

IChO 1990

Theorieaufgaben und Lösungen · Paris, Frankreich · 7 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1990/

Aufgabe 1: Phosphorsäure

Das Element Phosphor kommt in der Natur als Phosphat im komplex zusammengesetzten Mineral Apatit vor. Dieses Mineral enthält neben Phosphat Siliciumdioxid und die folgenden Ionen: Ca^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} und F^- .

Wir nehmen an, dass dieses Mineral ein Gemisch aus Tricalciumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Calciumsulfat, Calciumfluorid, Calciumcarbonat und Siliciumdioxid ist.

Zur Verwendung als Düngemittel wird das wasserlösliche Calciumbis(dihydrogenphosphat), $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, hergestellt. Dazu wird Apatit mit einem Gemisch aus Phosphorsäure und Schwefelsäure behandelt. Gleichzeitig wird bei diesem Vorgang der größte Teil der Verunreinigungen entfernt.

Die Elementaranalyse eines Apatits ergab die folgenden Ergebnisse, wobei die elementare Zusammensetzung mit Ausnahme von Fluor so angegeben wird, als lägen die Elemente in Form ihrer Oxide vor:

	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	F	SO ₃	CO ₂
Massenanteil in %	47.3	28.4	3.4	3.4	3.5	6.1

Arbeitsgang 1 - Eine Probe dieses Minerals mit der Masse m_0 wird mit 50.0 cm^3 einer Lösung behandelt, die $0.500 \text{ mol dm}^{-3}$ Phosphorsäure und $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ Schwefelsäure enthält. Das Gemisch wird durch Erhitzen auf etwa 70°C vollständig entwässert, wobei ein Temperaturanstieg über 90°C vermieden wird. Dieser Arbeitsgang wird unter dem Abzug durchgeführt, da giftige gasförmige Stoffe freigesetzt werden. Der trockene Rückstand wird gemahlen und gewogen; m_1 ist die Masse des erhaltenen Rückstands.

Unter diesen Bedingungen wird nur Dihydrogenphosphat, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, gebildet, während Siliciumdioxid und Silicat nicht reagieren.

Arbeitsgang 2 - 1.00 g dieses Rückstands wird bei 40°C mit 50.0 cm^3 Wasser behandelt, anschließend wird filtriert und der Rückstand getrocknet und gewogen. Die Masse des erhaltenen Rückstands beträgt m_2 . Dieser neue Rückstand enthält hauptsächlich Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, dessen Löslichkeit zwischen 20°C und 50°C als konstant angesehen werden kann und 2.3 g dm^{-3} beträgt.

1.1 Stellen Sie die ausgeglichenen Gleichungen für die ablaufenden Reaktionen auf.

1.2 Von welcher Masse Apatit sollte man ausgehen, wenn alle Reaktionen stöchiometrisch ablaufen?

Ausgehend von m_0 des vorliegenden Apatits erhält man $m_1 = 5.49$ g Rückstand.

1.3 Welche Masse sollte theoretisch erhalten werden?

1.4 Dieses Ergebnis ist auf die Anwesenheit von Produkten zurückzuführen, die im Rückstand nicht erwartet werden. Geben Sie zwei davon an, die unter diesen Versuchsbedingungen die Daten plausibel erklären können.

In der Industrie werden die Analyse und die Ausbeute traditionell als prozentualer Oxidanteil angegeben. Der Phosphorgehalt wird so ausgedrückt, als läge er als P_2O_5 vor.

Wenn n_2 die Stoffmenge eines erhaltenen löslichen Produkts, n_1 die Stoffmenge eines als Säure zugesetzten Stoffes und n_0 die Stoffmenge des zugesetzten Apatits ist, beträgt die Ausbeute:

$$r_{\text{exp}} = \frac{n_2}{n_1 + n_0} 100$$

Auf dem Filter erhält man $m_2 = 0.144$ g Rückstand.

1.5 Berechnen Sie r_{exp} .

1.6 Die experimentelle Ausbeute liegt über 100%. Berechnen Sie einen Wert für r , der der tatsächlichen Ausbeute näher kommt.

Relative Atommassen von P: 31; Ca: 40; O: 16; H: 1; F: 19; C: 12; Si: 28; S: 32.

Werte von pK :

$$\frac{\text{HSO}_4^-}{\text{SO}_4^{2-}} = 2 \quad \frac{\text{HF}}{\text{F}^-} = 3 \quad \frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 2 \quad \frac{\text{H}_2\text{PO}_4^-}{\text{HPO}_4^{2-}} = 7 \quad \frac{\text{HPO}_4^{2-}}{\text{PO}_4^{3-}} = 12$$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 1.1** Bei der Säurebehandlung entstehen Calciumbis(dihydrogenphosphat), Calciumsulfat, Fluorwasserstoff und Kohlenstoffdioxid. Beim Waschen löst sich das Dihydrogenphosphat, und der Gips löst sich teilweise. Ausgeglichene Gleichungen und SMILES sind in Lösung 1.1 angegeben.
- 1.2** $m_0 = 2.79$ g, aus der Bilanz der Säureäquivalente.
- 1.3** $m_{1,\text{theor}} = 5.39$ g, aus der Gesamtmassenbilanz, wobei nicht zugeordnetes Mineralmaterial als nichtflüchtiger Bestandteil zurückbleibt.
- 1.4** Zwei plausible Produkte sind **Gips**, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ca}+2] \cdot \text{O}=\text{S}(=\text{O}) ([\text{O}-])$ $[\text{O}-] \cdot \text{O} \cdot \text{O}$, und **Calciumbis(dihydrogenphosphat)-Monohydrat**, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ca}+2] \cdot \text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O}) [\text{O}-] \cdot \text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O}) [\text{O}-] \cdot \text{O}$.
- 1.5** $r_{\text{exp}} \approx 111.1\%$.

- **1.6** Das direkte Abziehen der Masse des gelösten Gipses ergibt den näherungsweise korrigierten Wert $r \approx 96.2\%$. Bei ausdrücklicher Berücksichtigung des Hydratwassers ergibt sich etwa 99% , wenn die überschüssige Masse in Arbeitsgang 1 vollständig auf zurückgehaltenes Wasser zurückzuführen ist. Der Unterschied und die Einschränkungen der abgedruckten Daten werden im Folgenden erläutert.

Lösung

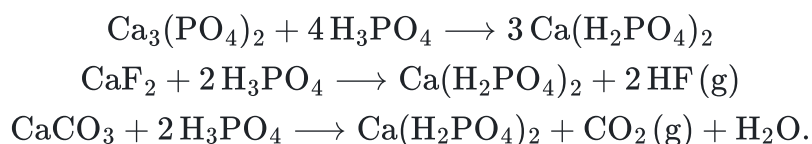
1.1 — Reaktionen

Die folgenden Darstellungen geben die nachstehend verwendeten molekularen Spezies und ionischen Formeleinheiten an. Bei kristallinen Salzen legen SMILES mit nicht verbundenen Komponenten weder das Kristallgitter noch die Koordinationsgeometrie fest.

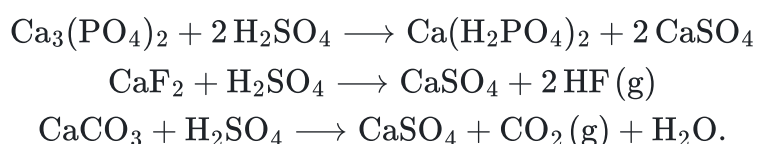
Stoff	SMILES
Phosphorsäure, H_3PO_4	<chem>O=P(O)(O)O</chem>
Schwefelsäure, H_2SO_4	<chem>O=S(=O)(O)O</chem>
Tricalciumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	<chem>[Ca+2].[Ca+2].[Ca+2].O=P([O-])([O-])[O-].O=P([O-])([O-])[O-]</chem>
Calciumbis(dihydrogenphosphat), $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	<chem>[Ca+2].O=P(O)(O)[O-].O=P(O)(O)[O-]</chem>
Calciumsulfat, CaSO_4	<chem>[Ca+2].O=S(=O)([O-])[O-]</chem>
Calciumfluorid, CaF_2	<chem>[Ca+2].[F-].[F-]</chem>
Calciumcarbonat, CaCO_3	<chem>[Ca+2].O=C([O-])[O-]</chem>
Fluorwasserstoff, HF	<chem>[H]F</chem>
Kohlenstoffdioxid, CO_2	<chem>O=C=O</chem>
Wasser, H_2O	<chem>O</chem>
Calciumion, Ca^{2+}	<chem>[Ca+2]</chem>
Dihydrogenphosphation, H_2PO_4^-	<chem>O=P(O)(O)[O-]</chem>
Sulfation, SO_4^{2-}	<chem>O=S(=O)([O-])[O-]</chem>

Siliciumdioxid ist ein Feststoff mit einer ausgedehnten Netzwerkstruktur; ein einzelner molekularer SMILES würde seine Struktur nicht wiedergeben. Hier ist P_2O_5 eine analytische Bezugsgröße und kein molekulares Produkt der Reaktionen.

Mit Phosphorsäure lauten die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen



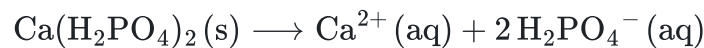
Die entsprechenden Reaktionen mit Schwefelsäure sind



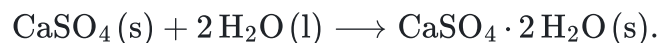
Diese Gleichungen beschreiben alternative, ausgeglichene Beiträge zur Reaktion mit dem Säuregemisch; jeder Bestandteil muss nicht ausschließlich mit einer einzigen Säure reagieren.

Die angegebenen pK -Werte rechtfertigen es, bei diesen Umsetzungen ein saures Proton pro Molekül Phosphorsäure und zwei pro Molekül Schwefelsäure anzurechnen. Die Phosphatgruppen werden zu Dihydrogenphosphatgruppen, Fluorid wird zu Fluorwasserstoff, und Carbonat setzt Kohlenstoffdioxid und Wasser frei. Das Entweichen der flüchtigen Produkte begünstigt die Umsetzung. Fluorwasserstoff ist das gefährliche gasförmige Produkt im angegebenen Modell.

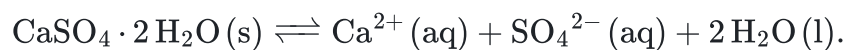
Während Arbeitsgang 2 gilt



und Calciumsulfat wird hydratisiert:



Gips löst sich in begrenztem Umfang:



Siliciumdioxid und Silicat bleiben, wie vorgegeben, unverändert.

1.2 — Erforderliche Apatitmasse

Die zugeführten Säurestoffmengen betragen

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = (0.0500 \text{ dm}^3)(0.500 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.0250 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = (0.0500 \text{ dm}^3)(0.100 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.00500 \text{ mol}.$$

Damit beträgt die verfügbare Stoffmenge an Säureäquivalenten

$$N_{\text{acid}} = 0.0250 + 2(0.00500) = 0.0350 \text{ mol}.$$

Der Säurebedarf folgt unmittelbar aus den Analysenwerten für Phosphat, Fluorid und Carbonat:

Bestandteil	Stoffmenge pro Gramm Mineral	Erforderliche Säureäquivalente pro Mol
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\frac{0.284}{142} = 0.002000 \text{ mol g}^{-1}$	4
CaF_2	$\frac{0.034}{38} = 0.00089474 \text{ mol g}^{-1}$	2
CaCO_3	$\frac{0.061}{44} = 0.00138636 \text{ mol g}^{-1}$	2

Ein Mol Tricalciumphosphat enthält die Phosphormenge, die einem Mol P_2O_5 entspricht. Calciumsulfat und Siliciumdioxid tragen in diesem Modell nicht zum Säurebedarf bei.

Somit gilt

$$m_0 \left[4 \frac{0.284}{142} + 2 \frac{0.034}{38} + 2 \frac{0.061}{44} \right] = 0.0350.$$

Der Ausdruck in eckigen Klammern beträgt $0.0125622 \text{ mol g}^{-1}$, woraus sich ergibt:

$$m_0 = 2.78614 \text{ g} \approx 2.79 \text{ g}.$$

Die abgedruckte Analyse beschreibt keine vollständig konsistente Zusammensetzung aus fünf Komponenten. Für die folgenden Berechnungen wird die nicht zugeordnete Mineralmasse als nichtflüchtiges Material behandelt.

1.3 — Theoretische Rückstandsmasse

Die Gesamtmasse der zugesetzten gelösten Säuren beträgt

$$m_{\text{acids}} = (0.0250)(98) + (0.00500)(98) = 2.940 \text{ g.}$$

Bei vollständiger Umsetzung werden Fluorwasserstoff, Kohlenstoffdioxid und das aus Carbonat gebildete Wasser freigesetzt:

$$n(\text{HF}) = \frac{0.034m_0}{19} = 0.00498572 \text{ mol,}$$
$$n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2\text{O})_{\text{reaction}} = \frac{0.061m_0}{44} = 0.00386260 \text{ mol.}$$

Ihre Massen betragen

$$m(\text{HF}) = 0.0997143 \text{ g,}$$
$$m(\text{CO}_2) = 0.169954 \text{ g,}$$
$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{reaction}} = 0.0695268 \text{ g.}$$

Das als Lösungsmittel dienende Wasser verdampft ebenfalls und trägt nicht zur endgültigen Trockenmasse bei. Folglich gilt

$$m_{1,\text{theor}} = m_0 + m_{\text{acids}} - m(\text{HF}) - m(\text{CO}_2) - m(\text{H}_2\text{O})_{\text{reaction}}$$
$$= 2.78614 + 2.940 - 0.0997143 - 0.169954 - 0.0695268$$
$$= \boxed{5.38694 \text{ g} \approx 5.39 \text{ g}}.$$

Die gemessene Rückstandsmasse ist um folgenden Betrag höher:

$$\Delta m = 5.49 - 5.38694 = 0.10306 \text{ g.}$$

1.4 — Zwei plausible unerwartete Produkte

Durch Erhitzen auf etwa 70 °C kann freies Wasser entfernt werden, während Kristallwasser zurückbleibt. Zwei plausible Produkte sind die in den Antworten genannten Hydrate:



und



Das darin zurückgehaltene Wasser erhöht die gemessene Masse gegenüber einer Berechnung für wasserfreie Stoffe.

Wenn der gesamte Überschuss aus Wasser besteht, beträgt dessen Stoffmenge lediglich

$$n(\text{H}_2\text{O})_{\text{retained}} = \frac{0.10306}{18} = 5.73 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Es ist genügend Calciumsulfat beziehungsweise Calciumbis(dihydrogenphosphat) vorhanden, sodass eine teilweise Hydratbildung bei jedem der beiden Stoffe diesen Überschuss erklären kann. Durch die Wägung allein lässt sich nicht feststellen, welches Hydrat oder welches Hydratgemisch vorliegt.

