

IChO 2026

Theorieaufgaben und Lösungen · Taschkent, Usbekistan · 9 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2026/

Aufgabe 1: Eine Reise durch die Zeit: Die Geheimnisse Avicennas

T1. Eine Reise durch die Zeit: Die Geheimnisse Avicennas

7%

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	Σ
3	4	3	4	7	4	25



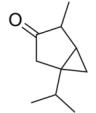
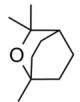
Eine Chemikerin fand sich im 11. Jahrhundert wieder, wo sie dem berühmten Arzt Avicenna begegnete. In Avicennas Labor entdeckte sie ein blaues Elixier und einen gelben geheimnisvollen Stein. Sie brachte beide mit zurück ins Jahr 2026. Entschlossen, ihre Zusammensetzung aufzuklären, begann sie mit ihren Untersuchungen.

Teil 1. Das blaue Elixier

Zunächst stellte die Chemikerin eine Tabelle mit den Namen der einzigen vier Pflanzen zusammen, die sie in Avicennas Labor gesehen hatte und die zur Herstellung des Elixiers hätten verwendet werden können, sowie mit den Verbindungen, die sich aus diesen Pflanzen extrahieren lassen.

Pflanzen	Extrahierbare Verbindungen		
Zingiber	1 (C ₁₁ H ₁₄ O ₃)	2 (C ₁₀ H ₁₈ O)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)
Hypericum	4 (C ₆ H ₁₂ O)	5 (C ₁₀ H ₁₂ O ₂)	6 (C ₁₀ H ₁₈ O)
Chamomilla	7 (C ₁₄ H ₁₆)	8 (C ₁₅ H ₂₄)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)
Artemisia	9 (C ₁₀ H ₁₆ O)	10 (C ₁₀ H ₁₈ O)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)

Plants	Compounds that can be extracted		
Zingiber			
	1 (C ₁₁ H ₁₄ O ₃)	2 (C ₁₀ H ₁₈ O)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)
Hypericum			
	4 (C ₆ H ₁₂ O)	5 (C ₁₀ H ₁₂ O ₂)	6 (C ₁₀ H ₁₈ O)
Chamomilla			
	7 (C ₁₄ H ₁₆)	8 (C ₁₅ H ₂₄)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)

Artemisia			
	9 (C ₁₀ H ₁₆ O)	10 (C ₁₀ H ₁₈ O)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)

Mithilfe der Chromatographie stellte sie fest, dass das Elixier aus vier verschiedenen Stoffen (**X**, **Y**, **Z** und **W**) besteht.

Anschließend entdeckte die Chemikerin, dass **X** in saurem Medium zu **Y** isomerisieren kann und dass **Y** eine Symmetrieebene besitzt.

1.1 Identifizieren Sie **X** und **Y**. — 3.0 Pkt.

Die Chromatographie zeigte außerdem, dass der Stoff **Z** dem Elixier seine blaue Farbe verlieh. **Z** ist ein Derivat des wohlbekannten Stoffes **A**, der zwei senkrecht zueinander stehende Symmetrieebenen besitzt. Beim Erhitzen isomerisiert **A** zur aromatischen Verbindung **B**, die drei paarweise senkrecht zueinander stehende Symmetrieebenen besitzt. Bei der Chlorierung des Stoffes **Z** wird im Massenspektrum ein Peakpaar bei m/z 218 bzw. 220 mit einem Intensitätsverhältnis von 3:1 beobachtet.

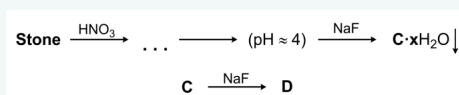
1.2 Identifizieren Sie **Z** und zeichnen Sie die Strukturen der Stoffe **A** und **B**. — 4.0 Pkt.

Die Chemikerin extrahierte **W** aus dem Elixier. Als **W** zu einer wässrigen Fe³⁺-Lösung gegeben wurde, beobachtete sie eine charakteristische Farbänderung. Die massenspektrometrische Analyse von **W** ergab das Intensitätsverhältnis $[M]^+ : [M + 1]^+ = 9 : 1$, wobei M das Moleküllion ist. Nehmen Sie an, dass Kohlenstoff ausschließlich aus ¹²C und ¹³C besteht, die natürliche Isotopenhäufigkeit von ¹²C 98.9% beträgt und alle anderen Elemente monoisotopisch sind.

1.3 Bestimmen Sie die Anzahl der Kohlenstoffatome (n) anhand der massenspektrometrischen Daten und identifizieren Sie **W**. Geben Sie Ihre Berechnungen an. — 3.0 Pkt.

Teil 2. Der geheimnisvolle Stein

Avicenna hatte ihr erzählt, dass der **Stein** eine stöchiometrische Verbindung sei. Sie löste ihn in verdünnter Salpetersäure. Danach stellte sie den pH-Wert der Lösung auf ~ 4 ein und gab NaF hinzu. Dies führte zur Bildung des Niederschlags **C** · xH_2O , dessen Wassergehalt 39.16 Massenprozent betrug. Wasserfreies **C** reagiert mit einem Überschuss an NaF zur Verbindung **D**, die 32.85 Massenprozent Natrium und 12.85 Massenprozent des Metalls **Q** enthält und bei der industriellen Herstellung von **Q** verwendet wird.



1.4 Identifizieren Sie das Metall **Q** und die Verbindungen **C** · xH_2O und **D**. — 4.0 Pkt.

Avicenna erzählte ihr, dass er den **Stein** in einer Kohlelagerstätte gefunden hatte. Der **Stein** enthält das Anion einer hochsymmetrischen Säure **F**. Die Reaktion von **F** mit P₂O₅ ergibt die binäre Verbindung **G**, die 49.98 Massenprozent Sauerstoff enthält und eine dreizählige Symmetrieachse besitzt. **F** lässt sich durch Oxidation der Verbindung **E** mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung herstellen. **E** enthält 11.18 Massenprozent Wasserstoff und besitzt eine sechszählige Symmetrieachse.



1.5 Zeichnen Sie die Strukturen von **E**, **F** und **G**. — 7.0 Pkt.

Anschließend analysierte sie den **Stein** thermogravimetrisch an der Luft. Eine Probe von 10.00 g begann bei etwa 100 °C an Masse zu verlieren und erreichte bei 200 °C eine konstante Masse von 5.75 g. Ein zweiter Massenverlust wurde bei 400 °C beobachtet; dabei verblieb eine Endmasse von 1.50 g der Verbindung **H**, die bei höheren Temperaturen konstant blieb.

Periodensystem der Elemente

																1																			
1 H 1.008																2 He 4.003																			
3 Li 6.94		4 Be 9.01																																	
11 Na 22.99		12 Mg 24.30														13 Al 26.98		14 Si 28.09		15 P 30.97		16 S 32.06		17 Cl 35.45		18 Ar 39.95									
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38		31 Ga 69.72		32 Ge 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.97		35 Br 79.90		36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.95		43 Tc -		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71 -		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po -		85 At -		86 Rn -	
87 Fr -		88 Ra -		89-103 -		104 Rf -		105 Db -		106 Sg -		107 Bh -		108 Hs -		109 Mt -		110 Ds -		111 Rg -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -	
																2																			
57 La 138.9		58 Ce 140.1		59 Pr 140.9		60 Nd 144.2		61 Pm -		62 Sm 150.4		63 Eu 152.0		64 Gd 157.3		65 Tb 158.9		66 Dy 162.5		67 Ho 164.9		68 Er 167.3		69 Tm 168.9		70 Yb 173.0		71 Lu 175.0							
89 Ac -		90 Th 232.0		91 Pa 231.0		92 U 238.03		93 Np -		94 Pu -		95 Am -		96 Cm -		97 Bk -		98 Cf -		99 Es -		100 Fm -		101 Md -		102 No -		103 Lr -							

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

- **1.1:** **X** = **6**, Linalool; **Y** = **3**, 1,8-Cineol (Eucalyptol).
- **1.2:** **Z** = **7**, Chamazulen; **A** ist Azulen; **B** ist Naphthalin.
- **1.3:** $n = \boxed{10}$; **W** = **5**, Eugenol.
- **1.4:** **Q** ist Aluminium; $\text{C} \cdot x\text{H}_2\text{O} = \boxed{\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}$, also $x = 3$; **D** ist Kryolith, $\boxed{\text{Na}_3\text{AlF}_6}$.
- **1.5:** **E** ist Hexamethylbenzol, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$; **F** ist Mellitsäure, $\text{C}_6(\text{COOH})_6$; **G** ist Mellitsäuretrianhydrid, C_{12}O_9 .
- **1.6:** Der **Stein** ist Mellit, $\boxed{\text{Al}_2[\text{C}_6(\text{COO})_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}}$; **H** ist Aluminiumoxid, $\boxed{\text{Al}_2\text{O}_3}$.

1.1

C=CC(C)(O)CCC=C(C)CCC12CCC(CC1)C(C)(C)O2
$$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} \quad (\mathbf{X} \longrightarrow \mathbf{Y}).$$

In 1,8-Cineol enthält eine Spiegelebene die sauerstoffhaltige Brücke und die beiden Brückenkopf-Kohlenstoffatome und führt die beiden äquivalenten Kohlenstoffbrücken ineinander über. Damit ist der Hinweis auf die Symmetrie erfüllt. Die Konfiguration von Linalool ist in der vorgegebenen Zeichnung nicht angegeben, daher legt seine SMILES-Zeichenfolge kein Enantiomer fest.

$$C1=CC=C2C=CC=C2C=C1$$

Azulen besitzt zwei senkrecht zueinander stehende Spiegelebenen: die Molekülebene und eine dazu senkrechte Ebene, die beide Ringe halbiert.

Beim Erhitzen isomerisiert Azulen zu **B**, **Naphthalin**, $C_{10}H_8$:

c1ccc2ccccc2c1



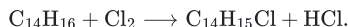
Naphthalin besteht aus zwei anellierten aromatischen Sechsringen. Seine Molekülebene und die beiden dazu senkrechten Ebenen durch die lange bzw. kurze Molekülachse bilden drei paarweise senkrecht zueinander stehende Spiegelebenen.

Somit ist die blaue Komponente **Z**, **Verbindung 7**, **Chamazulen**, oder 7-Ethyl-1,4-dimethylazulen, $C_{14}H_{16}$:

CCC1=CC2=C(C)C=CC2=C(C)C=C1

Die Daten zur Chlorierung bestätigen diese Identifizierung unabhängig davon. Ein Molekülionen-Peakpaar mit einem Abstand von zwei Masseneinheiten und einem Intensitätsverhältnis von ungefähr 3 : 1 ist charakteristisch für **ein Chloratom** und entsteht durch ^{35}Cl und ^{37}Cl .

Die Monochlorierung durch Substitution ergibt:



Die Nominalmassen der beiden Chlor-Isotopologen betragen

$$\begin{aligned} 14(12) + 15(1) + 35 &= 218, \\ 14(12) + 15(1) + 37 &= 220. \end{aligned}$$

Dies entspricht genau den angegebenen Peaks. Ihre Massen legen die Formel der chlorierten Verbindung fest, ohne dass die Position des Chlorsubstituenten bekannt sein muss.

1.3

Es seien

$$p = P(^{12}\text{C}) = 0.989, \quad q = P(^{13}\text{C}) = 0.011.$$

Für ein Molekül mit n Kohlenstoffatomen betragen die Wahrscheinlichkeiten, kein ^{13}C -Atom bzw. genau ein ^{13}C -Atom zu enthalten,

$$P_0 = p^n, \quad P_1 = nqp^{n-1}.$$

Daher gilt

$$\frac{I(M+1)}{I(M)} = \frac{P_1}{P_0} = n \frac{q}{p} = \frac{1}{9}.$$

Somit folgt

$$n = \frac{0.989}{9(0.011)} = 9.9899 \approx \boxed{10}.$$

Die geringe Abweichung von einer ganzen Zahl ergibt sich aus der Rundung der angegebenen Isotopenhäufigkeit und des Intensitätsverhältnisses.

Die charakteristische Färbung mit Eisen(III) in wässriger Lösung weist durch die Bildung farbiger Eisen-Phenolat-Komplexe eine **phenolische Gruppe** nach. Die Verbindungen **1** und **5** enthalten phenolische Hydroxygruppen, aber nur **5** enthält zehn Kohlenstoffatome.

Somit ist **W** **Verbindung 5**, **Eugenol**, oder 2-Methoxy-4-(prop-2-en-1-yl)phenol, $C_{10}H_{12}O_2$:

COc1cc(CC=C)ccc1O

1.4

Verbindung **D** ist ein Natrium-Metall-Fluorid. Ihr Fluor-Massenanteil beträgt

$$w_F = 100.00 - 32.85 - 12.85 = 54.30\%.$$

Für 100.00 g von **D** gilt

$$\begin{aligned} n_{\text{Na}} &= \frac{32.85 \text{ g}}{22.99 \text{ g mol}^{-1}} = 1.4289 \text{ mol}, \\ n_F &= \frac{54.30 \text{ g}}{19.00 \text{ g mol}^{-1}} = 2.8579 \text{ mol}. \end{aligned}$$

Somit ist $\text{Na} : \text{F} = 1 : 2$. Eine auf ein Metallatom bezogene Formel lautet folglich $\text{Na}_a\text{QF}_{2a}$, wobei das Metall die Oxidationsstufe $+a$ besitzt. Seine molare Atommasse muss die folgende Beziehung erfüllen:

$$\frac{M_Q}{a} = \frac{12.85}{32.85}(22.99) = 8.993 \text{ g mol}^{-1}.$$

Für $a = 3$ ergibt sich $M_Q = 26.98 \text{ g mol}^{-1}$, womit **Aluminium** identifiziert ist.

Somit ist **Q** **Aluminium**, Al, SMILES [Al], und **D** ist **Kryolith**, Natriumhexafluoroaluminat, Na_3AlF_6 .

Seine molare Masse beträgt

$$M_D = 3(22.99) + 26.98 + 6(19.00) = 209.95 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die berechneten prozentualen Massenanteile sind

$$w_{\text{Na}} = \frac{68.97}{209.95}(100\%) = 32.85\%, \quad w_{\text{Al}} = \frac{26.98}{209.95}(100\%) = 12.85\%.$$

Kryolith wird bei der Aluminiumherstellung als geschmolzenes Elektrolytmedium verwendet, was mit dem Hinweis auf die industrielle Verwendung übereinstimmt.

Seine SMILES-Darstellung der Ionenzusammensetzung lautet:

[Na+] . [Na+] . [Na+] . [Al+3] . [F-] . [F-] . [F-] . [F-] . [F-] . [F-]

Kryolith enthält oktaedrische $[\text{AlF}_6]^{3-}$ -Einheiten. Die SMILES-Darstellung mit unverbundenen Komponenten erfasst Zusammensetzung und Ladungen, nicht jedoch diese Koordinationsgeometrie oder das Kristallgitter.

C ist Aluminiumfluorid, AlF_3 :

[Al+3] . [F-] . [F-] . [F-]

Da

$$M_{\text{AlF}_3} = 26.98 + 3(19.00) = 83.98 \text{ g mol}^{-1},$$

ergibt sich aus dem Wasseranteil des Hydrats

$$\frac{18.016x}{83.98 + 18.016x} = 0.3916.$$

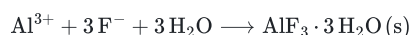
Daraus folgt

$$x = \frac{0.3916(83.98)}{0.6084(18.016)} = 3.0003 \approx \boxed{3}.$$

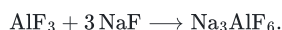
Der Niederschlag ist **Aluminiumfluorid-Trihydrat**, $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$:

[Al+3] . [F-] . [F-] . [F-] . O . O . O

Die zugehörigen ausgeglichenen Reaktionsgleichungen lauten



und



1.5

E ist Hexamethylbenzol, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$:

Cc1c(C)c(C)c(C)c(C)c1C

Zeichnen Sie **E**, indem Sie an jedes Kohlenstoffatom eines Benzolrings eine Methylgruppe setzen. Die sechs äquivalenten Substituenten ergeben die geforderte sechszählige Symmetrie des Substitutionsmusters um eine Achse senkrecht zum Ring.

Sein Wasserstoff-Massenanteil beträgt

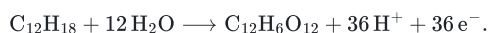
$$w_{\text{H}} = \frac{18(1.008)}{12(12.01) + 18(1.008)}(100\%) = 11.1818\% \approx 11.18\%.$$

Die Oxidation aller sechs benzyllischen Methylgruppen zu Carboxylgruppen ergibt **F**, **Mellitsäure**, oder Benzolhexacarbonsäure, $\text{C}_6(\text{COOH})_6$:

O=C(O)c1c(C(=O)O)c(C(=O)O)c(C(=O)O)c(C(=O)O)c1C(=O)O

Um **F** zu zeichnen, ersetzen Sie jede Methylgruppe in **E** durch $-\text{COOH}$.

Jedes Methyl-Kohlenstoffatom gibt bei der Oxidation sechs Elektronen ab, insgesamt also 36 Elektronen pro Molekül **E**. Die ausgeglichene Oxidations-Teilgleichung lautet



Die Kombination mit der Reduktion von Permanganat in saurer Lösung ergibt



Die Dehydratisierung dreier Paare benachbarter Carboxylgruppen ergibt **G**, **Mellitsäuretrianhydrid**, C_{12}O_9 :

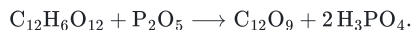
O=C1OC(=O)c2c1c1c(c3c2C(=O)OC3=O)C(=O)OC1=O

Um **G** zu zeichnen, behalten Sie den zentralen Benzolring bei und bilden Sie cyclische Anhydride aus den Carboxylgruppenpaaren an den Positionen 1, 2, 3, 4 und 5, 6. Jedes Paar wird zu einem Fünfring mit der Verknüpfung $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$, der an eine Kante des Benzolrings anelliert ist. Eine Drehung um 120° führt die drei Anhydridringe ineinander über, sodass eine dreizählige Achse senkrecht zum zentralen Ring vorliegt.

Formal verliert **F** drei Wassermoleküle:



Unter Einbeziehung ihrer Aufnahme durch das Dehydratisierungsmittel lautet die Gesamtbilanz



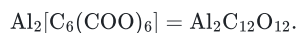
Der Sauerstoff-Massenanteil von **G** beträgt

$$w_{\text{O}} = \frac{9(16.00)}{12(12.01) + 9(16.00)}(100\%) = 49.9792\% \approx 49.98\%.$$

Damit stimmen sowohl die Elementzusammensetzung als auch die Symmetrie überein.

1.6

Mellitsäure ist sechsbasisch. Ihr vollständig deprotoniertes Anion hat die Ladung $6-$, sodass der Ladungsausgleich mit Aluminium(III) das folgende wasserfreie Salz ergibt:



Seine molare Masse beträgt

$$M_{\text{wasserfrei}} = 2(26.98) + 12(12.01) + 12(16.00) = 390.08 \text{ g mol}^{-1}.$$

Der erste Massenverlust ist eine Dehydratisierung:

$$m_{\text{Wasser}} = 10.00 - 5.75 = 4.25 \text{ g},$$

$$n_{\text{Wasser}} = \frac{4.25}{18.016} = 0.2359 \text{ mol}.$$

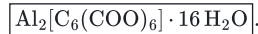
Die Stoffmenge des wasserfreien Salzes beträgt

$$n_{\text{Salz}} = \frac{5.75}{390.08} = 0.0147406 \text{ mol}.$$

Daher beträgt die Anzahl der Wassermoleküle pro Formeleinheit

$$x = \frac{0.235901}{0.0147406} = 16.0036 \approx \boxed{16}.$$

Der Stein ist folglich **Mellit**, Aluminiummellitat-Hexadecahydrat:

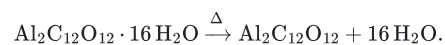


Die SMILES-Darstellung der Zusammensetzung seiner Formeleinheit lautet:

[Al+3].[Al+3].O=C([O-])c1c(C(=O)[O-])c(C(=O)[O-])c(C(=O)[O-])c1C(=O)[O-].O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O

Diese Schreibweise gibt die beiden Aluminiumionen, das Mellitat-Anion und die sechzehn Wassermoleküle an; sie legt deren Koordination im Festkörper nicht fest.

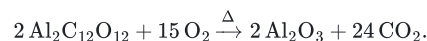
Die Dehydratisierungsgleichung lautet



An der Luft wird das organische Anion oxidiert, wobei **H, Aluminiumoxid**, Al_2O_3 , zurückbleibt:

[Al+3].[Al+3].[O-2].[O-2].[O-2]

Die ausgeglichene Oxidationsgleichung lautet



Somit gilt

$$M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2(26.98) + 3(16.00) = 101.96 \text{ g mol}^{-1}.$$

Mit

$$M_{\text{Stein}} = 390.08 + 16(18.016) = 678.336 \text{ g mol}^{-1},$$

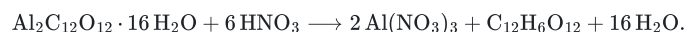
ergeben sich aus 10.00 g die beiden vorhergesagten Rückstandsmassen

$$m_{\text{wasserfrei}} = 10.00 \frac{390.08}{678.336} = 5.7505 \text{ g} \approx 5.75 \text{ g},$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10.00 \frac{101.96}{678.336} = 1.5031 \text{ g} \approx 1.50 \text{ g}.$$

Beide stimmen mit den gemessenen Plateaus überein. Der zweite Massenverlust ist ein **Nettoverlust**: Sauerstoff wird aus der Luft aufgenommen, während Kohlenstoffdioxid entweicht.

Auch das zuvor beschriebene Auflösen in Salpetersäure steht mit dieser Formel im Einklang:



Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

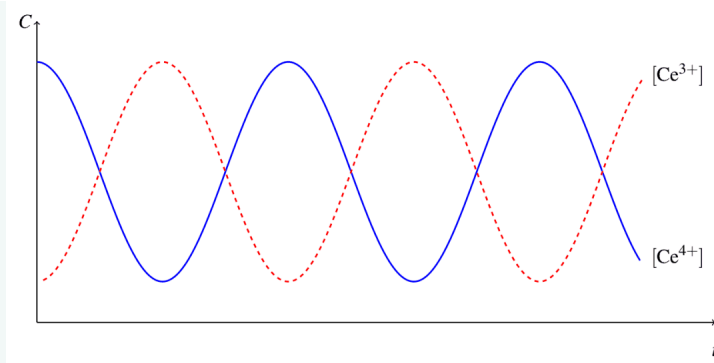
Aufgabe 2: Kinetik der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion

T2. Kinetik der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion

6%

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Σ
2	11	4	2	9	4	3	35

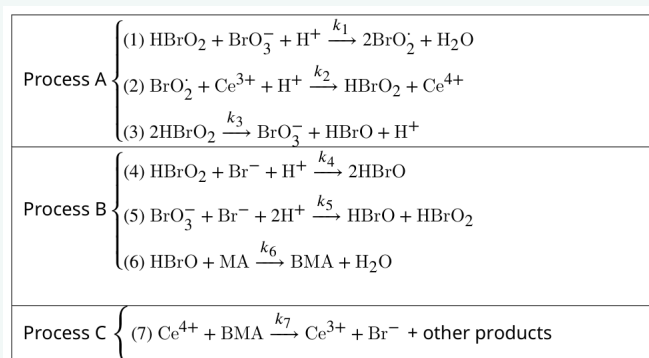
Wenn die Chemikalien KBrO_3 , $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ (Malonsäure, – MA), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ und H_2SO_4 gemischt werden, oszillieren die Konzentration C der Ce-Spezies und die Farbe der Lösung, wobei die Farbe zwischen gelb (aufgrund von Ce^{4+}) und farblos (aufgrund von Ce^{3+}) wechselt. Eine schematische Darstellung ist unten gezeigt:



2.1 — 2.0 Punkte

Stellen Sie die ausgeglichene Gesamtreaktionsgleichung der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (BZ-Reaktion) **auf**. Hinweis: Bei dieser Reaktion wird MA zu CO_2 oxidiert, BrO_3^- zu Br^- reduziert, und Ce(IV) ist ein Katalysator.

Der Mechanismus der BZ-Reaktion ist unten dargestellt (BMA – $\text{CHBr}(\text{COOH})_2$):



$k_1 = 1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$k_2 = 6.2 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$k_3 = 4.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_4 = 2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$k_5 = 2.1 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$
$k_6 = 8.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_7 = 1.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Bei der BZ-Reaktion läuft **Prozess C** kontinuierlich ab, während sich die **Prozesse A und B** abwechseln.

Nehmen Sie an, dass:

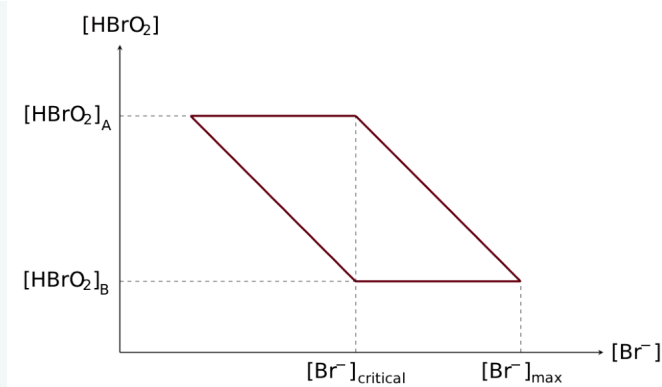
- beim Ablauf von **Prozess A** die Lösung gelb ist und **Prozess B** praktisch nicht abläuft;
- beim Ablauf von **Prozess B** die Lösung farblos ist und **Prozess A** praktisch nicht abläuft;
- $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.06 \text{ M}$, $[\text{MA}]_0 = 0.1 \text{ M}$, $[\text{H}^+]_0 = 0.8 \text{ M}$, $[\text{Ce}^{4+}]_0 = 0.001 \text{ M}$;
- die Konzentrationen der Reaktanten (außer Ce^{4+}) und der pH-Wert während der gesamten BZ-Reaktion konstant gehalten werden.

2.2 — 11.0 Punkte

Berechnen Sie mithilfe der Quasistationaritätsnäherung die stationären molaren Konzentrationen von HBrO_2 in den **Prozessen A und B**, $[\text{HBrO}_2]_A$ und $[\text{HBrO}_2]_B$.

Falls Sie $[\text{HBrO}_2]_A$ und $[\text{HBrO}_2]_B$ nicht berechnen konnten, können Sie für die folgenden Berechnungen die Werte $[\text{HBrO}_2]_A = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ und $[\text{HBrO}_2]_B = 1 \times 10^{-10} \text{ M}$ verwenden.

Während der BZ-Reaktion oszillieren die Konzentrationen von HBrO_2 und Br^- in einer festen Beziehung zueinander. Dies ist im Phasenporträt von $[\text{HBrO}_2]$ gegen $[\text{Br}^-]$ skizziert:



Hier ist $[\text{Br}^-]_{\text{max}}$ die maximale Konzentration und $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$ die kritische Konzentration von Br^- , bei der ein Wechsel der Prozesse von **A zu B** oder von **B zu A** stattfindet. Damit **Prozess A zu Prozess B** wechselt, muss die Reaktionsgeschwindigkeit des Elementarschritts (4) diejenige des Elementarschritts (1) übersteigen und umgekehrt.

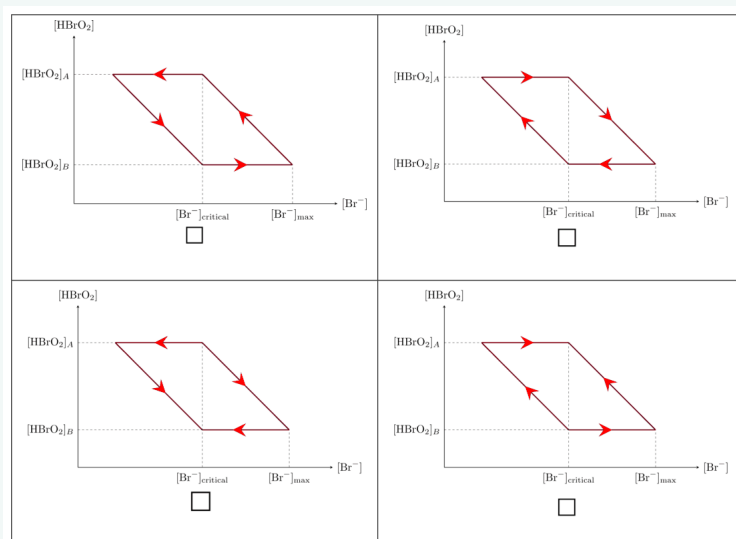
2.3 — 4.0 Punkte

Berechnen Sie $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$.

Falls Sie $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$ nicht berechnen konnten, verwenden Sie für die folgenden Berechnungen $[\text{Br}^-]_{\text{critical}} = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$.

2.4 — 2.0 Punkte

In **welcher Richtung** im Phasenporträt von $[\text{HBrO}_2]$ gegen $[\text{Br}^-]$ ändern sich die Konzentrationen $[\text{HBrO}_2]$ und $[\text{Br}^-]$ mit der Zeit? **Kreuzen Sie** das richtige Kästchen **an**.



Das System durchläuft das Phasenporträt von $[\text{HBrO}_2]$ gegen $[\text{Br}^-]$ nicht mit konstanter Geschwindigkeit, das heißt, die Konzentration $[\text{Br}^-]$ nimmt langsam von $[\text{Br}^-]_{\text{max}} = 7.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ auf $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$ ab und erreicht anschließend fast augenblicklich wieder $[\text{Br}^-]_{\text{max}}$.

2.5 — 9.0 Punkte

Berechnen Sie anhand der Daten die Periodendauer τ der Oszillationen der BZ-Reaktion in Sekunden.

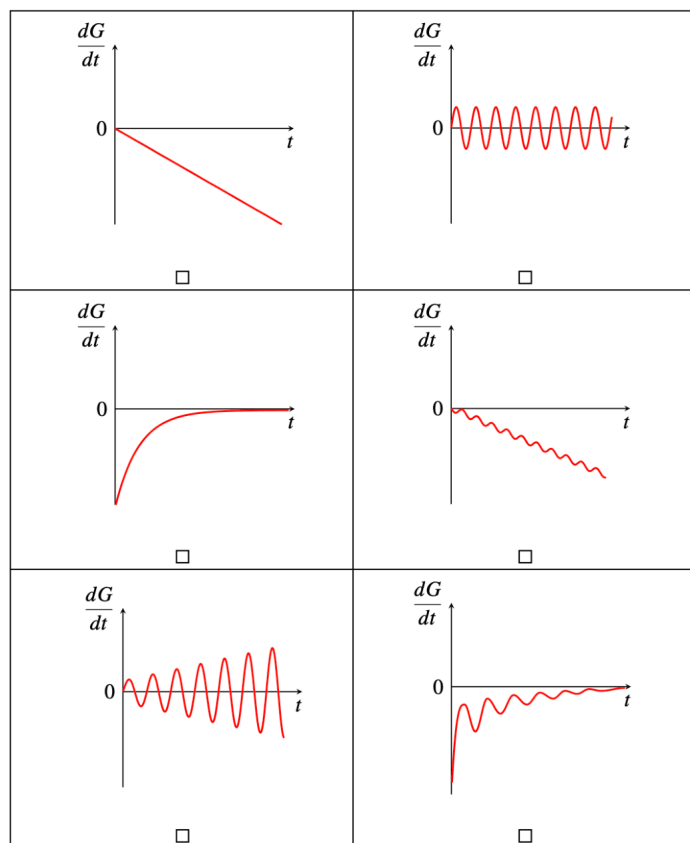
2.6 — 4.0 Punkte

Welche Auswirkungen haben die folgenden Maßnahmen **(1-4)** auf ein **offenes** System, in dem eine BZ-Reaktion abläuft? **Kreuzen Sie** für jeden Fall nur ein Kästchen **(a-e)** **an**.

