Matrikelnummer:			
Name:	Vorname:		
Bitte eintragen			
Fachsemester:	Fachrichtung:	Bitte ankreuzen:	
		Chemie	
		Sonstige	

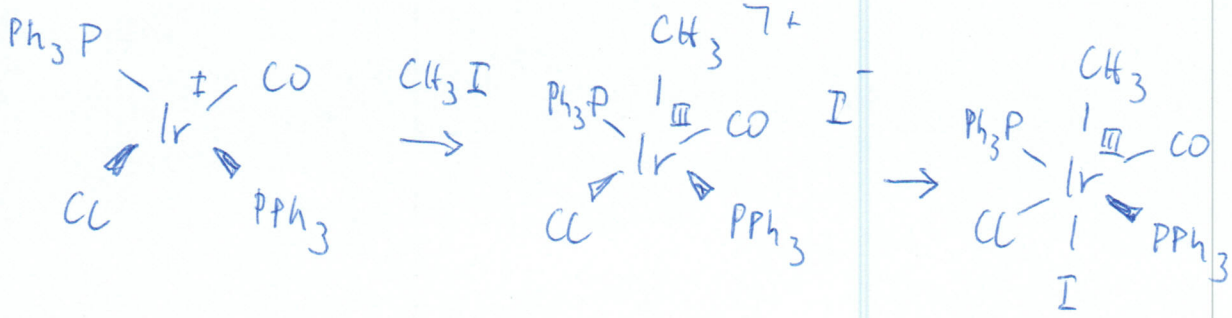
Bitte prüfen Sie Ihre Klausur sofort auf Vollständigkeit (Seiten fortlaufend nummeriert von 1 bis 7, Fragen von 1 bis 9) und