

IChO 1984

Theorieaufgaben und Lösungen · Frankfurt am Main, Bundesrepublik Deutschland · 8
Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1984/

Aufgabe 1: Radiometrische Datierung mit ^{14}C und $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$

A)

Das Element Kohlenstoff besteht aus den stabilen Isotopen ^{12}C (98.90 Prozent der Atome) und ^{13}C (1.10 Prozent der Atome). Darüber hinaus enthält Kohlenstoff einen kleinen Anteil des Radioisotops ^{14}C ($t_{1/2} = 5730$ Jahre), das in der Atmosphäre durch kosmische Strahlung kontinuierlich als CO_2 gebildet wird. Über den natürlichen CO_2 -Kreislauf vermischt sich ^{14}C mit den Isotopen ^{12}C und ^{13}C .

Die Zerfallsrate von ^{14}C wird beschrieben durch (N = Anzahl der ^{14}C -Atome; t = Zeit; λ = Zerfallskonstante):

$$\text{Zerfallsrate} = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (1)$$

Die Integration von (1) führt zum bekannten Zeitgesetz (2) für den radioaktiven Zerfall:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

N_0 = Anzahl der ^{14}C -Atome bei $t = 0$

1.1 Welcher mathematische Zusammenhang besteht zwischen den Parametern α und $t_{1/2}$ (= Halbwertszeit)?

1.2 Für Kohlenstoff, der am natürlichen CO_2 -Kreislauf teilnimmt, wird eine Zerfallsrate von 13.6 Zerfällen pro Minute und Gramm Kohlenstoff festgestellt. Wenn eine Pflanze (z. B. ein Baum) stirbt, nimmt sie nicht mehr am CO_2 -Kreislauf teil. Infolgedessen nimmt die Zerfallsrate des Kohlenstoffs ab.

Im Jahr 1983 wurde für ein Holzstück, das zu einem Wikingerschiff gehört, eine Zerfallsrate von 12.0 Zerfällen pro Minute und Gramm Kohlenstoff gemessen. In welchem Jahr wurde der Baum gefällt, von dem dieses Holzstück stammt?

1.3 Nehmen Sie an, dass der Fehler der Zerfallsrate von 12.0 Zerfällen pro Minute und Gramm Kohlenstoff 0.2 Zerfälle pro Minute und Gramm Kohlenstoff beträgt. Wie groß ist der entsprechende Fehler des Alters des Holzes aus Frage b)?

1.4 Wie groß ist das Isotopenverhältnis $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ des Kohlenstoffs, der am natürlichen CO_2 -Kreislauf teilnimmt (1 Jahr = 365 Tage)?

B)

Die Elemente Strontium und Rubidium haben folgende Isotopenzusammensetzung:

Strontium: 0.56 % ^{84}Sr ; 9.86 % ^{86}Sr ; 7.00 % ^{87}Sr ; 82.58 % ^{88}Sr (diese Isotope sind alle stabil).

Rubidium: 72.17 % ^{85}Rb (stabil) ; 27.83 % ^{87}Rb (radioaktiv; $t_{1/2} = 4.7 \times 10^{10}$ Jahre).

Der radioaktive Zerfall von ^{87}Rb führt zu ^{87}Sr .

In Grönland findet man einen Gneis (= Silikatmineral), der sowohl Strontium als auch Rubidium enthält.

1.5 Welches Zeitgesetz beschreibt die Bildung von ^{87}Sr aus ^{87}Rb als Funktion der Zeit?

1.6 Nehmen Sie an, dass das Isotopenverhältnis $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (massenspektrometrisch bestimmt) und das Isotopenverhältnis $^{87}\text{Rb} : ^{86}\text{Sr}$ für den Gneis bekannt sind. Mit welchem mathematischen Zusammenhang lässt sich das Alter des Gneises berechnen?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **1.1** Wird α als Zerfallskonstante λ aufgefasst, gilt

$$\alpha = \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

- **1.2** Das Holz war im Jahr 1983 ungefähr 1.03×10^3 Jahre alt. Der Baum wurde um **948 n. Chr.** gefällt.

- **1.3** Die Altersunsicherheit beträgt ungefähr

$$\Delta t \approx \pm 1.4 \times 10^2 \text{ years.}$$

- **1.4** Das Zahlenverhältnis der Isotope beträgt

$$\frac{N(^{12}\text{C})}{N(^{14}\text{C})} \approx 8.39 \times 10^{11}.$$

- **1.5** Es seien $P(t)$ und $D(t)$ die Anzahlen der ^{87}Rb - bzw. ^{87}Sr -Atome. Dann gilt

$$\frac{dD}{dt} = \lambda_{\text{Rb}} P_0 e^{-\lambda_{\text{Rb}} t}, \quad D(t) = D_0 + P_0 (1 - e^{-\lambda_{\text{Rb}} t}),$$

wobei $\lambda_{\text{Rb}} = \ln 2 / (4.7 \times 10^{10} \text{ yr})$.

- **1.6** Die heutigen Zahlenverhältnisse der Isotope seien definiert als

$$R = \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_t, \quad Q = \left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_t.$$

Für ein geschlossenes System mit dem anfänglichen Strontiumverhältnis R_0 gilt

$$t = \frac{4.7 \times 10^{10} \text{ yr}}{\ln 2} \ln \left(1 + \frac{R - R_0}{Q} \right).$$

Wird die angegebene Strontiumzusammensetzung als anfängliche Zusammensetzung angenommen, ergibt sich $R_0 = 7.00/9.86 \approx 0.710$.

Lösung

1.1

Nach einer Halbwertszeit ist noch die Hälfte der ursprünglichen radioaktiven Atome vorhanden:

$$\frac{N(t_{1/2})}{N_0} = \frac{1}{2} = e^{-\lambda t_{1/2}}.$$

Durch Bildung des natürlichen Logarithmus erhält man

$$-\ln 2 = -\lambda t_{1/2},$$

und somit

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

Für Kohlenstoff-14 gilt

$$\lambda_C = \frac{\ln 2}{5730 \text{ yr}} = 1.20968 \times 10^{-4} \text{ yr}^{-1}.$$

1.2

Die Aktivität ist proportional zur Anzahl der Kohlenstoff-14-Atome:

$$A = \lambda_C N.$$

Folglich folgt die spezifische Aktivität des Holzes demselben Exponentialgesetz:

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda_C t}.$$

Mit $A_0 = 13.6 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ zum Zeitpunkt der Fällung des Baumes und $A = 12.0 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ im Jahr 1983 ergibt sich

$$t = \frac{1}{\lambda_C} \ln \frac{A_0}{A} = \frac{5730 \text{ yr}}{\ln 2} \ln \frac{13.6}{12.0} = 1034.68 \text{ yr}.$$

Das entsprechende Kalenderjahr ist

$$1983 - 1034.68 = 948.32.$$

Somit wurde der Baum im Rahmen des in der Aufgabe vorgegebenen Datierungsmodells etwa in folgendem Jahr gefällt:

$$948 \text{ n. Chr..}$$

1.3

Bei festgehaltener Anfangsaktivität und Halbwertszeit wird die Altersformel nach der gemessenen Aktivität differenziert:

$$t(A) = \frac{1}{\lambda_C} \ln \frac{A_0}{A}, \quad \frac{dt}{dA} = -\frac{1}{\lambda_C A}.$$

Der Betrag der Altersunsicherheit in erster Näherung ist daher

$$\Delta t \approx \left| \frac{dt}{dA} \right| \Delta A = \frac{\Delta A}{\lambda_C A}.$$

Einsetzen ergibt

$$\Delta t = \frac{5730 \text{ yr}}{\ln 2} \frac{0.2 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}}{12.0 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}} = 137.78 \text{ yr}.$$

Damit gilt

$$t \approx (1.03 \pm 0.14) \times 10^3 \text{ yr.}$$

Die exakte Berechnung an den Intervallgrenzen ergibt

$$t(12.2) = 898.04 \text{ yr}, \quad t(11.8) = 1173.62 \text{ yr},$$

oder $1034.68^{+138.94}_{-136.64} \text{ yr}$, in Übereinstimmung mit der gerundeten Unsicherheit von ungefähr ± 140 Jahren.

1.4

Betrachtet werden 1.000 g Kohlenstoff, der am natürlichen Kreislauf teilnimmt. Die Zerfallskonstante von Kohlenstoff-14 wird in reziproke Minuten umgerechnet:

$$\lambda_C = \frac{\ln 2}{5730 \times 365 \times 24 \times 60 \text{ min}} = 2.30152 \times 10^{-10} \text{ min}^{-1}.$$

Da seine Aktivität 13.6 min^{-1} beträgt, ist die Anzahl der Kohlenstoff-14-Atome

$$N(^{14}\text{C}) = \frac{A}{\lambda_C} = \frac{13.6 \text{ min}^{-1}}{2.30152 \times 10^{-10} \text{ min}^{-1}} = 5.90913 \times 10^{10}.$$

Vernachlässigt man den winzigen Beitrag von Kohlenstoff-14 und verwendet die Massenzahlen der Isotope zur Näherung ihrer molaren Massen, so beträgt die mittlere molare Masse des Kohlenstoffs

$$M_C = (0.9890 \times 12 + 0.0110 \times 13) \text{ g mol}^{-1} = 12.011 \text{ g mol}^{-1}.$$

Mit dem üblichen Wert der Avogadro-Konstante, $N_A \approx 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, ergibt sich

$$N(^{12}\text{C}) = 0.9890 \frac{1.000 \text{ g}}{12.011 \text{ g mol}^{-1}} N_A \approx 4.959 \times 10^{22}.$$

Somit beträgt das gesuchte Atomanzahlverhältnis

$$\frac{N(^{12}\text{C})}{N(^{14}\text{C})} = \frac{4.959 \times 10^{22}}{5.90913 \times 10^{10}} \approx 8.39 \times 10^{11}.$$

1.5

Rubidium-87 zerfällt durch Beta-minus-Zerfall zu Strontium-87:



wobei $\bar{\nu}_e$ ein Elektron-Antineutrino ist. Die Massenzahl bleibt 87, und die Ladung bleibt erhalten, da $37 = 38 - 1$.

Es bezeichne $P(t)$ die Anzahl der Rubidium-87-Atome und $D(t)$ die Anzahl der Strontium-87-Atome. Bei jedem Zerfall eines Mutteratoms entsteht ein stabiles Tochteratom. In einem geschlossenen System gilt

$$\frac{dP}{dt} = -\lambda_{\text{Rb}}P, \quad \frac{dD}{dt} = \lambda_{\text{Rb}}P, \quad \lambda_{\text{Rb}} = \frac{\ln 2}{4.7 \times 10^{10} \text{ yr}}.$$

Da $P(t) = P_0 e^{-\lambda_{\text{Rb}}t}$, gilt

$$\frac{dD}{dt} = \lambda_{\text{Rb}}P_0 e^{-\lambda_{\text{Rb}}t}.$$

Die Integration vom Zeitpunkt null bis zum Zeitpunkt t ergibt

$$D(t) - D_0 = \int_0^t \lambda_{\text{Rb}}P_0 e^{-\lambda_{\text{Rb}}\tau} d\tau = P_0 (1 - e^{-\lambda_{\text{Rb}}t}).$$

Daher gilt

$$D(t) = D_0 + P_0 (1 - e^{-\lambda_{\text{Rb}}t}).$$

Dabei umfasst D_0 das Strontium-87, das bei der Entstehung des Systems bereits vorhanden war.