1.5 — Scheinbare experimentelle Ausbeute

Bei der zunächst zugrunde gelegten gravimetrischen Auswertung wird die gesamte aus der 1.00 g-Probe verschwundene Masse dem Calciumbis(dihydrogenphosphat) zugerechnet:

$$m_{\text{soluble, sample}} = 1.00 - 0.144 = 0.856 \text{ g.}$$

Für den gesamten Ansatz von 5.49 g gilt

$$m_{\text{soluble, batch}} = \frac{5.49}{1.00}(0.856) = 4.69944 \text{ g.}$$

Die relevanten molaren Massen sind

$$M(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2) = 234 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{P}_2\text{O}_5) = 142 \text{ g mol}^{-1}.$$

Jedes Mol Calciumbis(dihydrogenphosphat) enthält das Äquivalent eines Mols P_2O_5 . Die scheinbar zurückgewonnene Menge, ausgedrückt als Oxidmasse, beträgt daher

$$m_{\text{P}_2\text{O}_5, \text{apparent}} = 4.69944 \frac{142}{234} = 2.85180 \text{ g.}$$

Der insgesamt zugeführte Phosphor setzt sich aus dem Phosphor des Minerals und der zugesetzten Phosphorsäure zusammen:

$$\begin{aligned} m_{\text{P}_2\text{O}_5, \text{input}} &= 0.284m_0 + \frac{n(\text{H}_3\text{PO}_4)}{2}(142) \\ &= (0.284)(2.78614) + \frac{0.0250}{2}(142) \\ &= 2.56626 \text{ g.} \end{aligned}$$

Damit ergibt sich

$$r_{\text{exp}} = \frac{2.85180}{2.56626} 100 = 111.13\% \approx 111.1\%.$$

Dies ist eine scheinbare Ausbeute, da das gelöste Material nicht ausschließlich aus Calciumbis(dihydrogenphosphat) besteht.

1.6 — Korrektur für gelösten Gips

Die der Löslichkeit in 50.0 cm^3 entsprechende Gipsmasse beträgt

$$m_{\text{gypsum, dissolved}} = (2.3 \text{ g dm}^{-3})(0.0500 \text{ dm}^3) = 0.115 \text{ g.}$$

In der Probe ist genügend Sulfat vorhanden, um diese Menge zu erreichen: Der Ansatz enthält

$$n_{\text{sulphate, total}} = 0.00500 + \frac{0.035m_0}{80} = 0.00621893 \text{ mol,}$$

was ungefähr 0.195 g Gips pro 1.00 g-Probe entspricht.

Bei einer **einfachen direkten Massenkorrektur** wird der gelöste Gips von der scheinbar löslichen Substanzmenge abgezogen:

$$m_{\text{phosphate, sample}} \approx 0.856 - 0.115 = 0.741 \text{ g.}$$

Daraus ergibt sich

$$r \approx \frac{(5.49)(0.741)(142/234)}{2.56626} 100 = 96.20\% \approx 96.2\%.$$

Damit wird die Hauptursache für die Ausbeute über 100% beseitigt; aufgrund des Hydratwassers ist dies jedoch nur eine näherungsweise gravimetrische Korrektur.

Bei ausdrücklicher Berücksichtigung entsprechen 0.115 g gelöster Gips lediglich

$$0.115 \frac{136}{172} = 0.0909302 \text{ g}$$

wasserfreiem Calciumsulfat. Zieht man nur diese Masse ab, erhält man 99.32%.

Eine vollständigere Bilanz kann auch die Erklärung durch Hydratbildung aus 1.4 einbeziehen. Es wird angenommen, dass:

- der Überschuss von 0.10306 g in Arbeitsgang 1 vollständig aus zurückgehaltenem Wasser besteht;
- das auf dem Filter verbleibende Sulfat als Gips vorliegt;
- das übrige, nicht phosphathaltige Material unlöslich ist.

Für den gesamten Ansatz beträgt die gelöste Sulfatstoffmenge

$$n_{\text{sulphate,dissolved}} = \frac{5.49}{1.00} \frac{0.115}{172} = 0.00367064 \text{ mol.}$$

Somit beträgt die Masse des gelösten wasserfreien Calciumsulfats

$$m_{\text{sulphate,dissolved}} = (136)(0.00367064) = 0.499207 \text{ g.}$$

Die in den endgültigen Gipsfilterkuchen zurückgehaltene Wassermasse beträgt

$$\begin{aligned} m_{\text{water,filter}} &= 36 (0.00621893 - 0.00367064) \\ &= 0.0917386 \text{ g.} \end{aligned}$$

Der Massenverlust umfasst daher gelöstes Phosphat, gelöstes wasserfreies Sulfat und den Nettoverlust an Hydratwasser. Auflösen nach der Masse des wasserfreien Phosphats ergibt

$$\begin{aligned} m_{\text{phosphate,dissolved}} &= 4.69944 - 0.499207 - 0.103059 + 0.0917386 \\ &= 4.18891 \text{ g.} \end{aligned}$$

Unter diesen zusätzlichen Annahmen gilt somit

$$r = \frac{4.18891(142/234)}{2.56626} 100 = 99.05\% \approx 99.1\%.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Ionenlösungen - wässrige Lösungen von Kupfersalzen

Dieser Teil behandelt die Acidität des hydratisierten Cu^{2+} -Ions und die Fällung des Hydroxids.

Betrachten Sie eine $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ Kupfer(II)-nitrat-Lösung. Der pH-Wert dieser Lösung beträgt 4.65.

2.1 Geben Sie die Gleichung für die Bildung der konjugierten Base des hydratisierten Cu^{2+} -Ions an.

2.2 Berechnen Sie den pK_a -Wert des entsprechenden Säure-Base-Paares.

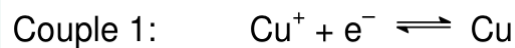
Das Löslichkeitsprodukt von Kupfer(II)-hydroxid beträgt $K_{sp} = 1 \times 10^{-20}$.

2.3 Bei welchem pH-Wert fällt das Hydroxid $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aus der betrachteten Lösung aus?

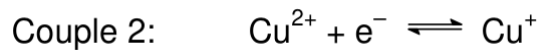
Begründen Sie Ihre Berechnung, indem Sie zeigen, dass die konjugierte Base dieses hydratisierten Cu^{2+} -Ions in vernachlässigbarer Menge vorliegt.

Disproportionierung von Kupfer(I)-Ionen

Das Cu^+ -Ion ist an zwei Redoxpaaren beteiligt:



Standardelektrodenpotential $E_1^0 = +0.52 \text{ V}$



Standardelektrodenpotential $E_2^0 = +0.16 \text{ V}$

2.4 Schreiben Sie die Gleichung für die Disproportionierung von Kupfer(I)-Ionen auf und berechnen Sie die entsprechende Gleichgewichtskonstante.

2.5 Berechnen Sie die Zusammensetzung der Lösung (in mol dm^{-3}), die beim Auflösen von $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ Kupfer(I) in 1.0 dm^3 Wasser entsteht.

2.6 Nennen Sie außer Cu^+ -Ionen zwei chemische Spezies, die ebenfalls in wässriger Lösung disproportionieren; schreiben Sie die Gleichungen auf und beschreiben Sie die Versuchsbedingungen, unter denen die Disproportionierung beobachtet wird.

Betrachten Sie die Stabilität von Kupfer(I)-oxid, Cu_2O , in Kontakt mit einer $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ Lösung von Cu^{2+} -Ionen. Das Löslichkeitsprodukt von Kupfer(I)-oxid beträgt $K_{sp} = [\text{Cu}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-15}$

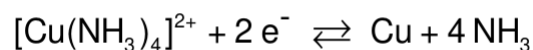
2.7 Berechnen Sie den pH-Wert, bei dem Cu_2O stabil wird. Nennen Sie einen einfachen Versuch, mit dem sich die Fällung von Cu_2O beobachten lässt.

Komplexbildung mit Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen

2.8 Die Dissoziationskonstante des Komplexions $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ beträgt $K_D = 1 \times 10^{-11}$. Berechnen Sie das Standardelektrodenpotential des Redoxpaares:



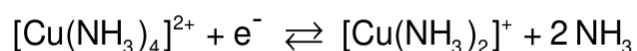
2.9 Das Standardelektrodenpotential des Redoxpaares



beträgt $E_3^0 = -0.02 \text{ V}$.

Berechnen Sie die Dissoziationskonstante des Komplexions $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

2.10 Leiten Sie daraus das Standardelektrodenpotential des Redoxpaares ab:



Findet eine Disproportionierung des Kations $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ statt?

Antworten

Die wichtigsten numerischen Antworten verwenden die üblichen Näherungen bei Raumtemperatur $pK_w = 14.00$ und $2.303RT/F = 0.060$ V. Ergebnisse unter Verwendung von 0.05916 V sind ebenfalls im Abschnitt Lösung tabelliert. Dort sind auch die Namen und SMILES zusammengestellt.

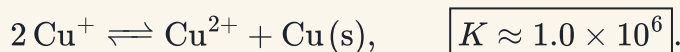
• 2.1



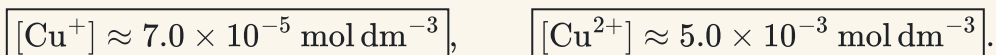
• 2.2 $pK_a = 7.30$.

• 2.3 $\text{pH} = 5.00$. Die konjugierte Base macht ungefähr 0.50% des gelösten Kupfers(II) aus.

• 2.4

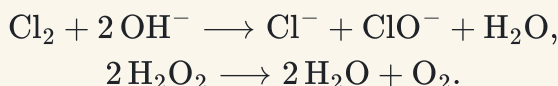


• 2.5 In einem Modell, das nur die Disproportionierung berücksichtigt,



Es scheiden sich ungefähr 5.0×10^{-3} mol metallisches Kupfer ab.

• 2.6 Zwei Beispiele sind Chlor in kalter, verdünnter wässriger Lauge und Wasserstoffperoxid beim Erwärmen:

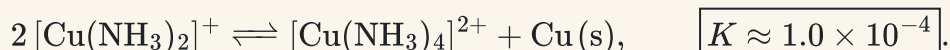


• 2.7 $\text{pH} = 3.00$; oberhalb dieser Grenze wird Kupfer(I)-oxid gegenüber Disproportionierung stabil. Beim Erwärmen von frisch gefälltem Kupfer(II)-hydroxid mit Ethanal in alkalischer wässriger Lösung entsteht ziegelrotes Kupfer(I)-oxid.

• 2.8 $E^\circ = -0.14$ V.

• 2.9 $K_D = 1.0 \times 10^{-12}$.

• 2.10 $E^\circ = +0.10$ V. Die Disproportionierung ist stark unterdrückt:

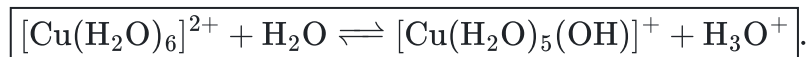


Lösung

Die Aktivitäten werden durch die auf $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ bezogenen Konzentrationen angenähert; reine Feststoffe und Wasser haben die Aktivität eins. Folglich werden in die nachstehenden Gleichgewichtsausdrücke die Zahlenwerte der Konzentrationen in mol dm^{-3} eingesetzt. Bei Verwendung einer einfachen Kupferionenformel ist die Hydratation implizit berücksichtigt.

2.1 — Bildung der konjugierten Base

Schreibt man das hydratisierte Kupfer(II)-Ion wie üblich als Hexaaquakomplex, so ergibt sich



Ein koordiniertes Wassermolekül gibt ein Proton ab. Sein Sauerstoff bleibt als Hydroxido-Ligand koordiniert, sodass die Komplexladung von +2 auf +1 abnimmt. Kupfer bleibt in der Oxidationsstufe +2.

Die konjugierte Base ist somit das **Pentaaquahydroxidokupfer(II)-Ion**.

2.2 — Säuredissoziationskonstante

Sei $C = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Aus dem gemessenen pH-Wert ergibt sich

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4.65} = 2.2387 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Bei jedem Hydrolyseschritt entstehen ein Ion der konjugierten Base und ein Oxoniumion. Die Autoprotolyse des Wassers liefert lediglich

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{h} = 4.47 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3},$$

sodass die Konzentration der konjugierten Base praktisch h beträgt und die verbleibende Säurekonzentration $C - h$ ist. Somit gilt

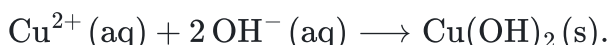
$$K_a \simeq \frac{h^2}{C - h} = \frac{(2.2387 \times 10^{-5})^2}{1.00 \times 10^{-2} - 2.2387 \times 10^{-5}} = 5.02 \times 10^{-8}.$$

Daraus folgt

$$\boxed{pK_a = -\log_{10} K_a = 7.30}.$$

2.3 — Fällung von Kupfer(II)-hydroxid

Die Fällungsreaktion lautet



Zu Beginn der Fällung gilt

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_{sp}.$$

Setzt man zunächst die Konzentration des freien Kupfers(II) gleich $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, erhält man

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-20}}{10^{-2}}} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Damit gilt

$$\text{pOH} = 9.00, \quad \boxed{\text{pH} = 5.00}.$$

Zur Überprüfung der Näherung ergibt sich aus dem Säure-Base-Gleichgewicht

$$\frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{5.02 \times 10^{-8}}{10^{-5}} = 5.02 \times 10^{-3}.$$

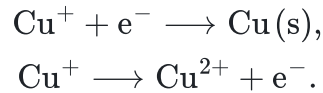
Der Anteil der konjugierten Base beträgt somit

$$\frac{5.02 \times 10^{-3}}{1 + 5.02 \times 10^{-3}} \approx 0.0050 = 0.50\%.$$

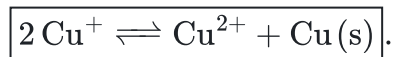
Ihre Konzentration ist für die Berechnung der Fällung vernachlässigbar. Berücksichtigt man sie, verschiebt sich der berechnete Fällungsbeginn lediglich auf ungefähr pH 5.001.