Lesbarkeit. Spätere Reklamationen werden nicht berücksichtigt!

Frage 1

Wer hat den Komplex *trans*-Chlorocarbonylbis(triphenylphosphin)iridium(I) erstmals beschrieben ? Skizzieren Sie die Teilschritte der oxidativen Addition von CH_3I an diesen Komplex.

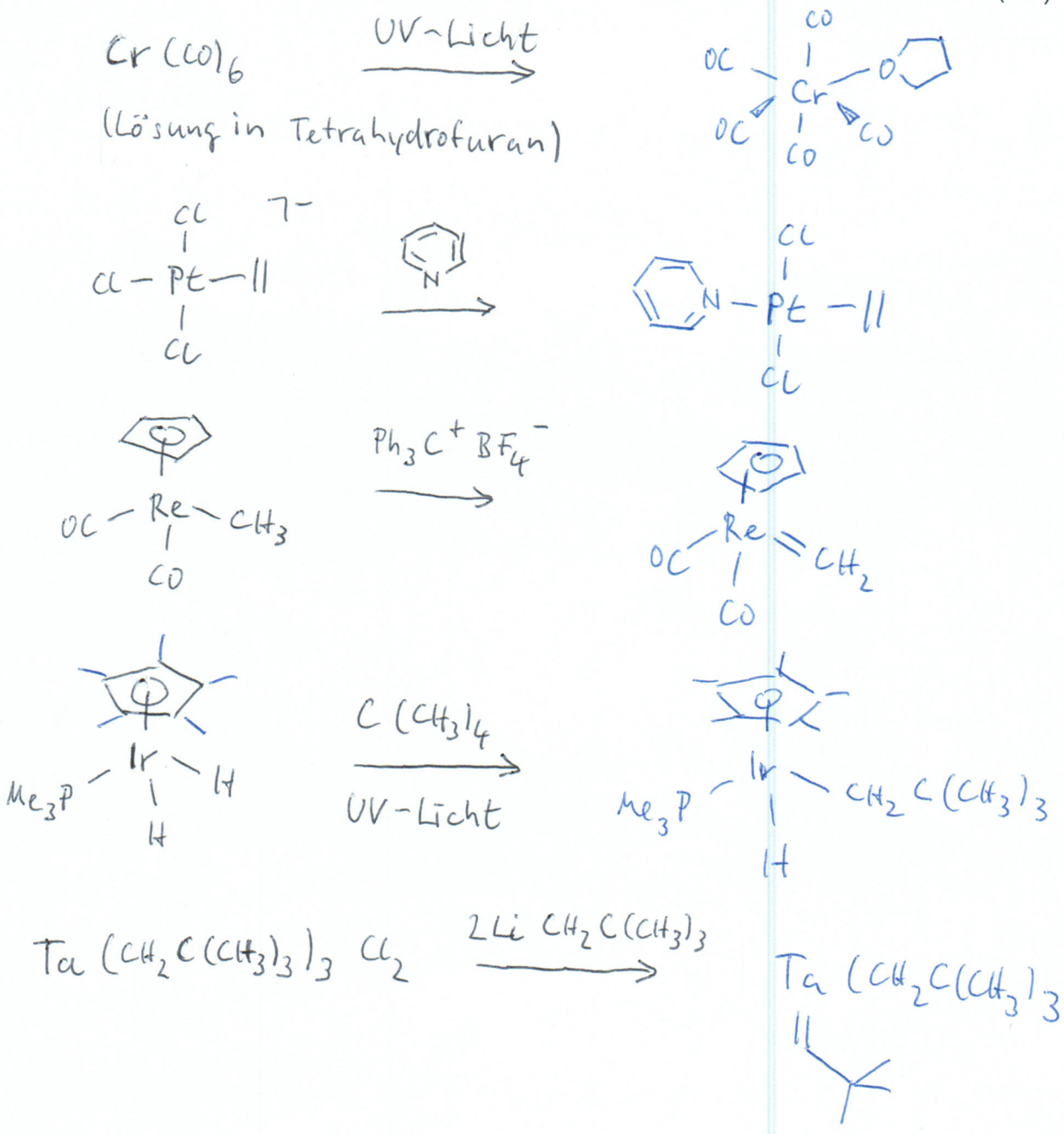
(3 P)

