammende **Amidcarbonylgruppe, die an den Pipicolat-Stickstoff gebunden ist**. Nummerieren Sie entlang des Kohlenstoffgerüsts fortlaufend bis  $P_{29}$ , der an den Cyclohexylring gebundenen Methylengruppe. Ein SMILES mit Atomzuordnungsnummern, der diese Nummerierung festlegt, ist weiter unten angegeben.

| Zugeführter Ausgangsstoff | Einzel einzukreisende Kohlenstoffatome                                                                                         | Anzahl der Kreise |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| <b>a</b>                  | $P_4, P_{10}, P_{16}, P_{18}, P_{22}, P_{24}, P_{28}$ , sowie das an jedes dieser sieben Atome gebundene Methylkohlenstoffatom | <b>14</b>         |
| <b>b</b>                  | $P_1, P_5, P_7, P_{11}, P_{13}, P_{19}, P_{25}$                                                                                | <b>7</b>          |
| <b>c</b>                  | $P_2, P_6, P_8, P_{12}, P_{14}, P_{20}, P_{26}$                                                                                | <b>7</b>          |

## Lösung

### 2.1a — Felkin-Anh-Projektion

Der geschützte  $\alpha$ -Methoxyaldehyd **A** ist:

C=C[C@@H](C)C[C@@H](C)[C@@H](OCc1ccc(OC)cc1)[C@H](OC)C=O

Sein zur Aldehydgruppe benachbartes Kohlenstoffatom besitzt die *S*-Konfiguration. Hier bezeichnet  $R^1$  den übrigen Teil der an dieses Zentrum gebundenen Kohlenstoffkette.

Für das polare Felkin–Anh-Modell ohne Chelatbildung wird die C–OMe-Bindung annähernd senkrecht zur Carbonylebene ausgerichtet. Der nukleophile Angriff erfolgt gegenüber dieser Bindung entlang einer Bürgi–Dunitz-Trajektorie mit einem Winkel Nukleophil–Carbonylkohlenstoff–Sauerstoff von ungefähr  $107^\circ$ .

Eine präzise Beschreibung der Newman-Projektion lautet:

| Bestandteil                 | Position beim Blick von CHO zum benachbarten Kohlenstoffatom                       |
|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Vorderer Carbonylsauerstoff | 9 Uhr                                                                              |
| Vorderer Aldehydwasserstoff | 3 Uhr                                                                              |
| Hinteres OMe                | 6 Uhr                                                                              |
| Hinteres $R^1$              | 10 Uhr                                                                             |
| Hinterer Wasserstoff        | 2 Uhr                                                                              |
| Angreifendes Nu             | Nähert sich von oberhalb des vorderen Kohlenstoffatoms, gegenüber dem hinteren OMe |

Die Projektion legt sowohl die Händigkeit des Substrats als auch die Angriffsseite fest. Gewöhnliche SMILES können diese Annäherungsgeometrie nicht angeben; die SMILES von Substrat und Produkt legen die entsprechenden Konfigurationen fest.

## 2.1b — Struktur von C

Das geschützte Vinyljodid **B** ist:

I/C(C)=C/[C@@H](C)[C@@H](OCc1ccc(OC)cc1)CCO[Si](C)(C)C(C)(C)C

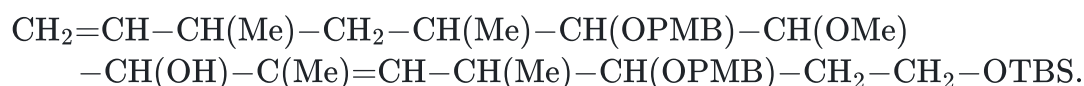
Die chromvermittelte Aktivierung ersetzt die vinylische C–I-Bindung durch eine nukleophile Kohlenstoff–Chrom-Bindung. Dieses Vinylkohlenstoffatom greift den Aldehydkohlenstoff von **A** an. Die Protonierung des entstehenden Alkoholats liefert **C**.

Die formale, atom- und ladungsbilanzierte reduktive Kupplung lautet



Hier steht RCHO für **A** und R'I für **B**. Das Proton ist  $[H^+]$  und das Iodidion  $[I^-]$ . Diese Gleichung gibt die Nettoredoxbilanz wieder, ohne bestimmte Chrom-Koordinationsspezies festzulegen.

Die resultierende Verknüpfung der Atome ist



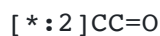
Alle bereits vorhandenen stereogenen Zentren behalten ihre räumlichen Konfigurationen bei, und die Geometrie der Vinylgruppe bleibt erhalten. Das neue Alkoholzentrum ist *R*-konfiguriert, wie durch den vollständigen SMILES unter **Antworten** angegeben.

Um die Struktur unter Beibehaltung der ursprünglichen Zickzackausrichtung des linken Teils von **A** zu zeichnen, führen Sie die Kette über den ehemaligen Aldehydkohlenstoff fort und zeichnen Sie dessen neue OH-Bindung **gestrichelt und nach oben gerichtet**. Die benachbarte OMe-Bindung bleibt **als ausgefüllter Keil nach unten gerichtet**.

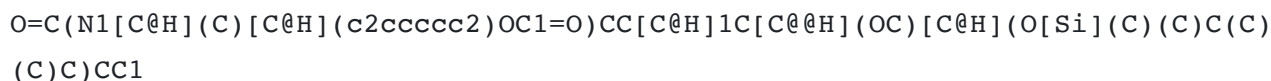
Die vervollständigte Struktur hat die Summenformel  $C_{41}H_{66}O_7Si$ , die mit der im Schema angegebenen Formel übereinstimmt.

## 2.2a — Zimmerman–Traxler-Übergangszustand

Der Aldehyd **D** ist  $R^2$ -substituiertes Ethanal:



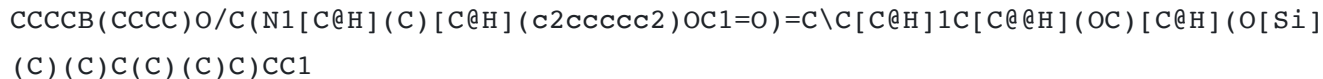
Das chirale *N*-Acyloxazolidinon **E** ist:



Die beiden in der Sesselform verwendeten Substituenten werden wie folgt definiert:

| Symbol oder Beschreibung                | Name und SMILES mit Verknüpfungsstelle                                                                                            |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Auxiliar an Position 3                  | Über <i>N</i> gebundenes ( <i>4R</i> , <i>5S</i> )-4-Methyl-5-phenyloxazolidin-2-on: <chem>*N1[C@H](C)[C@H](c2ccccc2)OC1=O</chem> |
| $R^3$ , an Position 6                   | Geschützte Cyclohexylmethylgruppe: <chem>*C[C@H]1C[C@@H](OC)[C@H](O[Si](C)(C)C(C)(C)C)CC1</chem>                                  |
| <i>n</i> -Bu, an den Positionen 1 und 2 | Butan-1-ylgruppe: <chem>*CCCC</chem>                                                                                              |

Das Borreagenz und die Base erzeugen das *Z*-**Borenolat** von **E**. Seine Konstitution und Enolatgeometrie lassen sich wie folgt darstellen:



Der Aldehydsauerstoff koordiniert an Bor, und die neue Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindung entsteht über einen sechsgliedrigen, sesselförmigen Übergangszustand. In der **in der Aufgabe abgebildeten konkreten Perspektive** folgen die Ringatome in dieser Reihenfolge aufeinander:



Daraus folgt:

- Das Kohlenstoffatom oben rechts mit den Positionen **3/4** ist das **aus dem Carbonylkohlenstoff hervorgegangene Kohlenstoffatom des Enolats**.
- Das rechte Kohlenstoffatom mit **5/6** ist das  **$\alpha$ -Kohlenstoffatom des Enolats**.
- Das Kohlenstoffatom unten in der Mitte mit **7/8** ist der **Aldehydkohlenstoff**.

Die Einträge lauten daher:

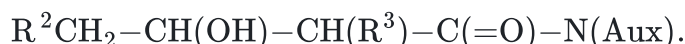
| Position | Substituent                                | Begründung                                                                              |
|----------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| 1        | <i>n</i> -Bu                               | Erster Alkyliligand am Bor                                                              |
| 2        | <i>n</i> -Bu                               | Zweiter Alkyliligand am Bor                                                             |
| 3        | Über <i>N</i> gebundenes chirales Auxiliar | Substituent am aus dem Carbonylkohlenstoff hervorgegangenen Kohlenstoffatom des Enolats |
| 4        | X                                          | Kein vierter Substituent an diesem Kohlenstoffatom                                      |
| 5        | H                                          | Wasserstoff am $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Enolats                                    |

| Position | Substituent      | Begründung                                                     |
|----------|------------------|----------------------------------------------------------------|
| 6        | $R^3$            | Ursprüngliche Seitenkette von <b>E</b>                         |
| 7        | $\text{CH}_2R^2$ | Aldehydschiffungsgruppe in der günstigen äquatorialen Position |
| 8        | H                | Aldehydwasserstoff                                             |

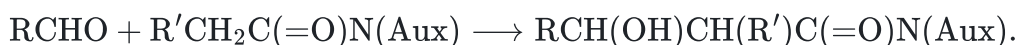
Diese Zuordnung ergibt das  $2R, 3S$ -Produkt. Die Identifizierung der Positionen **3/4 als Enolatkohlenstoff und 7/8 als Aldehydkohlenstoff** ist entscheidend, um die Händigkeit der vorgegebenen Sesselform zu erhalten.

## 2.2b — Struktur von F

Die Aldoladdition ergibt die Verknüpfung

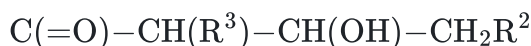


Es gehen keine Kohlenstoffatome verloren. In allgemeiner Form lautet die bilanzierte Aldoladdition



Das *Z*-Enolat ergibt die **syn**-Beziehung zwischen der neuen OH-Gruppe und  $R^3$ . Das Auxiliar bestimmt die Angriffsseite, die zu  $2R, 3S$  führt, wobei der an das Auxiliar gebundene Carbonylkohlenstoff als C1 gezählt wird.

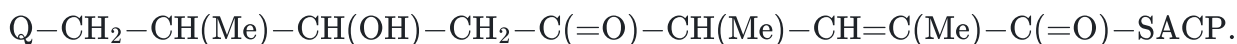
Ordnen Sie für eine Zeichnung die Kette



als üblichen, von links nach rechts verlaufenden Zickzack an. Zeichnen Sie sowohl  $R^3$  als auch OH mit **ausgefüllten Keilen**; die zugehörigen Wasserstoffatome weisen hinter die Ebene. Behalten Sie die  $(4R, 5S)$ -Konfiguration des Auxiliars und alle drei Cyclohexyl-Stereozentren bei. Diese Zeichnung entspricht dem SMILES für **F** unter **Antworten**.

## 2.3a — Identifizierung der Monomere

*Q* bezeichne die Cyclohexylgruppe mit der im vorgegebenen Produkt dargestellten Ringstereochemie. Liest man das Produkt der vier Module vom Starterende in Richtung ACP, erhält man

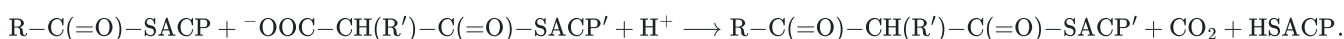


Jede Kettenverlängerung trägt zwei Kohlenstoffatome zum Kettengerüst bei. Eine Methylmalonyleinheit liefert außerdem eine Methylverzweigung an ihrem neu eingeführten  $\alpha$ -Kohlenstoffatom.

Die aufeinanderfolgenden Kettenverlängerungen erfordern daher:

| Modul | Substitution des neu eingeführten $\alpha$ -Kohlenstoffatoms | Erforderlicher Kettenverlängerungsbaustein |
|-------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1     | Methylsubstituiert                                           | Methylmalonyl-CoA                          |
| 2     | Unsubstituiert                                               | Malonyl-CoA                                |
| 3     | Methylsubstituiert                                           | Methylmalonyl-CoA                          |
| 4     | Methylsubstituiert                                           | Methylmalonyl-CoA                          |

Die allgemeine decarboxylierende Kettenverlängerung, dargestellt nach der Beladung des ACP mit dem Kettenverlängerungsbaustein, lautet



Hier gilt  $R' = \text{H}$  für Malonyl und  $R' = \text{Me}$  für Methylmalonyl. Kohlenstoffdioxid ist  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ . Das freigesetzte Kohlenstoffatom ist der freie Carboxylatkohlenstoff des Kettenverlängerungsbausteins.

Zur Kontrolle der Kohlenstoffzahl ergeben der Starter mit sieben Kohlenstoffatomen und diese vier Kettenverlängerungen

$$7 + 3 + 2 + 3 + 3 = 18$$

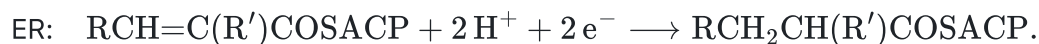
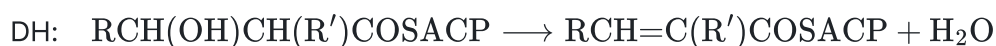
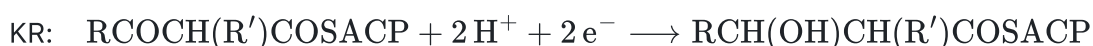
Kohlenstoffatome in der dargestellten Acylkette aus vier Modulen, einschließlich ihres Cyclohexylrings und ihrer Methylverzweigungen.

### 2.3b — Identifizierung der Enzyme

Die modifizierenden Domänen wirken auf die Carbonylgruppe, die **nach der aktuellen Kettenverlängerung zur  $\beta$ -Carbonylgruppe** wird.

| Modul | Erforderliche Umwandlung dieser Carbonylgruppe                               | Enzyme in ihrer Reihenfolge |
|-------|------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 1     | Keton $\rightarrow$ Alkohol $\rightarrow$ Alken $\rightarrow$ Methylengruppe | KR, DH, ER                  |
| 2     | Keton $\rightarrow$ Alkohol                                                  | KR                          |
| 3     | Carbonylgruppe bleibt als Keton erhalten                                     | X                           |
| 4     | Keton $\rightarrow$ Alkohol $\rightarrow$ Alken                              | KR, DH                      |

Ihre Nettoumwandlungen lassen sich als bilanzierte Reduktionshalbreaktionen und als Dehydratisierung schreiben:



Wasser hat den SMILES O. Diese Gleichungen zeigen die Bilanz der Reduktionsäquivalente, ohne in der Aufgabe nicht genannte Cofaktoren einzuführen.

### 2.3c — Die wachsenden ACP-gebundenen Ketten

Die zu Beginn vorgegebene ER sättigt die Ringdoppelbindung des Starters. Die vervollständigten Rechtecke müssen dann Folgendes zeigen:

| Rechteck | Kette, vom Cyclohexylende in Richtung ACP geschrieben                                                                                                 | Konfigurationen der Stereozentren der Acylkette, ausgehend vom Thioestercarbonyl nummeriert |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1        | $\text{Q}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Me})-\text{C}(=\text{O})-\text{SACP}$                                                                           | 2R                                                                                          |
| 2        | $\text{Q}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Me})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{SACP}$                                          | 3S, 4R                                                                                      |
| 3        | $\text{Q}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Me})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{Me})-\text{C}(=\text{O})-\text{SACP}$ | 2S, 5S, 6R                                                                                  |

In allen drei Fällen besitzt die Cyclohexylgruppe bei der Nummerierung des substituierten Rings in diesen Produkten die (1S, 3R, 4R)-Konfiguration. Die vollständigen stereochemischen SMILES sind unter **Antworten** angegeben.

Für eine Zeichnung, die der vertikalen Ausrichtung der vorgegebenen endgültigen Kette entspricht:

- Behalten Sie am Ring die gestrichelte H-Bindung, die gestrichelte OH-Bindung und die OH-Bindung als ausgefüllten Keil bei.
- Zeichnen Sie die durch Modul 1 eingeführte Methylgruppe an einem ausgefüllten Keil.
- Zeichnen Sie den durch Modul 2 erzeugten Alkohol mit einer gestrichelten Bindung.
- Zeichnen Sie die durch Modul 3 eingeführte Methylgruppe mit einer gestrichelten Bindung.

Nach Modul 4 ist der entstehende ACP-gebundene  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Thioester:

[\*:91]SC(=O)/C(C)=C/[C@@H](C)C(=O)C[C@H](O)[C@H](C)C[C@H]1C[C@@H](O)[C@H](O)CC1

Seine *E*-Doppelbindung, die erhaltene Ketongruppe, die Alkoholgruppe und die Methylverzweigungen geben das rechts neben dem Fließband abgebildete Produkt wieder.

## 2.4 — Verfolgung der Kohlenstoffatome

Verwenden Sie die folgende eindeutige Nummerierung von Rapamycin:

- $P_1$ : die direkt an den Pipecolat-Stickstoff gebundene Amidcarbonylgruppe.
- $P_2$ : die benachbarte Ketoncarbonylgruppe.
- $P_3$ : das OH-tragende Hemiketalkohlenstoffatom.
- Setzen Sie die Nummerierung entlang des Kohlenstoffgerüsts durch den sechsgliedrigen sauerstoffhaltigen Ring, das Trien und den unteren Teil des Makrozyklus fort.
- $P_{27}$ : das Kohlenstoffatom, dessen Sauerstoff den makrozyklischen Ester bildet.
- $P_{28}$ : das benachbarte methyltragende Kohlenstoffatom der Seitenkette.
- $P_{29}$ : die direkt an den Cyclohexylring gebundene Methylengruppe.

Zur vollständigen Identifizierung der Positionen hat **Rapamycin** den folgenden SMILES mit Atomzuordnungsnummern. Die Nummern **1–29** entsprechen  $P_1$ – $P_{29}$ ; die Nummer  $100 + i$  bezeichnet die an  $P_i$  gebundene Methylgruppe:

[C:1]1(=O)[C:2](=O)[C@@:3]2(O)[C@H:4]([CH3:104])[CH2:5][CH2:6][C@H:7](O2)[CH2:8][C@H:9](O[CH3:209])/[C:10]([CH3:110])=[CH:11]/[CH:12]=[CH:13]/[CH:14]=[CH:15]/[C@@H:16]([CH3:116])[CH2:17][C@@H:18]([CH3:118])[C:19](=O)[C@H:20](O[CH3:220])[C@H:21](O)/[C:22]([CH3:122])=[CH:23]/[C@@H:24]([CH3:124])[C:25](=O)[CH2:26][C@@H:27]([C@H:28]([CH3:128])[CH2:29][C@H:30]2[CH2:31][C@@H:32](O[CH3:232])[C@H:33](O)[CH2:34][CH2:35]2)O[C:41](=O)[C@@H:36]2[CH2:37][CH2:38][CH2:39][CH2:40]N12

Die Summenformel dieser Struktur lautet  $C_{51}H_{79}NO_{13}$ .

Die vierzehn Kettenverlängerungseinheiten liefern aufeinanderfolgende Kohlenstoffpaare. Jedes der folgenden Paare ist als (**ursprünglicher Acylcarbonylkohlenstoff, ursprünglicher  $\alpha$ -Kohlenstoff**) angegeben:

| Aus Acetat stammende Paare | Aus Propionat stammende Paare |
|----------------------------|-------------------------------|
| $(P_1, P_2)$               | $(P_3, P_4)$                  |
| $(P_5, P_6)$               | $(P_9, P_{10})$               |
| $(P_7, P_8)$               | $(P_{15}, P_{16})$            |
| $(P_{11}, P_{12})$         | $(P_{17}, P_{18})$            |
| $(P_{13}, P_{14})$         | $(P_{21}, P_{22})$            |

| Aus Acetat stammende Paare | Aus Propionat stammende Paare |
|----------------------------|-------------------------------|
| $(P_{19}, P_{20})$         | $(P_{23}, P_{24})$            |
| $(P_{25}, P_{26})$         | $(P_{27}, P_{28})$            |

Durch Carboxylierung werden die aus Acetat und Propionat stammenden Acyleinheiten in Malonyl- und Methylmalonyl-Kettenverlängerungsbausteine umgewandelt. Der **neu hinzugefügte Carboxylkohlenstoff** geht anschließend als  $\text{CO}_2$  verloren; der ursprüngliche Acylcarbonylkohlenstoff bleibt im Produkt erhalten.

Nachfolgende Reduktion, Dehydratisierung, Cyclisierung, Oxidation und Methylierung verändern die funktionellen Gruppen, erhalten jedoch die Identität der Kohlenstoffatome des Gerüsts.

Die Kohlenstoffbilanz geht wie folgt auf:

$$\underbrace{7(2)}_{\text{Acetateinheiten}} + \underbrace{7(3)}_{\text{Propionateinheiten}} + \underbrace{7}_{\text{Starter}} + \underbrace{6}_{\text{Pipicolat}} + \underbrace{3}_{\text{O-Methylgruppen}} = 51.$$

### Zugeführter Ausgangsstoff a: Natrium[2,3- $^{13}\text{C}_2$ ]propionat

SMILES des Ausgangsstoffs:

[13CH3][13CH2]C(=O)[O-].[Na+]

Der markierte Methylenkohlenstoff wird zum methyltragenden Kohlenstoffatom des Gerüsts, und die markierte endständige Methylgruppe bleibt als dessen Methylverzweigung erhalten. Kreisen Sie daher

$$P_4, P_{10}, P_{16}, P_{18}, P_{22}, P_{24}, P_{28},$$

und die jeweils daran gebundene Methylgruppe ein: **14 einzelne Kreise**.

Das entsprechend markierte Rapamycin ist:

C1(=O)C(=O)[C@@]2(O)[13C@H]([13CH3])CC[C@H](O2)C[C@H](OC)/[13C]([13CH3])=C/C=C/C=C/[13C@@H]([13CH3])C[13C@@H]([13CH3])C(=O)[C@H](OC)[C@H](O)/[13C]([13CH3])=C/[13C@@H]([13CH3])C(=O)C[C@@H]([13C@H]([13CH3])C[C@H]2C[C@@H](OC)[C@H](O)CC2)OC(=O)[C@@H]2CCCCN12

### Zugeführter Ausgangsstoff b: Natrium[1- $^{13}\text{C}$ ]acetat

SMILES des Ausgangsstoffs:

C[13C](=O)[O-].[Na+]

Der markierte Carboxylkohlenstoff wird zum ersten Atom jedes aus Acetat stammenden Paares. Kreisen Sie daher

$$P_1, P_5, P_7, P_{11}, P_{13}, P_{19}, P_{25}$$

mit **7 einzelnen Kreisen** ein.

Das entsprechend markierte Rapamycin ist:

[13C]1(=O)C(=O)[C@@]2(O)[C@H](C)[13CH2]C[13C@H](O2)C[C@H](OC)/C(C)=[13CH]/C=[13CH]/C=C/[C@@H](C)C[C@@H](C)[13C](=O)[C@H](OC)[C@H](O)/C(C)=C/[C@@H](C)[13C](=O)C[C@@H]([C@H](C)C[C@H]2C[C@@H](OC)[C@H](O)CC2)OC(=O)[C@@H]2CCCCN12

### Zugeführter Ausgangsstoff c: Natrium[2-<sup>13</sup>C]acetat

SMILES des Ausgangsstoffs:

[13CH3]C(=O)[O-].[Na+]

Der markierte Methylkohlenstoff wird zum zweiten Atom jedes aus Acetat stammenden Paares. Kreisen Sie daher

$P_2, P_6, P_8, P_{12}, P_{14}, P_{20}, P_{26}$

mit **7 einzelnen Kreisen** ein.

Das entsprechend markierte Rapamycin ist:

C1(=O)[13C](=O)[C@@]2(O)[C@H](C)C[13CH2][C@H](O2)[13CH2][C@H](OC)/C(C)=C/[13CH]=C/[13CH]=C/[C@@H](C)C[C@@H](C)C(=O)[13C@H](OC)[C@H](O)/C(C)=C/[C@@H](C)C(=O)[13CH2][C@@H]([C@H](C)C[C@H]2C[C@@H](OC)[C@H](O)CC2)OC(=O)[C@@H]2CCCCN12

Nach dem in der Aufgabe verwendeten Modell des Bausteineinbaus erhalten die vom Starter stammenden Kohlenstoffatome, die Pipecolat-Kohlenstoffatome und die drei O-Methylkohlenstoffatome keine dieser Markierungen.

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

## Aufgabe 3: Laternen und der Burj Khalifa

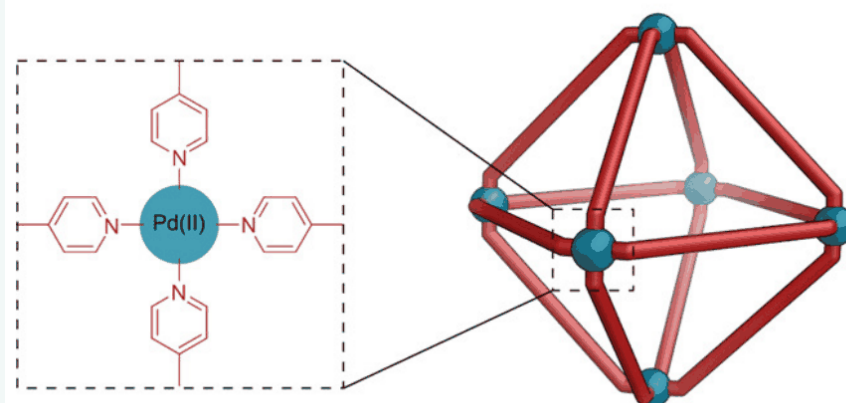
### 7.5% der Gesamtpunktzahl

| 3.1 | 3.2 | 3.3 | 3.4 | 3.5 | 3.6 | 3.7 | Gesamt |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------|
| 6   | 4   | 4   | 5   | 40  | 20  | 32  | 111    |

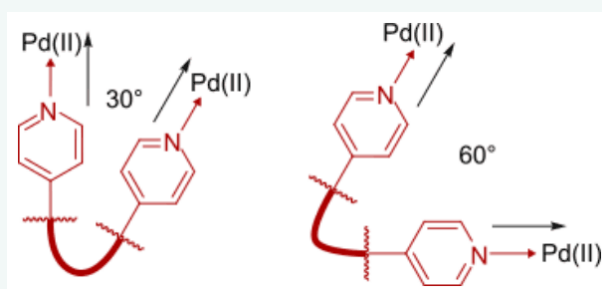


Mit 829.8 m ist der Burj Khalifa in Dubai das höchste Bauwerk der Welt. Um den Bau zu vereinfachen, wurden viele Stockwerke aus ähnlichen Bauteilen errichtet. Einige künstliche „molekulare Wolkenkratzer“ lassen sich mithilfe der Koordinationschemie aus nur zwei Bausteinen herstellen: Metallionen und organischen Liganden.

In diesen dreidimensionalen Strukturen befindet sich an jeder Ecke ein quadratisch-planar koordiniertes Pd(II)-Ion, das an vier Pyridinliganden gebunden ist. Entlang jeder Kante liegt ein gewinkelter organischer Ligand, der aus zwei miteinander verknüpften Pyridinen besteht.

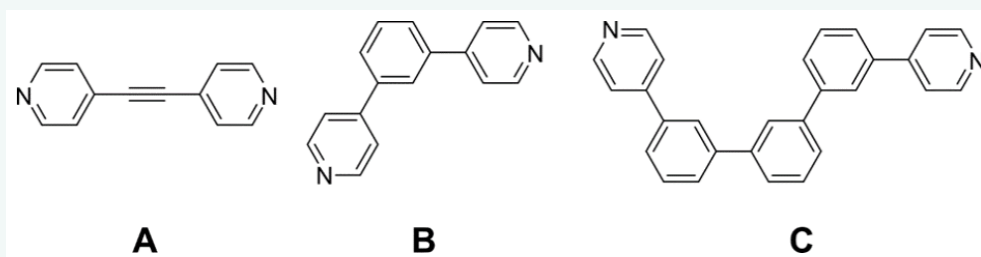


Der Winkel zwischen den beiden  $N \rightarrow Pd$ -Bindungen desselben Liganden bestimmt, welche Struktur entsteht. Größere Winkel führen zu größeren Strukturen.

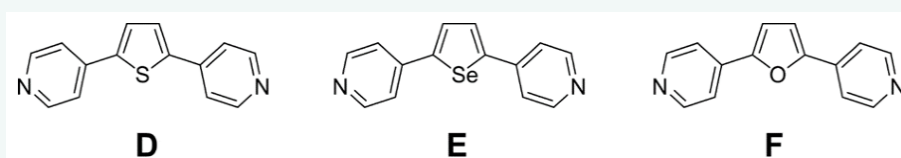


**Wenn eine freie Drehung um eine Bindung möglich ist,** nimmt der Ligand eine Konformation ein, die eine Struktur mit dem kleinstmöglichen Winkel bildet.

**3.1 Kreuzen Sie** den kleinsten Winkel (ungefähr) zwischen den  $N \rightarrow Pd$ -Bindungen an, der mit den Liganden **A**, **B** und **C** erreicht werden könnte.



**3.2 Ordnen Sie** die Liganden **D**, **E** und **F** unter Verwendung von „<“ nach dem kleinsten bis zum größten Winkel zwischen den  $N \rightarrow Pd$ -Bindungen, den sie bilden könnten.

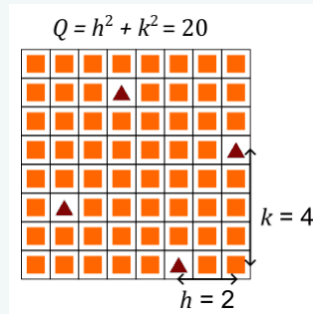


Eine Reihe von Strukturen lässt sich als Polyeder mit vierfach koordinierten  $Pd(II)$ -Ionen an den Ecken modellieren. Alle Strukturen besitzen acht dreieckige Flächen ( $F_3$ ) und unterschiedlich viele quadratische Flächen ( $F_4$ ).

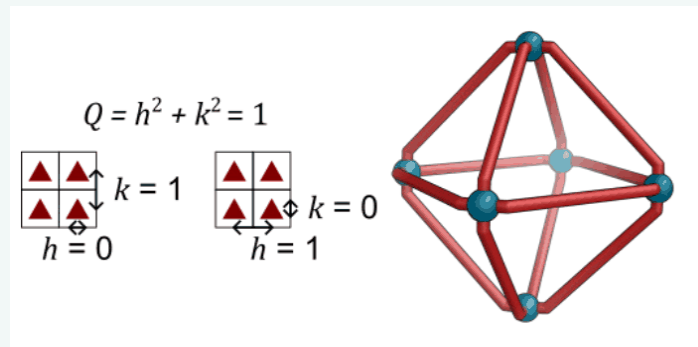
Die dreieckigen und quadratischen Flächen können auf einem quadratischen Gitter angeordnet werden, wobei die relative Lage zweier nächstgelegener Dreiecke durch ganzzahlige Koordinaten  $h$  und  $k$  beschrieben wird.  $Q$  ist dann durch folgende Gleichung gegeben:

$$Q = h^2 + k^2$$

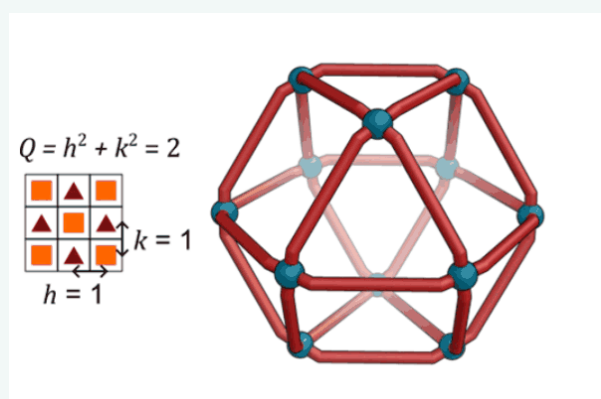
Ein Teil des Gitters für eine Struktur mit  $h = 2$  und  $k = 4$  ist unten dargestellt.



Die kleinstmögliche Struktur dieser Reihe ist ein Oktaeder mit  $Q = 1$  und  $(h, k) = (0, 1)$  oder  $(1, 0)$ . Es besitzt sechs Ecken, acht dreieckige Flächen und 12 Kanten. Nächstgelegene Dreiecke sind um einen Schritt von einer Fläche in einer Richtung voneinander entfernt.



Die zweitkleinste Struktur ist ein Kuboktaeder mit  $Q = 2$ . Nächstgelegene Dreiecke sind um einen Schritt von einer Fläche in jeder Richtung voneinander entfernt.



**3.3 Vervollständigen Sie** die Spalte der Tabelle für  $Q = 2$  mit der Anzahl der Ecken  $V$ , der Anzahl der Kanten  $E$ , der Gesamtzahl der Flächen  $F$  und der Anzahl der quadratischen Flächen  $F_4$ .

| $Q$      | 1                      | 2        |
|----------|------------------------|----------|
| $(h, k)$ | $(0, 1)$ oder $(1, 0)$ | $(1, 1)$ |
| $V$      | 6                      |          |

| $Q$   | 1  | 2 |
|-------|----|---|
| $E$   | 12 |   |
| $F$   | 8  |   |
| $F_3$ | 8  | 8 |
| $F_4$ | 0  |   |

Alle Strukturen erfüllen die folgenden Regeln:

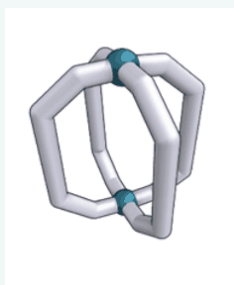
$$V - E + F = 2$$

$$V = 6Q$$

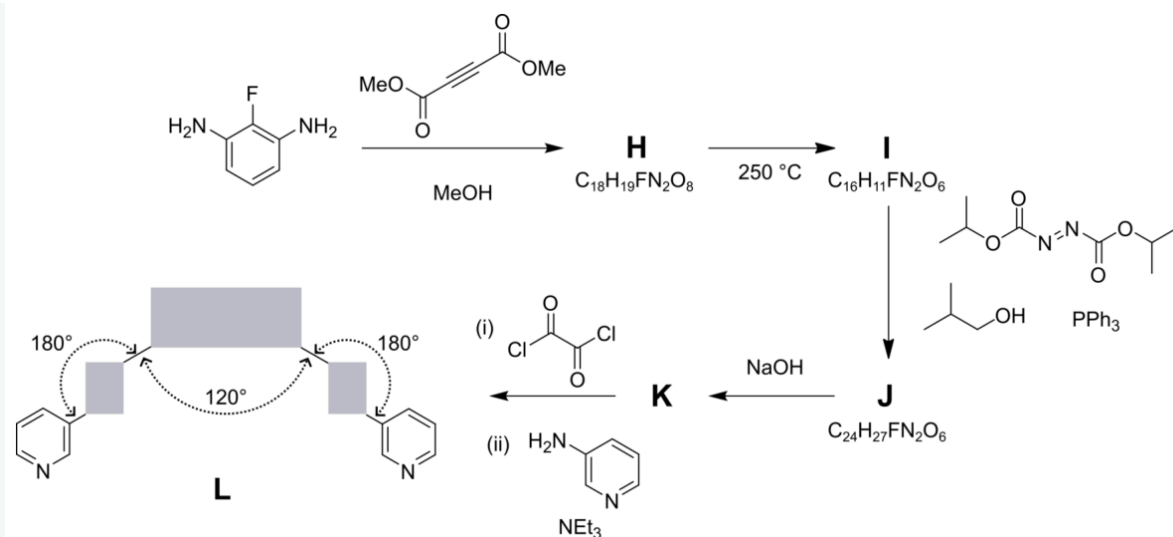
$$F - V = 2$$

**3.4 Vervollständigen Sie** die Tabelle für die drittkleinste Struktur mit  $Q = 4$ .

| $Q$      | 4 |
|----------|---|
| $(h, k)$ |   |
| $V$      |   |
| $E$      |   |
| $F$      |   |
| $F_3$    | 8 |
| $F_4$    |   |



Im Gegensatz zu diesen großen Strukturen enthalten die kleinsten Strukturen zwei Metallzentren und vier Liganden und werden als Laternen bezeichnet. Ihre Form ähnelt den traditionellen Laternen, die beim Lichterfestival in Dubai zu sehen sind. Laternen werden von Liganden wie **L** gebildet, die zwei parallele  $N \rightarrow Pd$ -Bindungen ausbilden. Ligand **L** besitzt zwei Symmetrieebenen und kann eine planare Konformation mit den angegebenen Winkeln einnehmen.