- | | |
|---|--|
| 1. Zugabe einer kleinen Menge Ce^{4+} während Prozess A . | ☐ a] verlängert Prozess A |
| 2. Zugabe einer kleinen Menge Ag^+ während Prozess B . | ☐ b] verlängert Prozess B |
| 3. Zugabe einer kleinen Menge Br^- während Prozess B . | ☐ c] Prozess A wechselt zu Prozess B |
| 4. Kontinuierliche Zugabe von Br^- . | ☐ d] Prozess B wechselt zu Prozess A |
| | ☐ e] die Oszillationen hören auf |

2.7 — 3.0 Punkte

Welcher Graph stellt qualitativ die Änderungsrate der Gibbs-Energie $\left(\frac{dG}{dt}\right)$ eines **geschlossenen** Systems dar, in dem eine oszillierende Reaktion abläuft? **Kreuzen Sie** das richtige Kästchen **an**.



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1:** $3 \text{CH}_2(\text{COOH})_2 + 4 \text{BrO}_3^- \longrightarrow 9 \text{CO}_2 + 4 \text{Br}^- + 6 \text{H}_2\text{O}$.
- **2.2:** $[\text{HBrO}_2]_{\text{A}} = 6.0 \times 10^{-6} \text{ M}$; $[\text{HBrO}_2]_{\text{B}} = 5.0 \times 10^{-11} \text{ M}$.
- **2.3:** $[\text{Br}^-]_{\text{critical}} = 3.0 \times 10^{-7} \text{ M}$.
- **2.4:** **Diagramm oben rechts** in der Abbildung auf dem Antwortbogen zu 2.4: Durchlaufen **im Uhrzeigersinn**.
- **2.5:** $\tau \approx 48 \text{ s}$.
- **2.6:** Vorgesehene Antworten: **1–c; 2–d; 3–b; 4–e**, vorausgesetzt, die Störung ist ausreichend stark, wie unten erläutert.
- **2.7:** **Graph unten rechts** in der Abbildung auf dem Antwortbogen zu 2.7: dG/dt führt gedämpfte Oszillationen unterhalb von null aus und nähert sich null an.

Lösung

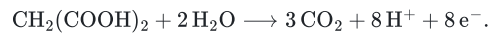
Die im Folgenden verwendeten Spezies haben die folgenden Namen und SMILES.

Spezies	Name	SMILES
$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, MA	Malonsäure	<chem>O=C(O)CC(=O)O</chem>
$\text{CHBr}(\text{COOH})_2$, BMA	Brommalonsäure	<chem>O=C(O)C(Br)C(=O)O</chem>
BrO_3^-	Bromat-Ion	<chem>[O-][Br](=O)=O</chem>
Br^-	Bromid-Ion	<chem>[Br-]</chem>
HBrO_2	Bromige Säure	<chem>O[Br]=O</chem>
HBrO	Hypobromige Säure	<chem>OBr</chem>
$\text{BrO}_2^\bullet$	Bromdioxid-Radikal	<chem>O=[Br]=O</chem>
CO_2	Kohlenstoffdioxid	<chem>O=C=O</chem>
H_2O	Wasser	<chem>O</chem>
H^+	Wasserstoff-Ion (Proton)	<chem>[H+]</chem>
Ce^{4+}	Cer(IV)-Ion	<chem>[Ce+4]</chem>
Ce^{3+}	Cer(III)-Ion	<chem>[Ce+3]</chem>
Ag^+	Silber(I)-Ion	<chem>[Ag+]</chem>
AgBr	Silberbromid	<chem>[Ag+] . [Br-]</chem>

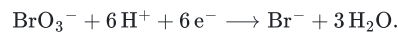
Der SMILES-Ausdruck für Silberbromid gibt die Ionen an, aus denen es besteht, nicht das Kristallgitter des Feststoffs. Die SMILES-Ausdrücke der Ionen zeigen keine Solvatation.

2.1

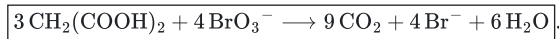
Bei der vollständigen Oxidation eines Moleküls Malonsäure zu drei Molekülen Kohlenstoffdioxid werden acht Elektronen freigesetzt:



Bei der Reduktion von Bromat zu Bromid werden sechs Elektronen verbraucht:



Die Oxidationshalbreaktion wird mit 3 und die Reduktionshalbreaktion mit 4 multipliziert. Durch Kürzen von 24 Elektronen, 24 Wasserstoff-Ionen und des auf beiden Seiten vorkommenden Wassers erhält man



Cer wechselt zyklisch zwischen seinen Oxidationsstufen und wird regeneriert, sodass es in der Nettogleichung nicht erscheint.

2.2

Wir definieren

$$\begin{aligned} x &= [\text{HBrO}_2], & r &= [\text{BrO}_2^\bullet], & b &= [\text{Br}^-], \\ a &= [\text{BrO}_3^-] = 0.06 \text{ M}, & h &= [\text{H}^+] = 0.8 \text{ M}. \end{aligned}$$

Dabei bezeichne v_i die Reaktionsgeschwindigkeit des Elementarschritts i ; stöchiometrische Faktoren werden in den Stoffbilanzen der Spezies gesondert berücksichtigt.

Für **Prozess A** gilt

$$v_1 = k_1 x a h, \quad v_2 = k_2 r [\text{Ce}^{3+}] h, \quad v_3 = k_3 x^2.$$

Die Anwendung der Quasistationaritätsnäherung auf das Bromdioxid-Radikal ergibt

$$\frac{dr}{dt} = 2v_1 - v_2 \simeq 0 \quad \Longrightarrow \quad v_2 = 2v_1.$$

Die Bilanz für bromige Säure lautet

$$\frac{dx}{dt} = -v_1 + v_2 - 2v_3 \simeq 0.$$

Der Faktor 2 vor v_3 ist wesentlich: Bei jedem Ablauf von Schritt (3) werden zwei Moleküle bromige Säure verbraucht. Durch Einsetzen von $v_2 = 2v_1$ erhält man

$$k_1 x a h - 2k_3 x^2 = 0.$$

Die von null verschiedene stationäre Konzentration, die dem aktiven Prozess A entspricht, ist daher

$$x_A = \frac{k_1 a h}{2k_3}.$$

Numerisch ergibt sich

$$x_A = \frac{(1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{s}^{-1})(0.06 \text{ M})(0.8 \text{ M})}{2(4.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1})} = \boxed{6.0 \times 10^{-6} \text{ M}}.$$

Bei **Prozess B** wird in Schritt (5) bromige Säure gebildet und in Schritt (4) verbraucht:

$$v_4 = k_4 x b h, \quad v_5 = k_5 a b h^2.$$

Somit gilt

$$\frac{dx}{dt} = v_5 - v_4 \simeq 0,$$

und durch Kürzen der von null verschiedenen Faktoren b und h erhält man

$$x_B = \frac{k_5 a h}{k_4}.$$

Daraus folgt

$$x_B = \frac{(2.1 \text{ M}^{-3} \text{s}^{-1})(0.06 \text{ M})(0.8 \text{ M})}{2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{s}^{-1}} = 5.04 \times 10^{-11} \text{ M} \approx \boxed{5.0 \times 10^{-11} \text{ M}}.$$

2.3

An der Umschaltsschwelle haben die Schritte (1) und (4) gleiche Geschwindigkeiten:

$$k_1 x a h = k_4 x b_{\text{critical}} h.$$

Durch Kürzen von x und h erhält man

$$b_{\text{critical}} = \frac{k_1 a}{k_4} = \frac{1.0 \times 10^4}{2.0 \times 10^9} (0.06 \text{ M}) = \boxed{3.0 \times 10^{-7} \text{ M}}.$$

Unterhalb dieser Konzentration dominiert Schritt (1) und begünstigt Prozess A. Oberhalb davon dominiert Schritt (4) und begünstigt Prozess B.

2.4

Während Prozess A enthält die Lösung eine nennenswerte Menge Cer(IV), sodass Prozess C Bromid erzeugt. Die Bromidkonzentration steigt entlang des oberen Astes, bis das System zu Prozess B wechselt.

Während Prozess B wird Bromid verbraucht, während die Konzentration der bromigen Säure niedrig bleibt. Das System bewegt sich entlang des unteren Astes nach links, bis die Bromidkonzentration auf die Umschaltsschwelle fällt und Prozess A wieder einsetzt.

Folglich müssen die Pfeile in die folgenden Richtungen zeigen:

- nach rechts entlang der oberen horizontalen Kante;
- nach unten und rechts entlang der rechten schrägen Kante;
- nach links entlang der unteren horizontalen Kante;
- nach oben und links entlang der linken schrägen Kante.

Dies entspricht einem **Durchlaufen im Uhrzeigersinn**, wie im **Diagramm oben rechts in der Abbildung auf dem Antwortbogen zu 2.4** dargestellt.

2.5

Die Periodendauer wird durch die langsame Abnahme der Bromidkonzentration während Prozess B bestimmt. Für die anschließende Rückkehr zur maximalen Konzentration wird eine vernachlässigbare Zeit angenommen.

Die vollständige Bromidbilanz während B lautet

$$\frac{db}{dt} = -v_4 - v_5 + v_7.$$

In der vorgesehenen Näherung ist während des farblosen B-Intervalls sehr wenig Cer(IV) vorhanden, sodass

$$v_7 = k_7[\text{Ce}^{4+}][\text{BMA}]$$

während dieses langsamen Intervalls vernachlässigt wird. Aus der Berechnung unter der Quasistationaritätsnäherung folgt $v_4 = v_5$. Daher gilt

$$\frac{db}{dt} \simeq -2v_5 = -2k_5ah^2b.$$

Sowohl Schritt (4) als auch Schritt (5) verbrauchen Bromid; daraus ergibt sich der Faktor 2.

Die effektive Geschwindigkeitskonstante für den Abbau erster Ordnung ist

$$k_{\text{eff}} = 2k_5ah^2 = 2(2.1 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1})(0.06 \text{ M})(0.8 \text{ M})^2 = 0.16128 \text{ s}^{-1}.$$

Integration ergibt

$$b(t) = b_{\text{max}}e^{-k_{\text{eff}}t}.$$

Mit $b(\tau) = b_{\text{critical}}$ erhält man

$$\tau \simeq \frac{1}{k_{\text{eff}}} \ln \left(\frac{b_{\text{max}}}{b_{\text{critical}}} \right).$$

Somit gilt

$$\tau = \frac{\ln \left(\frac{7.0 \times 10^{-4}}{3.0 \times 10^{-7}} \right)}{0.16128 \text{ s}^{-1}} = 48.0844 \text{ s} \approx \boxed{48 \text{ s}}.$$

2.6

1. Zugabe von Cer(IV) während Prozess A: (c).

Eine Erhöhung von $[\text{Ce}^{4+}]$ beschleunigt Prozess C und damit die Bromidbildung. Wenn dadurch die Bromidkonzentration über ihren kritischen Wert steigt, übertrifft die Geschwindigkeit von Schritt (4) diejenige von Schritt (1), und **Prozess A wechselt zu Prozess B**.

2. Zugabe von Silber(I) während Prozess B: (d).

Silber(I) entfernt Bromid durch Fällung:



Wenn die Bromidkonzentration unter ihren kritischen Wert fällt, wird Schritt (1) dominant, und **Prozess B wechselt zu Prozess A**.

3. Zugabe von Bromid während Prozess B: (b).

Die Bromidkonzentration wird weiter über die Umschaltsschwelle angehoben. Es wird mehr Zeit benötigt, um das Bromid bis zu dieser Schwelle zu verbrauchen; daher **verlängert** die Zugabe **Prozess B**.

4. Kontinuierliche Zugabe von Bromid: (e).

Eine ausreichend starke kontinuierliche Zufuhr hält die Bromidkonzentration oberhalb des kritischen Werts, wodurch Prozess B aufrechterhalten wird und die abwechselnden Umschaltungen verhindert werden. Die **Oszillationen hören auf**.

2.7

Für ein spontan reagierendes geschlossenes System bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gilt

$$\frac{dG}{dt} \leq 0.$$

Die Konzentrationen können oszillieren, und die Geschwindigkeit der Abnahme der Gibbs-Energie kann variieren, während die Gibbs-Energie selbst weiter abnimmt. Bei Annäherung an das Gleichgewicht gilt

$$\frac{dG}{dt} \longrightarrow 0.$$

Der vorgesehene Graph zeigt daher Oszillationen von dG/dt , die unterhalb von null bleiben und abklingen, während sich die Kurve null annähert: der **Graph unten rechts in der Abbildung auf dem Antwortbogen zu 2.7**.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Einblick in die retikuläre Chemie

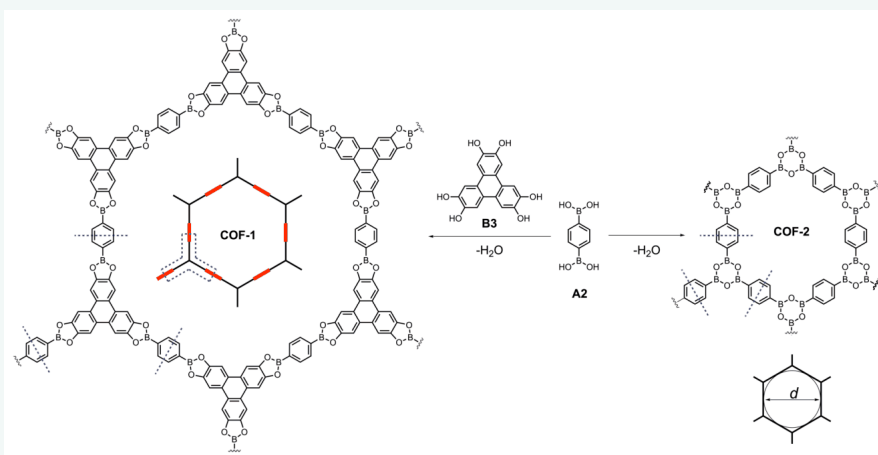
T3. Einblick in die retikuläre Chemie

7%

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	Σ
2	3	23	12	6	12	5	63

Kovalente organische Gerüstverbindungen (COFs) sind eine Klasse von Polymeren, die durch Reaktionen zwischen organischen Vorstufen zwei- oder dreidimensionale Strukturen bilden, wobei kovalente Bindungen entstehen und poröse, kristalline Materialien erhalten werden. Zwei Beispiele für wabenförmige 2D-COFs, die durch Boronsäureester- und Boroxinringe gebildet werden (Wiederholungseinheiten sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet), sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

Die schwarzen und roten dicken Linien stellen in allen Abbildungen der COF-Topologien unterschiedliche Bausteine dar.

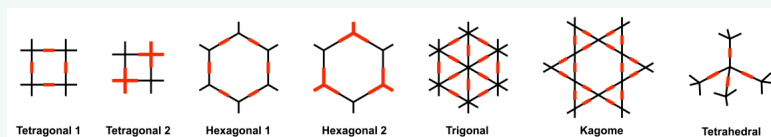
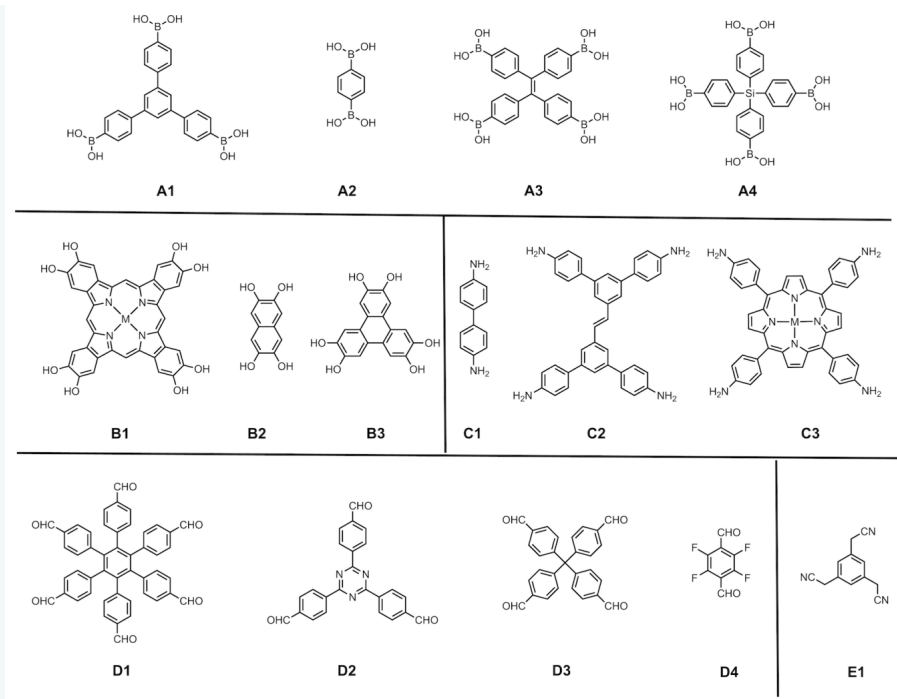


3.1 Bestimmen Sie die Verhältnisformel von **COF-1** und berechnen Sie den Massenanteil (in %, auf zwei Dezimalstellen) von Kohlenstoff in **COF-1**. **2.0 Pkt.**

3.2 Berechnen Sie den Innendurchmesser d der Wabe von **COF-2** in Å unter den folgenden Annahmen: **3.0 Pkt.**

- $\text{C}-\text{C}/\text{C}=\text{C}$ (Arene) = 1.39 Å
- $\text{C}-\text{B}$ = 1.56 Å
- $\text{B}-\text{O}$ = 1.38 Å
- Beachten Sie, dass der Durchmesser d eines einem Sechseck einbeschriebenen Kreises durch $d = \sqrt{3}a$ gegeben ist, wobei a die Seitenlänge des Sechsecks ist.
- Vernachlässigen Sie die Breite der Linker.

Die unten gezeigten Strukturen können 2D- und 3D-COFs bilden. Berücksichtigen Sie bei dieser Aufgabe nur die Bildung von COFs mit Boronsäureestern, Iminen und $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen durch Kondensationsreaktionen. **A–E** stehen für Verbindungsklassen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen.

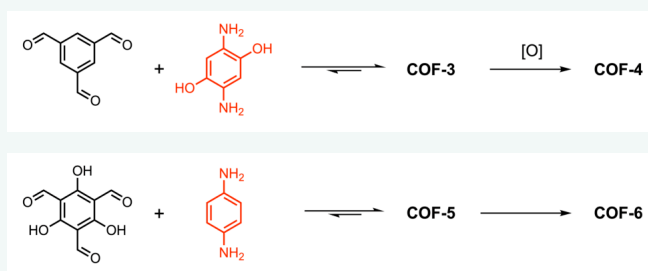


Tetragonal bedeutet *tetragonal*, **Hexagonal** bedeutet *hexagonal*, **Trigonal** bedeutet *trigonal*, **Kagome** bedeutet *Kagome*, **Tetraedrisch** bedeutet *tetraedrisch*.

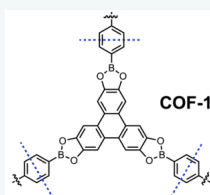
3.3 Füllen Sie alle Tabellenfelder entweder mit weiteren Beispielen für Monomerkombinationen, die die oben gezeigten Topologien ergeben, oder mit „**XXX**“, wenn Sie sicher sind, dass keine weiteren Kombinationen diese Topologie ergeben. Sowohl die Kombinationen als auch die „**XXX**“-Einträge werden bewertet. Für falsche Antworten (sowohl Kombinationen als auch „**XXX**“-Einträge) werden Punkte abgezogen. Leere Tabellenfelder werden nicht bewertet. **23.0 Pkt.**

Tetragonal 1	Tetragonal 2	Hexagonal 1	Hexagonal 2	Trigonal	Kagome	Tetraedrisch
■	■	A2 + B3	E1 + D2	■	C2 + D4	■

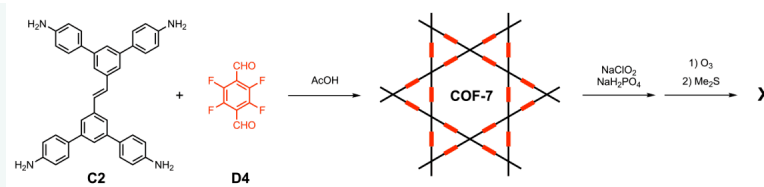
COFs auf Iminbasis lassen sich zwar leicht synthetisieren, sind jedoch unter stark sauren und basischen Bedingungen auch hydrolyseempfindlich. Durch die Einführung von Hydroxygruppen in die Aldehyd- oder Aminmonomere lässt sich dieses Problem überwinden. Das IR-Spektrum von **COF-3** enthielt Banden von Streckschwingungen der funktionellen Imingruppe, das von **COF-4** hingegen nicht. **COF-4** enthält eine andere Art von C=N-Bindungen, und die Elementaranalyse ergab als einzige Änderung gegenüber **COF-3** den Verlust von sechs zusätzlichen Wasserstoffatomen pro Wiederholungseinheit. **COF-5** isomerisiert irreversibel zu **COF-6**, dessen IR-Spektrum keine Imin-Streckschwingungsbanden aufwies.



3.4 Zeichnen Sie die Wiederholungseinheiten der **COFs 3–6**. Kennzeichnen Sie die Grenzen jeder Wiederholungseinheit durch eine gestrichelte Linie, wie unten für **COF-1** gezeigt. **12.0 Pkt.**

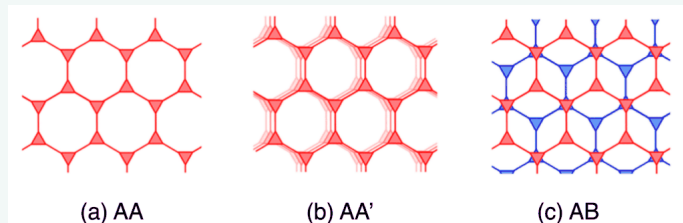


Der Makrocyclus **X** wurde durch postsynthetische Modifikation von **COF-7 (C2 + D4)** mit anschließendem Abbau synthetisiert.



3.5 Zeichnen Sie die kleinste Wiederholungseinheit des Makrocyclus **X**. **6.0 Pkt.**

π - π -Wechselwirkungen führen zu unterschiedlichen Stapelungsanordnungen der COF-Schichten, von denen einige unten dargestellt sind.

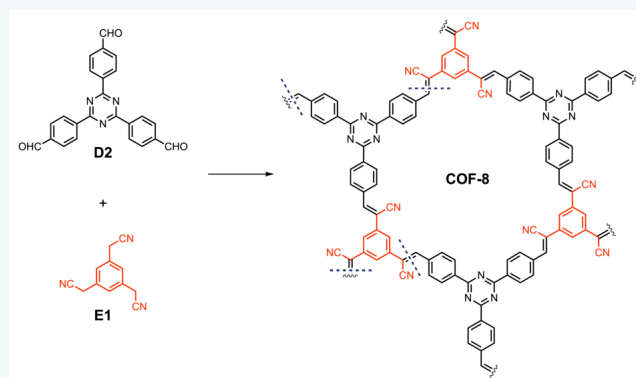


Je nach Stapelungsgeometrie kann die Wechselwirkungsenergie unterschiedlich sein, wie unten gezeigt.

$E / \text{kJ mol}^{-1}$	

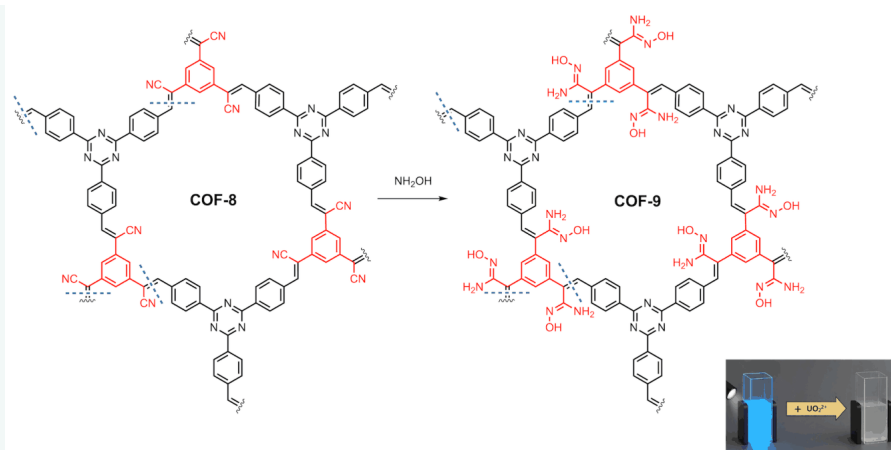
Wechselwirkungsgeometrie	$E / \text{kJ mol}^{-1}$	$E / \text{kJ mol}^{-1}$
Benzol ($X = \text{CH}$) – Benzol (b-b)	-7.9	-12.6
Benzol-Triazin ($X = \text{N}$) (b-t)	-49.8	-55.6
Triazin-Triazin (t-t)	-6.7	-16.7

COF-8, das aus (**E1** + **D2**) synthetisiert wird, zeichnet sich durch seine bemerkenswerte Stabilität aus. Die leicht versetzte **AA'**-Anordnung einer **COF-8**-Doppelschicht weist zwischen zwei Schichten einer Wiederholungseinheit eine π - π -Stapelungsenergie von $-67.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf.



3.6 Berechnen Sie die π - π -Stapelungsenergie zwischen zwei Schichten einer Wiederholungseinheit von **COF-8** für die Anordnungen **AA**, **AB** und **AB'**. Nehmen Sie an, dass die π - π -Stapelung nur zwischen aromatischen Einheiten stattfindet. **12.0 Pkt.**

COF-9, das aus **COF-8** erhalten wird, nimmt UO_2^{2+} -Ionen auf und verliert seine Fluoreszenz. In einem Experiment wurde eine Suspension von 5.000 mg **COF-9** in einer 19.90 mg dm^{-3} UO_2^{2+} -Lösung (200.0 mL) nach Erreichen des Gleichgewichts filtriert. Die Endkonzentration von UO_2^{2+} betrug 9.225 mg dm^{-3} .



3.7 Berechnen Sie die Gleichgewichtsaufnahmekapazität bei einer gegebenen Temperatur (q_e) in mg g^{-1} von **COF-9**. Geben Sie die Anzahl der pro Pore aufgenommenen UO_2^{2+} -Ionen an. Nehmen Sie an, dass das gesamte Uran als UO_2^{2+} -Ionen vorliegt. **5.0 Pkt.**

Periodensystem der Elemente

1 1 H 1.008																	18 2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 Ac -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0			
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -			

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 3.1: Verhältnisformel $\text{C}_9\text{H}_4\text{BO}_2$; Kohlenstoffmassenanteil 69.77% .
- 3.2: $d = 15.00 \text{ \AA}$.
- 3.3: Die beiden leeren Zeilen sind wie folgt auszufüllen:

Tetragonal 1	Tetragonal 2	Hexagonal 1	Hexagonal 2	Trigonal	Kagome	Tetraedrisch
A2 + B1	XXX	A1 + B2	A1 + B3	C1 + D1	A3 + B2	A4 + B2
C3 + D4	XXX	C1 + D2	XXX	XXX	XXX	C1 + D3

- 3.4: **COF-3**: hydroxysubstituiertes Imingerüst; **COF-4**: Benzobisoxazolgerüst; **COF-5**: Enol-Imin-Gerüst; **COF-6**: β -Ketoenamingerüst. Die genaue Verknüpfung, die SMILES-Fragmente und die Grenzen der Wiederholungseinheiten sind unten angegeben.
- 3.5: Die kleinste Wiederholungseinheit enthält eine **von 3,5-Bis(4-aminophenyl)benzaldehyd abgeleitete Einheit** und eine **Tetrafluorterephthaloyleinheit**, die durch Amidbindungen miteinander verbunden sind. Ihre Formel lautet $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_3$, und ihr SMILES mit Verknüpfungspunkten ist $[*:1]\text{Nc1ccc(cc1)-c1cc(C=O)cc(c1)-c1ccc(cc1)NC(=O)c1c(F)c(F)c(c(F)c1F)C(=O)[*:2]$.
- 3.6: $E_{AA} = -38.3$, $E_{AB} = -49.8$, $E_{AB'} = -55.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, pro Paar von Wiederholungseinheiten.

- 3.7: $q_e = 427.0 \text{ mg g}^{-1}$; ungefähr ein UO_2^{2+} -Ion pro Pore.

Lösung

In den folgenden Struktur-SMILES bezeichnet `[ * ]` eine Verknüpfung mit dem übrigen Gerüst. Es handelt sich um endliche Strukturfragmente: Gewöhnliche SMILES legen für sich genommen weder ein unendliches periodisches Gerüst noch dessen gestrichelte Wiederholungsgrenzen fest. Wasser, das bei den Kondensationen abgespalten wird, hat den SMILES `O`.

3.1 — Zusammensetzung von COF-1

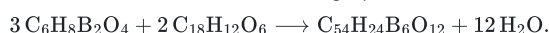
Die Monomere sind:

- **A2, Benzol-1,4-diboronsäure**, $\text{C}_6\text{H}_8\text{B}_2\text{O}_4$: `OB(O)c1ccc(B(O)O)cc1`.
- **B3, Triphenylen-2,3,6,7,10,11-hexol**, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6$: `Oc1cc2c(cc1O)c1cc(O)c(O)cc1cc(O)c(O)cc21`.

Jedes B3-Molekül enthält drei Catecholgruppen, während A2 zwei Boronsäuregruppen enthält. Ihr stöchiometrisches Verhältnis ist somit

$$n(\text{A2}) : n(\text{B3}) = 3 : 2.$$

Bei der Bildung jedes cyclischen Boronsäureesters werden zwei Wassermoleküle abgespalten. Sechs solche Verknüpfungen ergeben daher



Die Produktformel bezeichnet hier die Zusammensetzung eines Gerüsts und kein isoliertes Molekül. Division ihrer Indizes durch sechs ergibt



Mit den angegebenen Atommassen erhält man

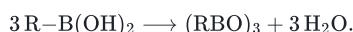
$$M = 9(12.01) + 4(1.008) + 10.81 + 2(16.00) = 154.932 \text{ g mol}^{-1}.$$

Folglich gilt

$$w_C = \frac{9(12.01)}{154.932} \times 100\% = \boxed{69.77\%}.$$

3.2 — Innendurchmesser von COF-2

COF-2 enthält **Boroxinknoten**, deren substituierter Ring durch `[ * ]B1OB([ * ])OB([ * ])O1` dargestellt werden kann. Ihre Bildung folgt der ausgeglichenen Kondensationsgleichung



Betrachtet man den Boroxinring als das gezeichnete regelmäßige Sechseck, so ist sein Abstand vom Mittelpunkt zu einem Boratom gleich seiner Seitenlänge, 1.38 Å. Der Abstand zwischen gegenüberliegenden Kohlenstoffatomen eines regelmäßigen Benzolrings beträgt das Doppelte seiner Seitenlänge.