Vaska



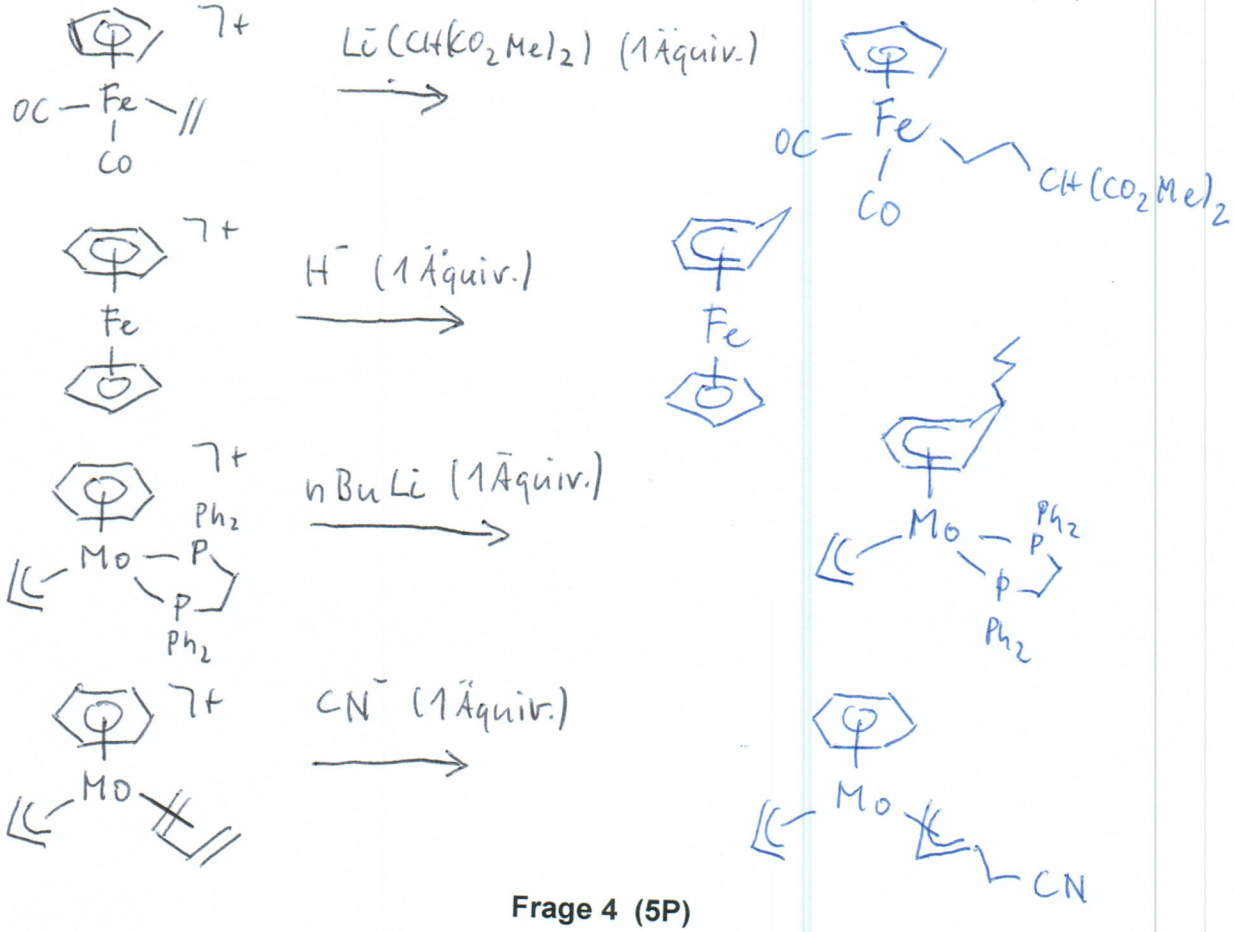
Frage 2

Skizzieren Sie jeweils die Struktur des organometallischen Reaktionsprodukts: **(7 P)**



Frage 3

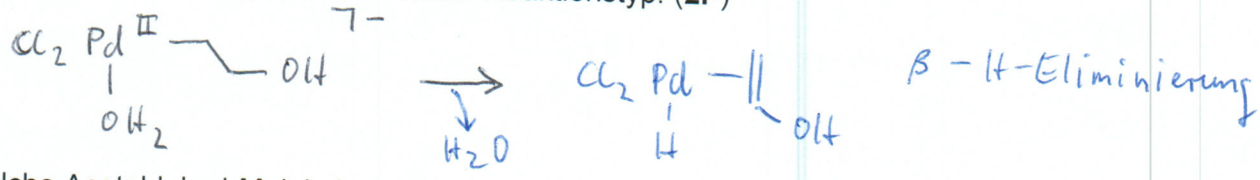
Wenden Sie die Davies-Mingos-Green-Regeln an und skizzieren jeweils die Struktur des organometallischen Reaktionsprodukts. **(5P)**



Frage 4 (5P)

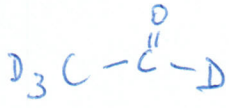
a) Formulieren Sie die Netto-Reaktion des Wacker-Prozesses (**1P**)

b) Zu welchem Intermediat des Wacker-Katalysezyklus reagiert folgender Komplex weiter? Benennen Sie den organometallischen Reaktionstyp. (**2P**)

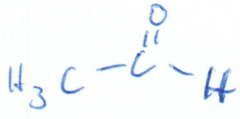


Welche Acetaldehyd-Moleküle (H/D-Lokalisation) werden im Wacker-Prozess gebildet bei Verwendung von

c) C_2D_4 in H_2O (**1P**)