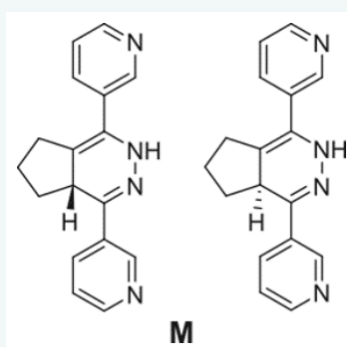


Hinweis:

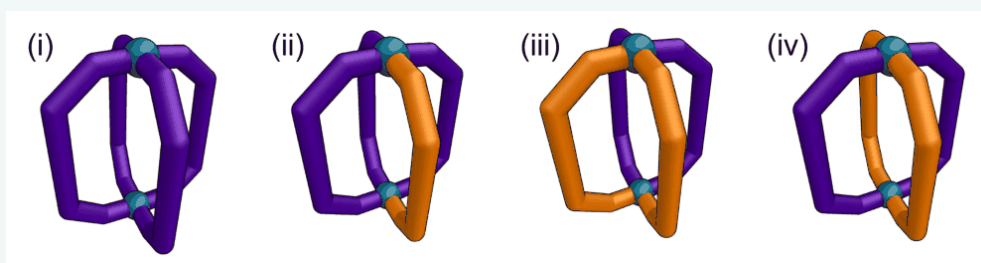
- Die Umwandlung von **H** zu **I** könnte auch durch Lewis-Säure-Katalyse erreicht werden.

**3.5 Zeichnen Sie** die Strukturen der Verbindungen **H**, **I**, **J**, **K** und des Liganden **L**.

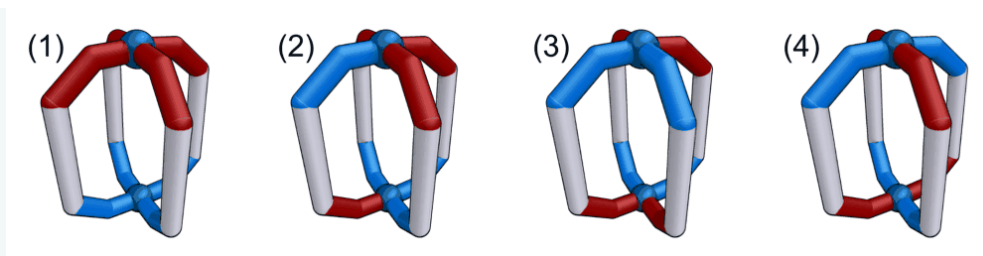
Im Gegensatz zum symmetrischen Liganden **L** besitzt der chirale Ligand **M** keine Symmetrie und liegt als Paar von *R*- und *S*-Enantiomeren vor.



Aus Ligand **M** können mehrere Laternenisomere entstehen. Diese Isomere lassen sich auf zwei Arten gruppieren. Zunächst werden sie nach der Anzahl der jeweiligen Ligandentypen in der Laterne eingeteilt: (i) alle gleich (*RRRR* oder *SSSS*), (ii) einer verschieden (*RRRS* oder *SSSR*), (iii) *cis*-*RRSS* und (iv) *trans*-*RSRS*.



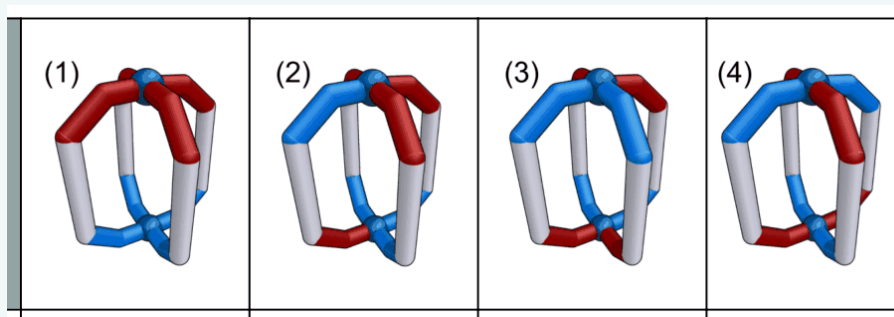
Zweitens sind die beiden Enden des Liganden **M** nicht gleich; der Ligand besitzt einen Kopf (H) und einen Schwanz (T). Hinsichtlich der Kopf-Schwanz-Orientierung gibt es vier Strukturkategorien: (1) alle nach oben (HHHH), (2) drei nach oben (HHHT), (3) *cis*-HHTT und (4) *trans*-HTHT.

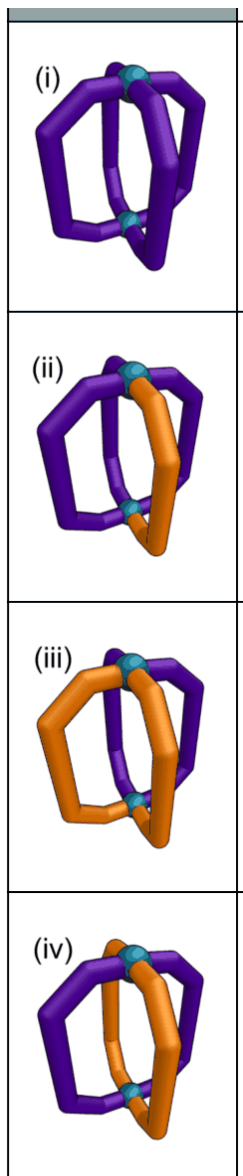


Die 16 möglichen Kombinationen dieser Kategorien sind durch leere Zellen in der Tabelle dargestellt. Bei manchen Kombinationen ist nur ein Isomer möglich, bei anderen sind mehrere Isomere möglich. Innerhalb einer Kombination sind alle möglichen Isomere entweder chiral oder achiral.

**3.6 Vervollständigen Sie** die Tabelle, indem Sie „**C**“ für chiral und „**A**“ für achiral eintragen.

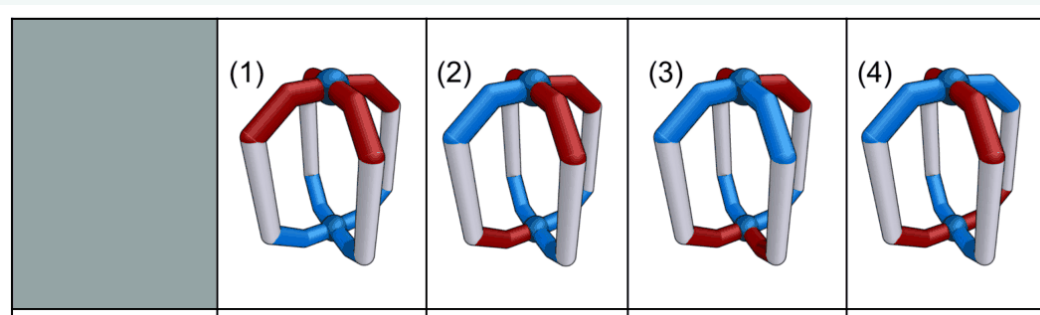
**Beachten Sie:** In diesem Teil erhalten Sie für jede richtige Antwort Punkte; für jede falsche Antwort werden jedoch Punkte abgezogen, bis zu einem Minimum von null Punkten. Für leere Zellen gibt es keinen Punktabzug.

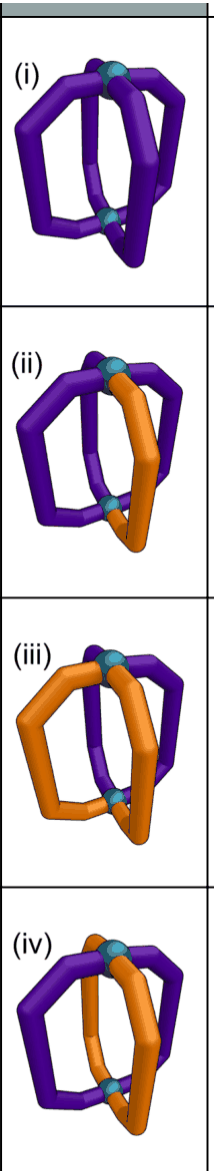




|       | (1) | (2) | (3) | (4) |
|-------|-----|-----|-----|-----|
| (i)   |     |     |     |     |
| (ii)  |     |     |     |     |
| (iii) |     |     |     |     |
| (iv)  |     |     |     |     |

**3.7 Vervollständigen Sie** die Tabelle mit der Anzahl der möglichen Isomere jeder Kombination.





|       | (1) | (2) | (3) | (4) |
|-------|-----|-----|-----|-----|
| (i)   |     | 2   |     |     |
| (ii)  |     |     | 4   |     |
| (iii) |     |     |     |     |
| (iv)  |     |     |     |     |

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

## Antworten

- 3.1:  $A : 180^\circ, \quad B : 120^\circ, \quad C : 0^\circ$ .
- 3.2:  $F < D < E$ .
- 3.3:  $V = 12, E = 24, F = 14, F_4 = 6$ .
- 3.4:  $(h, k) = (0, 2)$  oder  $(2, 0), V = 24, E = 48, F = 26, F_3 = 8, F_4 = 18$ .

- **3.5:** Die folgenden Strukturen legen die geforderten Zeichnungen fest.

**H — Tetramethyl-(2Z,2'Z)-2,2'-[(2-fluorbenzol-1,3-diyl)bis(azandiyl)]bis(but-2-endioat),** das doppelte Aza-Michael-Addukt:

COC(=O)/C=C(\Nc1cccc(N/C(=C\C(=O)OC)C(=O)OC)c1F)C(=O)OC

**I — Dimethyl-9-fluor-4,5-dihydroxy-1,8-diazaanthracen-2,7-dicarboxylat,** dargestellt als Hydroxytautomer:

COC(=O)c1cc(O)c2cc3c(O)cc(C(=O)OC)nc3c(F)c2n1

**J — Dimethyl-9-fluor-4,5-bis(2-methylpropoxy)-1,8-diazaanthracen-2,7-dicarboxylat:**

COC(=O)c1cc(OCC(C)C)c2cc3c(OCC(C)C)cc(C(=O)OC)nc3c(F)c2n1

**K — 9-Fluor-4,5-bis(2-methylpropoxy)-1,8-diazaanthracen-2,7-dicarbonsäure,** nach saurer Aufarbeitung:

O=C(O)c1cc(OCC(C)C)c2cc3c(OCC(C)C)cc(C(=O)O)nc3c(F)c2n1

**L — 9-Fluor-4,5-bis(2-methylpropoxy)-N<sup>2</sup>, N<sup>7</sup>-bis(pyridin-3-yl)-1,8-diazaanthracen-2,7-dicarboxamid:**

O=C(Nc1cccnc1)c1cc(OCC(C)C)c2cc3c(OCC(C)C)cc(C(=O)Nc4cccnc4)nc3c(F)c2n1

- **3.6:** Spalten und Zeilen folgen der Nummerierung der Aufgabe.

| Ligandenkonfigurationen | (1) HHHH | (2) HHHT | (3) cis-HHTT | (4) trans-HTHT |
|-------------------------|----------|----------|--------------|----------------|
| (i) RRRR oder SSSS      | C        | C        | C            | C              |
| (ii) RRRS oder SSSR     | C        | C        | C            | C              |
| (iii) cis-RRSS          | A        | C        | A            | C              |
| (iv) trans-RSRS         | A        | C        | A            | A              |

- **3.7:** Enantiomere werden getrennt gezählt.

| Ligandenkonfigurationen | (1) HHHH | (2) HHHT | (3) cis-HHTT | (4) trans-HTHT |
|-------------------------|----------|----------|--------------|----------------|
| (i) RRRR oder SSSS      | 2        | 2        | 2            | 2              |
| (ii) RRRS oder SSSR     | 2        | 8        | 4            | 2              |
| (iii) cis-RRSS          | 1        | 4        | 3            | 2              |
| (iv) trans-RSRS         | 1        | 2        | 1            | 1              |

Es gibt **39 Stereoisomere: 7 achirale Strukturen und 16 Enantiomerenpaare.**

## Lösung

### 3.1 — Minimale Winkel

Die Donorrichtung einer 4-Pyridylgruppe liegt auf der Geraden, die ihr Stickstoffatom mit ihrem para-Substituenten verbindet. Eine Drehung dieses Rings um seine Verknüpfungsbindung ändert daher die Donorrichtung nicht.

- **A**, 1,2-Bis(pyridin-4-yl)ethin, n1ccc(C#Cc2ccncc2)cc1, besitzt eine lineare Ethinylverknüpfung. Seine beiden Donorvektoren zeigen in entgegengesetzte Richtungen:

$$\theta_A = 180^\circ.$$

- **B**, 1,3-Bis(pyridin-4-yl)benzol, c1cc(-c2ccncc2)cc(-c2ccncc2)c1, besitzt am zentralen meta-substituierten Benzol zwei nach außen gerichtete Substituentenrichtungen, die einen Winkel von ungefähr  $120^\circ$  einschließen:

$$\theta_B = 120^\circ.$$

- **C**, 1,3-Bis[3-(pyridin-4-yl)phenyl]benzol, c1cc(-c2cccc(-c3ccncc3)c2)cc(-c2cccc(-c3ccncc3)c2)c1, enthält drei durch meta-Phenyleneinheiten verursachte Knicke. Die Drehung um die Einfachbindungen zwischen den Ringen ermöglicht eine gefaltete Konformation, in der die aufeinanderfolgenden Änderungen der Kettenrichtung um  $60^\circ$  alle denselben Drehsinn haben. Die endständigen Donorvektoren zeigen dann in dieselbe Richtung:

$$\theta_C = 0^\circ.$$

Für die geforderte Zeichnung der Konformation von C mit minimalem Winkel falten Sie die aromatische Kette zu einer U-förmigen Anordnung, bei der die beiden endständigen N  $\rightarrow$  Pd-Pfeile parallel sind und in dieselbe Richtung zeigen.

### 3.2 — Vom Heterocyclus abhängige Winkel

Die Liganden sind:

| Ligand | Name                            | SMILES                                      |
|--------|---------------------------------|---------------------------------------------|
| D      | 2,5-Bis(pyridin-4-yl)thiophen   | <chem>s1c(-c2ccncc2)ccc1-c1ccncc1</chem>    |
| E      | 2,5-Bis(pyridin-4-yl)selenophen | <chem>[se]1c(-c2ccncc2)ccc1-c1ccncc1</chem> |
| F      | 2,5-Bis(pyridin-4-yl)furan      | <chem>o1c(-c2ccncc2)ccc1-c1ccncc1</chem>    |

Der innere C–X–C-Winkel am Heteroatom nimmt in der Reihenfolge Sauerstoff, Schwefel, Selen ab. Die nach außen gerichteten Richtungen der beiden Pyridylsubstituenten spreizen sich folglich weiter auseinander.

In einer idealisierten Konstruktion mit trigonal angeordneten Bindungen an den Kohlenstoffatomen beträgt ihr Winkel ungefähr

$$\theta_{\text{Donoren}} \simeq 240^\circ - \angle \text{C-X-C}.$$

Somit gilt:

$$F < D < E.$$

### 3.3 — Kuboktaeder

Das Metall ist Palladium(II),  $[\text{Pd}^{+2}]$ ; seine vier Donoren sind Pyridinstickstoffatome, wobei Pyridin durch n1ccccc1 dargestellt wird. Die lokale Koordinationsgeometrie ist quadratisch-planar.

Jede Ecke hat den Grad vier. Das Zählen der Kantenenden ergibt

$$4V = 2E, \quad E = 2V.$$

Aus dem eulerschen Polyedersatz folgt dann

$$F = 2 - V + E = V + 2.$$

Da acht Flächen dreieckig sind, gilt

$$F_4 = F - 8 = V - 6.$$

Für  $Q = 2$  gilt

$$V = 6Q = 12, \quad E = 24, \quad F = 14, \quad F_4 = 6.$$

Die vervollständigte Spalte lautet daher:

| Größe    | $Q = 2$  |
|----------|----------|
| $(h, k)$ | $(1, 1)$ |
| $V$      | 12       |
| $E$      | 24       |
| $F$      | 14       |
| $F_3$    | 8        |
| $F_4$    | 6        |

### 3.4 — Drittkleinste Struktur

Für nichtnegative Gitterkoordinaten hat

$$h^2 + k^2 = 4$$

die Lösungen  $(0, 2)$  und  $(2, 0)$ . Die Umkehrung der Koordinatenrichtungen liefert äquivalente vorzeichenbehaftete Möglichkeiten.

Mit denselben Beziehungen erhält man

$$\begin{aligned} V &= 6(4) = 24, & E &= 2(24) = 48, \\ F &= 24 + 2 = 26, & F_4 &= 26 - 8 = 18. \end{aligned}$$

Dies sind die Anzahlen eines Rhombenkuboktaeders.

### 3.5 — Synthese und Strukturaufklärung

Die SMILES unter **Antworten** geben die Konnektivität jedes Produkts an.

**Bildung von H.** Die Ausgangsstoffe sind 2-Fluorbenzol-1,3-diamin, Nc1cccc(N)c1F, und Dimethylacetylendicarboxylat, COC(=O)C#CC(=O)OC.

Jede Aminogruppe addiert an ein elektronenarmes Alkin. Der Stickstoff greift ein Alkinkohlenstoffatom an, und eine Protonenübertragung liefert einen Enaminarm:



Somit werden zwei Äquivalente des Alkins ohne Abspaltung eingebaut:



Dies ergibt die angegebene Summenformel von H. Zeichnen Sie zwei identische Enaminarme an den ursprünglichen Aminostickstoffatomen. In der zur Cyclisierung geeigneten Anordnung liegen jeweils der Stickstoff und die distale Estergruppe auf derselben Seite der Alkenbindung.

**Bildung von I.** Jeder Enaminarm cyclisiert an der unbesetzten ortho-Position des Benzolrings, an den er gebunden ist. Fluor besetzt die andere ortho-Position.

Das aromatische Kohlenstoffatom bildet eine Bindung zum **Carbonylkohlenstoffatom der distalen Estergruppe**, wodurch sich ein sechsgliedriger Ring schließt. Acylsubstitution und Protonenübertragung spalten Methanol, CO, ab und erzeugen eine Chinolin-4-on-Einheit. Ihr Hydroxytautomer ist eine 4-Hydroxychinolin-Einheit.

Beide Seiten durchlaufen diese Reaktion:



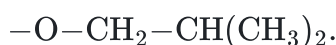
Die Differenz der Summenformeln entspricht genau zwei Methanolkolekülen. Die beiden neuen Ringe teilen sich gegenüberliegende Kanten des ursprünglichen Benzolrings, wodurch das lineare 1,8-Diazaanthracengerüst entsteht. Die Aktivierung der Estercarbonylgruppe durch eine Lewis-Säure ermöglicht den im Hinweis erwähnten alternativen Cyclisierungsweg.

Belassen Sie für die Zeichnung das Fluor am zentralen Ring; setzen Sie Estergruppen an die Positionen 2 und 7 und Hydroxygruppen an die Positionen 4 und 5. Das entsprechende zweifache Lactamtautomer stellt dasselbe tautomere System dar.

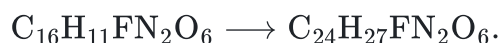
**Bildung von J.** Ich ordne diesen Schritt als Mitsunobu-Veretherung beider Hydroxygruppen mit 2-Methylpropan-1-ol, CC(C)CO, zu.

Die Reagenzien sind Triphenylphosphin, P(c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1, und Diisopropylazodicarboxylat, CC(C)OC(=O)N=NC(=O)OC(C)C.

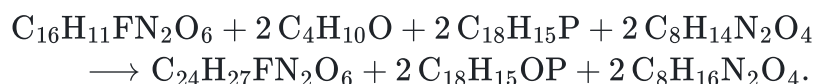
Jedes Hydroxysauerstoffatom greift das aktivierte primäre Alkoholkohlenstoffatom an, wodurch die folgende Gruppe eingeführt wird:



Der Ersatz zweier Hydroxywasserstoffatome durch zwei Isobutylgruppen fügt  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  hinzu:

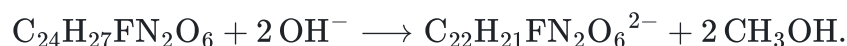


Die vollständige Stoffbilanz der Mitsunobu-Reaktion lautet



Die weiteren Produkte sind Triphenylphosphinoxid, O=P(c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1, und Diisopropylhydrazin-1,2-dicarboxylat, CC(C)OC(=O)NNC(=O)OC(C)C.

**Bildung von K.** Hydroxid,  $[\text{OH}^-]$ , verseift die beiden Methylester:



Das entstehende Dicarboxylat ist



Ansäuern mit Protonen,  $[\text{H}^+]$ , ergibt die Dicarbonsäure K:



Die Alkoxy substituenten bleiben unverändert.

**Bildung von L.** Oxalylchlorid, O=C(Cl)C(=O)Cl, wandelt zunächst beide Carbonsäuregruppen in Säurechloridgruppen um:



Das Zwischenprodukt ist das Dicarbonsäuredichlorid von K:



Die Nebenprodukte sind Kohlenstoffmonoxid,  $[\text{C}-]\#[\text{O}^+]$ , Kohlenstoffdioxid,  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ , und Chlorwasserstoff,  $\text{Cl}$ .

Die Reaktion mit zwei Äquivalenten Pyridin-3-amin,  $\text{Nc1cccnc1}$ , bildet die beiden Amide. Triethylamin,  $\text{CCN}(\text{CC})\text{CC}$ , fängt den Chlorwasserstoff ab:



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

Jede endständige Verknüpfung in L muss daher wie folgt aussehen:



Ordnen Sie für die geforderte Ligandenzeichnung die beiden Amid-Pyridyl-Arme spiegelbildlich am anellierten Grundgerüst an. Verwenden Sie den angegebenen Winkel von  $120^\circ$  zwischen den vom Grundgerüst ausgehenden Richtungen und die angegebenen  $180^\circ$ -Anordnungen in den Armen. Richten Sie die endständigen Pyridinringe so aus, dass ihre beiden N  $\longrightarrow$  Pd-Vektoren parallel sind. Diese Konformationsentscheidungen werden durch gewöhnliche Konnektivitäts-SMILES nicht codiert.

### 3.6 — Chiralität der Laternen

Der angegebene Ligand M ist ein mit Cyclopentan anelliertes Dipyridyldihydropyridazin. Seine Enantiomere lassen sich wie folgt darstellen:

- **R-M:**  $\text{C1}(\text{c2cccnc2})=\text{C2CCC}[\text{C@H}]2\text{C}(\text{c2cccnc2})=\text{NN1}$
- **S-M:**  $\text{C1}(\text{c2cccnc2})=\text{C2CCC}[\text{C@@H}]2\text{C}(\text{c2cccnc2})=\text{NN1}$

Nummerieren Sie die vier Ligandenpositionen um die Metall–Metall-Achse mit 0, 1, 2, 3. Halten Sie an jeder Position zwei Merkmale fest: *R/S* und ob sich der Kopf oder der Schwanz am oberen Metallzentrum befindet.

Es gibt acht eigentliche Drehungen, durch die Anordnungen als identisch erkannt werden können:

1. Vier Drehungen um die Metall–Metall-Achse, die zyklische Permutationen ergeben.
2. Vier Halbdrehungen um dazu senkrechte Achsen. Diese kehren die zyklische Reihenfolge um und vertauschen die oberen und unteren Enden, sodass sie auch H und T vertauschen.

Eigentliche Drehungen **vertauschen niemals R und S**.

Um die Chiralität zu prüfen, spiegeln Sie den Käfig an seiner Äquatorialebene. Dadurch werden an jeder Position  $R \leftrightarrow S$  und  $H \leftrightarrow T$  vertauscht. Eine Anordnung ist genau dann achiral, wenn sie durch eine eigentliche Drehung mit dieser gespiegelten Anordnung zur Deckung gebracht werden kann.

Für die Zeilen (i) und (ii) verändert die Spiegelung die Anzahlen der *R*- und *S*-Liganden. Eine Drehung kann diese Änderung nicht rückgängig machen. Daher ist jeder Eintrag in diesen Zeilen **C**.

Für die beiden Zeilen mit gleichen Anzahlen:

- **HHHH:** Sowohl cis-RRSS als auch trans-RSRS erlauben eine Spiegelung an einer vertikalen Ebene, die die entsprechenden *R*- und *S*-Positionen vertauscht. Beide sind **A**.

- **HHHT:** Der einzige umgekehrte Ligand verhindert eine Symmetrieoperation, die alle  $R$ - und  $S$ -Positionen vertauscht und dabei das Kopfmuster erhält. Beide sind **C**.
- **cis-HHTT:** Bei cis-RRSS vertauscht eine Inversion beide Merkmalspaare korrekt. Bei trans-RSRS bewirkt eine geeignete Spiegelung an einer vertikalen Ebene dasselbe. Beide sind **A**.
- **trans-HTHT:** Der Kombination cis-RRSS fehlt die erforderliche uneigentliche Symmetrie; sie ist **C**. Die Kombination trans-RSRS besitzt eine vierzählige Drehspiegelung,  $S_4$ , und ist **A**.

Der letzte Fall verdeutlicht, warum das Fehlen einer offensichtlichen Spiegelebene allein keine Chiralität belegt: Auch eine  $S_4$ -Operation macht eine Struktur achiral.

### 3.7 — Anzahl der Isomere

Wir setzen Anordnungen nur unter den acht oben beschriebenen **eigentlichen Drehungen** gleich. Spiegelbildliche Strukturen bleiben getrennt, sofern sie nicht zur Deckung gebracht werden können.

Vor der Gleichsetzung durch Drehungen betragen die Anzahlen der Kopfmuster in den Spalten (1)–(4)

$$\mathbf{n} = (2, 8, 4, 2).$$

Dabei werden HHHH/TTTT, die acht Drei-zu-eins-Muster, die vier benachbarten Zwei-zu-zwei-Muster und die zwei alternierenden Muster gezählt.

**Zeile (i): alle Konfigurationen gleich.**

Für festes RRRR sind alle Kopfmuster innerhalb jeder Spalte unter Drehungen äquivalent. Somit gibt es eine Anordnung pro Spalte. SSSS liefert jeweils das davon verschiedene Enantiomer:

$$(2, 2, 2, 2).$$

**Zeile (ii): eine Konfiguration verschieden.**

Fixieren Sie die Position des einzigen  $S$ -Liganden in RRRS. Zwei eigentliche Drehungen erhalten dieses  $R/S$ -Muster: die Identität und eine Halbdrehung um eine senkrechte Achse durch den einzigen anders konfigurierten Liganden und den gegenüberliegenden Liganden.

Die Halbdrehung komplementiert das Kopfmuster und lässt keine der Zuordnungen an den nummerierten Positionen unverändert. Folglich gibt es  $\mathbf{n}/2$  Anordnungen für RRRS. Die enantiomere Zusammensetzung SSSR verdoppelt diese Anzahl:

$$(2, 8, 4, 2).$$

**Zeile (iii): cis-RRSS.**

Fixieren Sie das zyklische Muster RRSS. Die Drehgruppe, die dieses Muster erhält, besitzt zwei Elemente. Das von der Identität verschiedene Element vertauscht die beiden  $R$ -Positionen, vertauscht die beiden  $S$ -Positionen und komplementiert H/T.

Die Anzahlen der dabei unveränderten Kopfuordnungen betragen

$$\mathbf{f} = (0, 0, 2, 2).$$

Die Zählformel von Burnside ergibt

$$\frac{\mathbf{n} + \mathbf{f}}{2} = \frac{(2, 8, 4, 2) + (0, 0, 2, 2)}{2} = (1, 4, 3, 2).$$

#### Zeile (iv): trans-RSRS.

Das alternierende  $R/S$ -Muster wird von vier eigentlichen Drehungen erhalten. Neben der Identität lässt die axiale Halbdrehung

$$\mathbf{g} = (2, 0, 0, 2)$$

Kopfzuordnungen unverändert. Keine der beiden senkrechten Halbdrehungen lässt eine Kopfzuordnung unverändert, da jede H/T an einer Position komplementieren müsste, die sie festlässt.

Somit gilt:

$$\frac{\mathbf{n} + \mathbf{g}}{4} = \frac{(2, 8, 4, 2) + (2, 0, 0, 2)}{4} = \boxed{(1, 2, 1, 1)}.$$

Als unabhängige Kontrolle gibt es anfangs  $2^4 \times 2^4 = 256$  Zuordnungen an nummerierten Positionen. Die Formel von Burnside über alle acht eigentlichen Drehungen ergibt

$$N = \frac{256 + 2(4) + 16 + 2(0) + 2(16)}{8} = \boxed{39}.$$

Die Summe der mit A gekennzeichneten Einträge ergibt sieben achirale Strukturen. Die verbleibenden  $39 - 7 = 32$  Strukturen bilden sechzehn Enantiomerenpaare.

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

## Aufgabe 4: Das Leben der Tennisbälle

### 6% der Gesamtpunktzahl

| 4.1 | 4.2 | 4.3 | 4.4 | Gesamt |
|-----|-----|-----|-----|--------|
| 3   | 16  | 5   | 16  | 40     |



*Diese Aufgabe würdigt den unglaublichen Rafael Nadal, eine wahre Tennisikone, der seine bemerkenswerte Karriere 2024 beendete.*

Die Dubai Tennis Championships sind ein renommiertes Turnier, das jährlich in den Vereinigten Arabischen Emiraten stattfindet. Viele der weltbesten Spieler, darunter Rafael Nadal, Roger Federer, Novak Djokovic und Andy Murray, haben dort Titel gewonnen.

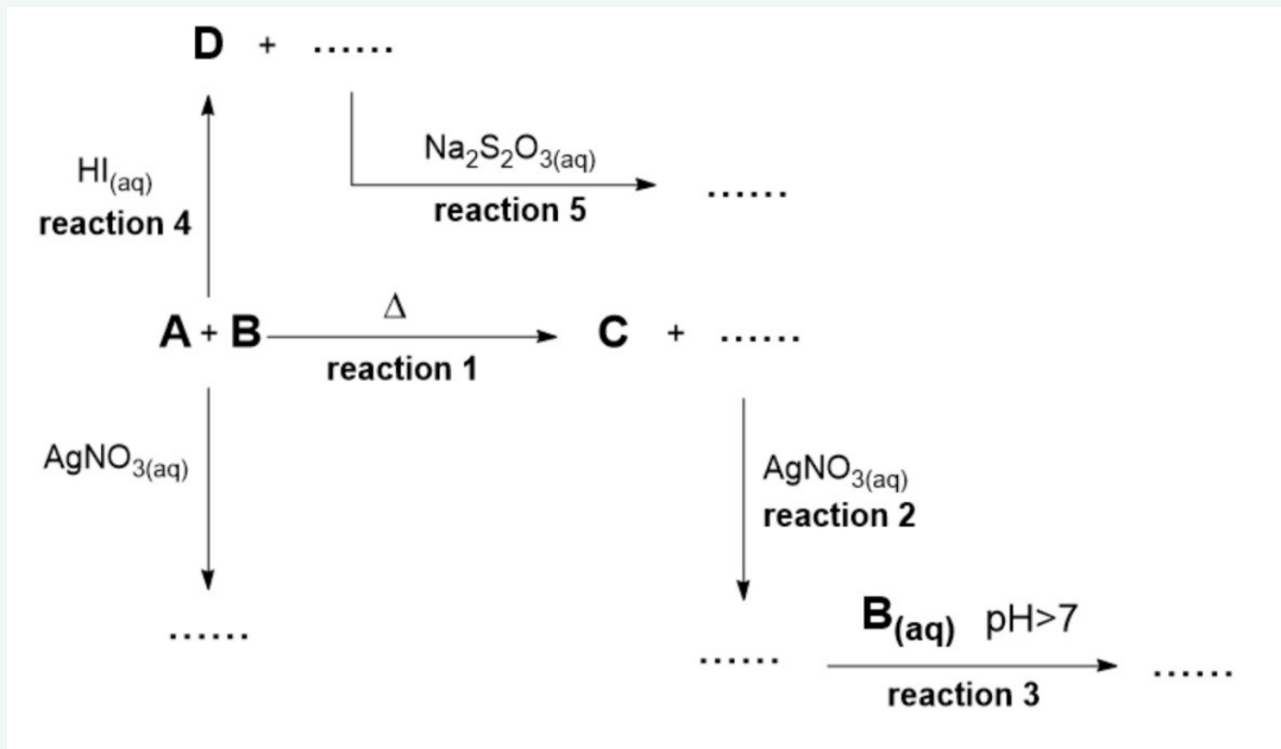
Der Aufbau von Tennisbällen hat sich über Hunderte von Jahren weiterentwickelt. Um ein gutes Sprungverhalten zu gewährleisten, herrscht im Inneren moderner Tennisbälle ein Druck oberhalb des Atmosphärendrucks. Alte hohle Tennisbälle enthielten dagegen lediglich Luft bei

Atmosphärendruck.