Der Abstand zwischen den Mittelpunkten zweier benachbarter Boroxinringe – die Seitenlänge der Wabe – beträgt daher

$$\begin{aligned} a &= 2r_{\text{B-O}} + 2r_{\text{C-B}} + 2r_{\text{C-C}} \\ &= 2(1.38) + 2(1.56) + 2(1.39) \\ &= 8.66 \text{ Å}. \end{aligned}$$

Bei Vernachlässigung der Linkerbreite gemäß der Aufgabenstellung ergibt sich

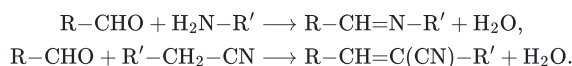
$$d = \sqrt{3}a = \sqrt{3}(8.66) = \boxed{15.00 \text{ Å}}.$$

3.3 — Monomerkombinationen und Topologie

Die zulässigen komplementären funktionellen Gruppen sind:

Kombination	Gebildete Verknüpfung	Stöchiometrie der Kondensation
A + B	Cyclischer Boronsäureester	Eine Boronsäuregruppe + eine Catecholgruppe spalten zwei Wassermoleküle ab
C + D	Imin	Ein Amin + ein Aldehyd spalten ein Wassermolekül ab
E + D	Cyansubstituiertes Alken	Eine aktivierte Methylengruppe + ein Aldehyd spalten ein Wassermolekül ab

Die beiden letztgenannten Reaktionen lassen sich schreiben als



Die idealisierten Verknüpfungsgeometrien in den vorgegebenen Zeichnungen sind:

Verknüpfungsgeometrie	Monomere
Linear, zwei Verknüpfungen	A2, B2, C1, D4
Trigonal, drei Verknüpfungen	A1, B3, D2, E1
Quadratisch, vier Verknüpfungen	B1, C3
Vier Verknüpfungen, die für die Kagome-Anordnung geeignet sind	A3, C2
Planar, sechs Verknüpfungen	D1
Tetraedrisch, vier Verknüpfungen	A4, D3

Daraus ergibt sich die vollständig ausgefüllte Tabelle:

Tetragonal 1	Tetragonal 2	Hexagonal 1	Hexagonal 2	Trigonal	Kagome	Tetraedrisch
■	■	A2 + B3	E1 + D2	■	C2 + D4	■
A2 + B1	XXX	A1 + B2	A1 + B3	C1 + D1	A3 + B2	A4 + B2
C3 + D4	XXX	C1 + D2	XXX	XXX	XXX	C1 + D3

Die Zuordnungen folgen unmittelbar aus der Geometrie:

- **Tetragonal 1:** quadratische Knoten, die durch lineare Linker verbunden sind.
- **Tetragonal 2:** erfordert komplementäre quadratische Knoten beider Farben. Keines der vorgegebenen Paare erfüllt diese Anforderung: A3 besitzt die Verknüpfungsgeometrie des Kagome-Typs, während D3 tetraedrisch ist.
- **Hexagonal 1:** trigonale Knoten, die durch lineare Linker verbunden sind.
- **Hexagonal 2:** alternierende komplementäre trigonale Knoten.
- **Trigonal:** sechsfach verknüpfte D1-Knoten, die über lineare C1-Linker verbunden sind.
- **Kagome:** A3 und C2 liefern die geeignete Geometrie mit vier Verknüpfungen; ihre kompatiblen linearen Partner sind B2 beziehungsweise D4.
- **Tetraedrisch:** tetraedrische A4- oder D3-Knoten, die über kompatible lineare Linker verbunden sind.

E1 + D4 ist eine weitere mögliche Kombination für Hexagonal 1; die beiden oben eingetragenen neuen Beispiele füllen die verfügbaren Felder bereits aus.

Der Vollständigkeit halber sind im Folgenden die Namen und SMILES zur Identifizierung der bei diesen Zuordnungen verwendeten Monomere aufgeführt. A2 und B3 wurden in 3.1 angegeben.

Bezeichnung	Name	SMILES
A1	1,3,5-Tris(4-boronophenyl)benzol	<chem>c1(-c2ccc(B(O)O)cc2)cc(-c2ccc(B(O)O)cc2)cc(-c2ccc(B(O)O)cc2)c1</chem>
A3	1,1,2,2-Tetrakis(4-boronophenyl)ethen	<chem>C(=C(c1ccc(B(O)O)cc1)c1ccc(B(O)O)cc1)(c1ccc(B(O)O)cc1)c1ccc(B(O)O)cc1</chem>
A4	Tetrakis(4-boronophenyl)silan	<chem>[Si](c1ccc(B(O)O)cc1)(c1ccc(B(O)O)cc1)(c1ccc(B(O)O)cc1)c1ccc(B(O)O)cc1</chem>
B1	Metallphthalocyanin mit vier peripheren Catecholgruppen	Ligand als freie Base: <chem>Oc1cc2c(cc1O)-c1nc-2nc2[nH]c(nc3nc(nc4[nH]c(n1)c1cc(O)c(O)cc41)-c1cc(O)c(O)cc1-3)c1cc(O)c(O)cc21</chem>
B2	Naphthalin-2,3,6,7-tetrol	<chem>Oc1cc2cc(O)c(O)cc2cc1O</chem>
C1	Biphenyl-4,4'-diamin oder Benzidin	<chem>Nc1ccc(-c2ccc(N)cc2)cc1</chem>
C2	(E)-1,2-Bis[3,5-bis(4-aminophenyl)phenyl]ethen	<chem>Nc1ccc(-c2cc(-c3ccc(N)cc3)cc(/C=C/c3cc(-c4ccc(N)cc4)cc(-c4ccc(N)cc4)c3)c2)cc1</chem>
C3	Metall-meso-tetrakis(4-aminophenyl)porphyrin	Ligand als freie Base: <chem>Nc1ccc(-c2c3nc(c(-c4ccc(N)cc4)c4ccc([nH]4)c(-c4ccc(N)cc4)c4nc(c(-c5ccc(N)cc5)c5ccc2[nH]5)C=C4)C=C3)cc1</chem>
D1	Hexakis(4-formylphenyl)benzol	<chem>c1(-c2ccc(C=O)cc2)c(-c2ccc(C=O)cc2)c(-c2ccc(C=O)cc2)c(-c2ccc(C=O)cc2)c(-c2ccc(C=O)cc2)c1-c1ccc(C=O)cc1</chem>
D2	2,4,6-Tris(4-formylphenyl)-1,3,5-triazin	<chem>O=Cc1ccc(-c2nc(-c3ccc(C=O)cc3)nc(-c3ccc(C=O)cc3)n2)cc1</chem>
D3	Tetrakis(4-formylphenyl)methan	<chem>C(c1ccc(C=O)cc1)(c1ccc(C=O)cc1)(c1ccc(C=O)cc1)c1ccc(C=O)cc1</chem>
D4	2,3,5,6-Tetrafluorbenzol-1,4-dicarbaldehyd	<chem>O=Cc1c(F)c(F)c(C=O)c(F)c1F</chem>
E1	1,3,5-Tris(cyanmethyl)benzol	<chem>N#CCc1cc(CC#N)cc(CC#N)c1</chem>

Für B1 und C3 ist das Metall *M* in der Abbildung nicht angegeben. Die aufgeführten SMILES beschreiben daher ihre Liganden als freie Basen. In den dargestellten Metallkomplexen werden die beiden inneren N-H-Protonen bei der Metallierung ersetzt, und *M* koordiniert an die vier nach innen gerichteten Stickstoffatome in einer annähernd planaren N₄-Tasche.

3.4 — Wiederholungseinheiten der COFs 3–6

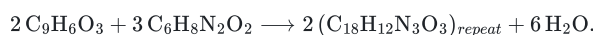
Die zusätzlichen Ausgangsverbindungen sind:

Name	Formel	SMILES
Benzol-1,3,5-tricarbaldehyd	C ₉ H ₆ O ₃	<chem>O=Cc1cc(C=O)cc(C=O)c1</chem>
2,5-Diaminobenzol-1,4-diol	C ₆ H ₈ N ₂ O ₂	<chem>Nc1c(O)cc(N)c(O)c1</chem>
2,4,6-Trihydroxybenzol-1,3,5-tricarbaldehyd	C ₉ H ₆ O ₆	<chem>O=Cc1c(O)c(C=O)c(O)c(C=O)c1O</chem>
Benzol-1,4-diamin	C ₆ H ₈ N ₂	<chem>Nc1ccc(N)cc1</chem>

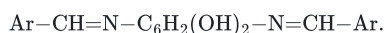
Platzieren Sie für jede geforderte Zeichnung einer Wiederholungseinheit **einen vollständigen zentralen Knoten mit drei Verknüpfungen** in der Mitte, zeichnen Sie die drei daran gebundenen Linker und führen Sie eine gestrichelte Grenzlinie durch die Mitte des zentralen Benzolrings jedes Linkers. Jede Wiederholungseinheit enthält somit einen Knoten und drei halbe Linker, genau wie im vorgegebenen Beispiel COF-1.

COF-3: hydroxysubstituiertes Imingerüst

Durch Kondensation entstehen drei Iminverknüpfungen pro zentralem Benzolknoten:



Jeder vollständige Linker zwischen zentralen Benzolknoten lautet



Die beiden über den Iminstickstoff gebundenen Substituenten stehen am Linkerring para zueinander; jede erhalten gebliebene Hydroxygruppe steht ortho zu einem über den Iminstickstoff gebundenen Substituenten.

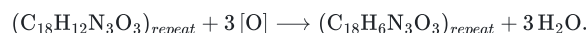
- **Benzolknoten mit drei Verknüpfungen:** [*:1]c1cc([*:2])cc([*:3])c1
- **Hydroxysubstituierter Bis(imin)-Linker:** [*:1]/C=N/c1c(O)cc(/N=C/[*:2])c(O)c1

Die Schrägstriche zeigen die gestreckte Iminkonfiguration. Die Zusammensetzung der Wiederholungseinheit ist $C_{18}H_{12}N_3O_3$.

COF-4: Benzobisoxazolgerüst

Jedes ortho-Hydroxyimin durchläuft eine oxidative Cyclisierung. Der phenolische Sauerstoff bindet an den benachbarten Iminkohlenstoff, wodurch ein anellierter fünfgliedriger **1,3-Oxazolring** entsteht.

An jeder Stelle gehen insgesamt der Wasserstoff am Iminkohlenstoff und der phenolische Wasserstoff verloren. Drei Stellen pro Wiederholungseinheit führen daher zum Verlust von sechs Wasserstoffatomen:



Hier bezeichnet $[O]$ ein oxidierendes Sauerstoffäquivalent.

Der zentrale Benzolknoten mit drei Verknüpfungen bleibt unverändert. Jeder Linker wird zu einem Benzolring, an dessen beiden gegenüberliegenden Kanten jeweils ein Oxazolring anelliert ist:

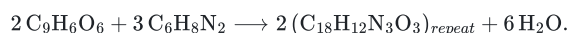
- **An Benzol anellierter Bis(1,3-oxazol)-Linker:** [*:1]c1nc2cc3oc([*:2])nc3cc2o1

Beide äußeren Verknüpfungspunkte liegen an den Kohlenstoffatomen zwischen O und N in den jeweiligen Oxazolringen.

Dies erklärt sämtliche Beobachtungen: Es geht weder Sauerstoff noch Stickstoff verloren, pro Wiederholungseinheit verschwinden genau sechs Wasserstoffatome, und die verbleibenden $C=N$ -Bindungen gehören zu aromatischen Oxazolringen statt zu gewöhnlichen Imingruppen.

COF-5: Enol-Imin-Gerüst

Bei der anfänglichen Kondensation bleiben die drei phenolischen Hydroxygruppen des Aldehydmonomers erhalten:



Zeichnen Sie einen zentralen Benzolring mit alternierenden OH-Gruppen und $-CH=N-$ -Armen. Die Stickstoffatome sind über para-Phenylenlinker mit benachbarten Knoten verbunden.

- **Hydroxylierter Knoten mit drei Verknüpfungen:** Oc1c([*:1])c(O)c([*:2])c(O)c1[*:3]
- **Para-Phenylen-Bis(imin)-Linker:** [*:1]/C=N/c1ccc(/N=C/[*:2])cc1

Die Formel der Wiederholungseinheit lautet wiederum $C_{18}H_{12}N_3O_3$.

COF-6: β -Ketoenamingerüst

COF-5 durchläuft eine Protonenübertragung und eine Umlagerung der Bindungen:



Dies ist eine Tautomerisierung, sodass keine Atome hinzukommen oder entfernt werden:



Für die Zeichnung der Wiederholungseinheit:

1. Ersetzen Sie die drei phenolischen $C-OH$ -Gruppen durch drei $C=O$ -Gruppen.
2. Ersetzen Sie jede exocyclische $-CH=N-Ar$ -Verknüpfung durch $=CH-NH-Ar$.
3. Zeichnen Sie den zentralen sechsgliedrigen Ring mit Einfachbindungen zwischen seinen Ringatomen.

Das zentrale Strukturmotiv ist somit **2,4,6-Tris(arylaminomethylen)cyclohexan-1,3,5-trion**:

- **Ketoenamin-Knotenfragment:** O=C1C(=CN[*:1])C(=O)C(=CN[*:2])C(=O)C1=CN[*:3]
- **Verknüpfende para-Phenylengruppe:** [*:1]c1ccc([*:2])cc1

Die Wiederholungseinheit bleibt $C_{18}H_{12}N_3O_3$. Ihre Stickstoffatome sind nun Enamin-NH-Atome, was das Fehlen gewöhnlicher Imin-Streckschwingungsbanden erklärt.

3.5 — Kleinste Wiederholungseinheit des Makrocyclus X

Es finden zwei aufeinanderfolgende Strukturänderungen statt.

Zunächst werden die Imine von COF-7 zu **Amiden** oxidiert:

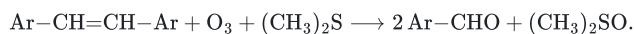


Folglich stammt jedes Carbonylkohlenstoffatom in diesen neuen Amiden aus einem D4-Aldehyd und jedes Amidstickstoffatom aus C2. Die korrekte Orientierung der Verknüpfung ist daher



Die Reagenzien sind **Natriumchlorit**, $[Na^+] \cdot [O^-]Cl=O$, und **Natriumdihydrogenphosphat**, $[Na^+] \cdot [O^-]P(=O)(O)O$. Essigsäure, $CC(=O)O$, katalysiert die vorausgehende Iminbildung.

Anschließend spaltet eine reduktive Ozonolyse das zentrale Alken von C2:



Hier ist Ozon $[O^-][O^+]=O$, Dimethylsulfid ist CSC und Dimethylsulfoxid ist CS(C)=O.

Jede C2-Hälfte wird daher zu einem **von 3,5-Bis(4-aminophenyl)benzaldehyd abgeleiteten Fragment**, dessen Aminogruppen bereits in Amide eingebaut sind. Das entsprechende freie Diamin ist **3,5-Bis(4-aminophenyl)benzaldehyd**, O=Cc1cc(-c2ccc(N)cc2)cc(-c2ccc(N)cc2)c1.

Die kleinste Wiederholungseinheit von X besteht aus:

- einem zentralen Benzolring mit einer Formylgruppe und zwei Arylsubstituenten an alternierenden Positionen;

- einer para-Phenylengruppe an jedem Arylarm;
- zwei Amidverknüpfungen;
- einem tetrafluorierten Benzolring, dessen beide Carbonylgruppen para zueinander stehen.

Ihr eindeutiger SMILES für das Wiederholungsfragment lautet

[*:1]Nc1ccc(cc1)-c1cc(C=O)cc(c1)-c1ccc(cc1)NC(=O)c1c(F)c(F)c(c(F)c1F)C(=O)[*:2]

Verbinden Sie den endständigen Carbonylkohlenstoff einer Wiederholungseinheit mit dem Stickstoff am Anfang der nächsten. Der erhalten gebliebene hexagonale Ringzug enthält sechs solche Wiederholungseinheiten und ergibt das **cyclische Hexamer X**, $C_{162}H_{84}F_{24}N_{12}O_{18}$. Sein vollständiger molekularer SMILES lautet

N1c2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)Nc2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)Nc2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)Nc2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)Nc2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)1

Dies legt die Konnektivität fest; eine eindeutige dreidimensionale Konformation des Makrocyclus wird damit nicht behauptet.

3.6 — Stapelungsenergien von COF-8

Eine primitive Wiederholungseinheit enthält einen von D2 abgeleiteten Knoten und einen von E1 abgeleiteten Knoten. Ihre aromatischen Ringe sind:

- drei periphere Benzolringe aus D2;
- ein zentraler 1,3,5-Triazinring aus D2;
- ein Benzolring aus E1.

Somit gibt es **vier Benzolringe und einen Triazinring** pro Wiederholungseinheit. Benzol ist c1ccccc1; 1,3,5-Triazin ist c1ncncn1.

Die angegebene AA'-Energie bestätigt diese Anzahl:

$$4(-12.6) + (-16.7) = -67.1 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Bei **AA** liegen alle entsprechenden Ringe direkt übereinander:

$$E_{AA} = 4E_{b-b} + E_{t-t} = 4(-7.9) + (-6.7) = \boxed{-38.3 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Bei **AB** liegt infolge der Verschiebung ein von E1 abgeleiteter Benzolknoten über einem von D2 abgeleiteten Triazinknoten. Pro primitiver Wiederholungseinheit gibt es einen solchen aromatischen Kontakt. Der andere Knoten liegt über einer Pore, und die peripheren Phenylenringe liegen nicht deckungsgleich übereinander.

Daher gilt

$$E_{AB} = E_{b-t} = \boxed{-49.8 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Für die leicht versetzte **AB'**-Anordnung ist die Wechselwirkung zwischen versetzt angeordnetem Benzol und Triazin zu verwenden:

$$E_{AB'} = \boxed{-55.6 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Die Kontaktbilanz lautet:

Anordnung	b-b-Paare	b-t-Paare	t-t-Paare	Energie / kJ mol^{-1}
AA	4	0	1	-38.3
AA', vorgegebene Kontrolle	4	0	1	-67.1
AB	0	1	0	-49.8
AB'	0	1	0	-55.6

Jedes aromatische Paar wird einmal gezählt, obwohl es zwei Schichten umfasst.

3.7 — Aufnahmekapazität und Uranylionen pro Pore

Die aufgenommene Uranylmasse beträgt

$$\begin{aligned} m_{\text{absorbed}} &= (C_0 - C_e)V \\ &= (19.90 - 9.225) \text{ mg dm}^{-3} \times 0.2000 \text{ dm}^3 \\ &= 2.135 \text{ mg}. \end{aligned}$$

Damit ergibt sich

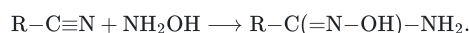
$$q_e = \frac{2.135 \text{ mg}}{0.005000 \text{ g}} = \boxed{427.0 \text{ mg g}^{-1}}.$$

Um die Anzahl der Ionen pro Pore zu bestimmen, ist zunächst die einer Pore zugeordnete Gerüstmasse zu ermitteln.

D2 und E1 haben die Formeln $C_{24}H_{15}N_3O_3$ beziehungsweise $C_{12}H_9N_3$. Drei Kondensationen pro Wiederholungseinheit ergeben



Hydroxylamin, NO , wandelt jede Nitrilgruppe in ein **Amidoxim** um, das durch $[*]C(=NO)N$ dargestellt wird:



Pro Wiederholungseinheit gibt es drei Nitrilgruppen, daher gilt



Somit ergibt sich

$$M_{\text{COF-9,repeat}} = 36(12.01) + 27(1.008) + 9(14.01) + 3(16.00) = 633.666 \text{ g mol}^{-1}.$$

Eine wabenförmige Pore hat sechs Eckpunkte, von denen jeder drei Poren gemeinsam ist. Sie entspricht daher zwei vollständigen Knoten: einem von D2 abgeleiteten Knoten und einem von E1 abgeleiteten Knoten. Somit **entspricht eine primitive Wiederholungseinheit einer Pore**.

Das **Uranylion**, $\text{O}=[\text{U}+2]=\text{O}$, besitzt eine lineare $\text{O}-\text{U}-\text{O}$ -Einheit und die molare Masse

$$M_{\text{UO}_2^{2+}} = 238.03 + 2(16.00) = 270.03 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die Stoffmengen im Experiment betragen

$$n_{\text{UO}_2^{2+}} = \frac{2.135 \times 10^{-3}}{270.03} = 7.907 \times 10^{-6} \text{ mol},$$

$$n_{\text{pores}} = \frac{5.000 \times 10^{-3}}{633.666} = 7.891 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Ihr Verhältnis ist

$$\frac{n_{\text{UO}_2^{2+}}}{n_{\text{pores}}} = 1.002 \approx \boxed{1 \text{ Uranylion pro Pore}}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Die nukleare Vergangenheit Usbekistans

T4. Die nukleare Vergangenheit Usbekistans

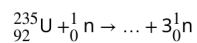
6%

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	Σ
2	3	3	2	2	2	2	2	4	22

Natürliches Uran besteht hauptsächlich aus zwei Isotopen, ^{235}U und ^{238}U . ^{235}U ist für die Aufrechterhaltung von Kernspaltungsreaktionen verantwortlich.

4.1 Berechnen Sie die relative Atomhäufigkeit von ^{235}U in natürlichem Uran unter der Annahme, dass es nur aus den Isotopen ^{235}U (235.04 a.u.) und ^{238}U (238.05 a.u.) besteht. **2.0 P.**

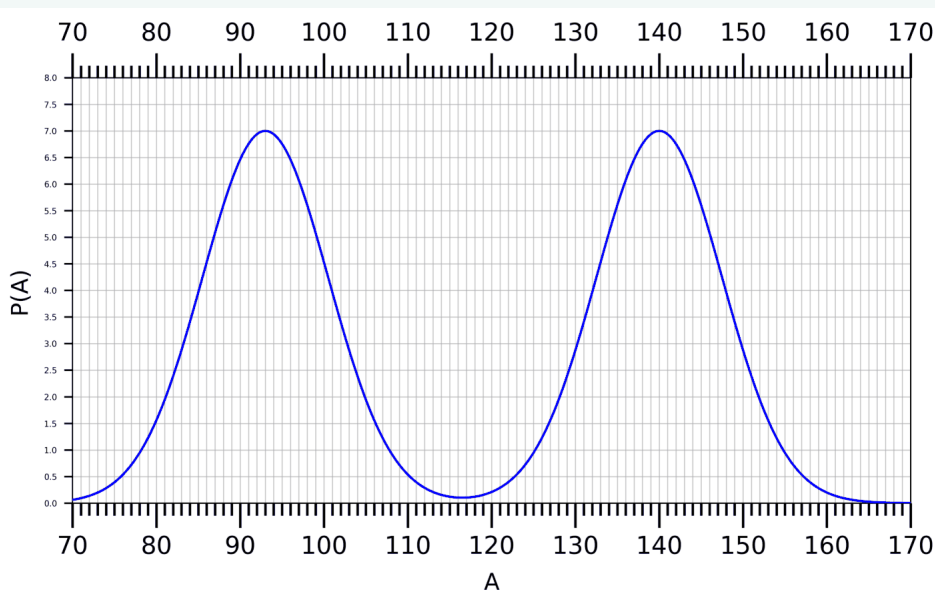
Die wichtigste Reaktion in Kernkraftwerken ist die Reaktion, bei der ^{235}U ein Neutron absorbiert und gespalten wird, wobei Energie freigesetzt wird und drei zusätzliche Neutronen entstehen, wodurch eine Kettenreaktion aufrechterhalten wird.



Neutronen, die die Kettenreaktion auslösen, werden auf verschiedene Arten erzeugt:

- Reaktion von ^{11}B mit α -Teilchen im Reaktorkern
- Wechselwirkung von γ -Strahlung mit ^2D -Kernen, die im Kühlwasser des Reaktors vorhanden sind
- Reaktion von ^9Be mit α -Teilchen, die in einer extern installierten Neutronenquelle erzeugt werden.

4.2 Geben Sie die Kernreaktionsgleichungen für (a), (b) und (c) an. **3.0 P.**



Das obige Diagramm zeigt die prozentuale Ausbeute $P(A)$ der bei der Spaltung von ^{235}U entstehenden Spaltprodukte in Abhängigkeit von der Massenzahl A .

4.3 Geben Sie die Gleichung der wichtigsten Kernspaltungsreaktion von ^{235}U nach Neutronenabsorption an. Die beiden bei dieser Reaktion gebildeten Elemente stehen in derselben Gruppe des Periodensystems. **3.0 P.**

4.4 Berechnen Sie die bei dieser Reaktion freigesetzte Energie (ΔE , MeV), wenn die Bindungsenergie $BE(^{235}\text{U}) = 7.59$ MeV/Nukleon und die mittlere Bindungsenergie der Spaltprodukte $BE(\text{Spaltpr.}) = 8.45$ MeV/Nukleon beträgt. Vernachlässigen Sie die Bindungsenergie freier Neutronen. **2.0 P.**

Spaltneutronen entstehen mit einer mittleren Energie von 2 MeV und werden durch zahlreiche Streuprozesse an Kernen abgebremst. Nach mehreren Stößen nimmt ihre Geschwindigkeit so weit ab, dass ihre mittlere kinetische Energie derjenigen der umgebenden Atome oder Moleküle entspricht.

Das **logarithmische Energiedekrement** ξ gibt die mittlere Abnahme des Logarithmus der Neutronenenergie pro Stoß an:

$$\xi = \ln \left(\frac{E_{\text{initial}}}{E_{\text{final}}} \right)$$

E_{initial} und E_{final} sind die Neutronenenergien vor bzw. nach einem Stoß.

ξ ist für jede Materialart konstant und hängt nicht von der anfänglichen Neutronenenergie ab.

4.5 Bestimmen Sie die mittlere Anzahl der erforderlichen Stöße n_{el} um ein Neutron von 2 MeV auf 0.012 eV abzubremesen, wenn Wasser als Moderator verwendet wird. $\xi(\text{Wasser}) = 0.948$ **2.0 P.**

Im Jahr 1963 kam es im Gasfeld *Urtabulak* zu einem unkontrollierten Erdgasausbruch aus einem Bohrloch, bei dem enorme Mengen brennenden Methans austraten.

4.6 Berechnen Sie $\Delta_r H_{298}^\circ$ (kJ mol⁻¹) für die Verbrennung von einem Mol Methan bei 298 K. **Nehmen** Sie an, dass alle Stoffe gasförmig sind. Verwenden Sie die folgenden thermodynamischen Daten. **2.0 P.**

$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_4)$	-74.8 kJ mol ⁻¹
$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O, gasförmig})$	-241.8 kJ mol ⁻¹
$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2)$	-393.5 kJ mol ⁻¹
$C_P(\text{CH}_4)$	35 J mol ⁻¹ K ⁻¹
$C_P(\text{H}_2\text{O, gasförmig})$	34 J mol ⁻¹ K ⁻¹
$C_P(\text{O}_2)$	29 J mol ⁻¹ K ⁻¹
$C_P(\text{CO}_2)$	37 J mol ⁻¹ K ⁻¹

Falls Sie für 4.6 kein Ergebnis erhalten haben, verwenden Sie für die weiteren Berechnungen $\Delta_r H_{298}^\circ = -750$ kJ mol⁻¹.

4.7 Berechnen Sie $\Delta_r H_{2000}$ (kJ mol⁻¹) pro Mol Methan für die Verbrennungsreaktion bei 2000 K. **Nehmen** Sie an, dass alle Stoffe gasförmig sind. **2.0 P.**

Falls Sie für 4.7 kein Ergebnis erhalten haben, verwenden Sie für die weiteren Berechnungen $\Delta_r H_{2000} = -700$ kJ mol⁻¹.

Nehmen Sie an, dass Methan vor seiner Entzündung bei 101.325 kPa und 298 K mit einem Volumenstrom von $Q = 2.2 \times 10^5$ m³ pro Tag aus dem Bohrloch strömt.

4.8 Berechnen Sie die gesamte pro Tag durch vollständige isotherme Verbrennung von Methan bei $T = 2000$ K freigesetzte Energie E (in J day⁻¹). **2.0 P.**

Der Gasaustritt in *Urtabulak* wurde durch eine unterirdische Kernexplosion mit einem TNT-Äquivalent von 30 Kilotonnen beendet, die die Lagerstätte zum Einsturz brachte und die Austrittsstelle abdichtete. 1 Tonne TNT-Äquivalent entspricht einer Energie von 4.184 GJ.

4.9 Berechnen Sie mit dem Wert aus 4.4 die Gesamtzahl der Spaltungen TN während der Kernexplosion. **Berechnen** Sie die Masse m des bei der Explosion verwendeten angereicherten Urans (in kg) unter der Annahme, dass es einen Massenanteil von 90% des Isotops ^{235}U enthielt und 33% des ^{235}U gespalten wurden.

Falls Sie für 4.4 kein Ergebnis erhalten haben, verwenden Sie $\Delta E = 200$ MeV. **4.0 P.**

Physikalische Konstanten und Gleichungen

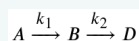
Konstanten

Avogadro-Konstante	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universelle 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	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Standarddruck	$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Ionenprodukt des Wassers bei 25 °C	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
Nullpunkt der Celsius-Skala	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Elektronenvolt	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Watt	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Coulomb	$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$

Nanometer	$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Metrische Tonne	$1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$
Liter	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$

Gleichungen

Ideale Gasgleichung	$PV = nRT$
Daltonsches Gesetz	$P_i = x_i P$
Lambert-Beersches Gesetz	$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$
Energie eines Photons	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Wärme und Temperaturänderung	$Q = nC_m \Delta T$
Definition der Gibbs-Energie	$G = H - TS$
Gibbs-Energie und Gleichgewichtskonstante	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$
Temperaturabhängigkeit der Enthalpieänderung (bei $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_p (T_2 - T_1)$
Temperaturabhängigkeit der Entropieänderung (bei $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r S_{T_2} = \Delta_r S_{T_1} + \Delta_r C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
Henderson-Hasselbalch-Gleichung	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
Mittlere Reaktionsgeschwindigkeit	$r = \frac{\Delta c}{\Delta t}$
Geschwindigkeitsgesetz	$r = k[\text{A}]^x [\text{B}]^y$
Arrhenius-Gleichung	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
Integriertes Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion 1. Ordnung	$c = c_0 e^{-kt}$ $kt = \ln \frac{c_0}{c}$
Lebensdauer eines Reaktanden bei einer Reaktion 1. Ordnung	$\tau = \frac{1}{k}$
Integriertes Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion n-ter Ordnung ($n \neq 1$)	$kt = \frac{1}{n-1} (c^{1-n} - c_0^{1-n})$ für $n \neq 1$
Konzentration eines Zwischenprodukts bei einer Folgereaktion:	$[\text{B}] = \frac{k_1 [\text{A}]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$



Verhältnis der Produkte bei konkurrierenden Reaktionen:	$\frac{[\text{B}]}{[\text{C}]} = \frac{k_1}{k_2}$
---	---



Michaelis-Menten-Gleichung	$r_0 = r_{\max} \frac{[\text{S}]_0}{K_M + [\text{S}]_0}$
Spezifische Oberfläche	$s = \frac{S}{m}$
Folgen: arithmetisch, geometrisch	$a_n = a_1 + d(n-1)$ $a_n = a_1 q^{n-1}$
Summe einer geometrischen Folge	$\sum_{k=0}^n a_1 q^k = a_1 \frac{q^{n+1} - 1}{q - 1}$
Volumen einer Kugel mit Radius r	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$
Oberfläche einer Kugel mit Radius r	$S = 4\pi r^2$
Volumen eines Kegels mit Grundkreisradius r und Höhe h	$V = \frac{1}{3} \pi r^2 h$
Volumen eines Zylinders mit Grundkreisradius r und Höhe h	$V = \pi r^2 h$

Betrachten Sie alle Gase als ideal.

Bei Berechnungen von Gleichgewichtskonstanten werden alle Konzentrationen auf die Konzentration 1 mol dm^{-3} bezogen.

Periodensystem der Elemente

1 H 1.008																	18 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 Ac -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0			
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -			

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 4.1: Die relative Atomhäufigkeit von ^{235}U beträgt $0.664\% \approx 0.66\%$.
- 4.2:
 - (a) $^{11}_5\text{B} + ^4_2\text{He} \longrightarrow ^{14}_7\text{N} + ^1_0\text{n}$
 - (b) $^2_1\text{H} + \gamma \longrightarrow ^1_1\text{H} + ^1_0\text{n}$
 - (c) $^9_4\text{Be} + ^4_2\text{He} \longrightarrow ^{12}_6\text{C} + ^1_0\text{n}$
- 4.3: Die Spaltfragmente sind Rubidium-93 und Caesium-140, beides Elemente der Gruppe 1:

$$^{235}_{92}\text{U} + ^1_0\text{n} \longrightarrow ^{93}_{37}\text{Rb} + ^{140}_{55}\text{Cs} + 3\ ^1_0\text{n}$$
- 4.4: $\Delta E = 185.2\text{ MeV}$ pro Spaltung.
- 4.5: $n_c = 19.97 \approx 20$ Stöße.
- 4.6: $\Delta_r H_{298}^\circ = -802.3\text{ kJ mol}^{-1}$.
- 4.7: $\Delta_r H_{2000}^\circ = -781.9\text{ kJ mol}^{-1}$.
- 4.8: $E \approx 7.0 \times 10^{12}\text{ J day}^{-1}$.
- 4.9: $TN \approx 4.23 \times 10^{24}$ Spaltungen; die Masse des angereicherten Urans beträgt $m \approx 5.6\text{ kg}$.