1.6

Die anfängliche Anzahl der Rubidium-87-Atome lässt sich durch ihre heutige Anzahl ausdrücken:

$$P_0 = P(t)e^{\lambda_{\text{Rb}}t}.$$

Einsetzen in die Gleichung für die Zunahme der Tochteratome ergibt

$$D(t) = D_0 + P(t) (e^{\lambda_{\text{Rb}}t} - 1).$$

Strontium-86 ist stabil und wird bei diesem Zerfall weder gebildet noch verbraucht. Seine Anzahl, $S = N({}^{86}\text{Sr})$, bleibt daher in einem geschlossenen System konstant. Division durch S ergibt

$$\frac{D(t)}{S} = \frac{D_0}{S} + \frac{P(t)}{S} (e^{\lambda_{\text{Rb}}t} - 1).$$

In Isotopenverhältnissen ausgedrückt gilt

$$R = R_0 + Q (e^{\lambda_{\text{Rb}}t} - 1).$$

Umstellen ergibt

$$e^{\lambda_{\text{Rb}}t} = 1 + \frac{R - R_0}{Q},$$

also

$$t = \frac{1}{\lambda_{\text{Rb}}} \ln \left(1 + \frac{R - R_0}{Q} \right).$$

Wird die angegebene Strontium-Isotopenzusammensetzung als anfängliche Zusammensetzung angenommen, gilt

$$R_0 = \frac{7.00}{9.86} = 0.709939 \dots,$$

und der gesuchte Zusammenhang lautet

$$t = \frac{4.7 \times 10^{10} \text{ yr}}{\ln 2} \ln \left[1 + \frac{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_t - 7.00/9.86}{(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_t} \right].$$

Dieses Alter entspricht der Zeit, die vergangen ist, seit das Mineralsystem gegenüber dem Austausch von Rubidium und Strontium geschlossen ist.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Metallcarbonyle und die Achtzehnelektronenregel

Ludwig Mond entdeckte noch vor der Wende zu diesem Jahrhundert, dass fein verteiltes Nickel mit Kohlenstoffmonoxid unter Bildung von Tetracarbonylnickel, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, einer farblosen, sehr flüchtigen Flüssigkeit, reagiert. Die Zusammensetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ liefert ein Beispiel für die Edelgasregel („EAN-Regel“).

Aufgaben:

2.1 Sagen Sie mithilfe der Achtzehnelektronenregel (Edelgasregel) die Formeln der binären Carbonyle von $\text{Fe}(0)$ und $\text{Cr}(0)$ voraus.

2.2 Welche Zusammensetzung würde die Achtzehnelektronenregel für die einfachste binäre Chrom(0)-Nitrosylverbindung vorhersagen?

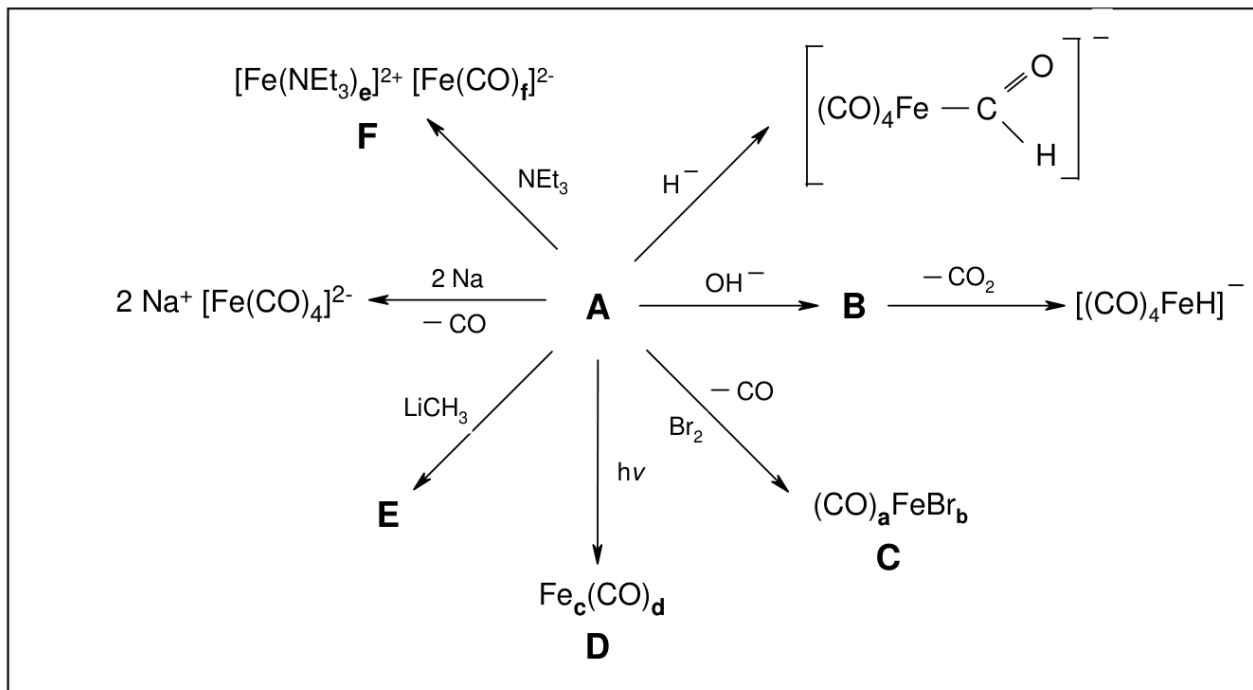
2.3 Erklären Sie, warum $\text{Mn}(0)$ und $\text{Co}(0)$ keine sogenannten einkernigen Carbonylkomplexe des Typs $\text{M}(\text{CO})_x$ (M = Metall), sondern Verbindungen mit Metall–Metall-Bindungen bilden.

2.4 Schlagen Sie Strukturen für $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ vor.

2.5 Geben Sie an, ob $\text{V}(\text{CO})_6$ und die in a) und d) genannten Verbindungen diamagnetisch oder paramagnetisch sind.

2.6 Warum sind Kohlenstoffmonoxidliganden an Metalle viel stärker gebunden als an Bor in Boranaddukten (z. B. $\text{R}_3\text{B}-\text{CO}$; R = Alkyl)?

2.7 Bestimmen Sie die Zusammensetzung der im folgenden Reaktionsschema mit **A - F** bezeichneten Verbindungen:



Hinweise:

- a) **C** weist die folgende Analyse auf: C, 14.75 % ; Br, 48.90 % .
- b) **D** enthält 30.70 % Fe; die Molekülmasse beträgt 363.8 atomare Masseneinheiten.
- c) Für die Synthese von **F** wird Triethylamin im Überschuss verwendet. **F** enthält 5.782 % C und 10.11 % N.

2.8 Warum entsteht bei der Disproportionierungsreaktion (in g) angegeben) die Verbindung **F** und nicht das Verteilungsisomer $[\text{Fe}(\text{CO})_f]^{2+}[\text{Fe}(\text{NEt}_3)_e]^{2-}$?

2.9 Die Achtzehnelektronenregel wird auch von einer Verbindung erfüllt, die aus elementarem Chrom und Benzol hergestellt wird.

- i) Zeichnen Sie die Formel dieses Komplexes.
- ii) Welcher Komplex mit analoger Struktur wird durch die Reaktion von Eisenpulver mit Cyclopentadien hergestellt? Geben Sie die chemische Gleichung für seine Bildung an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Namen, SMILES und ausführliche Strukturbeschreibungen sind in den entsprechenden Lösungsteilen angegeben.

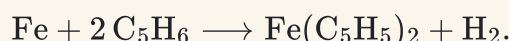
- **2.1:** Eisenpentacarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, und Chromhexacarbonyl, $\text{Cr}(\text{CO})_6$.
- **2.2:** Tetranitrosylchrom, $\text{Cr}(\text{NO})_4$, wobei jeder lineare Nitrosylligand als Dreielektronendonator gezählt wird.
- **2.3:** Ihre ungeraden Metallelektronenzahlen können durch Hinzufügen von Carbonylliganden als Zweielektronendonoren nicht 18 erreichen. Eine Metall-Metall-Bindung liefert das zusätzliche Elektron, das an jedem Metall gezählt wird.

- **2.4:** $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ist tetraedrisch. $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ besitzt eine Mn–Mn-Bindung und zehn terminale Carbonylliganden. Die übliche verbrückte Struktur von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ besitzt eine Co–Co-Bindung, sechs terminale Carbonylliganden und zwei verbrückende Carbonylliganden; es existiert auch ein unverbrücktes Isomer.
- **2.5:** $\text{V}(\text{CO})_6$ ist paramagnetisch und besitzt ein ungepaartes Elektron. $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sind diamagnetisch.
- **2.6:** Die Metall–Carbonyl-Bindung kombiniert eine σ -Donation vom Kohlenstoff zum Metall mit einer π -Rückbindung vom Metall zum Carbonylliganden. Trialkylborane können keine vergleichbare Rückbindung ausbilden.
- **2.7:**

Bezeichnung	Zusammensetzung
A	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
B	$[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COOH})]^-$, mit einer Fe–C-Bindung zur Hydroxycarbonylgruppe
C	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$: $a = 4$, $b = 2$
D	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: $c = 2$, $d = 9$
E	$\text{Li}[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COCH}_3)]$, das Lithiumsalz eines Acetylkomplexes
F	$[\text{Fe}(\text{NEt}_3)_6]^{2+}[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$: $e = 6$, $f = 4$

Zur Identifizierung von **F** muss erkannt werden, dass der gedruckte Kohlenstoffanteil inkonsistent ist; der berechnete Wert beträgt **57.82%**, nicht 5.782%.

- **2.8:** In **F** sind die π -akzeptierenden Carbonylliganden dem elektronenreichen Eisen(–II) und die Amindonoren dem Eisen(II) zugeordnet. Beide Ionen besitzen 18 Elektronen; eine Umkehrung der Ligandenzuordnung ergibt Ionen mit 14 beziehungsweise 22 Elektronen.
- **2.9(i):** Bis(benzol)chrom, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, ein η^6, η^6 -Sandwichkomplex.
- **2.9(ii):** Ferrocen, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, ein η^5, η^5 -Sandwichkomplex:



Lösung

Die nachstehenden Koordinations-SMILES verwenden $\rightarrow$ und $\leftarrow$ für koordinative Bindungen. Formalladungen in einem SMILES sind für sich genommen keine Oxidationsstufen des Metalls. Verbrückende Carbonylliganden werden durch Kohlenstoffatome dargestellt, die an beide Metalle gebunden sind und eine Doppelbindung zum Sauerstoff aufweisen. Für Sandwichkomplexe werden Komponenten-SMILES durch ausdrückliche Beschreibungen der haptischen Bindung ergänzt, die gewöhnliche SMILES nicht angemessen wiedergeben können.

Für die numerischen Überprüfungen werden konventionelle molare Atommassen verwendet: C, 12.011; H, 1.008; N, 14.007; O, 15.999; Fe, 55.845; und Br, 79.904, jeweils in g mol^{-1} .

2.1

Bei der Elektronenzählung nach der Neutralatommethode steuert ein Metall seine Gruppennummer und jeder terminale Kohlenstoffmonoxidligand zwei Elektronen bei. Kohlenstoffmonoxid, CO, hat das SMILES $[\text{C}-]\#[\text{O}+]$ und koordiniert über Kohlenstoff.

Für Eisen:

$$8 + 2n = 18 \implies n = 5.$$

Die Verbindung ist somit **Eisenpentacarbonyl**, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, SMILES [Fe](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+]).

Seine übliche Koordinationsgeometrie ist trigonal-bipyramidal.