Nehmen Sie in dieser Aufgabe an, dass Tennisbälle einen Innenradius von  $R = 3.0 \text{ cm}$  haben, der während des gesamten Druckaufbaus konstant bleibt. Nehmen Sie an, dass Luft zu 20 Volumenprozent aus  $\text{O}_2$  und zu 80 Volumenprozent aus  $\text{N}_2$  besteht. Gehen Sie davon aus, dass der Überdruck den Ball nicht ausdehnt.

**4.1 Berechnen Sie** die Masse  $m$  (in g) der Luft in einem alten Tennisball bei  $T_0 = 25^\circ \text{C}$ .

Chemiker entdeckten dann, wie sich der Druck in einem Ball mithilfe einer Reaktion zwischen den Verbindungen **A** und **B** über den Atmosphärendruck hinaus erhöhen lässt. Dabei entstehen das Gas **C** (zur Erzeugung eines zusätzlichen Innendrucks) sowie weitere, nicht gasförmige Produkte.



Eine Kapsel mit einer Masse von  $m_{\text{mix}} = 0.3389 \text{ g}$  eines stöchiometrischen Gemischs zweier weißer anorganischer Verbindungen **A** und **B** wurde in einen mit Luft bei Atmosphärendruck gefüllten Ball eingebracht. Beim Erhitzen reagierten sie im Ball vollständig unter Bildung des Gases **C** und weiterer Produkte (**Reaktion 1**), sodass im Ball ein Gesamtdruck von  $p = 1.600 \text{ atm}$  (bei  $25^\circ \text{C}$ ) entstand. Nachdem dieser Ball geöffnet worden war, wurde der gesamte Rückstand aus seinem Inneren gesammelt und in Wasser gelöst. Beim Zutropfen von Silbernitrat zu dieser Lösung entstand ein weißer Niederschlag (**Reaktion 2**). Der abgetrennte Niederschlag ließ sich teilweise in einer konzentrierten wässrigen Lösung von **B** lösen. Durch Erhöhen des pH-Werts dieses Gemischs löste sich der Niederschlag vollständig auf (**Reaktion 3**). Wenn dieselbe ursprüngliche Kapsel mit **A+B** in Wasser gelöst und eine konzentrierte Silbernitratlösung hinzugegeben wird, entsteht ein weißer Niederschlag mit einer Masse von  $m_{\text{precipitate}} = 0.8224 \text{ g}$ , die ungefähr doppelt so groß ist wie die Masse des in **Reaktion 2** gebildeten Niederschlags.

Als die Kapsel mit **A+B** in einer Lösung von **HI** aufgelöst wurde, begann die Bildung des Gases **D**, und die Lösung färbte sich braun (**Reaktion 4**). Bei anschließender Zugabe von Natriumthiosulfat verschwand diese Farbe (**Reaktion 5**).

Die Dichten der Gase **C** und **D** unterscheiden sich um höchstens 10%.

**4.2 Geben Sie** die chemischen Formeln der Verbindungen **A–D** an.

**4.3 Stellen Sie** die Gleichungen für die **Reaktionen 1–5** auf.

Der Druck im Inneren moderner Tennisbälle beträgt  $p_0 = 1.80 \text{ atm}$ . Sie werden in einer unter Druck stehenden Dose verkauft, in der derselbe Druck wie im Ball herrscht, um während der Lagerung das Austreten von Gas zu verhindern.

Standardbälle enthalten Luft, Premiumbälle enthalten reinen  $\text{N}_2$ . Sobald die Dose geöffnet wird, beginnt der Druckabbau, und das Gas diffundiert aus den Bällen, bis der Innendruck den Atmosphärendruck erreicht. Nehmen Sie an, dass zu keinem Zeitpunkt Gas in die Bälle hineindiffundiert. Die Aktivierungsenergie für den Druckabbau eines Premiumballs beträgt  $E_A = 50.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Die Geschwindigkeit des Druckabbaus der Bälle (Druck/Zeit) lässt sich durch ähnliche Gleichungen beschreiben, wie sie in der chemischen Kinetik verwendet werden. Bei  $T_0 = 25.0^\circ\text{C}$  sinkt nach dem Öffnen der Dose der Druck in den Premiumbällen nach  $t_1 = 241 \text{ h}$  auf  $p_1 = 1.40 \text{ atm}$  und nach etwa  $t_2 = 21$  Tagen auf  $p_2 = 1.19 \text{ atm}$ . Die Anfangsgeschwindigkeit des Druckabbaus ist bei Standardbällen um 10% höher als bei Premiumbällen.

**4.4a Zeigen Sie**, dass der Druckabbau einer Kinetik erster Ordnung folgt, indem Sie die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{N}_2}$  des Druckabbaus für  $\text{N}_2$  in  $\text{h}^{-1}$  **berechnen**.

*Hinweis: Falls Sie das Ergebnis nicht berechnen konnten, verwenden Sie für die weiteren Berechnungen  $k_{\text{N}_2} = 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ .*

**4.4b Berechnen Sie** die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{O}_2}$  (des Druckabbaus) für  $\text{O}_2$  in  $\text{h}^{-1}$ , **unter der Annahme**, dass sich die Geschwindigkeiten für beide Gase addieren.

Heute findet nicht nur die theoretische Prüfung der IChO 2025 statt, sondern auch (vielleicht etwas weniger wichtig) das Halbfinale in Wimbledon. Amanda Anisimova wird in  $t_{\text{match}} = 12.0 \text{ h}$  ein Match beginnen. Für heute wird in Wimbledon eine konstante Temperatur von  $T_W = 30.0^\circ\text{C}$  vorhergesagt. Nehmen Sie an, dass eine Dose mit einem neuen Satz **Premiumbälle**, die bei  $T_0 = 25.0^\circ\text{C}$  hergestellt und in die Dose gefüllt wurden, jetzt geöffnet wird und die Bälle schnell die Temperatur  $T_W = 30.0^\circ\text{C}$  annehmen.

**4.4c Berechnen Sie** den Druck  $p_{\text{start}}$  (in atm) der Bälle zu Beginn des Matches.

## Periodensystem und Datenblatt

### Physikalische Konstanten und Formeln

|                                    |                  |                                           |
|------------------------------------|------------------|-------------------------------------------|
| Avogadro-Konstante                 | $N_A$            | $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   |
| Molare Gaskonstante                | $R$              | $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ |
| Faraday-Konstante                  | $F$              | $96485 \text{ C mol}^{-1}$                |
| Planck-Konstante                   | $h$              | $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$       |
| Lichtgeschwindigkeit im Vakuum     | $c$              | $2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$      |
| Masse des Elektrons                | $m_e$            | $9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$        |
| Ladung des Elektrons               | $e$              | $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$         |
| Atmosphärendruck                   | $p_{\text{atm}}$ | $101325 \text{ Pa}$                       |
| Ionenprodukt des Wassers bei 298 K | $K_W$            | $10^{-14}$                                |

|                                                  |
|--------------------------------------------------|
| $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$      |
| $1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$      |
| $1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$     |
| $0 \text{ °C} = 273.15 \text{ K}$                |
| $1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$                |
| $1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$               |
| $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ |
| $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$                |

|                                                             |                                                                                                                     |
|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Flächeninhalt eines Dreiecks                                | $A = \frac{1}{2} ab \cdot \sin C$                                                                                   |
| Volumen eines Würfels                                       | $V = a^3$                                                                                                           |
| Volumen einer Kugel                                         | $V = \frac{4}{3} \pi r^3$                                                                                           |
| Oberfläche einer Kugel                                      | $S = 4\pi r^2$                                                                                                      |
| Ideale Gasgleichung                                         | $pV = nRT$                                                                                                          |
| Frequenz des Lichts                                         | $\nu = \frac{c}{\lambda}$                                                                                           |
| Energie eines Photons                                       | $E = \frac{hc}{\lambda}$                                                                                            |
| Lambert-Beer-Gesetz                                         | $A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon cd$                                                            |
| Magnetisches Moment bei reinem Spinbeitrag                  | $\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$                                                                                    |
| Henderson-Hasselbalch-Gleichung                             | $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$                                     |
| Integriertes Geschwindigkeitsgesetz 0 <sup>th</sup> Ordnung | $[A] = [A]_0 - kt$                                                                                                  |
| Integriertes Geschwindigkeitsgesetz 1 <sup>st</sup> Ordnung | $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$                                                                                            |
| Arrhenius-Gleichung                                         | $k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$                                                                                         |
| Enthalpie                                                   | $H = U + pV$                                                                                                        |
| Gibbs-Energie                                               | $G = H - TS$                                                                                                        |
| Standardänderung der Gibbs-Energie                          | $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$                                                           |
| Clausius-Clapeyron-Gleichung                                | $\ln \left( \frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ |
| Spezifische Wärmekapazität                                  | $Q = mC_p \Delta T$                                                                                                 |
| Siedepunktserhöhung                                         | $\Delta T = iK_b m_i$                                                                                               |
| Gefrierpunktserniedrigung                                   | $\Delta T = iK_f m_i$                                                                                               |

Betrachten Sie alle Gase als ideal, sofern nicht anders angegeben.

Bei Berechnungen von Gleichgewichtskonstanten werden alle Konzentrationen auf eine Konzentration von  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  bezogen.

## Periodensystem

|                    |                    |                    |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                   |                    |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| 1<br>H<br>1.008    |                    |                    |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                   | 2<br>He<br>4.003   |
| 3<br>Li<br>6.94    | 4<br>Be<br>9.01    |                    |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    | 5<br>B<br>10.81    | 6<br>C<br>12.01    | 7<br>N<br>14.01    | 8<br>O<br>16.00    | 9<br>F<br>19.00   | 10<br>Ne<br>20.18  |
| 11<br>Na<br>22.99  | 12<br>Mg<br>24.31  |                    |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    | 13<br>Al<br>26.98  | 14<br>Si<br>28.09  | 15<br>P<br>30.97   | 16<br>S<br>32.06   | 17<br>Cl<br>35.45 | 18<br>Ar<br>39.95  |
| 19<br>K<br>39.10   | 20<br>Ca<br>40.08  | 21<br>Sc<br>44.96  | 22<br>Ti<br>47.87  | 23<br>V<br>50.94   | 24<br>Cr<br>52.00 | 25<br>Mn<br>54.94  | 26<br>Fe<br>55.85  | 27<br>Co<br>58.93  | 28<br>Ni<br>58.69  | 29<br>Cu<br>63.55  | 30<br>Zn<br>65.38  | 31<br>Ga<br>69.72  | 32<br>Ge<br>72.64  | 33<br>As<br>74.92  | 34<br>Se<br>78.96  | 35<br>Br<br>79.90 | 36<br>Kr<br>83.80  |
| 37<br>Rb<br>85.47  | 38<br>Sr<br>87.62  | 39<br>Y<br>88.91   | 40<br>Zr<br>91.22  | 41<br>Nb<br>92.91  | 42<br>Mo<br>95.95 | 43<br>Tc           | 44<br>Ru<br>101.07 | 45<br>Rh<br>102.91 | 46<br>Pd<br>106.42 | 47<br>Ag<br>107.87 | 48<br>Cd<br>112.41 | 49<br>In<br>114.82 | 50<br>Sn<br>118.71 | 51<br>Sb<br>121.76 | 52<br>Te<br>127.60 | 53<br>I<br>126.90 | 54<br>Xe<br>131.29 |
| 55<br>Cs<br>132.91 | 56<br>Ba<br>137.33 | 57<br>La<br>138.91 | 72<br>Hf<br>178.49 | 73<br>Ta<br>180.95 | 74<br>W<br>183.84 | 75<br>Re<br>186.21 | 76<br>Os<br>190.23 | 77<br>Ir<br>192.22 | 78<br>Pt<br>195.08 | 79<br>Au<br>196.97 | 80<br>Hg<br>200.59 | 81<br>Tl<br>204.38 | 82<br>Pb<br>207.2  | 83<br>Bi<br>208.98 | 84<br>Po           | 85<br>At          | 86<br>Rn           |
| 87<br>Fr           | 88<br>Ra           | 89<br>Ac           | 104<br>Rf          | 105<br>Db          | 106<br>Sg         | 107<br>Bh          | 108<br>Hs          | 109<br>Mt          | 110<br>Ds          | 111<br>Rg          | 112<br>Cn          | 113<br>Nh          | 114<br>Fl          | 115<br>Mc          | 116<br>Lv          | 117<br>Ts         | 118<br>Og          |

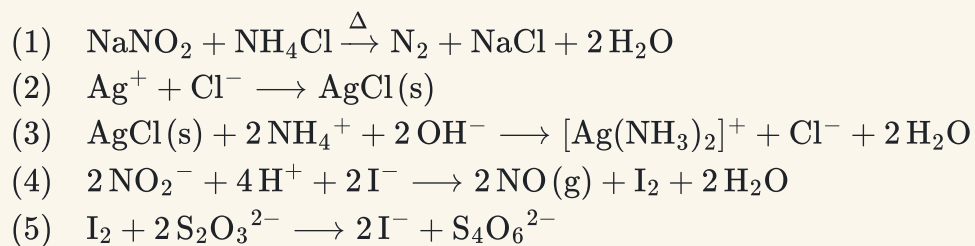
  

|             |                    |                    |                    |          |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|-------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Lanthanides | 58<br>Ce<br>140.12 | 59<br>Pr<br>140.91 | 60<br>Nd<br>144.24 | 61<br>Pm | 62<br>Sm<br>150.4 | 63<br>Eu<br>151.96 | 64<br>Gd<br>157.25 | 65<br>Tb<br>158.93 | 66<br>Dy<br>162.50 | 67<br>Ho<br>164.93 | 68<br>Er<br>167.26 | 69<br>Tm<br>168.93 | 70<br>Yb<br>173.04 | 71<br>Lu<br>174.97 |
| Actinides   | 90<br>Th<br>232.04 | 91<br>Pa<br>231.04 | 92<br>U<br>238.03  | 93<br>Np | 94<br>Pu          | 95<br>Am           | 96<br>Cm           | 97<br>Bk           | 98<br>Cf           | 99<br>Es           | 100<br>Fm          | 101<br>Md          | 102<br>No          | 103<br>Lr          |

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

## Antworten

- **4.1:**  $m = 0.133 \text{ g}$ , oder  $0.13 \text{ g}$  auf zwei signifikante Stellen.
- **4.2:** **A:**  $\text{NaNO}_2$ , Natriumnitrit,  $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-]_2\text{N}=\text{O}$ ; **B:**  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Ammoniumchlorid,  $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ ; **C:**  $\text{N}_2$ , Stickstoff,  $\text{N}\equiv\text{N}$ ; **D:**  $\text{NO}$ , Stickstoffmonoxid (Stickstoff(II)-oxid),  $[\text{N}]=\text{O}$ .
- **4.3:** Ausgeglichene Gleichungen, gegebenenfalls als Netto-Ionengleichungen:



Die Namen und SMILES der weiteren Spezies sind in der Lösung angegeben.

- **4.4a:** Erste Ordnung bezüglich des Überdrucks  $p - p_{\text{atm}}$ , mit

$$k_{\text{N}_2} = 2.88 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

- **4.4b:**

$$k_{\text{O}_2} = 4.31 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

- **4.4c:**

$$p_{\text{start}} = 1.79 \text{ atm}.$$

## Lösung

### 4.1

Um den Ballradius von der Gaskonstante zu unterscheiden, schreiben wir den Radius als  $r = 0.030 \text{ m}$ . Das Innenvolumen beträgt

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(0.030 \text{ m})^3 = 1.13097 \times 10^{-4} \text{ m}^3.$$

Bei  $T_0 = 298.15 \text{ K}$  beträgt die Stoffmenge der Luft

$$n_{\text{air}} = \frac{p_{\text{atm}} V}{RT_0} = \frac{101325(1.13097 \times 10^{-4})}{8.314(298.15)} = 4.62300 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Bei idealen Gasen entsprechen die Volumenanteile den Stoffmengenanteilen. Die Bestandteile sind Sauerstoff,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}=\text{O}$ , und Stickstoff,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}\equiv\text{N}$ . Somit gilt

$$\overline{M} = 0.20(2 \times 16.00) + 0.80(2 \times 14.01) = 28.816 \text{ g mol}^{-1}.$$

Daraus folgt

$$m = n_{\text{air}} \overline{M} = (4.62300 \times 10^{-3})(28.816) = 0.133216 \text{ g}.$$

$m \approx 0.133 \text{ g} \approx 0.13 \text{ g}$  auf zwei signifikante Stellen.

### 4.2

Der zusätzliche Druck stammt vom Gas **C**. Da das Volumen und die Endtemperatur unverändert bleiben, gilt

$$n_C = \frac{(p - p_{\text{atm}})V}{RT_0} = 0.600 n_{\text{air}} = 2.77380 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Die qualitativen Beobachtungen ermöglichen die folgende Identifizierung der Edukte.

Der weiße Niederschlag aus dem nach der Reaktion vorliegenden Rückstand ist mit Silberchlorid,  $\text{AgCl}$ , vereinbar. Seine Auflösung bei Erhöhung des pH-Werts in einer Lösung von **B** deutet auf eine Komplexbildung mit Ammoniak hin: Durch Erhöhen des pH-Werts werden Ammoniumionen in Ammoniak umgewandelt, der Silberchlorid unter Bildung des Diamminsilber(I)-Ions löst. Dies weist auf Ammoniumchlorid als **B** hin.

Das andere Edukt muss beim Erhitzen mit Ammoniumionen ein Gas bilden und in saurer Lösung Iodid zu Iod oxidieren. Nitrit erfüllt beide Anforderungen:



während angesäuertes Nitrit Iodid oxidiert und dabei zu Stickstoffmonoxid reduziert wird. Folglich ist **C** Stickstoff und **D** Stickstoffmonoxid.

Ihre molaren Massen betragen

$$M_C = 28.02 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_D = 30.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck ist die Gasdichte proportional zur molaren Masse, also gilt

$$\frac{\rho_D - \rho_C}{\rho_C} = \frac{30.01 - 28.02}{28.02} = 0.0710 = 7.10\%,$$

womit die angegebene Grenze eingehalten wird.

Die Daten zur Silberfällung ermöglichen die Identifizierung des Kations von **A**. Vor dem Erhitzen fallen sowohl Chlorid als auch Nitrit aus:



Bei einem 1:1-Gemisch aus dem Nitrit eines einwertigen Metalls und Ammoniumchlorid liefert jedes Mol des Reaktionsgemischs jeweils ein Mol der beiden Niederschläge. Ihre molaren Massen betragen

$$M(\text{AgCl}) = 107.87 + 35.45 = 143.32 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{AgNO}_2) = 107.87 + 14.01 + 32.00 = 153.88 \text{ g mol}^{-1}.$$

Damit entspricht der anfängliche Niederschlag einer Stoffmenge von

$$n = \frac{0.8224}{143.32 + 153.88} = 2.76716 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Da

$$M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 14.01 + 4(1.008) + 35.45 = 53.492 \text{ g mol}^{-1},$$

ergibt sich für die molare Masse von **A**

$$M_A = \frac{0.3389}{2.76716 \times 10^{-3}} - 53.492 = 68.980 \text{ g mol}^{-1}.$$

Durch Subtraktion des Nitritanteils erhält man die molare Masse des Kations:

$$68.980 - (14.01 + 32.00) = 22.970 \text{ g mol}^{-1},$$

die mit der von Natrium,  $22.99 \text{ g mol}^{-1}$ , übereinstimmt. Somit ist **A** Natriumnitrit.

Die vollständige Zuordnung lautet daher:

| Verbindung | Formel                 | Name                                    | SMILES          |
|------------|------------------------|-----------------------------------------|-----------------|
| <b>A</b>   | $\text{NaNO}_2$        | Natriumnitrit                           | [Na+] . [O-]N=O |
| <b>B</b>   | $\text{NH}_4\text{Cl}$ | Ammoniumchlorid                         | [NH4+] . [Cl-]  |
| <b>C</b>   | $\text{N}_2$           | Stickstoff                              | N#N             |
| <b>D</b>   | $\text{NO}$            | Stickstoffmonoxid (Stickstoff(II)-oxid) | [N]=O           |

Eine direkte Überprüfung anhand des vorgeschlagenen Gemischs ergibt

$$n_{\text{reaction}} = \frac{0.3389}{69.00 + 53.492} = 2.76671 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Daraus ergibt sich als Vorhersage

$$m_{\text{initial precipitate}} = n_{\text{reaction}}(143.32 + 153.88) = 0.82227 \text{ g},$$

in Übereinstimmung mit 0.8224 g. Nach dem Erhitzen bleibt nur der Chloridniederschlag:

$$m_{\text{reaction 2}} = n_{\text{reaction}}(143.32) = 0.39653 \text{ g}.$$

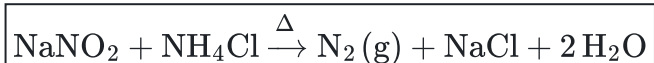
Das Verhältnis der beiden Massen beträgt

$$\frac{0.82227}{0.39653} = 2.0737,$$

was mit „ungefähr doppelt so groß“ übereinstimmt. Der vorhergesagte Enddruck beträgt 1.5985 atm, was angesichts des auf zwei signifikante Stellen angegebenen Radius mit dem angegebenen Wert von 1.600 atm vereinbar ist.

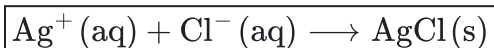
### 4.3

#### Reaktion 1: thermische Erzeugung von Stickstoff



Stickstoff im Ammonium hat die Oxidationszahl  $-3$ , während Stickstoff im Nitrit die Oxidationszahl  $+3$  besitzt. Beide werden zu Stickstoff mit der Oxidationszahl null. Bei der Endtemperatur wird Wasser im Rahmen des in der Aufgabe vorgegebenen Modells als kondensiertes Produkt behandelt.

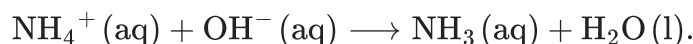
#### Reaktion 2: Fällung von Silberchlorid



Der Natriumchloridrückstand liefert die Chloridionen.

#### Reaktion 3: Auflösung durch Komplexbildung mit Ammoniak

Durch Erhöhen des pH-Werts wird Ammoniak freigesetzt:



Ammoniak bindet Silber(I) und verschiebt dadurch das Lösungsgleichgewicht:

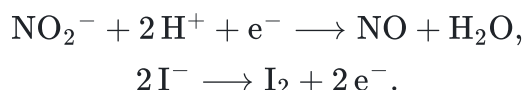


Durch Kombination dieser Gleichungen erhält man eine gleichwertige Gesamtgleichung, die die Ammoniumionen von **B** und die zugesetzte Base ausdrücklich enthält:

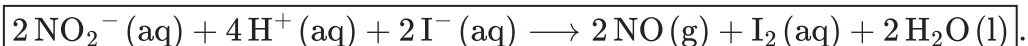


#### Reaktion 4: Oxidation von Iodid durch angesäuertes Nitrit

Nitrit wird reduziert, wobei sich die Oxidationszahl des Stickstoffs von  $+3$  auf  $+2$  ändert, während Iodid zu Iod oxidiert wird:

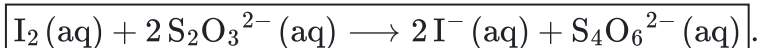


Die Addition der Teilreaktionen ergibt



Das freigesetzte Iod ist für die braune Farbe verantwortlich.

#### Reaktion 5: Reduktion von Iod durch Thiosulfat



Iod wird zu Iodid reduziert, während Thiosulfat zu Tetrathionat oxidiert wird, wodurch die braune Farbe verschwindet.

Die oben verwendeten weiteren Spezies haben die folgenden Namen und SMILES:

| Formel               | Name           | SMILES                     |
|----------------------|----------------|----------------------------|
| $\text{NaCl}$        | Natriumchlorid | <code>[Na+] . [Cl-]</code> |
| $\text{H}_2\text{O}$ | Wasser         | <code>O</code>             |
| $\text{Ag}^+$        | Silber(I)-Ion  | <code>[Ag+]</code>         |

| Formel                         | Name                   | SMILES                       |
|--------------------------------|------------------------|------------------------------|
| $\text{Cl}^-$                  | Chloridion             | [Cl-]                        |
| $\text{AgCl}$                  | Silber(I)-chlorid      | [Ag+] · [Cl-]                |
| $\text{AgNO}_2$                | Silber(I)-nitrit       | [Ag+] · [O-]N=O              |
| $\text{NH}_4^+$                | Ammoniumion            | [NH4+]                       |
| $\text{OH}^-$                  | Hydroxidion            | [OH-]                        |
| $\text{NH}_3$                  | Ammoniak               | N                            |
| $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ | Diamminsilber(I)-Ion   | [NH3]->[Ag+]<-[NH3]          |
| $\text{NO}_2^-$                | Nitrition              | [O-]N=O                      |
| $\text{H}^+$                   | Wasserstoffion, Proton | [H+]                         |
| $\text{I}^-$                   | Iodidion               | [I-]                         |
| $\text{I}_2$                   | Iod                    | I I                          |
| $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$    | Thiosulfation          | [O-]S(=O)(=O)[S-]            |
| $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$    | Tetrathionation        | [O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-] |

Durch Punkte getrennte Salz-SMILES geben die einzelnen Ionen und kein Kristallgitter an. Die SMILES-Darstellung mit koordinativen Bindungen für Diamminsilber(I) legt dessen annähernd lineare N–Ag–N-Koordinationsgeometrie nicht fest.

#### 4.4a

Der Druck nähert sich dem Atmosphärendruck an. Die Größe, die auf null abfällt, ist daher der Überdruck

$$q = p - p_{\text{atm}}.$$

Für einen Druckabbau erster Ordnung gilt

$$-\frac{dq}{dt} = k_{\text{N}_2} q, \quad q(t) = q_0 e^{-k_{\text{N}_2} t}.$$

Daraus folgt

$$k_{\text{N}_2} = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{p_0 - p_{\text{atm}}}{p(t) - p_{\text{atm}}} \right).$$

Mit der ersten Messung ergibt sich

$$k_{\text{N}_2} = \frac{1}{241 \text{ h}} \ln \left( \frac{1.80 - 1.00}{1.40 - 1.00} \right) = \frac{\ln 2}{241 \text{ h}} = 2.87613 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

Mit der zweiten Messung und 21 days = 504 h ergibt sich

$$k_{\text{N}_2} = \frac{1}{504 \text{ h}} \ln \left( \frac{1.80 - 1.00}{1.19 - 1.00} \right) = 2.85236 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

Diese Werte stimmen bis auf etwa 0.8% überein, was mit der ungefähren zweiten Zeitangabe und den gerundeten Druckwerten vereinbar ist. Insbesondere ergibt der erste Wert die Vorhersage

$$p(504 \text{ h}) = 1.00 + 0.80 e^{-(2.87613 \times 10^{-3})(504)} = 1.18774 \text{ atm},$$

die gerundet den angegebenen Wert von 1.19 atm liefert.

Die Daten stützen somit einen Abbau des Überdrucks nach erster Ordnung mit

$$k_{\text{N}_2} = 2.88 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

#### 4.4b

Bei demselben anfänglichen Überdruck  $q_0$  hat der Premiumball die Anfangsgeschwindigkeit

$$v_{\text{premium},0} = k_{\text{N}_2} q_0.$$

Für das angegebene Modell additiver Geschwindigkeiten ist die Anfangsgeschwindigkeit für Luft die mit den Anteilen der Bestandteile gewichtete Summe:

$$v_{\text{air},0} = (0.80k_{\text{N}_2} + 0.20k_{\text{O}_2})q_0.$$

Der Druck im luftgefüllten Ball sinkt anfangs um 10% schneller, also gilt

$$0.80k_{\text{N}_2} + 0.20k_{\text{O}_2} = 1.10k_{\text{N}_2}.$$

Daraus folgt

$$k_{\text{O}_2} = \frac{1.10 - 0.80}{0.20} k_{\text{N}_2} = 1.50k_{\text{N}_2},$$

und

$$k_{\text{O}_2} = 1.50(2.87613 \times 10^{-3}) = 4.31 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

#### 4.4c

Zunächst berechnen wir die Geschwindigkeitskonstante bei  $30.0^\circ\text{C}$ :

$$T_0 = 298.15 \text{ K}, \quad T_W = 303.15 \text{ K}.$$

Die Arrhenius-Gleichung liefert

$$\ln\left(\frac{k_W}{k_0}\right) = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_W}\right).$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} \frac{k_W}{k_0} &= \exp\left[\frac{50000}{8.314} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{303.15}\right)\right] = 1.39471, \\ k_W &= (2.87613 \times 10^{-3})(1.39471) = 4.01137 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}. \end{aligned}$$

Die schnelle Temperaturänderung erhöht auch unmittelbar den Druck. Bei konstantem Volumen und vor einem nennenswerten Gasverlust gilt

$$p(0^+) = p_0 \frac{T_W}{T_0} = 1.80 \frac{303.15}{298.15} = 1.83019 \text{ atm}.$$

Der daraus resultierende Überdruck nimmt anschließend über 12.0 h ab:

$$p_{\text{start}} = p_{\text{atm}} + [p(0^+) - p_{\text{atm}}] e^{-k_W t_{\text{match}}}.$$

Einsetzen ergibt

$$p_{\text{start}} = 1.000 + (1.83019 - 1.000)e^{-(4.01137 \times 10^{-3})(12.0)} = 1.79117 \text{ atm}.$$

$$p_{\text{start}} = 1.79 \text{ atm}.$$

---

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

## Aufgabe 5: Solarbetriebene mehrstufige Entspannungsverdampfung zur Meerwasserentsalzung

### 6.5% der Gesamtpunktzahl

| 5.1 | 5.2 | 5.3 | 5.4 | 5.5 | 5.6 | 5.7 | 5.8 | Gesamt |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------|
| 2   | 2   | 3   | 2   | 2   | 2   | 1   | 2   | 16     |

Im ariden Klima der VAE ist Süßwasser knapp. Das Land ist auf solarbetriebene Entsalzungsanlagen angewiesen, um Süßwasser zu gewinnen. Eine Entsalzungsanlage in Dubai nutzt ein Verfahren zur mehrstufigen Entspannungsverdampfung (MSF). Bei der MSF-Entsalzung wird Meerwasser durch eine Reihe von Wärmetauschern geleitet und dabei erhitzt, bis es bei hohem Druck seine Sättigungstemperatur erreicht. Wenn der Druck gesenkt wird, gibt dieses überhitzte Meerwasser reinen Wasserdampf ab, bis es wieder gesättigt ist. Dieser Vorgang wird als Entspannungsverdampfung bezeichnet.



Nehmen Sie an, dass das Meerwasser in Dubai eine Temperatur von  $T_0 = 25.00\text{ }^{\circ}\text{C}$  hat und eine wässrige Lösung mit einem Massenanteil von 3.45 % NaCl ist. Nehmen Sie eine vollständige Dissoziation von NaCl in Wasser an.

Der Siedepunkt von Meerwasser liegt höher als der von reinem Wasser. Die ebullioskopische Konstante beträgt  $K_b = 0.5120\text{ K kg mol}^{-1}$ .

**5.1 Berechnen Sie** den Siedepunkt  $T$  (in  $^{\circ}\text{C}$ ) des Meerwassers in Dubai bei Atmosphärendruck.

*Falls Sie das Ergebnis nicht berechnen konnten, verwenden Sie für die weiteren Berechnungen eine Temperatur von 373.50 K.*

**5.2 Berechnen Sie** den prozentualen Massenanteil von NaCl,  $w_{\text{NaCl}}$ , in Wasser mit einem Siedepunkt von  $T_b = 378.00\text{ K}$ .

**5.3** Der Siedepunkt von Meerwasser steigt auch mit zunehmendem Druck. **Berechnen Sie** den Siedepunkt  $T$  (in  $^{\circ}\text{C}$ ) des **ursprünglichen Meerwassers in Dubai** bei einem Druck von  $p = 2.50\text{ atm}$ . Die spezifische Verdampfungsenthalpie von Wasser beträgt  $E_{\text{vap}} = 2260\text{ kJ kg}^{-1}$  (40.716 kJ/mol). Nehmen Sie an, dass sie für Meerwasser denselben Wert hat.

In der Anlage enthält eine Entspannungskammer (mit einem Volumen von  $V = 100\text{ L}$ ) eine Masse von 1.00 kg Meerwasser (l) bei  $T_1 = 90.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Eine weitere Masse von 1.00 kg Meerwasser wird dann bei hohem Druck auf  $T_2 = 110.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  überhitzt, bevor sie in diese Kammer gegeben wird, wo eine Drucksenkung bewirkt, dass ein Teil des Wassers in Dampf übergeht.

Nach Einstellung des Gleichgewichts betrug die Temperatur in der Kammer  $T_f = 97.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nehmen Sie an, dass keine Energieverluste auftraten und dass die spezifische Verdampfungsenthalpie temperaturunabhängig ist.

Die spezifische Wärmekapazität von Meerwasser beträgt  $C_p = 3.85\text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$  und wird als temperaturunabhängig angenommen. Die Dichte von Meerwasser beträgt  $d = 1025\text{ kg m}^{-3}$ .

**5.4 Berechnen Sie** die Stoffmenge  $n$  (in mol) des verdampften Wassers unter der Annahme, dass die spezifische Verdampfungsenthalpie nicht vom Druck abhängt und dass die Wärmekapazität des Wasserdampfs in der Kammer vernachlässigbar ist.

*Falls Sie das Ergebnis nicht berechnen konnten, verwenden Sie für die weiteren Berechnungen 0.56 mol.*

**5.5** Unter der Annahme, dass der **anfängliche** Dampfdruck in der Kammer vor der Zugabe des überhitzten Wassers  $p_i = 0.690\text{ atm}$  betrug, **berechnen Sie** den endgültigen Dampfdruck  $p_f$  (in atm) in der Kammer. Nehmen Sie dabei an, dass sich der Wasserdampf wie ein ideales Gas verhält.

**5.6 Berechnen Sie** die Wärmeenergie  $E$  (in kWh), die benötigt wird, um eine Masse von 1.00 kg Meerwasser von  $T_1 = 25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf  $T_2 = 110.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu erhitzen.

*Falls Sie das Ergebnis nicht berechnen konnten, verwenden Sie für die weiteren Berechnungen 0.1 kWh.*

**5.7** Eine Anlage produziert täglich  $50,000\text{ m}^3$  reines Wasser. Die Anlage führt das Meerwasser aus Dubai durch 30 Entspannungsverdampfungszyklen und kann insgesamt 85% des darin enthaltenen Wassers gewinnen. **Berechnen Sie** die täglich benötigte Masse  $m$  (in kg) an Meerwasser aus Dubai.