Lösung

4.1 — Relative Atomhäufigkeit

Das bereitgestellte Periodensystem gibt die mittlere Atommasse von natürlichem Uran mit 238.03 a.u. an. Sei x der Atomanteil von ^{235}U . Der Atomanteil von ^{238}U ist dann $1 - x$, sodass

$$238.03 = 235.04x + 238.05(1 - x).$$

Daraus folgt

$$x = \frac{238.05 - 238.03}{238.05 - 235.04} = \frac{0.02}{3.01} = 0.0066445.$$

Mit den angegebenen gerundeten Atommassen ergibt sich somit

$$100x = 0.66445\% \approx 0.66\%.$$

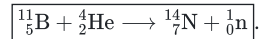
4.2 — Neutronenerzeugende Reaktionen

Bei jeder Kernreaktion bleiben sowohl die Massenzahl A als auch die Ordnungszahl Z erhalten. Ein α -Teilchen ist ein Helium-4-Kern, ${}^4_2\text{He}$.

(a) Nach der Emission eines Neutrons hat der Restkern

$$A = 11 + 4 - 1 = 14, \quad Z = 5 + 2 = 7.$$

Die Ordnungszahl 7 gehört zu Stickstoff, sodass das Produkt Stickstoff-14 ist:



(b) Ein Deuteriumkern, ${}^2_1\text{H}$, enthält ein Proton und ein Neutron. Durch die Absorption eines Photons mit ausreichend hoher Energie werden sie voneinander getrennt:

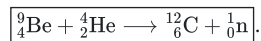


Der Wasserstoff-1-Kern ist ein Proton.

(c) Der Restkern hat

$$A = 9 + 4 - 1 = 12, \quad Z = 4 + 2 = 6.$$

Die Ordnungszahl 6 gehört zu Kohlenstoff, sodass Kohlenstoff-12 entsteht:



Diese Kernreaktionsgleichungen beschreiben Atomkerne; die Elektronenzahlen gehen nicht in die Bilanzen ein.

4.3 — Identifizierung der Spaltfragmente

Die beiden Maxima im bereitgestellten Diagramm liegen ungefähr bei

$$A_{\text{leicht}} = 93, \quad A_{\text{schwer}} = 140.$$

Ihre Summe beträgt 233, was mit der angegebenen Emission von drei Neutronen übereinstimmt:

$$235 + 1 = 93 + 140 + 3.$$

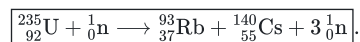
Die Erhaltung der Ordnungszahl erfordert

$$Z_{\text{leicht}} + Z_{\text{schwer}} = 92.$$

Rubidium und Caesium erfüllen die Bedingung, derselben Gruppe anzugehören: Beide sind Elemente der Gruppe 1, und es gilt

$$Z(\text{Rb}) + Z(\text{Cs}) = 37 + 55 = 92.$$

Ordnet man Rubidium dem leichteren und Caesium dem schwereren Fragment zu, erhält man



Sowohl die Massenzahl als auch die Ordnungszahl sind bilanziert.

4.4 — Pro Spaltung freigesetzte Energie

Die freigesetzte Energie entspricht der Zunahme der gesamten Kernbindungsenergie.

Anfangs enthält der Urankern 235 gebundene Nukleonen. Das einfallende Neutron ist frei und trägt im Rahmen der angegebenen Näherung nicht zur Bindungsenergie bei. Am Ende enthalten die beiden Fragmente

$$93 + 140 = 233$$

gebundene Nukleonen; die drei emittierten Neutronen sind frei.

Folglich gilt

$$\begin{aligned} \Delta E &= BE_{\text{Produkte}} - BE_{\text{Edukte}} \\ &= 233(8.45) - 235(7.59) \\ &= 1968.85 - 1783.65 \\ &= \boxed{185.2 \text{ MeV}}. \end{aligned}$$

Der positive Wert ist die pro Spaltung freigesetzte Energie.

4.5 — Mittlere Anzahl der Stöße

Der Moderator ist Wasser, H_2O , SMILES o.

Da sich die logarithmischen Energiedekremente bei aufeinanderfolgenden Stößen addieren, gilt

$$\ln\left(\frac{E_0}{E_f}\right) = n_c \xi.$$

Für die Verwendung derselben Energieeinheit in Zähler und Nenner gilt

$$E_0 = 2 \text{ MeV} = 2 \times 10^6 \text{ eV}.$$

Daraus folgt

$$n_c = \frac{\ln\left(\frac{2 \times 10^6}{0.012}\right)}{0.948} = 19.9699.$$

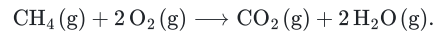
Somit ergibt sich

$$\boxed{n_c \approx 20 \text{ Stöße}}.$$

4.6 — Methanverbrennung bei 298 K

Die molekularen Spezies sind Methan, CH_4 , SMILES c; Disauerstoff, O_2 , SMILES o=o; Kohlenstoffdioxid, CO_2 , SMILES o=c=o; und Wasser, H_2O , SMILES O.

Die vollständige Verbrennung von einem Mol Methan lautet



Nach dem Hessschen Satz gilt

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_{\text{Produkte}} \nu_i \Delta_f H_i^\circ - \sum_{\text{Edukte}} \nu_i \Delta_f H_i^\circ.$$

Die Standardbildungsenthalpie von $\text{O}_2(\text{g})$, einem Element in seinem Referenzzustand, ist null. Daher gilt

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ &= [-393.5 + 2(-241.8)] - [-74.8 + 2(0)] \\ &= \boxed{-802.3 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Das negative Vorzeichen kennzeichnet eine exotherme Reaktion.

4.7 — Methanverbrennung bei 2000 K

Für dieselbe ausgeglichene Verbrennungsreaktion gilt

$$\begin{aligned} \Delta_r C_P &= C_P(\text{CO}_2) + 2C_P(\text{H}_2\text{O}) - C_P(\text{CH}_4) - 2C_P(\text{O}_2) \\ &= 37 + 2(34) - 35 - 2(29) \\ &= 12 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 0.012 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

Werden die angegebenen Wärmekapazitäten als konstant betrachtet, liefert das Kirchhoffsche Gesetz

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{2000} &= \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r C_P(2000 - 298) \\ &= -802.3 + 0.012(1702) \\ &= -781.876 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Somit ergibt sich

$$\boxed{\Delta_r H_{2000} \approx -781.9 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

4.8 — Pro Tag freigesetzte Energie

Der Volumenstrom ist bei 298 K angegeben, daher muss diese Temperatur zur Umrechnung des Gasvolumens in eine Stoffmenge Methan verwendet werden.

Aus der idealen Gasgleichung ergibt sich der Stoffmengenstrom zu

$$\begin{aligned} \dot{n} &= \frac{pQ}{RT} \\ &= \frac{(101325 \text{ Pa})(2.2 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1})}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} \\ &= 8.9973 \times 10^6 \text{ mol day}^{-1}. \end{aligned}$$

Hierbei gilt $\text{Pa m}^3 = \text{J}$. Die freigesetzte Energie ist der positive Betrag der Verbrennungsenthalpie:

$$\begin{aligned} E &= -\dot{n} \Delta_r H_{2000} \\ &= (8.9973 \times 10^6 \text{ mol day}^{-1})(781876 \text{ J mol}^{-1}) \\ &= 7.0348 \times 10^{12} \text{ J day}^{-1}. \end{aligned}$$

Auf zwei signifikante Stellen gerundet, entsprechend dem Volumenstrom, ergibt sich

$$\boxed{E = 7.0 \times 10^{12} \text{ J day}^{-1}}.$$

4.9 — Anzahl der Spaltungen und Uranmasse

Die Gesamtenergie, die 30 Kilotonnen TNT entspricht, beträgt

$$\begin{aligned} E_{\text{Explosion}} &= (30 \times 10^3 \text{ ton})(4.184 \times 10^9 \text{ J ton}^{-1}) \\ &= 1.2552 \times 10^{14} \text{ J}. \end{aligned}$$

Mit dem Ergebnis aus 4.4 beträgt die Energie pro Spaltung in Joule

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{Spaltung}} &= (185.2 \text{ MeV})(10^6 \text{ eV MeV}^{-1})(1.602 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1}) \\ &= 2.966904 \times 10^{-11} \text{ J}. \end{aligned}$$

Die Gesamtzahl der Spaltungen ist daher

$$TN = \frac{E_{\text{Explosion}}}{\varepsilon_{\text{Spaltung}}} = \frac{1.2552 \times 10^{14}}{2.966904 \times 10^{-11}} = \boxed{4.23 \times 10^{24} \text{ Spaltungen}}.$$

Bei jeder Spaltung wird ein ^{235}U -Kern verbraucht. Die Masse des tatsächlich gespaltenen ^{235}U beträgt somit

$$\begin{aligned} m_{\text{gespalten}} &= \frac{TN}{N_A} M(^{235}\text{U}) \\ &= \frac{4.23067 \times 10^{24}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} (235.04 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 1651.24 \text{ g} = 1.65124 \text{ kg}. \end{aligned}$$

Ist m die anfängliche Masse des angereicherten Urans, so beträgt seine anfängliche ^{235}U -Masse $0.90m$. Da 33% dieses Isotops gespalten wurden, gilt

$$m_{\text{gespalten}} = 0.33(0.90m).$$

Daraus folgt

$$m = \frac{1.65124}{0.33 \times 0.90} = 5.5597 \text{ kg}.$$

Bei sinnvoller Rundung ergibt sich

$$m \approx 5.6 \text{ kg}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

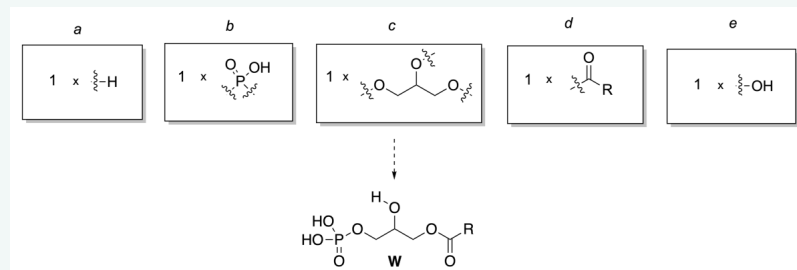
Aufgabe 5: Cardiolipine

T5. Cardiolipine

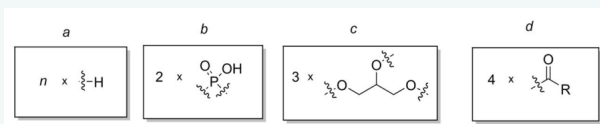
6%

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	Σ
1	6	4	2	2	3	18

In dieser Aufgabe sollen Sie kreativ sein und Moleküle aus Fragmenten zusammensetzen. Wenn Sie beispielsweise ein chirales Phospholipid wie **W** mithilfe der Fragmente a-e zeichnen sollen, lässt es sich wie unten gezeigt zusammensetzen.



Cardiolipine sind eine Familie acyclischer Phospholipide, die sich in ihren Fettsäureresten unterscheiden. Sie sind für die Energiegewinnung und die Membranstabilität unerlässlich. Defekte können zu bestimmten Erkrankungen führen. **PL1** gehört zu dieser Familie. Ausschließlich mit den Strukturelementen a-d in den unten angegebenen Anzahlen lässt sich die nichtionisierte Form von **PL1** zusammensetzen. R ist ein Kohlenwasserstoffsubstituent in der Fettsäurestruktur.



PL1 enthält keine Peroxidbindungen.

5.1 Kreuzen Sie eine richtige Aussage zum Wert von n (Anzahl der Fragmente vom Typ a) **an. 1.0 Pkt.**

- (a) n ist eine gerade Zahl,
- (b) n ist eine ungerade Zahl,
- (c) n kann entweder eine ungerade oder eine gerade Zahl sein.

Einige Cardiolipine sind chirale Moleküle, selbst wenn sie wie **PL1** vier identische Fettsäurereste enthalten. Ein Enantiomer von **PL1** kommt in Prokaryoten und Eukaryoten vor, das andere nur in Archaeen. Alle übrigen Diastereomere von **PL1** sind achirale Moleküle, da sie eine Symmetrieebene besitzen. Berücksichtigen Sie die Chiralität von Phosphoratom als Stereozentren nicht.

PL1 ist eine zweiprotonige Säure mit gleichartigen sauren Gruppen. Ihre zweite Deprotonierung ist aufgrund der besonderen, stabilen Struktur des Monoanions **Y** weniger günstig ($pK_{a2} \gg pK_{a1}$).

5.2 Zeichnen Sie die Struktur eines Enantiomers von **PL1**. **Zeichnen Sie** die Struktur von **Y** so, dass die Stabilisierung sichtbar wird, die den Unterschied zwischen pK_{a1} und pK_{a2} erklärt. Verwenden Sie die Abkürzung R für die Fettsäurereste. **6.0 Pkt.**

Zur Identifizierung der Fettsäure (RCOOH) in **PL1**, das vorwiegend in den Herzen von Säugetieren vorkommt, wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt. Bei der reduktiven Ozonolyse bildet RCOOH drei verschiedene organische Produkte in äquimolaren Mengen.

5.3 Bestimmen Sie die Summenformel der Fettsäure (RCOOH), wenn die nichtionisierte Form von **PL1** insgesamt 255 σ - und π -Bindungen zwischen Atomen enthält. **Belegen Sie** Ihre Antwort durch Berechnungen. **4.0 Pkt.**

Falls Sie die Strukturformel von **PL1** nicht ermitteln konnten, können Sie die Fragmente a-d aus 5.1 verwenden.

100 g RCOOH reagieren mit 181.0 g Iod. RCOOH reagiert auch in ähnlicher Weise mit **X** und bildet ein Addukt mit einem Iod-Massenanteil von 36.57%.

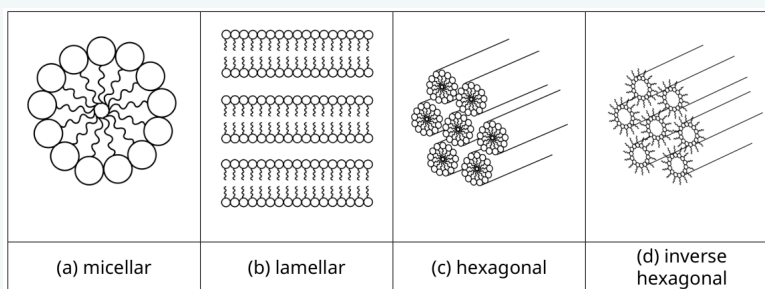
5.4 Bestimmen Sie die Summenformel von **X**. **Belegen Sie** Ihre Antwort durch Berechnungen. **2.0 Pkt.**

Das Phasenverhalten von **PL1** hängt vom pH-Wert ab. Unter physiologischen Bedingungen liegt **PL1** als Dianion vor und bildet eine lamellare Phase.

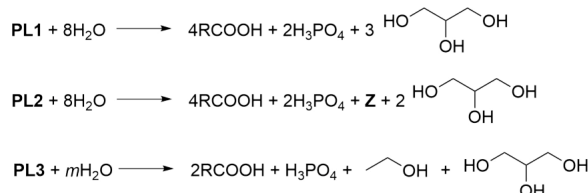
5.5 Welche Lipidphase bildet **PL1**, wenn beide Säurereste darin protoniert sind? **2.0 Pkt.**

Beachten Sie, dass zur Lösung dieser Frage keine Kenntnis der Struktur von **PL1** erforderlich ist.

Kreuzen Sie die richtige Antwort an.



Die folgenden ausgeglichenen Reaktionsgleichungen zeigen die Hydrolyse der Phospholipide **PL1-PL3**:



- Die nichtionisierte Form von **PL2** enthält insgesamt 254 σ - und π -Bindungen zwischen Atomen. Es ist ein chirales und symmetrischeres Molekül als **PL1**,
- Z** enthält nur C, H und O und reagiert in Gegenwart eines Katalysators nicht mit H_2 ,
- Das Phospholipid **PL3** ist bei physiologischen pH-Werten ein geladenes Molekül und liegt als Enantiomerenpaar vor.

5.6 Zeichnen Sie die Strukturen von **PL2** und **PL3** und verwenden Sie R zur Darstellung der Fettsäurereste. Geben Sie gegebenenfalls die Stereochemie an. **3.0 Pkt.**

Periodensystem der Elemente

1																	18
1 H 1.008	2 He 4.003																
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95										
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 Ac -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0			
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -			

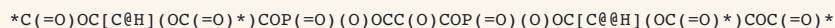
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

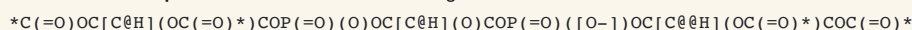
In den folgenden generischen Struktur-SMILES steht jedes * für denselben Kohlenwasserstoffsubstituenten R. Die Stereochemie am Phosphor wird entsprechend der Anweisung weggelassen.

- 5.1: (b), n ist ungerade. Konkret gilt $n = 1$.

- **5.2: PL1 ist Cardiolipin, 1,3-Bis(phosphatidyl)glycerol.** Ein Enantiomer, bei dem beide äußeren Glycerol-Stereozentren die Konfiguration *S* besitzen, ist



Y ist das Cardiolipin-Monoanion. Eine Darstellung mit lokalisiertem Proton ist



Zeichnen Sie zwei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ein: Die O—H-Gruppe eines Phosphats wirkt als Donor gegenüber dem zentralen Glycerol-Sauerstoffatom, dessen O—H-Gruppe wiederum als Donor gegenüber dem negativ geladenen Sauerstoffatom des anderen Phosphats wirkt.

- **5.3:** $C_{18}H_{32}O_2$, eine **Octadecadiensäure**. Ein mit den Angaben vereinbarer Vertreter ist **Linolsäure**, (9*Z*, 12*Z*)-Octadeca-9,12-diensäure: CCCC/C=C\C/C=C\CCCCCCC(=O)O
Die angegebenen Daten legen die Positionen oder die Geometrie der Doppelbindungen nicht eindeutig fest.

- **5.4:** IBr , **Iodmonobromid**, IBr .

- **5.5: (d), inverse hexagonale Phase.**

- **5.6: PL2 ist 2'-Desoxycardiolipin** und enthält eine Propan-1,3-diol-Brücke. Ein Enantiomer ist



Z ist Propan-1,3-diol, OCCCO.

PL3 ist Phosphatidylethanol. Ein Enantiomer seines unter physiologischen Bedingungen vorliegenden Monoanions ist



Sein anderes Enantiomer besitzt @ anstelle von @@. Der Hydrolysekoeffizient ist $m = 4$.

Lösung

5.1 — Anzahl der Wasserstofffragmente

Jedes Glycerolfragment besitzt drei Verknüpfungsstellen, jedes Phosphorfragment zwei und jedes Acylfragment eine. Einschließlich der Wasserstofffragmente beträgt die Anzahl der Verknüpfungsstellen daher

$$3(3) + 2(2) + 4(1) + n = 17 + n.$$

Jede neue Bindung beansprucht zwei Verknüpfungsstellen, sodass $17 + n$ gerade sein muss. Folglich ist ***n* ungerade**, womit Antwort **(b)** richtig ist.

Der genaue Wert folgt aus der Acyclizität. Es gibt $9 + n$ Fragmente, und um sie zu einem einzigen acyclischen Molekül zu verbinden, sind $8 + n$ Bindungen zwischen den Fragmenten erforderlich:

$$\frac{17 + n}{2} = 8 + n \implies n = 1.$$

Im entstehenden Cardiolipin vervollständigt dieses Wasserstoffatom die Hydroxygruppe des zentralen Glycerols. Die beiden Wasserstoffatome der Phosphat-Hydroxygruppen sind bereits in den Fragmenten *b* enthalten.

5.2 — PL1, seine Stereochemie und die Stabilisierung von Y

Verwenden Sie für die geforderte Zeichnung eine zentrale Glyceroleinheit, deren beide endständigen Hydroxygruppen Phosphatester bilden. Ihre sekundäre Hydroxygruppe bleibt frei.

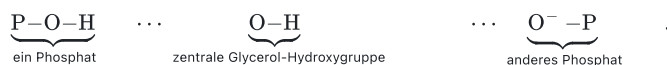
Jedes Phosphat besitzt:

- eine P=O-Bindung;
- eine saure P—OH-Gruppe;
- eine Esterbindung zum zentralen Glycerol;
- eine Esterbindung zu einem endständigen Sauerstoffatom eines äußeren Glycerols.

Jedes äußere Glycerol trägt zwei Fettsäureestergruppen: eine an seinem sekundären Sauerstoffatom und eine an seinem verbleibenden endständigen Sauerstoffatom. Dabei werden genau drei Glycerolfragmente, zwei Phosphatfragmente, vier Acylfragmente und ein zusätzliches Wasserstoffatom verwendet.

Die beiden äußeren Glycerol-Stereozentren müssen die **gleiche absolute Konfiguration** besitzen: entweder (*S*, *S*), wie in den SMILES der Antwort codiert, oder (*R*, *R*). Diese Strukturen sind Enantiomere. Bei identischen Armen ist das zentrale Glycerol-Kohlenstoffatom im neutralen PL1 kein Stereozentrum. Entgegengesetzte äußere Konfigurationen ermöglichen die in der Aufgabenstellung beschriebenen achiralen Alternativen mit einer inneren Spiegelebene.

Entfernen Sie für **Y** ein Phosphatproton und falten Sie die zentrale Kopfgruppe so, dass die folgende Wasserstoffbrückensequenz entsteht:



Das zentrale Sauerstoffatom **akzeptiert** die erste Wasserstoffbrückenbindung und **wirkt als Donor** für die zweite. Zusammen mit dem kovalenten Glycerol-Phosphat-Gerüst schließen diese Wechselwirkungen zwei siebengliedrige, durch Wasserstoffbrücken gebundene Ringe, wobei das verbrückende Wasserstoffatom in jedem Ring mitgezählt wird.

Diese kooperative Wasserstoffbrückenbildung stabilisiert das Monoanion. Durch die Entfernung des verbleibenden Phosphatprotons geht ein Wasserstoffbrückendonator verloren, und in der kompakten Kopfgruppe entsteht eine zweite negative Ladung. Daher ist die zweite Deprotonierung wesentlich weniger günstig:

$$pK_{a_2} \gg pK_{a_1}.$$

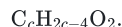
Die SMILES geben die Konnektivität, die Formalladung und eine stereochemische Darstellung mit lokalisiertem Proton an; sie codieren **nicht** diese gefaltete Konformation oder die Wasserstoffbrückenbindungen.

5.3 — Summenformel der Fettsäure

Bei der reduktiven Ozonolyse bleibt die ursprüngliche Carboxygruppe in einem Produkt erhalten. Da jedes Fettsäuremolekül nur eine Carboxygruppe besitzt, entsteht das carboxygruppenhaltige Produkt einmal pro Molekül.

Die drei Produkte treten in äquimolaren Mengen auf, sodass jedes Fettsäuremolekül drei Fragmente liefert. Bei einer acyclischen Fettsäure erfordert dies **zwei Kohlenstoff–Kohlenstoff–Doppelbindungen**.

Eine acyclische Monocarbonsäure mit c Kohlenstoffatomen und zwei Kohlenstoff–Kohlenstoff–Doppelbindungen hat daher die Formel



Sei B die Gesamtzahl der σ - und π -Bindungen, wobei eine Doppelbindung als zwei Bindungen gezählt wird. Aus den üblichen Wertigkeiten ergibt sich

$$B_{\text{fatty acid}} = \frac{4c + (2c - 4) + 2(2)}{2} = 3c.$$

Die kleinen Moleküle bei der Hydrolyse sind Wasser, O, Glycerol, OCC(O)CO, und Phosphorsäure, OP(=O)(O)O. Ihre Gesamtbindungszahlen betragen

$$B_{H_2O} = 2, \quad B_{\text{glycerol}} = 13, \quad B_{H_3PO_4} = 8.$$

Die ausgeglichene Hydrolysegleichung lautet



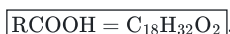
Bei der Hydrolyse wird jede Esterbindung durch zwei Bindungen zu den Atomen des Wassers ersetzt, wobei die gesamte Bindungsordnungssumme über diese Gleichung hinweg erhalten bleibt. Somit gilt

$$\begin{aligned} 255 + 8(2) &= 4B_{\text{fatty acid}} + 2(8) + 3(13), \\ 271 &= 4B_{\text{fatty acid}} + 55, \\ B_{\text{fatty acid}} &= 54. \end{aligned}$$

Daher gilt

$$3c = 54, \quad c = 18,$$

und



Als unabhängige Kontrolle ergibt die Kondensation der Hydrolyseprodukte



Die Gesamtbindungszahl beträgt

$$B_{PL1} = \frac{4(81) + 142 + 2(17) + 5(2)}{2} = \boxed{255}.$$

Hier besitzt Phosphor die Bindungsordnungssumme fünf, in Übereinstimmung mit den vorgegebenen P=O-Darstellungen.

Die Linolsäure-SMILES in der Antwort beschreiben einen mit den Angaben vereinbaren Strukturvertreter. Die Bestimmung der Summenformel allein legt dessen konkrete Doppelbindungspositionen oder Z -Konfigurationen nicht fest.

5.4 — Identifizierung von X

Mit den angegebenen Atommassen ergibt sich

$$M(C_{18}H_{32}O_2) = 18(12.01) + 32(1.008) + 2(16.00) = 280.436 \text{ g mol}^{-1}.$$

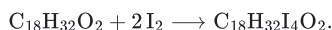
Iod liegt als I_2 vor, SMILES $I I$, mit

$$M(I_2) = 253.8 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die pro Mol Fettsäure verbrauchte Stoffmenge an Iod beträgt

$$\frac{n(I_2)}{n(\text{fatty acid})} = \frac{181.0/253.8}{100/280.436} = 2.000.$$

Dies stimmt mit einer Addition an zwei Doppelbindungen überein:



Bei der Addition einer iodhaltigen Interhalogenverbindung führen zwei Reagenzmoleküle zwei Iodatome pro Fettsäuremolekül ein. Somit gilt

$$0.3657 = \frac{2(126.9)}{280.436 + 2M(X)}.$$

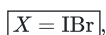
Auflösen ergibt

$$M(X) = \frac{253.8/0.3657 - 280.436}{2} = 206.79 \text{ g mol}^{-1}.$$

Nach Abzug des Beitrags eines Iodatoms verbleibt die molare Masse

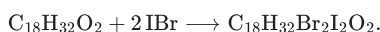
$$206.79 - 126.9 = 79.89 \text{ g mol}^{-1},$$

die mit der von Brom, 79.90 g mol^{-1} , übereinstimmt. Daher gilt



Iodmonobromid, IBr .

Die ausgeglichene Additionsleichung lautet



Die Überprüfung des Iodanteils ergibt

$$w_{\text{I}} = \frac{253.8}{280.436 + 2(126.9 + 79.90)} = 0.365687 \approx \boxed{36.57\%}.$$

Für den mit den Angaben vereinbaren Vertreter Linolsäure sind Konstitutionsdarstellungen der Additionsprodukte **9,10,12,13-Tetraiodoctadecansäure**, CCCCC(I)C(I)CC(I)C(I)CCCCCCC(=O)O, und **9,12-Dibrom-10,13-diiodoctadecansäure**, CCCCC(I)C(Br)CC(I)C(Br)CCCCCCC(=O)O. Diese SMILES lassen die Stereochemie der Additionsprodukte offen; weder die Stereochemie noch eine alternative Regiochemie der Interhalogenaddition beeinflusst die Massenberechnung.

5.5 — Lipidphase nach der Protonierung

Die Protonierung beider Phosphatgruppen verringert die elektrostatische Abstoßung und die Hydratation der polaren Kopfgruppe, wodurch ihre effektive Querschnittsfläche abnimmt. Die vier Kohlenwasserstoffketten behalten ihr großes Volumen bei.

Folglich steigt der Packungsparameter

$$p = \frac{v}{a_0 l_c}$$

mit abnehmender Kopfgruppenfläche a_0 . Dies begünstigt eine Krümmung um wässrige Kanäle und die Bildung der **inversen hexagonalen Phase**.

Kreuzen Sie **(d)** an. In dieser Zeichnung sind die polaren Köpfe nach innen zu wassergefüllten zylindrischen Kanälen gerichtet, während sich die Kohlenwasserstoffketten nach außen in den umgebenden Lipidbereich erstrecken.

5.6 — Strukturen von PL2 und PL3

Vergleichen Sie für **PL2** dessen Hydrolyse mit der von PL1. Die Koeffizienten der Fettsäuren, der Phosphorsäure und des Wassers bleiben unverändert; ein Glycerolmolekül wird durch Z ersetzt. Daher gilt

$$B(Z) - B(\text{glycerol}) = B(\text{PL2}) - B(\text{PL1}) = -1,$$

also

$$B(Z) = 13 - 1 = \boxed{12}.$$

Für ein acyclisches gesättigtes Diol, $\text{C}_k\text{H}_{2k+2}\text{O}_2$, gilt

$$B(Z) = \frac{4k + (2k + 2) + 4}{2} = 3k + 3.$$

Somit gilt

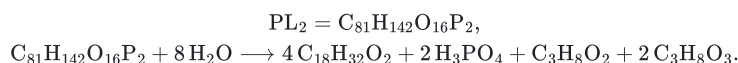
$$3k + 3 = 12 \implies k = 3.$$

Die erforderliche Symmetrie bedingt, dass sich die beiden Hydroxygruppen an gleichwertigen endständigen Positionen befinden. Daraus ergibt sich **Propan-1,3-diol**, HOCH2CH2CH2OH, occco.

Eine Alternative mit einer zentralen Carbonylgruppe, **Dihydroxyaceton**, OC(=O)CO, würde die Gesamtbindungsanzahl gegenüber Glycerol ebenfalls um eins verringern, würde jedoch katalytisch hydriert werden. Die angegebene fehlende Reaktivität schließt diese Alternative aus.

Zeichnen Sie **PL2** dementsprechend, indem Sie die zentrale $-\text{CH}(\text{OH})^-$ -Gruppe von PL1 durch $-\text{CH}_2-$ ersetzen und dabei die gleichen beiden äußeren Glycerolkonfigurationen beibehalten. So entsteht **2'-Desoxycardiolipin**, dessen SMILES in den Antworten angegeben sind. Der Ersatz der zentralen Hydroxygruppe durch Wasserstoff ermöglicht eine höhere Symmetrie, einschließlich einer Konformation mit einer zweizähligen Drehung, die die beiden identischen Hälften vertauscht.

Seine neutrale Summenformel und die ausgeglichene Hydrolysegleichung lauten



Durch das Entfernen eines Sauerstoffatoms aus PL1 sinkt die Bindungsordnungssumme um eins:

$$B_{\text{PL2}} = \frac{4(81) + 142 + 2(16) + 5(2)}{2} = \boxed{254}.$$

Für **PL3** lassen sich aus den Hydrolyseprodukten zwei Fettsäureacylgruppen, ein Glycerol, ein Phosphat und Ethanol, cco, erkennen.