Für Chrom:

$$6 + 2n = 18 \implies n = 6.$$

Die Verbindung ist somit **Chromhexacarbonyl**, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, SMILES [Cr](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+]).

Seine Koordinationsgeometrie ist oktaedrisch.

2.2

Stickstoffmonoxid, auch als Stickoxid bezeichnet, NO , SMILES [N]=O, ist ein Molekül mit ungerader Elektronenzahl. Ein linearer, über N gebundener Nitrosylligand steuert bei der Elektronenzählung mit neutralen Fragmenten **drei Elektronen** bei.

Folglich gilt

$$6 + 3n = 18 \implies n = 4.$$

Die vorhergesagte Verbindung ist **Tetranitrosylchrom**, $\text{Cr}(\text{NO})_4$, Konnektivitäts-SMILES O=[Cr](N=O)(N=O)N=O.

Die Elektronenzählung setzt lineare Cr–N–O-Einheiten voraus; ihre Bindungswinkel werden durch dieses SMILES nicht codiert.

2.3

Mangan und Cobalt steuern sieben beziehungsweise neun Elektronen bei. Für neutrale einkernige Carbonyle wären die erforderlichen Ligandenanzahlen

$$\begin{array}{lll} \text{Mn:} & 7 + 2n = 18 & \implies n = 5.5, \\ \text{Co:} & 9 + 2n = 18 & \implies n = 4.5. \end{array}$$

Keine der beiden Zahlen ist ganzzahlig. Das Hinzufügen von Zweielektronendonoren zu einer ungeraden Metallelektronenzahl ergibt stets eine ungerade Gesamtzahl.

Eine Metall–Metall-Einfachbindung trägt zur Elektronenzahl an **jedem** Metall ein Elektron bei. Die Dimere können daher die folgenden Bedingungen erfüllen:

$$\begin{array}{lll} \text{Mn}_2(\text{CO})_{10} : & 7 + 5(2) + 1 = 18 & \text{an jedem Mn,} \\ \text{unverbrücktes Co}_2(\text{CO})_8 : & 9 + 4(2) + 1 = 18 & \text{an jedem Co.} \end{array}$$

2.4

- **Tetracarbonylnickel**, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, SMILES [Ni](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+]).

Platzieren Sie Nickel im Zentrum eines Tetraeders und vier über Kohlenstoff gebundene Carbonylliganden an dessen Ecken. Die Ni–C–O-Einheiten sind annähernd linear. Seine Elektronenzahl beträgt $10 + 4(2) = 18$.

- **Dimangandecacarbonyl**, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, SMILES [Mn](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])[Mn](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+]).

Zeichnen Sie eine Mn–Mn-Einfachbindung mit fünf terminalen Carbonylliganden an jedem Manganatom. Zählt man das jeweils andere Manganatom als Koordinationspartner mit, so ist jedes Metall annähernd oktaedrisch koordiniert: vier äquatoriale Carbonylliganden und ein axialer Carbonylligand gegenüber der Mn–Mn-Bindung. Die beiden äquatorialen Ligandensätze sind gestaffelt und bei Betrachtung entlang dieser Bindung um etwa 45° gegeneinander verdreht. Es gibt keine verbrückenden Carbonylliganden.

- **Dicobaltoctacarbonyl, verbrückte Form**, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, SMILES [Co]12(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])[Co](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])
(C1=O)C2=O.

Zeichnen Sie eine Co–Co-Bindung, drei terminale Carbonylliganden an jedem Cobaltatom und zwei Carbonylgruppen, deren Kohlenstoffatome jeweils beide Cobaltatome verbrücken. Jeder verbrückende Carbonylligand steuert bei der neutralen Zählweise ein Elektron zu jedem Metall bei:

$$9 + 3(2) + 2(1) + 1 = 18.$$

Es kommt auch ein **unverbrücktes Isomer von Dicobaltoctacarbonyl** vor, insbesondere in Lösung. Sein SMILES lautet [Co](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])[Co](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+]).

Es besitzt vier terminale Carbonylliganden pro Cobaltatom und eine Co–Co-Bindung. Zählt man das jeweils andere Cobaltatom mit, so ist jedes Metall annähernd trigonal-bipyramidal koordiniert. Beide Anordnungen erfüllen die Achtzehnelektronenregel.

2.5

Die Verweise auf a) und d) werden als **2.1** und **2.4** interpretiert.

Vanadiumhexacarbonyl, $\text{V}(\text{CO})_6$, hat das SMILES [V](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+]).

Seine Elektronenzahl beträgt

$$5 + 6(2) = 17.$$

Es besitzt ein ungepaartes Elektron und ist daher paramagnetisch.

Verbindung	Elektronenzahl pro Metall	Magnetisches Verhalten
$\text{V}(\text{CO})_6$	17	Paramagnetisch; ein ungepaartes Elektron
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	18	Diamagnetisch
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	18	Diamagnetisch
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	18	Diamagnetisch
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	18, einschließlich der Mn–Mn-Bindung	Diamagnetisch
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	18, einschließlich der Co–Co-Bindung und etwaiger Brücken	Diamagnetisch

Die letztgenannten Carbonyle besitzen Grundzustände mit gepaarten Elektronen; in den Dimeren paart die Metall–Metall-Bindung die Elektronen der Fragmente, die ansonsten eine ungerade Elektronenzahl aufweisen würden.

2.6

Die Metall–Carbonyl-Bindung besitzt zwei sich gegenseitig verstärkende Komponenten:

1. **σ -Donation:** Das am Kohlenstoff lokalisierte freie Elektronenpaar des Carbonylliganden wird in ein geeignetes unbesetztes Metallorbital doniert.
2. **π -Rückbindung:** Besetzte Metallorbitale donieren Elektronendichte in die unbesetzten antibindenden π^* -Orbitale des Carbonylliganden.

Die Rückbindung stärkt die Metall–Kohlenstoff-Bindung und schwächt zugleich die Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindung.

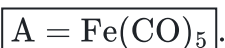
Ein **Trialkylboran–Kohlenstoffmonoxid-Addukt**, R_3B-CO , kann allgemein durch das SMILES *[B-](*)C#[O+] dargestellt werden, wobei jedes * eine Alkylgruppe bezeichnet.

Das elektronenarme Boratom nimmt eine σ -Donation auf, verfügt jedoch nicht über die geeigneten besetzten Orbitale, die für eine vergleichbare Rückbindung erforderlich sind. Die zusätzliche Stabilisierung, die in Übergangsmetallcarbonylen vorliegt, fehlt daher weitgehend.

2.7

A — Eisenpentacarbonyl

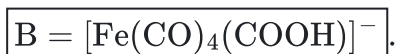
Im Reaktionszweig der Hydridaddition bleiben vier Carbonylliganden unverändert erhalten, während ein Carbonylligand in einen Formylliganden umgewandelt wird. Der Reaktionszweig mit Natrium erzeugt ebenfalls ein Tetracarbonylanion unter Freisetzung eines Kohlenstoffmonoxidmoleküls. Beide identifizieren



Sein Name und sein SMILES sind in 2.1 angegeben.

B — Tetracarbonyl(hydroxycarbonyl)ferrat(0)

Hydroxid greift das Kohlenstoffatom eines koordinierten Carbonylliganden an, wobei ein Hydroxycarbonylligand entsteht:



Sein SMILES lautet OC(=O)[Fe-](C-[C-]#[O+])(C-[C-]#[O+])(C-[C-]#[O+])C-[C-]#[O+].

Die Verknüpfung ist $Fe-C(=O)-OH$ und entspricht somit keiner über Sauerstoff gebundenen Formiatgruppe. Die Abspaltung von Kohlenstoffdioxid, begleitet von der Übertragung von Wasserstoff auf Eisen, ergibt das im Schema gezeigte Hydrid.

C — Dibromidotetracarbonyleisen(II)

Für $Fe(CO)_aBr_b$ beträgt das analytische Atomzahlverhältnis von Kohlenstoff zu Brom

$$\frac{a}{b} = \frac{14.75/12.011}{48.90/79.904} = 2.007 \approx 2.$$

Somit gilt $a \approx 2b$. Da Carbonyl neutral ist und jeder Bromidoligand die Ladung -1 besitzt, hat Eisen die Oxidationsstufe $+b$. Die Bedingung für achtzehn Elektronen lautet

$$(8 - b) + 2a + 2b = 18,$$

oder

$$2a + b = 10.$$

Zusammen ergibt dies

$$\boxed{a = 4, \quad b = 2, \quad C = \text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2}.$$

Sein SMILES lautet [Fe](Br)(Br)(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+].

Die Koordination ist oktaedrisch; die angegebenen Zusammensetzungsdaten legen keine cis/trans-Anordnung fest.

Die berechnete molare Masse und die Massenanteile betragen

$$M = 55.845 + 4(28.010) + 2(79.904) = 327.693 \text{ g mol}^{-1},$$

$$w_{\text{C}} = 14.66\%, \quad w_{\text{Br}} = 48.77\%.$$

Diese weichen geringfügig von den gedruckten Werten ab, obwohl das analytische Verhältnis und die Elektronenzählung die obige Formel stützen.

D — Dieisennonacarbonyl

Die angegebene Molekülmasse entspricht einer molaren Masse von 363.8 g mol^{-1} . Die Anzahl der Eisenatome beträgt

$$c = \frac{0.3070(363.8 \text{ g mol}^{-1})}{55.845 \text{ g mol}^{-1}} = 1.99994 \approx 2.$$

Die verbleibende Masse bestimmt die Anzahl der Carbonylliganden:

$$d = \frac{363.8 - 2(55.845)}{28.010} = 9.0007 \approx 9.$$

Daher gilt

$$\boxed{D = \text{Fe}_2(\text{CO})_9}.$$

Ein SMILES für die übliche Struktur lautet [Fe]123(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])[Fe](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(C1=O)(C2=O)C3=O.

Diese Struktur besitzt eine Fe–Fe-Bindung, sechs terminale Carbonylliganden und drei verbrückende Carbonylliganden. Jedes Eisenatom besitzt

$$8 + 3(2) + 3(1) + 1 = 18$$

Elektronen.

E — Lithiumacetyl(tetracarbonyl)ferrat(0)

Das Methylnucleophil greift das Kohlenstoffatom eines koordinierten Carbonylliganden an, ebenso wie Hydrid den Formylkomplex ergibt. Dabei entsteht ein Acetyliligand:

$$\boxed{E = \text{Li}[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COCH}_3)]}.$$

Sein SMILES lautet [Li+].CC(=O)[Fe-](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+].

Die Acetylgruppe ist über ihr Carbonylkohlenstoffatom gebunden: $\text{Fe}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$.

F — Hexakis(triethylamin)eisen(II)-tetracarbonylferrat(–II)

Für das Carbonylanion beträgt die Elektronenzahl

$$8 + 2 + 2f = 18,$$

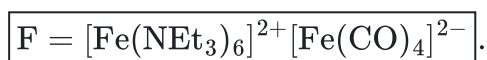
woraus $f = 4$ folgt.

Für das Eisen(II)-Aminkation gilt

$$8 - 2 + 2e = 18,$$

woraus $e = 6$ folgt.

Das erwartete Salz ist somit



Sein SMILES lautet [Fe+2](<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)<-N(CC)(CC)CC.[Fe-2](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+].

Die Ionen sind **Hexakis(triethylamin)eisen(II)** und **Tetracarbonylferrat(–II)**. Ihre erwarteten Koordinationsgeometrien sind oktaedrisch beziehungsweise tetraedrisch.