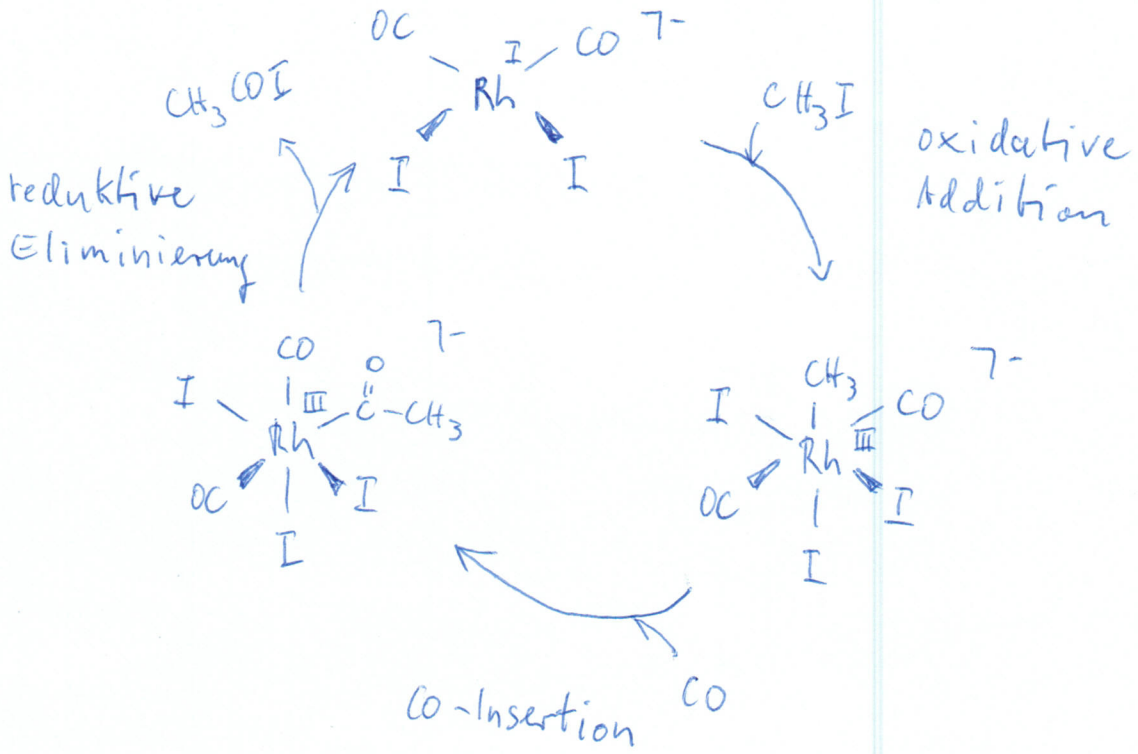


d) C_2H_4 in D_2O (**1P**)



Frage 5 (7P)

a) Skizzieren Sie den Katalysezyklus der Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure im Monsanto-Prozess. Gehen Sie vom Edukt CH_3I aus und bilden das Produkt CH_3COI. Geben Sie zu den drei Teilschritten des Katalysezyklus jeweils den organometallischen Reaktionstyp an. **(5P)**

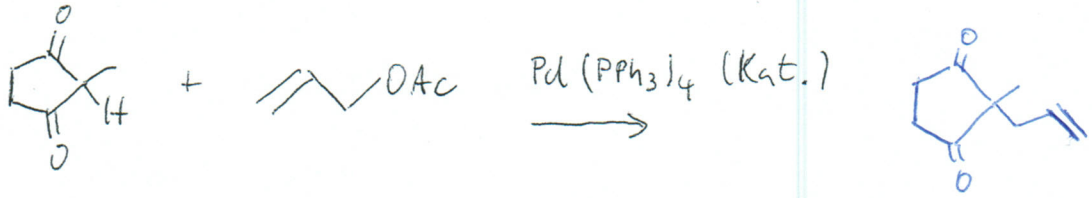


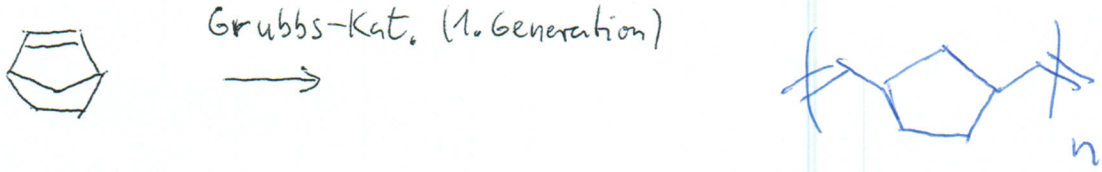
b) Welches neuere Verfahren der Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure ersetzt zunehmend den Monsanto-Prozess? Geben Sie Komplexformel des dabei verwendeten Katalysators an. (**2P**)