2.4 – Disproportionierung von Kupfer(I)

Die beiden maßgeblichen Teilreaktionen, in Richtung der Disproportionierung geschrieben, lauten



Ihre Summe ist



Das Standardzellpotential beträgt

$$E_{\text{disp}}^{\circ} = E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = 0.52 - 0.16 = 0.36 \text{ V}.$$

Pro Reaktionsumsatz gemäß der angegebenen Gleichung wird ein Elektron übertragen, also ist $n = 1$. Mit

$$\log_{10} K = \frac{nE_{\text{disp}}^{\circ}}{0.060},$$

erhalten wir

$$\log_{10} K = 6.00, \quad \boxed{K = 1.0 \times 10^6}.$$

Der Gleichgewichtsausdruck lautet

$$K = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}^2}.$$

Der große Wert erklärt, weshalb nicht komplexiertes Kupfer(I) in wässriger Lösung weitgehend disproportioniert.

2.5 – Zusammensetzung nach der Disproportionierung

Wir verwenden das in diesem Unterabschnitt eingeführte Disproportionierungsgleichgewicht mit der anfänglichen Kupfer(I)-Konzentration

$$C_0 = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Wenn $x \text{ mol dm}^{-3}$ Kupfer(II) entstehen, bildet sich die gleiche Menge metallisches Kupfer, während $2x$ Kupfer(I) verbraucht werden:

$$[\text{Cu}^{2+}] = x, \quad [\text{Cu}^+] = C_0 - 2x.$$

Somit gilt

$$10^6 = \frac{x}{(0.0100 - 2x)^2}.$$

Durch Lösen erhält man

$$\begin{aligned}[\text{Cu}^+] &= 7.046 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{Cu}^{2+}] &= 4.965 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.\end{aligned}$$

Mit angemessener Genauigkeit ergibt sich somit

$$[\text{Cu}^+] \approx 7.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{Cu}^{2+}] \approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

In 1.0 dm^3 scheiden sich ungefähr $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ metallisches Kupfer ab.

Die Hydrolyse von Kupfer(II) allein würde nur etwa 0.3% des gelösten Kupfers(II) betreffen und wird daher hier vernachlässigt. Diese Berechnung schließt die Oxidfällung aus.

2.6 — Weitere Disproportionierungsreaktionen

Chlor. Leiten Sie Chlor in kalte, verdünnte wässrige Lauge ein:



Chlor geht von der Oxidationsstufe 0 sowohl in -1 im Chlorid als auch in $+1$ im Hypochlorit über. Die kalten, verdünnten Bedingungen begünstigen Hypochlorit als Oxidationsprodukt.

Wasserstoffperoxid. Erwärmen Sie eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung:



Sauerstoff geht von der Oxidationsstufe -1 im Peroxid in -2 im Wasser und 0 im Sauerstoffgas über. Die Sauerstoffentwicklung liefert den beobachtbaren Nachweis der Zersetzung.

2.7 — Stabilität und Fällung von Kupfer(I)-oxid

An der Grenze zwischen Disproportionierung und Stabilität erfüllt die Kupfer(I)-Konzentration die Beziehung

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2}.$$

Mit $[\text{Cu}^{2+}] = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ergibt sich

$$[\text{Cu}^+] = \sqrt{\frac{10^{-2}}{10^6}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

In der Aufgabe ist das Löslichkeitsprodukt des Oxids ausdrücklich definiert als

$$[\text{Cu}^+][\text{OH}^-] = 10^{-15}.$$

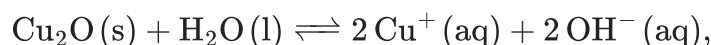
Folglich gilt

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-15}}{10^{-4}} = 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3},$$

und

$$\text{pH} = 14.00 - 11.00 = 3.00.$$

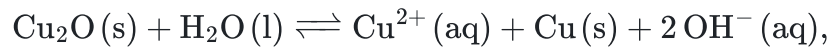
Auf welcher Seite der Grenze Stabilität vorliegt, lässt sich auch anhand der vollständigen Reaktionsgleichungen feststellen. Die Auflösung des Oxids lautet



deren Gleichgewichtskonstante das Quadrat des angegebenen Produkts ist:

$$K_{\text{diss}} = (10^{-15})^2 = 10^{-30}.$$

Durch Addition der Disproportionierung von Kupfer(I) erhält man

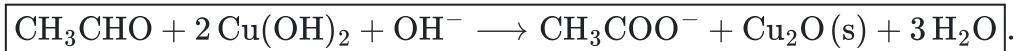


mit

$$K_{\text{overall}} = 10^{-30} \times 10^6 = 10^{-24}.$$

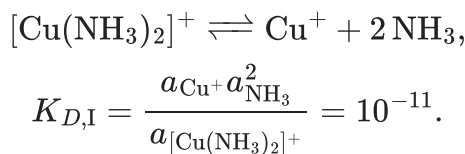
Oberhalb von pH 3 begünstigt die erhöhte Hydroxidkonzentration die linke Seite. Kupfer(I)-oxid ist somit gegenüber dieser Zersetzung stabil.

Als Versuch erwärmt man frisch gefälltes blaues Kupfer(II)-hydroxid mit **Ethanal** in alkalischer wässriger Lösung. Ethanal liefert die Elektronen, die zur Reduktion von Kupfer(II) zu Kupfer(I) benötigt werden, wobei ziegelrotes Kupfer(I)-oxid entsteht:

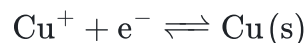


2.8 — Reduktionspotential von Diamminkupfer(I)

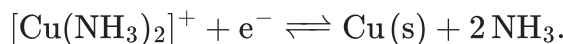
Der Komplex dissoziiert gemäß



Addiert man diese Dissoziation zu



ergibt sich die gesuchte Teilreaktion:



Durch Addition der Standard-Gibbs-Energien erhält man

$$-FE_8^{\circ} = -RT \ln K_{D,\text{I}} - FE_1^{\circ}.$$

Somit gilt

$$E_8^{\circ} = E_1^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln K_{D,\text{I}} = 0.52 + 0.060 \log_{10}(10^{-11}),$$

also

$$\boxed{E_8^{\circ} = -0.14 \text{ V}}.$$

Die Komplexbildung stabilisiert Kupfer(I), wodurch seine Reduktion zum Metall weniger begünstigt wird.

2.9 — Dissoziationskonstante von Tetraamminkupfer(II)

Bestimmen Sie zunächst das Standardpotential für



Die beiden aufeinanderfolgenden Einelektronenreduktionen haben die Potentiale 0.16 und 0.52 V.

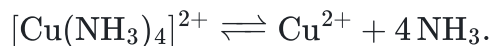
Durch Addition ihrer Gibbs-Energien erhält man

$$-2FE^{\circ} = -F(0.16) - F(0.52),$$

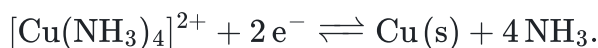
also

$$E^{\circ} = \frac{0.16 + 0.52}{2} = 0.34 \text{ V}.$$

Die Komplexdissoziation lautet



Ihre Addition zur Zweielektronenreduktion ergibt



Somit gilt

$$E_3^\circ = 0.34 + \frac{0.060}{2} \log_{10} K_{D,\text{II}}.$$

Einsetzen von $E_3^\circ = -0.02 \text{ V}$ liefert

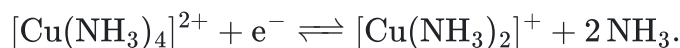
$$\log_{10} K_{D,\text{II}} = \frac{2(-0.02 - 0.34)}{0.060} = -12.$$

Daraus folgt

$$\boxed{K_{D,\text{II}} = 1.0 \times 10^{-12}}.$$

2.10 — Potential zwischen den Komplexen und Disproportionierung

Die gesuchte Teilreaktion lautet



Addiert man sie zur Teilreaktion in 2.8, erhält man die Zweielektronen-Teilreaktion in 2.9. Folglich gilt

$$-2FE_3^\circ = -FE_{10}^\circ - FE_8^\circ,$$

also

$$E_{10}^\circ = 2E_3^\circ - E_8^\circ = 2(-0.02) - (-0.14).$$

Daraus folgt

$$\boxed{E_{10}^\circ = +0.10 \text{ V}}.$$

Die Disproportionierung des Kupfer(I)-Komplexes würde lauten



Ihr Standardzellpotential beträgt

$$E_{\text{disp,amm}}^\circ = E_8^\circ - E_{10}^\circ = -0.14 - 0.10 = -0.24 \text{ V},$$

woraus sich ergibt

$$\log_{10} K_{\text{disp,amm}} = \frac{-0.24}{0.060} = -4,$$

$$\boxed{K_{\text{disp,amm}} = 10^{-4}}.$$

Somit ist **unter Standardbedingungen keine nennenswerte Disproportionierung zu erwarten**. Das bedeutet, dass die Disproportionierung stark unterdrückt ist; es setzt nicht voraus, dass die Produktkonzentration im Gleichgewicht exakt null ist.

Als unabhängige Kontrolle dient

$$K_{\text{disp,amm}} = K_{\text{disp}} \frac{K_{D,\text{I}}^2}{K_{D,\text{II}}} = 10^6 \frac{(10^{-11})^2}{10^{-12}} = 10^{-4}.$$

Auswirkung der Verwendung des genaueren Nernst-Koeffizienten

Bei konsequenter Verwendung von $2.303RT/F = 0.05916 \text{ V}$ bei 25°C ergeben sich die folgenden Werte. Die chemischen Schlussfolgerungen bleiben unverändert.

Teil	Ergebnis mit 0.05916 V
2.4	$K = 1.2 \times 10^6$
2.5	$[\text{Cu}^+] = 6.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{Cu}^{2+}] \approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$
2.7	$\text{pH} = 3.04$
2.8	$E_8^\circ \approx -0.13 \text{ V}$
2.9	$K_{D,\text{II}} = 6.8 \times 10^{-13}$
2.10	$E_{10}^\circ \approx +0.09 \text{ V}$, $K_{\text{disp,amm}} = 1.8 \times 10^{-4}$

Chemische Namen und SMILES

Jede Spezies wird nachstehend einmal aufgeführt. Die Pfeile in den SMILES der Komplexe sind Erweiterungen der SMILES-Notation für koordinative Bindungen.

Formel	Name	SMILES
H_2O	Wasser	O
H_3O^+	Oxoniumion	[OH3+]
OH^-	Hydroxidion	[OH-]
NO_3^-	Nitration	[O-][N+](=O)[O-]
Cu^+	Kupfer(I)-Ion	[Cu+]
Cu^{2+}	Kupfer(II)-Ion	[Cu+2]
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Hexaaquakupfer(II)-Ion	[OH2]->[Cu+2](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$	Pentaaquahydroxidokupfer(II)-Ion	[OH-]->[Cu+2](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])
Cl_2	Chlor	ClCl
Cl^-	Chloridion	[Cl-]
ClO^-	Hypochlorit	[O-]Cl
H_2O_2	Wasserstoffperoxid	OO
O_2	Disauerstoff	O=O
CH_3CHO	Ethanal	CC=O
CH_3COO^-	Ethanoat- oder Acetation	CC(=O)[O-]
NH_3	Ammoniak	N
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	Diamminkupfer(I)-Ion	[NH3]->[Cu+]<-[NH3]
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Tetraamminkupfer(II)-Ion	[NH3]->[Cu+2](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])
Cu(s)	Metallisches Kupfer	[Cu]
$\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$	Kupfer(II)-hydroxid	[Cu+2].[OH-].[OH-]
$\text{Cu}_2\text{O(s)}$	Kupfer(I)-oxid	[Cu+].[Cu+].[O-2]

Die Darstellungen der Feststoffe geben ein Atom oder eine formale ionische Formeleinheit wieder; sie beschreiben nicht das Kristallgitter. Die SMILES der freien Ionen lassen die Hydratation unberücksichtigt.

Die expliziten Aquakomplexe verwenden ein sechsfach koordiniertes, verzerrt oktaedrisches Modell. Diamminkupfer(I) ist annähernd linear. In wässrigem Tetraamminkupfer(II) nehmen die vier Ammoniakdonoren typischerweise eine annähernd quadratische äquatoriale Anordnung ein, mit zusätzlicher axialer Koordination von Wasser. Diese Geometrien werden durch die SMILES nicht festgelegt. Ebenso legt OO den Torsionswinkel von Wasserstoffperoxid nicht fest, und O=O codiert nicht den Triplett-Spinzustand von Disauerstoff.

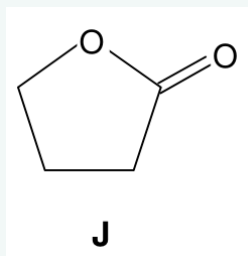
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen. Wo diese Lösung von der offiziellen Lösung abweicht, enthält die offizielle Lösung einen Fehler oder Druckfehler.

Aufgabe 3: Organische Synthese - Synthese von Haloperidol

Haloperidol ist ein stark wirksames Neuroleptikum, das bei psychomotorischen Störungen und zur Behandlung verschiedener Psychosen verschrieben wird. Eine Synthese dieser Verbindung wird vorgeschlagen.

3.1 Geben Sie ein Schema zur Herstellung von 4-Chlorbenzoesäuremethylester ausgehend von Benzol und allen erforderlichen anorganischen Substanzen an. Diazomethan (H2CN2) muss in Ihrer Synthese verwendet werden.

γ -Butyrolacton (**J**) ist ein cyclischer Ester, der nachstehend dargestellt ist.



3.2 Wie lässt sich γ -Butyrolacton **J** in 4-Hydroxybutansäure (**K**) umwandeln?

3.3 Wandeln Sie **K** in 4-Chlorbutanoylchlorid (**L**) um.

Die nachstehend beschriebenen Reaktionen entsprechen nicht denjenigen, die bei der industriellen Synthese von Haloperidol verwendet werden; deren Syntheseweg ist recht komplex.

4-Chlorbenzoesäuremethylester wird mit einem Überschuss an Vinylmagnesiumbromid in wasserfreiem Ether behandelt. Nach der Hydrolyse wird **M** erhalten. Wird **M** unter wasserfreien Bedingungen in Gegenwart von Benzoylperoxid mit einem Überschuss an Bromwasserstoff behandelt, so erhält man **N**. **N** reagiert mit Ammoniak unter Bildung von 4-(4-Chlorphenyl)-4-hydroxypiperidin (**O**).

3.4 Geben Sie die Strukturen von **M**, **N** und **O** an und erläutern Sie den Mechanismus der Reaktion, die zu **M** führt.

In Gegenwart einer mäßigen Menge Aluminiumchlorid reagiert **L** mit Fluorbenzol und liefert hauptsächlich ein Keton **P** ($C_{10}H_{10}OFCl$).