Die Stickstoffanalyse ermöglicht eine unabhängige Überprüfung von e . Triethylamin besitzt die molare Masse

$$M(\text{NEt}_3) = 101.193 \text{ g mol}^{-1}.$$

Mit $f = 4$ gilt

$$M_F = 223.730 + 101.193e \text{ g mol}^{-1},$$

also

$$\frac{14.007e}{223.730 + 101.193e} = 0.1011 \implies e = 5.9896 \approx 6.$$

Für die resultierende Formel gilt

$$\begin{aligned} M_F &= 830.888 \text{ g mol}^{-1}, \\ w_C &= \frac{40(12.011)}{830.888} \times 100 = 57.82\%, \\ w_N &= \frac{6(14.007)}{830.888} \times 100 = 10.11\%. \end{aligned}$$

Der gedruckte Wert von **5.782% Kohlenstoff ist unmöglich** für die angegebene Ligandenzusammensetzung. Jedes Stickstoffatom des Triethylamins erfordert bereits sechs Kohlenstoffatome, während die gedruckten Massenanteile implizieren, dass

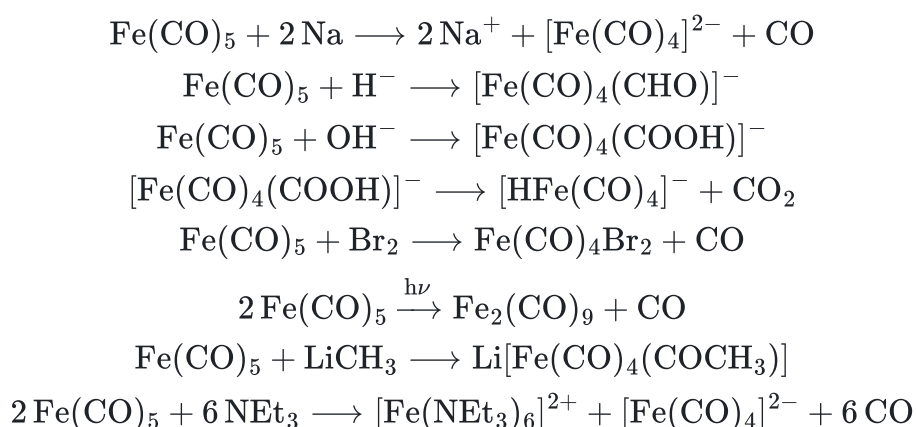
$$\frac{n_C}{n_N} = \frac{5.782/12.011}{10.11/14.007} \approx 0.667 < 6.$$

Zusätzliche Carbonylliganden würden dieses Verhältnis nur erhöhen. Der beabsichtigte Kohlenstoffanteil beträgt offensichtlich **57.82%**.

Die weiteren zur Beschreibung des Reaktionsschemas benötigten Spezies sind:

Spezies	Name	SMILES
NEt ₃	Triethylamin	CCN(CC)CC
LiCH ₃	Methyl lithium, ionische Darstellung	[Li+].[CH3-]
Br ₂	Brom	BrBr
OH ⁻	Hydroxidion	[OH-]
H ⁻	Hydridion	[H-]
Na ⁺	Natriumion	[Na+]
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	O=C=O
[Fe(CO) ₄ (CHO)] ⁻	Tetracarbonyl(formyl)ferrat(0)	O=C[Fe-](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]
[HFe(CO) ₄] ⁻	Tetracarbonylhydridoferrat(0)	[H][Fe-](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]

Die vollständigen ausgeglichenen Reaktionsgleichungen lauten:



Bei allen sind sowohl die Atombilanz als auch die Ladungsbilanz ausgeglichen.

2.8

Die Disproportionierung wandelt zwei Eisen(0)-Zentren in Eisen(II) und Eisen(-II) um.

Kohlenstoffmonoxid ist ein starker π -Akzeptorligand. Es stabilisiert elektronenreiches Eisen(-II) durch ausgeprägte Rückbindung in seine π^* -Orbitale. Triethylamin ist überwiegend ein σ -Donor und stabilisiert bevorzugt das elektronenarme Eisen(II)-Zentrum.

Die beobachtete Ligandenanzuordnung ergibt zudem für beide Ionen 18 Elektronen:

$$\begin{aligned}
 [\text{Fe(NEt}_3)_6]^{2+} &: 8 - 2 + 6(2) = 18, \\
 [\text{Fe(CO)}_4]^{2-} &: 8 + 2 + 4(2) = 18.
 \end{aligned}$$

Die vorgeschlagene Umkehrung würde stattdessen Folgendes ergeben:

- Hypothetisches **Tetracarbonyleisen(II)-Kation**, $[\text{Fe(CO)}_4]^{2+}$, SMILES `[Fe+2](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]`:

$$8 - 2 + 4(2) = 14.$$

- Hypothetisches **Hexakis(triethylamin)ferrat(-II)-Anion**, $[\text{Fe}(\text{NEt}_3)_6]^{2-}$, SMILES [Fe-2](<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)<-N(CC)(CC)CC:

$$8 + 2 + 6(2) = 22.$$

Somit begünstigen sowohl die elektronischen Präferenzen der Liganden als auch die Elektronenzählung **F**.

2.9(i)

Benzol, C_6H_6 , SMILES c1ccccc1, steuert sechs Elektronen bei, wenn es über alle sechs Kohlenstoffatome des Rings koordiniert.

Chrom steuert sechs Elektronen bei, sodass sich mit zwei Benzolliganden folgende Elektronenzahl ergibt:

$$6 + 2(6) = 18.$$

Der Komplex ist **Bis(η^6 -benzol)chrom(0)**, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, Komponenten-SMILES [Cr].c1ccccc1.c1ccccc1.

Um ihn zu zeichnen, platzieren Sie Chrom mittig zwischen zwei parallelen, ebenen Benzolringen, wobei das Metall und beide Ringmittelpunkte auf einer gemeinsamen senkrechten Achse liegen. Jeder Ring bindet über sein gesamtes π -System aus sechs Kohlenstoffatomen. Das Komponenten-SMILES codiert diese η^6 -Wechselwirkungen nicht.

Die formale Bildungsgleichung lautet



2.9(ii)

Cyclopenta-1,3-dien, C_5H_6 , hat das SMILES c1c=cc=C1. Sein deprotonierter Ligand ist das **Cyclopentadienylanion**, C_5H_5^- , SMILES [cH-]1cccc1, ein Sechs- π -Elektronendonator.

Der analoge Sandwichkomplex ist **Ferrocen** oder **Bis(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)**:



Sein Komponenten-SMILES lautet [Fe+2].[cH-]1cccc1.[cH-]1cccc1.

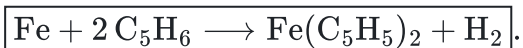
Zeichnen Sie Eisen zwischen zwei parallelen, ebenen fünfgliedrigen Ringen, wobei das Metall auf der Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte liegt. Jeder Ring koordiniert über alle fünf Kohlenstoffatome. Die Aufgabe verlangt keine bestimmte relative Drehstellung der Ringe.

Mit zwei anionischen Liganden liegt Eisen formal als Eisen(II) vor, was

$$(8 - 2) + 2(6) = 18$$

Elektronen ergibt.

Die ausgeglichene Bildungsgleichung lautet



Das gasförmige Nebenprodukt ist **molekularer Wasserstoff**, H_2 , SMILES $[\text{H}][\text{H}]$.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Spektrophotometrische Bestimmung des pKa-Werts einer farbigen schwachen Säure

Eine schwache Säure mit einer Gesamtkonzentration von $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ wird in einer Pufferlösung mit $\text{pH} = 8.8$ gelöst. Das Anion A^- dieser Säure ist farbig und besitzt einen molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten ε von $2.1 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Eine Schicht l der Lösung mit einer Dicke von 1.0 cm absorbiert 60 Prozent der einfallenden Lichtintensität I_o .

3.1 Welche Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Extinktion und der Dicke der absorbierenden Schicht?

3.2 Wie groß ist die Konzentration des Säureanions in der Pufferlösung?

3.3 Wie groß ist der $\text{p}K_a$ -Wert der Säure?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1** $E = \log_{10} \left(\frac{I_o}{I} \right) = \varepsilon c l$, wobei $c = [\text{A}^-]$ bei Verwendung der angegebenen Einheiten von ε in mol cm^{-3} anzugeben ist.
- **3.2** $[\text{A}^-] \approx 1.9 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
- **3.3** $\text{p}K_a \approx 7.5$ (berechneter Wert 7.54).

Lösung

3.1

Das Lambert-Beer-Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen der Extinktion (Absorbanz) E , der Konzentration c der absorbierenden Spezies und der optischen Weglänge l :

$$E = \log_{10} \left(\frac{I_o}{I} \right) = \varepsilon c l.$$

Gleichwertig dazu gilt:

$$I = I_o 10^{-\varepsilon c l}.$$

Dabei sind I_o und I die einfallende bzw. die durchgelassene Lichtintensität. Wenn ε in $\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ und l in cm angegeben werden, muss die Konzentration in mol cm^{-3} ausgedrückt werden, sodass E dimensionslos ist.

3.2

Da 60 Prozent der einfallenden Intensität absorbiert werden, werden 40 Prozent durchgelassen:

$$\frac{I}{I_o} = 0.40, \quad E = -\log_{10}(0.40) = 0.397940.$$

Daher gilt:

$$[A^-] = \frac{E}{\epsilon l} = \frac{0.397940}{(2.1 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})(1.0 \text{ cm})} = 1.89495 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}.$$

Mit $1 \text{ L} = 10^3 \text{ cm}^3$ ergibt sich:

$$\boxed{[A^-] = 1.89495 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \approx 1.9 \times 10^{-2} \text{ M}}.$$

3.3

Die undissoziierte schwache Säure sei mit HA und ihre konjugierte Base mit A^- bezeichnet. Ihre Molekülstrukturen sind nicht angegeben, sodass keine spezifischen chemischen Namen und SMILES zugeordnet werden können.

Das Dissoziationsgleichgewicht der Säure lautet:



wobei H^+ das Wasserstoffion $[\text{H}^+]$ ist. Bei näherungsweiser Verwendung der Konzentrationen gilt:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}.$$

Aus der analytischen Konzentration ergibt sich die Stoffbilanz:

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ M}.$$

Wenn bei der Subtraktion zusätzliche Stellen beibehalten werden, ergibt sich:

$$[\text{HA}] = 0.0200000 - 0.0189495 = 1.05048 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Durch Logarithmieren des Gleichgewichtsausdrucks erhält man:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10}\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right).$$

Somit gilt:

$$\begin{aligned} \text{p}K_a &= 8.8 - \log_{10}\left(\frac{1.89495 \times 10^{-2}}{1.05048 \times 10^{-3}}\right) \\ &= 8.8 - \log_{10}(18.039) \\ &= 7.5438. \end{aligned}$$

Damit ergibt sich mit einer den angegebenen Daten entsprechenden Genauigkeit:

$$\boxed{\text{p}K_a \approx 7.5}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Bestimmung der Formel eines gasförmigen Kohlenwasserstoffs durch seine Verbrennung

15 cm³ eines gasförmigen Kohlenwasserstoffs C_xH_y werden mit 120 cm³ Sauerstoff gemischt und entzündet. Nach der Reaktion werden die Verbrennungsgase mit konzentrierter wässriger KOH-Lösung geschüttelt. Ein Teil der Gase wird vollständig absorbiert, während 67.5 cm³ Gas zurückbleiben. Das verbleibende Gas hat dieselbe Temperatur und denselben Druck wie das ursprüngliche unverbrannte Gemisch.