Zeichnen Sie ein Glycerol mit Fettsäureestergruppen an seinem sekundären Sauerstoffatom und an einem endständigen Sauerstoffatom. Verbinden Sie sein anderes endständiges Sauerstoffatom mit einer Phosphatgruppe und Ethanol über dessen Sauerstoffatom mit derselben Phosphatgruppe. Das Phosphat behält eine saure Hydroxygruppe:



Dies ist **Phosphatidylethanol**. Ein Enantiomer seiner neutralen Säureform ist

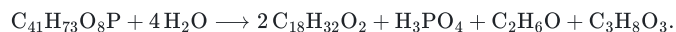


Bei physiologischem pH-Wert ist die verbleibende Phosphat-Hydroxygruppe deprotoniert, wodurch das in den Antworten gezeigte Monoanion entsteht. Ein Phosphat am zentralen Glycerol-Sauerstoffatom mit identischen Acylgruppen an beiden endständigen Sauerstoffatomen würde dagegen eine achirale Struktur ergeben; dies wird durch das angegebene Enantiomerenpaar ausgeschlossen.

Es sind zwei Carbonsäureesterbindungen und zwei Phosphatesterbindungen zu hydrolysieren, wofür vier Wassermoleküle benötigt werden:

$$\boxed{m = 4}.$$

Für die neutrale Säureform lautet die ausgeglichene Gleichung



Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Kohlenstoff-Nanoringe

T6. Kohlenstoff-Nanoringe

7%

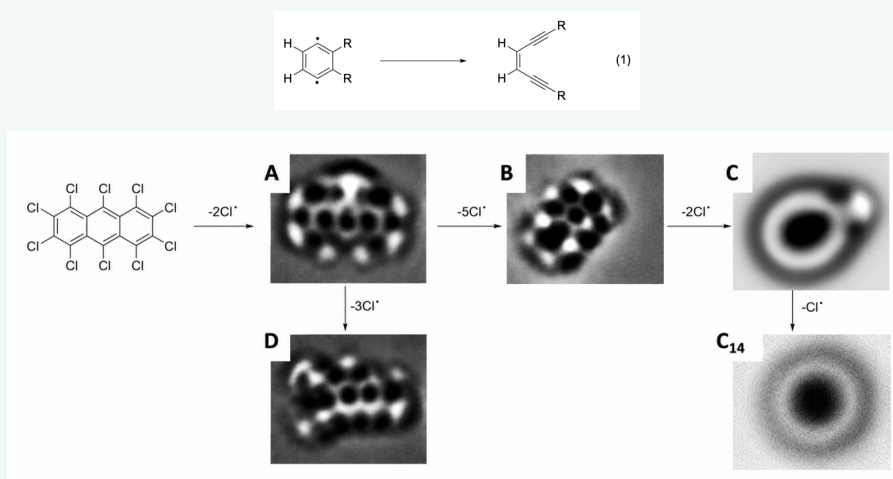
6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	Σ
10	11	2	12	24	20	4	83

Im Jahr 2019 wurde C_{18} als erstes Beispiel einer neuen Klasse von Kohlenstoffallotropen nachgewiesen, die als Cyclo[n]kohlenstoffe (C_n) bezeichnet werden. Cyclokohlenstoffe sind monocyclische, ausschließlich aus Kohlenstoff bestehende Verbindungen mit hoher Spannungsenergie und geringer Stabilität. Sie können mittels bindungsaufgelöster Rasterkraftmikroskopie (AFM) erzeugt und analysiert werden. Cyclokohlenstoffe weisen aufgrund ihrer π -Systeme interessante aromatische Eigenschaften auf. C_{13} besitzt eine Triplettform ($^3\text{C}_{13}$, Spin $S = 1$) und eine Singulettform ($^1\text{C}_{13}$, Spin $S = 0$).

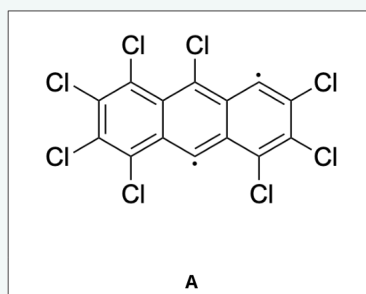
6.1 Tragen Sie anhand der Hückel-Regel die Anzahl der verschiedenen aromatischen (**A**) und antiaromatischen (**AA**) π -Systeme, die jeweils in C_{18} , C_{16} , $^3\text{C}_{13}$ und $^1\text{C}_{13}$ vorliegen, in die Tabelle ein. **Füllen Sie alle Leerfelder aus. 10.0 Pkt.**

	C_{18}	C_{16}	$^3\text{C}_{13}$	$^1\text{C}_{13}$
A				
AA				

Später wurden die Cyclo[n]kohlenstoffe C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{20} und C_{26} durch eine Kombination aus Dehalogenierungs- und Retro-Bergman-Reaktionen (1) auf einer Oberfläche erzeugt. Während der Synthese von C_{14} aufgenommene AFM-Bilder sind unten gezeigt:



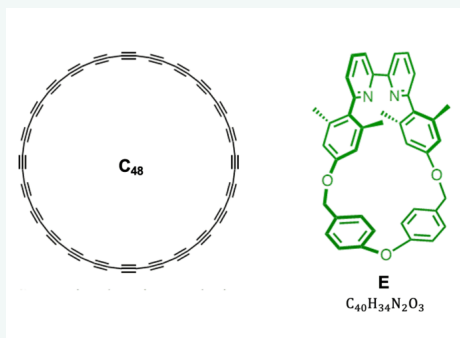
6.2 Zeichnen Sie die Strukturen **B-D**. Beachten Sie, dass diese ein oder mehrere ungepaarte Elektronen enthalten können. Die Struktur von **A** ist als Beispiel angegeben. **11.0 Pkt.**



6.3 Die während der AFM-vermittelten Synthese von C_n angelegten Spannungen können variieren. **Wählen Sie** anhand der angegebenen C-X-Bindungsenergien das mögliche Halogen bzw. die möglichen Halogene im halogenierten Reagenz für die Synthese von C_{18} über eine Retro-Bergman-Reaktion bei einer auf die Elektronen wirkenden Spannung von 2.5 V **aus. 2.0 Pkt.**

Bindung (C-X)	Bindungsdissoziationsenergie / kJ mol^{-1}
C-F	467
C-Cl	346
C-Br	290
C-I	228

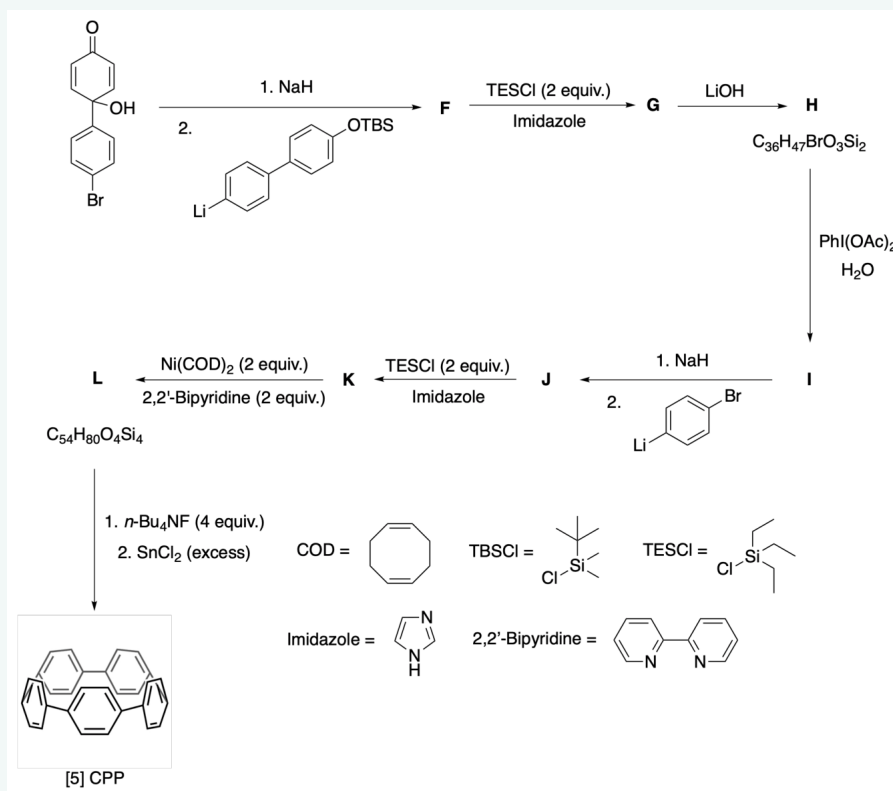
Im Jahr 2025 wurde erstmals ein relativ stabiler Cyclo[48]kohlenstoff synthetisiert. Das Molekül wurde durch Catenanbildung (Bildung ineinander verschlungener Ringe) mit dem Makrocyclus **E** stabilisiert und zunächst mittels Elektrospray-Massenspektrometrie im positiven Modus charakterisiert.



6.4 Im erhaltenen Massenspektrum wurden vier intensive Peaks beobachtet, m/z : 591, 783, 879 und 1174. **Schlagen Sie** die Identität dieser Ionen **vor**. **Verwenden Sie** ganzzahlige Atommassen und **nehmen Sie an**, dass keine Fragmentierung stattgefunden hat. Das Ion, das $m/z = 591$ entspricht, ist als Beispiel angegeben. **12.0 Pkt.**

m/z	591	783	879	1174
	$[E + H]^+$			

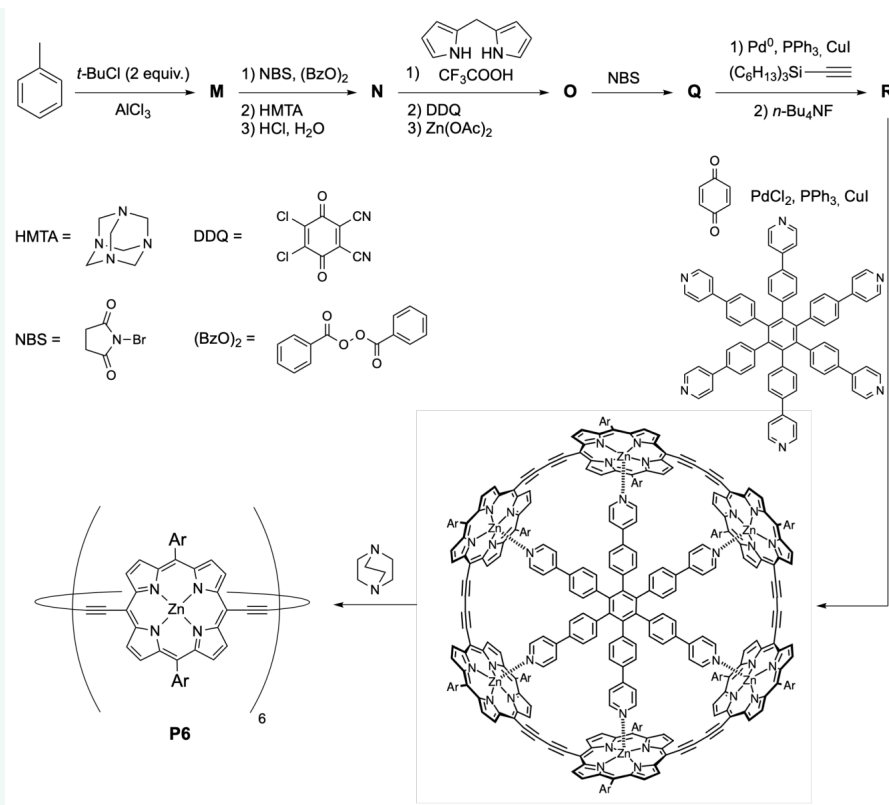
Cycloparaphenylene (CPP) ist ein weiteres cyclisches, stark gespanntes Molekül, das häufig als Kohlenstoff-Nanoreifen bezeichnet wird. Die Synthese des kleinsten bekannten Vertreters, [5]CPP, ist unten dargestellt; dabei wirkt $PhI(OAc)_2$ als Zweielektronen-Oxidationsmittel.



(equiv. = Äquivalent, excess = Überschuss)

6.5 Zeichnen Sie die Strukturen von **F-L**. **24.0 Pkt.**

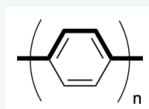
Nanogürtel der nächsten Generation wurden mithilfe der Templatsynthese aus Porphyrinringen und Dreifachbindungen aufgebaut. *Hinweis: M* ist das thermodynamische Produkt und besitzt vier Arten von Protonen.



(equiv. = Äquivalent)

6.6 Zeichnen Sie die Strukturen von M-R. 20.0 Pkt.

Wenn aromatische Ringe zu einem Makrocyclus verbunden werden, kann durch Oxidation oder Reduktion globale Aromatizität entstehen, bei der π -Elektronen über den gesamten Makrocyclus delokalisiert sind. Nur das π -System, das den durchgehenden konjugierten Pfad um den Ring bildet, nimmt an dieser Delokalisierung teil. Beispielsweise können [n]CPPs durch Aufnahme oder Abgabe von Elektronen global aromatisch werden. Die Anzahl der π -Elektronen wird ausschließlich entlang des unten fett dargestellten Pfades gezählt.



Bei der Oxidation von **P6** kann dieses globale Aromatizität und globale Antiaromatizität aufweisen.

6.7 Bestimmen Sie anhand der Hückel-Regel die Mindestanzahl an Elektronen, $n(e)$, die aus **P6** entfernt werden müssen, um globale Aromatizität zu erreichen. **Geben Sie** die Gesamtzahl der π -Elektronen, $n(t)$, im globalen aromatischen System an. **4.0 Pkt.**

Physikalische Konstanten und Gleichungen

Konstanten

Konstante	Wert
Avogadro-Konstante	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universelle 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	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Standarddruck	$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Ionenprodukt des Wassers bei 25 °C	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
Nullpunkt der Celsius-Skala	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Elektronenvolt	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Watt	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Coulomb	$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$
Nanometer	$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Metrische Tonne	$1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$

Konstante	Wert
Liter	1 L = 1 dm ³

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Die hier genannten Strukturen sind in den entsprechenden Einträgen der Lösung ausdrücklich durch SMILES angegeben.

- **6.1:** In der Reihenfolge C_{18} , C_{16} , ${}^3C_{13}$, ${}^1C_{13}$:
A: 2, 0, 0, 1.
AA: 0, 2, 0, 1.
- **6.2:**
B: Ein mit einem Benzolring kondensierter Zehnring mit vier Dreifachbindungen; der erhalten gebliebene benzoide Ring trägt Chlor an C5, C6 und C7 sowie ein Radikal an C8. Formel $C_{14}Cl_3$, ein ungepaartes Elektron.
C: Ein monocyclisches $C_{14}Cl$ -Radikal mit sechs Dreifachbindungen und einem benachbarten $C(Cl)=C^\bullet$ -Paar.
D: 1,6,7-Trichlor-2,3-bis(chlorethynyl)naphthalin-4,5,8-triyl, $C_{14}Cl_5$, drei ungepaarte Elektronen.
- **6.3:** $X = I$, nur Iod.
- **6.4:**
591 : $[E + H]^+$.
783 : $[C_{48} + 3E + 3H]^{3+}$.
879 : $[C_{48} + 2E + 2H]^{2+}$.
1174 : $[C_{48} + 3E + 2H]^{2+}$.
- **6.5:**
F: Das durch Addition des TBS-geschützten Biphenyllithium-Reagenzes gebildete cis-Cyclohexadiendiol.
G: Dessen Bis-TES-Ether.
H: Das durch selektive Abspaltung der TBS-Gruppe erhaltene endständige Phenol.
I: Das durch oxidative Dearomatisierung von H erhaltene endständige para-Chinol.
J: Das zweite cis-Diol, gebildet durch Addition von 4-Bromphenyllithium an I.
K: Das tetra-TES-geschützte Dibromid.
L: Das cyclische Produkt, das durch Kupplung der beiden endständigen bromierten Aryl-Kohlenstoffatome von K entsteht.
- **6.6:**
M: 3,5-Di-tert-butyltoluol.
N: 3,5-Di-tert-butylbenzaldehyd.
O: Zink(II)-5,15-bis(3,5-di-tert-butylphenyl)porphyrin.
Q: Dessen 10,20-Dibromderivat.
R: Dessen 10,20-Diethynylderivat.
- **6.7:** $n(e) = 2$, $n(t) = 82$.

Lösung

6.1 — Getrennte Zählung für die beiden senkrecht zueinander stehenden π -Systeme

Jeder Cyclokohlenstoff besitzt zwei senkrecht zueinander stehende Sätze von π -Orbitalen: einen senkrecht zur Molekülebene und einen in dieser Ebene.

Das Hückelsche Elektronenzählkriterium wird auf jedes System **getrennt** angewendet:

$$4k + 2 \pi\text{-Elektronen: aromatisch,} \quad 4k \pi\text{-Elektronen: antiaromatisch.}$$

Die Elektronenverteilungen in den hier betrachteten idealisierten Konfigurationen sind:

Spezies	π -Elektronen in den beiden Systemen	A	AA
C_{18}	18, 18	2	0
C_{16}	16, 16	0	2
${}^3C_{13}$	13, 13	0	0
${}^1C_{13}$	14, 12	1	1

Für C_{18} gilt $18 = 4(4) + 2$, sodass beide Systeme aromatisch sind. Für C_{16} gilt $16 = 4(4)$, sodass beide antiaromatisch sind.

In der Triplettkonfiguration von C_{13} besitzt jedes System eine ungerade Elektronenzahl und ein ungepaartes Elektron; keines erfüllt die angegebenen Hückelschen Elektronenzahlen für geschlossene Schalen. In der gepaarten Singulettkonfiguration verteilen sich die 26 π -Elektronen auf 14 und 12, wodurch ein aromatisches und ein antiaromatisches System entstehen.

6.2 — Ringgeöffnete Zwischenprodukte

Retro-Bergman-Reaktionen spalten C–C-Bindungen des ursprünglichen kondensierten Gerüsts und erzeugen neue Dreifachbindungen. Sowohl die Abspaltung von Chlor als auch die Valenz des Kohlenstoffs müssen berücksichtigt werden.

In den folgenden SMILES kennzeichnen die in eckigen Klammern stehenden $[c]$ - und $[C]$ -Atome die Kohlenstoffradikale durch ihre ausdrücklich nicht abgesättigte Valenz.

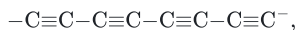
B — Dreifach chloriertes, mit einem Benzolring kondensiertes Cyclodecatetrain-Radikal

SMILES: C1c1c(Cl)c(Cl)[c]c2c1C#CC#CC#CC#C2

Ein sechsgliedriger benzoider Ring bleibt erhalten. Seine vier nicht an der Ringverknüpfung beteiligten Positionen, fortlaufend als C5–C8 nummeriert, tragen:

- C5: Chlor;
- C6: Chlor;
- C7: Chlor;
- C8: ein ungepaartes Elektron, benachbart zu einem Kohlenstoffatom der Ringverknüpfung.

Die beiden Kohlenstoffatome der Ringverknüpfung sind außerdem durch die Kette aus acht Kohlenstoffatomen

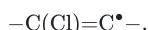


verbunden, wodurch ein kondensierter Zehnring entsteht. Somit enthält B **vier Dreifachbindungen, drei Chloratome und ein Radikal** und besitzt die Formel $C_{14}Cl_3$.

C — Monochlorcyclo[14]kohlenstoff-Radikal

SMILES: C1C1=[C]C#CC#CC#CC#CC#CC#C1

Zeichnen Sie einen einzelnen vierzehngliedrigen Kohlenstoffring mit sechs alternierenden Dreifachbindungen und einer Doppelbindung. Ein Kohlenstoffatom der Doppelbindung trägt Chlor; das andere trägt das ungepaarte Elektron:



Die übrigen Bindungen zwischen diesen ungesättigten Einheiten sind Einfachbindungen. C besitzt daher die Formel $C_{14}Cl$, wobei sich das Radikal **neben dem chlortragenden Kohlenstoffatom** befindet.

D — 1,6,7-Trichlor-2,3-bis(chlorethynyl)naphthalin-4,5,8-triyl

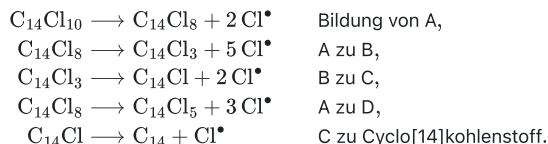
SMILES: C1c1c(C#CC1)c(C#CC1)[c]c2[c]c(Cl)c(Cl)[c]c12

Verwenden Sie die übliche Naphthalin-Nummerierung:

- C2 und C3 tragen jeweils einen Chlorethynylarm, $-C\equiv C-Cl$.
- C1, C6 und C7 tragen jeweils Chlor.
- C4, C5 und C8 tragen jeweils ein ungepaartes Elektron.

Das Naphthalingerüst bleibt intakt, während der geöffnete dritte Ring die beiden Chlorethynylarme liefert. Die Formel lautet $C_{14}Cl_5$, mit drei Radikalen.

Die Chlorbilanzen für die dargestellte Sequenz lauten:



Der abschließend erhaltene Cyclo[14]kohlenstoff besitzt sieben alternierende Dreifachbindungen.

Name: **Cyclo[14]kohlenstoff**.

SMILES: C1#CC#CC#CC#CC#CC#CC#C1

6.3 — Elektronenenergie und Bindungsdissoziation

Ein Elektron, das durch eine Potentialdifferenz U beschleunigt wird, gewinnt die Energie eU . Pro Mol Elektronen gilt:

$$E_{\text{mol}} = FU = (96\,485\text{ C mol}^{-1})(2.5\text{ J C}^{-1}) = 241\,212.5\text{ J mol}^{-1}.$$

Die verfügbare Energie beträgt somit näherungsweise

$$E_{\text{mol}} = 241\text{ kJ mol}^{-1} \approx 2.4 \times 10^2\text{ kJ mol}^{-1}.$$

Nur die C–I-Bindungsenergie liegt unter diesem Wert:

$$228 < 241 < 290 < 346 < 467 \quad (\text{kJ mol}^{-1}).$$

Daher gilt:

$$\boxed{X = \text{I}}.$$

6.4 — Massen, Stöchiometrien und Ladungszustände

Mit der angegebenen Formel von E ergibt sich:

$$M(E) = 40(12) + 34(1) + 2(14) + 3(16) = 590\text{ Da}.$$

Für Cyclo[48]kohlenstoff gilt:

$$M(C_{48}) = 48(12) = 576\text{ Da}.$$

Für einen Komplex mit einem Kohlenstoffring, a Makrocyclen E und z hinzugefügten Protonen gilt:

$$\frac{m}{z} = \frac{576 + 590a + z}{z}.$$

Die Zuordnungen lauten:

Die ausgeglichene Gleichung der Zweielektronenoxidation lautet:



Somit enthält I die ursprüngliche geschützte Cyclohexadieneinheit und eine neue Hydroxycyclohexadienoneinheit.

J — Zweites cis-Diol-Additionsprodukt

SMILES: Brc1ccc([C@]2([O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C3CCC([C@]4(O)C=C[C@](O)(C5CCC(Br)CC5)C=C4)CC3)C=C2)cc1

NaH deprotoniert die neu gebildete OH-Gruppe von I. Anschließend addiert 4-Bromphenyllithium an das verbleibende Keton, wie bei der Bildung von F.

Die Kette aus fünf Ringen weist nun folgende Abfolge auf:

Bromphenyl-geschütztes Dien-Phenyl-Dioldien-Bromphenyl.

J besitzt die Formel $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Br}_2\text{O}_4\text{Si}_2$.

K — Tetra-TES-geschützte Dibromid-Vorstufe

SMILES: Brc1ccc([C@]2([O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C3CCC([C@]4([O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C5CCC(Br)CC5)C=C4)CC3)C=C2)cc1

Zwei weitere Äquivalente TESCl schützen die beiden freien Hydroxygruppen von J. K enthält daher vier TES-Ether und zwei endständige Arylbromide:

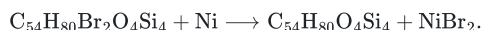


L — Tetra-TES-geschütztes, zweifach dearomatisiertes [5]Cycloparaphenylen

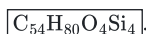
SMILES: c1*10ccc([C@]2([O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C3CCC([C@]4([O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C5CCC-*10cc5)C=C4)CC3)C=C2)cc1

Die nickelvermittelte intramolekulare Kupplung verbindet die beiden aromatischen Kohlenstoffatome, die ursprünglich Brom trugen. Dadurch wird der aus fünf Einheiten bestehende Reifen geschlossen.

Die Nettobilanz der Kupplung lautet:

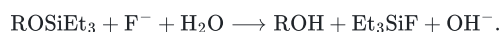


Die resultierende Formel stimmt mit der Aufgabenstellung überein:

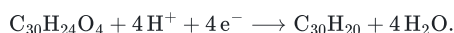


Die dargestellten zwei Äquivalente Nickelkomplex entsprechen der experimentell eingesetzten Reagenzmenge; die Netto-Redoxbilanz verbraucht ein Äquivalent $\text{Ni}(0)$.

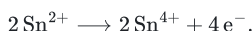
Schließlich spaltet Fluorid alle vier TES-Gruppen ab. Für jede Gruppe lässt sich eine hydrolytische Aufarbeitung wie folgt darstellen:



Das resultierende Tetrol besitzt die Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_4$. Reduktive Aromatisierung liefert anschließend [5]CPP. Die ausgeglichene Reduktionshalbgleichung lautet:



Zinn(II) liefert die Elektronen:



Name: **[5]Cycloparaphenylen**.

SMILES: c1*10ccc(-c2ccc(-c3ccc(-c4ccc(-c5ccc-*10cc5)cc4)cc3)cc2)cc1

6.6 — Porphyrin-Baustein

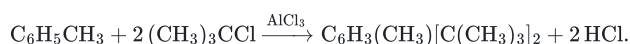
Hier sei Ar als **3,5-Di-tert-butylphenyl** definiert.

M — 3,5-Di-tert-butyltoluol

SMILES: Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1

Unter den thermodynamisch kontrollierten Alkylierungsbedingungen nehmen die sperrigen Substituenten die alternierende 1,3,5-Anordnung ein, wodurch eine benachbarte Methyl-/tert-Butyl-Substitution vermieden wird.

Die Nettoalkylierung lautet:



M besitzt die geforderten vier Protonenumgebungen:

1. die Methylgruppe, 3 H;
2. die beiden äquivalenten tert-Butylgruppen, 18 H;
3. die aromatischen H2 und H6, 2 H;
4. das aromatische H4, 1 H.

N — 3,5-Di-tert-butylbenzaldehyd

SMILES: O=Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1

NBS bromiert mit einem Peroxidinitiator die benzyliche Methylgruppe:



Das Zwischenprodukt ist **3,5-Di-tert-butylbenzylbromid**.

SMILES: BrCc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1

HMTA bewirkt mit anschließender saurer Hydrolyse die Sommelet-Umwandlung zum Aldehyd. Werden die bei der Hydrolyse entstehenden Amine in ihrer neutralen Form geschrieben, ergibt sich die ausgeglichene Nettogleichung:



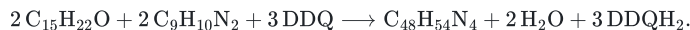
Im sauren Reaktionsmedium sind die Amine protoniert.

O — Zink(II)-5,15-bis(3,5-di-tert-butylphenyl)porphyrin

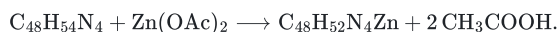
SMILES: CC(C)(C)c1cc(-c2c3[n]4->[Zn+2]56<-[n]7c(cc8ccc2[n-]->58)C=Cc7c(-c2cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c2)c2ccc(cc4C=C3)[n-]->62)cc(C(C)(C)C)c1

Zwei Aldehyde und zwei Dipyromethane liefern das Porphyringerüst. Die aus den Aldehyden stammenden Kohlenstoffatome werden zu zwei gegenüberliegenden meso-Kohlenstoffatomen, die Ar tragen. Die beiden anderen meso-Positionen behalten Wasserstoff.

Für die Kondensation und die Oxidation durch DDQ ergibt sich die Gesamtbilanz:



Durch den anschließenden Einbau von Zink werden die beiden inneren N-H-Protonen ersetzt:



Der SMILES enthält ausdrücklich koordinative N-zu-Zn-Bindungen. Die vier Porphyrin-Stickstoffatome koordinieren Zink in einer annähernd quadratisch-planaren Anordnung; diese Geometrie wird durch den SMILES selbst nicht festgelegt.

Q — Zink(II)-10,20-dibrom-5,15-bis(3,5-di-tert-butylphenyl)porphyrin

SMILES: CC(C)(C)c1cc(-c2c3[n]4->[Zn+2]56<-[n]7c(c(Br)c8ccc2[n-]->58)C=Cc7c(-c2cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c2)c2ccc(c(Br)c4C=C3)[n-]->62)cc(C(C)(C)C)c1

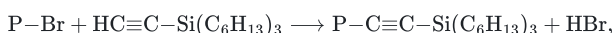
NBS ersetzt die beiden verbliebenen meso-Wasserstoffatome durch Brom. Die Nettobilanz lautet:



R — Zink(II)-10,20-diethinyl-5,15-bis(3,5-di-tert-butylphenyl)porphyrin

SMILES: C#Cc1c2[n]3->[Zn+2]45<-[n]6c(c(C#C)c7ccc(c(-c8cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c8)c3C=C2)[n-]->47)C=Cc6c(-c2cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c2)c2ccc1[n-]->52

Jedes meso-Bromid geht eine Sonogashira-Kupplung mit trihexylsilylgeschütztem Acetylen ein:



wobei P das übrige Porphyringerüst bezeichnet.

Fluorid spaltet anschließend beide Silylschutzgruppen ab. Pro Ethinylgruppe gilt:

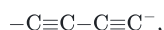


R enthält daher zwei gegenüberliegende endständige Ethinylgruppen und besitzt die Formel $\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Zn}$. Durch oxidative Kupplung dieser endständigen Gruppen entstehen anschließend die Butadiin-Verknüpfungen zwischen den Porphyrinen in P6.

6.7 — Globale π -Elektronenzahl

Zählen Sie nur die Orbitale, die zu einem durchgehenden konjugierten Pfad um den gesamten Nanoring gehören.

Jedes Porphyrin trägt entlang des Pfades zwischen seinen beiden gegenüberliegenden meso-Positionen, an denen die Verknüpfungsgruppen sitzen, **10 π -Elektronen** bei. Jede Butadiinbrücke,



trägt **4 π -Elektronen** bei: Nur eines der beiden senkrecht zueinander stehenden π -Systeme jeder Dreifachbindung gehört zum globalen Konjugationspfad.

Mit sechs Porphyrinen und sechs Butadiinbrücken gilt:

$$N_\pi = 6(10) + 6(4) = 84.$$

Nach Entfernung von $n(e)$ Elektronen lautet die Hückel-Bedingung:

$$84 - n(e) = 4k + 2.$$

Die Entfernung eines Elektrons ergibt 83, was die Bedingung nicht erfüllt. Die Entfernung zweier Elektronen ergibt:

$$82 = 4(20) + 2.$$

Nach dem geforderten Hückelschen Elektronenzählkriterium gilt daher:

$$\boxed{n(e) = 2, \quad n(t) = 82}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 7: Stickstofffixierung

T7. Stickstofffixierung

7%

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	Σ
3	8	15	3	6	6	13	54

Das Haber-Bosch-Verfahren ist das wichtigste industrielle Verfahren zur Herstellung von Ammoniak. Nachfolgend ist ein vereinfachtes Fließschema einer Ammoniaksyntheseanlage dargestellt.