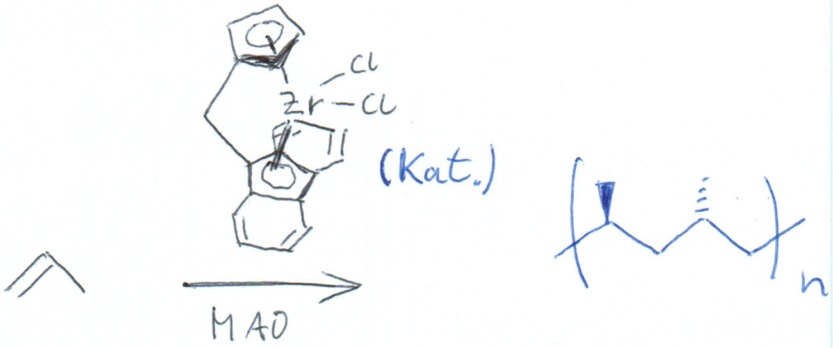
Cativa-Prozess $[IrI_2(CO)_2]^-$

Frage 6 (8P)

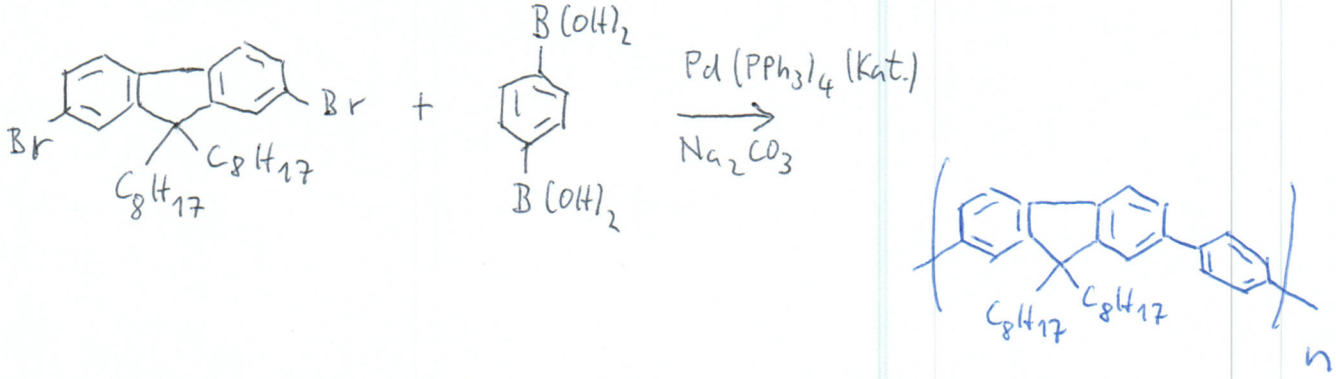
Skizzieren Sie die Struktur des organischen Reaktionsprodukts folgender katalytischer Umsetzungen; bei Polymeren die repetitive Einheit angeben.

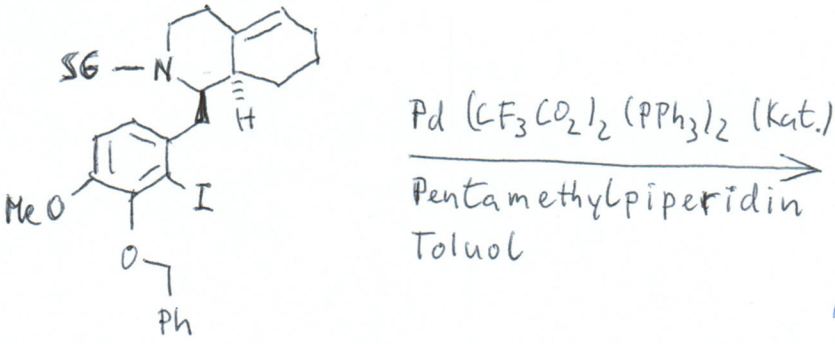






Stereochemie des Produkts deutlich machen

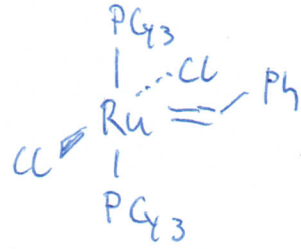




SG: Schutzgruppe

Frage 7 (5P)