3.5 Zeichnen Sie die Struktur von **P** und geben Sie den Mechanismus an.

3.6 Geben Sie eine chemische und eine physikalische Nachweismethode für die Carbonylgruppe an. Wie können Sie sicherstellen, dass die Carbonylgruppe nicht zu einer Aldehydgruppe gehört?

P reagiert mit **O** in basischem Medium im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 zu **H**, das nur ein Chloratom am aromatischen Ring enthält.

3.7 Geben Sie die Struktur von **H** an, bei dem es sich um Haloperidol handelt.

3.8 Geben Sie die Multiplizität jeder Resonanz im ^1H -NMR-Spektrum von **K** an. Nehmen Sie an, dass alle Kopplungskonstanten zwischen Protonen an benachbarten Kohlenstoffatomen identisch sind.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1** Benzol chlorieren; nitrieren und das para-Isomer isolieren; die Nitrogruppe reduzieren; diazotieren; die Diazoniumgruppe durch Cyanid ersetzen; das Nitril hydrolysieren; mit Diazomethan methylieren. Das Produkt ist **4-Chlorbenzoesäuremethylester**, COC(=O)c1ccc(Cl)cc1.
- **3.2** **J** mit wässriger Natriumhydroxidlösung hydrolysieren und anschließend ansäuern, um **K**, **4-Hydroxybutansäure**, O=C(O)CCCO, zu erhalten.
- **3.3** **K** mit überschüssigem Phosphorpentachlorid behandeln, um **L**, **4-Chlorbutanoylchlorid**, O=C(Cl)CCCCl, zu erhalten.
- **3.4**
- **M**: **3-(4-Chlorphenyl)penta-1,4-dien-3-ol**, C=CC(O)(c1ccc(Cl)cc1)C=C.
- **N**: **1,5-Dibrom-3-(4-chlorphenyl)pentan-3-ol**, OC(c1ccc(Cl)cc1)(CCBr)CCBr.
- **O**: **4-(4-Chlorphenyl)piperidin-4-ol**, OC1(c2ccc(Cl)cc2)CCNCC1.
- Die Bildung von **M** umfasst zwei aufeinanderfolgende Grignard-Additionen mit Abspaltung von Methanolat nach der ersten Addition und anschließender Protonierung.
- **3.5** **P** ist **4-Chlor-1-(4-fluorphenyl)butan-1-on**, O=C(CCCCl)c1ccc(F)cc1, das durch Friedel-Crafts-Acylierung in para-Stellung entsteht.
- **3.6** Eine positive **2,4-Dinitrophenylhydrazin**-Probe weist eine Aldehyd- oder Ketoncarbonylgruppe nach; im IR-Spektrum zeigt sich eine starke Carbonylabsorption bei etwa 1700 cm^{-1} . Eine negative Tollens-Probe, gestützt durch das Fehlen eines Aldehydprotons im ^1H -NMR-Spektrum, identifiziert die Carbonylgruppe als die eines Ketons.
- **3.7** **H**, **Haloperidol**, ist **4-[4-(4-Chlorphenyl)-4-hydroxypiperidin-1-yl]-1-(4-fluorphenyl)butan-1-on**, O=C(CCCN1CCC(O)(c2ccc(Cl)cc2)CC1)c1ccc(F)cc1.

- **3.8** Für **K**, geschrieben als $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, sind die drei Methylenresonanzen der Reihe nach **Triplett**, **Quintett**, **Triplett**. Die Protonen der alkoholischen Hydroxygruppe und der Carboxylgruppe ergeben normalerweise **zwei breite Singulett**s, sofern ein schneller Protonenaustausch vorliegt.

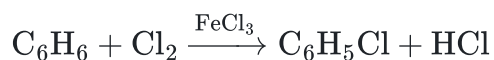
Lösung

3.1 — Herstellung von 4-Chlorbenzoesäuremethylester

Bei einem Syntheseweg über ein aromatisches Nitril stammt das Carboxylkohlenstoffatom aus anorganischem Cyanid. Die Methylgruppe des Esters stammt aus dem vorgeschriebenen Diazomethan.

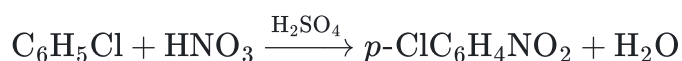
1. Chlorierung von Benzol.

Benzol, c1ccccc1, reagiert mit Chlor, ClCl, unter Verwendung von Eisen(III)-chlorid als Katalysator zu Chlorbenzol, Clc1ccccc1:



2. Nitrierung und Isolierung des para-Isomers.

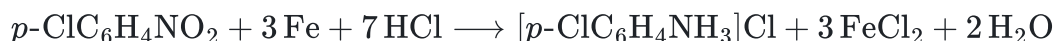
Chlor deaktiviert den Ring, dirigiert die elektrophile Substitution jedoch in die ortho- und para-Stellung. Die Nitrierung ergibt daher ein Gemisch, aus dem **1-Chlor-4-nitrobenzol**, O=[N+]([O-])c1ccc(Cl)cc1, isoliert wird:



Die Trennung ist unerlässlich: Die Gleichung stellt den gewünschten para-Reaktionszweig dar, keine ausschließlich para-selektive Reaktion.

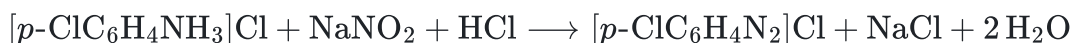
3. Reduktion der Nitrogruppe.

Eisen und Salzsäure reduzieren die Nitrogruppe. Im sauren Medium ist das Produkt **4-Chloraniliniumchlorid**, [NH3+][c1ccc(Cl)cc1].[Cl-]:



4. Diazotierung.

Natriumnitrit und Salzsäure ergeben bei etwa $0-5^\circ\text{C}$ **4-Chlorbenzoldiazoniumchlorid**, [N+][c1ccc(Cl)cc1].[Cl-]:



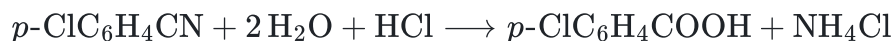
5. Sandmeyer-Cyanierung.

Kupfer(I)-cyanid, [Cu+] . [C-]#N, ersetzt die Diazoniumgruppe durch eine Nitrilgruppe, wobei **4-Chlorbenzonitril**, N#Cc1ccc(Cl)cc1, entsteht:



6. Hydrolyse des Nitrils.

Erhitzen mit wässriger Säure ergibt **4-Chlorbenzoesäure**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{c1ccc}(\text{Cl})\text{cc1}$:



7. Veresterung mit Diazomethan.

Diazomethan, $\text{C}=[\text{N}^+]=[\text{N}^-]$, wandelt die Säure unter Stickstoffentwicklung in **4-Chlorbenzoesäuremethylester**, $\text{COC}(=\text{O})\text{c1ccc}(\text{Cl})\text{cc1}$, um:



Alle bei diesem Syntheseweg zugesetzten Reagenzien sind anorganisch, mit Ausnahme des ausdrücklich vorgeschriebenen Diazomethans.

3.2 – Öffnung des Lactonrings

J, γ -Butyrolacton oder Oxolan-2-on, $\text{O}=\text{C1CCC}(\text{O})1$, ist ein cyclischer Ester. Wässrige Natriumhydroxidlösung, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, öffnet seinen Ring durch Esterverseifung:



Das Produkt ist **Natrium-4-hydroxybutanoat**, $[\text{Na}^+] \cdot \text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{CCCO}$. Ansäuern ergibt **K**, **4-Hydroxybutansäure**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCCO}$:



Mechanistisch greift Hydroxid das Carbonylkohlenstoffatom des Esters an. Beim Zerfall des tetraedrischen Zwischenprodukts wird die Bindung zwischen dem Acylkohlenstoffatom und dem Ringsauerstoffatom gespalten; durch Protonenübertragung entsteht das Hydroxycarboxylat.

Die basische Hydrolyse treibt die Ringöffnung durch Bildung des Carboxylats voran. Das Ansäuern sollte unter milden Bedingungen erfolgen, da die freie Hydroxysäure insbesondere beim Erhitzen wieder zum Lacton cyclisieren kann.

3.3 – Herstellung des bifunktionellen Chlorids

Verwenden Sie überschüssiges **Phosphorpentachlorid**, $\text{ClP}(\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$. Es ersetzt sowohl die alkoholische Hydroxygruppe als auch die Hydroxygruppe der Carboxylgruppe durch Chlor:

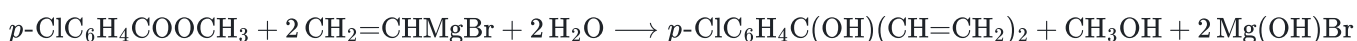


Somit ist **L 4-Chlorbutanoylchlorid**, $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{CCCCl}$. Das phosphorhaltige Produkt ist **Phosphorylchlorid**, $\text{O}=\text{P}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.

Die beiden Chloratome haben unterschiedliche Funktionen: Eines gehört zu einem Acylchlorid, während das andere an ein endständiges primäres Kohlenstoffatom gebunden ist.

3.4 – Strukturen von M, N und O sowie der Mechanismus zur Bildung von M

Bildung von M. Vinylmagnesiumbromid, $\text{C}=\text{C}[\text{Mg}]\text{Br}$, liefert eine Vinylgruppe mit nucleophilem Kohlenstoffcharakter. Pro Estermolekül werden zwei Äquivalente addiert:



Diese Gleichung stellt die Addition und die anschließende wässrige Aufarbeitung dar. Die weiteren Produkte sind **Methanol**, CO , und Magnesiumhydroxidbromid, ionisch dargestellt als $[\text{Mg}+2] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{Br}^-]$.

Der Mechanismus läuft wie folgt ab; die Magnesiumgegenionen sind in den SMILES der Zwischenprodukte weggelassen.

1. Das an Magnesium gebundene Kohlenstoffatom greift das Carbonylkohlenstoffatom des Esters an, während die π -Elektronen der Carbonylgruppe auf den Sauerstoff übergehen. Das entstehende **tetraedrische Alkoxid-Zwischenprodukt** ist C=CC([O-])(OC)c1ccc(Cl)cc1.
2. Das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs bildet die Carbonylbindung zurück, und die Bindung zum Methoxysauerstoffatom wird unter Abspaltung von **Methanolat**, C[O-], gespalten. Das als Zwischenprodukt gebildete Keton ist **1-(4-Chlorphenyl)prop-2-en-1-on**, C=CC(=O)c1ccc(Cl)cc1.
3. Ein zweites Vinylmagnesiumbromidmolekül greift dieses Keton an seinem Carbonylkohlenstoffatom an. Dabei entsteht **3-(4-Chlorphenyl)penta-1,4-dien-3-olat**, C=CC([O-])(c1ccc(Cl)cc1)C=C.
4. Bei der wässrigen Aufarbeitung wird das Alkoxid protoniert, wodurch **M**, **3-(4-Chlorphenyl)penta-1,4-dien-3-ol**, C=CC(O)(c1ccc(Cl)cc1)C=C, entsteht.

Das zentrale Kohlenstoffatom von **M** trägt somit eine Hydroxygruppe, eine para-Chlorphenylgruppe und zwei Vinylgruppen.

Bildung von N. Bromwasserstoff, HBr, addiert sich in Gegenwart von **Benzoylperoxid**, O=C(c1ccccc1)OOC(=O)c1ccccc1, radikalisch nach anti-Markovnikov an jede Vinylgruppe:

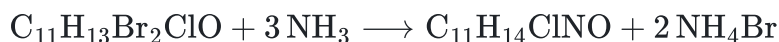


Ein Bromradikal addiert sich an das endständige Kohlenstoffatom jeder Doppelbindung, wobei das höher substituierte Kohlenstoffradikal entsteht. Die Abstraktion eines Wasserstoffatoms von einem weiteren Bromwasserstoffmolekül vervollständigt die Addition und regeneriert ein Bromradikal.

Das angestrebte Produkt **N** ist daher **1,5-Dibrom-3-(4-chlorphenyl)pentan-3-ol**, OC(c1ccc(Cl)cc1)(CCBr)CCBr.

Bildung von O. Ammoniak, NH3, ersetzt eines der endständigen Bromatome. Die entstehende Aminogruppe greift anschließend intramolekular das andere endständige Kohlenstoffatom an und schließt so einen sechsgliedrigen Ring. Durch Deprotonierung entsteht das sekundäre Amin.

Da überschüssiges Ammoniak auch die gebildete Säure neutralisiert, lautet die ausgeglichene Gleichung:



Das Salz ist **Ammoniumbromid**, [NH4+].[Br-].

O ist **4-(4-Chlorphenyl)piperidin-4-ol**, OC1(c2ccc(Cl)cc2)CCNCC1. Zeichnen Sie zur Darstellung einen sechsgliedrigen gesättigten Ring mit einem Stickstoffatom, das ein Wasserstoffatom trägt; das dem Stickstoff gegenüberliegende Kohlenstoffatom trägt sowohl die Hydroxygruppe als auch die para-Chlorphenylgruppe.

3.5 — Friedel–Crafts-Acylierung

L acyliert **Fluorbenzol**, Fc1ccccc1, in Gegenwart von **Aluminiumchlorid**, Cl[Al](Cl)Cl:



Fluor deaktiviert den aromatischen Ring induktiv, dirigiert die elektrophile Substitution jedoch durch Elektronenpaardonation in die ortho- und para-Stellung. Das sterisch weniger gehinderte para-Produkt überwiegt.

Somit ist **P 4-Chlor-1-(4-fluorphenyl)butan-1-on**, $\text{O}=\text{C}(\text{CCCCl})\text{c1ccc}(\text{F})\text{cc1}$.

Zeichnen Sie zur Darstellung von **P** einen Benzolring, der Fluor und $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ in para-Stellung trägt. Seine Formel lautet:

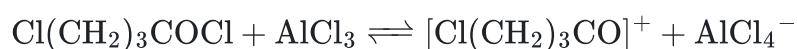


in Übereinstimmung mit der angegebenen Formel.

Der Mechanismus umfasst drei wesentliche Schritte.

1. Erzeugung des Acyl-Elektrophils.

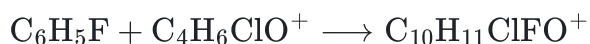
Aluminiumchlorid nimmt das Chloridion des Acylchlorids auf:



Das **4-Chlorbutanoyl-Acyliumion** besitzt die mesomeren Grenzstrukturen $\text{O}=[\text{C}^+]\text{CCCCl}$ und $\text{ClCCCC}\#[\text{O}^+]$. Das Gegenion ist **Tetrachloroaluminat**, $[\text{Al}^-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.

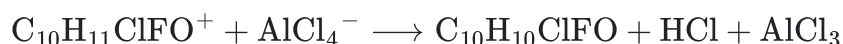
2. Angriff des Aromaten.