*Falls Sie das Ergebnis nicht berechnen konnten, verwenden Sie für die weiteren Berechnungen  $6.0 \times 10^7\text{ kg}$ .*

Die Anlagen nutzen Wärmetauscher effizient, um Energie zu sparen. Wir können annehmen, dass der gesamte Energiebedarf der Anlage der Energie entspricht, die benötigt wird, um das gesamte Meerwasser von  $T_1 = 25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf  $T_2 = 110.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu erhitzen.

**5.8** Unter der Annahme, dass ein  $10\text{ m}^2$  großes Solarmodul während der 12 täglichen Betriebsstunden eine mittlere Leistung von 2.00 kW hat und der Wirkungsgrad der Energienutzung 67% beträgt, **berechnen Sie** die Anzahl  $N$  der für die Anlage benötigten Module.

## Periodensystem und Datenblatt

### Physikalische Konstanten und Formeln

|                                |                  |                                         |
|--------------------------------|------------------|-----------------------------------------|
| Avogadro-Konstante             | $N_A$            | $6.022 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$  |
| molare Gaskonstante            | $R$              | $8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ |
| Faraday-Konstante              | $F$              | $96485\text{ C mol}^{-1}$               |
| Planck-Konstante               | $h$              | $6.626 \times 10^{-34}\text{ J s}$      |
| Lichtgeschwindigkeit im Vakuum | $c$              | $2.998 \times 10^8\text{ m s}^{-1}$     |
| Masse des Elektrons            | $m_e$            | $9.109 \times 10^{-31}\text{ kg}$       |
| Ladung des Elektrons           | $e$              | $1.602 \times 10^{-19}\text{ C}$        |
| Atmosphärendruck               | $p_{\text{atm}}$ | 101325 Pa                               |

|                                    |       |            |
|------------------------------------|-------|------------|
| Ionenprodukt des Wassers bei 298 K | $K_w$ | $10^{-14}$ |
|------------------------------------|-------|------------|

|                                                  |
|--------------------------------------------------|
| $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$      |
| $1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$      |
| $1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$     |
| $0 \text{ °C} = 273.15 \text{ K}$                |
| $1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$                |
| $1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$               |
| $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ |
| $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$                |

|                                                             |                                                                                                                     |
|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Flächeninhalt eines Dreiecks                                | $A = \frac{1}{2} ab \cdot \sin C$                                                                                   |
| Volumen eines Würfels                                       | $V = a^3$                                                                                                           |
| Volumen einer Kugel                                         | $V = \frac{4}{3} \pi r^3$                                                                                           |
| Oberfläche einer Kugel                                      | $S = 4\pi r^2$                                                                                                      |
| ideale Gasgleichung                                         | $pV = nRT$                                                                                                          |
| Frequenz des Lichts                                         | $\nu = \frac{c}{\lambda}$                                                                                           |
| Energie eines Photons                                       | $E = \frac{hc}{\lambda}$                                                                                            |
| Lambert-Beer-Gesetz                                         | $A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon cd$                                                               |
| magnetisches Moment bei reinem Spinbeitrag                  | $\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$                                                                                    |
| Henderson-Hasselbalch-Gleichung                             | $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$                                     |
| integriertes Geschwindigkeitsgesetz 0 <sup>th</sup> Ordnung | $[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$                                                                                    |
| integriertes Geschwindigkeitsgesetz 1 <sup>st</sup> Ordnung | $\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$                                                                              |
| Arrhenius-Gleichung                                         | $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$                                                                                           |
| Enthalpie                                                   | $H = U + pV$                                                                                                        |
| Gibbs-Energie                                               | $G = H - TS$                                                                                                        |
| Änderung der Standard-Gibbs-Energie                         | $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$                                                           |
| Clausius-Clapeyron-Gleichung                                | $\ln \left( \frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ |
| spezifische Wärmekapazität                                  | $Q = mC_p \Delta T$                                                                                                 |
| Siedepunkterhöhung                                          | $\Delta T = iK_b m_i$                                                                                               |
| Gefrierpunktserniedrigung                                   | $\Delta T = iK_f m_i$                                                                                               |

Betrachten Sie alle Gase als ideal, sofern nicht anders angegeben.

Bei Berechnungen von Gleichgewichtskonstanten werden alle Konzentrationen auf eine Konzentration von  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  bezogen.

## Periodensystem

|                    |                    |                    |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                   |                    |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| 1<br>H<br>1.008    |                    |                    |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                   | 2<br>He<br>4.003   |
| 3<br>Li<br>6.94    | 4<br>Be<br>9.01    |                    |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    | 5<br>B<br>10.81    | 6<br>C<br>12.01    | 7<br>N<br>14.01    | 8<br>O<br>16.00    | 9<br>F<br>19.00   | 10<br>Ne<br>20.18  |
| 11<br>Na<br>22.99  | 12<br>Mg<br>24.31  |                    |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    | 13<br>Al<br>26.98  | 14<br>Si<br>28.09  | 15<br>P<br>30.97   | 16<br>S<br>32.06   | 17<br>Cl<br>35.45 | 18<br>Ar<br>39.95  |
| 19<br>K<br>39.10   | 20<br>Ca<br>40.08  | 21<br>Sc<br>44.96  | 22<br>Ti<br>47.87  | 23<br>V<br>50.94   | 24<br>Cr<br>52.00 | 25<br>Mn<br>54.94  | 26<br>Fe<br>55.85  | 27<br>Co<br>58.93  | 28<br>Ni<br>58.69  | 29<br>Cu<br>63.55  | 30<br>Zn<br>65.38  | 31<br>Ga<br>69.72  | 32<br>Ge<br>72.64  | 33<br>As<br>74.92  | 34<br>Se<br>78.96  | 35<br>Br<br>79.90 | 36<br>Kr<br>83.80  |
| 37<br>Rb<br>85.47  | 38<br>Sr<br>87.62  | 39<br>Y<br>88.91   | 40<br>Zr<br>91.22  | 41<br>Nb<br>92.91  | 42<br>Mo<br>95.95 | 43<br>Tc           | 44<br>Ru<br>101.07 | 45<br>Rh<br>102.91 | 46<br>Pd<br>106.42 | 47<br>Ag<br>107.87 | 48<br>Cd<br>112.41 | 49<br>In<br>114.82 | 50<br>Sn<br>118.71 | 51<br>Sb<br>121.76 | 52<br>Te<br>127.60 | 53<br>I<br>126.90 | 54<br>Xe<br>131.29 |
| 55<br>Cs<br>132.91 | 56<br>Ba<br>137.33 | 57<br>La<br>138.91 | 72<br>Hf<br>178.49 | 73<br>Ta<br>180.95 | 74<br>W<br>183.84 | 75<br>Re<br>186.21 | 76<br>Os<br>190.23 | 77<br>Ir<br>192.22 | 78<br>Pt<br>195.08 | 79<br>Au<br>196.97 | 80<br>Hg<br>200.59 | 81<br>Tl<br>204.38 | 82<br>Pb<br>207.2  | 83<br>Bi<br>208.98 | 84<br>Po           | 85<br>At          | 86<br>Rn           |
| 87<br>Fr           | 88<br>Ra           | 89<br>Ac           | 104<br>Rf          | 105<br>Db          | 106<br>Sg         | 107<br>Bh          | 108<br>Hs          | 109<br>Mt          | 110<br>Ds          | 111<br>Rg          | 112<br>Cn          | 113<br>Nh          | 114<br>Fl          | 115<br>Mc          | 116<br>Lv          | 117<br>Ts         | 118<br>Og          |

|             |                    |                    |                    |          |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|-------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Lanthanides | 58<br>Ce<br>140.12 | 59<br>Pr<br>140.91 | 60<br>Nd<br>144.24 | 61<br>Pm | 62<br>Sm<br>150.4 | 63<br>Eu<br>151.96 | 64<br>Gd<br>157.25 | 65<br>Tb<br>158.93 | 66<br>Dy<br>162.50 | 67<br>Ho<br>164.93 | 68<br>Er<br>167.26 | 69<br>Tm<br>168.93 | 70<br>Yb<br>173.04 | 71<br>Lu<br>174.97 |
| Actinides   | 90<br>Th<br>232.04 | 91<br>Pa<br>231.04 | 92<br>U<br>238.03  | 93<br>Np | 94<br>Pu          | 95<br>Am           | 96<br>Cm           | 97<br>Bk           | 98<br>Cf           | 99<br>Es           | 100<br>Fm          | 101<br>Md          | 102<br>No          | 103<br>Lr          |

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

## Antworten

- **5.1:**  $T = 100.63\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- **5.2:**  $w_{\text{NaCl}} = 21.7\%$  Massenanteil.
- **5.3:**  $T = 128.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- **5.4:**  $n = 0.567\text{ mol}$ .
- **5.5:**  $p_f = 0.886\text{ atm}$ , unter Berücksichtigung des von der Flüssigkeit eingenommenen Volumens.
- **5.6:**  $E = 0.0909\text{ kWh}$ .
- **5.7:**  $m \approx 6.1 \times 10^7\text{ kg}$  Meerwasser pro Tag.
- **5.8:**  $N \approx 3.4 \times 10^5$  Module; die nominelle Berechnung ergibt ein Minimum von **344,422 Modulen**.

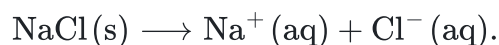
In den Teilen 5.7–5.8 wird  $\rho_{\text{reines Wasser}} = 1000\text{ kg m}^{-3}$  verwendet.

## Lösung

Die relevanten Spezies sind Wasser,  $\text{H}_2\text{O}$ , SMILES o; das Natriumion,  $\text{Na}^+$ , SMILES [Na+]; und das Chloridion,  $\text{Cl}^-$ , SMILES [Cl-]. Natriumchlorid,  $\text{NaCl}$ , hat die ionische SMILES-Darstellung [Na+] . [Cl-].

### 5.1 — Siedepunkt bei Atmosphärendruck (2 Punkte)

Bei vollständiger Dissoziation entstehen zwei Ionen pro Formeleinheit:



Der van-'t-Hoff-Faktor beträgt somit  $i = 2$ . Aus dem Periodensystem ergibt sich

$$M(\text{NaCl}) = 22.99 + 35.45 = 58.44 \text{ g mol}^{-1}.$$

Wir betrachten 100.00 g Meerwasser. Es enthält 3.45 g Salz und 96.55 g = 0.09655 kg Wasser. Seine Molalität beträgt

$$b = \frac{3.45 \text{ g} / (58.44 \text{ g mol}^{-1})}{0.09655 \text{ kg}} = 0.611444 \text{ mol kg}^{-1}.$$

Die Siedepunktserhöhung beträgt

$$\Delta T_b = i K_b b = 2(0.5120)(0.611444) = 0.626119 \text{ K}.$$

Reines Wasser siedet bei Atmosphärendruck bei 100.00 °C, also gilt

$$T = 100.63 \text{ °C}.$$

Die entsprechende absolute Temperatur, die für Teil 5.3 beibehalten wird, beträgt 373.776119 K.

## 5.2 — Prozentualer Salzmassenanteil für einen Siedepunkt von 378.00 K (2 Punkte)

Bei Atmosphärendruck gilt

$$\Delta T_b = 378.00 - 373.15 = 4.85 \text{ K}.$$

Daher ist

$$b = \frac{\Delta T_b}{i K_b} = \frac{4.85}{2(0.5120)} = 4.736328 \text{ mol kg}^{-1}.$$

Für 1.000 kg Wasser beträgt die erforderliche Salzmasse

$$m_{\text{NaCl}} = (4.736328 \text{ mol})(58.44 \text{ g mol}^{-1}) = 276.791 \text{ g}.$$

Der prozentuale Massenanteil bezieht sich auf die Gesamtmasse der Lösung:

$$w_{\text{NaCl}} = \frac{276.791}{1000 + 276.791} \times 100\% = 21.6786\%.$$

$$w_{\text{NaCl}} = 21.7\%.$$

## 5.3 — Siedepunkt bei 2.50 atm (3 Punkte)

Als Referenz verwenden wir den Siedepunkt des ursprünglichen Meerwassers aus Teil 5.1:

$$P_{\text{ref}} = 1.00 \text{ atm}, \quad T_{\text{ref}} = 373.776119 \text{ K}.$$

Mit der gegebenen konstanten molaren Verdampfungsenthalpie

$$\Delta H_{\text{vap}} = 40716 \text{ J mol}^{-1},$$

ergibt die Clausius–Clapeyron-Gleichung

$$\ln \left( \frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right).$$

Durch Umstellen erhalten wir

$$T = \left[ \frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{R}{\Delta H_{\text{vap}}} \ln \left( \frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) \right]^{-1}.$$

Einsetzen liefert

$$T = \left[ \frac{1}{373.776119} - \frac{8.314}{40716} \ln(2.50) \right]^{-1} = 401.881381 \text{ K}.$$

Somit gilt

$$\boxed{T = 128.7\text{ }^{\circ}\text{C}}.$$

#### 5.4 — Stoffmenge des verdampften Wassers (2 Punkte)

Das heiße Meerwasser gibt beim Abkühlen von  $110.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf  $97.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  Wärme ab:

$$Q_{\text{hot}} = m_2 C_p (T_2 - T_f) = (1.00)(3.85)(110.0 - 97.0) = 50.05\text{ kJ}.$$

Das Erwärmen des anfänglich vorhandenen Meerwassers von  $90.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf  $97.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  benötigt

$$Q_{\text{cold}} = m_1 C_p (T_f - T_1) = (1.00)(3.85)(97.0 - 90.0) = 26.95\text{ kJ}.$$

Ohne Wärmeverluste und bei vernachlässigbarer Wärmekapazität des Dampfes bewirkt die verbleibende Energie eine Verdampfung:



Folglich gilt

$$\begin{aligned} n \Delta H_{\text{vap}} &= Q_{\text{hot}} - Q_{\text{cold}} = 23.10\text{ kJ}. \\ n &= \frac{23.10\text{ kJ}}{40.716\text{ kJ mol}^{-1}} = 0.567345\text{ mol}. \end{aligned}$$

$$\boxed{n = 0.567\text{ mol}}.$$

Die entsprechende verdampfte Masse beträgt

$$m_{\text{evap}} = \frac{23.10}{2260} = 0.0102212\text{ kg}.$$

#### 5.5 — Endgültiger Dampfdruck (2 Punkte)

Der anfänglich vorhandene Dampf verbleibt in der Kammer, und das neu verdampfte Wasser kommt hinzu. Sowohl die Temperaturänderung als auch die Änderung des Dampfraumvolumens müssen berücksichtigt werden.

Anfangs gilt

$$T_i = 363.15\text{ K}, \quad V_{g,i} = V - \frac{m_1}{d} = 0.100 - \frac{1.00}{1025} = 0.0990244\text{ m}^3.$$

Die anfängliche Stoffmenge des Dampfes beträgt daher

$$n_i = \frac{p_i V_{g,i}}{RT_i} = \frac{(0.690 \times 101325)(0.0990244)}{(8.314)(363.15)} = 2.29304\text{ mol}.$$

Die endgültige Flüssigkeitsmasse beträgt

$$m_{l,f} = 1.00 + 1.00 - m_{\text{evap}} = 1.989779\text{ kg}.$$

Mit der gegebenen Flüssigkeitsdichte erhalten wir

$$V_{g,f} = 0.100 - \frac{1.989779}{1025} = 0.0980588\text{ m}^3.$$

Bei  $T_f = 370.15\text{ K}$  gilt

$$n_f = n_i + n = 2.29304 + 0.567345 = 2.86039\text{ mol}.$$

Somit ist

$$p_f = \frac{n_f RT_f}{V_{g,f}} = \frac{(2.86039)(8.314)(370.15)}{0.0980588} = 8.9769 \times 10^4\text{ Pa},$$

und

$$p_f = 0.886 \text{ atm}.$$

Wenn das Flüssigkeitsvolumen vernachlässigt und das Dampfvolumen durchgehend mit 100 L angenähert wird, ergibt sich die entsprechende Näherung

$$p_f = p_i \frac{T_f}{T_i} + \frac{nRT_f}{V} = 0.876 \text{ atm}.$$

### 5.6 — Energiebedarf zum Erhitzen von 1.00 kg Meerwasser (2 Punkte)

Die Temperaturerhöhung beträgt

$$\Delta T = 110.0 - 25.0 = 85.0 \text{ K}.$$

Daher gilt

$$E = mC_p\Delta T = (1.00 \text{ kg})(3.85 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1})(85.0 \text{ K}) = 327.25 \text{ kJ}.$$

Mit 1 kWh = 3600 kJ erhalten wir

$$E = \frac{327.25}{3600} = 0.0909028 \text{ kWh}.$$

$$E = 0.0909 \text{ kWh}.$$

### 5.7 — Täglicher Meerwasserbedarf (1 Punkt)

Mit der üblichen Näherung  $\rho_{\text{reines Wasser}} = 1000 \text{ kg m}^{-3}$  beträgt die tägliche Produktmasse

$$m_{\text{product}} = (50000 \text{ m}^3)(1000 \text{ kg m}^{-3}) = 5.0000 \times 10^7 \text{ kg}.$$

Der Wassermassenanteil im Zulauf beträgt

$$w_{\text{water}} = 1 - 0.0345 = 0.9655.$$

Da 85% dieses Wassers gewonnen werden, gilt

$$m_{\text{product}} = 0.85(0.9655)m.$$

Daraus folgt

$$m = \frac{5.0000 \times 10^7}{0.85(0.9655)} = 6.09255 \times 10^7 \text{ kg}.$$

$$m \approx 6.1 \times 10^7 \text{ kg per day}.$$

Die angegebenen 85% sind die Gesamtausbeute über alle 30 Zyklen, daher wird dieser Faktor nur einmal angewendet.

### 5.8 — Anzahl der Solarmodule (2 Punkte)

Unter der angegebenen Annahme zur Wärmerückgewinnung entspricht der tägliche Wärmebedarf der Energie, die benötigt wird, um den gesamten täglichen Meerwasserzulauf einmal zu erhitzen:

$$E_{\text{day}} = m (0.0909028 \text{ kWh kg}^{-1}) = 5.53829 \times 10^6 \text{ kWh}.$$

Jedes Modul liefert pro Tag eine nutzbare Energie von

$$E_{\text{panel}} = (2.00 \text{ kW})(12 \text{ h})(0.67) = 16.08 \text{ kWh}.$$

Die angegebenen 2.00 kW sind bereits die Leistung eines vollständigen 10 m<sup>2</sup> großen Moduls.

Daher gilt

$$N = \frac{E_{\text{day}}}{E_{\text{panel}}} = \frac{5.53829 \times 10^6}{16.08} = 344421.23.$$

Aufrunden auf eine ganze Zahl ergibt das nominelle Minimum:

$$N_{\text{min}} = 344422 \text{ Module}.$$

Mit der Genauigkeit des angegebenen Wirkungsgrades ergibt sich

$$N \approx 3.4 \times 10^5 \text{ Module}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

## Aufgabe 6: Umwandlung von Sonnenenergie durch CO<sub>2</sub>-Reduktion

### 6. Umwandlung von Sonnenenergie durch CO<sub>2</sub>-Reduktion

6% der Gesamtpunktzahl

| 6.1 | 6.2 | 6.3 | 6.4 | 6.5 | 6.6 | 6.7 | Gesamt |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------|
| 5   | 2   | 3   | 3   | 3   | 2   | 4   | 22     |

Verwenden Sie die folgenden Daten zur Lösung dieser Aufgabe. Nehmen Sie an, dass die Enthalpie- und Entropieänderungen der Reaktionen nicht von der Temperatur abhängen.

|                                                   | CO <sub>2</sub> (g) | CO (g) | O <sub>2</sub> (g) | Zn (s) | Zn (l) | Zn (g) | ZnO (s) |
|---------------------------------------------------|---------------------|--------|--------------------|--------|--------|--------|---------|
| $\Delta_f H_{298}^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$     | -393.5              | -110.5 |                    |        | 6.5    | 130.4  | -350.5  |
| $S_{298}^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | 213.8               | 197.7  | 205.1              | 41.7   | 50.8   | 161.0  | 43.7    |
| Schmelzpunkt / K                                  |                     |        |                    | 692.7  |        |        | 2247    |
| Siedepunkt / K                                    |                     |        |                    |        | 1180   |        |         |

Die photochemische Reduktion von Kohlenstoffdioxid ist ein vielversprechender Ansatz sowohl zur Umwandlung von Sonnenenergie als auch zur Verringerung des CO<sub>2</sub>-Gehalts der Atmosphäre. Es gibt mehrere Möglichkeiten, CO<sub>2</sub> in CO und andere nützliche Stoffe umzuwandeln.

#### Direkte Zersetzung

Die direkte Zersetzung von CO<sub>2</sub> zu CO und O<sub>2</sub> ist ein stark endothermer Prozess, der eine große Energiemenge benötigt – in Form von Wärme oder Licht.

**6.1 Schätzen Sie** die Temperatur (in K) ab, bei der sich bei einem Gesamtdruck von 1 bar im Gleichgewicht die Hälfte des CO<sub>2</sub> zersetzt.

#### Katalytische Zersetzung

Der Einsatz katalytischer Metall/Metalloxid-Systeme ermöglicht eine erhebliche Senkung der Temperatur für die Zersetzung von CO<sub>2</sub> und erleichtert durch die Verwendung thermochemischer Kreisprozesse die Trennung der gasförmigen Produkte.

Betrachten Sie einen katalytischen Kreisprozess, der auf dem System Zn/ZnO beruht und aus zwei Reaktionen besteht. Die Nettoreaktion ist die Zersetzung von CO<sub>2</sub> zu CO und O<sub>2</sub>. **Reaktion 1** ist exotherm, während **Reaktion 2** stark endotherm ist – die Edukte müssen auf die erforderliche

Temperatur erhitzt werden.

**6.2 Stellen Sie** die Gleichungen für **Reaktion 1** und **Reaktion 2** auf.

Die Betriebstemperatur für **Reaktion 1** beträgt 1073 K.

**6.3 Berechnen Sie** die Gleichgewichtskonstante  $K$  für **Reaktion 1** und **bestimmen Sie** den Umsatzgrad von  $\text{CO}_2$ ,  $x$ , bei dieser Temperatur.

**Reaktion 2** wird bei der deutlich höheren Temperatur von 2000 K durchgeführt.

**6.4 Berechnen Sie** den Gleichgewichtspartialdruck von Sauerstoff,  $p(\text{O}_2)$ , in bar bei dieser Temperatur.

### Photokatalytische Reduktion

Die photokatalytische Reduktion von  $\text{CO}_2$  mit Wasser ähnelt der natürlichen Photosynthese. Pflanzen wandeln  $\text{CO}_2$  in Kohlenhydrate als Energiequelle um, die menschliche Zivilisation benötigt jedoch Kohlenwasserstoffe zur Energiegewinnung. Auf dem Weg von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{C}_x\text{H}_y$  gibt es viele mögliche Zwischenprodukte der  $\text{CO}_2$ -Reduktion.

**6.5 Vervollständigen Sie die Tabelle** mit den Formeln der bei der  $\text{CO}_2$ -Reduktion entstehenden Spezies mit **einem Kohlenstoffatom**, die neben dem **einen C** ausschließlich **H**- und/oder **O**-Atome enthalten. Die Oxidationszahl des Kohlenstoffs in jeder Spezies ist angegeben. Geben Sie für die Oxidationsstufe +2 sowohl die Formel eines Anions „**Anion**“ als auch die eines neutralen Moleküls „**neutrales Molekül**“ an. **Geben Sie** in jedem Feld nur **eine** Spezies an.

| +3 | +2 (Anion) | +2 (neutrales Molekül) | 0 | -2 | -4 |
|----|------------|------------------------|---|----|----|
|    |            |                        |   |    |    |

Sichtbares Licht ( $400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$ ) macht >40% der gesamten Sonnenstrahlung aus, die die Erde erreicht. Licht kann von Halbleitern oder Farbstoffen absorbiert werden und dabei eine elektronische Anregung bewirken, die Redoxreaktionen fördern kann. Die Bandlücken einiger gängiger Halbleiter sind aufgeführt.

| Halbleiter     | CdS | Ge   | Si  | SiC | $\text{WO}_3$ | $\text{ZrO}_2$ |
|----------------|-----|------|-----|-----|---------------|----------------|
| Bandlücke / eV | 2.4 | 0.67 | 1.1 | 3.2 | 2.8           | 5.0            |

**6.6 Kreuzen Sie** an, welche Halbleiter durch sichtbares Licht angeregt werden können und somit als potenzielle Photokatalysatoren infrage kommen. **Begründen Sie** Ihre Antwort durch Berechnungen.

In einem frühen Photokatalyseexperiment wurde der Halbleiter SiC in  $V = 100 \text{ mL}$  Wasser suspendiert, und  $\text{CO}_2$  wurde mit einem Volumenstrom von  $v = 3.0 \text{ L min}^{-1}$  ( $T = 25^\circ \text{C}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$ ) hindurchgeleitet. Die Suspension wurde für  $t = 7 \text{ h}$  mit einer Lampe mit  $P = 500 \text{ W}$  ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) bestrahlt. Nach der Bestrahlung enthielt die Lösung  $c(\text{HCHO}) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$  und  $c(\text{CH}_3\text{OH}) = 5.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

Die scheinbare Quantenausbeute  $\phi$  ist definiert als:

$$\phi = \frac{N_e}{N_i},$$

wobei  $N_e$  die Anzahl der übertragenen Elektronen und  $N_i$  die Anzahl der einfallenden Photonen ist.

**6.7 Berechnen Sie** den gesamten Umsatzgrad von  $\text{CO}_2$ ,  $\eta$ , und die scheinbare Quantenausbeute der photokatalytischen Reduktion,  $\phi$ .

## Periodensystem und Datenblatt

### Physikalische Konstanten und Formeln

|                                    |                  |                                           |
|------------------------------------|------------------|-------------------------------------------|
| Avogadro-Konstante                 | $N_A$            | $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   |
| molare Gaskonstante                | $R$              | $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ |
| Faraday-Konstante                  | $F$              | $96485 \text{ C mol}^{-1}$                |
| Planck-Konstante                   | $h$              | $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$       |
| Lichtgeschwindigkeit im Vakuum     | $c$              | $2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$      |
| Masse des Elektrons                | $m_e$            | $9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$        |
| Ladung des Elektrons               | $e$              | $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$         |
| Atmosphärendruck                   | $p_{\text{atm}}$ | $101325 \text{ Pa}$                       |
| Ionenprodukt des Wassers bei 298 K | $K_W$            | $10^{-14}$                                |

|                                                  |
|--------------------------------------------------|
| $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$      |
| $1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$      |
| $1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$     |
| $0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$            |
| $1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$                |
| $1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$               |
| $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ |
| $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$                |

|                                                             |                                                                               |
|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Flächeninhalt eines Dreiecks                                | $A = \frac{1}{2}ab \cdot \sin C$                                              |
| Volumen eines Würfels                                       | $V = a^3$                                                                     |
| Volumen einer Kugel                                         | $V = \frac{4}{3}\pi r^3$                                                      |
| Oberfläche einer Kugel                                      | $S = 4\pi r^2$                                                                |
| ideale Gasgleichung                                         | $pV = nRT$                                                                    |
| Frequenz des Lichts                                         | $\nu = \frac{c}{\lambda}$                                                     |
| Energie eines Photons                                       | $E = \frac{hc}{\lambda}$                                                      |
| Lambert-Beersches Gesetz                                    | $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon cd$                         |
| magnetisches Moment bei reinem Spinbeitrag                  | $\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$                                              |
| Henderson-Hasselbalch-Gleichung                             | $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$ |
| integriertes Geschwindigkeitsgesetz 0 <sup>th</sup> Ordnung | $[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$                                              |
| integriertes Geschwindigkeitsgesetz 1 <sup>st</sup> Ordnung | $\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$                                        |
| Arrhenius-Gleichung                                         | $k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$                                                   |
| Enthalpie                                                   | $H = U + pV$                                                                  |
| Gibbs-Energie                                               | $G = H - TS$                                                                  |

|                                     |                                                                                                                     |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Änderung der Standard-Gibbs-Energie | $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$                                                           |
| Clausius-Clapeyron-Gleichung        | $\ln \left( \frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ |
| spezifische Wärmekapazität          | $Q = mC_p \Delta T$                                                                                                 |
| Siedepunktserhöhung                 | $\Delta T = iK_b m_i$                                                                                               |
| Gefrierpunktserniedrigung           | $\Delta T = iK_f m_i$                                                                                               |

Betrachten Sie alle Gase als ideal, sofern nichts anderes angegeben ist.

Bei Berechnungen von Gleichgewichtskonstanten werden alle Konzentrationen auf eine Konzentration von  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  bezogen.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

## Antworten

- **6.1:**  $T \approx 3.04 \times 10^3 \text{ K}$ .
- **6.2:** Bei den angegebenen Betriebstemperaturen:
- Reaktion 1:  $\text{Zn(l)} + \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{ZnO(s)} + \text{CO(g)}$ .
- Reaktion 2:  $\text{ZnO(s)} \longrightarrow \text{Zn(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ .
- **6.3:** Für Reaktion 1 in der angegebenen Form gelten  $K = 2.46 \times 10^2$  und  $x = 0.99595 \approx 99.6\%$ .
- **6.4:**  $p(\text{O}_2) = 0.121 \text{ bar}$ .
- **6.5:** Tragen Sie von links nach rechts Folgendes in die Felder ein:  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  — Kohlenstoffdioxid-Radikalanion,  $[\text{O-}][\text{C}]=\text{O}$ ;  $\text{HCOO}^-$  — Formiat,  $\text{o}=\text{C}[\text{O-}]$ ;  $\text{CO}$  — Kohlenstoffmonoxid,  $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$ ;  $\text{HCHO}$  — Formaldehyd,  $\text{c}=\text{O}$ ;  $\text{CH}_3\text{OH}$  — Methanol,  $\text{CO}$ ;  $\text{CH}_4$  — Methan,  $\text{c}$ .
- **6.6:** Kreuzen Sie  $\text{CdS}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{WO}_3$  an.
- **6.7:**  $\eta \approx 1.2 \times 10^{-5} = 0.0012\%$  und  $\phi \approx 9.5 \times 10^{-5} = 0.0095\%$ .

## Lösung

Verwenden Sie den Standarddruck  $p^\circ = 1 \text{ bar}$ , dimensionslose Gasaktivitäten  $p_i/p^\circ$  und Aktivitäten von eins für reine feste und flüssige Phasen. Die Standardbildungsenthalpien von  $\text{O}_2(\text{g})$  und  $\text{Zn(s)}$  sind null.

Zu den in den Reaktionsgleichungen vorkommenden molekularen Spezies gehören Kohlenstoffdioxid,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{o}=\text{C}=\text{O}$ ; Kohlenstoffmonoxid,  $\text{CO}$ ,  $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$ ; Disauerstoff,  $\text{O}_2$ ,  $\text{o}=\text{O}$ ; und Wasser,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{o}$ . Die SMILES-Notation von Disauerstoff codiert nicht dessen elektronischen Triplett-Grundzustand. Die Metalle, Metalloxide und anderen festen Halbleiter sind ausgedehnte Phasen, deren Kristallstrukturen nicht durch molekulare SMILES dargestellt werden.

### 6.1

Schreiben Sie die Zersetzung bezogen auf ein Mol Kohlenstoffdioxid auf:



Ausgehend von 1.00 mol reinem Kohlenstoffdioxid ergibt eine Zersetzung von 50%

$$n(\text{CO}_2) = 0.50 \text{ mol}, \quad n(\text{CO}) = 0.50 \text{ mol}, \quad n(\text{O}_2) = 0.25 \text{ mol}.$$

Die Gesamtstoffmenge beträgt 1.25 mol. Bei einem Gesamtdruck von 1 bar gilt

$$p(\text{CO}_2) = 0.40 \text{ bar}, \quad p(\text{CO}) = 0.40 \text{ bar}, \quad p(\text{O}_2) = 0.20 \text{ bar}.$$

Die erforderliche Gleichgewichtskonstante ist daher

$$K = \frac{[p(\text{CO})/p^\circ] [p(\text{O}_2)/p^\circ]^{1/2}}{p(\text{CO}_2)/p^\circ} = \frac{0.40\sqrt{0.20}}{0.40} = \sqrt{0.20} = 0.447214.$$

Die Standardreaktionsenthalpie und die Standardreaktionsentropie betragen

$$\Delta_r H^\circ = -110.5 - (-393.5) = 283.0 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta_r S^\circ = 197.7 + \frac{1}{2}(205.1) - 213.8 = 86.45 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Mit

$$\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln K,$$

erhalten wir

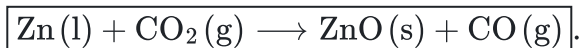
$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ - R \ln K} = \frac{283000}{86.45 - 8.314 \ln(0.447214)} = 3038.4 \text{ K}.$$

Somit gilt

$$T \approx 3.04 \times 10^3 \text{ K}.$$

## 6.2

In Reaktion 1 wird Zink von der Oxidationsstufe 0 auf +2 oxidiert, während Kohlenstoff von +4 in Kohlenstoffdioxid auf +2 in Kohlenstoffmonoxid reduziert wird:



Zink ist bei 1073 K flüssig, da

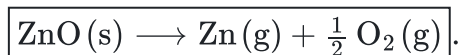
$$692.7 < 1073 < 1180.$$

Zinkoxid bleibt fest. Die Enthalpieänderung beträgt

$$\begin{aligned} \Delta_r H_1^\circ &= [-350.5 + (-110.5)] - [6.5 + (-393.5)] \\ &= -74.0 \text{ kJ mol}^{-1}, \end{aligned}$$

was bestätigt, dass Reaktion 1 exotherm ist.

Reaktion 2 regeneriert Zink durch Zersetzung von Zinkoxid:



Bei 2000 K ist Zink gasförmig, da diese Temperatur über seinem Siedepunkt liegt, während Zinkoxid noch fest ist, da  $2000 < 2247 \text{ K}$ . Die Reaktionsenthalpie beträgt

$$\Delta_r H_2^\circ = 130.4 - (-350.5) = 480.9 \text{ kJ mol}^{-1},$$

die Reaktion ist also stark endotherm.