4.1 Welche Zusammensetzung hat das verbleibende Gas? Begründen Sie Ihre Antwort.

4.2 Wie groß ist die Stoffmengenänderung pro Mol eines Kohlenwasserstoffs C_xH_y, wenn dieser vollständig verbrannt wird?

4.3 Welche chemische Formel hat der für den Versuch verwendete Kohlenwasserstoff?

Geben Sie die einzelnen Rechenschritte an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **4.1:** Das verbleibende Gas ist Sauerstoff, O₂, SMILES O=O, mit einem Volumen von 67.5 cm³, wenn verbleibender Wasserdampf vernachlässigt wird.
- **4.2:** Unter Berücksichtigung aller Verbrennungsprodukte beträgt die Änderung $(\frac{y}{4} - 1)$ mol pro Mol Kohlenwasserstoff. Nach der Entfernung von Wasser und Kohlenstoffdioxid nimmt die gemessene Gasstoffmenge um $(1 + x + \frac{y}{4})$ mol pro Mol Kohlenwasserstoff ab.
- **4.3:** Der gesuchte Kohlenwasserstoff ist **Ethan**, C₂H₆, SMILES CC, unter der üblichen Annahme, dass es sich um einen gewöhnlichen stabilen gasförmigen Kohlenwasserstoff handelt.

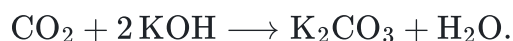
Lösung

4.1

Bei vollständiger Verbrennung entstehen Kohlenstoffdioxid, CO₂, SMILES O=C=O, und Wasser, H₂O, SMILES O:



Es wird angenommen, dass das Wasser durch Abkühlen und Kontakt mit der konzentrierten wässrigen Lösung aus dem gemessenen Gas entfernt wird. Kohlenstoffdioxid wird von Kaliumhydroxid, KOH, SMILES [K+] . [OH-], absorbiert:



Das gebildete Salz ist Kaliumcarbonat, K₂CO₃, dargestellt durch den ionischen SMILES-Code [K+] . [K+] . [O-] C(=O) [O-].

Im Rahmen dieses Modells einer vollständigen Verbrennung muss das verbleibende Gas daher überschüssiger Sauerstoff oder nicht umgesetzter Kohlenwasserstoff sein. Wäre der Sauerstoff vollständig verbraucht worden, könnte das Volumen des nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffs bei gleicher Temperatur und gleichem Druck sein Anfangsvolumen von 15 cm^3 nicht überschreiten. Da

$$67.5 \text{ cm}^3 > 15 \text{ cm}^3,$$

lag Sauerstoff im Überschuss vor. Der Kohlenwasserstoff verbrannte vollständig, sodass nach der Entfernung der Produkte **Sauerstoff** zurückblieb.

4.2

Für ein Mol Kohlenwasserstoff ergibt sich aus der ausgeglichenen Verbrennungsgleichung

$$n_{\text{reactants}} = \left(1 + x + \frac{y}{4}\right) \text{ mol},$$

und unter Berücksichtigung sowohl von Kohlenstoffdioxid als auch von Wasser

$$n_{\text{products}} = \left(x + \frac{y}{2}\right) \text{ mol}.$$

Damit beträgt die Änderung, definiert als Stoffmenge der Produkte minus Stoffmenge der Edukte,

$$\Delta n_{\text{total}} = \left(\frac{y}{4} - 1\right) \text{ mol} \quad \text{pro Mol Kohlenwasserstoff.}$$

Zur Auswertung des Gasvolumenversuchs müssen die einzelnen Stadien unterschieden werden:

Stadium	Änderung der Gasstoffmenge pro Mol Kohlenwasserstoff
Verbrennung, wobei das gesamte Wasser gasförmig bleibt	$\left(\frac{y}{4} - 1\right) \text{ mol}$
Nach der Entfernung von Wasser, vor der Absorption von Kohlenstoffdioxid	$-\left(1 + \frac{y}{4}\right) \text{ mol}$
Nach der Entfernung sowohl von Wasser als auch von Kohlenstoffdioxid	$-\left(1 + x + \frac{y}{4}\right) \text{ mol}$

Der letzte Ausdruck gilt für die gemessenen Gasvolumina zu Beginn und am Ende.

4.3

Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck sind Gasvolumina proportional zu den Stoffmengen. Das Volumen des verbrauchten Sauerstoffs beträgt

$$V_{\text{O}_2, \text{ consumed}} = 120 - 67.5 = 52.5 \text{ cm}^3.$$

Somit verbraucht jedes Mol Kohlenwasserstoff

$$\frac{n_{\text{O}_2, \text{ consumed}}}{n_{\text{hydrocarbon}}} = \frac{52.5 \text{ cm}^3}{15 \text{ cm}^3} = 3.5$$

Mol Sauerstoff. Aus der Verbrennungsgleichung folgt

$$x + \frac{y}{4} = 3.5,$$

also

$$4x + y = 14.$$

Gleichwertig ergibt sich unter Verwendung der Gasvolumenabnahme nach der Entfernung der Produkte

$$1 + x + \frac{y}{4} = \frac{(15 + 120) - 67.5}{15} = 4.5.$$

Für einen gewöhnlichen neutralen Kohlenwasserstoff sind x, y positive ganze Zahlen, und die maximale Anzahl an Wasserstoffatomen beträgt $y = 2x + 2$. Kombiniert man diese Schranke mit $y = 14 - 4x$, erhält man

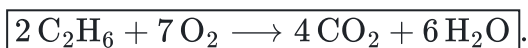
$$14 - 4x \leq 2x + 2 \implies x \geq 2,$$

während $y > 0$ die Bedingung $x \leq 3$ erfordert. Die formalen Möglichkeiten sind daher

$$(x, y) = (2, 6) \quad \text{oder} \quad (3, 2).$$

Von diesen ist C_2H_6 der gewöhnliche stabile gasförmige Kohlenwasserstoff: **Ethan**, SMILES CC. Die formale Alternative C_3H_2 erfordert ungewöhnliche reaktive Spezies oder Spezies mit hoher Ringspannung, die außerhalb des vorgesehenen Rahmens dieser elementaren Analyse liegen.

Ethan verbrennt gemäß



Die Überprüfung anhand der Volumina ergibt

$$V_{\text{O}_2, \text{consumed}} = \frac{7}{2}(15 \text{ cm}^3) = 52.5 \text{ cm}^3,$$

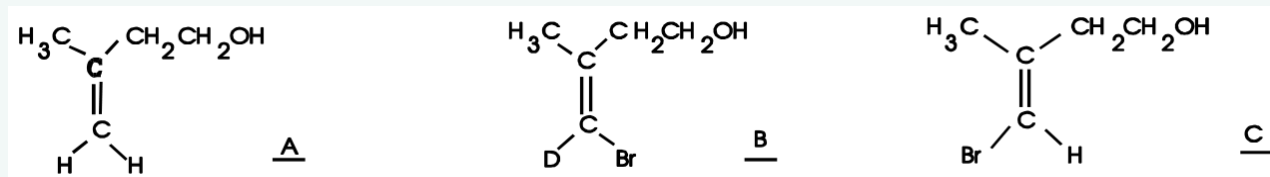
$$V_{\text{O}_2, \text{remaining}} = 120 - 52.5 = \boxed{67.5 \text{ cm}^3},$$

womit der Messwert exakt wiedergegeben wird.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Stereochemie der Bromierung-Dehydrobromierung eines monodeuterierten Alkens

Eines der diastereotopen Methylenprotonen an der Doppelbindung von **A** wurde selektiv durch Deuterium ersetzt. Durch Bromierung und anschließende Dehydrobromierung entstehen das



deuterierte Produkt **B** und das nicht deuterierte Produkt **C**.

5.1 Welche Konfiguration ergibt sich für das monodeuterierte **A** aus den angegebenen Reaktionsprodukten?

5.2 Zur Lösung dieser Frage sind die Formulierung der Reaktion und eine kurze Begründung erforderlich, warum nur **B** und **C** entstehen.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **5.1** Monodeuteriertes **A** ist **(3Z)-4-Deuterio-3-methylbut-3-en-1-ol**, $\text{OCC/C(C)=C\ [2H]}$. In der dargestellten Orientierung **ersetzt D das Wasserstoffatom unten rechts**: D und die Hydroxyethylgruppe liegen auf derselben Seite der Doppelbindung.
- **5.2** Die anti-Bromierung ergibt ein racemisches vicinales Dibromid. Die anschließende anti-Eliminierung ergibt:
- Durch Abspaltung von HBr: **B, (3Z)-4-Brom-4-deuterio-3-methylbut-3-en-1-ol**, $\text{OCC/C(C)=C(\Br)\ [2H]}$.
- Durch Abspaltung von DBr: **C, (3E)-4-Brom-3-methylbut-3-en-1-ol**, OCC/C(C)=C/Br .

Lösung

5.1 Konfiguration des monodeuterierten A

Das unmarkierte Ausgangsmaterial ist **3-Methylbut-3-en-1-ol**, OCCC(C)=C . Seine Kette wird vom Ende mit der Alkoholgruppe aus nummeriert, sodass die Doppelbindung zwischen C_3 und C_4 liegt.

Die in Teil **5.2** hergeleitete stereochemische Abfolge erfordert die folgende Anordnung im markierten Ausgangsmaterial:

Position in der vorgegebenen Zeichnung	Substituent
Oben links, an C_3	CH_3
Oben rechts, an C_3	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Unten links, an C_4	H
Unten rechts, an C_4	D

Für die *E/Z*-Zuordnung gilt:

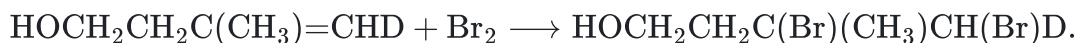
- An C_3 hat $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ eine höhere Priorität als CH_3 : Nachdem die unmittelbar gebundenen Kohlenstoffatome gleichrangig sind, lauten die Listen der daran gebundenen Atome (C, H, H) und (H, H, H).
- An C_4 hat D eine höhere Priorität als H, da das schwerere Isotop Vorrang hat.

Die Gruppen höherer Priorität liegen auf derselben Seite, daher besitzt monodeuteriertes **A** die *Z*-Konfiguration.

5.2 Reaktionsfolge und stereochemische Erklärung

Die Bromierung ist eine **anti-Addition**, während bei der anschließenden E2-Eliminierung das abgehende Bromatom und das abgespaltene Wasserstoffisotop **antiperiplanar** angeordnet sein müssen.

Brom, Br_2 , addiert sich gemäß der ausgeglichenen Gleichung

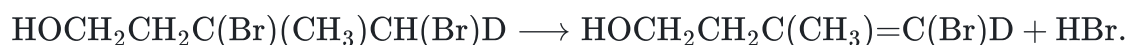


Die Addition von beiden Seiten ergibt racemisches **3,4-Dibrom-4-deuterio-3-methylbutan-1-ol**, bestehend aus:

Enantiomer	Stereochemischer SMILES
(3 <i>R</i> , 4 <i>R</i>)	<chem>OCC[C@] (C) (Br) [C@H] (Br) [2H]</chem>
(3 <i>S</i> , 4 <i>S</i>)	<chem>OCC[C@] (C) (Br) [C@@H] (Br) [2H]</chem>

Das an C₃ gebundene Bromatom wird zusammen mit entweder H oder D von C₄ eliminiert. Die folgenden Gleichungen zeigen die abgespaltene Säure ausdrücklich, um die Atombilanz darzustellen; unter basischen Bedingungen wird diese Säure von der Base abgefangen.