Die aromatischen π -Elektronen greifen das Acyliumkohlenstoffatom aus der Position para zum Fluor an. Dabei entsteht ein nichtaromatisches **Areniumion**; eine mesomere Grenzstruktur ist $\text{O}=\text{C}(\text{CCCCl})\text{C1C}=\text{C}[\text{C}^+](\text{F})\text{C}=\text{C1}$.



3. Wiederherstellung der Aromatizität.

Tetrachloroaluminat entfernt das Proton von dem Kohlenstoffatom, an dem die Substitution stattgefunden hat. Die Elektronen der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung stellen das aromatische π -System wieder her:



Das Sauerstoffatom des Ketons kann an Aluminiumchlorid koordinieren; durch wässrige Aufarbeitung wird **P** aus diesem Komplex freigesetzt.

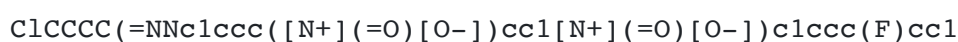
3.6 — Nachweis der Carbonylgruppe

Chemischer Nachweis: 2,4-Dinitrophenylhydrazin.

2,4-Dinitrophenylhydrazin, $\text{NNc1ccc}([\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-])\text{cc1}[\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-]$, reagiert mit einem Aldehyd oder Keton unter Bildung eines typischerweise gelben oder orangefarbenen Hydrazonniederschlags:



Das Produkt ist **das 2,4-Dinitrophenylhydrazon von P**:



Für diesen qualitativen Nachweis ist keine bestimmte *E/Z*-Konfiguration des Hydrazons erforderlich.

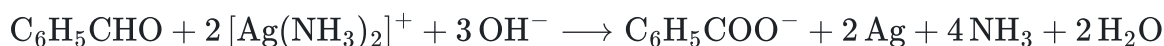
Physikalischer Nachweis: Infrarotspektroskopie.

Eine starke Absorption der Carbonylvalenzschwingung ist bei etwa 1700 cm^{-1} zu erwarten, für dieses mit einem aromatischen Ring konjugierte Keton ungefähr bei $1685\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$.

Ausschluss eines Aldehyds: Tollens-Probe.

Ein Aldehyd reduziert Tollens-Reagenz zu metallischem Silber; bei **P** sollte die Probe negativ ausfallen. Der reaktive Komplex ist das **Diamminsilber(I)-Ion**, $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Ag}^+] \leftarrow [\text{NH}_3]$; die Pfeile in diesem SMILES bezeichnen die Koordination von Stickstoff an Silber.

Beispielsweise ergibt **Benzaldehyd**, O=Cc1ccccc1, **Benzoat**, O=C([O-])c1ccccc1, und Silber:



Eine funktionierende Aldehyd-Kontrollprobe sollte die Silberabscheidung zeigen, **P** hingegen nicht. Das Fehlen einer Aldehydprotonenresonanz, die normalerweise bei etwa $\delta 9\text{--}10\text{ ppm}$ liegt, bietet eine zusätzliche spektroskopische Kontrolle.

3.7 — Bildung von Haloperidol

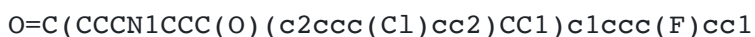
Das Stickstoffatom der sekundären Aminogruppe von **O** greift in einer S_N2 -Reaktion das endständige primäre Kohlenstoffatom von **P** an, das Chlor trägt. Eine Base entfernt das an Stickstoff gebundene Proton, wodurch ein tertiäres Amin entsteht.

Mit Natriumhydroxid als Base lautet die Gesamtbilanz:



Das Produkt **H**, **Haloperidol**, ist:

4-[4-(4-Chlorphenyl)-4-hydroxypiperidin-1-yl]-1-(4-fluorphenyl)butan-1-on



Gehen Sie zum Zeichnen von der Piperidinstruktur **O** aus und ersetzen Sie das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom durch $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$, wobei Fluor an diesem Ring para zur Anknüpfungsstelle der Carbonylgruppe steht. Die Hydroxygruppe und der para-Chlorphenylsubstituent am Piperidinkohlenstoffatom 4 bleiben erhalten.

Das ursprünglich am endständigen Kohlenstoffatom von **P** gebundene Chlor wird verdrängt. Das einzige in **H** verbleibende Chlor ist wie gefordert das Chlor am aromatischen Ring.

3.8 — Protonen-NMR-Multiplizitäten von K

Schreiben Sie **K** als:



Bei der üblichen Betrachtung erster Ordnung und schnellem Austausch der Hydroxyprotonen:

Protonengruppe	Integral	Koppelnde benachbarte kohlenstoffgebundene Protonen	Multiplizität
<i>a</i> : Methylengruppe neben der Carboxylgruppe	2	Zwei Protonen von <i>b</i>	Triplett, 1 : 2 : 1
<i>b</i> : mittlere Methylengruppe	2	Zwei Protonen von <i>a</i> und zwei von <i>c</i>	Quintett, 1 : 4 : 6 : 4 : 1

Protonengruppe	Integral	Koppelnde benachbarte kohlenstoffgebundene Protonen	Multiplizität
c: Methylengruppe neben der Hydroxygruppe	2	Zwei Protonen von b	Triplett, 1 : 2 : 1
Proton der alkoholischen Hydroxygruppe	1	Kopplung normalerweise durch Austausch ausgemittelt	Breites Singulett
Proton der Carboxylgruppe	1	Normalerweise keine aufgelöste Kopplung	Breites Singulett

Die mittlere Methylengruppe würde im Allgemeinen durch ihre beiden benachbarten Methylengruppen jeweils getrennt aufgespalten. Hier sind deren Kopplungskonstanten als identisch vorgegeben, sodass die Linien zusammenfallen und ein Quintett ergeben:

$$(1+x)^2(1+x)^2 = (1+x)^4 = 1 + 4x + 6x^2 + 4x^3 + x^4.$$

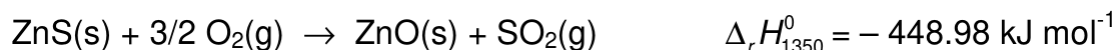
Das Gesamtintegral beträgt $2 + 2 + 2 + 1 + 1 = 8$ Protonen, in Übereinstimmung mit $C_4H_8O_3$.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Chemische Thermodynamik

Die Gewinnung von Zink aus Zinksulfid erfolgt in zwei Stufen: dem Rösten von Zinksulfid an der Luft und der Reduktion des dabei gebildeten Zinkoxids durch Kohlenstoffmonoxid. In dieser Aufgabe betrachten wir das Rösten von Zinksulfid.

Bei diesem Verfahren wird Zinksulfid an der Luft verbrannt. Die Gleichung der dabei ablaufenden Reaktion lautet wie folgt:



Industriell wird diese Reaktion bei 1350 K durchgeführt.

4.1 Zeigen Sie, dass die Reaktion selbstunterhaltend sein kann, d. h., dass die erzeugte Wärme ausreicht, um die Edukte von der Umgebungstemperatur auf die Reaktionstemperatur zu bringen.

Nehmen Sie an, dass das zinkhaltige Mineral ausschließlich Zinksulfid, ZnS , enthält.

4.2 Berechnen Sie ausgehend von einem stöchiometrischen Gemisch aus einem Mol reiner Zinkblende und der erforderlichen Luftmenge bei 298 K die Temperatur, auf die sich das Gemisch durch die beim Rösten des Minerals bei 1350 K unter Standarddruck freigesetzte Wärme erwärmt. Ist die Reaktion selbstunterhaltend? Luft wird als Gemisch aus Sauerstoff und Stickstoff im Volumenverhältnis 1 : 4 betrachtet.

Tatsächlich ist Zinkblende niemals rein, sondern stets mit einer Gangart vermischt, von der angenommen werden kann, dass sie vollständig aus Siliciumdioxid SiO_2 besteht.

4.3 Berechnen Sie unter der Annahme, dass die Gangart während des Röstens nicht reagiert, den Mindestgehalt des Minerals an ZnS , bei dem die Reaktion trotz der Anwesenheit von Siliciumdioxid bei 1350 K selbstunterhaltend wäre. Geben Sie die Antwort in Gramm ZnS pro hundert Gramm Zinkblende an.

Daten:

Über den betrachteten Temperaturbereich gemittelte molare Standardwärmekapazitäten (in $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$):

ZnS (fest):	58.05	ZnO (fest):	51.64
SO ₂ (gasförmig):	51.10	O ₂ (gasförmig):	34.24
N ₂ (gasförmig):	30.65	SiO ₂ (fest):	72.50

Molare Massen (in g mol^{-1}):

ZnS	SiO ₂
97.5	60.1

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **4.1:** Ja. Das Erwärmen des stöchiometrischen Einsatzgemischs von 298 auf 1350 K erfordert **308.56 kJ pro Mol ZnS**, während beim Rösten **448.98 kJ** freigesetzt werden.
- **4.2:** Wird die angegebene Reaktionswärme zum Erwärmen des ursprünglichen Eduktgemischs verwendet, ergibt sich eine Temperatur von **1829 K**; die Reaktion ist somit selbstunterhaltend. Falls mit der gesuchten Temperatur die **adiabatische Endtemperatur der Reaktionsprodukte** gemeint ist, beträgt sie **1840 K**.
- **4.3:** Der Mindestgehalt beträgt unter Annahme der idealen Wärmebilanz **46.8 g ZnS pro 100 g Mineral**.

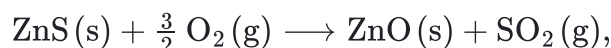
Lösung

Wir verwenden die angegebenen mittleren Wärmekapazitäten als Konstanten, setzen die Umgebungstemperatur mit 298 K an und vernachlässigen Wärmeverluste sowie Phasenübergänge.

Die beteiligten molekularen Gase sind Sauerstoff, O₂, O=O; Stickstoff, N₂, N#N; und Schwefeldioxid, SO₂, O=S=O. Zinksulfid, Zinkoxid und Siliciumdioxid sind Feststoffe mit ausgedehnten Strukturen, sodass SMILES einzelner Moleküle ihre Festkörperstrukturen nicht beschreiben.

4.1

Die ausgeglichene Röstreaktion lautet



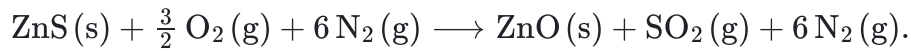
mit

$$\Delta_r H_{1350}^\circ = -448.98 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Für ein Mol ZnS beträgt der stöchiometrische Sauerstoffbedarf 1.5 mol. Da das Volumenverhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff 1 : 4 beträgt, ist die begleitende Stickstoffmenge

$$n(\text{N}_2) = 4(1.5) = 6.0 \text{ mol}.$$

Unter Einbeziehung des inerten Stickstoffs ergibt sich somit



Die gesamte Wärmekapazität dieses Einsatzgemischs beträgt

$$\begin{aligned} C_R &= (1)(58.05) + (1.5)(34.24) + (6)(30.65) \\ &= 293.31 \text{ J K}^{-1}. \end{aligned}$$

Für seine Erwärmung von 298 auf 1350 K wird folgende Wärme benötigt:

$$\begin{aligned} Q_{\text{preheat}} &= C_R(1350 - 298) \\ &= (293.31)(1052) \\ &= 308\,562.12 \text{ J} \\ &= 308.56 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Daher gilt

$$Q_{\text{released}} - Q_{\text{preheat}} = 448.98 - 308.56212 = 140.42 \text{ kJ} > 0.$$

Die Reaktion setzt genügend Wärme frei, um frisch zugeführte Edukte einschließlich des in der Luft enthaltenen Stickstoffs auf 1350 K zu bringen. **Nach dem Einleiten kann der ideale Röstprozess selbstunterhaltend ablaufen.**

4.2

Wird die Frage als Erwärmung des Einsatzgemischs verstanden, erwärmt die beim Rösten eines Mols bei 1350 K freigesetzte Wärme das ursprüngliche stöchiometrische Gemisch von 298 K auf T_{heat} :

$$C_R(T_{\text{heat}} - 298) = 448\,980 \text{ J}.$$

Damit ergibt sich

$$T_{\text{heat}} = 298 + \frac{448\,980}{293.31} = \boxed{1828.74 \text{ K} \approx 1829 \text{ K}}.$$

Da diese Temperatur über 1350 K liegt, ist die Reaktion selbstunterhaltend.

Davon zu unterscheiden ist die Frage nach der Endtemperatur nach **vollständiger adiabatischer Reaktion**. Das Endgemisch besteht aus jeweils einem Mol ZnO und SO₂ sowie sechs Mol N₂. Seine Wärmekapazität beträgt

$$\begin{aligned} C_P &= 51.64 + 51.10 + 6(30.65) \\ &= 286.64 \text{ J K}^{-1}. \end{aligned}$$

Wir verwenden einen Enthalpieweg, der aus dem Erwärmen der Edukte auf 1350 K, der Reaktion bei 1350 K und dem anschließenden Erwärmen der Produkte auf T_{ad} besteht. Für einen adiabatischen Prozess bei konstantem Druck gilt

$$308\,562.12 - 448\,980 + 286.64(T_{\text{ad}} - 1350) = 0.$$

Somit ergibt sich

$$\begin{aligned} T_{\text{ad}} &= 1350 + \frac{448\,980 - 308\,562.12}{286.64} \\ &= \boxed{1839.88 \text{ K} \approx 1840 \text{ K}}. \end{aligned}$$

Die beiden Berechnungen beschreiben unterschiedliche Größen: **1829 K ist die Temperatur, die bei Verwendung der angegebenen Reaktionswärme zur Erwärmung des Einsatzgemischs erreicht wird; 1840 K ist die adiabatische Endtemperatur der Produkte.**

4.3

Als Berechnungsgrundlage dient ein Mol ZnS , begleitet von der stöchiometrisch erforderlichen Luftmenge und n Mol inertem Siliciumdioxid.