Der Zinkdampf wird vor der erneuten Verwendung in Reaktion 1 abgekühlt und kondensiert. Unter Einbeziehung dieses physikalischen Rückführungsschritts,  $\text{Zn(g)} \longrightarrow \text{Zn(l)}$ , lautet die chemische Nettoreaktion



### 6.3

Für Reaktion 1 gilt

$$\Delta_r S_1^\circ = 43.7 + 197.7 - 50.8 - 213.8 = -23.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Bei 1073 K gilt

$$\begin{aligned} \Delta_r G_1^\circ &= \Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ \\ &= -74000 - 1073(-23.2) \\ &= -49106.4 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{49106.4}{8.314(1073)}\right) = 245.83.$$

Somit gilt

$$\boxed{K = 2.46 \times 10^2}.$$

Bei Anwesenheit von reinem flüssigem Zink und festem Zinkoxid gilt

$$K = \frac{p(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)}.$$

Ausgehend von Kohlenstoffdioxid ohne Kohlenstoffmonoxid sei  $x$  der umgesetzte Anteil des Kohlenstoffdioxids. Die Stoffmengen von Kohlenstoffmonoxid und verbleibendem Kohlenstoffdioxid sind proportional zu  $x$  beziehungsweise  $1 - x$ . Daher gilt

$$K = \frac{x}{1 - x}, \quad x = \frac{K}{1 + K}.$$

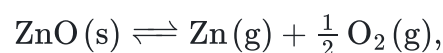
Dies ergibt

$$\boxed{x = \frac{245.83}{246.83} = 0.99595 \approx 99.6\%}.$$

Dieser Gleichgewichtsumsatz setzt voraus, dass ausreichend Zink vorhanden ist.

### 6.4

Für



beträgt die Entropieänderung

$$\Delta_r S_2^\circ = 161.0 + \frac{1}{2}(205.1) - 43.7 = 219.85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Bei 2000 K gilt

$$\Delta_r G_2^\circ = 480900 - 2000(219.85) = 41200 \text{ J mol}^{-1}.$$

Somit gilt

$$K_2 = \exp\left(-\frac{41200}{8.314(2000)}\right) = 0.083932.$$

Da Zink gasförmig ist, muss sein Partialdruck im Gleichgewichtsausdruck vorkommen:

$$K_2 = \frac{p(\text{Zn})}{p^\circ} \left( \frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ} \right)^{1/2}.$$

Für Gase, die ausschließlich durch die Zersetzung von Zinkoxid entstehen, ergibt sich aus der Stöchiometrie

$$n(\text{Zn}) = 2n(\text{O}_2), \quad p(\text{Zn}) = 2p(\text{O}_2).$$

Folglich gilt

$$K_2 = 2 \left( \frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ} \right)^{3/2},$$

und

$$p(\text{O}_2) = p^\circ \left( \frac{K_2}{2} \right)^{2/3} = (1 \text{ bar}) \left( \frac{0.083932}{2} \right)^{2/3}.$$

Daher gilt

$$\boxed{p(\text{O}_2) = 0.121 \text{ bar}}.$$

## 6.5

Ordnen Sie Wasserstoff die Oxidationszahl +1 und Sauerstoff die Oxidationszahl −2 zu. Die Summe der Oxidationszahlen entspricht der Gesamtladung.

| Oxidationszahl des Kohlenstoffs | Einzutragende Spezies    | Name und SMILES                                                  | Überprüfung der Oxidationszahlen |
|---------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| +3                              | $\text{CO}_2^{\bullet-}$ | Kohlenstoffdioxid-Radikalanion, $[\text{O}-][\text{C}]=\text{O}$ | $+3 + 2(-2) = -1$                |
| +2, Anion                       | $\text{HCOO}^-$          | Formiat-Ion, $\text{O}=\text{C}[\text{O}-]$                      | $+2 + 1 + 2(-2) = -1$            |
| +2, neutrales Molekül           | $\text{CO}$              | Kohlenstoffmonoxid, $[\text{C}-]\#[\text{O}+]$                   | $+2 - 2 = 0$                     |
| 0                               | $\text{HCHO}$            | Formaldehyd (Methanal), $\text{C}=\text{O}$                      | $0 + 2(+1) - 2 = 0$              |
| −2                              | $\text{CH}_3\text{OH}$   | Methanol, $\text{CO}$                                            | $-2 + 4(+1) - 2 = 0$             |
| −4                              | $\text{CH}_4$            | Methan, $\text{C}$                                               | $-4 + 4(+1) = 0$                 |

Die Spezies mit der Oxidationszahl +3 entsteht durch Einelektronenreduktion von Kohlenstoffdioxid. Ihre SMILES-Notation stellt eine lokalisierte Lewis-Struktur dar; sie codiert weder die gewinkelte Geometrie noch die mesomere Delokalisierung. Die Formalladungen in der SMILES-Notation von Kohlenstoffmonoxid sind von seinen Oxidationszahlen zu unterscheiden.

## 6.6

Die Energie eines Photons beträgt

$$E = \frac{hc}{\lambda}.$$

Mit den angegebenen Konstanten ergibt sich

$$E \text{ (eV)} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{\lambda \text{ (nm)} \times 10^{-9}(1.602 \times 10^{-19})} \approx \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}}.$$

An den Grenzen des sichtbaren Bereichs gilt

$$E(400 \text{ nm}) \approx 3.10 \text{ eV}, \quad E(700 \text{ nm}) \approx 1.77 \text{ eV}.$$

Ein Photon kann ein Elektron über die Bandlücke hinweg anregen, wenn  $E \geq E_g$ . Entsprechend beträgt die längste Wellenlänge, die eine Anregung bewirken kann,

$$\lambda_{\max} \text{ (nm)} \approx \frac{1240}{E_g \text{ (eV)}}.$$

| Halbleiter                           | $E_g$ / eV | Ungefähre $\lambda_{\max}$ / nm | Anregung durch sichtbares Licht |
|--------------------------------------|------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Cadmiumsulfid, CdS                   | 2.4        | 517                             | Ankreuzen                       |
| Germanium, Ge                        | 0.67       | 1850                            | Ankreuzen                       |
| Silicium, Si                         | 1.1        | 1130                            | Ankreuzen                       |
| Siliciumcarbid, SiC                  | 3.2        | 388                             | Nicht ankreuzen                 |
| Wolfram(VI)-oxid, WO <sub>3</sub>    | 2.8        | 443                             | Ankreuzen                       |
| Zirkonium(IV)-oxid, ZrO <sub>2</sub> | 5.0        | 248                             | Nicht ankreuzen                 |

Somit ergibt sich

$$\boxed{\text{CdS, Ge, Si, WO}_3}.$$

Germanium und Silicium erfüllen das Kriterium, weil sichtbare Photonen mehr Energie als ihre Bandlücken besitzen. Diese Berechnung weist die Möglichkeit einer optischen Anregung nach; aus den Bandlücken allein lässt sich nicht ableiten, ob die Bandkantenpotenziale für eine bestimmte Redoxreaktion geeignet sind.

## 6.7

Die Dauer der Bestrahlung und der Gaszufuhr beträgt

$$t = 7(60) = 420 \text{ min} = 25200 \text{ s}.$$

Das Gesamtvolumen des zugeführten Kohlenstoffdioxids, gemessen unter den angegebenen Einlassbedingungen, beträgt

$$V_{\text{feed}} = (3.0 \text{ L min}^{-1})(420 \text{ min}) = 1260 \text{ L} = 1.260 \text{ m}^3.$$

Bei  $25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$  und  $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$  gilt

$$n_{\text{feed}}(\text{CO}_2) = \frac{pV_{\text{feed}}}{RT} = \frac{101325(1.260)}{8.314(298.15)} = 51.50 \text{ mol}.$$

Die Produktstoffmengen in 0.100 L Lösung betragen

$$n(\text{HCHO}) = (1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})(0.100 \text{ L}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = (5.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})(0.100 \text{ L}) = 5.4 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Jedes Produktmolekül enthält ein Kohlenstoffatom, daher gilt

$$n_{\text{converted}}(\text{CO}_2) = 1.0 \times 10^{-4} + 5.4 \times 10^{-4} = 6.4 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

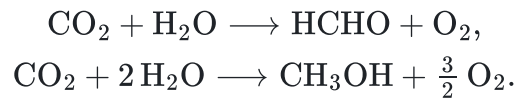
Daraus folgt

$$\eta = \frac{n_{\text{converted}}(\text{CO}_2)}{n_{\text{feed}}(\text{CO}_2)} = \frac{6.4 \times 10^{-4}}{51.50} = 1.2426 \times 10^{-5}.$$

Auf zwei signifikante Stellen gerundet ergibt sich

$$\boxed{\eta = 1.2 \times 10^{-5} = 0.0012\%}.$$

Für die Quantenausbeute gilt: Die Reduktion des Kohlenstoffs von der Oxidationsstufe +4 auf 0 in Formaldehyd erfordert vier Elektronen pro Molekül; die Reduktion auf −2 in Methanol erfordert sechs Elektronen pro Molekül. Die entsprechenden Gesamtreaktionen mit Wasser lauten



Die Stoffmenge der übertragenen Elektronen beträgt somit

$$\begin{aligned}n_e &= 4n(\text{HCHO}) + 6n(\text{CH}_3\text{OH}) \\ &= 4(1.0 \times 10^{-4}) + 6(5.4 \times 10^{-4}) \\ &= 3.64 \times 10^{-3} \text{ mol}.\end{aligned}$$

Die Anzahl der übertragenen Elektronen beträgt

$$N_e = n_e N_A = (3.64 \times 10^{-3})(6.022 \times 10^{23}) = 2.1920 \times 10^{21}.$$

Die Energie pro einfallendem Photon beträgt

$$E_\gamma = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{365 \times 10^{-9}} = 5.4424 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Wird die angegebene Lampenleistung als einfallende monochromatische Strahlungsleistung verwendet, gilt

$$E_{\text{incident}} = Pt = (500 \text{ J s}^{-1})(25200 \text{ s}) = 1.260 \times 10^7 \text{ J}.$$

Daher gilt

$$N_i = \frac{Pt}{E_\gamma} = \frac{1.260 \times 10^7}{5.4424 \times 10^{-19}} = 2.3152 \times 10^{25}.$$

Schließlich ergibt sich

$$\phi = \frac{N_e}{N_i} = \frac{2.1920 \times 10^{21}}{2.3152 \times 10^{25}} = 9.4681 \times 10^{-5}.$$

Auf zwei signifikante Stellen gerundet ergibt sich

$$\boxed{\phi = 9.5 \times 10^{-5} = 0.0095\%}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

## Aufgabe 7: Dubai-Rohöl

### 7% der Gesamtpunktzahl

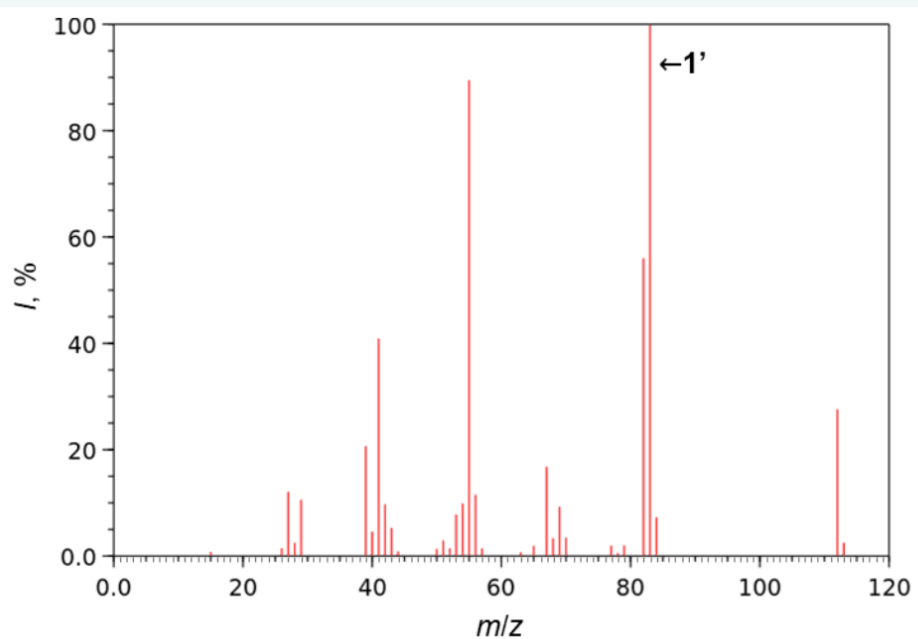
| 7.1 | 7.2 | 7.3 | 7.4 | 7.5 | Gesamt |
|-----|-----|-----|-----|-----|--------|
| 8   | 2   | 3   | 1   | 8   | 22     |

Die Erdölindustrie spielt eine wichtige Rolle in der Wirtschaft der VAE. Das als „Dubai Crude“ bezeichnete Öl dient als Referenz für die weltweiten Ölpreise. Rohöl ist ein komplexes Gemisch organischer Verbindungen, hauptsächlich Kohlenwasserstoffe, mit geringeren Anteilen an S-, N- und O-haltigen Verbindungen.

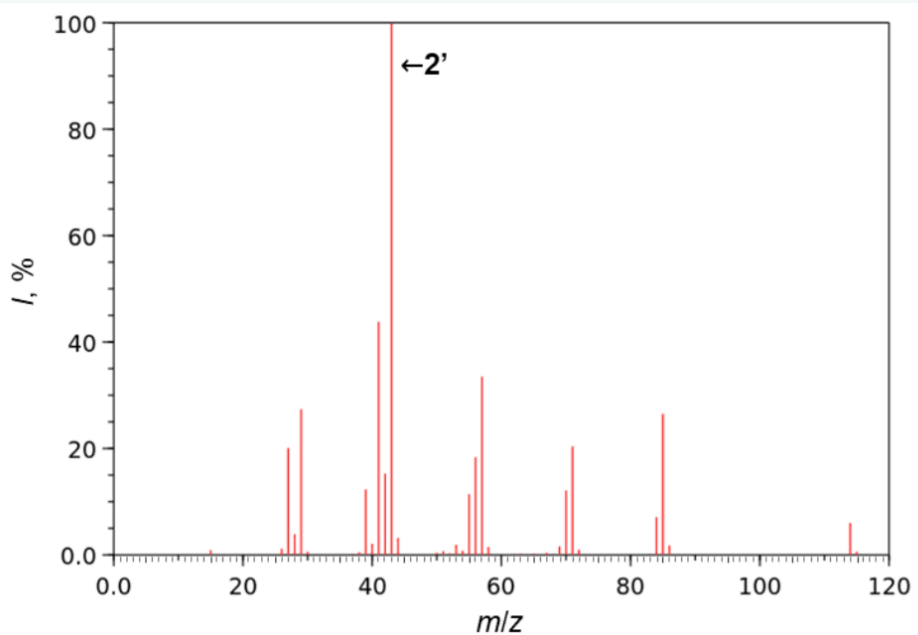
Die Kohlenwasserstoffzusammensetzung von Erdöl wird durch die PONA-Zahl charakterisiert. Die Abkürzung steht für *P* – Paraffine (Alkane), *O* – Olefine (Alkene), *N* – Naphthene (Cycloalkane) und *A* – Aromaten (Arene). Eine Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung von Erdöl ist die Gaschromatographie–Massenspektrometrie (GC–MS).

Nachfolgend sind die Massenspektren (Elektronenstoßionisation, *I* – relative Intensität) von vier Kohlenwasserstoffen **1–4** aus Dubai-Rohöl dargestellt. Dazu gehören ein **unverzweigtes** Alkan **P**, ein **unverzweigtes** Alken **O**, ein **monosubstituiertes** Cycloalkan **N** und ein Aren **A**. Das Alken **O** **besitzt keine** *cis–trans*-Isomere. **1'–4'** sind ausgewählte Fragmentierungsprodukte.

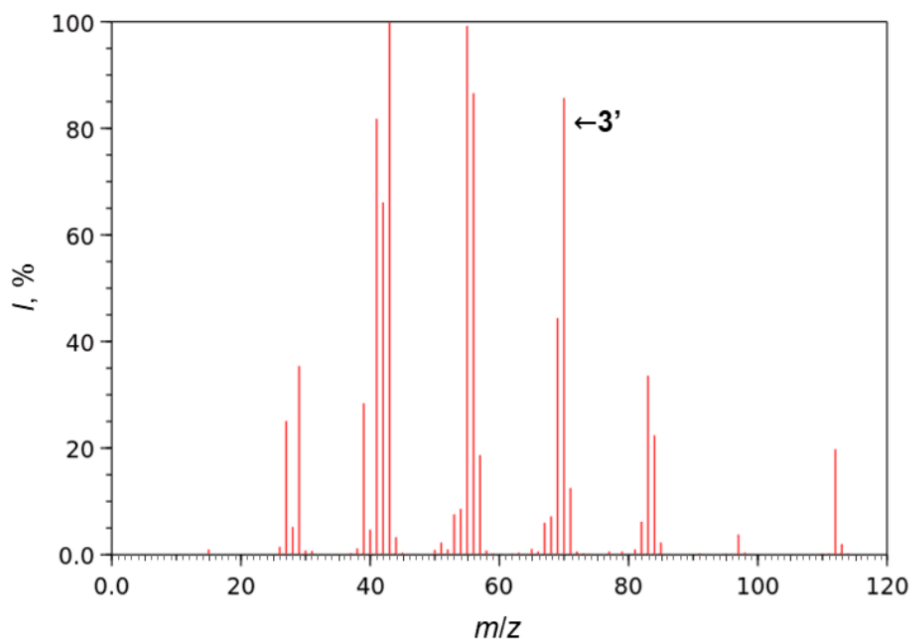
**Compound 1**



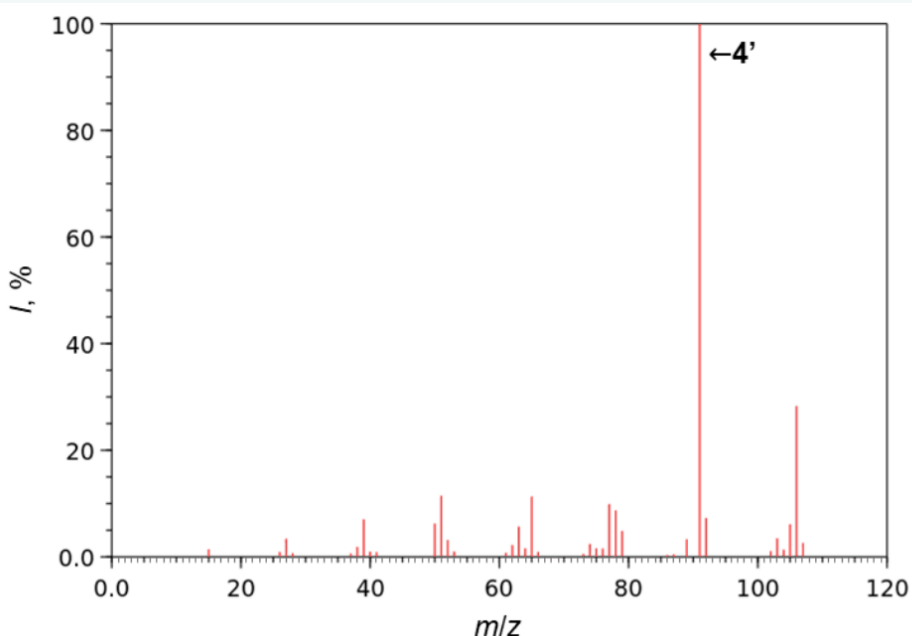
**Compound 2**



**Compound 3**



**Compound 4**

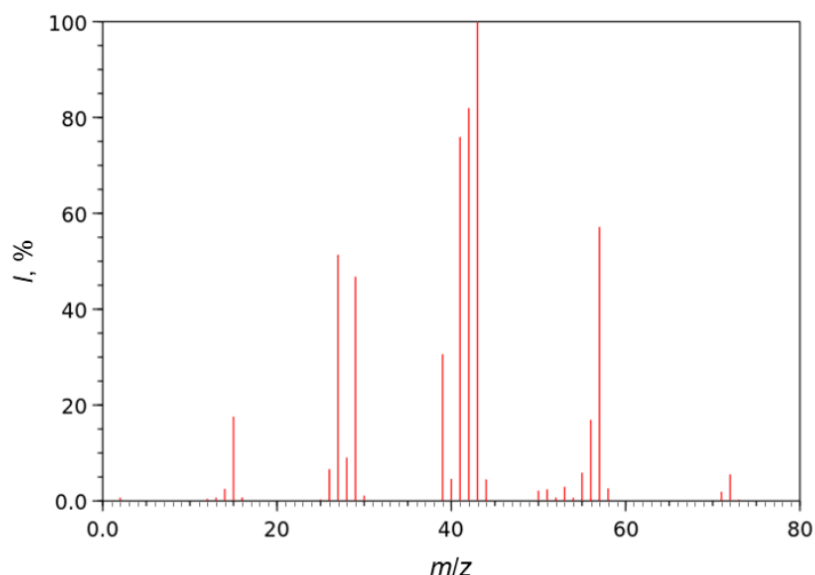


**7.1 Zeichnen Sie** die Strukturen von **1–4** und **1'–4'**. Falls Sie die Struktur(en) von **1–4** nicht bestimmen können, **geben Sie** den entsprechenden Buchstabencode (**P/O/N/A**) und die Summenformel **an**.

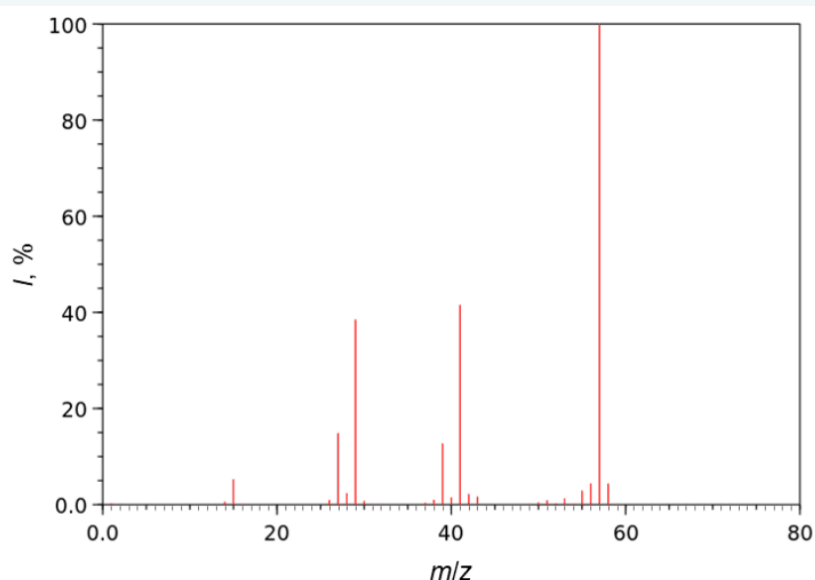
*Hinweis: Die Spezies 3' entsteht durch eine Umlagerung des Molekülions nach dem McLafferty-Mechanismus.*

Um Isoparaffine (Isoalkane, *I*) von *n*-Alkanen zu unterscheiden, kann die PIONA-Zahl zur genaueren Beschreibung der Rohölzusammensetzung verwendet werden. Nachfolgend sind zwei Massenspektren der verzweigten Alkane **5** und **6** dargestellt. Im Massenspektrum von **6** beträgt die Intensität des  $[M_1^+]^+$ -Peaks ca. 5.4% der Intensität des  $[M]^+$ -Peaks des Molekülions.

### Compound 5



### Compound 6



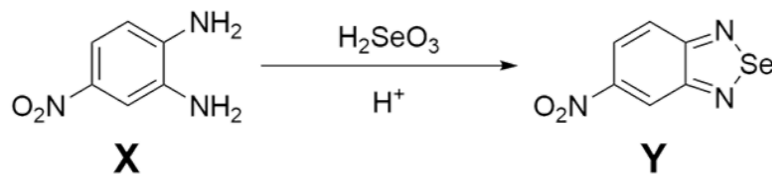
### 7.2 Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen 5 und 6.

Rohöl wird anhand seines Schwefelgehalts als süß ( $<0.5$  Massen-%) oder sauer ( $>0.5$  Massen-%) eingestuft. Eine Probe von Dubai-Rohöl mit  $V = 115 \mu\text{L}$  ( $\rho = 871 \text{ g dm}^{-3}$ ) wurde vollständig verbrannt. Das entstandene Gasgemisch wurde durch eine  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung geleitet, die einen Überschuss an  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  enthielt, wobei sich  $m = 1.395 \text{ g}$  eines weißen Niederschlags bildeten. Beim Ansäuern mit  $\text{HNO}_3$  nahm die Masse des Niederschlags um 98.95% ab.

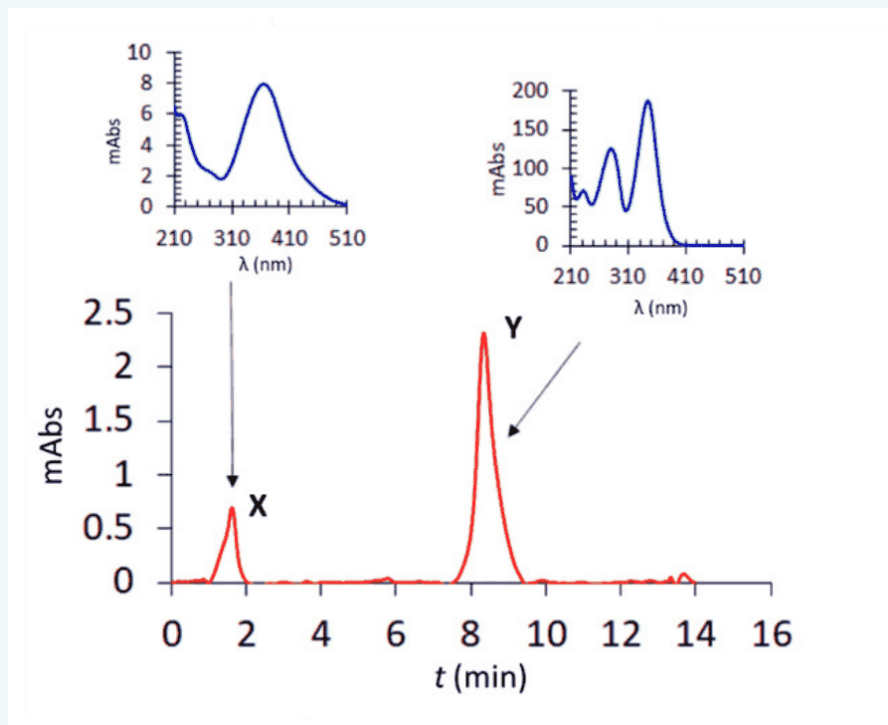
### 7.3 Berechnen Sie den Schwefelgehalt ( $w(\text{S})$ , Massen-%) von Dubai-Rohöl.

Neben Schwefel enthält Rohöl Spuren von Selen, das in das bei der Raffination verwendete Wasser übergeht. In wässrigen Lösungen liegt Selen als  $\text{SeO}_3^{2-}$  und  $\text{SeO}_4^{2-}$  vor.

Die Konzentration von  $\text{SeO}_3^{2-}$  lässt sich chromatographisch durch dessen selektive Reaktion mit dem Diamin **X** unter sauren Bedingungen bestimmen, wobei das Piazoselenol **Y** entsteht. Diese Reaktion verläuft nur im geeigneten pH-Bereich vollständig.



**X** und **Y** eluieren im unten gezeigten Chromatogramm zu unterschiedlichen Zeiten ( $t$ ). Die Absorptionsspektren (1 mAbs entspricht einer Absorbanz  $A = 0.001$ ) von **X** und **Y** sind ebenfalls angegeben.



**7.4 Kreuzen Sie** die optimale Wellenlänge ( $\lambda$ ) für die Absorbanzmessungen im Chromatogramm an.

☐ 270 nm    ☐ 300 nm    ☐ 350 nm    ☐ 510 nm

Angesäuertes Wasser aus dem Raffinationsprozess, das  $\text{SeO}_3^{2-}$  und  $\text{SeO}_4^{2-}$  enthielt (**Lösung 1**), wurde wie folgt analysiert. Eine Probe von 9.50 mL wurde mit 0.50 mL einer wässrigen Lösung von **X** (300  $\mu\text{M}$ , im Überschuss) vermischt, wodurch **Lösung 2** entstand.

Die Fläche  $S$  unter jedem Peak des Chromatogramms wurde gemessen. Diese Flächen sind proportional zur Stoffmenge der jeweiligen Spezies im Peak. In einem Blindversuch unter denselben Bedingungen mit Se-freiem Wasser betrug die Peakfläche von **X**,  $S(\mathbf{X})$ , die vom freien Diamin stammt, 0.825 mAbs·min. Identische Messungen mit bekannten Mengen von  $\text{SeO}_3^{2-}$  zeigten, dass die Peakfläche für **Y** (mAbs·min) wie folgt von der Se-Konzentration ( $\mu\text{M}$ ) abhängt:  $S(\mathbf{Y}) = 1.21 \cdot c(\text{Se})$ .

Die Messungen für die Se-haltige Probe (**Lösung 2**) wurden bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt, die durch Zugabe von vier verschiedenen starken Säuren eingestellt wurden. Die Verhältnisse  $S(\mathbf{X})/S(\mathbf{Y})$  der Fläche unter Peak **X** zur Fläche unter Peak **Y** für diese Messungen sind in **der nachfolgenden Tabelle** angegeben. Nehmen Sie an, dass alle Reaktionen das Gleichgewicht erreicht haben.

**Tabelle.**  $S(\mathbf{X})/S(\mathbf{Y})$ , gemessen bei verschiedenen pH-Werten mit vier starken Säuren

| pH               | 3.0   | 2.0   | 1.5   | 1.0   | 0      | -0.50  |
|------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| HNO <sub>3</sub> | 1.523 | 3.334 | 5.454 | 7.783 | 10.232 | 13.450 |
| HCl              | 0.634 | 0.538 | 0.523 | 0.523 | 0.581  | 0.782  |
| HBr              | 0.523 | 0.377 | 0.368 | 0.368 | 0.399  | 0.546  |
| HI               | 1.722 | 2.223 | 5.114 | 8.123 | 11.736 | 15.780 |

*Hinweis:* Sie benötigen nur zwei Werte aus der Tabelle, um diese Frage zu lösen.

**7.5 Berechnen Sie** die Konzentrationen der Selenpezies ( $c_0(\text{SeO}_3^{2-})$ ,  $c_0(\text{SeO}_4^{2-})$ , in  $\mu\text{M}$ ) in **Lösung 1**.

**Periodensystem**

|                    |                    |                    |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                   |                    |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| 1<br>H<br>1.008    |                    |                    |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                   | 2<br>He<br>4.003   |
| 3<br>Li<br>6.94    | 4<br>Be<br>9.01    |                    |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    | 5<br>B<br>10.81    | 6<br>C<br>12.01    | 7<br>N<br>14.01    | 8<br>O<br>16.00    | 9<br>F<br>19.00   | 10<br>Ne<br>20.18  |
| 11<br>Na<br>22.99  | 12<br>Mg<br>24.31  |                    |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    | 13<br>Al<br>26.98  | 14<br>Si<br>28.09  | 15<br>P<br>30.97   | 16<br>S<br>32.06   | 17<br>Cl<br>35.45 | 18<br>Ar<br>39.95  |
| 19<br>K<br>39.10   | 20<br>Ca<br>40.08  | 21<br>Sc<br>44.96  | 22<br>Ti<br>47.87  | 23<br>V<br>50.94   | 24<br>Cr<br>52.00 | 25<br>Mn<br>54.94  | 26<br>Fe<br>55.85  | 27<br>Co<br>58.93  | 28<br>Ni<br>58.69  | 29<br>Cu<br>63.55  | 30<br>Zn<br>65.38  | 31<br>Ga<br>69.72  | 32<br>Ge<br>72.64  | 33<br>As<br>74.92  | 34<br>Se<br>78.96  | 35<br>Br<br>79.90 | 36<br>Kr<br>83.80  |
| 37<br>Rb<br>85.47  | 38<br>Sr<br>87.62  | 39<br>Y<br>88.91   | 40<br>Zr<br>91.22  | 41<br>Nb<br>92.91  | 42<br>Mo<br>95.95 | 43<br>Tc           | 44<br>Ru<br>101.07 | 45<br>Rh<br>102.91 | 46<br>Pd<br>106.42 | 47<br>Ag<br>107.87 | 48<br>Cd<br>112.41 | 49<br>In<br>114.82 | 50<br>Sn<br>118.71 | 51<br>Sb<br>121.76 | 52<br>Te<br>127.60 | 53<br>I<br>126.90 | 54<br>Xe<br>131.29 |
| 55<br>Cs<br>132.91 | 56<br>Ba<br>137.33 | 57<br>La<br>138.91 | 72<br>Hf<br>178.49 | 73<br>Ta<br>180.95 | 74<br>W<br>183.84 | 75<br>Re<br>186.21 | 76<br>Os<br>190.23 | 77<br>Ir<br>192.22 | 78<br>Pt<br>195.08 | 79<br>Au<br>196.97 | 80<br>Hg<br>200.59 | 81<br>Tl<br>204.38 | 82<br>Pb<br>207.2  | 83<br>Bi<br>208.98 | 84<br>Po           | 85<br>At          | 86<br>Rn           |
| 87<br>Fr           | 88<br>Ra           | 89<br>Ac           | 104<br>Rf          | 105<br>Db          | 106<br>Sg         | 107<br>Bh          | 108<br>Hs          | 109<br>Mt          | 110<br>Ds          | 111<br>Rg          | 112<br>Cn          | 113<br>Nh          | 114<br>Fl          | 115<br>Mc          | 116<br>Lv          | 117<br>Ts         | 118<br>Og          |
| Lanthanides        |                    | 58<br>Ce<br>140.12 | 59<br>Pr<br>140.91 | 60<br>Nd<br>144.24 | 61<br>Pm          | 62<br>Sm<br>150.4  | 63<br>Eu<br>151.96 | 64<br>Gd<br>157.25 | 65<br>Tb<br>158.93 | 66<br>Dy<br>162.50 | 67<br>Ho<br>164.93 | 68<br>Er<br>167.26 | 69<br>Tm<br>168.93 | 70<br>Yb<br>173.04 | 71<br>Lu<br>174.97 |                   |                    |
| Actinides          |                    | 90<br>Th<br>232.04 | 91<br>Pa<br>231.04 | 92<br>U<br>238.03  | 93<br>Np          | 94<br>Pu           | 95<br>Am           | 96<br>Cm           | 97<br>Bk           | 98<br>Cf           | 99<br>Es           | 100<br>Fm          | 101<br>Md          | 102<br>No          | 103<br>Lr          |                   |                    |

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

**Antworten**

• 7.1

| Verbindung | Zuordnung                                | Summenformel                   | SMILES     |
|------------|------------------------------------------|--------------------------------|------------|
| 1          | N, Ethylcyclohexan                       | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> | CCC1CCCCC1 |
| 2          | P, n-Octan                               | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> | CCCCCCCC   |
| 3          | O, Oct-1-en                              | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> | C=CCCCCCC  |
| 4          | A, Ethylbenzol, die bevorzugte Zuordnung | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> | CCc1ccccc1 |

| Fragment | m/z | Zuordnung                                                      | SMILES       |
|----------|-----|----------------------------------------------------------------|--------------|
| 1'       | 83  | Cyclohexyl-Kation, C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup> | [CH+]1CCCCC1 |

| Fragment | $m/z$ | Zuordnung                                                                                                | SMILES                                                                                            |
|----------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2'       | 43    | Propyl-Kation, $C_3H_7^+$ : Propan-1-ylum aus direkter Spaltung, das sich zu Propan-2-ylum umlagern kann | <chem>CC[CH2+]</chem> ; umgelagerte Form <chem>C[CH+ ]C</chem>                                    |
| 3'       | 70    | Pent-1-en-Radikalkation, $C_5H_{10}^{+\bullet}$                                                          | <chem>[CH2][CH+ ]CCC</chem> , eine Darstellung mit lokalisierter Ladung und lokalisiertem Radikal |
| 4'       | 91    | Tropylium-Kation, $C_7H_7^+$                                                                             | <chem>[CH+ ]1C=CC=CC=C1</chem>                                                                    |

- **7.2:** 5 ist **2-Methylbutan**, CC(C)CC; 6 ist **2,2-Dimethylpropan (Neopentan)**, CC(C)(C)C.
- **7.3:**  $w(S) = 2.01 \text{ wt}\%$ . Dubai-Rohöl ist daher **sauer**.
- **7.4:** **350 nm** ankreuzen.
- **7.5:** In **Lösung 1**:
  - Selenit,  $SeO_3^{2-}$ , [O-][Se](=O)[O-]:  $c_0 = 1.26 \mu M$ .
  - Selenat,  $SeO_4^{2-}$ , [O-][Se](=O)(=O)[O-]:  $c_0 = 0.473 \mu M$ , ungefähr  $0.47 \mu M$ .