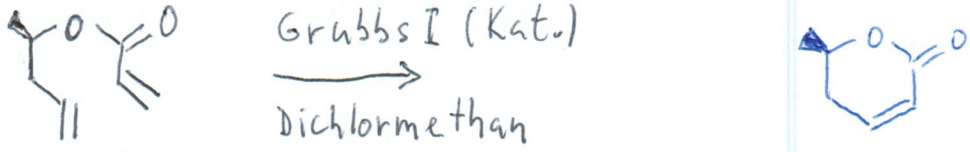
a) Skizzieren Sie die Struktur des kommerziell erhältlichen und weit verwendeten Grubbs-Katalysators der 1. Generation (Grubbs I). (**2P**)



b) Welchen Hauptvorteil hat dieser Katalysator gegenüber den kommerziell erhältlichen Schrock-Katalysatoren (Molybdän-Alkyliden-Komplexe) (**1P**)

nicht luft- und feuchtigkeitsempfindlich

c) Skizzieren Sie die Struktur des organischen Reaktionsprodukts. Geben Sie den Typ der Metathesereaktion an. (**2P**)



Ringschlussmetathese

Frage 8

Bei der enantioselektiven Hydrierung des Olefins Z-alpha-Acetamidozimtsäure-methylester zum S-Phenylalanin-Derivat mit Rh(I)(R,R-DIPAMP) sinkt der Enantiomerenüberschuss deutlich, wenn der H_2-Druck erhöht wird. Erklären Sie diese Beobachtung. (Hinweis: die für die beiden diastereomeren Rh(I)(R,R-DIPAMP)-Olefin-Komplexe sehr unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung der Dissoziation in Rh(I)(R,R-DIPAMP) und freies Olefin spielen dabei eine Rolle.) (**4P**)

A: bevorzugtes Diastereoisomer des Rh-Olefin komplexes
B: weniger bevorzugtes Diastereoisomer des Rh-Olefin komplexes

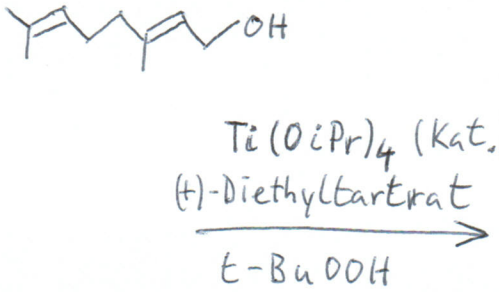
Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung A $\rightleftharpoons$ B limitiert durch langsame Dissoziation von A in freies Olefin und Rh-Komplex.

H_2-Druck gering → Hydrierung langsam → ausreichend Zeit für Gleichgewichtseinstellung (B wird rasch nachgebildet und dann - viel schneller als A - hydriert) → hoher ee

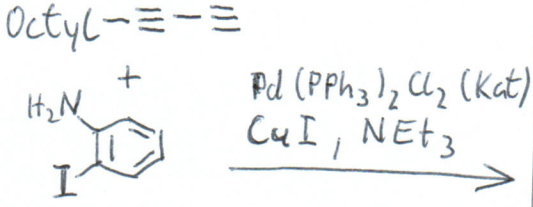
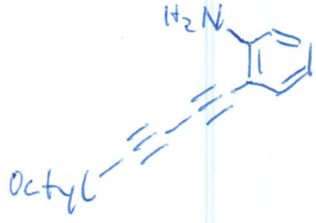
H_2-Druck hoch → Hydrierung schnell → keine Zeit für Gleichgewichtseinstellung (B wird nicht schnell genug nachgebildet) → mehr A wird hydriert → ee sinkt

Frage 9

In folgenden katalytischen Reaktionen reagiert selektiv jeweils nur eine der beiden Alken- bzw. Alkin-Gruppen. Skizzieren Sie die Struktur des organischen Produkts und begründen die Selektivität (z.B. „keine Reaktion mit sterisch gehinderten Olefinen"). Geben Sie jeweils den Wissenschaftler an, nach dem der Reaktionstyp benannt ist (**6P**)

Reaktion	Produkt	Wissenschaftler
		Sharpless

Begründung Selektivität
Reaktion nur an $-CH_2OH$ -substituierten Olefinen

Reaktion	Produkt	Wissenschaftler
		Sonogashira

Begründung Selektivität
Reaktion nur mit terminalen Alkinen