Beim Mindestgehalt an ZnS reicht die gesamte verfügbare Reaktionswärme gerade aus, um das Einsatzgemisch und die Gangart von 298 auf 1350 K zu erwärmen. Die für Siliciumdioxid verfügbare Wärme beträgt daher

$$Q_{\text{silica,max}} = 448\,980 - 308\,562.12 = 140\,417.88 \text{ J.}$$

Folglich gilt

$$n_{\text{max}} = \frac{140\,417.88 \text{ J}}{(72.50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(1052 \text{ K})} = 1.84106 \text{ mol.}$$

Die entsprechende Masse an Siliciumdioxid beträgt

$$m(\text{SiO}_2) = (1.84106)(60.1) = 110.648 \text{ g.}$$

Ein Mol ZnS hat die Masse 97.5 g, sodass das Mineral im Grenzfall insgesamt

$$97.5 + 110.648 = 208.148 \text{ g}$$

enthält. Sein minimaler Massenanteil an ZnS in Prozent beträgt

$$100 \frac{97.5}{208.148} = 46.8417.$$

Daher ergibt sich

$$\boxed{46.8 \text{ g of ZnS per 100 g of mineral}}.$$

Ein niedrigerer Gehalt an ZnS würde nicht genügend Wärme liefern, um das stöchiometrische Einsatzgemisch und seine Siliciumdioxidgangart auf 1350 K zu bringen.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Chemische Kinetik

Nitramid NO_2NH_2 zersetzt sich in wässriger Lösung langsam gemäß der Reaktion:



Das experimentell ermittelte Geschwindigkeitsgesetz lautet:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

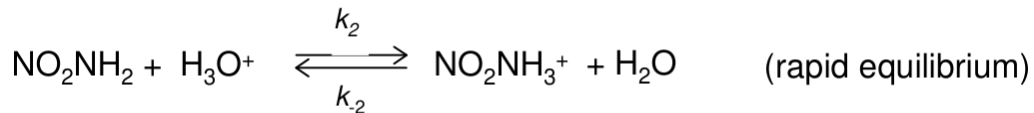
5.1 Welche scheinbare Ordnung hat diese Reaktion in einer gepufferten Lösung?

5.2 Welcher der folgenden Mechanismen eignet sich am besten zur Erklärung dieses Geschwindigkeitsgesetzes? Begründen Sie Ihre Antwort.

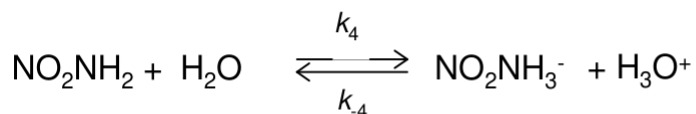
Mechanism 1:



Mechanism 2:



Mechanism 3:



5.3 Zeigen Sie den Zusammenhang zwischen der experimentell beobachteten Geschwindigkeitskonstante und den Geschwindigkeitskonstanten des gewählten Mechanismus auf.

5.4 Zeigen Sie, dass Hydroxidionen die Zersetzung von Nitramid katalysieren.

Die Zersetzung wird in einer gepufferten Lösung mit konstantem Volumen V bei konstanter Temperatur untersucht, indem der Partialdruck des Gases N_2O , das als in Wasser unlöslich betrachtet wird, in einem konstanten Gasvolumen desselben Wertes V über der Lösung gemessen wird. Dabei werden folgende Ergebnisse erhalten:

$t(\text{min})$	0	5	10	15	20	25
$p(\text{Pa})$	0	6800	12400	17200	20800	24000

Nach hinreichend langer Zeit stabilisiert sich der Druck bei 40000 Pa.

5.5 Drücken Sie den Druck p als Funktion der Zeit und der Konstante k' aus, wobei

$$k' = \frac{k}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

5.6 Überprüfen Sie grafisch, dass diese experimentellen Ergebnisse das Geschwindigkeitsgesetz bestätigen.

5.7 Berechnen Sie k' und geben Sie die Einheiten an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **5.1:** Erste Ordnung mit dem konstanten scheinbaren Geschwindigkeitskoeffizienten $k' = k/[\text{H}_3\text{O}^+]$.
- **5.2: Mechanismus 3**, an dem das Nitramidat-Ion $[\text{NH}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$ beteiligt ist.
- **5.3:** Mit den Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen gemäß dem Massenwirkungsgesetz für die Reaktionen in der angegebenen Form gilt

$$k = \frac{k_4 k_5}{k_{-4}} [\text{H}_2\text{O}].$$

Wird die Wasserkonzentration in $\tilde{k}_4 = k_4[\text{H}_2\text{O}]$ einbezogen, so gilt $k = \tilde{k}_4 k_5 / k_{-4}$.

- **5.4:** Hydroxidionen $[\text{OH}-]$ beschleunigen die Reaktion und werden regeneriert:

$$v = \frac{k}{K_w} [\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{OH}^-].$$

- **5.5:**

$$p(t) = (40000 \text{ Pa}) \left(1 - e^{-k't}\right).$$

- **5.6:** Die Auftragung von $\ln[p_\infty/(p_\infty - p)]$ gegen die Zeit ergibt wie vorhergesagt näherungsweise eine Gerade durch den Ursprung.
- **5.7:**

$$k' \approx 3.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

Lösung

Die im Folgenden verwendeten Spezies haben die folgenden Namen und SMILES. Stereochemie spielt hierbei keine Rolle.

Formel	Name	SMILES
NO_2NH_2	Nitramid	<chem>N[N+](=O)[O-]</chem>
NO_2NH^-	Nitramidat-Ion, die konjugierte Base von Nitramid	<chem>[NH-][N+](=O)[O-]</chem>
NO_2NH_3^+	N-protoniertes Nitramid	<chem>[NH3+][N+](=O)[O-]</chem>
N_2O	Lachgas oder Distickstoffmonoxid	<chem>N#[N+][O-]</chem>
H_2O	Wasser	<chem>O</chem>
H_3O^+	Oxoniumion	<chem>[OH3+]</chem>
OH^-	Hydroxidion	<chem>[OH-]</chem>

5.1 — Scheinbare Reaktionsordnung

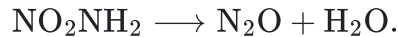
Ein Puffer hält $[\text{H}_3\text{O}^+]$ annähernd konstant. Folglich gilt

$$v = \frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = \frac{k}{\underbrace{[\text{H}_3\text{O}^+]}_{k'}} [\text{NO}_2\text{NH}_2].$$

Die Geschwindigkeit ist proportional zur ersten Potenz der Nitramidkonzentration. Die Reaktion ist somit **scheinbar erster Ordnung**, also pseudo-erster Ordnung, mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k' .

5.2 — Auswahl des Mechanismus

Bei **Mechanismus 1** lautet der einzige Elementarschritt

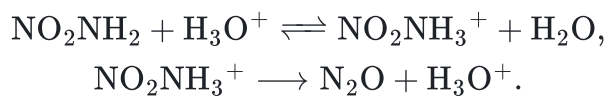


Er sagt

$$v = k_1[\text{NO}_2\text{NH}_2],$$

voraus, was die experimentell beobachtete umgekehrte Proportionalität zu $[\text{H}_3\text{O}^+]$ nicht berücksichtigt.

Bei **Mechanismus 2** lauten die Schritte



Der erste Schritt ist ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht. Bei konstanter Wasserkonzentration gilt

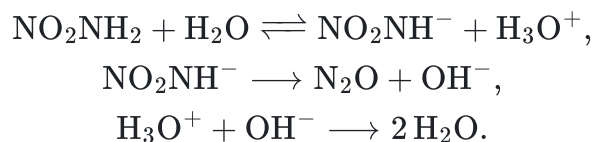
$$[\text{NO}_2\text{NH}_3^+] \propto [\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+].$$

Der langsame zweite Schritt ergibt daher

$$v = k_3[\text{NO}_2\text{NH}_3^+] \propto [\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+],$$

womit eine positive Abhängigkeit erster Ordnung von der Oxoniumionenkonzentration vorhergesagt wird. Dies widerspricht der beobachteten umgekehrten Proportionalität.

Bei **Mechanismus 3** lauten die ausgeglichenen Reaktionsschritte



Hier wurde das erste Gleichgewicht so korrigiert, dass es NO_2NH^- enthält.

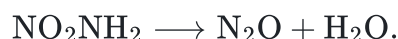
Das sich rasch einstellende Säure-Base-Gleichgewicht ergibt bei konstanter Wasserkonzentration

$$[\text{NO}_2\text{NH}^-] \propto \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}.$$

Da die Zersetzung dieses Anions der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, gilt

$$v = k_5[\text{NO}_2\text{NH}^-] \propto \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}.$$

Somit **gibt Mechanismus 3 das experimentelle Geschwindigkeitsgesetz wieder**. Die Addition seiner drei Schritte und das Kürzen der Zwischenprodukte ergeben außerdem die richtige Gesamtreaktion:



5.3 — Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten

Die Anwendung der Näherung eines sich rasch einstellenden vorgelagerten Gleichgewichts auf den ersten Schritt von Mechanismus 3 ergibt

$$k_4[\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}_2\text{O}] = k_{-4}[\text{NO}_2\text{NH}^-][\text{H}_3\text{O}^+].$$

Daher gilt

$$[\text{NO}_2\text{NH}^-] = \frac{k_4[\text{H}_2\text{O}]}{k_{-4}} \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}.$$

Einsetzen in den Geschwindigkeitsausdruck für den langsamen Schritt ergibt

$$v = k_5[\text{NO}_2\text{NH}^-] = \frac{k_4 k_5[\text{H}_2\text{O}]}{k_{-4}} \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}.$$

Der Vergleich mit dem experimentellen Gesetz liefert

$$k = \frac{k_4 k_5[\text{H}_2\text{O}]}{k_{-4}}.$$

Wasser ist das Lösungsmittel, sodass seine Konzentration praktisch konstant ist. Ist sie bereits im Koeffizienten der Hinreaktion enthalten, der durch

$$\tilde{k}_4 = k_4[\text{H}_2\text{O}],$$

definiert ist, so schreibt man dasselbe Ergebnis als

$$k = \frac{\tilde{k}_4 k_5}{k_{-4}}.$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_6 der schnellen Neutralisation geht nicht in das Geschwindigkeitsgesetz ein.

5.4 — Katalyse durch Hydroxidionen

Bei konstanter Temperatur gilt für das Ionenprodukt des Wassers in seiner konzentrationsbasierten Form

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-].$$

Somit gilt

$$\frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{OH}^-]}{K_w},$$

und das experimentelle Gesetz wird zu

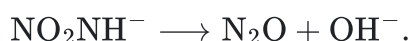
$$v = \frac{k}{K_w} [\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{OH}^-].$$

Eine Erhöhung der Hydroxidionenkonzentration erhöht daher die Geschwindigkeit.

Der katalytische Zyklus lässt sich ausdrücken als

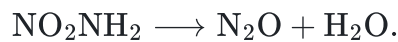


gefolgt von



Im ersten Schritt nimmt das Hydroxidion ein Proton vom Aminostickstoff des Nitramids auf; das Elektronenpaar der gespaltenen N–H-Bindung verbleibt am Stickstoff. Das entstandene Nitramidat-Ion zersetzt sich im langsamen Schritt, wobei das Hydroxidion regeneriert wird. Diese Protonenübertragungs- und Regenerationsvorgänge werden durch die SMILES allein nicht wiedergegeben.

Das Kürzen von Hydroxid und Nitramidat ergibt



Hydroxid beschleunigt die Reaktion und wird dabei regeneriert, womit seine katalytische Rolle nachgewiesen ist.

5.5 — Druck als Funktion der Zeit

Sei $a(t)$ die Konzentration des unzersetzten Nitramids und a_0 ihr Anfangswert. In der gepufferten Lösung gilt

$$-\frac{da}{dt} = k'a,$$

also

$$a(t) = a_0 e^{-k't}.$$

Ein Mol Nitramid ergibt ein Mol Distickstoffmonoxid. Mit der idealen Gasgleichung und gleichen Flüssigkeits- und Gasvolumina V gilt

$$\frac{p(t)V}{RT} = V(a_0 - a(t)).$$

Bei vollständiger Zersetzung gilt

$$\frac{p_\infty V}{RT} = Va_0.$$

Durch Division erhält man

$$\frac{p(t)}{p_\infty} = 1 - \frac{a(t)}{a_0} = 1 - e^{-k't}.$$

Daher gilt

$$p(t) = p_\infty (1 - e^{-k't}) = (40000 \text{ Pa}) (1 - e^{-k't}).$$

Die Einheiten von t müssen zu den für k' verwendeten Einheiten passen.

5.6 — Grafische Überprüfung

Durch Umstellen der Druckgleichung erhält man

$$\frac{p_\infty - p}{p_\infty} = e^{-k't},$$

und somit

$$y = \ln\left(\frac{p_\infty}{p_\infty - p}\right) = k't.$$

Das Argument des Logarithmus ist dimensionslos. Aus den Messwerten ergibt sich:

t / min	$p_\infty - p / \text{Pa}$	$y = \ln[p_\infty / (p_\infty - p)]$
0	40000	0.00000
5	33200	0.18633
10	27600	0.37106
15	22800	0.56212

t / min	$p_{\infty} - p / \text{Pa}$	$y = \ln[p_{\infty}/(p_{\infty} - p)]$
20	19200	0.73397
25	16000	0.91629

Tragen Sie im Diagramm die **Zeit in Minuten auf der horizontalen Achse** und **y auf der vertikalen Achse** auf. Die sechs Punkte liegen sehr nahe an einer Geraden, die vom Ursprung bis ungefähr (25, 0.916) ansteigt.

Eine Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate ohne Nebenbedingungen ergibt

$$y = 0.00338 + (0.03666 \text{ min}^{-1})t, \quad R^2 = 0.9998.$$

Der kleine Achsenabschnitt und der nahezu lineare Verlauf der Daten stützen das vorhergesagte Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung im Rahmen der Messgenauigkeit.