Die Abspaltung von **Bromwasserstoff**, Br, ergibt **B**:



Die Abspaltung von **Deuteriumbromid**, [2H]Br, ergibt **C**:



Um die Stereochemie genau nachzuvollziehen, verwendet man eine **Newman-Projektion mit Blickrichtung von C₃ nach C₄**. Für eines der Enantiomere weist eine zugängliche Konformation folgende Anordnung auf:

Kohlenstoffatom	Substituenten an den Positionen eines Zifferblatts
Vorne, C ₃	Br auf 12 Uhr; Methyl auf 8 Uhr; Hydroxyethyl auf 4 Uhr
Hinten, C ₄	Br auf 6 Uhr; H auf 10 Uhr; D auf 2 Uhr

Diese Positionen beschreiben eine Konformation; die obigen SMILES codieren die Konfiguration, keine bestimmte Konformation.

Eliminierung von H: Die hintere Gruppe wird so gedreht, dass H auf 6 Uhr steht, anti zum vorderen Bromatom. Das hintere D liegt dann auf 10 Uhr und das hintere Br auf 2 Uhr. Die Eliminierung ergibt somit in der Orientierung der Aufgabenabbildung **D unten links und Br unten rechts**: genau **B**. Seine Gruppen höherer Priorität, Hydroxyethyl und Br, liegen auf derselben Seite, daher ist **B** *Z*.

Eliminierung von D: Stattdessen wird die hintere Gruppe so gedreht, dass D auf 6 Uhr steht. Das hintere Br liegt dann auf 10 Uhr und H auf 2 Uhr. Die Eliminierung ergibt **Br unten links und H unten rechts**: genau **C**. Hydroxyethyl und Br liegen auf gegenüberliegenden Seiten, daher ist **C** *E*.

Bei jeder Eliminierung spaltet die Base das antiperiplanare H oder D ab; die entsprechenden Bindungselektronen bilden die neue C₃=C₄-π-Bindung, während die C₃-Br-Bindung gespalten wird und ein **Bromidion**, [Br⁻], freigesetzt wird.

Für die Eliminierung unter Wiederherstellung der ursprünglichen Doppelbindung gibt es zwei Möglichkeiten – Abspaltung von H oder Abspaltung von D –, und jede legt eine bestimmte Produktgeometrie fest. Das spiegelbildliche Dibromid ergibt dieselben beiden achiralen Alkenprodukte. Somit erklärt die Reaktionsfolge die Bildung von **B und C**. Würde D im Ausgangsalken auf der gegenüberliegenden Seite stehen, würden sich beide vorhergesagten Produktgeometrien umkehren, was den vorgegebenen Zeichnungen widerspräche.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Ein C5-Kohlenwasserstoff aus Pyrolysefraktionen:

Dimerisierung, Epoxidierung und Stereoisomere

Ein technisch interessanter C_5 -Kohlenwasserstoff **A** wird durch Dimerisierung aus dem Vorlauf der Benzol-Pyrolysefraktion abgetrennt. Dies erfolgt entweder durch Erhitzen auf $140\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ unter Druck oder durch mehrstündiges Erhitzen bei $100\text{ }^\circ\text{C}$. Anschließend wird er bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ abdestilliert. Die Behandlung von **A** mit Peressigsäure unter neutralen Bedingungen (Natriumacetat und Natriumcarbonat) in Dichlormethan bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ liefert ein Produkt **B**. **B** liefert bei der Reaktion mit wässriger Natriumcarbonatlösung zwei isomere Produkte **C** und **D** (Summenformel $C_5H_8O_2$). Das Hauptprodukt **C** enthält drei unterschiedlich gebundene Kohlenstoffatome, während im Nebenprodukt **D** fünf unterschiedliche Kohlenstoffatome vorliegen. **C** ist chiral.

6.1 Geben Sie die Formeln von **A**, **B**, **C** und **D** unter Berücksichtigung der stereochemischen Darstellung an.

6.2 Wie heißt die chemische Reaktion, die für das oben erwähnte Trennverfahren verwendet wird?

6.3 Welche stereochemischen Regeln gelten für die Dimerisierungsreaktion?

6.4 Geben Sie die Struktur des Dimerisierungsprodukts an.

6.5 Geben Sie den Mechanismus der Bildung von **C** und **D** aus **B** an.

6.6 Um welche Art von Isomeren handelt es sich bei **C** und **D**?

6.7 Wie viele Stereoisomere von **C** und **D** sind grundsätzlich (unabhängig von ihrer synthetischen Zugänglichkeit) möglich? Geben Sie ihre gegenseitigen stereochemischen Beziehungen an. Schreiben Sie ihre Strukturformeln auf.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **6.1**
- **A:** Cyclopenta-1,3-dien, C_5H_6 : C1=CC=CC1.
- **B:** Cyclopentadienmonoepoxid, **6-Oxabicyclo[3.1.0]hex-2-en**, C_5H_6O , als racemisches Paar C1=CC[C@H]2O[C@@H]12 und C1=CC[C@@H]2O[C@H]12.
- **C:** **trans-Cyclopent-4-en-1,3-diol**, $C_5H_8O_2$, als racemisches Paar O[C@@H]1C[C@@H](O)C=C1 und O[C@H]1C[C@H](O)C=C1.
- **D:** **trans-Cyclopent-3-en-1,2-diol**, $C_5H_8O_2$, als racemisches Paar O[C@H]1[C@H](O)C=CC1 und O[C@@H]1[C@@H](O)C=CC1.
- **6.2** Eine **Diels–Alder-[4 + 2]-Cycloaddition**, gefolgt von einer **Retro-Diels–Alder-Reaktion** bei der Rückgewinnung des Monomers.
- **6.3** Suprafaciale Addition an beiden Komponenten, Erhaltung der relativen Stereochemie des Dienophils, ein **s-cis-Dien** und bevorzugte Bildung des **endo**-Addukts.

- **6.4** Das übliche Hauptdimer ist racemisches **endo-Dicyclopentadien**, $C_{10}H_{12}$:
 $C1=C[C@@H]2[C@H]3C=CC[C@H]3[C@H]1C2$ und sein Enantiomer
 $C1=C[C@H]2[C@@H]3C=CC[C@@H]3[C@@H]1C2$.
- **6.5** **C** entsteht durch eine allylische anti- S_N2' -Ringöffnung unter Verschiebung der Doppelbindung; **D** entsteht durch direkte S_N2 -Öffnung des Epoxids. Die Protonierung der entstehenden Alkoxide liefert die Dirole.
- **6.6** **C** und **D** sind **konstitutionelle Stellungsisomere**.
- **6.7** Für die Konstitution von **C** gibt es **drei Stereoisomere**: ein trans-Enantiomerenpaar und eine cis-meso-Form. Für die Konstitution von **D** gibt es **vier Stereoisomere**: ein trans-Enantiomerenpaar und ein cis-Enantiomerenpaar. Somit gibt es **insgesamt sieben**, die unten ausdrücklich aufgeführt sind.

Lösung

6.1 — Identifizierung von A, B, C und D

Die charakteristische reversible Dimerisierung identifiziert **A** als **Cyclopenta-1,3-dien**. Sein konjugiertes Diensystem geht leicht eine Diels–Alder-Reaktion mit einem weiteren Molekül derselben Verbindung ein.

Peressigsäure, $CC(=O)OO$, epoxidiert eine Doppelbindung, wobei **B**, Cyclopentadienmonoepoxid, und Essigsäure, $CC(=O)O$, entstehen:



Die Reaktion erfolgt bei 20 °C in Dichlormethan, $ClCCl$. Unter den neutralen Bedingungen bleibt das Epoxid für die anschließende Hydrolyse erhalten. Die beiden Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindungen seines Dreirings liegen auf derselben Seite des fünfgliedrigen Kohlenstoffrings. Der Angriff auf die eine oder die andere Seite des achiralen Ausgangsdiens liefert die beiden Enantiomere von **B**.

Bei der Hydrolyse wird ein Molekül Wasser, O , an das Epoxid addiert:



Diese ausgeglichene Gleichung gilt jeweils für die Bildung von **C** und von **D**.

Für **C** werden Hydroxygruppen an den Positionen 1 und 3 eines Fünfrings und die Doppelbindung zwischen den Positionen 4 und 5 angeordnet. Die Umgebungen seiner Kohlenstoffatome sind:



Somit gibt es genau **drei unterschiedliche Kohlenstoffumgebungen**. Die **trans**-Konfiguration besitzt eine eigentliche zweizählige Symmetrieoperation, die diese Kohlenstoffpaare vertauscht, ist aber chiral. Die entsprechende cis-Konfiguration ist eine meso-Form. Folglich identifiziert die angegebene Chiralität **C** als **trans-Cyclopent-4-en-1,3-diol**.

Bei **D** besetzen die Hydroxygruppen die benachbarten Positionen 1 und 2, und die Doppelbindung liegt zwischen den Positionen 3 und 4. Alle fünf Kohlenstoffatome sind unterschiedlich:

- Die beiden hydroxygruppentragenden Kohlenstoffatome stehen in unterschiedlichen Beziehungen zur Doppelbindung.
- Die beiden Alken-Kohlenstoffatome haben unterschiedliche benachbarte Gruppen.

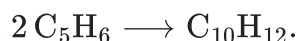
- Das verbleibende Kohlenstoffatom ist ein Methylen-Kohlenstoffatom.

Die direkte anti-Öffnung des Epoxids liefert **trans-Cyclopent-3-en-1,2-diol**.

Um eines der beiden beobachteten Diole zu zeichnen, stellt man eine Hydroxygruppe mit einem ausgefüllten Keil und die andere mit einem gestrichelten Keil dar. Durch Umkehrung beider Keile erhält man das jeweilige Enantiomer. Da die Reagenzien und Bedingungen achiral sind, sind die Produkte racemisch; die Aussage, dass **C** chiral ist, bezieht sich auf seine einzelnen Moleküle.

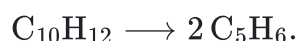
6.2 — Zur Trennung verwendete Reaktion

Die Dimerisierung ist eine **Diels–Alder-Reaktion**. Ein Molekül fungiert als konjugiertes Dien, und eine Doppelbindung eines weiteren Moleküls fungiert als Dienophil:



Die Dimerisierung erfolgt unter den angegebenen Bedingungen: mehrere Stunden bei 100 °C oder Erhitzen auf 140–150 °C unter Druck.

Das Erhitzen des isolierten Dimers auf etwa 200 °C bewirkt die umgekehrte Reaktion, die **Retro-Diels–Alder-Reaktion**:



Das zurückgebildete flüchtige Monomer wird abdestilliert.

6.3 — Stereochemische Regeln

Die maßgeblichen Regeln sind:

1. **Das Dien muss eine s-cis-Anordnung einnehmen.** Im Cyclopentadien liegen die konjugierten Doppelbindungen bereits in der erforderlichen Anordnung vor.
2. **Die thermische Cycloaddition verläuft an beiden Komponenten suprafacial.** Beide neuen Bindungen bilden sich auf einer Seite des Diens und auf einer Seite des Dienophils.
3. **Die relative Stereochemie bleibt erhalten.** Gruppen, die am Dienophil cis zueinander stehen, bleiben im Addukt cis zueinander.
4. **Die endo-Anordnung ist kinetisch begünstigt.** Der verbleibende ungesättigte Teil des Dienophils ist auf das sich entwickelnde bicyclische Gerüst des Diens ausgerichtet, was günstige sekundäre Orbitalwechselwirkungen ermöglicht.