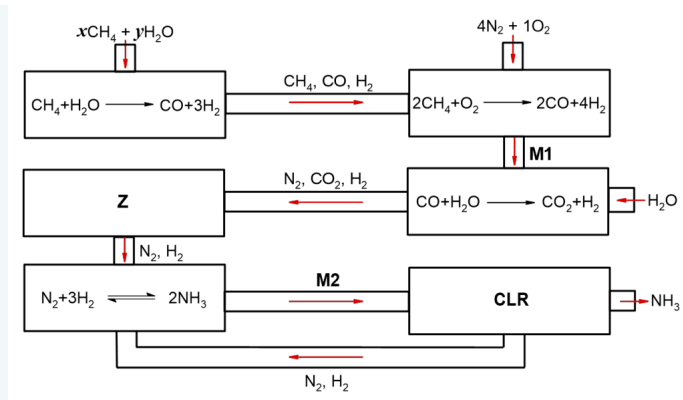


Abb. 1. **M1** - Gemisch 1, **M2** - Gemisch 2, **Z** - CO₂-Wäscher, **CLR** - Kühler

Nehmen Sie bei den folgenden Berechnungen an, dass alle Reaktionen in **Abb. 1** mit Ausnahme der Bildung von NH₃ quantitativ ablaufen.

7.1 Kreuzen Sie die in **M1** und **M2** enthaltenen Gase an; **kreuzen** Sie außerdem die richtige Beziehung zwischen x und y an. **3.0 Pkt.**

	CH ₄	H ₂ O	CO	O ₂	H ₂	N ₂	NH ₃	CO ₂
M1								
M2								

$x > y$	$x = y$	$x < y$

Im Werk *Navoi-azot* in Usbekistan wurde ein Ammoniakproduktionskomplex mit einer Kapazität von 660,000 Tonnen pro Jahr in Betrieb genommen, der mit einer Gesamtausbeute von 97.0% arbeitet.

7.2 Berechnen Sie die jährlich erforderliche Masse an CH₄ (in Tonnen) zur Herstellung von 660,000 Tonnen Ammoniak, wenn *Navoi-azot* gemäß **Abb. 1** arbeitet. **8.0 Pkt.**

Betrachten Sie ein Modell eines realen Reaktionssystems, das eine Rückführung der Edukte umfasst. Ein offenes System wird zyklisch betrieben. Jeder Zyklus besteht aus vier Schritten:

1. Nach jedem Zyklus wird ein stöchiometrisches N₂ : H₂ = 1 : 3-Gemisch mit einer Gesamtstoffmenge von n_0 mol in den Reaktor eingespeist.
2. Die Reaktion läuft mit einer konstanten Ausbeute von $\eta = 0.150$ ab.
3. Ammoniak wird durch Verflüssigung abgetrennt.
4. Nicht umgesetzte Gase werden in den Reaktor zurückgeführt.

Der Zyklus wird wiederholt, bis die erforderliche Gesamtausbeute erreicht ist.

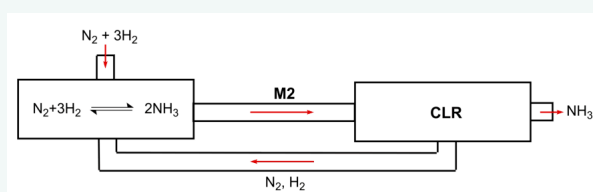


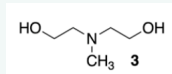
Abb. 2. **M2**. - Gemisch 2, **CLR** - Kühler.

7.3

a) **Berechnen** Sie die Stoffmenge an Stickstoff, die nach dem 58. Zyklus (vor der Zugabe der 59. Portion des Gemisches) im System vorhanden ist, wenn $n_0 = 4$ mol gilt. **Geben** Sie das Ergebnis mit 4 Nachkommastellen an. *Hinweis: Es wird eine Formel für die Summe der Glieder einer geometrischen Folge benötigt.*

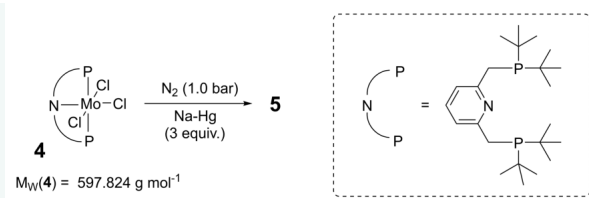
b) **Berechnen** Sie die Anzahl der Zyklen, die erforderlich sind, um die Gesamtausbeute von 15.0% auf 97.0% zu erhöhen. **15.0 Pkt.**

Zur Entfernung von CO₂ aus dem Gemisch wird eine wässrige Lösung von **3** verwendet.



7.4 Stellen Sie die Gleichung für diese Reaktion auf. **3.0 Pkt.**

Komplex **5** wird durch Fixierung von molekularem Stickstoff gemäß dem nachfolgenden Schema erhalten.



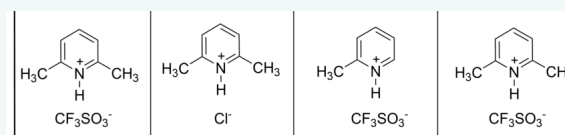
7.5 Zeichnen Sie die Struktur von **5** unter Verwendung der vereinfachten Darstellung des Liganden. Beachten Sie, dass 1.00 g von **4** bei 273.15 K und 1.0 bar stöchiometrisch mit $94.97 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ reagieren. **6.0 Pkt.**

Der Einfluss verschiedener Reduktionsmittel und Zusätze auf die Ausbeute an NH_3 wurde untersucht. Die verschiedenen Kombinationen von Red und Ad, ihre jeweiligen Werte für E° und pK_a sowie die resultierende Ausbeute an NH_3 sind nachfolgend angegeben.

Red



Ad



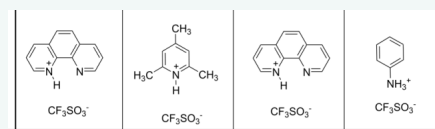
#	1	2	3	4
E° (V)	-0.88	-1.15	-1.15	-1.15
pK_a	14.4	14.4	13.9	14.4
NH_3 -Ausbeute (mol)	0	0.7	9.1	11.8

7.6 Ordnen Sie die folgenden **Red/Ad**-Kombinationen **A-D** nach abnehmender Ammoniakausbeute. **6.0 Pkt.**

Red



Ad



#	A	B	C	D
E° (V)	-0.09	-1.10	-1.10	-1.10
pK_a	13.7	15.0	13.7	10.6

Stickstofffixierung kann auch über binäre Nitride (Verbindungen, die N^{3-} enthalten) erfolgen. Solche Nitride **7**, **8**, **9** wurden aus den reinen Elementen erhalten. Werden sie zusammen mit SiO_2 erhitzt, entstehen rote Kristalle einer stabilen Verbindung **10** als einziges Produkt. Die kleinstmögliche Formel, die die Struktur der Verbindung **10** beschreibt, lautet $\text{Q}_\alpha \text{R}_\beta \text{S}_2 \text{T} [\text{Si}_{12} \text{N}_{24}]$. Außerdem gilt:

- Die Massenanteile von Stickstoff betragen $w(\text{N})_7 = 9.16\%$, $w(\text{N})_8 = 18.90\%$, $w(\text{N})_9 = 39.94\%$
- Q** und **R** sind Metallkationen in ihrer höchsten Oxidationsstufe.
- S** ist ein einatomiges Anion.
- T** ist ein Anion mit tetraedrischer Konfiguration.
- Für die quantitative Bildung von **10** beträgt das Massenverhältnis **7** : **8** : **9** : $\text{SiO}_2 = 5.09 : 2.96 : 3.27 : 1.00$.

7.7 Bestimmen Sie die Verhältnisformeln von **7–10**. **Geben** Sie die Zusammensetzung der Anionen **S** und **T** an. **13.0 Pkt.**

Physikalische Konstanten und Gleichungen

Konstanten

Konstante	Wert
Avogadro-Konstante	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universelle 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	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Konstante	Wert
Elektronenmasse	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Elektronenladung	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Standarddruck	$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Ionenprodukt des Wassers bei 25 °C	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
Nullpunkt der Celsius-Skala	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Elektronenvolt	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Watt	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Coulomb	$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$
Nanometer	$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
Ängström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Metrische Tonne	$1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$
Liter	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$

Gleichungen

Gleichung	Ausdruck
Ideale Gasgleichung	$PV = nRT$
Dalton-Gesetz	$P_i = x_i P$
Lambert-Beer-Gesetz	$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$
Energie eines Photons	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Wärme und Temperaturänderung	$Q = nC_m \Delta T$
Definition der Gibbs-Energie	$G = H - TS$
Gibbs-Energie und Gleichgewichtskonstante	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$
Temperaturabhängigkeit der Enthalpieänderung (bei $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_p (T_2 - T_1)$
Temperaturabhängigkeit der Entropieänderung (bei $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r S_{T_2} = \Delta_r S_{T_1} + \Delta_r C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
Henderson-Hasselbalch-Gleichung	$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]}$
Mittlere Reaktionsgeschwindigkeit	$r = \frac{\Delta c}{\Delta t}$
Geschwindigkeitsgesetz	$r = k[A]^x[B]^y$
Arrhenius-Gleichung	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
Integriertes Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion 1. Ordnung	$c = c_0 e^{-kt}; kt = \ln \frac{c_0}{c}$
Lebensdauer eines Edukts bei einer Reaktion 1. Ordnung	$\tau = \frac{1}{k}$
Integriertes Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion n-ter Ordnung ($n \neq 1$)	$kt = \frac{1}{n-1} (c^{1-n} - c_0^{1-n}), \text{ für } n \neq 1$
Konzentration eines Zwischenprodukts bei einer Folgereaktion: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$	$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$
Verhältnis der Produkte bei konkurrierenden Reaktionen: $A \xrightarrow{k_1} B, A \xrightarrow{k_2} C$	$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$
Michaelis-Menten-Gleichung	$r_0 = r_{\max} \frac{[S]_0}{K_M + [S]_0}$
Spezifische Oberfläche	$s = \frac{S}{m}$
Folgen: arithmetisch, geometrisch	$a_n = a_1 + d(n-1); a_n = a_1 q^{n-1}$
Summe einer geometrischen Folge	$\sum_{k=0}^n a_1 q^k = a_1 \frac{q^{n+1} - 1}{q - 1}$
Volumen einer Kugel mit Radius r	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$
Oberfläche einer Kugel mit Radius r	$S = 4\pi r^2$
Volumen eines Kegels mit Grundkreisradius r und Höhe h	$V = \frac{1}{3} \pi r^2 h$
Volumen eines Zylinders mit Grundkreisradius r und Höhe h	$V = \pi r^2 h$

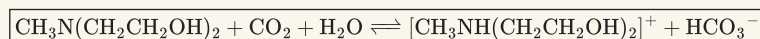
Betrachten Sie alle Gase als ideal.

Bei der Berechnung von Gleichgewichtskonstanten werden alle Konzentrationen auf die Konzentration von 1 mol dm^{-3} bezogen.

																13									14		15		16		17				
1 H 1.008																2 He 4.003																			
3 Li 6.94																5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18									
11 Na 22.99		12 Mg 24.30														13 Al 26.98		14 Si 28.09		15 P 30.97		16 S 32.06		17 Cl 35.45		18 Ar 39.95									
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38		31 Ga 69.72		32 Ge 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.97		35 Br 79.90		36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.95		43 Tc -		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71 		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po -		85 At -		86 Rn -	
87 Fr -		88 Ra -		89-103 		104 Rf -		105 Db -		106 Sg -		107 Bh -		108 Hs -		109 Mt -		110 Ds -		111 Rg -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -	
57 La 138.9		58 Ce 140.1		59 Pr 140.9		60 Nd 144.2		61 Pm -		62 Sm 150.4		63 Eu 152.0		64 Gd 157.3		65 Tb 158.9		66 Dy 162.5		67 Ho 164.9		68 Er 167.3		69 Tm 168.9		70 Yb 173.0		71 Lu 175.0							
89 Ac -		90 Th 232.0		91 Pa 231.0		92 U 238.03		93 Np -		94 Pu -		95 Am -		96 Cm -		97 Bk -		98 Cf -		99 Es -		100 Fm -		101 Md -		102 No -		103 Lr -							

Antworten

- **7.1:** Kreuzen Sie für **M1** CO, H₂ und N₂ an; kreuzen Sie für **M2** H₂, N₂ und NH₃ an. Kreuzen Sie $x > y$ an.
- **7.2:** .
- **7.3(a):** .
- **7.3(b):** , oder **188 zusätzliche Zyklen nach dem ersten Zyklus**, der 15.0% liefert.
- **7.4:**



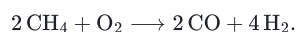
- **7.5:** **5** ist $[\text{Mo}_2(\text{L})_2(\text{N}_2)_5]$: zwei oktaedrische Molybdän(0)-Zentren, die jeweils einen dreizähligen PNP-Liganden L und zwei terminale Distickstoffliganden tragen und durch einen endständig/endständig verbrückenden Distickstoffliganden verbunden sind.
- **7.6:** $\text{B} > \text{C} > \text{D} > \text{A}$, nach abnehmender Ammoniakausbeute.
- **7.7:** **7** = Lanthan(III)-nitrid, LaN ; **8** = Calciumnitrid, Ca_3N_2 ; **9** = Siliciumnitrid, Si_3N_4 . **10** hat die Verhältnisformel $[\text{Ca}_9\text{La}_5\text{Si}_{13}\text{N}_{25}\text{O}_5]$, strukturell geschrieben als $[\text{Ca}_9\text{La}_5\text{O}_2[\text{SiNO}_3]_4[\text{Si}_2\text{N}_2]_4]$. Somit ist **S** O^{2-} und **T** tetraedrisches $[\text{SiNO}_3]^{5-}$.

7.1 — Gase in den beiden Gemischen

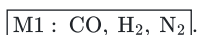
Im ersten Reaktor findet die Dampfreformierung statt:


$$\boxed{x > y}.$$

Das verbleibende Methan reagiert anschließend quantitativ mit dem zusammen mit Stickstoff zugeführten Sauerstoff:



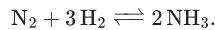
Folglich gilt unmittelbar nach diesem Reaktor:



Die anschließende Wassergas-Shift-Reaktion lautet



Der Wäscher entfernt das entstandene Kohlenstoffdioxid, sodass Stickstoff und Wasserstoff für die Ammoniaksynthese verbleiben:



Da die Ammoniakbildung unvollständig ist, enthält der Austrittsstrom dieses Reaktors das Produkt und nicht umgesetzte Edukte:

$$\boxed{\text{M2 : H}_2, \text{N}_2, \text{NH}_3}.$$

Es sind keine weiteren Kästchen anzukreuzen.

7.2 — Jährlicher Methanbedarf

Als Berechnungsgrundlage dienen 1 mol Sauerstoff, die zusammen mit 4 mol Stickstoff zugeführt werden.

Im ersten Reaktor reagieren y mol Methan mit y mol Wasser. Es verbleiben $x - y$ mol Methan. Der zweite Reaktor verbraucht 2 mol Methan pro Mol Sauerstoff, sodass

$$x - y = 2.$$

Vor der Shift-Reaktion betragen die Stoffmengen

$$n(\text{CO}) = y + 2, \quad n(\text{H}_2) = 3y + 4.$$

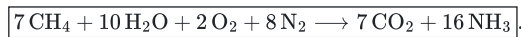
Bei der vollständigen Umwandlung von Kohlenstoffmonoxid in Kohlenstoffdioxid entstehen weitere $y + 2$ mol Wasserstoff. Somit gilt

$$n(\text{H}_2) = 4y + 6.$$

Für die stöchiometrische Ammoniaksynthese benötigen die 4 mol Stickstoff 12 mol Wasserstoff:

$$4y + 6 = 12, \quad y = 1.5, \quad x = 3.5.$$

Somit liefern 3.5 mol Methan die Edukte für 8 mol Ammoniak. Mit ganzzahligen Koeffizienten lautet die theoretische Gesamtreaktion



Die aus der bereitgestellten Tabelle berechneten molaren Massen betragen

$$M(\text{CH}_4) = 12.01 + 4(1.008) = 16.042 \text{ g mol}^{-1},$$

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

Unter Berücksichtigung der Gesamtausbeute ergibt sich

$$m(\text{CH}_4) = \frac{660\,000 \text{ tons}}{0.970} \frac{7}{16} \frac{16.042}{17.034} = 280\,344.6 \text{ tons}.$$

Daher gilt

$$\boxed{m(\text{CH}_4) = 2.80 \times 10^5 \text{ tons year}^{-1}}.$$

7.3(a) — Verbleibender Stickstoff nach 58 Zyklen

Jede frisch zugeführte Portion enthält

$$a = \frac{n_0}{4} = 1 \text{ mol}$$

Stickstoff. Sei r_k die Stoffmenge an nicht umgesetztem Stickstoff nach Zyklus k , nach der Abtrennung von Ammoniak und vor der nächsten Zugabe. Der nicht umgesetzte Anteil pro Zyklus beträgt

$$q = 1 - \eta = 0.850.$$

Die Rekursionsgleichung lautet

$$r_k = q(r_{k-1} + a), \quad r_0 = 0.$$

Daraus folgt

$$r_k = a(q + q^2 + \dots + q^k) = a \frac{q(1 - q^k)}{1 - q}.$$

Für $k = 58$ gilt

$$r_{58} = (1 \text{ mol}) \frac{0.85(1 - 0.85^{58})}{0.15} = 5.6662099726 \text{ mol}.$$

Auf vier Nachkommastellen ergibt sich

$$\boxed{r_{58} = 5.6662 \text{ mol of N}_2}.$$

7.3(b) — Für 97.0% Gesamtausbeute erforderliche Zyklen

Nach k Zyklen beträgt die insgesamt zugeführte Stickstoffstoffmenge ka und die umgesetzte Stoffmenge $ka - r_k$. Folglich beträgt die kumulative Ammoniakausbeute

$$Y_k = \frac{2(ka - r_k)}{2ka} = 1 - \frac{q(1 - q^k)}{k(1 - q)}.$$

Somit gilt

$$Y_k = 1 - \frac{0.85(1 - 0.85^k)}{0.15k}.$$

Die erforderliche Bedingung lautet $Y_k \geq 0.970$. Die beiden aufeinanderfolgenden Werte beiderseits des Schwellenwerts sind

$$Y_{188} = 0.9698581560 = 96.9858\%,$$

$$Y_{189} = 0.9700176367 = 97.0018\%.$$

Die Gesamtausbeute steigt mit der Anzahl der Zyklen; die Mindestanzahl beträgt daher

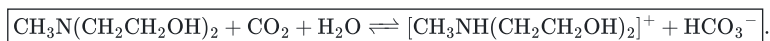
189 Zyklen insgesamt.

Da der erste Zyklus 15.0% liefert, sind dies **188 zusätzliche Zyklen nach dem ersten**. In jedem Zyklus werden frische Edukte zugegeben; eine Berechnung für die wiederholte Rückführung einer einzigen Anfangscharge würde ein anderes System beschreiben.

7.4 – Absorption von Kohlenstoffdioxid

Verbindung **3** ist **N-Methyldiethanolamin**, SMILES CN(CCO)CCO.

Es handelt sich um ein tertiäres Amin. In wässriger Lösung nimmt es ein Proton auf, während gelöstes Kohlenstoffdioxid Hydrogencarbonat bildet:



Die Produkte sind **N-Methyldiethanolammonium**, SMILES C[NH+](CCO)CCO, und **Hydrogencarbonat (Bicarbonat)**, SMILES O=C([O-])O.

Das Amin besitzt anfangs keinen an Stickstoff gebundenen Wasserstoff, sodass das entsprechende Nettoprodukt der Absorption Hydrogencarbonat und kein gewöhnliches Amincarbamat ist.

7.5 – Struktur des Komplexes 5

Der neutrale Pincer-Ligand sei mit L bezeichnet. Sein Name lautet **2,6-Bis[(di-tert-butylphosphino)methyl]pyridin**, und sein SMILES lautet:

n1c(CP(C(C)(C)C)C(C)(C)C)cccc1CP(C(C)(C)C)C(C)(C)C

Er koordiniert über beide Phosphoratome und den Pyridinstickstoff, wodurch eine meridionale κ^3 -P.N.P.-Anordnung entsteht.

Der Ausgangskomplex **4** ist **Trichlorido(L)molybdän(III)**, $[\text{MoCl}_3(\text{L})]$. Eine SMILES-Darstellung mit koordinativen Bindungen lautet:

$$[Cl-] \rightarrow [Mo+3]^{12} (<-[Cl-]) (<-[Cl-]) <-n_3c(CP \rightarrow 1(C(C)(C)C)(C)(C)C)cccc3CP \rightarrow 2(C(C)(C)C)(C)(C)C$$

Die Stoffmenge von **4** beträgt

$$n(4) = \frac{1.00 \text{ g}}{597.824 \text{ g mol}^{-1}} = 1.672733 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Für Stickstoff gilt

$$n(\text{N}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.0 \times 10^5 \text{ Pa})(94.97 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273.15 \text{ K})} = 4.181915 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Daher gilt

$$\frac{n(\text{N}_2)}{n(4)} = 2.50005 \approx \frac{5}{2}.$$

Die einfachste Produkteinheit enthält somit **zwei Molybdänatome und fünf Distickstoffmoleküle**.

Drei Äquivalente Natrium reduzieren jedes Molybdän(III)-Zentrum zu Molybdän(0), wobei die drei Chloride als Natriumchlorid entfernt werden. Die ausgeglichene Darstellungsgleichung lautet



Natriumchlorid hat den SMILES der Formeleinheit [Na+].[Cl-]; Quecksilber dient als Amalgammedium.

Die erwartete Struktur ist **μ -Distickstoff-bis[bis(distickstoff)(L)molybdän(0)]**.

- Zeichnen Sie zwei Molybdänzentren, die durch eine lineare, endständig/endständig koordinierende Mo–N≡N–Mo-Brücke verbunden sind.
- Bringen Sie an jedem Molybdän einen dreizähligen PNP-Liganden an.
- Bringen Sie an jedem Molybdän zwei zusätzliche terminale, endständig koordinierende Distickstoffliganden an.
- Jedes Molybdän ist annähernd oktaedrisch koordiniert. Die beiden terminalen Distickstoffliganden stehen zueinander trans; der verbrückende Distickstoff steht trans zum Pyridinstickstoff.

Jedes Metall ist dann ein 18-Elektronen-Zentrum:

$$6 \quad (d^6 \text{ Mo}(0)) + 6 \quad (L) + 4 \quad (\text{zwei terminale Distickstoffliganden}) + 2 \quad (\text{verbrückender Distickstoff}) = 18.$$

Ein SMILES mit koordinativen Bindungen, der diese Konnektivität angibt, lautet:

[Mo]12(<-N#N)(<-N#N)(<-N#N->[Mo]45(<-N#N)(<-N#N)-<n6c(CP->4(C(C)(C)C)C(C)(C)C)cccc6CP->5(C(C)(C)C)C(C)(C)C-<n3c(CP->1(C(C)(C)C)C(C)C(C)(C)C)cccc3CP->2(C(C)(C)C)C(C)(C)C

Dieser SMILES gibt die Donor–Metall-Konnektivität an; die oktaedrische Anordnung und die trans-Beziehungen sind durch die obigen Zeichenanweisungen festgelegt.

7.6 — Rangfolge der Reduktionsmittel/Zusatz-Kombinationen

Der Vergleich der Kombinationen 1 und 4 in der vorgegebenen experimentellen Tabelle zeigt, dass das stärkere Reduktionsmittel mit dem negativeren Potential die Ammoniakbildung begünstigt. Kombination A hat ein deutlich weniger negatives Potential von -0.09 V , sodass für sie die niedrigste Ausbeute vorhergesagt wird.

B, C und D haben das gleiche Reduktionsmittelpotential und das gleiche Gegenion. Der Vergleich der experimentellen Kombinationen 3 und 4 zeigt einen Zusammenhang zwischen dem höheren pK_a des Zusatzes, der einer schwächeren Säure entspricht, und einer höheren Ammoniakausbeute. Die Anwendung dieses Trends ergibt

$$pK_a(\text{B}) = 15.0 > pK_a(\text{C}) = 13.7 > pK_a(\text{D}) = 10.6.$$

Die gesuchte Rangfolge nach abnehmender Ausbeute lautet daher

$B > C > D > A$

7.7 — Identifizierung der Nitride und der Verbindung 10

Für ein binäres Nitrid E_aN_b sei die Oxidationsstufe des Elements E gleich $+z$. Da Stickstoff als Nitrid vorliegt, gilt

$$az = 3b.$$

Sein Stickstoffmassenanteil beträgt

$$w(N) = \frac{14.01b}{aM(E) + 14.01b}.$$

Mit $a/b = 3/z$ folgt

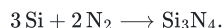
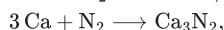
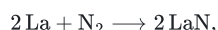
$$\frac{M(E)}{z} = \frac{14.01}{3} \left(\frac{1}{w(N)} - 1 \right).$$

Die drei angegebenen Prozentwerte ermöglichen folgende Zuordnungen:

Verbindung	$M(E)/z$, g mol ⁻¹	Zuordnung	Formel	Berechneter Stickstoffmassenanteil
7	46.3125	$z = 3$, $M(E) \approx 138.94$: Lanthan	LaN	9.1623%
8	20.0390	$z = 2$, $M(E) \approx 40.078$: Calcium	Ca ₃ N ₂	18.8992%
9	7.02254	$z = 4$, $M(E) \approx 28.090$: Silicium	Si ₃ N ₄	39.9401%

Somit ist **7 Lanthan(III)-nitrid**, SMILES der Formeleinheit [La+3].[N-3]; **8 ist Calciumnitrid**, SMILES der Formeleinheit [Ca+2].[Ca+2].[Ca+2].[N-3].[N-3]; und **9 ist Siliciumnitrid**. Eine formale ladungstrennte Darstellung der Zusammensetzung des Letzteren ist [Si+4].[Si+4].[Si+4].[N-3].[N-3].[N-3].[N-3]. Diese Zeichenketten mit unverbundenen Komponenten geben Zusammensetzungen und keine Kristallkonnektivität wieder; Siliciumnitrid ist ein kovalenter Netzwerkfeststoff.

Ihre Bildung aus den Elementen wird durch folgende Gleichungen dargestellt:



Um die Zusammensetzung von **10** zu bestimmen, wird das angegebene Massenverhältnis in ein Stoffmengenverhältnis umgerechnet:

$$M(\text{LaN}) = 152.91 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{Ca}_3\text{N}_2) = 148.26 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{Si}_3\text{N}_4) = 140.31 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{SiO}_2) = 60.09 \text{ g mol}^{-1}.$$

Somit gilt

$$n(\text{LaN}) : n(\text{Ca}_3\text{N}_2) : n(\text{Si}_3\text{N}_4) : n(\text{SiO}_2) = \frac{5.09}{152.91} : \frac{2.96}{148.26} : \frac{3.27}{140.31} : \frac{1.00}{60.09}.$$

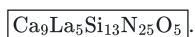
Die Normierung ergibt

$$2.00025 : 1.19969 : 1.40043 : 1 \approx 10 : 6 : 7 : 5.$$

Diese Mengen enthalten

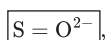


und nach Kürzen ergibt sich die Verhältnisformel



Die vorgegebene Strukturformel enthält bereits $\text{Si}_{12}\text{N}_{24}$. Nach Abzug dieser Einheit verbleiben neben den Metallkationen ein Siliciumatom, ein Stickstoffatom und fünf Sauerstoffatome.

Die beiden identischen einatomigen Anionen müssen daher Oxidionen sein:



bezeichnet als **Oxid**, SMILES [O-2].

Nach Zuordnung von zwei Sauerstoffatomen zu diesen Oxidionen hat das tetraedrische Anion die Zusammensetzung SiNO_3 . Seine Ladung beträgt

$$(+4) + (-3) + 3(-2) = -5,$$

sodass



Dies ist **Nitridotrioxidosilicat(5-)**, SMILES [N-2][Si]([O-])([O-])[O-]. Zeichnen Sie Silicium im Zentrum eines Tetraeders, gebunden an ein Stickstoffatom und drei Sauerstoffatome. Die Formalladungen in diesem SMILES mit Bindungen ergeben in der Summe -5 ; die Oxidationsstufe des Stickstoffs bleibt -3 .

Somit ist **10**, ein **Calcium-Lanthan-Oxonitridosilicat**,



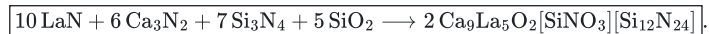
Eine mögliche Zuordnung ist $Q = \text{Ca}^{2+}$, $\alpha = 9$, $R = \text{La}^{3+}$ und $\beta = 5$. Die SMILES der Kationen lauten entsprechend [Ca+2] und [La+3].

Die Ladungsbilanz bestätigt das Ergebnis:

$$9(2) + 5(3) = 33,$$

$$2(-2) + (-5) + [12(4) + 24(-3)] = -4 - 5 - 24 = -33.$$

Die ausgeglichene Synthesegleichung lautet



Die Konnektivität des ausgedehnten $[\text{Si}_{12}\text{N}_{24}]^{24-}$ -Gerüsts ist nicht angegeben, sodass aus der Formel kein eindeutiger Struktur-SMILES für die vollständige kristalline Verbindung **10** abgeleitet werden kann.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

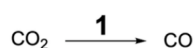
Aufgabe 8: Recycling von Kohlenstoffdioxid

T8. Recycling von Kohlenstoffdioxid

7%

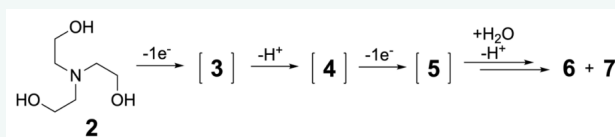
8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	8.9	8.10	Σ
2	16	2	29	5	10	2	4	12	2	84

Die Entfernung von gasförmigem CO_2 aus der Atmosphäre ist entscheidend für die Bekämpfung des Klimawandels. Ein vielversprechender Ansatz ist die photokatalytische Reduktion von CO_2 zu CO mithilfe des molekularen Katalysators **1**.



8.1 Stellen Sie die Teilgleichung für die Reduktion von CO_2 zu CO in saurem Medium **auf**. **2.0 Pkt.**

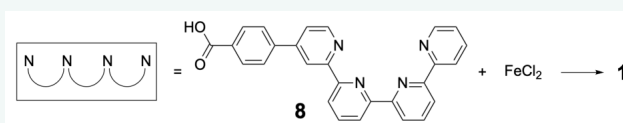
Die zugehörige Oxidationsreaktion erfolgt mit dem Opferreduktionsmittel **2** in wässriger Lösung nach folgendem Mechanismus:



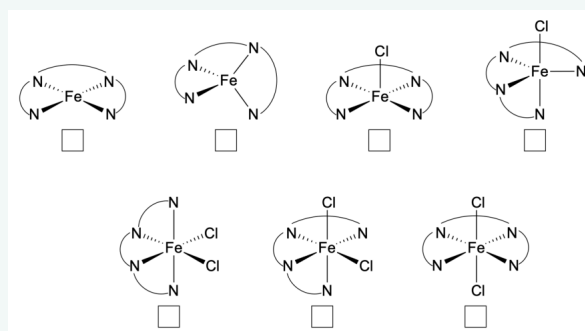
Die Spezies **3**, **4** und **5** sind kurzlebige ionische und/oder radikalische Zwischenstufen. **7** ergibt bei der Probe mit $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ einen Silberspiegel.

8.2 Zeichnen Sie die Strukturen von **3-7**. **16.0 Pkt.**

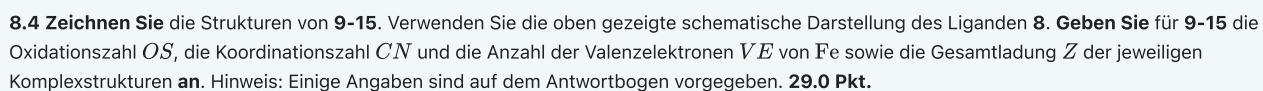
Katalysator **1** kann durch die folgende Reaktion synthetisiert werden.