5.7 — Zahlenwert von k'

Die Steigung der Geraden ist k' . Mit dem ersten und dem letzten Messwert erhält man

$$k' = \frac{\ln\left(\frac{40000}{40000 - 24000}\right)}{25 \text{ min}} = \frac{\ln(2.5)}{25 \text{ min}} = 0.03665 \text{ min}^{-1}.$$

Dies stimmt mit der aus allen sechs Messwerten ermittelten Steigung überein. Die Umrechnung auf Sekunden ergibt

$$k' = \frac{0.03665}{60} \text{ s}^{-1} = 6.109 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

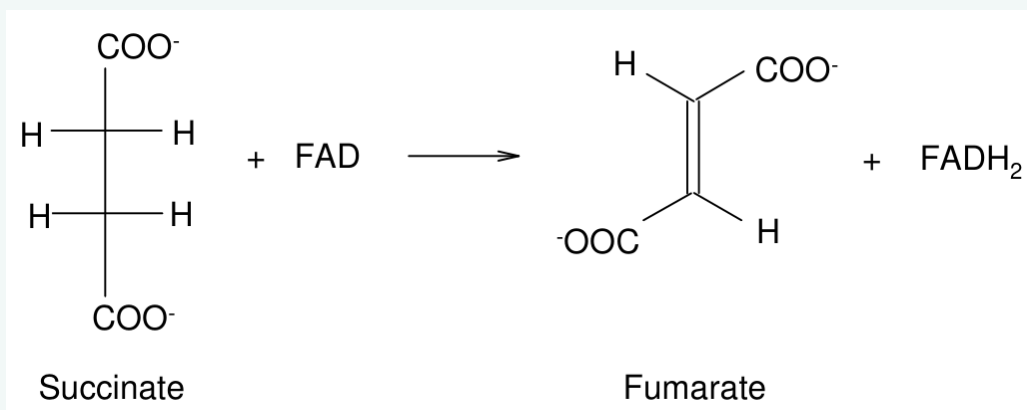
Auf eine sinnvolle Anzahl signifikanter Stellen gerundet gilt

$$k' \approx 3.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

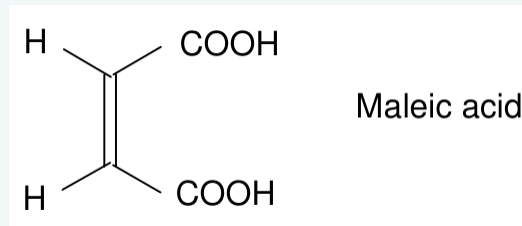
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Bioorganische Chemie

Die Dehydrierung von Succinat zu Fumarat ist ein Schritt im Tricarbonsäurezyklus nach Krebs, der durch das Enzym Succinatdehydrogenase katalysiert wird. Flavin-Adenin-Dinukleotid, FAD, wirkt dabei als Coenzym. Die Reaktionsgleichung lautet:



Die Stereochemie der Dehydrierung von Succinat zu Fumarat wurde untersucht. Betrachten Sie die enzymatische Reaktion mit den 2,3-Dideuteriosuccinaten, die den Säuren entsprechen, die durch katalytische Deuterierung (in Gegenwart von Palladium auf Kohle) von Fumar- und Maleinsäure erhalten werden.



6.1 Zeichnen Sie mithilfe von Fischer-Projektionen die Strukturen aller möglichen Stereoisomere, die durch katalytische Deuterierung von Malein- und Fumarsäure erhalten werden. Wie viele Isomere gibt es? Geben Sie an, welche davon optisch aktiv sind. Bestimmen Sie die stereochemischen Beziehungen zwischen ihnen (vergleichen Sie die Isomere paarweise). Zeigen Sie mithilfe von Newman-Projektionen die stabilste Konformation jedes Isomers.

Der Anteil an dideutertem Fumarat (das entsteht, wenn jedes der oben genannten 2,3-dideuterten Succinate der enzymatischen Reaktion unterzogen wird) beträgt 4 %, wenn Fumarsäure als Ausgangsmolekül verwendet wird, dagegen 48.5 %, wenn Maleinsäure verwendet wird.

Es wird angenommen, dass die enzymatische Dehydrierung am aktiven Zentrum am Succinat in der unter 6.1 vorgeschlagenen stabilsten Konformation erfolgt. Die Dehydrierung kann stereochemisch *syn* oder *anti* verlaufen.

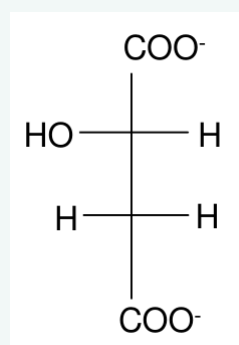
6.2 Bestimmen Sie anhand der Newman-Projektionen der stabilsten Konformationen jedes Isomers und der oben genannten Befunde den prozentualen Anteil an dideutertem Fumarat, das durch *syn*- bzw. *anti*-Dehydrierung gebildet wird.

(Nehmen Sie an, dass die Anteile an dideutertem Fumarat jeweils 0 oder 50 % betragen.)

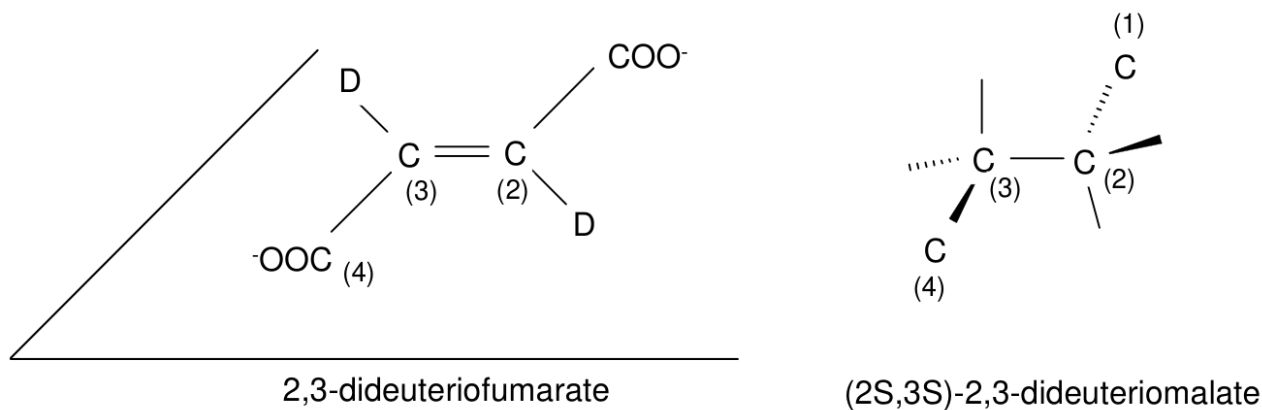
6.3 Zeigen Sie die Stereochemie der enzymatischen Dehydrierung.

Im folgenden Schritt des Krebs-Zyklus addiert Fumarat in Gegenwart des Enzyms Fumarase ein Wassermolekül unter Bildung von (*S*)-Malat (auch als L-Malat bezeichnet).

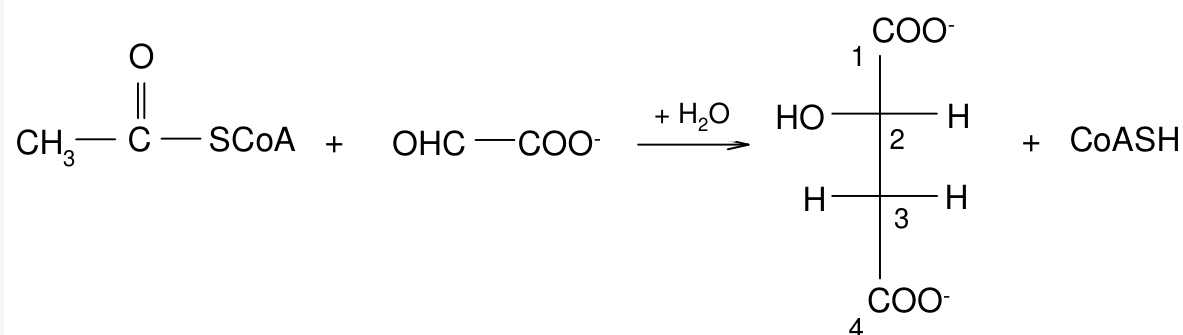
Fischer-Projektion von (*S*)-Malat:



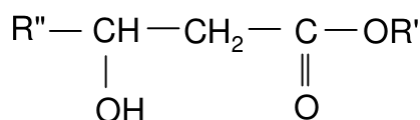
6.4 2,3-Dideuteriofumarat reagiert mit Fumarase zu (2*S*, 3*S*)-2,3-Dideuteriomalat (durch Addition von Wasser). Zeigen Sie den stereochemischen Verlauf der Reaktion. Verwenden Sie zur Beantwortung dieser Frage die folgende schematische Zeichnung.



Acetylcoenzym A, CH_3COSCoA , reagiert mit Glyoxylat, $\text{OHC}-\text{CO}_2^-$, in Gegenwart des Enzyms Malatsynthase zu (*S*)-Malat.



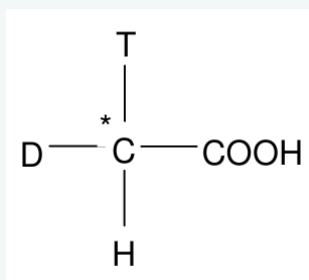
Eine ähnliche Reaktion kann zwischen einem Ester $\text{CH}_3\text{COOR}'$ (analog zum Thioester CH_3COSCoA) und einem Aldehyd $\text{R}''\text{CHO}$ (analog zum Glyoxylat) in Gegenwart von $\text{R}'-\text{O}^-$ -Ionen ablaufen. Sie führt zu einem β -Hydroxyester.



($\text{R}'-\text{O}^-$ wirkt in der Reaktion als Base, die aus dem Ester ein intermediäres Carbanion erzeugt.)

6.5 Schreiben Sie die Schritte des Mechanismus auf.

Die enzymatische Reaktion wird mit Acetylcoenzym A durchgeführt, das aus Essigsäure CHDTCOOH mit *R*-Konfiguration gewonnen wird.



(Tritium $\text{T} = {}^3_1\text{H}$, Deuterium $\text{D} = {}^2_1\text{H}$)

Das gebildete (*S*)-Malat wird durch eine enzymatische Reaktion dehydratisiert (die Umkehrreaktion zu Frage 6.4).

6.6 Welches Enzym kann verwendet werden?

Das Hauptprodukt ist monotritiiertes Fumarat (79%), daneben entstehen 21 % nicht tritiiertes Fumarat.

6.7 Zeichnen Sie die Fischer-Projektionen der beiden möglichen Strukturen des Hauptprodukts (*S*)-Malat, das aus Acetylcoenzym A mit einer markierten Acetylgruppe in *R*-Konfiguration entsteht.

6.8 Welche Produkte würden entstehen, wenn das Ausgangsmaterial eine markierte Acetylgruppe in *S*-Konfiguration hätte?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **6.1:** Es gibt **drei Stereoisomere**: meso- $(2R, 3S)$, $(2R, 3R)$ und $(2S, 3S)$. Maleinsäure liefert die meso-Verbindung; Fumarsäure liefert ein racemisches Gemisch der beiden anderen. Letztere sind einzeln optisch aktive Enantiomere; jedes ist ein Diastereomer der meso-Verbindung. Die stabilsten Konformationen sind gestaffelt, wobei die Carboxylgruppen anti zueinander stehen.
- **6.2:** Aus Maleinsäure: **0% Dideuteriofumarat bei syn- und 50% bei anti-Dehydrierung**. Aus Fumarsäure: **50% bei syn, 0% bei anti**.
- **6.3:** Succinatdehydrogenase bewirkt eine **anti-Dehydrierung**.
- **6.4:** Fumarase addiert die Hydroxygruppe und Wasserstoff **anti** unter Bildung von $(2S, 3S)$ -2,3-Dideuteriomalat. In dessen vertikaler Fischer-Projektion steht am oberen Zentrum die Hydroxygruppe links und Deuterium rechts; am unteren Zentrum steht Wasserstoff links und Deuterium rechts.
- **6.5:** Der Mechanismus lautet **Bildung des Esterenolats → Angriff am Aldehyd → Protonierung des entstandenen Alkoholats**.
- **6.6:** **Fumarase**, auch Fumarathydratase genannt.
- **6.7:** Die beiden Möglichkeiten unter Erhalt des Tritiums sind $(2S, 3S)$ -3-Tritiomalat und $(2S, 3S)$ -3-Deuterio-3-tritiomalat. In der Fischer-Projektion mit der Hydroxygruppe links an C2 steht **Tritium an C3 rechts**, gegenüber Wasserstoff oder Deuterium.
- **6.8:** Die entsprechenden Hauptprodukte unter den Malaten haben $(2S, 3R)$ -Konfiguration: Tritium steht an C3 links und wird durch Fumarase entfernt. Beim beabsichtigten stereospezifischen Vergleich kehren sich die Fumaratanteile zu **79% nicht tritiiertem und 21% monotritiiertem** Fumarat um.

Lösung

In den SMILES steht durchgehend [2H] für Deuterium und [3H] für Tritium. In einer Fischer-Projektion zeigen horizontale Bindungen zum Betrachter hin und vertikale Bindungen von ihm weg. In den unten explizit angegebenen SMILES der Cofaktoren werden protonierte Phosphatgruppen verwendet.

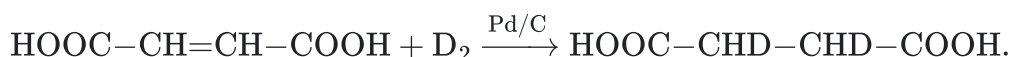
6.1 — Produkte der katalytischen Deuterierung

Die Ausgangsverbindungen sind:

- Maleinsäure, das *Z*-Isomer: $\text{O}=\text{C}(\text{O})/\text{C}=\text{C}\backslash\text{C}(=\text{O})\text{O}$.
- Fumarsäure, das *E*-Isomer: $\text{O}=\text{C}(\text{O})/\text{C}=\text{C}/\text{C}(=\text{O})\text{O}$.
- Molekulares Deuterium: $[\text{2H}][\text{2H}]$.

Die katalytische Addition an Palladium verläuft **syn**: Beide Deuteriumatome werden von derselben Seite der Doppelbindung angelagert.

Die ausgeglichene Additionsreaktion lautet



Jedes Produkt besitzt stereogene Zentren an C2 und C3, da D und H unterscheidbar sind. Ihre CIP-Prioritäten lauten



Von den vier formalen Konfigurationen beschreiben (*2R, 3S*) und (*2S, 3R*) dieselbe meso-Verbindung. Somit gibt es **drei Stereoisomere**.

Für die geforderten Fischer-Projektionen wird C1 oben und C4 unten angeordnet, mit jeweils einer endständigen COOH-Gruppe:

Produkt	Isomere SMILES	C2: links, rechts	C3: links, rechts
meso-(<i>2R, 3S</i>)-2,3-Dideuteriobernsteinsäure	<chem>O=C(O)[C@H]([2H])[C@H]([2H])C(=O)O</chem>	H, D	H, D
(<i>2R, 3R</i>)-2,3-Dideuteriobernsteinsäure	<chem>O=C(O)[C@H]([2H])[C@@H]([2H])C(=O)O</chem>	H, D	D, H
(<i>2S, 3S</i>)-2,3-Dideuteriobernsteinsäure	<chem>O=C(O)[C@@H]([2H])[C@H]([2H])C(=O)O</chem>	D, H	H, D

Daraus folgt:

- **Maleinsäure + syn-Addition** ergibt die **meso**-Verbindung.
- **Fumarsäure + syn-Addition** ergibt gleiche Mengen der *RR*- und *SS*-Verbindungen, da ihre beiden Seiten an einem achiralen Katalysator gleichwertig sind.