6.4 — Struktur des Dimers

Das Produkt ist **endo-Dicyclopentadien**, systematisch **endo-Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-dien**. Die SMILES seiner beiden Enantiomere sind in Antwort 6.4 angegeben.

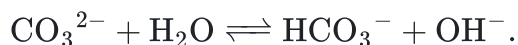
Seine Struktur enthält:

- Ein Norbornen-Gerüst.
- Einen Cyclopentenring, der an der gesättigten Brücke aus zwei Kohlenstoffatomen anelliert ist.
- Zwei verbleibende Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindungen.
- Eine **endo**-Orientierung des anellierten Cyclopentenrings relativ zur Methylenbrücke des Norbornens.

Für eine genaue Zeichnung anhand der tricyclischen Nummerierung werden Doppelbindungen bei $C_3 = C_4$ und $C_8 = C_9$ eingezeichnet und der anellierte Cyclopentenring zur Brücke aus einem Kohlenstoffatom hin ausgerichtet.

6.5 — Mechanismen der Bildung von C und D

Das Carbonat-Ion, $[O-]C(=O)[O-]$, liefert über sein Gleichgewicht mit Wasser Hydroxid-Ionen, $[OH-]$. Das Hydrogencarbonat-Ion ist $O=C(O)[O-]$:



Für den Mechanismus werden die Kohlenstoffatome entlang des Ringumfangs von **B** wie folgt bezeichnet:

$$b_1 - b_2 = b_3 - b_4 - b_5 - b_1,$$

wobei der Epoxidsauerstoff b_1 und b_5 überbrückt. Die Seite, auf der sich der Epoxidsauerstoff befindet, wird als Oberseite bezeichnet.

Bildung von C: allylische S_N2' -Ringöffnung

Drei Elektronenpaarverschiebungen erfolgen gleichzeitig:

1. Ein freies Elektronenpaar des Hydroxid-Ions greift b_3 von der Unterseite an.
2. Die π -Elektronen von $b_2 = b_3$ bilden die neue Doppelbindung $b_1 = b_2$.
3. Die $b_1 - O$ -Bindung wird gespalten, wobei ihre Elektronen auf den Epoxidsauerstoff übergehen.

Der ursprüngliche Epoxidsauerstoff bleibt als Alkoxid an b_5 gebunden. Die eintretende Hydroxygruppe an b_3 steht **trans** dazu. Protonierung liefert **C**.

Ein repräsentatives Zwischenprodukt ist **trans-3-Hydroxycyclopent-4-en-1-olat**:



Der endgültige Ring trägt Hydroxygruppen an den Positionen 1 und 3 und seine Doppelbindung zwischen den Positionen 4 und 5.

Bildung von D: direkte S_N2 -Ringöffnung

Ein freies Elektronenpaar des Hydroxid-Ions greift das Epoxid-Kohlenstoffatom b_1 von der Unterseite an. Gleichzeitig wird die $b_1 - O$ -Bindung unter Verschiebung des Bindungselektronenpaars zum Sauerstoff gespalten.

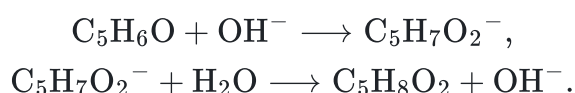
Dies führt zur Inversion am angegriffenen Kohlenstoffatom. Der ursprüngliche Epoxidsauerstoff bleibt an b_5 gebunden, sodass die beiden Sauerstoffs substituenten **trans** zueinander stehen. Die ursprüngliche Doppelbindung $b_2 = b_3$ bleibt an ihrer Position.

Ein repräsentatives Zwischenprodukt ist **trans-2-Hydroxycyclopent-3-en-1-olat**:

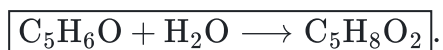


Protonierung liefert **D**.

Für beide Reaktionswege lauten die ausgeglichenen Reaktionsschritte



Im Protonenübertragungsschritt nimmt der Alkoxidsauerstoff ein Proton von Wasser auf, und die Elektronen der O–H-Bindung dieses Wassermoleküls kehren zu dessen Sauerstoffatom zurück. Hydroxid wird daher regeneriert. Die Nettoreaktion lautet



6.6 — Beziehung zwischen C und D

Es handelt sich um **Konstitutionsisomere**, genauer um **Stellungsisomere**:

- **C** besitzt die Konnektivität von Cyclopent-4-en-1,3-diol.
- **D** besitzt die Konnektivität von Cyclopent-3-en-1,2-diol.

Ihre hydroxygruppentragenden Kohlenstoffatome weisen unterschiedliche Verknüpfungsbeziehungen auf, sodass **C** und **D** keine Stereoisomere voneinander sind.

6.7 — Alle möglichen Stereoisomere

Bei **C** sind die beiden stereogenen Zentren konstitutionell äquivalent. Die nominellen Konfigurationen (*1R*, *3S*) und (*1S*, *3R*) beschreiben dieselbe meso-Verbindung. Daher gibt es **drei** Stereoisomere.

Stereoisomer von Cyclopent-4-en-1,3-diol	Stereochemischer SMILES	Eigenschaft
trans-(<i>1R</i> , <i>3R</i>)	<chem>O[C@@H]1C[C@@H](O)C=C1</chem>	Chiral
trans-(<i>1S</i> , <i>3S</i>)	<chem>O[C@H]1C[C@H](O)C=C1</chem>	Enantiomer der vorstehenden Form
cis-(<i>1R</i> , <i>3S</i>), identisch mit (<i>1S</i> , <i>3R</i>)	<chem>O[C@@H]1C[C@H](O)C=C1</chem>	Achiral, meso

Die beiden trans-Formen sind Enantiomere. Die cis-meso-Form ist ein Diastereomer jeder trans-Form.

Bei **D** macht die Doppelbindung die beiden stereogenen Zentren konstitutionell nicht äquivalent. Keine Symmetrie führt zur Gleichwertigkeit zweier der vier Konfigurationen, sodass es **vier** Stereoisomere gibt.

Stereoisomer von Cyclopent-3-en-1,2-diol	Stereochemischer SMILES	Eigenschaft
trans-(<i>1R</i> , <i>2R</i>)	<chem>O[C@H]1[C@H](O)C=CC1</chem>	Chiral
trans-(<i>1S</i> , <i>2S</i>)	<chem>O[C@@H]1[C@@H](O)C=CC1</chem>	Enantiomer der vorstehenden Form
cis-(<i>1R</i> , <i>2S</i>)	<chem>O[C@H]1[C@@H](O)C=CC1</chem>	Chiral
cis-(<i>1S</i> , <i>2R</i>)	<chem>O[C@@H]1[C@H](O)C=CC1</chem>	Enantiomer der vorstehenden Form

Jede cis-Form von **D** ist ein Diastereomer jeder trans-Form. Es gibt keine meso-Form von **D**.

In Zeichnungen bedeutet **cis**, dass beide Hydroxygruppen auf derselben Seite liegen; **trans** bedeutet, dass sie auf entgegengesetzten Seiten liegen. Ringkonformationen führen zu keinen zusätzlichen Konfigurationsstereoisomeren.

$$N_C = 3, \quad N_D = 4, \quad N_{\text{total}} = 7.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 7: DNA: Masse, Codierungskapazität und Basenzusammensetzung

Desoxyribonukleinsäure (DNA) stellt das genetische Programm aller Lebewesen dar. Das genetische Programm des Menschen ist auf 23 Chromosomen verteilt.

7.1 Berechnen Sie die Masse eines DNA-Fadens in Gramm, der von der Erde bis zum Mond reicht (340.000 km). Eine Masse von 1 g entspricht 1.000 Nukleotidpaaren.

Ein Nukleotidpaar (Basenpaar) hat eine Länge von 0,34 nm.

7.2 Schätzen Sie ab, wie viele Nukleotidpaare im Chromosomensatz eines Menschen enthalten sind. Menschliche Zellen können 50.000 verschiedene Proteine synthetisieren, die im Durchschnitt 300 Aminosäuren lang sind. Nur 2 % der DNA codieren für Proteine.

7.3 Die DNA des Bakteriophagen M13 weist die folgende Basenzusammensetzung auf:

A: 23 %, T: 36 %, G: 21 %, C: 20 % (Mol-%)

Was sagt die Basenzusammensetzung über die Struktur der DNA aus?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **7.1:** $1 \times 10^{-3} \text{ g} = 1 \text{ mg}$, wenn man für 1.000 Nukleotidpaare eine Masse von 10^{-18} g zugrunde legt.
- **7.2:** $\approx 2.3 \times 10^9$ Nukleotidpaare im Satz aus 23 Chromosomen; die ungerundete Schätzung beträgt 2.25×10^9 .
- **7.3:** Die DNA von M13 ist **einzelsträngig**: Ihre Basenanteile sind mit einem vollständig komplementären doppelsträngigen Molekül unvereinbar.

Lösung

7.1

Die gedruckte Massenangabe („1 g“) ist ein Druckfehler; der beabsichtigte Wert, der auch in der offiziellen Lösung verwendet wird, lautet

$$m(1,000 \text{ Nukleotidpaare}) = 10^{-18} \text{ g}.$$

Die Entfernung zwischen Erde und Mond wird in Nanometer umgerechnet:

$$L = 340,000 \text{ km} \times 10^{12} \frac{\text{nm}}{\text{km}} = 3.4 \times 10^{17} \text{ nm}.$$

Da jedes Nukleotidpaar 0.34 nm zur Länge beiträgt, beträgt die Anzahl der Paare

$$N = \frac{3.4 \times 10^{17} \text{ nm}}{0.34 \text{ nm/pair}} = 1.0 \times 10^{18} \text{ Paare.}$$

Daher gilt

$$m = (1.0 \times 10^{18} \text{ Paare}) \left(\frac{10^{-18} \text{ g}}{10^3 \text{ Paare}} \right) = \boxed{1 \times 10^{-3} \text{ g}}.$$

7.2

Jede Aminosäure wird durch ein Codon aus drei Nukleotiden codiert. Ein Protein mit 300 Aminosäureresten benötigt somit ungefähr

$$300 \times 3 = 900$$

Nukleotide auf seinem codierenden Strang, was **900 Basenpaaren** doppelsträngiger DNA entspricht.

Für 50.000 verschiedene Proteine beträgt der gesamte Bedarf an codierender DNA

$$N_{\text{coding}} = 50,000 \times 300 \times 3 = 4.5 \times 10^7 \text{ Basenpaare.}$$

Dies entspricht $2\% = 0.02$ der gesamten DNA:

$$0.02 N_{\text{total}} = 4.5 \times 10^7.$$

Daraus folgt

$$N_{\text{total}} = \frac{4.5 \times 10^7}{0.02} = 2.25 \times 10^9 \approx \boxed{2.3 \times 10^9 \text{ Basenpaare}}.$$

Dies ist die Gesamtzahl für die angegebenen 23 Chromosomen. Ein zusätzlicher Faktor zwei ist nicht erforderlich: Ein Basenpaar umfasst bereits die komplementären Nukleotide beider Stränge. Stoppcodons werden bei der Genauigkeit dieser Schätzung vernachlässigt.

7.3

Die vier Basen sind nachstehend aufgeführt; die SMILES beschreiben die freien Basen.