8.3 Kreuzen Sie die richtige Geometrie für die Struktur von **1** an. **2.0 Pkt.**



Wenn **1** auf kristallinem Kohlenstoffnitrid (C_3N_4) als Trägermaterial aufgebracht wird, kann es CO_2 nach dem folgenden Mechanismus reduzieren.



eulersolve.org/icho/2026/

13

 $Z = \underline{\hspace{2cm}}$ $OS = +2 \quad CN = \underline{\hspace{2cm}} \quad VE = \underline{\hspace{2cm}}$

14

 $Z = \underline{\hspace{2cm}}$ $OS = \underline{\hspace{2cm}} \quad CN = \underline{\hspace{2cm}} \quad VE = \underline{\hspace{2cm}}$

15

 $Z = \underline{\hspace{2cm}}$ $OS = \underline{\hspace{2cm}} \quad CN = \underline{\hspace{2cm}} \quad VE = 16$

8.5 Berechnen Sie die Anzahl der Katalysatormoleküle pro nm^2 , N_{cat} , von mit **1** beladenem C_3N_4 bei einem Massenanteil des Katalysators von $\omega_{\text{cat}} = 3.8\%$, wenn die spezifische Oberfläche von C_3N_4 $17.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ beträgt. $M_{\text{cat}} = 557.21 \text{ g mol}^{-1}$. **5.0 Pkt.**

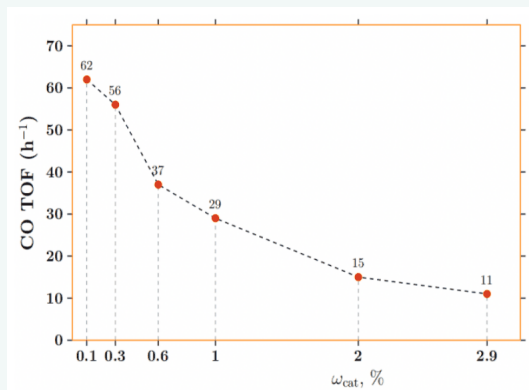
Die Umsatzfrequenz eines Katalysators (TOF) ist die Anzahl der pro aktivem Katalysatormolekül und Stunde gebildeten Produktmoleküle. Unter LED-Bestrahlung ($\lambda = 390 \text{ nm}$) mit einer Leistung von 50 mW wurde für $10 \text{ mg C}_3\text{N}_4$, das mit **1** mit $\omega_{\text{cat}} = 3.8\%$ beladen war, eine TOF von 8 h^{-1} erhalten.

Die Formel zur Berechnung der Quantenausbeute ist unten angegeben:

$$\varphi = \frac{\text{Anzahl der umgesetzten Elektronen}}{\text{Anzahl der einfallenden Photonen}} \cdot 100\%$$

8.6 Berechnen Sie die Quantenausbeute $\varphi(\%)$ für die Bildung von CO. **10.0 Pkt.**

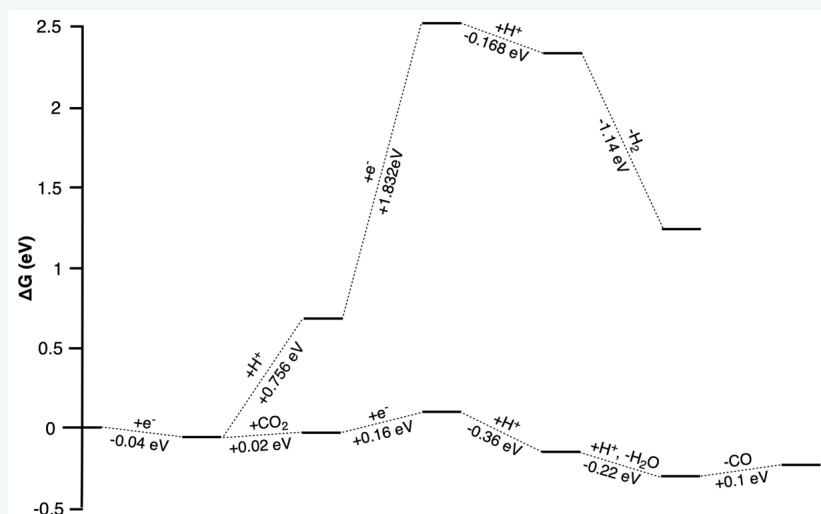
Das folgende Diagramm zeigt die Änderung der TOF von CO bei Variation von ω_{cat} .



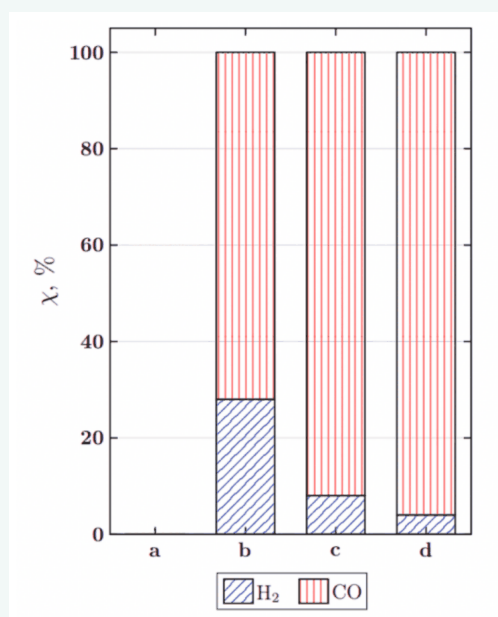
8.7 Wie ändert sich die Gesamtgeschwindigkeit der Bildung von CO pro Gramm des mit **1** beladenen C_3N_4 mit zunehmendem ω_{cat} im Bereich $0.1 \leq \omega_{\text{cat}} \leq 2.9$? **Kreuzen Sie** das richtige Kästchen an. **2.0 Pkt.**

- a) nimmt zu
- b) nimmt ab
- c) bleibt unverändert

Die Reduktion von CO_2 kann von der Reduktion zusätzlicher Protonen begleitet werden. Die Änderungen der Gibbs-Energie während dieser beiden Reaktionen sind im Diagramm dargestellt.



Das System wurde mit verschiedenen LEDs bestrahlt. Das folgende Diagramm zeigt die Stoffmengenanteile in Prozent, χ , von H_2 und CO , die bei der Reduktion von CO_2 unter vier verschiedenen Bedingungen entstehen: ohne Bestrahlung (N) sowie bei Bestrahlung mit rotem (R), grünem (G) und blauem (B) Licht.

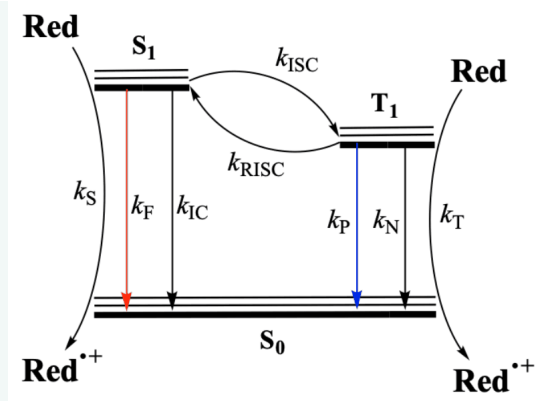


8.8 Kreuzen Sie an, welche der vier oben genannten Bedingungen jeweils **a**, **b**, **c** und **d** im Diagramm entspricht. **4.0 Pkt.**

Photosensibilisatoren (PS) bieten bei der Reduktion von CO_2 einige Vorteile gegenüber C_3N_4 . Mn(II)-haltige Komplexe können in Kombination mit PS eine Quantenausbeute von ~23% erreichen. In diesem System führt die reduktive Löschung der angeregten *Singulett*- (S_1) und *Triplet*-Zustände (T_1) eines PS durch ein Reduktionsmittel (Red) zur Bildung von $\text{PS}^{\bullet-}$, das über den Mn(II)-haltigen Komplex Elektronen auf CO_2 überträgt.



Das folgende Jablonski-Diagramm beschreibt die im PS ablaufenden Prozesse:



$\tau_0(S_1) = 2.9 \text{ ns}$ und $\tau_0(T_1) = 84 \mu\text{s}$, wobei τ_0 die Emissionslebensdauer in Abwesenheit des Lösers ist.

8.9 Berechnen Sie den prozentualen Lösungsanteil η_q (in %) der Zustände S_1 und T_1 bei $[\text{Red}] = 0.1 \text{ M}$. Hinweis: Hier sind die Werte von k_{ISC} und k_{RISC} vernachlässigbar. **12.0 Pkt.**

8.10 Wie ändern sich die Emissionslebensdauern der Zustände S_1 und T_1 , wenn $[\text{Red}]$ zunimmt?

Kreuzen Sie das richtige Kästchen an. **2.0 Pkt.**

- a) nehmen zu
b) nehmen ab
c) bleiben unverändert

Physikalische Konstanten und Gleichungen

Konstanten

Konstante	Wert
Avogadro-Konstante	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universelle 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	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Standarddruck	$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Ionenprodukt des Wassers bei 25°C	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
Nullpunkt der Celsius-Skala	$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$
Elektronenvolt	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Watt	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Coulomb	$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$
Nanometer	$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Metrische Tonne	$1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$
Liter	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$

Gleichungen

Gleichung	Ausdruck
Ideales Gasgesetz	$PV = nRT$
Dalton-Gesetz	$P_i = x_i P$
Lambert-Beer-Gesetz	$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$
Energie eines Photons	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Wärme und Temperaturänderung	$Q = nC_m \Delta T$
Definition der Gibbs-Energie	$G = H - TS$
Gibbs-Energie und Gleichgewichtskonstante	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$
Temperaturabhängigkeit der Enthalpieänderung (bei $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_p (T_2 - T_1)$
Temperaturabhängigkeit der Entropieänderung (bei $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r S_{T_2} = \Delta_r S_{T_1} + \Delta_r C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
Henderson-Hasselbalch-Gleichung	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
Mittlere Reaktionsgeschwindigkeit	$r = \frac{\Delta c}{\Delta t}$

Gleichung	Ausdruck
Geschwindigkeitsgesetz	$r = k[A]^x[B]^y$
Arrhenius-Gesetz	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
Integriertes Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion 1. Ordnung	$c = c_0 e^{-kt}, kt = \ln \frac{c_0}{c}$
Lebensdauer eines Reaktanden bei einer Reaktion 1. Ordnung	$\tau = \frac{1}{k}$
Integriertes Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion n-ter Ordnung ($n \neq 1$)	$kt = \frac{1}{n-1} (c^{1-n} - c_0^{1-n})$ für $n \neq 1$
Konzentration einer Zwischenstufe in einer Folgereaktion: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$	$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$
Verhältnis der Produkte bei konkurrierenden Reaktionen: $A \xrightarrow{k_1} B, A \xrightarrow{k_2} C$	$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$
Michaelis-Menten-Gleichung	$r_0 = r_{\max} \frac{[S]_0}{K_M + [S]_0}$
Spezifische Oberfläche	$s = \frac{S}{m}$
Folgen: arithmetisch, geometrisch	$a_n = a_1 + d(n-1), a_n = a_1 q^{n-1}$
Summe einer geometrischen Folge	$\sum_{k=0}^n a_1 q^k = a_1 \frac{q^{n+1} - 1}{q - 1}$
Volumen einer Kugel mit Radius r	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$
Oberfläche einer Kugel mit Radius r	$S = 4 \pi r^2$
Volumen eines Kegels mit Grundkreisradius r und Höhe h	$V = \frac{1}{3} \pi r^2 h$
Volumen eines Zylinders mit Grundkreisradius r und Höhe h	$V = \pi r^2 h$

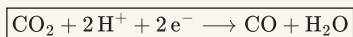
Betrachten Sie alle Gase als ideal.

Bei Berechnungen von Gleichgewichtskonstanten werden alle Konzentrationen auf die Konzentration 1 mol dm^{-3} bezogen.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 8.1.



- 8.2.

Spezies	Identifizierung	SMILES
3	Triethanolamin-Radikalkation; Radikal und positive Ladung am Stickstoff	[N+](CCO)(CCO)CCO
4	Von Triethanolamin abgeleitetes α -Aminokohlenstoffradikal	OCCN(CCO)[CH]CO
5	N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2-hydroxyethaniminium-Ion	[N+](CCO)(CCO)=CCO
6	Diethanolamin	OCCNCCO
7	Glycolaldehyd oder 2-Hydroxyethanal	OCC=O

- 8.3. Anzukreuzen ist die **siebte Struktur unten rechts**: oktaedrisches **trans-Dichlorido(L)eisen(II)** mit vier Stickstoffdonoren in der Äquatorialebene und zwei zueinander trans-ständigen Chloridoliganden. Dabei ist L der Ligand **8**.
- 8.4. Alle vier Stickstoffatome des neutralen L bleiben koordiniert. Vollständige Koordinations-SMILES und Beschreibungen der Zeichnungen sind in der Lösung angegeben.

Spezies	Struktur und Bindungsmodus	OS	CN	VE	Z
9	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	+2	6	18	+2
10	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^+$	+1	5	17	+1
11	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{CO}_2)]^+$; C,O-gebundenes CO_2^{2-} , das einen Fe-C-O-Ring bildet	+3	6	17	+1
12	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{COOH})]^+$; über Kohlenstoff gebundener Hydroxycarbonylligand	+2	5	16	+1
13	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})]^+$; über Kohlenstoff gebundener Hydroxycarbonylligand	+2	6	18	+1
14	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$; über Kohlenstoff gebundener Carbonylligand	+2	6	18	+2
15	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	+2	5	16	+2

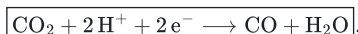
- 8.5. $N_{\text{cat}} \approx 2.40 \text{ Moleküle nm}^{-2}$, wenn 3.8% als Massenanteil im Verbundmaterial und $17.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ als Oberfläche pro Gramm des unbeladenen Trägers aufgefasst werden. Bezieht sich die Oberfläche stattdessen auf ein Gramm des beladenen Materials, ergibt sich $2.31 \text{ Moleküle nm}^{-2}$.

- 8.6. $\varphi \approx 1.93\%$ für 10 mg des unbeladenen Trägers. Bezeichnet 10 mg das gesamte beladene Material, gilt $\varphi \approx 1.86\%$. Beide Werte betragen ungefähr 1.9%.
- 8.7. a) nimmt zu.
- 8.8. $a = N, \quad b = B, \quad c = G, \quad d = R.$
- 8.9. $\eta_q(S_1) = 43.9\%, \quad \eta_q(T_1) = 99.92\%$
- 8.10. b) nimmt ab für beide Zustände.

Lösung

8.1 — Reduktions-Teilgleichung

Kohlenstoff geht von der Oxidationszahl +4 in Kohlenstoffdioxid zur Oxidationszahl +2 in Kohlenstoffmonoxid über, sodass zwei Elektronen benötigt werden. Der Ausgleich von Sauerstoff mit Wasser und von Wasserstoff mit Protonen ergibt



Sowohl die Atome als auch die Ladung sind ausgeglichen.

Die in der gesamten Lösung verwendeten kleinen molekularen Spezies sind Kohlenstoffdioxid $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, Kohlenstoffmonoxid $[\text{C}-]\#[\text{O}^+]$, Wasser O , molekularer Wasserstoff $[\text{H}][\text{H}]$, das Proton $[\text{H}^+]$ und Chlorid $[\text{Cl}^-]$.

8.2 — Oxidation des Opferreduktionsmittels

Verbindung **2** ist **Triethanolamin**, $\text{OCCN}(\text{CCO})\text{CCO}$. Mit R wird eine 2-Hydroxyethylgruppe, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, bezeichnet; damit ist **2** R_3N .

Bei der ersten Oxidation wird ein Elektron aus dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs entfernt:



Somit ist **3** das in den Antworten angegebene stickstoffzentrierte Radikalkation.

Die Deprotonierung erfolgt an einem direkt an Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatom. Alle drei Arme sind gleichwertig, sodass die Wahl eines beliebigen Arms zur gleichen konstitutionellen Zwischenstufe führt:



Dabei entsteht **4**, bei dem sich das ungepaarte Elektron am α -Kohlenstoffatom befindet. Die Abgabe eines zweiten Elektrons liefert das Iminiumion **5**:



Wasser greift das elektrophile Iminium-Kohlenstoffatom an. Protonenübertragung und Spaltung seiner Kohlenstoff–Stickstoff-Bindung ergeben das sekundäre Amin **6** und den Aldehyd **7**:



Demnach ist **6** Diethanolamin und **7** Glycolaldehyd. Die Aldehydgruppe von **7** erklärt die positive Silber Spiegelprobe.

Die gesamte Oxidations-Teilgleichung lautet



In den geforderten Zeichnungen sind das Stickstoff-Radikalkation in **3**, das α -Kohlenstoffradikal in **4** und die positiv geladene Stickstoff–Kohlenstoff-Doppelbindung in **5** darzustellen. Die SMILES in den Antworten geben ihre Konnektivität und die Positionen der Radikale an.

8.3 — Geometrie des Katalysators 1

Ligand **8**, mit L bezeichnet, ist **4-(4-Carboxyphenyl)-2,2':6',2'':6'',2'''-quaterpyridin**. Sein SMILES lautet

O=C(O)c1ccc(-c2ccnc(-c3cccc(-c4cccc(-c5cccn5)n4)n3)c2)cc1

Seine vier Pyridin-Stickstoffatome stellen vier neutrale Donorstellen bereit. Zusammen mit zwei Chloridoliganden ergeben sie für Eisen die Koordinationszahl sechs. Durch die Anordnung der Donorstellen im Quaterpyridin liegen die vier Stickstoffatome in der Äquatorialebene, sodass die beiden axialen Positionen für zueinander trans-ständige Chloridoliganden frei bleiben.

Daher ist **1** **trans-Dichlorido(L)eisen(II)**, und die richtige Auswahl ist die **Struktur unten rechts**.

Koordinations-SMILES:

[Cl-]->[Fe+2]6789<-[Cl-].O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5cccn5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

Die hier und im Folgenden verwendeten Koordinations-SMILES verwenden koordinative Bindungen, $\rightarrow$ und $\leftarrow$. Übereinstimmende Ringnummern verbinden den Liganden über den Punkt hinweg mit Eisen. Diese Zeichenfolgen geben die Konnektivität und die Formalladungen an; die Koordinationsgeometrie wird in Worten beschrieben.

8.4 — Katalytische Zwischenstufen und Elektronenzählung

Die seitenständige Carbonsäuregruppe von L bleibt unverändert, sodass L neutral ist und $4 \times 2 = 8$ Elektronen spendet.

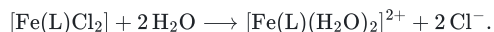
Für Eisen, ein Metall der Gruppe 8, gilt

$$d\text{-Elektronenzahl} = 8 - OS.$$

Jeder koordinierte Wasserligand, Carbonylligand, Stickstoffdonor oder X-Typ-Donor trägt bei der ionischen Zählmethode zwei Elektronen bei.

9 — Diaqua(L)eisen(II)-Ion

Beide Chloridoliganden von **1** werden durch Wasser ersetzt:



Zu zeichnen sind vier Stickstoffdonoren um Eisen und zwei Wasserliganden an den zuvor von Chlorid besetzten Positionen.

SMILES:

[OH2]->[Fe+2]6789<-[OH2].O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccc5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

Alle Liganden sind neutral, daher gilt $Z = OS = +2$. Die Elektronenzählung ergibt

$$VE = 6 + 8 + 2(2) = 18, \quad CN = 6.$$

10 — Aqua(L)eisen(I)-Ion

Die Ein-Elektronen-Reduktion von **9**, begleitet von der Abspaltung eines Wasserliganden, ergibt **10**:



Zu zeichnen sind die vier Stickstoffdonoren und ein Wasserligand.

SMILES:

[OH2]->[Fe+]6789.O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccc5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

Somit gilt

$$OS = +1, \quad Z = +1, \quad CN = 5, \quad VE = 7 + 8 + 2 = 17.$$

11 — C,O-gebundener Carbonitkomplex von Eisen(III)

Der verbleibende Wasserligand wird durch Kohlenstoffdioxid verdrängt. Die Angaben auf dem Antwortbogen legen $OS = +3$ und $CN = 6$ fest. Da vier Koordinationsstellen von L stammen, muss Kohlenstoffdioxid über zwei Atome binden.

Zu zeichnen ist ein **Fe-C-O-Dreiring**, wobei das Kohlenstoffatom zusätzlich über eine Doppelbindung an das zweite Sauerstoffatom gebunden ist. Dies ist der C,O-gebundene, formal um zwei Elektronen reduzierte Kohlenstoffdioxidligand CO_2^{2-} , der häufig als Carbonit bezeichnet wird.

SMILES:

[Fe+3]16789<-[O-][C-](=O)->1.O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccc5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

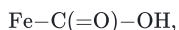
Bei der Bildung dieses Liganden werden formal zwei Elektronen von Eisen(I) auf Kohlenstoffdioxid übertragen, wodurch Eisen(III) entsteht. Folglich gilt

$$Z = (+3) + (-2) = +1, \\ CN = 4 + 2 = 6, \quad VE = 5 + 8 + 4 = 17.$$

12 — Hydroxycarbonyl(L)eisen(II)-Ion

Die Aufnahme eines Elektrons reduziert Eisen(III) zu Eisen(II). Durch Protonierung des koordinierten Sauerstoffatoms öffnet sich der Fe-C-O-Ring, wobei ein über Kohlenstoff gebundener Hydroxycarbonylligand zurückbleibt.

Zu zeichnen ist die Verknüpfung



wobei alle vier Stickstoffdonoren weiterhin gebunden sind und kein Wasserligand vorhanden ist.

SMILES:

[Fe+2]6789<-[C-](=O)O.O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccc5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

Der Hydroxycarbonylligand hat die Formalladung -1 , sodass

$$OS = +2, \quad Z = +1, \quad CN = 5, \quad VE = 6 + 8 + 2 = 16.$$

13 — Aqua(hydroxycarbonyl)(L)eisen(II)-Ion

Wasser koordiniert an **12**:



Zu zeichnen ist dieselbe über Kohlenstoff gebundene Hydroxycarbonylgruppe mit einem zusätzlichen Wasserliganden.

SMILES:

[OH2]->[Fe+2]6789<-[C-](=O)O.O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccc5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

Die Koordination von Wasser ändert weder die Ladung noch die Oxidationszahl:

$$OS = +2, \quad Z = +1, \quad CN = 6, \quad VE = 6 + 8 + 2 + 2 = 18.$$

14 — Aqua(carbonyl)(L)eisen(II)-Ion

Die Protonierung der Hydroxycarbonylgruppe ermöglicht die Abspaltung von Wasser, wobei ein Carbonylligand entsteht:



Zu zeichnen ist über Kohlenstoff gebundenes Kohlenstoffmonoxid zusammen mit dem erhalten gebliebenen Wasserliganden.

SMILES:

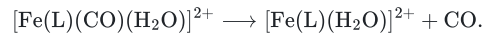
[OH2]->[Fe+2]6789<-[C-]#[O+].O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccc5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

Kohlenstoffmonoxid ist ein neutraler Zwei-Elektronen-Donor. Daher gilt

$$OS = +2, \quad Z = +2, \quad CN = 6, \quad VE = 6 + 8 + 2 + 2 = 18.$$

15 — Aqua(L)eisen(II)-Ion

Kohlenstoffmonoxid dissoziiert:



Zu zeichnen ist Eisen, das an die vier Stickstoffdonoren und einen Wasserliganden koordiniert ist.

SMILES:

[OH2]->[Fe+2]6789.O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccn5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

Damit gilt

$$OS = +2, \quad Z = +2, \quad CN = 5, \quad VE = 6 + 8 + 2 = 16,$$

in Übereinstimmung mit der vorgegebenen Elektronenzahl. Die Anlagerung von Wasser regeneriert **9**.

Die Summierung des Zyklus ergibt die Reduktions-Teilgleichung aus **8.1**.

8.5 — Oberflächendichte der Katalysatormoleküle

Es wird die übliche Definition des Massenanteils verwendet:

$$w = \omega_{\text{cat}} = \frac{m_{\text{cat}}}{m_{\text{cat}} + m_{\text{support}}} = 0.038.$$

Für 1.000 g des beladenen Materials ergibt sich

$$m_{\text{cat}} = 0.038 \text{ g}, \quad m_{\text{support}} = 0.962 \text{ g}.$$

Die Anzahl der Katalysatormoleküle beträgt

$$N = \frac{0.038 \text{ g}}{557.21 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 4.1068 \times 10^{19}.$$

Wenn sich die angegebene spezifische Oberfläche auf ein Gramm unbeladenes C_3N_4 bezieht, beträgt dessen Oberfläche

$$S = (0.962 \text{ g})(17.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}) = 17.1236 \text{ m}^2 = 1.71236 \times 10^{19} \text{ nm}^2.$$

Somit gilt

$$N_{\text{cat}} = \frac{w N_A}{(1 - w) M_{\text{cat}} s 10^{18}} = 2.398 \approx 2.4 \text{ Moleküle nm}^{-2}.$$

Wenn $17.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ stattdessen die Oberfläche pro Gramm des **beladenen Materials** ist, entfällt der Faktor $1 - w$:

$$N_{\text{cat}} = \frac{w N_A}{M_{\text{cat}} s 10^{18}} = 2.307 \approx 2.3 \text{ Moleküle nm}^{-2}.$$

8.6 — Quantenausbeute

Für jedes Molekül Kohlenstoffmonoxid werden zwei Elektronen benötigt.

Zunächst werden die angegebenen 10 mg als Masse des unbeladenen Trägers aufgefasst. Die Katalysatormasse beträgt dann

$$m_{\text{cat}} = \frac{w}{1 - w} m_{\text{support}} = \frac{0.038}{0.962} (0.010 \text{ g}) = 3.9501 \times 10^{-4} \text{ g}.$$

Folglich gilt

$$n_{\text{cat}} = \frac{3.9501 \times 10^{-4}}{557.21} = 7.0891 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

In einer Stunde gilt

$$n_{\text{CO}} = (8 \text{ h}^{-1})(7.0891 \times 10^{-7} \text{ mol})(1 \text{ h}) = 5.6713 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Die Anzahl der umgesetzten Elektronen beträgt

$$N_e = 2n_{\text{CO}} N_A = 6.8305 \times 10^{18}.$$

Die Energie jedes einfallenden Photons beträgt

$$E_\gamma = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{390 \times 10^{-9} \text{ m}} = 5.0935 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Die in einer Stunde eingestrahelte Energie beträgt

$$Pt = (0.050 \text{ J s}^{-1})(3600 \text{ s}) = 180 \text{ J},$$

sodass

$$N_\gamma = \frac{180}{5.0935 \times 10^{-19}} = 3.5339 \times 10^{20}.$$

Daher gilt

$$\varphi = \frac{6.8305 \times 10^{18}}{3.5339 \times 10^{20}} \times 100\% = 1.93\%.$$

Wenn 10 mg das **gesamte beladene Material** bezeichnet, gilt

$$m_{\text{cat}} = (0.038)(0.010 \text{ g}) = 3.80 \times 10^{-4} \text{ g},$$

und dieselbe Rechnung ergibt

$$\varphi = 1.86\%.$$

Bei beiden Auslegungen beträgt das Ergebnis ungefähr 1.9%.

8.7 — Gesamtgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Katalysatorbeladung

Die TOF ist die Geschwindigkeit pro Katalysatormolekül. Die Katalysatormenge pro Gramm des beladenen Materials nimmt proportional zu seinem Massenanteil zu, sodass

$$r_{\text{CO}} = \frac{w}{M_{\text{cat}}} \text{TOF}.$$

Die Gesamtgeschwindigkeit wird daher durch das Produkt $w \text{ TOF}$ bestimmt und nicht durch die TOF allein.

Katalysatorbeladung	TOF / h ⁻¹	$w \text{ TOF}$ / h ⁻¹
0.1%	62	0.062
0.3%	56	0.168
0.6%	37	0.222
1.0%	29	0.290
2.0%	15	0.300
2.9%	11	0.319

Das Produkt nimmt im gesamten dargestellten Bereich zu. Bei einer Normierung auf den unbeladenen Träger kommt stattdessen der Faktor $1/(1-w)$ hinzu, der ebenfalls zunimmt und die Schlussfolgerung nicht ändert.

a) nimmt zu

8.8 — Zuordnung der Bestrahlungsbedingungen

Die leere Position **a** entspricht dem Fall ohne Bestrahlung, **N**.

Für die Photonenenergien gilt

$$E_{\text{blue}} > E_{\text{green}} > E_{\text{red}},$$

da $E = hc/\lambda$.

Der Reaktionszweig der Wasserstoffentwicklung weist wesentlich größere Anstiege der freien Enthalpie auf, darunter einen Schritt mit +1.832 eV. In der von der Aufgabe beabsichtigten qualitativen Deutung ermöglicht energiereichere Bestrahlung einen größeren Beitrag dieses konkurrierenden Reaktionswegs.

Die Wasserstoffanteile nehmen von **b** über **c** zu **d** ab und betragen ungefähr 28%, 8% und 4%. Dementsprechend gilt

$$\mathbf{a} = \mathbf{N}, \quad \mathbf{b} = \mathbf{B}, \quad \mathbf{c} = \mathbf{G}, \quad \mathbf{d} = \mathbf{R}.$$

8.9 — Löschungseffizienzen

Unter Vernachlässigung von Intersystem Crossing und umgekehrtem Intersystem Crossing besitzt jeder angeregte Zustand zwei konkurrierende Arten der Desaktivierung:

- intrinsische Desaktivierung mit der Gesamtgeschwindigkeitskonstante $k_0 = 1/\tau_0$;
- reduktive Löschung mit der Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung $k_q[\text{Red}]$.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein angeregtes Molekül gelöscht wird, beträgt daher

$$\eta_q = \frac{k_q[\text{Red}]}{k_0 + k_q[\text{Red}]} \times 100\% = \frac{k_q[\text{Red}]\tau_0}{1 + k_q[\text{Red}]\tau_0} \times 100\%.$$

Für den Singulettzustand gilt

$$k_S[\text{Red}]\tau_0(\text{S}_1) = (2.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})(0.1 \text{ M})(2.9 \times 10^{-9} \text{ s}) = 0.783.$$

Somit gilt

$$\eta_q(\text{S}_1) = \frac{0.783}{1 + 0.783} \times 100\% = 43.9\%.$$

Für den Triplettzustand gilt

$$k_T[\text{Red}]\tau_0(\text{T}_1) = (1.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})(0.1 \text{ M})(84 \times 10^{-6} \text{ s}) = 1260.$$

Daraus folgt

$$\eta_q(\text{T}_1) = \frac{1260}{1261} \times 100\% = 99.92\%.$$

Obwohl die Geschwindigkeitskonstante der Triplettlöschung kleiner ist, führt die wesentlich längere Lebensdauer ohne Löschung zu einer nahezu quantitativen Löschung.

8.10 — Abhängigkeit der Emissionslebensdauer von der Reduktionsmittelkonzentration

Die beobachtete Lebensdauer beträgt

$$\tau = \frac{1}{k_0 + k_q[\text{Red}]} = \frac{\tau_0}{1 + k_q[\text{Red}]\tau_0}.$$

Eine Erhöhung der Reduktionsmittelkonzentration erhöht die gesamte Desaktivierungsgeschwindigkeit und verringert daher die Lebensdauer beider angeregten Zustände.