## Lösung

### 7.1 — Identifizierung der Verbindungen und Fragmente

Die Molekülionenpeaks liegen für **1–4** bei den nominalen Werten  $m/z = 112, 114, 112$ , bzw.  $106$ . Die Isotopenpeaks unmittelbar oberhalb dieser Massen sind keine eigenständigen Molekülionen.

| Verbindung | Molekülionen- $m/z$ | Formel      | Doppelbindungsäquivalente |
|------------|---------------------|-------------|---------------------------|
| 1          | 112                 | $C_8H_{16}$ | 1                         |
| 2          | 114                 | $C_8H_{18}$ | 0                         |
| 3          | 112                 | $C_8H_{16}$ | 1                         |
| 4          | 106                 | $C_8H_{10}$ | 4                         |

Die Zahl der Doppelbindungsäquivalente ist hier

$$DBE = \frac{2n_C + 2 - n_H}{2}.$$

**Verbindung 1 und Fragment 1'.** Das auffällige Fragment bei  $m/z = 83$  ist  $C_6H_{11}^+$ . Seine Bildung aus dem Molekülion entspricht der Abspaltung eines Ethylradikals:



Das Ethylradikal ist C[CH2]. Die Spaltung der Bindung zwischen einem Ethylsubstituenten und einem Sechsring ergibt das sekundäre **Cyclohexyl-Kation**, dessen Struktur in den Antworten aufgeführt ist. Somit wird **1** als **Ethylcyclohexan**, das Naphthen **N**, zugeordnet.

Zeichnen Sie auf dem Antwortbogen für **1** einen Cyclohexanring mit einem Ethylsubstituenten. Zeichnen Sie für **1'** den Sechsring mit einer positiven Ladung an dem Ringkohlenstoffatom, von dem die Ethylgruppe abgespalten wurde; dieses Kohlenstoffatom behält ein Wasserstoffatom.

**Verbindung 2 und Fragment 2'.** Eine Molekülmasse von 114 passt zum unverzweigten Alkan:

$$14n + 2 = 114 \implies n = 8.$$

Folglich ist **2 n-Octan, P**. Die Peaks bei  $m/z = 43, 57, 71$ , und  $85$  gehören zur charakteristischen Reihe der Alkylkationen, deren aufeinanderfolgende Glieder sich jeweils um eine  $\text{CH}_2$ -Einheit unterscheiden.

Das ausgewählte Fragment bei  $m/z = 43$  hat die Formel  $\text{C}_3\text{H}_7^+$ . Die direkte Kettenspaltung lässt sich wie folgt schreiben:



wobei das neutrale Gegenfragment das **Pentan-1-yl-Radikal**,  $[\text{CH}_2]\text{CCCC}$ , ist.

Die direkte Spaltung ergibt **Propan-1-ylum**,  $\text{CC}[\text{CH}_2^+]$ . Eine anschließende 1,2-Hydridverschiebung ergibt das stabilere sekundäre **Propan-2-ylum**,  $\text{C}[\text{CH}^+]\text{C}$ . Allein anhand der Masse dieses Peaks lassen sich diese Ionenstrukturen nicht unterscheiden.

**Verbindung 3 und Fragment 3'**. Diese Verbindung hat die Formel  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  und ist das angegebene unverzweigte Alken. Eine innenständige Doppelbindung in einem unverzweigten Monoalken mit acht Kohlenstoffatomen würde *cis-trans*-Isomerie ermöglichen. Daher muss die Doppelbindung endständig sein: **3 ist Oct-1-en, O**.

Das markierte Fragment liegt bei  $m/z = 70$ , entsprechend  $\text{C}_5\text{H}_{10}^{+\bullet}$ . Bei seiner Bildung wird neutrales **Propen**,  $\text{C}=\text{CC}$ , abgespalten:



Nummerieren Sie die Oct-1-en-Kette vom Ende mit der Doppelbindung aus, sodass die ursprüngliche Doppelbindung zwischen C1 und C2 liegt. Bei der McLafferty-Umlagerung:

1. Ein Wasserstoffatom an C5 wird über eine sechsgliedrige Anordnung, an der C1–C5 und das übertragene Wasserstoffatom beteiligt sind, auf C1 übertragen.
2. Die C3–C4-Bindung wird gespalten.
3. Zwischen C2–C3 und C4–C5 bilden sich Doppelbindungen.

Der C1–C3-Teil wird zu neutralem Propen. Der C4–C8-Teil wird zum **Pent-1-en-Radikalkation, 3'**.

Zeichnen Sie für die geforderte Struktur die Pent-1-en-Struktur in Klammern mit  $+\bullet$  außerhalb der Klammern. Der SMILES-Ausdruck  $[\text{CH}_2][\text{CH}^+]\text{CCC}$  gibt eine Darstellung mit lokalisierter Ladung und lokalisiertem Radikal wieder; die elektronische Struktur des Ions ist über die ursprüngliche Alkeneinheit delocalisiert. SMILES zeigt weder die gefaltete Umlagerungsgeometrie noch die oben beschriebene gekoppelte Elektronenverschiebung.

**Verbindung 4 und Fragment 4'**. Das Molekülion bei  $m/z = 106$  ergibt  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ , was mit einem Aren vereinbar ist. Der dominierende Peak bei  $m/z = 91$  ist charakteristisch für das mesomeriestabilisierte  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ -Ion.

Die bevorzugte Zuordnung ist **Ethylbenzol, A**. Die Abspaltung eines **Methylradikals**,  $[\text{CH}_3]^\bullet$ , ergibt ein **Benzyl-Kation**,  $[\text{CH}_2^+]\text{c1ccccc1}$ , das sich zum **Tropylium-Kation** umlagern kann:



Zeichnen Sie für **4'** einen siebengliedrigen Kohlenstoffring mit drei alternierenden Doppelbindungen und einer insgesamt positiven Ladung. Die positive Ladung ist delocalisiert; der Ring enthält sechs  $\pi$ -Elektronen. Der SMILES-Ausdruck in der Antwort stellt eine Kekulé-Form dar.

## 7.2 — Identifizierung der verzweigten Alkane

Für **5** ergibt der Molekülionenpeak bei  $m/z = 72$

$$14n + 2 = 72 \implies n = 5,$$

also lautet seine Formel  $C_5H_{12}$ .

Es gibt zwei verzweigte Alkanstrukturen mit dieser Formel: **2-Methylbutan**,  $CC(C)CC$ , und **2,2-Dimethylpropan**,  $CC(C)(C)C$ .

Der starke Peak von **5** bei  $m/z = 43$  ist mit der Spaltung von 2-Methylbutan zum sekundären Propan-2-ylum-Ion vereinbar:



Somit ist **5** **2-Methylbutan**.

Für **6** beträgt der übliche Beitrag von  $^{13}C$  aufgrund seiner natürlichen Häufigkeit zum  $M + 1$ -Peak etwa 1.1% pro Kohlenstoffatom. Daher gilt

$$n_C \approx \frac{5.4}{1.1} \approx 5.$$

Als Alkan hat **6** somit ebenfalls die Formel  $C_5H_{12}$ . Sein dominierender Peak bei  $m/z = 57$  entspricht einem **tert-Butyl-Kation**,  $C[CH_3](C)C^+$ :



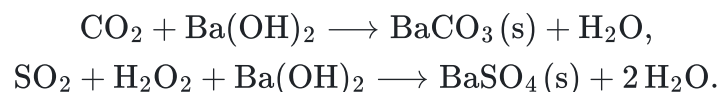
Alle vier Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen von Neopentan sind gleichwertig, und die Spaltung einer beliebigen dieser Bindungen erzeugt dieses stabilisierte tertiäre Carbokation. Dies erklärt das dominierende Fragment und das sehr schwache Molekülion.

Somit ist **6** **2,2-Dimethylpropan**. Zeichnen Sie ein zentrales Kohlenstoffatom, das an vier Methylgruppen gebunden ist.

## 7.3 — Schwefelgehalt

Bei der Verbrennung entstehen Kohlenstoffdioxid und Schwefeloxide. In der alkalischen Peroxidlösung wird Kohlenstoff als **Bariumcarbonat**,  $[Ba^{+2}] \cdot [O^-]C(=O)[O^-]$ , und Schwefel als **Bariumsulfat**,  $[Ba^{+2}] \cdot [O^-]S(=O)(=O)[O^-]$ , gebunden.

Die maßgeblichen ausgeglichenen Reaktionsgleichungen für diese Bindung lauten



Salpetersäure löst das Carbonat auf:



Bariumsulfat bleibt als säureunlöslicher Niederschlag zurück.

Die anderen Spezies in diesen Gleichungen sind Kohlenstoffdioxid  $O=C=O$ , Schwefeldioxid  $O=S=O$ , Wasserstoffperoxid  $OO$ , Bariumhydroxid  $[Ba^{+2}] \cdot [OH^-] \cdot [OH^-]$ , Wasser  $O$ , Salpetersäure  $O=[N^+](O^-)O$  und Bariumnitrat  $[Ba^{+2}] \cdot [O^-][N^+](=O)[O^-] \cdot [O^-][N^+](=O)[O^-]$ . Die SMILES-Ausdrücke mit getrennten Ionen geben die Zusammensetzung an, nicht die Kristallstrukturen.

Die Masse des verbleibenden Niederschlags beträgt

$$m(BaSO_4) = 1.395(1 - 0.9895) = 0.0146475 \text{ g}.$$

Mit den angegebenen Atommassen ergibt sich

$$M(\text{BaSO}_4) = 137.33 + 32.06 + 4(16.00) = 233.39 \text{ g mol}^{-1}.$$

Jedes Mol Bariumsulfat enthält ein Mol Schwefel, also

$$m(\text{S}) = 0.0146475 \text{ g} \frac{32.06}{233.39} = 2.01208 \times 10^{-3} \text{ g}.$$

Die ursprüngliche Ölmasse beträgt

$$m_{\text{oil}} = \rho V = (871 \text{ g dm}^{-3})(1.15 \times 10^{-4} \text{ dm}^3) = 0.100165 \text{ g}.$$

Daher gilt

$$w(\text{S}) = \frac{2.01208 \times 10^{-3}}{0.100165} \times 100\% = 2.00876\%.$$

$$\boxed{w(\text{S}) = 2.01 \text{ wt}\%}.$$

Da dieser Wert 0.5 wt% übersteigt, ist das Öl **sauer**.

## 7.4 — Detektionswellenlänge

Wählen Sie

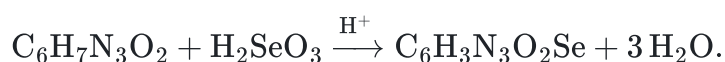
$$\boxed{\lambda = 350 \text{ nm}}.$$

Das Absorptionsspektrum von **Y** weist sein stärkstes Maximum in der Nähe dieser Wellenlänge auf, sodass sie unter den aufgeführten Möglichkeiten die höchste Empfindlichkeit für das selenhaltige Derivat bietet. Bei den anderen Wellenlängen absorbiert **Y** schwächer; bei 510 nm ist seine Absorption praktisch null.

## 7.5 — Selenspeziation

Das Derivatisierungsreagenz **X** ist **4-Nitrobenzol-1,2-diamin**, Nc1ccc([N+](=O)[O-])cc1N. Das Produkt **Y** ist **5-Nitro-2,1,3-benzoselenadiazol**, O=[N+]( [O-] )c1ccc2n[se]nc2c1.

Die Kondensation mit **seleniger Säure**, O[Se](=O)O, lautet



Somit wird **für jedes gebildete Mol Y ein Mol X verbraucht**, und jedes Mol **Y** enthält ein Mol Selen.

Die beiden nutzbaren Verhältnisse sind die konstanten Minimalwerte bei pH 1.0–1.5:

$$R_{\text{HCl}} = 0.523, \quad R_{\text{HBr}} = 0.368.$$

Dies sind die Bedingungen für eine quantitative Derivatisierung. In Salzsäure reduziert Chlorid, [Cl-], unter diesen Bedingungen kein Selenat, sodass das Signal das ursprünglich vorhandene Selen(IV) erfasst.

Bromid, [Br-], reduziert Selen(VI) zu Selen(IV):



Hier ist Brom BrBr und das Proton [H+]. Die HBr-Messung erfasst daher die **Summe** des ursprünglich vorhandenen Selens(IV) und Selens(VI).

Berechnen Sie zunächst die Konzentration von **X**, die in Lösung 2 eingebracht wurde:

$$c_{\text{X},0} = 300 \mu\text{M} \frac{0.50 \text{ mL}}{10.00 \text{ mL}} = 15.0 \mu\text{M}.$$

Der Blindversuch liefert den Ansprechfaktor für freies **X**:

$$k_{\mathbf{X}} = \frac{0.825 \text{ mAbs min}}{15.0 \mu\text{M}} = 0.0550 \text{ mAbs min } \mu\text{M}^{-1}.$$

Sei  $y$ , ausgedrückt in  $\mu\text{M}$ , die Konzentration von **Y**, das in Lösung 2 gebildet wurde. Die verbleibende Konzentration des freien Diamins beträgt  $15.0 - y$ . Daher gilt

$$S(\mathbf{X}) = 0.0550(15.0 - y), \quad S(\mathbf{Y}) = 1.21y,$$

wobei beide Peakflächen in mAbs·min angegeben sind.

Folglich gilt

$$R = \frac{S(\mathbf{X})}{S(\mathbf{Y})} = \frac{0.0550(15.0 - y)}{1.21y},$$

und

$$y = \frac{0.825}{0.0550 + 1.21R} = \frac{15.0}{1 + 22.0R} \mu\text{M}.$$

Für die HCl-Messung gilt

$$y_{\text{HCl}} = \frac{15.0}{1 + 22.0(0.523)} = 1.199424 \mu\text{M}.$$

Dies ist die ursprüngliche Selenitkonzentration nach der Verdünnung zu Lösung 2.

Für die HBr-Messung gilt

$$y_{\text{HBr}} = \frac{15.0}{1 + 22.0(0.368)} = 1.649077 \mu\text{M}.$$

Dies ist die Gesamtselenkonzentration in Lösung 2. Somit beträgt der Beitrag des ursprünglich vorhandenen Selenats in Lösung 2

$$1.649077 - 1.199424 = 0.449652 \mu\text{M}.$$

Korrigieren Sie abschließend für die Verdünnung von 9.50 mL Lösung 1 auf 10.00 mL Lösung 2:

$$c_0(\text{SeO}_3^{2-}) = 1.199424 \frac{10.00}{9.50} = 1.262552 \mu\text{M},$$
$$c_0(\text{SeO}_4^{2-}) = 0.449652 \frac{10.00}{9.50} = 0.473318 \mu\text{M}.$$

Damit ergibt sich

$$\boxed{c_0(\text{SeO}_3^{2-}) = 1.26 \mu\text{M}}, \quad \boxed{c_0(\text{SeO}_4^{2-}) = 0.473 \mu\text{M}}.$$

Der letzte Wert beträgt unter Berücksichtigung der Rundung der tabellierten Verhältnisse etwa  $0.47 \mu\text{M}$ .

---

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

## Aufgabe 8: Kohlenstoffmonoxid: tödliches Gift oder vielversprechender

## therapeutischer Wirkstoff?

### 7.5% der Gesamtpunktzahl

| 8.1 | 8.2 | 8.3 | 8.4 | 8.5 | 8.6 | 8.7 | 8.8 | 8.9 | Gesamt |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------|
| 4   | 1   | 6   | 3   | 2   | 2   | 4   | 8   | 5   | 35     |

Kohlenstoffmonoxid ist ein giftiges Gas, da es an Hämoglobin bindet und die Bindung von Sauerstoff blockiert. Eine bedeutende Quelle von CO ist die unvollständige Verbrennung von Motorkraftstoff. Daher sind viele Abgasanlagen mit Abgaskatalysatoren ausgestattet, die CO und andere gefährliche Verbindungen, darunter unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Stickstoffoxide ( $\text{NO}_x$ ), entfernen, wobei hauptsächlich Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Stickstoff entstehen.

**8.1 Stellen Sie** die Reaktionsgleichungen für die Umsetzung der folgenden Stoffe in einem Abgaskatalysator **auf**. **Kreuzen Sie** das entsprechende Kästchen an, um anzugeben, ob die Kohlenstoff- oder Stickstoffatome durch Sauerstoff oxidiert wurden, "**Ox**", reduziert wurden, "**Red**", oder dieselbe Oxidationsstufe behalten haben, "**Same**". Vernachlässigen Sie sämtliche Reaktionen zwischen den Abgasbestandteilen.

(a) CO

(b) Unverbrannter Kohlenwasserstoff  $\text{C}_x\text{H}_y$

(c) Stickstoffoxide  $\text{NO}_x$

Abgaskatalysatoren enthalten Nanopartikel aus Edelmetallen, die als Katalysatoren wirken und auf einem kostengünstigen Material mit großer spezifischer Oberfläche wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  immobilisiert sind.

In einem Experiment wurden  $m(\text{cat.}) = 0.10 \text{ g}$  eines Katalysators mit einem Gehalt von  $w(\text{Pd}) = 10 \text{ wt}\%$  in einem Rohrreaktor eingesetzt. Gase wurden in einem kontinuierlichen Strom über den Katalysator geleitet. Der Volumenstrom des CO-Gases betrug  $v(\text{CO}) = 10 \text{ mL min}^{-1}$ . Vor dem Eintritt in den Reaktor wurde dieser bei  $T = 273.15 \text{ K}$  und  $p = 1.00 \text{ atm}$  mit einem zweiten Strom aus Luft (nehmen Sie 20%  $\text{O}_2$  und 80%  $\text{N}_2$  an) gemischt.

**8.2 Berechnen Sie** den Volumenstrom  $v$  (in  $\text{mL min}^{-1}$ ) der Luft, der erforderlich ist, damit die Reaktanten in einem stöchiometrischen Verhältnis vorliegen.

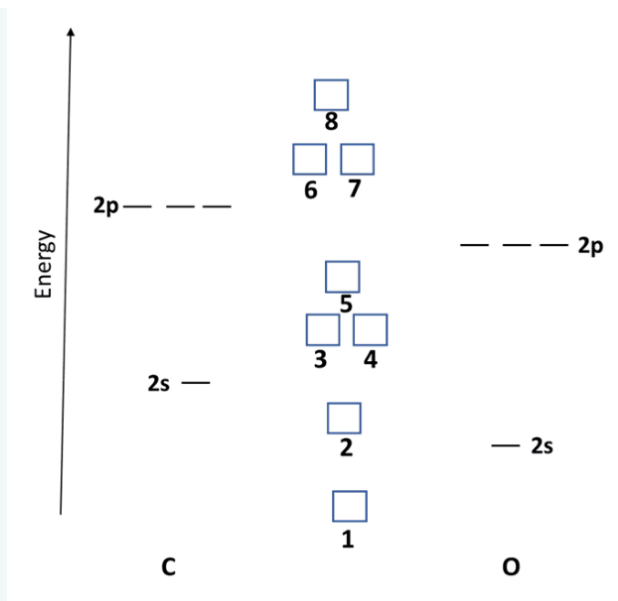
Nehmen Sie an, dass 10% der Pd-Atome in den Nanopartikeln an der Oberfläche exponiert sind. Nehmen Sie an, dass der Umsatz von CO zu  $\text{CO}_2$   $\eta = 70\%$  betrug.

**8.3 Berechnen Sie** die Anzahl  $N$  der  $\text{CO}_2$ -Moleküle, die nach  $t = 1 \text{ h}$  pro Pd-Oberflächenatom gebildet wurden.

Ruthenium-Nanopartikel sind effiziente Katalysatoren für die Verbrennung von CO. Die Bindungswechselwirkungen zwischen CO-Molekülen und den Ru-Oberflächenatomen sind von zwei Arten:

1.  $\sigma$ -Bindung über ein freies Elektronenpaar am Kohlenstoffatom;
2.  $\pi$ -Wechselwirkung durch Überlappung zwischen den d-Valenzorbitalen von Ru und den Molekülorbitalen von CO.

**8.4 Vervollständigen Sie** das MO-Diagramm für CO mit Elektronen und die folgende Tabelle mit der Art ( $\sigma/\pi$ ) der Überlappung, durch die das jeweilige MO entsteht.



| MO                  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Art der Überlappung |   |   |   |   |   |   |   |   |

**8.5** Welche Auswirkung hat die Ru–CO- $\pi$ -Wechselwirkung auf die Bindungsstärken von Ru–CO und C–O? **Kreuzen Sie** die richtige Antwort **an**.

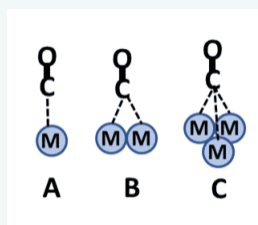
(i) Bindungsstärke von Ru–CO:

- ☐ nimmt zu **"in"**  
☐ nimmt ab **"dec"**  
☐ keine Änderung **"nc"**

(ii) Bindungsstärke von C–O:

- ☐ nimmt zu **"in"**  
☐ nimmt ab **"dec"**  
☐ keine Änderung **"nc"**

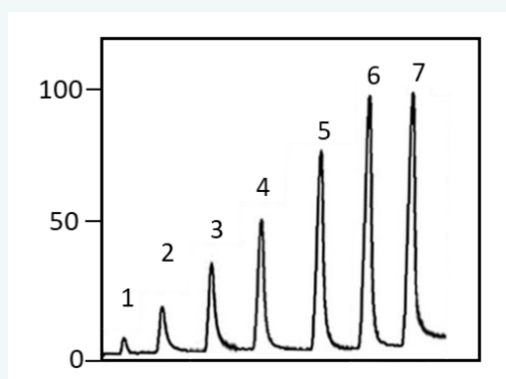
Adsorbierte CO-Moleküle zeigen aufgrund von C–O-Valenzschwingungen starke IR-Absorptionen. Dargestellt sind drei Bindungsmodi von auf einer Metalloberfläche adsorbiertem CO, wobei CO mit einem oder mehreren Metallatomen wechselwirken kann. In den Spektren von freiem CO und den drei Bindungsmodi des adsorbierten CO wurden IR-Peaks bei Werten von 1850, 1930, 2100 und 2143  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet.



**8.6 Kreuzen Sie an**, welche Wellenzahl dem jeweiligen Adsorptionsmodus (**A**, **B** und **C**) sowie freiem CO entspricht.

Die Dispersion eines Metallkatalysators bezeichnet den prozentualen Anteil seiner Atome, die an der Oberfläche exponiert sind. Die Dispersion lässt sich durch Pulschemisorption von CO bestimmen, da dieses selektiv an Oberflächenatomen adsorbiert. Gleiche Pulse bekannter Mengen an CO werden injiziert, und von jedem Puls wird eine bestimmte Menge adsorbiert. Die verbleibende Menge wird mit einem Detektor gemessen, und es wird, wie unten gezeigt, ein Peak aufgezeichnet, dessen Fläche mit der Menge des nicht adsorbierten CO aus dem jeweiligen Puls korreliert. Die Injektionen werden fortgesetzt, bis kein weiteres CO mehr adsorbiert wird.

In einem Experiment wurden bei 25 °C und 100 kPa Pulse von 50 µL eingesetzt, die aus 10 Vol.-% CO in He bestanden. Verwendet wurden 15 mg Katalysator, bestehend aus 10 Massen-% Ni auf einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger. Nehmen Sie an, dass an jedem Ni-Oberflächenatom ein CO-Molekül adsorbiert.



| Puls Nr. (x-Achse)                                  | 1 | 2  | 3  | 4  | 5  | 6   | 7   |
|-----------------------------------------------------|---|----|----|----|----|-----|-----|
| Nicht adsorbierter Anteil des Pulses in % (y-Achse) | 4 | 10 | 20 | 50 | 80 | 100 | 100 |

**8.7 Berechnen Sie** den prozentualen Anteil der Ni-Atome, die an der Oberfläche exponiert sind, %<sub>Ni</sub>.

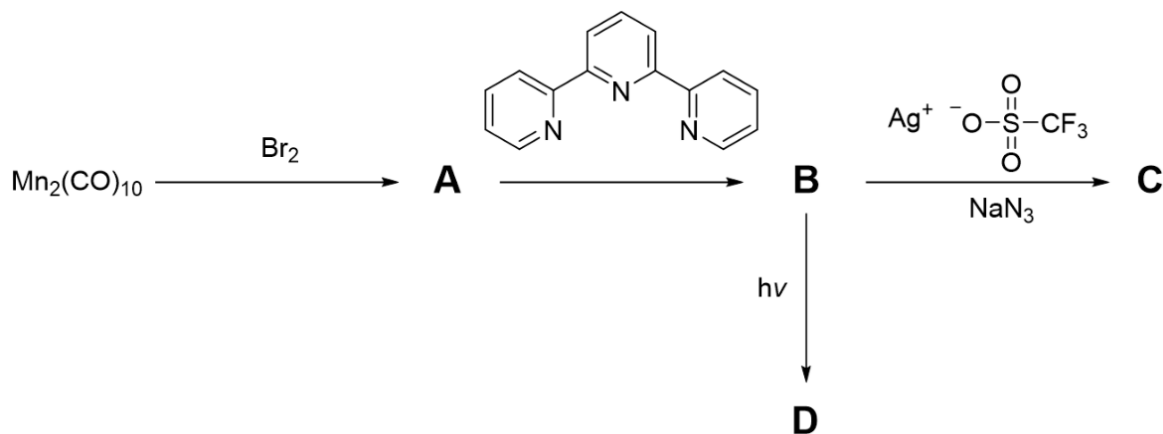
Obwohl CO bei höheren Konzentrationen giftig ist, zeigt es bei einer Konzentration von 10-250 ppm entzündungshemmende Eigenschaften. Prodrugs, die als CO-freisetzende Moleküle (CORMs) bezeichnet werden, ermöglichen als Reaktion auf einen Auslöser die gezielte Abgabe wirksamer Dosen von CO an Gewebe. Mn(I)-Carbonylkomplexe haben sich als vielversprechende PhotoCORMs erwiesen, da sie unter Lichteinwirkung CO freisetzen können.

Die Verbindungen **A-D** sind sämtlich neutrale Mn(I)-Carbonylkomplexe.

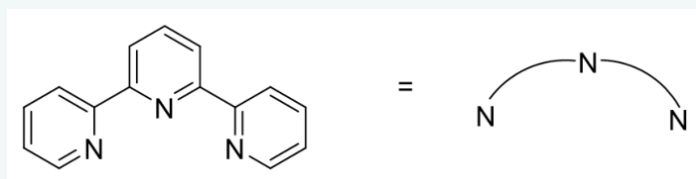
**B, C und D** enthalten keine zwei CO-Liganden in *trans*-Anordnung.

Das IR-Spektrum von **C** enthält neben den CO-Valenzschwingungsbanden eine Bande bei 2042 cm<sup>-1</sup>. Die Tabelle mit der Anzahl der CO-Valenzschwingungsbanden in den IR-Spektren von Metallcarbonylkomplexen befindet sich im Datenblattabschnitt am Anfang der Prüfung.

| Verbindung | Mn-Massenanteil in % | Anzahl der CO-Valenzschwingungsbanden |
|------------|----------------------|---------------------------------------|
| <b>A</b>   | 19.98                | 3                                     |
| <b>B</b>   | 12.15                | 3                                     |
| <b>C</b>   | 13.26                | 3                                     |
| <b>D</b>   | 12.95                | 2                                     |



Der Ligand kann vereinfacht wie folgt gezeichnet werden:



**8.8 Zeichnen Sie** die Strukturen der Verbindungen **A-D**, sodass die räumliche Gestalt deutlich erkennbar ist. Ist eine Verbindung chiral, muss nur ein Enantiomer gezeichnet werden.

Verbindung **C** reagiert mit Alkinen, was zur Markierung von Proteinen genutzt werden kann. Dies wird als anorganische Click-Reaktion (iClick) bezeichnet.



Bei der Umwandlung von **C** zu **E** verschwindet die Bande bei  $2042 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum von **C**. Das IR-Spektrum von **E** weist zwei neue  $\text{C}=\text{O}$ -Banden im Bereich von  $1735\text{--}1725 \text{ cm}^{-1}$  auf. Nach weiteren 6 h wandelt sich Verbindung **E** in Verbindung **F** um, die nur eine  $\text{C}=\text{O}$ -Bande im Bereich von  $1735\text{--}1725 \text{ cm}^{-1}$  aufweist. Verbindung **G** enthält kein Mangan und besitzt zwei Spiegelebenen.

**8.9 Zeichnen Sie** die Strukturen der Verbindungen **E**, **F** und **G**, sodass die räumliche Gestalt deutlich erkennbar ist. Ist eine Verbindung chiral, muss nur ein Enantiomer gezeichnet werden.

## Periodensystem und Datenblatt

### Physikalische Konstanten und Formeln

|                                |       |                                           |
|--------------------------------|-------|-------------------------------------------|
| Avogadro-Konstante             | $N_A$ | $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   |
| Molare Gaskonstante            | $R$   | $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ |
| Faraday-Konstante              | $F$   | $96485 \text{ C mol}^{-1}$                |
| Planck-Konstante               | $h$   | $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$       |
| Lichtgeschwindigkeit im Vakuum | $c$   | $2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$      |
| Elektronenmasse                | $m_e$ | $9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$        |

|                                    |                  |                                   |
|------------------------------------|------------------|-----------------------------------|
| Elektronenladung                   | $e$              | $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ |
| Atmosphärendruck                   | $p_{\text{atm}}$ | 101325 Pa                         |
| Ionenprodukt des Wassers bei 298 K | $K_w$            | $10^{-14}$                        |

|                                                  |
|--------------------------------------------------|
| $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$      |
| $1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$      |
| $1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$     |
| $0 \text{ °C} = 273.15 \text{ K}$                |
| $1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$                |
| $1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$               |
| $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ |
| $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$                |

|                                                             |                                                                                                                     |
|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Flächeninhalt eines Dreiecks                                | $A = \frac{1}{2} ab \cdot \sin C$                                                                                   |
| Volumen eines Würfels                                       | $V = a^3$                                                                                                           |
| Volumen einer Kugel                                         | $V = \frac{4}{3} \pi r^3$                                                                                           |
| Oberfläche einer Kugel                                      | $S = 4\pi r^2$                                                                                                      |
| Ideale Gasgleichung                                         | $pV = nRT$                                                                                                          |
| Frequenz des Lichts                                         | $\nu = \frac{c}{\lambda}$                                                                                           |
| Energie eines Photons                                       | $E = \frac{hc}{\lambda}$                                                                                            |
| Lambert-Beer-Gesetz                                         | $A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon cd$                                                               |
| Magnetisches Moment bei reinem Spinbeitrag                  | $\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$                                                                                    |
| Henderson-Hasselbalch-Gleichung                             | $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$                                     |
| Integriertes Geschwindigkeitsgesetz 0 <sup>th</sup> Ordnung | $[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$                                                                                    |
| Integriertes Geschwindigkeitsgesetz 1 <sup>st</sup> Ordnung | $\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$                                                                              |
| Arrhenius-Gleichung                                         | $k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$                                                                                         |
| Enthalpie                                                   | $H = U + pV$                                                                                                        |
| Gibbs-Energie                                               | $G = H - TS$                                                                                                        |
| Änderung der Standard-Gibbs-Energie                         | $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$                                                           |
| Clausius-Clapeyron-Gleichung                                | $\ln \left( \frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ |
| Spezifische Wärmekapazität                                  | $Q = mC_p \Delta T$                                                                                                 |
| Siedepunkterhöhung                                          | $\Delta T = iK_b m_i$                                                                                               |
| Gefrierpunktserniedrigung                                   | $\Delta T = iK_f m_i$                                                                                               |

Betrachten Sie alle Gase als ideal, sofern nicht anders angegeben.

Bei Berechnungen von Gleichgewichtskonstanten sind alle Konzentrationen auf eine Konzentration von  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  bezogen.