Symbol	Base	SMILES
A	Adenin	<chem>Nc1ncnc2[nH]cnc12</chem>
T	Thymin	<chem>Cc1c[nH]c(=O)[nH]c1=O</chem>
G	Guanin	<chem>Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1</chem>
C	Cytosin	<chem>Nc1cc[nH]c(=O)n1</chem>

In vollständig komplementärer doppelsträngiger DNA paart sich Adenin mit Thymin und Guanin mit Cytosin. Bei Berücksichtigung beider Stränge muss daher gelten:

$$n_A = n_T, \quad n_G = n_C.$$

Die angegebene Zusammensetzung ergibt dagegen

$$x_A = 23\% \neq 36\% = x_T, \quad x_G = 21\% \neq 20\% = x_C.$$

Insbesondere der große Unterschied zwischen Adenin und Thymin ist mit einem vollständig komplementären Duplex unvereinbar. Die beabsichtigte Schlussfolgerung zur Struktur lautet daher

Die DNA von M13 ist einzelsträngig.

Aus der Zusammensetzung allein lässt sich nicht bestimmen, ob der Strang ringförmig oder linear ist. Aus diesen Prozentangaben lässt sich keine vollständige SMILES-Darstellung der DNA angeben: Ihre Nukleotidsequenz und die Verknüpfung ihrer Bausteine fehlen. SMILES legt auch ihre dreidimensionale Konformation nicht fest.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 8: Aminosäuresequenz eines schmerzlindernden Peptids

Die Reihenfolge der Aminosäuren in einem Peptid kann durch eine Kombination chemischer und enzymatischer Methoden bestimmt werden. Das betreffende Peptid wirkt im menschlichen Körper schmerzlindernd.

a) Die Hydrolyse des Peptids in 6 M HCl bei 110°C mit anschließender Analyse der freigesetzten Aminosäuren ergab ein molares Verhältnis von Gly, Leu und den aromatischen Aminosäuren Phe, Tyr von 2 : 1 : 1 : 1.

b) Die Umsetzung des Peptids mit 2,4-Dinitrofluorbenzol (DNFB) mit anschließender Hydrolyse und chromatographischer Analyse lieferte das Tyrosinderivat.

c) Die partielle Hydrolyse mit Chymotrypsin lieferte Leu, Tyr und ein kleineres Peptid. Nach der Hydrolyse dieses Peptids wurden Gly und Phe im Verhältnis 2 : 1 identifiziert. Chymotrypsin ist eine Protease, die eine auf eine aromatische Aminosäure folgende Peptidbindung spaltet.

Aufgaben:

8.1 Bestimmen Sie die Aminosäuresequenz anhand der gegebenen Informationen.

8.2 Geben Sie die Strukturformeln des DNFB- und des Dansylderivats von Tyrosin an. Welchen Vorteil hat die Dansylierung gegenüber der DNFB-Modifizierung?

Dansyl bedeutet 5-N,N-Dimethylaminonaphthalin-4-sulfonyl.

8.3 In einem ähnlichen Peptid, das dieselbe biologische Aktivität aufweist, ist Leucin durch Methionin ersetzt. Erklären Sie anhand der chemischen Struktur beider Aminosäuren, warum dieser Austausch ohne Verlust der biologischen Aktivität möglich ist.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 8.1** Die Sequenz vom N-Terminus zum C-Terminus lautet **Tyr–Gly–Gly–Phe–Leu** und wird als **Leu-Enkephalin** bezeichnet.

SMILES: N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)NCC(=O)NCC(=O)N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)O

- 8.2** Die Derivate zur N-terminalen Sequenzbestimmung sind:

N^α -(2,4-Dinitrophenyl)-L-tyrosin, mit einer direkten Bindung zwischen dem Aminostickstoff des Tyrosins und dem Dinitrophenylring.

SMILES: N(c1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-])[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)O

N^α -Dansyl-L-tyrosin, mit einer Sulfonamidbindung. Unter Verwendung der üblichen Definition von Dansyl:

SMILES: CN(C)c1cccc2c(S(=O)(=O)N[C@@H](Cc3ccc(O)cc3)C(=O)O)cccc12

Dansylderivate sind **stark fluoreszierend**, was einen wesentlich empfindlicheren Nachweis und damit die Sequenzbestimmung mit geringeren Peptidmengen ermöglicht. Auf die in der Aufgabenstellung angegebenen Dansyl-Lokanten wird weiter unten eingegangen.

- **8.3 L-Leucin**, N[C@@H](CC(C)C)C(=O)O, und **L-Methionin**, N[C@@H](CCSC)C(=O)O, besitzen ungeladene, überwiegend hydrophobe Seitenketten mit vergleichbarem Raumbedarf. Ihr Austausch kann daher die für die biologische Aktivität erforderlichen Wechselwirkungen erhalten.

Lösung

8.1 — Bestimmung der Sequenz

Die Aminosäurezusammensetzung lautet:

Rest	Anzahl im Pentapeptid	Freie Aminosäure: Name und SMILES
Gly	2	Glycin: <chem>NCC(=O)O</chem>
Leu	1	L-Leucin: <chem>N[C@@H](CC(C)C)C(=O)O</chem>
Phe	1	L-Phenylalanin: <chem>N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)O</chem>
Tyr	1	L-Tyrosin: <chem>N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)O</chem>

DNFB reagiert mit der freien **N-terminalen Aminogruppe**. Der Nachweis seines Tyrosinderivats nach der Hydrolyse legt daher **Tyr als N-Terminus** fest.

Chymotrypsin spaltet auf der C-terminalen Seite eines aromatischen Rests. Hier sind die aromatischen Reste Tyr und Phe.

1. Die Spaltung unmittelbar nach dem N-terminalen Tyr setzt freies Tyr frei.
2. Freies Leu muss der **C-terminale Rest** sein: Ein innenliegendes Leu könnte nicht als einzelne Aminosäure freigesetzt werden, da dies eine Spaltung nach Leu erfordern würde, was der angegebenen Spezifität widerspricht.
3. Folglich muss die Bindung unmittelbar vor dem terminalen Leu auf einen aromatischen Rest folgen. Tyr befindet sich bereits am N-Terminus, sodass dieser Rest Phe ist.
4. Das verbleibende Fragment enthält zwei Gly und ein Phe. Da Phe am Ende dieses Fragments stehen muss, lautet seine Reihenfolge **Gly–Gly–Phe**.

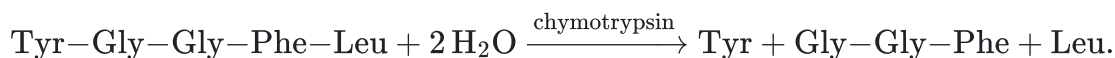
Damit ergibt sich folgendes Spaltungsmuster:

Tyr ↓ Gly – Gly – Phe ↓ Leu

Das kleinere Peptid ist **Glycylglycyl-L-phenylalanin**:

NCC(=O)NCC(=O)N[C@@H](CCCCC1)C(=O)O

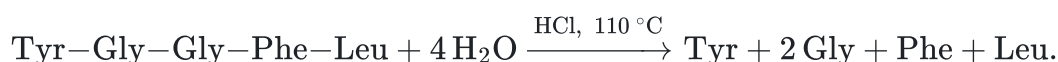
Jede hydrolysierte Peptidbindung verbraucht ein Molekül **Wasser**, o. Unter Verwendung von Sequenzabkürzungen für Peptide mit freien Termini lautet die ausgeglichene Gleichung der enzymatischen Hydrolyse:



Die Hydrolyse des kleineren Peptids ergibt



in Übereinstimmung mit dem beobachteten Verhältnis von 2 : 1. Die vollständige Hydrolyse des ursprünglichen Peptids spaltet vier Peptidbindungen:



Diese Reaktionsgleichungen verwenden neutrale Molekülformen; im stark sauren Hydrolysegemisch sind die Aminogruppen protoniert.

8.2 — Strukturen und Vorteil der Dansylierung

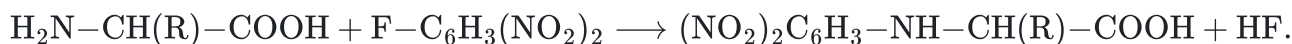
Mit *R* sei die Seitenkette des Tyrosins bezeichnet,



wobei die phenolische OH-Gruppe **para** zur CH₂-Gruppe steht.

DNFB-Derivat. Das Reagenz ist **1-Fluor-2,4-dinitrobenzol**, Fc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-].

Der Aminostickstoff ersetzt Fluor durch nucleophile aromatische Substitution. Die Reaktion in neutraler Form lautet:



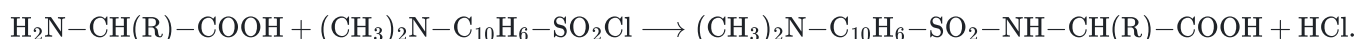
Das formale Nebenprodukt ist **Fluorwasserstoff**, F; eine Base neutralisiert ihn während der Derivatisierung.

Um das Produkt zu zeichnen, verbinden Sie den Aminostickstoff des Tyrosins direkt mit dem Kohlenstoffatom 1 eines Benzolrings, der Nitrogruppen an den **Positionen 2 und 4** trägt. Der Stickstoff behält ein Wasserstoffatom, und die phenolische Hydroxygruppe des Tyrosins bleibt in dieser *N*^α-markierten Struktur erhalten.

Dansylderivat. Herkömmliches **Dansylchlorid**, auch **5-(Dimethylamino)naphthalin-1-sulfonylchlorid** genannt, hat folgenden SMILES-Code:

CN(C)c1cccc2c(S(=O)(=O)Cl)cccc12

Der Aminostickstoff ersetzt das Chlor am Schwefel unter Bildung eines Sulfonamids:



Das formale Nebenprodukt ist **Chlorwasserstoff**, Cl, der ebenfalls durch eine Base neutralisiert wird.

Um herkömmliches Dansyltyrosin zu zeichnen, platzieren Sie die Dimethylaminogruppe am Naphthalin-Kohlenstoffatom **5** und die Sulfonylgruppe am Kohlenstoffatom **1**. Letztere besitzt zwei S=O-Bindungen und eine S—NH-Bindung zum Aminostickstoff des Tyrosins.

Bei der Peptidsequenzierung markieren diese Reaktionen den N-terminalen Stickstoff, während der Rest noch Bestandteil des Peptids ist. Die anschließende Hydrolyse setzt die markierte Aminosäure frei.

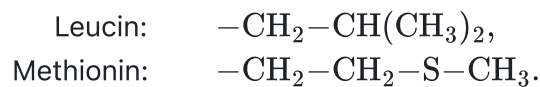
Der Vorteil der Dansylierung liegt in der **starken Fluoreszenz**, die einen Nachweis bei wesentlich geringeren Konzentrationen als bei den farbigen Dinitrophenylderivaten ermöglicht.

Die Aufgabenstellung gibt stattdessen **5-(Dimethylamino)naphthalin-4-sulfonyl** an. Wörtlich genommen ergibt dies ein anderes Stellungsisomer, bei dem die beiden Substituenten in peri-Stellung zueinander stehen. Das entsprechende N^α -[**5-(Dimethylamino)naphthalin-4-sulfonyl**]-L-tyrosin lautet:

CN(C)c1cccc2cccc(S(=O)(=O)N[C@@H](Cc3ccc(O)cc3)C(=O)O)c12

8.3 — Warum Methionin Leucin ersetzen kann

Die Seitenketten lauten:



Beide sind flexible, überwiegend hydrophobe Gruppen vergleichbarer Größe. Methionin enthält einen **ungeladenen Thioether**, der keine geladene Seitenkette einführt.

Der Austausch erhält das Peptidrückgrat und kann ähnliche hydrophobe Kontakte am Rezeptor aufrechterhalten. Daher ist es chemisch plausibel, dass beim Austausch des terminalen Leucins gegen Methionin die schmerzlindernde Wirkung erhalten bleibt.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.