Bei der in **8.9** verwendeten Konzentration betragen die Lebensdauern

$$\tau(S_1) = \frac{2.9 \text{ ns}}{1.783} = 1.63 \text{ ns},$$

$$\tau(T_1) = \frac{84 \mu\text{s}}{1261} = 0.0666 \mu\text{s} = 66.6 \text{ ns}.$$

Die richtige Auswahl ist somit

b) nimmt ab, für beide Zustände.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 9: Chemie der Cyclodextrine

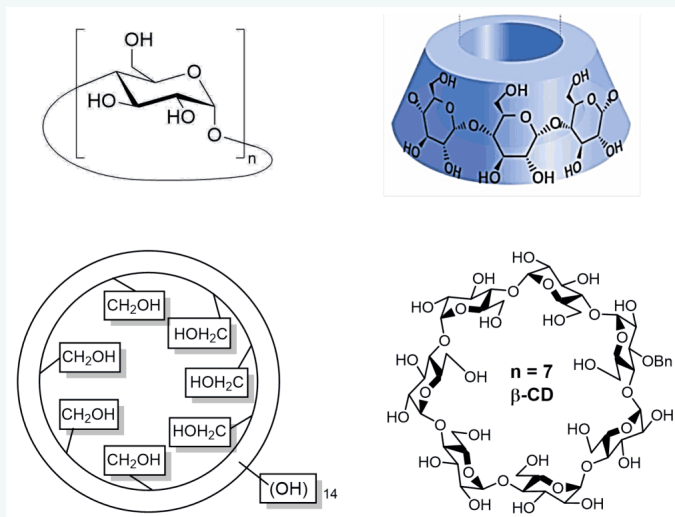
T9. Chemie der Cyclodextrine

7%

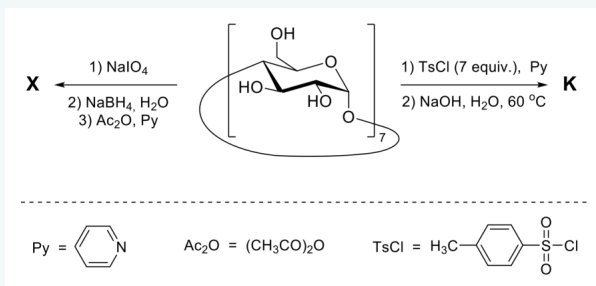
9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	9.8	9.9	Σ
2	6	8	3	2	4	6	18	4	53

Cyclodextrine (CD) sind eine Familie cyclischer Oligosaccharide, die aus Glucoseeinheiten bestehen, welche durch α -1,4-glycosidische Bindungen miteinander verknüpft sind. Die drei häufigsten Cyclodextrine (α -, β -, γ -Cyclodextrin) enthalten jeweils 6, 7 bzw. 8 α -D-Glucopyranosid-Einheiten.

9.1 Berechnen Sie die molare Masse von β -CD. **Nehmen** Sie $M_w(\text{Glucose}) = 180.16 \text{ g mol}^{-1}$ **an. 2.0 Pkt.**

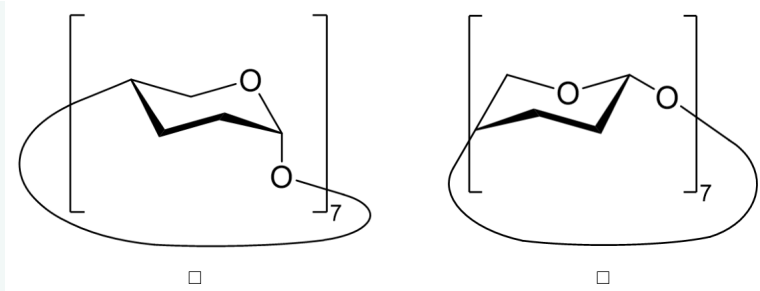


CDs verbinden makrocyclische Eigenschaften mit der Chemie der Glucose, was anhand der Synthese von **X** gezeigt wurde. Primäre und sekundäre Hydroxygruppen weisen aufgrund ihrer Zugehörigkeit zu CDs unterschiedliche Reaktivitäten auf. Stoddart *et al.* synthetisierten die Verbindung **K**, in der pro Glucopyranosid-Einheit nur eine OH-Gruppe frei blieb.



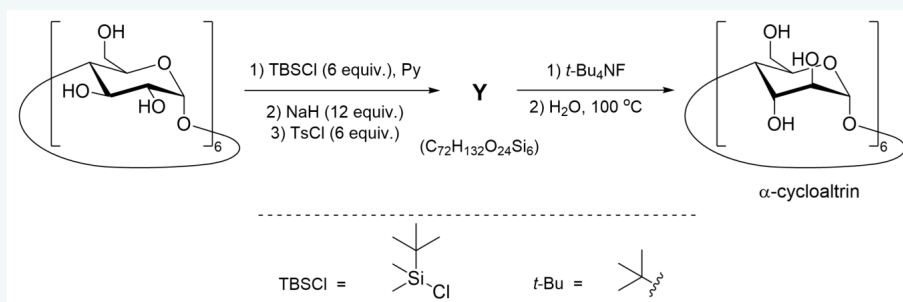
equiv.= Äquivalent

9.2 Kreuzen Sie die bevorzugte Sesselkonformation **an** und **zeichnen** Sie die Struktur von **K**, indem Sie die CD-Vorlage vervollständigen. **Geben** Sie die Stereochemie eindeutig **an. 6.0 Pkt.**

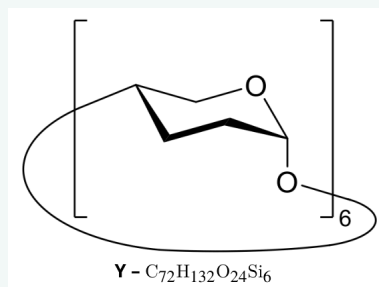


9.3 Bestimmen Sie die Ringgröße rs des Makrocyclus **X**. **Geben** Sie die Anzahl der Stereozentren sc in **X** an. **8.0 Pkt.**

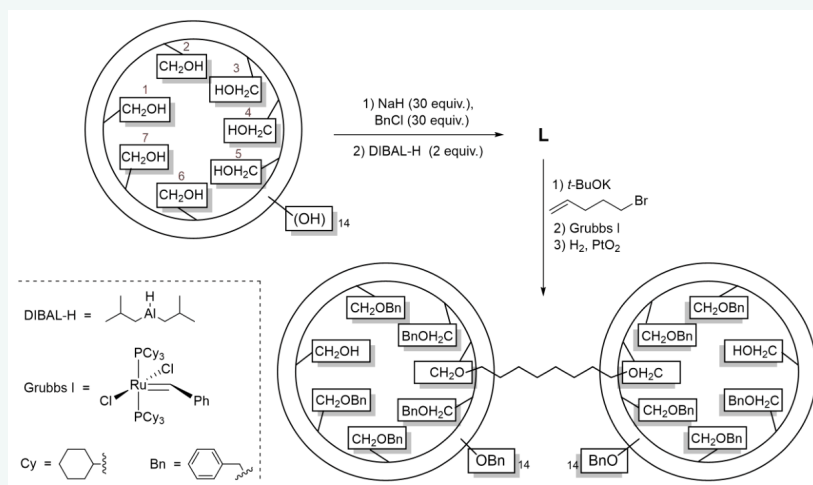
α -Cycloaltrin, ein synthetisches Analogon von α -CD, wurde wie folgt synthetisiert.



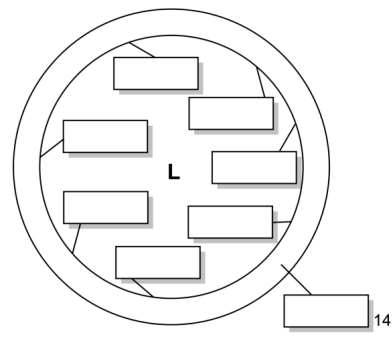
9.4 Zeichnen Sie die Struktur von **Y** einschließlich der Stereochemie, indem Sie die CD-Vorlage vervollständigen. **3.0 Pkt.**



Im Jahr 2000 zeigten Sinay *et al.*, dass eine einzelne protische Gruppe (NH und OH) an Einheit 1 die **nächste** reduktive Debenzylierung einer primären OH-Gruppe zu Einheit 4 im makrocyclischen Ring dirigiert (oder zu Einheit 3, falls die Position an Einheit 4 nicht verfügbar ist). Dies ermöglichte die Synthese des folgenden β -CD-Dimers als Gemisch konstitutionsisomerer Verknüpfungsisomere.

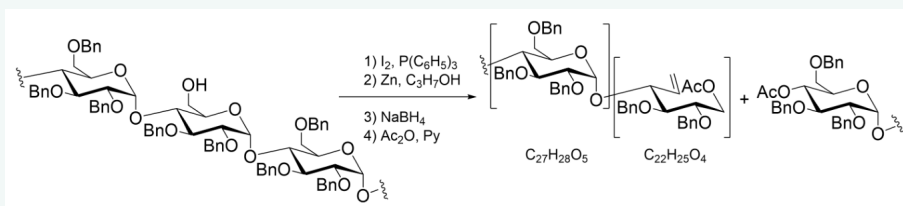


9.5 Zeichnen Sie die Struktur von **L** auf der β -CD-Vorlage. **Füllen** Sie alle Kästchen aus. **2.0 Pkt.**



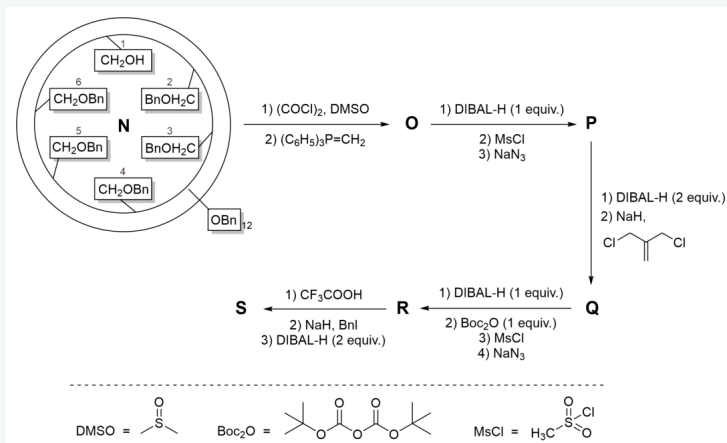
9.6 Bestimmen Sie die Anzahl der Isomere des β -CD-Dimers, die bei der Synthese nach Sinay *et al.* entstehen können. **4.0 Pkt.**

Zur Bestätigung der Debenzylierungspositionen wurde **L** dem unten gezeigten „Hex-5-ene-Abbau“ unterzogen. Die Produkte wurden anschließend massenspektrometrisch analysiert.

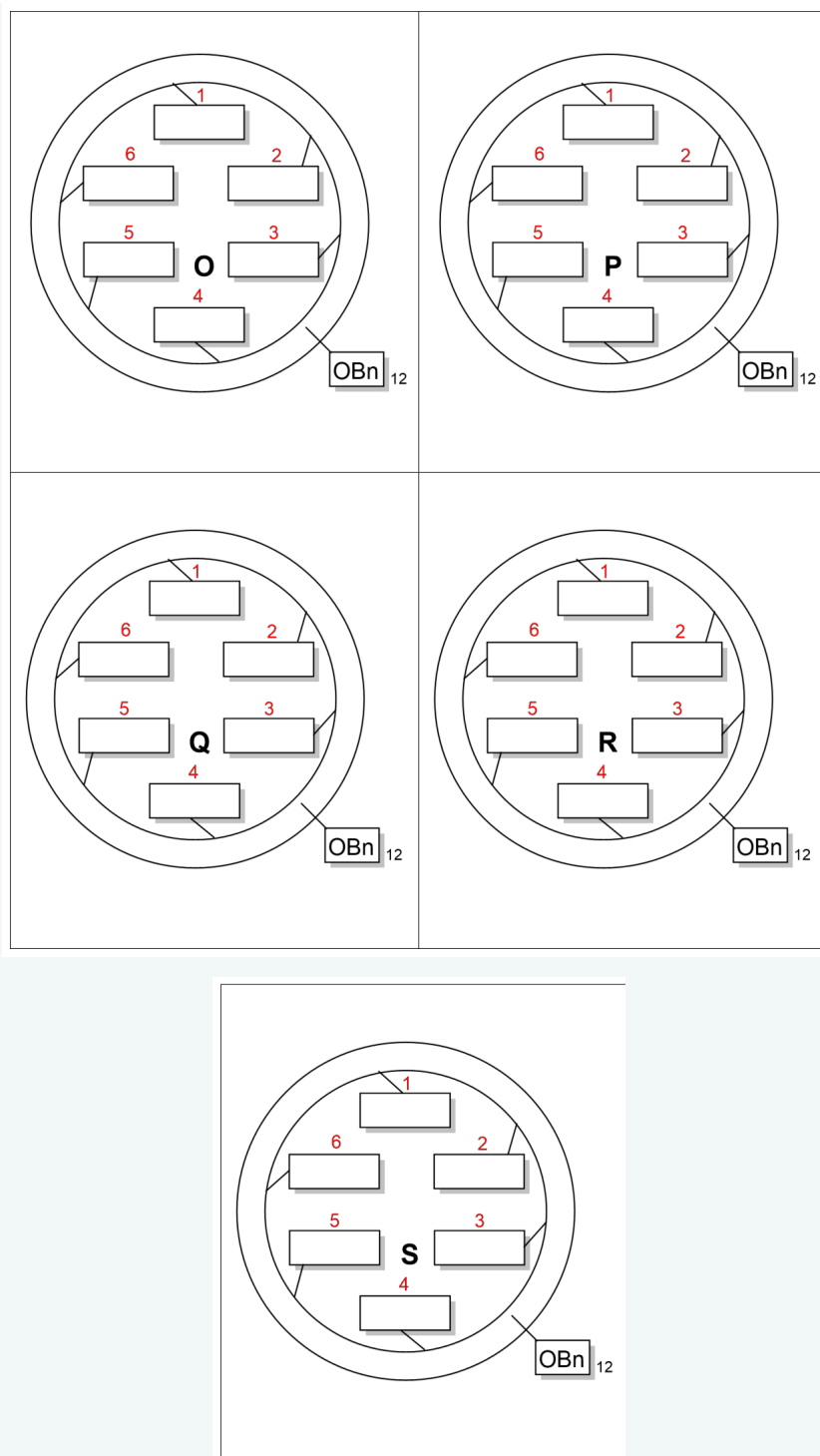


9.7 Berechnen Sie den m/z -Wert für die beiden $[M^+Na]^+$ -Peaks, die für die Abbauprodukte von **L** beobachtet wurden. **Verwenden** Sie ganzzahlige Atommassen. **6.0 Pkt.**

Später nutzten Sollogoub *et al.* die Fähigkeit von Alkenen, die Debenzylierung zur „ortho“-Glucopyranoseeinheit zu dirigieren, zur Synthese des sechsfach differenzierten α -CD **S**:



9.8 Zeichnen Sie die Strukturen von **O–S** auf den α -CD-Vorlagen. **Füllen** Sie alle Kästchen aus. Sie dürfen gegebenenfalls Strukturen außerhalb der Kästchen zeichnen. **Nehmen** Sie an, dass eine 1,2-Modifikation der Einheiten **im Uhrzeigersinn** erfolgt, während eine 1,3-Modifikation der Einheiten **gegen den Uhrzeigersinn** erfolgt. Protische Gruppen haben eine stärkere dirigierende Wirkung als Alkene. **18.0 Pkt.**



9.9 Bestimmen Sie die Anzahl aller möglichen Anordnungen der funktionellen Gruppen an einem sechsfach differenzierten α-CD (**nehmen** Sie an, dass nur die CH₂OH-Gruppen modifiziert wurden). **4.0 Pkt.**

Periodensystem der Elemente

1 H 1.008																	18 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95										
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 Ac -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

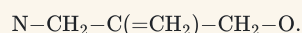
Antworten

- 9.1: $M(\beta\text{-CD}) = 1135.0 \text{ g mol}^{-1}$.
- 9.2: Kreuzen Sie den **rechten Sessel**, $^1C_4$, an. **K** ist Heptakis(3,6-anhydro)- β -cyclodextrin: Jeder Rest besitzt eine C3–O–C6–Brücke und eine freie C2–OH-Gruppe.
- 9.3: $rs = 35$, $sc = 21$.
- 9.4: **Y** ist das per-6-O-TBS-geschützte per-2,3-Anhydro-**manno**-Derivat von α -CD. Jedes Epoxid-Sauerstoffatom liegt auf derselben Seite wie der C5–CH₂OTBS-Substituent.
- 9.5: **L**: Die Kästchen für die primären Substituenten 1 und 4 enthalten CH₂OH; die Kästchen 2, 3, 5, 6 und 7 enthalten CH₂OBn; das äußere Kästchen enthält OBn, das 14-mal vorkommt.
- 9.6: **3** konstitutionsisomere Verknüpfungsisomere.
- 9.7: $m/z = 1299$ und 1731 .
- 9.8: Die vollständigen Substitutionsmuster sind unten angegeben. Alle zwölf sekundären Sauerstoffsubstituenten bleiben OBn.
- 9.9: **120** Anordnungen.

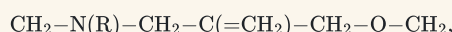
Für **9.8** bezeichnen die Zahlen die Glucose**einheiten**, im Uhrzeigersinn wie auf dem Antwortbogen. Jeder Eintrag ist der Substituent, der an C5 der jeweiligen Einheit gebunden ist.

Verbindung	Einheit 1	Einheit 2	Einheit 3	Einheit 4	Einheit 5	Einheit 6
O	CH=CH ₂	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn
P	CH=CH ₂	CH ₂ N ₃	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn
Q	CH=CH ₂	CH ₂ NH, Brückenende	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ O, Brückenende	CH ₂ OBn
R	CH=CH ₂	CH ₂ N(Boc), Brückenende	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ O, Brückenende	CH ₂ N ₃
S	CH=CH ₂	CH ₂ N(Bn), Brückenende	CH ₂ OH	CH ₂ OBn	CH ₂ O, Brückenende	CH ₂ NH ₂

Verbinden Sie in **Q**, **R** und **S** das angegebene Stickstoffatom an Einheit 2 mit dem Sauerstoffatom an Einheit 5 über



Die vollständige Brücke verläuft somit von Einheit 2 zu Einheit 5 als



wobei $R = \text{H}$, Boc bzw. Bn in **Q**, **R** bzw. **S** ist.

Lösung

Die folgenden SMILES geben die vollständige molekulare Konnektivität und Stereochemie an. Sesselkonformationen und Positionen auf den gedruckten Vorlagen werden gesondert in Worten angegeben.

- keine freien Hydroxygruppen.

Die Summenformel ermöglicht eine unabhängige Überprüfung. Vor der Epoxidbildung ergeben die sechs TBS-geschützten Reste $C_{72}H_{144}O_{30}Si_6$. Die Bildung von sechs Epoxiden entspricht dem Verlust von sechs Wasseräquivalenten aus dem Kohlenhydratgerüst:



Die anschließende Behandlung mit Fluorid entfernt die TBS-Gruppen. Wasser öffnet das Epoxid an C3 unter Inversion, wodurch die Hydroxygruppenanordnung C2 nach oben/C3 nach unten des dargestellten α -Cyclolaltrins entsteht.

Y, Hexakis(2,3-anhydro-6-O-tert-butylidimethylsilyl)- α -cyclomannin, hat den SMILES:

```
CC(C)(C)[Si](C)(C)OC[C@H]1O[C@@H]2O[C@H]3[C@H]4O[C@H]4[C@H](O[C@H]4[C@@H]5O[C@H]5[C@H]
(O[C@H]5[C@H]6O[C@H]6[C@H](O[C@H]6[C@H]7O[C@H]7[C@H](O[C@H]7[C@H]8O[C@H]8[C@H]
(O[C@H]1[C@H]1O[C@H]21)O[C@H]7CO[Si](C)(C)C(C)(C)C)O[C@H]6CO[Si](C)(C)C(C)(C)C)O[C@H]5CO[Si](C)(C)C(C)
(C)C)O[C@H]4CO[Si](C)(C)C(C)(C)C)O[C@H]3CO[Si](C)(C)C(C)(C)C
```

9.5

Die erste Reaktion benzyliert alle 21 Hydroxygruppen von β -CD.

Die erste reduktive Debenzylierung kann als an Einheit 1 stattfindend bezeichnet werden, da anfangs alle Einheiten äquivalent waren. Die dabei neu gebildete primäre OH-Gruppe dirigiert die zweite Debenzylierung zu Einheit 4.

Somit enthält **L** zwei primäre Hydroxygruppen und neunzehn Benzylether:

Einheit	1	2	3	4	5	6	7
Primärer Substituent	CH ₂ OH	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OH	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn

Das äußere Kästchen enthält OBn, mit dem aufgedruckten Multiplikator 14.

L, das primäre 1,4-Diol-Derivat von per-O-Benzyl- β -cyclodextrin, hat die Summenformel $C_{175}H_{184}O_{35}$ und den SMILES:

```
OC[C@H]1O[C@@H]2O[C@H]3[C@H](OCc4ccccc4)[C@H](OCc4ccccc4)[C@H](O[C@H]4[C@H](OCc5ccccc5)[C@H](OCc5ccccc5)[C@H]
(O[C@H]5[C@H](OCc6ccccc6)[C@H](OCc6ccccc6)[C@H](O[C@H]6[C@H](OCc7ccccc7)[C@H](OCc7ccccc7)[C@H](O[C@H]7[C@H]
(OCc8ccccc8)[C@H](OCc8ccccc8)[C@H](O[C@H]8[C@H](OCc9ccccc9)[C@H](OCc9ccccc9)[C@H](O[C@H]1[C@H](OCc1ccccc1)
[C@H]2OCc1ccccc1)O[C@H]8COc1ccccc1)O[C@H]7COc1ccccc1)O[C@H]6CO)O[C@H]5COc1ccccc1)O[C@H]4COc1ccccc1)O[C@H]3COc
```

9.6

Die beiden freien primären Hydroxygruppen in **L** sind am gerichteten Cyclodextrin-Gerüst konstitutionell unterscheidbar. Bei der Verknüpfung zweier Moleküle sind daher die folgenden Kombinationen möglich:



Die Kombination $4 - 1'$ ist nach Vertauschung der beiden identischen Cyclodextrin-Komponenten mit $1 - 4'$ identisch.

Eine gegebenenfalls während der Metathese entstandene *E/Z*-Unterscheidung der Alkene verschwindet bei der Hydrierung. Daher gilt

$$N_{\text{Isomere}} = 3.$$

9.7

Der Abbau an den Einheiten 1 und 4 teilt den Ring aus sieben Einheiten in Fragmente auf, die **drei** bzw. **vier** ursprüngliche Glucoseeinheiten enthalten.

Für ein Fragment mit n ursprünglichen Einheiten enthält das dargestellte Produkt:

- $n - 1$ intakte geschützte Restbausteine, jeweils $C_{27}H_{28}O_5$;
- einen abgebauten endständigen Baustein, $C_{22}H_{25}O_4$;
- eine zusätzliche Acetoxy-Endgruppe, $C_2H_3O_2$, am anderen Ende.

Ihre ganzzahligen Massen betragen

$$\begin{aligned} M(C_{27}H_{28}O_5) &= 27(12) + 28 + 5(16) = 432, \\ M(C_{22}H_{25}O_4) &= 22(12) + 25 + 4(16) = 353, \\ M(C_2H_3O_2) &= 2(12) + 3 + 2(16) = 59. \end{aligned}$$

Somit gilt

$$M_n = 432(n - 1) + 353 + 59.$$

Für das Fragment aus drei Einheiten gilt

$$M_3 = 2(432) + 353 + 59 = 1276,$$

und für das Fragment aus vier Einheiten gilt

$$M_4 = 3(432) + 353 + 59 = 1708.$$

Durch Addition eines Natriumions mit der ganzzahligen Masse 23 und der Ladung +1 erhält man

$$\left(\frac{m}{z}\right)_3 = 1276 + 23 = 1299, \quad \left(\frac{m}{z}\right)_4 = 1708 + 23 = 1731.$$

Die neutralen Fragmente haben die Summenformeln $C_{78}H_{84}O_{16}$ bzw. $C_{105}H_{112}O_{21}$.

Das **Natriumaddukt des Abbaufragments aus drei Einheiten**, $[C_{78}H_{84}O_{16} + Na]^+$, hat den SMILES:

```
C=C[C@H](O[C@H]1O[C@H](COc2ccccc2)[C@H](O[C@H]2O[C@H](COc3ccccc3)[C@H](OC(C)=O)[C@H](OCc3ccccc3)[C@H]2OCc2ccccc2)
[C@H](OCc2ccccc2)[C@H]1OCc1ccccc1)[C@H](OCc1ccccc1)[C@H](COc(C)=O)OCc1ccccc1.[Na+]
```

Das **Natriumaddukt des Abbaufragments aus vier Einheiten**, $[C_{105}H_{112}O_{21} + Na]^+$, hat den SMILES:

C=C[C@H](O[C@H]1O[C@H](COCC2CCCCC2)[C@H](O[C@H]2O[C@H](COCC3CCCCC3)[C@H](O[C@H]3O[C@H](COCC4CCCCC4)[C@H](OC(C)=O)[C@H](OC4CCCCC4)[C@H]3OCc3CCCCC3)[C@H](OCc3CCCCC3)[C@H]2OCc2CCCCC2)[C@H](OCc2CCCCC2)[C@H]1OCc1CCCCC1)[C@H](OCc1CCCCC1)[C@H](COC(C)=O)OCc1CCCCC1.[Na+]

Die nicht verbundene Natriumkomponente in diesen SMILES gibt die Zusammensetzung des Addukts an; die Aufgabe legt keine bestimmte Koordinationsgeometrie des Natriums fest.

9.8

Während dieser gesamten Reaktionsfolge bleiben die zwölf sekundären Benzylether intakt.

Bildung von O. Die Swern-Oxidation wandelt die freie CH_2OH -Gruppe an Einheit 1 in einen Aldehyd um. Durch Wittig-Methylenierung wird diese Seitenkette anschließend in $CH=CH_2$ umgewandelt. Die Einheiten 2–6 behalten CH_2OBn .

O, das an Einheit 1 vinylsubstituierte α -Cyclodextrin-Derivat, hat den SMILES:

C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCc4CCCCC4)[C@@H](OCc4CCCCC4)[C@@H](O[C@@H]4[C@H](OCc5CCCCC5)[C@@H](OCc5CCCCC5)[C@@H](O[C@@H]5[C@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](OCc1CCCCC1)[C@H]2OCc1CCCCC1)O[C@@H]7OCc1CCCCC1)O[C@@H]6OCc1CCCCC1)O[C@@H]5OCc1CCCCC1)O[C@@H]4OCc1CCCCC1)O[C@@H]3OCc1CCCCC1

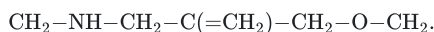
Bildung von P. Das Alken an Einheit 1 dirigiert die erste Debenzylierung zu seiner im Uhrzeigersinn benachbarten Einheit 2. Mesylierung mit anschließender Substitution durch Azid wandelt die entstandene CH_2OH -Gruppe in CH_2N_3 um.

P, das Azidomethyl-Derivat von **O** an Einheit 2, hat den SMILES:

C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCc4CCCCC4)[C@@H](OCc4CCCCC4)[C@@H](O[C@@H]4[C@H](OCc5CCCCC5)[C@@H](OCc5CCCCC5)[C@@H](O[C@@H]5[C@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](OCc1CCCCC1)[C@H]2OCc1CCCCC1)O[C@@H]7OCc1CCCCC1)O[C@@H]6OCc1CCCCC1)O[C@@H]5OCc1CCCCC1)O[C@@H]4OCc1CCCCC1)O[C@@H]3CN=[N+]=[N-]

Bildung von Q. DIBAL-H reduziert zunächst das Azid an Einheit 2 zu einem primären Amin. Dessen protische NH -Gruppe dirigiert anschließend die Debenzylierung zur gegenüberliegenden Einheit, **Einheit 5**.

Die beiden verfügbaren Gruppen sind folglich CH_2NH_2 an Einheit 2 und CH_2OH an Einheit 5. Die Reaktion mit **1,3-Dichlor-2-methylenpropan**, $C=C(CC1)CC1$, verknüpft sie über eine N,O -Brücke:



Eine $N-H$ -Bindung bleibt erhalten, sodass das Stickstoffatom die nächste Debenzylierung dirigieren kann.

Q, das zwischen Einheit 2 und Einheit 5 N,O -verbrückte α -Cyclodextrin-Derivat, hat den SMILES:

C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCc4CCCCC4)[C@@H](OCc4CCCCC4)[C@H]4O[C@@H]5[C@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](O[C@@H]8[C@H](OCc9CCCCC9)[C@@H](OCc9CCCCC9)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](OCc1CCCCC1)[C@H]2OCc1CCCCC1)O[C@@H]8OCc1CCCCC1)O[C@@H]7COCC(=C)CNC[C@H]3O4)O[C@@H]6OCc1CCCCC1)O[C@@H]5OCc1CCCCC1

Bildung von R. Die sekundäre NH -Gruppe an Einheit 2 ist die stärkste dirigierende Gruppe. Ihr übliches 1,4-Ziel, Einheit 5, ist bereits in die Brücke eingebunden und besitzt keinen Benzylether, der entfernt werden könnte.

Als Ausweichmöglichkeit erfolgt daher eine 1,3-Modifikation **gegen den Uhrzeigersinn** von Einheit 2 aus:



DIBAL-H legt die primäre OH -Gruppe an Einheit 6 frei. Die Boc-Schützung blockiert das Brückenstickstoffatom, während Mesylierung und Substitution durch Azid die neu freigelegte Seitenkette an Einheit 6 in CH_2N_3 umwandeln.

R, das N -Boc-geschützte Azidomethyl-Derivat von **Q** an Einheit 6, hat den SMILES:

C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCc4CCCCC4)[C@@H](OCc4CCCCC4)[C@H]4O[C@@H]5[C@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](O[C@@H]8[C@H](OCc9CCCCC9)[C@@H](OCc9CCCCC9)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](OCc1CCCCC1)[C@H]2OCc1CCCCC1)O[C@@H]8CN=[N+]=[N-])O[C@@H]7COCC(=C)CN(C(=O)OC(C)(C)C)[C@H]3O4)O[C@@H]6OCc1CCCCC1)O[C@@H]5OCc1CCCCC1

Bildung von S. Trifluoressigsäure entfernt Boc. Durch Benzylierung wird das Brückenstickstoffatom anschließend in ein tertiäres N -Benzylamin überführt, wodurch seine dirigierende $N-H$ -Gruppe entfällt.

DIBAL-H reduziert das Azid an Einheit 6 zu CH_2NH_2 . Diese neu gebildete protische Gruppe dirigiert die Debenzylierung zur gegenüberliegenden Einheit, **Einheit 3**, wodurch dort CH_2OH entsteht. Einheit 4 behält ihren primären Benzylether.

Die sechs abschließenden Seitenketten sind somit alle differenziert: Vinyl, verbrücktes N -Benzylamino, Hydroxymethyl, Benzyloxymethyl, verbrücktes Oxymethyl und Aminomethyl, in dieser Reihenfolge im Uhrzeigersinn.

S, das sechsfach differenzierte α -Cyclodextrin-Derivat, hat den SMILES:

C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCc4CCCCC4)[C@@H](OCc4CCCCC4)[C@H]4O[C@@H]5[C@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](O[C@@H]8[C@H](OCc9CCCCC9)[C@@H](OCc9CCCCC9)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](OCc1CCCCC1)[C@H]2OCc1CCCCC1)O[C@@H]8CN)O[C@@H]7COCC(=C)CN(Cc1CCCCC1)C[C@H]3O4)O[C@@H]6COCC1CCCCC1)O[C@@H]5CO

9.9

Sechs verschiedene Substituenten können auf 6! Arten auf sechs gekennzeichnete Positionen verteilt werden. Eine Drehung des gesamten α -CD-Rings erzeugt keine neue Anordnung, sodass jede Anordnung sechsmal gezählt wurde:

$$N = \frac{6!}{6} = 5! = \boxed{120}.$$

Es wird nicht zusätzlich durch zwei geteilt. Die Umkehrung der cyclischen Reihenfolge ist keine Symmetrieeoperation des gerichteten, chiralen α -D-Glucopyranosid-Gerüsts.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.