## IR-Absorptionsdaten

### Valenzschwingungsfrequenzen

| Bindungstyp |                                                 | Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|
| C–H         | Alkane                                          | 3000-2850                       |
|             | Alkene                                          | 3100-3000                       |
|             | Aromaten                                        | 3150-3050                       |
|             | Alkine                                          | ~ 3300                          |
|             | Aldehyde                                        | 2900-2700                       |
| C=C         | Alkene                                          | 1680-1600                       |
|             | Aromaten                                        | 1600-1400                       |
| C≡C         | Alkine                                          | 2250-2100                       |
| C=O         | Aldehyde                                        | 1740-1720                       |
|             | Ketone                                          | 1725-1705                       |
|             | Carbonsäuren                                    | 1725-1700                       |
|             | Ester                                           | 1750-1720                       |
|             | Amide                                           | 1670-1640                       |
|             | Anhydride                                       | 1810, 1760                      |
| C–O         | Alkohole, Ether, Ester, Carbonsäuren, Anhydride | 1300-800                        |
| O–H         | Alkohole, Phenole, frei                         | 3600-3200                       |
|             | Über Wasserstoffbrücken gebunden                | 3500-3200                       |
|             | Carbonsäuren                                    | 3400-2500                       |
| N–H         | Primäre und sekundäre Amine und Amide           | 3500-3100                       |
| C–N         | Amine                                           | 1350-1000                       |
| C=N         | Imine und Oxime                                 | 1690-1640                       |
| C≡N         | Nitrile                                         | 2260-2240                       |
| N=O         | Nitroverbindungen ( $\text{R}-\text{NO}_2$ )    | 1600-1500, 1400-1300            |
| S=O         | Sulfoxide                                       | 1050                            |
|             | Sulfate, Sulfonamide                            | 1200-1140                       |

### Charakteristische Valenzschwingungsfrequenzen anionischer Spezies

| Anion              | Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ )                          |
|--------------------|----------------------------------------------------------|
| $\text{SO}_4^{2-}$ | 1100-1200 ( $\nu_{\text{as}}$ )                          |
| $\text{ClO}_4^-$   | 1050-1170 ( $\nu_{\text{as}}$ )                          |
| $\text{NO}_3^-$    | 1370 ( $\nu_{\text{as}}$ )                               |
| $\text{CN}^-$      | 2089                                                     |
| $\text{SCN}^-$     | 2053 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ), 748 ( $\nu_{\text{C-S}}$ )  |
| $\text{N}_3^-$     | 2042 ( $\nu_{\text{as}}$ ), 1343 ( $\nu_{\text{s}}$ )    |
| $\text{CNO}^-$     | 2052 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ), 1057 ( $\nu_{\text{N-O}}$ ) |

## Anzahl der CO-Valenzschwingungsbanden in den IR-Spektren von Metallcarbonylkomplexen

| Komplex                     | Anzahl der Banden |
|-----------------------------|-------------------|
| $M(CO)_6$                   | 1                 |
| $M(CO)_5X$                  | 3                 |
| <i>cis</i> - $M(CO)_4X_2$   | 4                 |
| <i>trans</i> - $M(CO)_4X_2$ | 1                 |
| <i>fac</i> - $M(CO)_3X_3$   | 2                 |
| <i>mer</i> - $M(CO)_3X_3$   | 3                 |
| <i>fac</i> - $M(CO)_3X_2Y$  | 3                 |
| <i>cis</i> - $M(CO)_2X_4$   | 2                 |
| <i>trans</i> - $M(CO)_2X_4$ | 1                 |

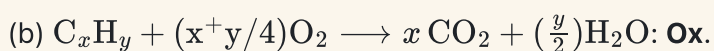
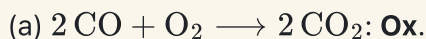
## Periodensystem

|                    |                    |                    |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                   |                    |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| 1<br>H<br>1.008    |                    |                    |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                   | 2<br>He<br>4.003   |
| 3<br>Li<br>6.94    | 4<br>Be<br>9.01    |                    |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    | 5<br>B<br>10.81    | 6<br>C<br>12.01    | 7<br>N<br>14.01    | 8<br>O<br>16.00    | 9<br>F<br>19.00   | 10<br>Ne<br>20.18  |
| 11<br>Na<br>22.99  | 12<br>Mg<br>24.31  |                    |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    | 13<br>Al<br>26.98  | 14<br>Si<br>28.09  | 15<br>P<br>30.97   | 16<br>S<br>32.06   | 17<br>Cl<br>35.45 | 18<br>Ar<br>39.95  |
| 19<br>K<br>39.10   | 20<br>Ca<br>40.08  | 21<br>Sc<br>44.96  | 22<br>Ti<br>47.87  | 23<br>V<br>50.94   | 24<br>Cr<br>52.00 | 25<br>Mn<br>54.94  | 26<br>Fe<br>55.85  | 27<br>Co<br>58.93  | 28<br>Ni<br>58.69  | 29<br>Cu<br>63.55  | 30<br>Zn<br>65.38  | 31<br>Ga<br>69.72  | 32<br>Ge<br>72.64  | 33<br>As<br>74.92  | 34<br>Se<br>78.96  | 35<br>Br<br>79.90 | 36<br>Kr<br>83.80  |
| 37<br>Rb<br>85.47  | 38<br>Sr<br>87.62  | 39<br>Y<br>88.91   | 40<br>Zr<br>91.22  | 41<br>Nb<br>92.91  | 42<br>Mo<br>95.95 | 43<br>Tc           | 44<br>Ru<br>101.07 | 45<br>Rh<br>102.91 | 46<br>Pd<br>106.42 | 47<br>Ag<br>107.87 | 48<br>Cd<br>112.41 | 49<br>In<br>114.82 | 50<br>Sn<br>118.71 | 51<br>Sb<br>121.76 | 52<br>Te<br>127.60 | 53<br>I<br>126.90 | 54<br>Xe<br>131.29 |
| 55<br>Cs<br>132.91 | 56<br>Ba<br>137.33 | 57<br>La<br>138.91 | 72<br>Hf<br>178.49 | 73<br>Ta<br>180.95 | 74<br>W<br>183.84 | 75<br>Re<br>186.21 | 76<br>Os<br>190.23 | 77<br>Ir<br>192.22 | 78<br>Pt<br>195.08 | 79<br>Au<br>196.97 | 80<br>Hg<br>200.59 | 81<br>Tl<br>204.38 | 82<br>Pb<br>207.2  | 83<br>Bi<br>208.98 | 84<br>Po           | 85<br>At          | 86<br>Rn           |
| 87<br>Fr           | 88<br>Ra           | 89<br>Ac           | 104<br>Rf          | 105<br>Db          | 106<br>Sg         | 107<br>Bh          | 108<br>Hs          | 109<br>Mt          | 110<br>Ds          | 111<br>Rg          | 112<br>Cn          | 113<br>Nh          | 114<br>Fl          | 115<br>Mc          | 116<br>Lv          | 117<br>Ts         | 118<br>Og          |
| Lanthanides        |                    | 58<br>Ce<br>140.12 | 59<br>Pr<br>140.91 | 60<br>Nd<br>144.24 | 61<br>Pm          | 62<br>Sm<br>150.4  | 63<br>Eu<br>151.96 | 64<br>Gd<br>157.25 | 65<br>Tb<br>158.93 | 66<br>Dy<br>162.50 | 67<br>Ho<br>164.93 | 68<br>Er<br>167.26 | 69<br>Tm<br>168.93 | 70<br>Yb<br>173.04 | 71<br>Lu<br>174.97 |                   |                    |
| Actinides          |                    | 90<br>Th<br>232.04 | 91<br>Pa<br>231.04 | 92<br>U<br>238.03  | 93<br>Np          | 94<br>Pu           | 95<br>Am           | 96<br>Cm           | 97<br>Bk           | 98<br>Cf           | 99<br>Es           | 100<br>Fm          | 101<br>Md          | 102<br>No          | 103<br>Lr          |                   |                    |

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

## Antworten

### • 8.1 – 4 Punkte



Die molekularen Spezies sind Kohlenstoffmonoxid  $[C-]\#[O+]$ , Sauerstoff  $O=O$ , Kohlenstoffdioxid  $O=C=O$ , Wasser  $O$  und Stickstoff  $N\equiv N$ . Die variablen Formeln  $C_x H_y$  und  $NO_x$  bezeichnen Stofffamilien, daher besitzt keine von ihnen eine eindeutige SMILES-Darstellung.

• 8.2 — 1 Punkt

$$v(\text{air}) = 25 \text{ mL min}^{-1}$$

• 8.3 — 6 Punkte

$$N = 1.994 \times 10^3 \approx 2.0 \times 10^3 \text{ Moleküle CO}_2 \text{ pro Pd-Oberflächenatom}$$

• 8.4 — 3 Punkte

| MO                  | 1                    | 2                    | 3                    | 4                    | 5                    | 6     | 7     | 8        |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------|-------|----------|
| Elektronen          | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | Leer  | Leer  | Leer     |
| Art der Überlappung | $\sigma$             | $\sigma$             | $\pi$                | $\pi$                | $\sigma$             | $\pi$ | $\pi$ | $\sigma$ |

• 8.5 — 2 Punkte

(i) Bindungsstärke von Ru—CO: **nimmt zu, „in“**.

(ii) Bindungsstärke von C—O: **nimmt ab, „dec“**.

• 8.6 — 2 Punkte

| Spezies oder Adsorptionsmodus                | Wellenzahl<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | SMILES oder schematische<br>Koordinations-SMILES |
|----------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------|
| A: terminales Kohlenstoffmonoxid             | <b>2100</b>                        | <chem>[C-](-&gt;*)#[O+]</chem>                   |
| B: zweifach verbrückendes Kohlenstoffmonoxid | <b>1930</b>                        | <chem>[C-](-&gt;*)(-&gt;*)#[O+]</chem>           |
| C: dreifach verbrückendes Kohlenstoffmonoxid | <b>1850</b>                        | <chem>[C-](-&gt;*)(-&gt;*)(-&gt;*)#[O+]</chem>   |
| Freies Kohlenstoffmonoxid                    | <b>2143</b>                        | <chem>[C-]#[O+]</chem>                           |

Hier bezeichnet \* ein nicht näher bestimmtes Metallatom an der Oberfläche. Diese Fragmente beschreiben die Konnektivität; sie stellen weder die Metalloberfläche noch deren  $\pi$ -Rückbindung elektronisch dar.

• 8.7 — 4 Punkte

$$\%_{\text{Ni}} = 2.65\% \quad (\text{ungefähr } 2.7\%)$$

• 8.8 — 8 Punkte

Verwenden Sie **tpy** für **2,2':6',2''-Terpyridin**, n1c(-c2ccccn2)cccc1-c3ccccn3.

Alle vier Komplexe sind oktaedrisch. Die Koordinations-SMILES verwenden Pfeile vom Donor zum Metall; die @OH-Deskriptoren legen die oktaedrische Anordnung fest. Explizite räumliche Beschreibungen sind in der Lösung angegeben.

**A: Bromidopentacarbonylmangan(I)**, [MnBr(CO)5].

SMILES: [Br-]->[Mn+](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]

**B: fac-Bromidotricarbonyl( $\kappa^2$ -terpyridin)mangan(I),** *fac*-[MnBr(CO)<sub>3</sub>(tpy)]. Das zentrale Pyridyl-Stickstoffatom und ein terminales Pyridyl-Stickstoffatom koordinieren; das andere terminale Stickstoffatom bleibt ungebunden.

SMILES: [O+]#[C-]>[Mn@OH3+]1(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[Br-])<-[n]2c(-c3cccc[n]->13)cccc2-c1ccccn1

**C: fac-Azidotricarbonyl( $\kappa^2$ -terpyridin)mangan(I),** *fac*-[Mn(N<sub>3</sub>)(CO)<sub>3</sub>(tpy)]. Azid bindet über ein terminales Stickstoffatom.

SMILES: [O+]#[C-]>[Mn@OH3+]1(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[N-]=[N+]=[N-])<-[n]2c(-c3cccc[n]->13)cccc2-c1ccccn1

**D: cis-Bromidodicarbonyl( $\kappa^3$ -terpyridin)mangan(I),** *cis*-[MnBr(CO)<sub>2</sub>(tpy)]. Alle drei Stickstoffatome des Terpyridins koordinieren in einer meridionalen Anordnung.

SMILES: [O+]#[C-]>[Mn@OH9+]12(<-[C-]#[O+])(<-[Br-])<-[n]3c(-c4cccc[n]->14)cccc3-c1cccc[n]->21

### • 8.9 — 5 Punkte

**E: fac-Tricarbonyl( $\kappa^2$ -terpyridin)(4,5-bis(methoxycarbonyl)-1,2,3-triazolato- $\kappa N^1$ )mangan(I).**

Das Triazolat bindet über ein endständiges Stickstoffatom seiner Sequenz aus drei Stickstoffatomen.

SMILES: [O+]#[C-]>[Mn@OH3+]1(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[n]2nnc(C(=O)OC)c2C(=O)OC<-[n]2c(-c3cccc[n]->13)cccc2-c1ccccn1

**F: fac-Tricarbonyl( $\kappa^2$ -terpyridin)(4,5-bis(methoxycarbonyl)-1,2,3-triazolato- $\kappa N^2$ )mangan(I).**

Das Triazolat bindet nun über das mittlere Stickstoffatom seiner Sequenz aus drei Stickstoffatomen.

SMILES: [O+]#[C-]>[Mn@OH3+]1(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[n]2nc(C(=O)OC)c(C(=O)OC)n2<-[n]2c(-c3cccc[n]->13)cccc2-c1ccccn1

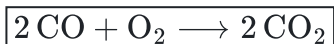
**G: Dimethyl-2H-1,2,3-triazol-4,5-dicarboxylat.** Das Wasserstoffatom sitzt am mittleren Stickstoffatom N2.

SMILES: COC(=O)c1n[nH]nc1C(=O)OC

## Lösung

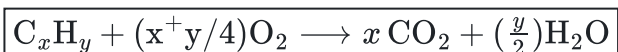
### 8.1

Kohlenstoffmonoxid wird zu Kohlenstoffdioxid oxidiert:



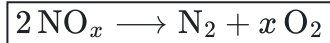
Die Oxidationsstufe des Kohlenstoffs steigt von +2 auf +4, daher ist **Ox** das richtige Kästchen.

Die vollständige Verbrennung eines unverbrannten Kohlenwasserstoffs liefert Kohlenstoffdioxid und Wasser:

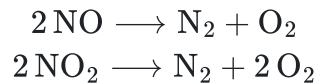


Die Produkte enthalten  $x$  Kohlenstoffatome,  $y$  Wasserstoffatome und  $2x + y/2$  Sauerstoffatome. Der Koeffizient vor Sauerstoff beträgt somit  $x + y/4$ . Die mittlere Oxidationsstufe des Kohlenstoffs steigt von  $-y/x$  auf  $+4$ , daher ist **Ox** das richtige Kästchen.

Wenn Reaktionen zwischen Abgasbestandteilen ausgeschlossen werden, lautet die geforderte formale Umsetzung der Stickstoffoxide:



Die mittlere Oxidationsstufe des Stickstoffs ändert sich von  $+2x$  auf null, daher ist **Red** das richtige Kästchen. Zum Beispiel:



Hier ist Stickstoffmonoxid  $[\text{N}]=0$  und Stickstoffdioxid  $0=[\text{N}+][\text{O}-]$ . Diese Gleichungen folgen der Anweisung der Aufgabe, eine Reduktion durch andere Abgasbestandteile auszuschließen.

## 8.2

Nach der Verbrennungsgleichung wird für je zwei Mol Kohlenstoffmonoxid ein Mol Sauerstoff benötigt. Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck stehen die Gasvolumenströme im selben Verhältnis:

$$v(\text{O}_2) = \frac{1}{2}v(\text{CO}) = \frac{1}{2}(10) = 5.0 \text{ mL min}^{-1}.$$

Luft enthält 20 Vol.-% Sauerstoff, also gilt

$$0.20 v(\text{air}) = 5.0 \text{ mL min}^{-1},$$

woraus folgt:

$$v(\text{air}) = 25 \text{ mL min}^{-1}.$$

## 8.3

In einer Stunde beträgt das zugeführte Volumen an Kohlenstoffmonoxid

$$V(\text{CO}) = (10 \text{ mL min}^{-1})(60 \text{ min}) = 600 \text{ mL} = 6.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3.$$

Jedes umgesetzte Kohlenstoffmonoxidmolekül erzeugt ein Kohlenstoffdioxidmolekül. Daher gilt:

$$n(\text{CO}_2) = \eta \frac{pV(\text{CO})}{RT} = \frac{0.70(101325)(6.00 \times 10^{-4})}{(8.314)(273.15)} = 1.87394 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Die gesamte Palladiummasse beträgt

$$m(\text{Pd}) = (0.10 \text{ g})(0.10) = 0.010 \text{ g}.$$

Da 10% der Palladiumatome Oberflächenatome sind, gilt

$$n(\text{Pd})_{\text{surface}} = 0.10 \frac{0.010 \text{ g}}{106.42 \text{ g mol}^{-1}} = 9.39673 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Die Avogadro-Konstante kürzt sich im Verhältnis heraus:

$$N = \frac{n(\text{CO}_2)N_A}{n(\text{Pd})_{\text{surface}}N_A} = \frac{1.87394 \times 10^{-2}}{9.39673 \times 10^{-6}} = 1994.24.$$

Damit ergibt sich:

$$N \approx 2.0 \times 10^3 \text{ Kohlenstoffdioxidmoleküle pro Pd-Oberflächenatom}.$$

## 8.4

Kohlenstoff trägt vier Valenzelektronen und Sauerstoff sechs bei, sodass insgesamt **zehn Valenzelektronen** vorliegen.

Besetzen Sie die vorgegebenen Niveaus von der niedrigsten zur höchsten Energie. Die Orbitale 1 und 2 erhalten jeweils zwei Elektronen, das entartete Paar 3 und 4 erhält insgesamt vier Elektronen, und Orbital 5 erhält die verbleibenden zwei. Die Orbitale 6, 7 und 8 bleiben leer.

Die Valenzelektronenkonfiguration lautet unter Verwendung der üblichen Orbitalbezeichnungen

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\sigma_{2p_z})^2.$$

Wird die Molekülachse als  $z$ -Achse gewählt, entstehen durch frontale Überlappung  $\sigma$ -Orbitale und durch seitliche Überlappung  $\pi$ -Orbitale. Daher gilt:

| MO | Besetzung | Art der Überlappung |
|----|-----------|---------------------|
| 1  | 2         | $\sigma$            |
| 2  | 2         | $\sigma$            |
| 3  | 2         | $\pi$               |
| 4  | 2         | $\pi$               |
| 5  | 2         | $\sigma$            |
| 6  | 0         | $\pi$               |
| 7  | 0         | $\pi$               |
| 8  | 0         | $\sigma$            |

Tragen Sie in der geforderten Zeichnung in jedes der Kästchen 1–5 ein Elektronenpaar mit entgegengesetzten Spins ein und lassen Sie die Kästchen 6–8 leer.

## 8.5

Bei der  $\pi$ -Wechselwirkung handelt es sich um eine **Rückbindung vom Metall zum Carbonylliganden**: Besetzte d-Orbitale des Rutheniums übertragen Elektronendichte in die leeren  $\pi^*$ -Orbitale des Kohlenstoffmonoxids, die durch die Niveaus 6 und 7 dargestellt werden.

Diese Wechselwirkung ist zwischen Ruthenium und dem Carbonylliganden bindend, innerhalb des Kohlenstoffmonoxids jedoch antibindend. Folglich gilt:

Ru–CO wird stärker; C–O wird schwächer.

## 8.6

Für eine Valenzschwingung gilt

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

wobei  $k$  die Kraftkonstante der Bindung und  $\mu$  die reduzierte Masse ist. Da die beteiligten Atome weiterhin Kohlenstoff und Sauerstoff sind, spiegelt die Reihenfolge der Frequenzen hauptsächlich die C–O-Kraftkonstante wider.

Freies Kohlenstoffmonoxid besitzt die stärkste innere Bindung und daher die höchste Wellenzahl,  $2143\text{ cm}^{-1}$ . Die Rückbindung vom Metall schwächt diese Bindung. Bei den dargestellten Adsorptionsmodi führt eine zunehmende Anzahl wechselwirkender Metallatome zu zunehmend niedrigeren Wellenzahlen der Valenzschwingung:

|                             |                         |
|-----------------------------|-------------------------|
| Freies Kohlenstoffmonoxid : | $2143\text{ cm}^{-1}$ , |
| A, terminal :               | $2100\text{ cm}^{-1}$ , |
| B, Zweimetallbrücke :       | $1930\text{ cm}^{-1}$ , |
| C, Dreimetallbrücke :       | $1850\text{ cm}^{-1}$ . |

Bei allen drei Adsorptionsmodi erfolgt die Bindung über das Kohlenstoffende.

## 8.7

Jeder Puls enthält

$$V_{\text{CO,pulse}} = (50\text{ }\mu\text{L})(0.10) = 5.0\text{ }\mu\text{L} = 5.0 \times 10^{-9}\text{ m}^3.$$

Bei  $T = 298.15\text{ K}$  und  $p = 1.00 \times 10^5\text{ Pa}$  gilt

$$n_{\text{CO,pulse}} = \frac{pV}{RT} = \frac{(1.00 \times 10^5)(5.0 \times 10^{-9})}{(8.314)(298.15)} = 2.01709 \times 10^{-7}\text{ mol}.$$

Die adsorbierten Anteile erhält man, indem man den jeweiligen nicht adsorbierten Anteil von eins abzieht:

| Puls | Adsorbierter Anteil |
|------|---------------------|
| 1    | 0.96                |
| 2    | 0.90                |
| 3    | 0.80                |
| 4    | 0.50                |
| 5    | 0.20                |
| 6    | 0                   |
| 7    | 0                   |

Ihre Summe beträgt

$$0.96 + 0.90 + 0.80 + 0.50 + 0.20 = 3.36.$$

Die insgesamt adsorbierte Stoffmenge beträgt somit

$$n_{\text{CO,ads}} = 3.36(2.01709 \times 10^{-7}) = 6.77742 \times 10^{-7}\text{ mol}.$$

Ein adsorbiertes Molekül entspricht einem Nickel-Oberflächenatom, daher ist dies zugleich die Stoffmenge der Nickel-Oberflächenatome.

Die gesamte Nickelstoffmenge beträgt

$$n_{\text{Ni,total}} = \frac{(15 \times 10^{-3}\text{ g})(0.10)}{58.69\text{ g mol}^{-1}} = 2.55580 \times 10^{-5}\text{ mol}.$$

Daraus folgt:

$$\%_{\text{Ni}} = 100 \frac{6.77742 \times 10^{-7}}{2.55580 \times 10^{-5}} = 2.65178\% \approx 2.65\%.$$

## 8.8

Der Terpyridinligand hat die Formel  $C_{15}H_{11}N_3$  und die molare Masse

$$M(\text{tpy}) = 15(12.01) + 11(1.008) + 3(14.01) = 233.268 \text{ g mol}^{-1}.$$

Außerdem gilt

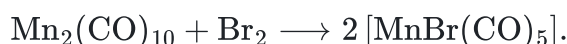
$$M(\text{CO}) = 28.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die vorgeschlagenen Zusammensetzungen ergeben:

| Verbindung | Zusammensetzung                                    | Berechnete molare Masse<br>( $\text{g mol}^{-1}$ ) | Berechneter Mn-Massenanteil in<br>Prozent |
|------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| A          | $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$                       | 274.890                                            | 19.986%                                   |
| B          | $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{tpy})]$           | 452.138                                            | 12.151%                                   |
| C          | $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{CO})_3(\text{tpy})]$ | 414.268                                            | 13.262%                                   |
| D          | $[\text{MnBr}(\text{CO})_2(\text{tpy})]$           | 424.128                                            | 12.954%                                   |

Diese Werte stimmen mit den angegebenen Zusammensetzungen überein, abgesehen von der unbedeutenden Abweichung in der letzten Dezimalstelle für A.

**Identifizierung von A.** Brom spaltet die Mangan–Mangan-Bindung und oxidiert dabei beide Manganatome von  $\text{Mn}(0)$  zu  $\text{Mn}(\text{I})$ :

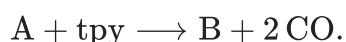


Brom hat die SMILES-Darstellung  $\text{BrBr}$ . Der Ausgangsstoff **Decacarbonyldimangan(0)** besitzt eine Mangan–Mangan-Bindung und fünf terminale Carbonylliganden an jedem Metallatom; seine Koordinations-SMILES lautet:

$[\text{Mn}](<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])-[Mn](<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])<-[C-]\#[O+]$

A ist ein oktaedrischer  $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$ -Komplex, was mit seinen **drei Carbonyl-Valenzschwingungsbanden** übereinstimmt.

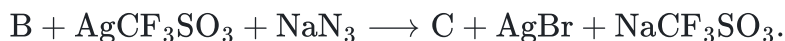
**Identifizierung von B.** Die Zugabe eines Terpyridinliganden ersetzt zwei Carbonylliganden:



Der Massenanteil erfordert drei verbleibende Carbonylliganden und einen Bromidoliganden. Diese besetzen vier Koordinationsstellen, sodass zwei Stellen für Terpyridin verbleiben. Daher bindet Terpyridin über das zentrale Stickstoffatom und ein terminales Stickstoffatom; die andere terminale Pyridylgruppe bleibt unkoordiniert am Liganden.

Das Fehlen von trans-ständigen Carbonylliganden erfordert eine **faciale Anordnung der Carbonylliganden**. Die drei Carbonylbanden stimmen mit dem angegebenen Muster für *fac*- $\text{M}(\text{CO})_3\text{X}_2\text{Y}$  überein.

**Identifizierung von C.** Silber entfernt Bromid als Silberbromid, und Azid ersetzt es:



Die an dieser Substitution beteiligten Spezies sind **Silber(I)-triflat**  $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$ , **Natriumazid**  $[\text{Na}^+] \cdot [\text{N}-]=[\text{N}^+]=[\text{N}-]$ , **Silber(I)-bromid**  $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}-]$  und **Natriumtriflat**  $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$ .

Die Bande bei  $2042\text{ cm}^{-1}$  weist das **Azidion**,  $[\text{N}^-]=[\text{N}^+]=[\text{N}^-]$ , nach. Der Austausch von Bromid gegen Azid erklärt auch die Massenänderung:

$$79.90 - 3(14.01) = 37.87\text{ g mol}^{-1}.$$

C behält die faciale Tricarbonylgruppe und  $\kappa^2$ -Terpyridin bei. Das Azid bindet endständig über ein terminales Stickstoffatom.

**Identifizierung von D.** Durch Photolyse wird ein Carbonylligand entfernt:



Das zuvor ungebundene terminale Pyridyl-Stickstoffatom besetzt anschließend die frei gewordene Stelle. Somit enthält D  **$\kappa^3$ -Terpyridin**, zwei Carbonylliganden und Bromid.

Terpyridin bindet meridional: Seine beiden terminalen Stickstoffdonoren stehen trans zueinander. Die beiden Carbonylliganden stehen cis zueinander, wie in der Aufgabe gefordert und durch die **zwei Carbonyl-Valenzschwingungsbanden** gestützt.

Alle vier Strukturen sind mit einem Mn(I)-Zentrum mit 18 Elektronen und  $d^6$ -Konfiguration vereinbar.

**Präzise dreidimensionale Beschreibungen.** Platzieren Sie Mangan im Ursprung und seine sechs Donoratome entlang der Achsen  $\pm x, \pm y, \pm z$ . Entgegengesetzte Vorzeichen auf derselben Achse bedeuten trans; alle anderen Paare von Koordinationsstellen stehen cis zueinander. Dabei bezeichnet  $N_c$  das zentrale Stickstoffatom des Terpyridins,  $N_t$  das erste terminale Stickstoffatom und  $N_u$  das andere terminale Stickstoffatom.

| Verbindung | $+x$ | $-x$  | $+y$  | $-y$  | $+z$ | $-z$                   |
|------------|------|-------|-------|-------|------|------------------------|
| A          | CO   | CO    | CO    | CO    | CO   | Br                     |
| B          | CO   | $N_c$ | CO    | $N_t$ | CO   | Br                     |
| C          | CO   | $N_c$ | CO    | $N_t$ | CO   | Terminales N des Azids |
| D          | CO   | $N_c$ | $N_u$ | $N_t$ | CO   | Br                     |

Jeder Carbonylligand bindet über Kohlenstoff. In B und C ist  $N_u$  unkoordiniert. In D besetzt es die Stelle, die durch den  $+y$ -Carbonylliganden frei geworden ist. Verbinden Sie  $N_c$  mit jedem terminalen Pyridylring über das tatsächliche, in der SMILES-Darstellung angegebene Terpyridingerüst.

Damit ist jeweils ein zulässiges Stereoisomer von B und C festgelegt; ihre Spiegelbilder sind ebenso zulässig.

## 8.9

Das Alkin ist **Acetylendicarbonsäuredimethylester**, auch **Dimethylbut-2-indioat** genannt, mit der SMILES-Darstellung COC(=O)C#CC(=O)OC.

**Bildung von E.** Das koordinierte Azid geht mit dem Alkin eine  $[3 + 2]$ -Cycloaddition ein. Die drei Stickstoffatome des Azids und die beiden Kohlenstoffatome des Alkins bilden die fünf Atome eines **1,2,3-Triazolrings**:

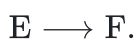


Die ursprüngliche Azidfunktion wird dabei verbraucht, was das Verschwinden ihrer Bande bei  $2042\text{ cm}^{-1}$  erklärt. Die beiden Estergruppen bleiben intakt.

Nummerieren Sie den Ring fortlaufend als **N1–N2–N3–C4–C5**, wobei C5 wieder mit N1 verbunden ist. Sowohl C4 als auch C5 tragen eine Methoxycarbonylgruppe,  $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ .

In **E** bleibt Mangan an das Azid-Stickstoffatom gebunden, das zu **N1** wird. N1 liegt neben C5, während das gegenüberliegende endständige Stickstoffatom N3 neben C4 liegt. Diese Bindungsanordnung macht die beiden estertragenden Seiten des Rings unterscheidbar und ist mit den **zwei neuen Ester-Carbonylbanden** vereinbar.

**Umwandlung von E zu F.** Die Bindungsstelle des Metalls wandert vom endständigen Stickstoffatom N1 zum mittleren Stickstoffatom N2:



In **F** sind die beiden ester-substituierten Seiten des Triazolats durch die Symmetrie des über N2 gebundenen Ligandenfragments miteinander verknüpft, was mit der angegebenen **einzelnen Ester-Carbonylbande** übereinstimmt. E und F sind somit **N1-gebundene beziehungsweise N2-gebundene Koordinationsisomere**; die Estergruppen wurden nicht entfernt.

Sowohl in E als auch in F behält Mangan seine faciale Tricarbonylgruppe und  $\kappa^2$ -Terpyridin bei. Ihre oktaedrischen Anordnungen entsprechen derjenigen von C in der obigen Tabelle, wobei die  $-z$ -Stelle wie folgt besetzt ist:

- **E:** Triazol-N1;
- **F:** Triazol-N2.

Der Ring ist aromatisch und annähernd planar. Seine Rotationskonformation um die Metall–Stickstoff-Bindung wird weder durch die SMILES-Darstellung noch durch die angegebenen Daten festgelegt.

**Bildung von G.** Bromwasserstoffsäure protoniert den Triazolatligenanden und liefert Bromid, wodurch B regeneriert wird:



**Bromwasserstoff** hat die molekulare SMILES-Darstellung  $\text{Br}$ ; seine Dissoziation in Wasser kann als  $[\text{H}^+] \cdot [\text{Br}^-]$  dargestellt werden.

Das Produkt G ist das **2H-Tautomer**: Das Wasserstoffatom ist an **N2**, das mittlere Stickstoffatom, gebunden. Seine Formel lautet  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$ , und seine SMILES-Darstellung ist  $\text{COC}(=\text{O})\text{c1n[nH]nc1C}(=\text{O})\text{OC}$ .

Zeichnen Sie für die geforderte Darstellung den Triazolring planar und die beiden identischen Estergruppen in übereinstimmenden, durch Symmetrie miteinander verknüpften Konformationen. Die beiden Spiegelebenen sind:

1. Die Ebene des Triazolrings und des planaren Estergerüsts.
2. Eine Ebene senkrecht zum Ring, die durch N2–H und den Mittelpunkt der C4–C5-Bindung verläuft. Sie vertauscht N1 mit N3, C4 mit C5 und die beiden Estergruppen miteinander.

Ein an N1 protoniertes Tautomer würde die zweite dieser Ebenen aufheben, daher legt die angegebene Symmetrie das **2H-Tautomer** fest.

---

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

## Aufgabe 9: Enzyme und Cofaktoren

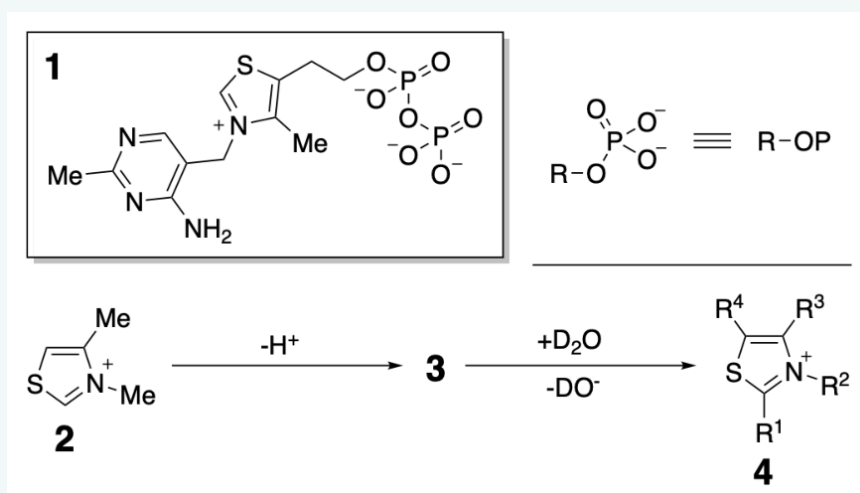
### 7% der Gesamtpunktzahl

| 9.1 | 9.2 | 9.3 | 9.4 | 9.5 | 9.6 | Gesamt |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------|
| 2   | 6   | 2   | 6   | 10  | 10  | 36     |

Bei allen Antworten zu dieser Aufgabe **ist die Angabe der Stereochemie nicht erforderlich**, und die Phosphatgruppe kann als „OP“ abgekürzt werden (siehe das folgende Schema).

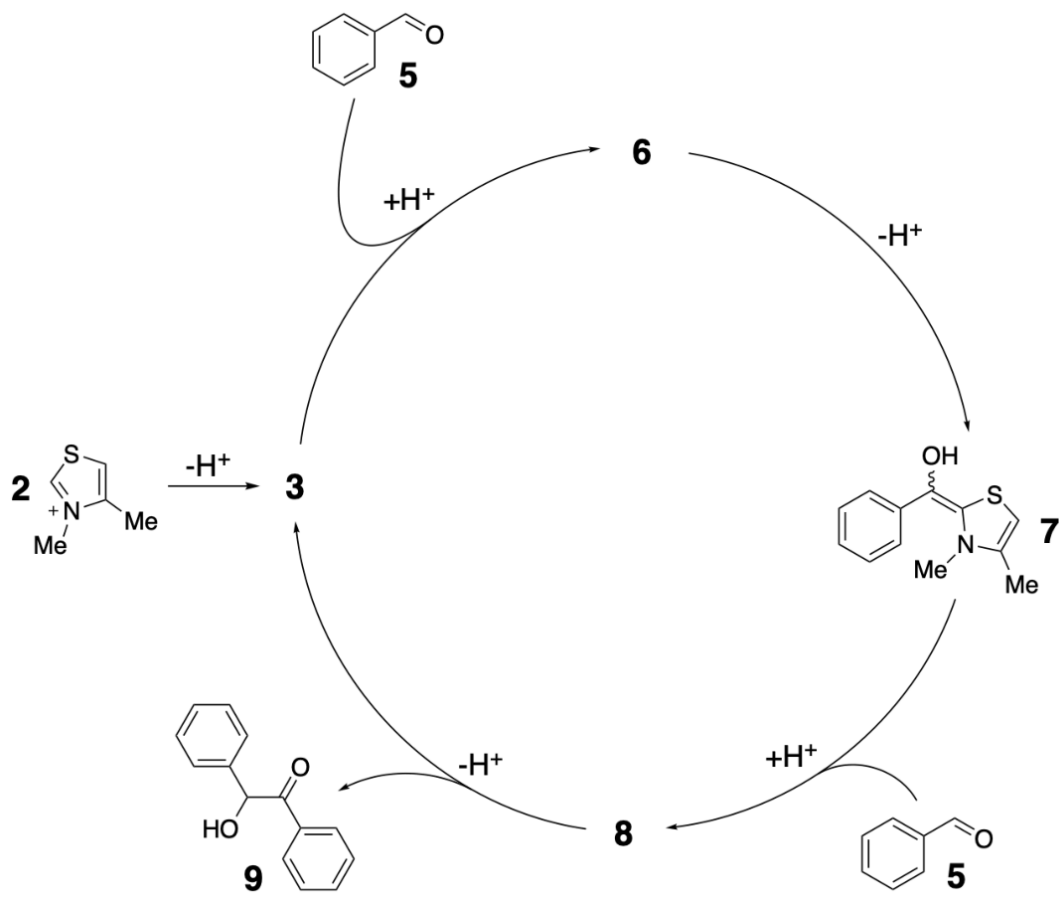
Transketolase (TK) und Transaldolase (TA) sind Enzyme, die die Spaltung von C–C-Bindungen katalysieren. TK enthält im aktiven Zentrum den Cofaktor Thiaminpyrophosphat **1**, ein Derivat von Vitamin B1.

Breslow und Mitarbeiter untersuchten das Kation **2**, ein Modell des Cofaktors **1**, um die vergleichsweise sauren Eigenschaften von Thiamin nachzuweisen. Das Kation **2** erfuhr in D<sub>2</sub>O einen **einfachen** H/D-Austausch, wobei über das Zwischenprodukt **3** die Verbindung **4** entstand.



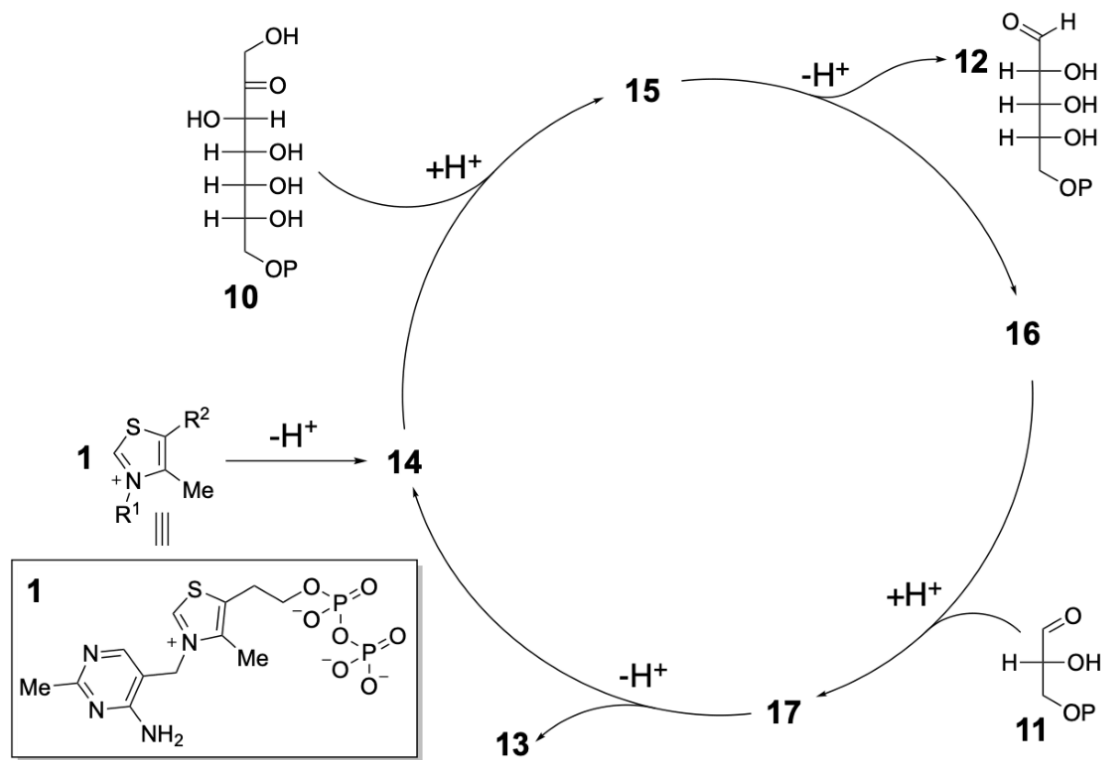
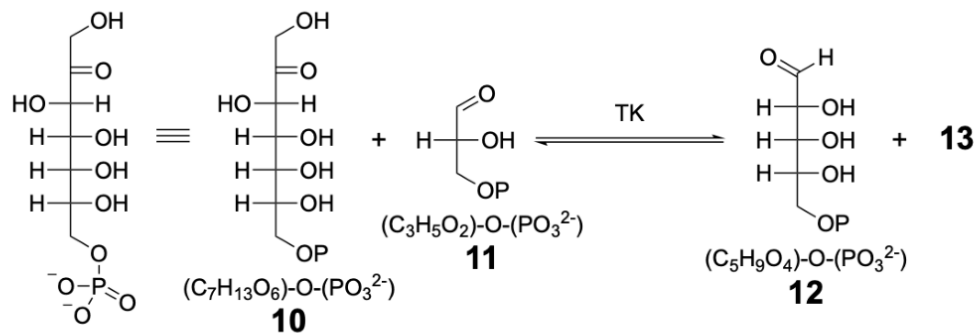
**9.1 Wählen** Sie aus den Strukturen auf dem Antwortblatt diejenige **aus**, die der Verbindung **4** entspricht.

Verbindungen wie **3** finden vielfältige Anwendungen in der Organokatalyse. Wird eine katalytische Menge von **3** in einer Lösung von Benzaldehyd **5** erzeugt, führt eine Kondensationsreaktion über den dargestellten Katalysezyklus zum Produkt **9**.



**9.2 Zeichnen** Sie die Strukturen der Verbindungen **3**, **6** und **8**. Die Zwischenprodukte **6** und **8** sind Kationen. In diesem Katalysezyklus findet keine Umlagerung statt.

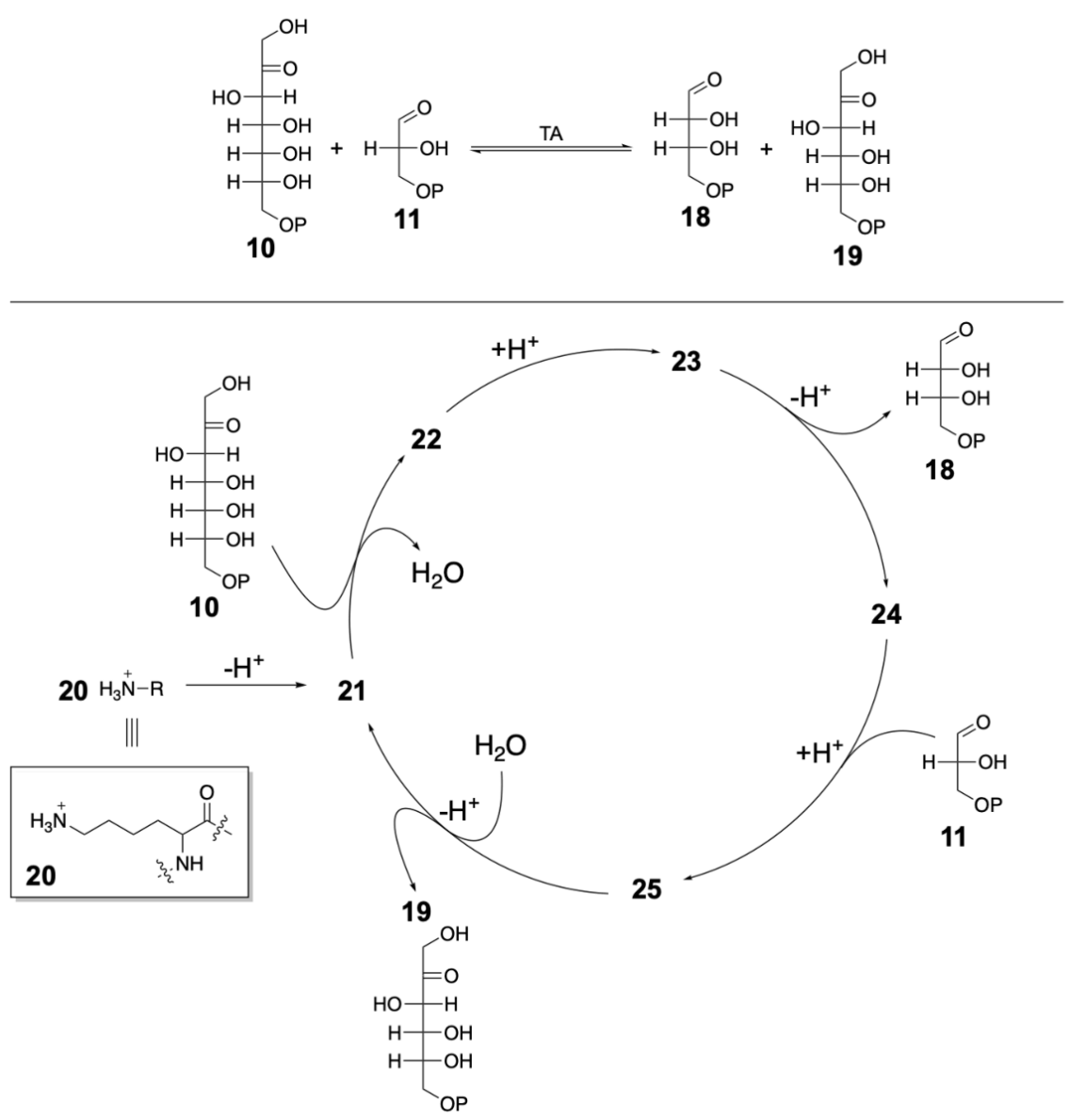
Eine Aldose ist ein Zucker mit einer Aldehydgruppe. Eine Ketose ist ein Zucker mit einer Ketogruppe. Das Enzym TK enthält **1** als Cofaktor, der über den nachstehend dargestellten Katalysezyklus die Übertragung eines Fragments mit zwei Kohlenstoffatomen von einer Ketose auf eine Aldose katalysiert.



**9.3 Zeichnen** Sie die Struktur von **13**.

**9.4 Zeichnen** Sie die Strukturen der Zwischenprodukte **15-17**.

Das Enzym TA katalysiert die Übertragung eines Fragments mit drei Kohlenstoffatomen von einer Ketose auf eine Aldose. Der Rest der Aminosäure Lysin **20** im aktiven Zentrum der TA ist für die Enzymaktivität verantwortlich.

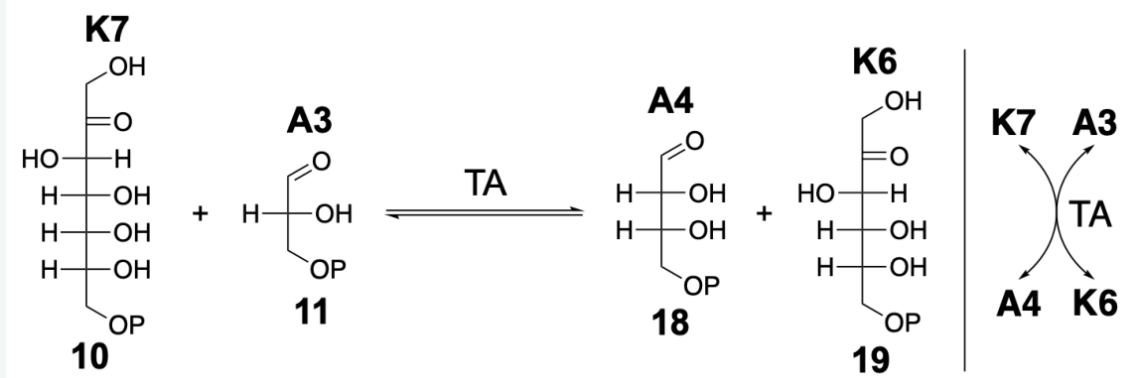


**9.5 Zeichnen** Sie die Strukturen der Zwischenprodukte **21-25**. **23** und **25** besitzen dieselben funktionellen Gruppen.

TK und TA werden in einigen Organismen genutzt, um **fünf Moleküle von Zuckern mit drei Kohlenstoffatomen** in **drei Moleküle von Zuckern mit fünf Kohlenstoffatomen** umzuwandeln.

**9.6 Schlagen** Sie eine **Reaktionsfolge** für diese Umwandlung **vor**. **Kennzeichnen** Sie alle Zucker mit einem Buchstaben, gefolgt von einer Zahl. **Verwenden** Sie den Buchstaben **A** für jede Aldose und den Buchstaben **K** für jede Ketose. **Verwenden** Sie die Zahl, die der Anzahl der Kohlenstoffatome im Zucker entspricht; siehe das folgende Beispiel (geben Sie beispielsweise die Struktur **10** als **K7** an; die Verwendung vollständiger Strukturformeln ist nicht erforderlich). Die Anzahl der Kohlenstoffatome in den als Zwischenprodukte auftretenden Zuckern liegt **zwischen 3 und 7**. Der Reaktionsweg enthält **keine nichtenzymatischen Schritte**.

**Geben** Sie für jeden Schritt entweder TA oder TK als Katalysator **an**. **Ignorieren** Sie alle Phosphorylierungs-, Dephosphorylierungs- und Isomerisierungsreaktionen. Neben der Transaldolaseaktivität weist TA eine Aldolaseaktivität auf, bei der nur ein Produkt entsteht. Jeder Zucker mit fünf Kohlenstoffatomen (A5 oder K5) ist als Produkt zulässig. **Verwenden** Sie dieselbe Darstellungsweise wie in der folgenden Abbildung.



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

## Antworten

Die Stereochemie wird, wie gestattet, durchgehend weggelassen. Die Phosphatladungen in den SMILES entsprechen den Zeichnungen. Bei **21–25** steht `[ *:1 ]` für den unveränderten Proteinsubstituenten *R*, der an den Lysinstickstoff gebunden ist.

- **9.1 — 2 Punkte.**

**4** ist **2-Deuterio-3,4-dimethylthiazolium**, mit D am Ringkohlenstoff zwischen S und N:

C[N+]1=C([2H])SC=C1C

In der Notation der Abbildung:

$$R^1 = D, \quad R^2 = R^3 = CH_3, \quad R^4 = H.$$

- **9.2 — 6 Punkte.**

**3: 3,4-Dimethylthiazol-2-yliden**, dargestellt als seine neutrale, ladungsgetrennte Thiazoliumylid-Grenzstruktur:

C[N+]1=[C-]SC=C1C

**6: 2-[Hydroxy(phenyl)methyl]-3,4-dimethylthiazolium**, das erste Aldehydaddukt:

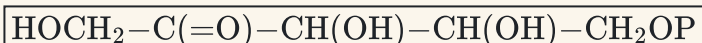
C[N+]1=C(C(O)c2ccccc2)SC=C1C

**8: 2-(1,2-Dihydroxy-1,2-diphenylethyl)-3,4-dimethylthiazolium**, das durch Kupplung gebildete Dioladdukt:

C[N+]1=C(C(O)(c2ccccc2)C(O)c2ccccc2)SC=C1C

- **9.3 — 2 Punkte.**

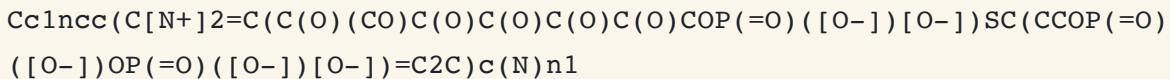
**13** ist ein **Ketopentose-5-phosphat**, üblicherweise Xylulose-5-phosphat:



SMILES: OCC(=O)C(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]

• 9.4 — 6 Punkte.

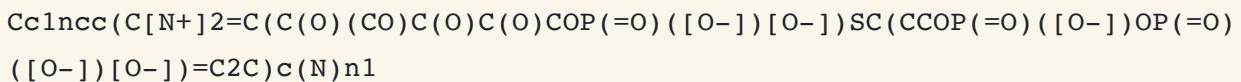
**15: Kovalentes Sedoheptulose-7-phosphat-TPP-Addukt;** C2 des Donorzuckers trägt OH und ist an C2 des Thiazoliumrings gebunden:



**16: Dihydroxyethyl-TPP-Enaminol;** C2 des Thiazolrings ist über eine Doppelbindung mit dem äußeren Kohlenstoffatom verbunden, das OH und CH<sub>2</sub>OH trägt:

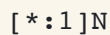


**17: Kovalentes Ketopentose-5-phosphat-TPP-Addukt,** unmittelbar vor der Freisetzung der Ketopentose:

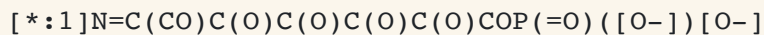


• 9.5 — 10 Punkte.

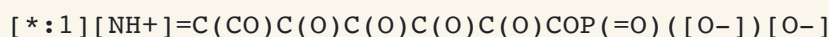
**21: Neutrales ε-Amin des Lysins, RNH<sub>2</sub>:**



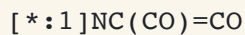
**22: Sedoheptulose-7-phosphat-Lysin-Ketimin,** mit einem ungeladenen Iminstickstoff:



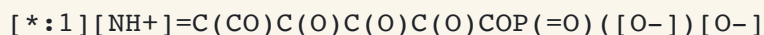
**23: N-protoniertes Sedoheptulose-7-phosphat-Lysin-Ketimin,** ein Iminium-Zwischenprodukt:



**24: An Lysin gebundenes Enamin mit drei Kohlenstoffatomen,**  
RNH–C(CH<sub>2</sub>OH)=CH(OH):

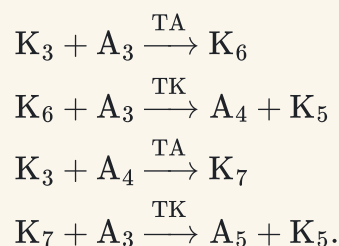


**25: N-protoniertes Fructose-6-phosphat-Lysin-Ketimin,** ein Iminium-Zwischenprodukt:

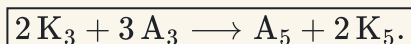


• 9.6 — 10 Punkte.

Eine gültige Folge aus vier Schritten lautet



TA wirkt im ersten und dritten Schritt als **Aldolase**. Die Nettoumwandlung lautet



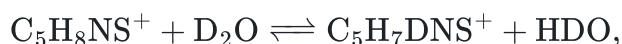
## Lösung

### 9.1

Verbindung **2** ist **3,4-Dimethylthiazolium**,  $C[N^+]1=CSC=C1C$ . Ihr am leichtesten austauschbares Wasserstoffatom ist an **C2, das Kohlenstoffatom zwischen Schwefel und dem positiv geladenen Stickstoff**, gebunden.

Durch Abspaltung dieses Protons entsteht **3**, ein mesomeriestabilisiertes Thiazoliumylid/N-heterocyclisches Carben. Der SMILES in den Antworten verwendet die Ylid-Darstellung: N trägt +1, C2 trägt -1, und das Molekül ist insgesamt neutral.

Die Reaktion dieses Kohlenstoffzentrums mit schwerem Wasser,  $D_2O$ ,  $[2H]O[2H]$ , führt D an C2 ein. Weder die Methylgruppen noch die andere C-H-Position im Ring verändern sich. Der ausgeglichene Netto-Isotopenaustausch lautet



wobei HDO Wasserstoffdeuteriumoxid,  $[2H]O$ , ist.

Die gesuchte Zeichnung zeigt somit den ursprünglichen Thiazoliumring, dessen Wasserstoffatom an C2 durch D ersetzt ist.

### 9.2

Die weiteren Strukturen, die zum Nachvollziehen des Zyklus benötigt werden, sind:

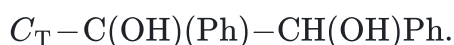
| Verbindung | Name                                      | SMILES                                 |
|------------|-------------------------------------------|----------------------------------------|
| <b>5</b>   | Benzaldehyd                               | <chem>O=Cc1ccccc1</chem>               |
| <b>7</b>   | Breslow-Enaminol-Zwischenprodukt          | <chem>CN1C(=C(O)c2ccccc2)SC=C1C</chem> |
| <b>9</b>   | Benzoin, 2-Hydroxy-1,2-diphenylethan-1-on | <chem>O=C(c1ccccc1)C(O)c1ccccc1</chem> |

$C_T$  bezeichne C2 des Thiazolrings, und Ph stehe für Phenyl.

**Bildung von 6.** Das nucleophile Kohlenstoffatom von **3** greift das Carbonylkohlenstoffatom des Benzaldehyds an. Die  $\pi$ -Elektronen der Carbonylgruppe werden auf den Sauerstoff verschoben, der anschließend protoniert wird. Zeichnen Sie daher eine Einfachbindung von  $C_T$  zu einer  $CH(OH)Ph$ -Gruppe. Der Thiazoliumstickstoff bleibt positiv geladen.

**Bildung von 7.** Zwischenprodukt **6** verliert das Proton an seinem **benzyllischen Kohlenstoffatom**, nicht das Hydroxyproton. Die daraus resultierende Elektronenverschiebung erzeugt eine exocyclische Doppelbindung zwischen diesem Kohlenstoffatom und  $C_T$ , während die  $N=C_T$ -Bindung im Ring zu einer Einfachbindung wird. Der Stickstoff wird neutral. Dies ist das Breslow-Zwischenprodukt, ein Acylanion-Äquivalent.

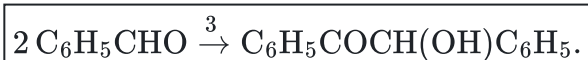
**Bildung von 8.** Das äußere Enaminol-Kohlenstoffatom von **7** greift das Carbonylkohlenstoffatom eines zweiten Benzaldehydmoleküls an. Die Protonierung des neu gebildeten Alkoholats ergibt **8**. Die Verknüpfung der Atome in seiner Seitenkette lautet



Das direkt an den Katalysator gebundene Kohlenstoffatom trägt **kein Wasserstoffatom**: Es ist an OH, Ph, das vom zweiten Aldehyd stammende Kohlenstoffatom und  $C_T$  gebunden. Der Ringstickstoff ist wieder positiv geladen.

**Freisetzung von 9.** Die Deprotonierung der unmittelbar an den Katalysator angrenzenden Hydroxygruppe ermöglicht es diesem Sauerstoffatom, eine Carbonylgruppe zu bilden. Die Spaltung der Bindung zu  $C_T$  setzt Benzoin frei und regeneriert **3**.

Die ausgeglichene Gesamtreaktion lautet



Obwohl sie als Benzoinkondensation bezeichnet wird, wird bei dieser Nettoreaktion **kein** Wasser abgespalten.

### 9.3

Die angegebenen Zucker und ihre offenkettigen Strukturen sind:

| Verbindung | Name                       | SMILES                                                |
|------------|----------------------------|-------------------------------------------------------|
| <b>10</b>  | Sedoheptulose-7-phosphat   | <chem>OCC(=O)C(O)C(O)C(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem> |
| <b>11</b>  | Glycerinaldehyd-3-phosphat | <chem>O=CC(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>                 |
| <b>12</b>  | Ribose-5-phosphat          | <chem>O=CC(O)C(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>         |

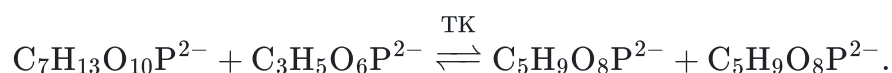
Nummerieren Sie die Kohlenstoffatome von **10** ausgehend von seinem nicht phosphorylierten  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Ende. TK spaltet seine **C1–C2-Einheit mit zwei Kohlenstoffatomen** durch Spaltung der C2–C3-Bindung ab. Das verbleibende ursprüngliche C3–C7-Fragment wird zur Aldose **12** mit fünf Kohlenstoffatomen.

Die übertragene Einheit mit zwei Kohlenstoffatomen verbindet sich anschließend mit der Aldose **11** mit drei Kohlenstoffatomen. Ihr Carbonylkohlenstoffatom wird zu C2 der neuen Ketose, wodurch



entsteht; dies ist **13**, ein Ketopentose-5-phosphat.

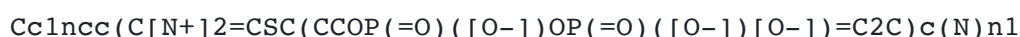
Die ausgeglichene Reaktionsgleichung in Summenformeln lautet unter Verwendung des in der Aufgabenstellung gezeigten Ionisierungszustands der Phosphatgruppen



Die beiden Produkte haben dieselbe Summenformel, aber unterschiedliche Positionen der Carbonylgruppe: **12** ist eine Aldose und **13** eine Ketose.

### 9.4

Cofaktor **1** ist **Thiamindiphosphat**, das im in der Aufgabenstellung gezeichneten Protonierungszustand wie folgt dargestellt wird:



Seine an C2 deprotonierte Form **14**, das **Thiamindiphosphatylid**, ist:



Die chemischen Vorgänge entsprechen denen des Benzoinzyklus.

**Zwischenprodukt 15.** Das nucleophile C2 des Thiazolrings von **14** greift C2 des Zuckers, das Ketonkohlenstoffatom von **10**, an. Die Protonierung des Sauerstoffs ergibt einen tetraedrischen Alkohol.

Behalten Sie in der Zeichnung alle Thiaminsubstituenten bei und verbinden Sie C2 seines Thiazoliumrings mit dem zweiten Kohlenstoffatom dieser Kette:



wobei  $T$  die Einfachbindung zum Thiazoliumring kennzeichnet. Der Ringstickstoff trägt  $+1$ .

**Zwischenprodukt 16.** Spalten Sie die Bindung zwischen C2 und C3 des Zuckers. Die Hydroxygruppe am ursprünglichen C3 wird unter Abgabe ihres Protons zum Aldehydsauerstoff von **12**. Das C1–C2-Fragment bleibt an TPP gebunden.

Durch Elektronenverschiebung entsteht eine exocyclische Doppelbindung zwischen C2 des Thiazolrings und dem zurückgehaltenen Kohlenstoffatom, das OH und  $\text{CH}_2\text{OH}$  trägt. Die C2–N-Bindung im Thiazolring ist nun eine Einfachbindung, und N ist neutral. Dies ist das Enaminol **16** mit zwei Kohlenstoffatomen.

**Zwischenprodukt 17.** Das äußere Enaminol-Kohlenstoffatom greift das Aldehydkohlenstoffatom von **11** an. Die Protonierung des neuen Alkoholats ergibt das Addukt mit fünf Kohlenstoffatomen:



Der Thiazoliumstickstoff trägt wieder  $+1$ .

Schließlich führen die Deprotonierung der Hydroxygruppe an C2 des Zuckers und die Bildung der zugehörigen Carbonylgruppe zur Spaltung der Bindung zum Katalysator, wodurch **13** freigesetzt und **14** regeneriert wird.

Die positiven Stickstoffladungen in **15** und **17** beziehen sich auf den Thiazoliumring; ihre vollständigen Strukturen enthalten außerdem negativ geladene Phosphatgruppen.

## 9.5

Die enzymgebundene Lysin-Ammoniumgruppe **20** wird durch  $[\text{*} : 1] [\text{NH}_3^+]$  dargestellt. Deprotonierung ergibt das neutrale  $\epsilon$ -Amin **21**,  $\text{RNH}_2$ .

Die in diesem Zyklus freigesetzten Zucker sind:

| Verbindung | Name                 | SMILES                                            |
|------------|----------------------|---------------------------------------------------|
| <b>18</b>  | Erythrose-4-phosphat | <chem>O=CC(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>         |
| <b>19</b>  | Fructose-6-phosphat  | <chem>OCC(=O)C(O)C(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem> |

**Bildung von 22.** Die Aminogruppe des Lysins greift das Ketonkohlenstoffatom C2 von **10** an. Die Abspaltung von Wasser,  $\text{O}$ , ergibt eine Schiff-Base. Ersetzen Sie daher den Carbonylsauerstoff an C2 von **10** durch  $\text{N}-\text{R}$ :



Der Iminstickstoff von **22** trägt weder ein Wasserstoffatom noch eine Formalladung.

**Bildung von 23.** Die Protonierung erfolgt am Iminstickstoff:



Die entstehende Iminiumgruppe erleichtert die folgende C–C-Spaltung.

**Bildung von 24.** Die Spaltung erfolgt zwischen **C3** und **C4** des ursprünglichen Zuckers. Die Hydroxygruppe an C4 wird zu einer Aldehydgruppe, wodurch das C4–C7-Fragment als Erythrose-4-phosphat **18** freigesetzt wird.

Das zurückbehaltene C1–C3-Fragment wird zum Enamin



Die C2=C3-Doppelbindung entsteht, indem die  $\pi$ -Elektronen der Iminiumgruppe auf den Stickstoff verschoben werden. Der Stickstoff ist daher neutral und behält sein Wasserstoffatom.

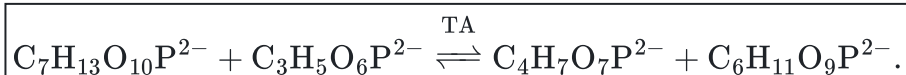
**Bildung von 25.** Das endständige Enamin-Kohlenstoffatom, das ursprüngliche C3, greift das Aldehydkohlenstoffatom von **11** an. Das neue Alkoholat wird protoniert, und die Iminiumbindung wird wiederhergestellt. Die entstehende Struktur mit sechs Kohlenstoffatomen lautet



Somit **enthalten sowohl 23 als auch 25 eine Iminiumgruppe, Alkoholgruppen und einen Phosphatester**, wie gefordert. Sie unterscheiden sich in der Länge der Kohlenstoffkette.

Die Hydrolyse von **25** verbraucht Wasser und stellt die Ketogruppe wieder her, wobei Fructose-6-phosphat **19**, das neutrale Lysin-Amin **21** und ein Proton,  $\text{H}^+$ ,  $[\text{H}^+]$ , freigesetzt werden.

Das bei der Bildung der Schiff-Base freigesetzte Wasser wird bei der Hydrolyse verbraucht. Die ausgeglichene Gesamtumwandlung lautet



## 9.6

Wählen Sie **zwei K3-Moleküle und drei A3-Moleküle** als die fünf Ausgangstriosen. In diesem Teil wird die Phosphorylierung gemäß der Anweisung nicht berücksichtigt. Beispiele für die jeweiligen Zucker sind:

| Kennzeichnung | Beispielzucker  | SMILES ohne Stereochemie oder Phosphat |
|---------------|-----------------|----------------------------------------|
| A3            | Glycerinaldehyd | <chem>O=CC(O)CO</chem>                 |
| K3            | Dihydroxyaceton | <chem>OCC(=O)CO</chem>                 |
| A4            | Erythrose       | <chem>O=CC(O)C(O)CO</chem>             |
| A5            | Ribose          | <chem>O=CC(O)C(O)C(O)CO</chem>         |
| K5            | Xylulose        | <chem>OCC(=O)C(O)C(O)CO</chem>         |
| K6            | Fructose        | <chem>OCC(=O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>     |
| K7            | Sedoheptulose   | <chem>OCC(=O)C(O)C(O)C(O)C(O)CO</chem> |

Die Reaktionsfolge läuft wie folgt ab:

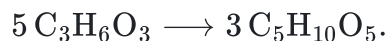
| Schritt | Reaktion                                                                  | Erklärung                                                                                                               |
|---------|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1       | $\text{K}_3 + \text{A}_3 \xrightarrow{\text{TA}} \text{K}_6$              | Die Aldolaseaktivität der TA verbindet zwei Triosen und erzeugt eine Ketose mit sechs Kohlenstoffatomen.                |
| 2       | $\text{K}_6 + \text{A}_3 \xrightarrow{\text{TK}} \text{A}_4 + \text{K}_5$ | TK überträgt zwei Kohlenstoffatome von K6 auf A3. Behalten Sie K5 als Endprodukt bei.                                   |
| 3       | $\text{K}_3 + \text{A}_4 \xrightarrow{\text{TA}} \text{K}_7$              | Die Aldolaseaktivität der TA verbindet das verbleibende K3 mit A4 und erzeugt eine Ketose mit sieben Kohlenstoffatomen. |
| 4       | $\text{K}_7 + \text{A}_3 \xrightarrow{\text{TK}} \text{A}_5 + \text{K}_5$ | TK überträgt zwei Kohlenstoffatome von K7 auf das verbleibende A3, wodurch zwei weitere Pentosen entstehen.             |

Verbinden Sie für das Schema auf dem Antwortblatt diese vier Schritte der Reihe nach über **K6**, **A4** und **K7**. Zeichnen Sie **bei Schritt 2 eine Abzweigung zum Produkt K5**, und lassen Sie Schritt 4 mit **A5** und **K5** enden. Beschriften Sie die aufeinanderfolgenden Reaktionen mit **TA**, **TK**, **TA**, **TK**.

Das Kürzen der Zwischenprodukte ergibt



Ohne Berücksichtigung der Phosphorylierung lautet die Bilanz in Summenformeln



Somit bleiben

$$5 \times 3 = 3 \times 5 = 15$$

Kohlenstoffatome erhalten. Jeder Zucker enthält zwischen drei und sieben Kohlenstoffatome, und jede dargestellte Reaktion ist enzymatisch. Die beiden Aldolaseschritte sind Additionen; bei ihnen wird netto kein Wasser abgespalten.

---

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