Die *RR*- und *SS*-Verbindungen sind Enantiomere und einzeln optisch aktiv. Ihr racemisches Gemisch ist optisch inaktiv. Die meso-Verbindung ist achiral und optisch inaktiv; sie ist ein Diastereomer jedes Mitglieds des Enantiomerenpaares.

Für die Newman-Projektionen blickt man **von C2 in Richtung C3**. Die vordere Carboxylgruppe wird auf **12 Uhr** und die hintere Carboxylgruppe auf **6 Uhr** angeordnet. Die folgenden Uhrzeigerpositionen legen alle drei Projektionen fest:

Isomer	Substituenten am vorderen C2	Substituenten am hinteren C3
meso-(<i>2R, 3S</i>)	D auf 4 Uhr; H auf 8 Uhr	D auf 10 Uhr; H auf 2 Uhr
(<i>2R, 3R</i>)	D auf 4 Uhr; H auf 8 Uhr	D auf 2 Uhr; H auf 10 Uhr

Isomer	Substituenten am vorderen C2	Substituenten am hinteren C3
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)	D auf 8 Uhr; H auf 4 Uhr	D auf 10 Uhr; H auf 2 Uhr

Diese Konformationen sind gestaffelt, mit einem Carboxyl–Carboxyl-Diederwinkel von 180° . Sie minimieren die Wechselwirkung zwischen den beiden großen Carboxylgruppen; in den Dianionen halten sie außerdem die negativen Ladungen voneinander fern.

Die entsprechenden enzymatischen Substrate sind:

- meso-(2*R*, 3*S*)-2,3-Dideuteriosuccinat: $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])[\text{C}@\text{H}](\text{[2H]})[\text{C}@\text{H}](\text{[2H]})\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$.
- (2*R*, 3*R*)-2,3-Dideuteriosuccinat: $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])[\text{C}@\text{H}](\text{[2H]})[\text{C}@@\text{H}](\text{[2H]})\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$.
- (2*S*, 3*S*)-2,3-Dideuteriosuccinat: $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])[\text{C}@@\text{H}](\text{[2H]})[\text{C}@\text{H}](\text{[2H]})\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$.

6.2 — Vorhergesagte prozentuale Anteile an Dideuteriofumarat

Die möglichen Fumaratprodukte sind:

- Unmarkiertes Fumarat: $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])/\text{C}=\text{C}/\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$.
- Monodeuteriofumarat: $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])/\text{C}(\text{[2H]})=\text{C}/\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$.
- 2,3-Dideuteriofumarat: $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])/\text{C}(\text{[2H]})=\text{C}(\text{[2H]})/\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$.

Dideuteriofumarat entsteht nur dann, wenn **beide gewöhnlichen Wasserstoffatome entfernt werden**, sodass beide Deuteriumatome im Alken verbleiben.

Für das meso-Substrat zeigt die Newman-Projektion ein anti-ständiges H/H-Paar und ein anti-ständiges D/D-Paar. Bei einer anti-Eliminierung können daher entweder beide Deuteriumatome oder keines erhalten bleiben. Unter der vorgegebenen Idealisierung ergibt dies 50% dideutertes Produkt. Eine syn-Eliminierung entfernt ein Wasserstoff- und ein Deuteriumatom und liefert Monodeuteriofumarat.

Bei den *RR/SS*-Substraten enthalten die anti-ständigen Paare jeweils ein Wasserstoff- und ein Deuteriumatom. Die anti-Eliminierung liefert daher kein Dideuteriofumarat. Die formale syn-Alternative ergibt das komplementäre Ergebnis von 50%.

Ausgangssäure	Erhaltenes deuteriertes Succinat	Dideuteriofumarat aus syn-Eliminierung	Dideuteriofumarat aus anti-Eliminierung
Maleinsäure	meso	0%	50%
Fumarsäure	racemisches <i>RR</i> + <i>SS</i>	50%	0%

Diese Prozentangaben verwenden die in der Aufgabe vorgeschriebene 0/50%-Näherung.

6.3 — Stereochemie der Succinatdehydrogenase

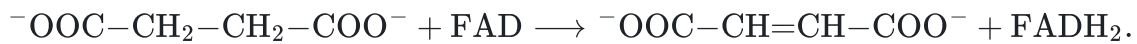
Experimentell gilt:

- aus Maleinsäure gewonnenes Substrat: $48.5\% \approx 50\%$,
- aus Fumarsäure gewonnenes Substrat: $4\% \approx 0\%$.

Dies stimmt mit der **anti**-Spalte überein.

In der oben angegebenen meso-Newman-Projektion wird die Entfernung des vorderen Wasserstoffatoms auf **8 Uhr** und des hinteren Wasserstoffatoms auf **2 Uhr** eingezeichnet. Ihr Diederwinkel beträgt 180° ; beide Deuteriumatome verbleiben im entstehenden Fumarat.

Für unmarkiertes Succinat, $\text{O}=\text{C}(\text{[O-]})\text{CCC}(=\text{O})\text{[O-]}$, lautet die ausgeglichene Gesamtreaktion

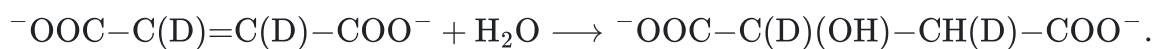


Die Strukturen der Cofaktoren sind:

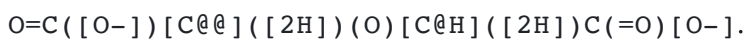
- Flavin-Adenin-Dinukleotid, FAD: CC1=CC2=C(C=C1C)N(C3=NC(=O)NC(=O)C3=N2)C[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)COP(=O)(O)OP(=O)(O)OC[C@H]4O[C@@H](n5cnc6c(N)ncnc65)[C@H](O)[C@@H]4O.
- Reduziertes Flavin-Adenin-Dinukleotid, FADH_2 :
CC1=CC2=C(C=C1C)N(C3NC(=O)NC(=O)C3=N2)C[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)COP(=O)(O)OP(=O)(O)OC[C@H]4O[C@@H](n5cnc6c(N)ncnc65)[C@H](O)[C@@H]4O.

6.4 — Stereochemie der durch Fumarase katalysierten Hydratisierung

Wasser, O , addiert sich an 2,3-Dideuteriofumarat gemäß



Das vorgegebene Produkt ist ($2S, 3S$)-**2,3-Dideuteriomalat**:



Zum Vergleich lautet die Struktur von gewöhnlichem (S)-Malat:



Die Fischer-Projektion des Produkts besitzt eine vertikale $\text{C1}-\text{C2}-\text{C3}-\text{C4}$ -Kette:

Zentrum	Linker Substituent	Rechter Substituent
C2	OH	D
C3	H	D

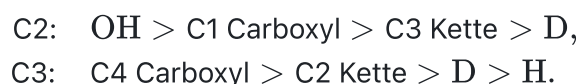
Die beiden endständigen Gruppen sind COO^- .

Die **konkrete, in der Aufgabe vorgegebene Keilstrichzeichnung** wird wie folgt ergänzt:

- An **C3** wird **D** an die gewöhnliche, nach oben zeigende Bindung und **H** an die gestrichelte, nach links zeigende Bindung gesetzt.
- An **C2** wird **OH** an den ausgefüllten, nach rechts zeigenden Keil und **D** an die gewöhnliche, nach unten zeigende Bindung gesetzt.
- Die bereits eingezeichneten Bindungen zu **C1** und **C4** bleiben unverändert.

Das neu eingeführte Wasserstoffatom liegt hinter der Zeichenebene, während die neu eingeführte Hydroxygruppe davor liegt. Die Hydratisierung verläuft daher **anti**.

Die Konfigurationszuordnungen ergeben sich aus:



Beide Zentren sind wie gefordert S .

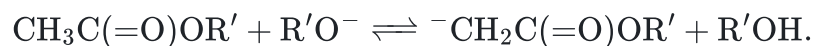
6.5 — Mechanismus der Ester-Aldehyd-Reaktion

Es handelt sich um eine **aldolartige Addition eines Esterenolats an einen Aldehyd**.

In den nachstehenden generischen SMILES steht [*:1] für R' und [*:2] für R'' .

Spezies	Name oder Beschreibung	SMILES
$\text{CH}_3\text{COOR}'$	Essigsäureester	<chem>CC(=O)O[*:1]</chem>
$\text{R}'\text{O}^-$	Alkoholatbase	<chem>[O-][*:1]</chem>
$\text{R}'\text{OH}$	Entsprechender Alkohol	<chem>O[*:1]</chem>
$\text{R}''\text{CHO}$	Aldehyd	<chem>O=C[*:2]</chem>
$^-\text{CH}_2\text{COOR}'$	Enolat-Grenzstruktur mit Ladung am Kohlenstoff	<chem>[CH2-]C(=O)O[*:1]</chem>
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{O}^-)\text{OR}'$	Enolat-Grenzstruktur mit Ladung am Sauerstoff	<chem>C=C([O-])O[*:1]</chem>
$\text{R}''\text{CH}(\text{O}^-)\text{CH}_2\text{COOR}'$	Alkoholat des Additionsprodukts	<chem>[*:2]C([O-])CC(=O)O[*:1]</chem>
$\text{R}''\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOR}'$	β -Hydroxyester	<chem>[*:2]C(O)CC(=O)O[*:1]</chem>

Schritt 1: Abspaltung eines α -Wasserstoffatoms.

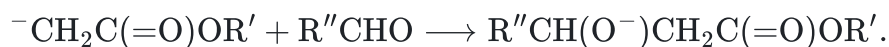


Das freie Elektronenpaar am Sauerstoff der Base greift ein α -Wasserstoffatom an, und die Elektronen der C–H-Bindung verbleiben im Esterenolatsystem:



Dies sind mesomere Grenzstrukturen eines einzigen Zwischenprodukts.

Schritt 2: Bildung der Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindung.



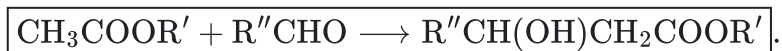
Der Enolatkohlenstoff greift den Carbonylkohlenstoff des Aldehyds an. Die π -Elektronen der Carbonylgruppe des Aldehyds werden auf den Sauerstoff verschoben.

Schritt 3: Protonierung.



Das entstandene Alkoholat nimmt ein Proton vom Alkohol auf, wodurch die Base regeneriert wird.

Die ausgeglichene Nettoreaktion lautet



Für diese allgemeine Reaktion ist keine eindeutige Produktkonfiguration vorgegeben. Bei der enzymatischen Entsprechung steuert die Malatsynthase die Konfiguration des neu gebildeten, die Hydroxygruppe tragenden Zentrums so, dass die S -Konfiguration entsteht.

6.6 – Enzym für die Dehydratisierung

Verwendet wird **Fumarase**, dasselbe Enzym, das die Hydratisierung in 6.4 katalysiert. Seine Reaktion ist reversibel:



Die mikroskopische Reversibilität erfordert, dass die Dehydratisierung den umgekehrten stereochemischen Weg nimmt.

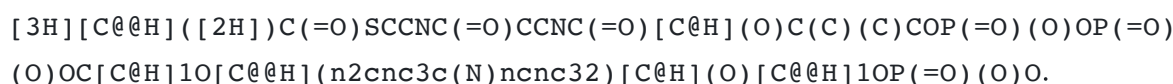
In der Fischer-Ausrichtung mit der Hydroxygruppe an C2 auf der **linken** Seite entfernt Fumarase diese Hydroxygruppe zusammen mit dem Wasserstoffisotop **links an C3**. Diese Zuordnung ist für 6.7 und 6.8 entscheidend.

6.7 — Malate aus der *R*-markierten Acetylgruppe

Die ausdrücklich vorgegebene Ausgangssäure ist (*R*)-[2-Deuterio,2-tritio]essigsäure:



Das entsprechende *R*-markierte Acetyl-CoA lautet:



Das andere Kohlenstoffsubstrat ist **Glyoxylat**, O=CC(=O)[O-]. Sein Carboxyl- und sein Aldehydkohlenstoff werden zu C1 bzw. C2 des Malats. Der Methylkohlenstoff der Acetylgruppe wird zu C3, und ihr Carbonylkohlenstoff wird zu C4.

Die Bildung der C–C-Bindung erfordert die Abspaltung eines Isotops aus der markierten Methylgruppe:

- Bei Abspaltung von **H** verbleiben **D** und **T** an C3 des Malats.
- Bei Abspaltung von **D** verbleiben **H** und **T** an C3 des Malats.

Das als Hauptprodukt gebildete Fumarat behält Tritium. Da Fumarase das **links stehende Isotop an C3** entfernt, muss bei dem Malat, das dieses Fumarat liefert, **Tritium rechts stehen**.

Die beiden geforderten Fischer-Projektionen haben daher endständige COO--Gruppen, an C2 die Hydroxygruppe links und Wasserstoff rechts sowie die folgenden Substituenten an C3:

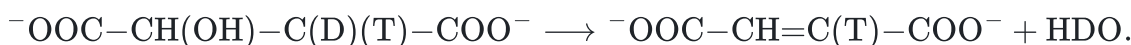
Malat unter Erhalt des Tritiums	C3 links	C3 rechts	Isomere SMILES
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)-3-Tritiomalat	H	T	<chem>O=C([O-])[C@@H](O)[C@H]([3H])C(=O)[O-]</chem>
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)-3-Deuterio-3-tritiomalat	D	T	<chem>O=C([O-])[C@@H](O)[C@]([2H])([3H])C(=O)[O-]</chem>

An C3 lautet die Prioritätsfolge Carboxylkohlenstoff > C2-Kohlenstoff > **T** > **H** oder **D**, was in beiden Fällen *3*S** ergibt.

Die formalen, hinsichtlich der Isotope ausgeglichenen Dehydratisierungsgleichungen lauten



und

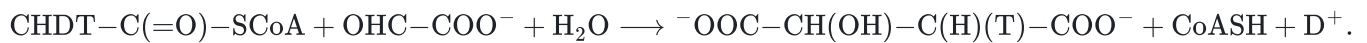
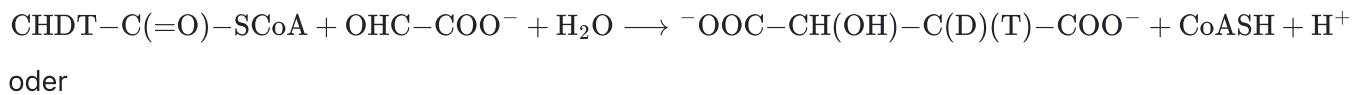


Dabei gilt:

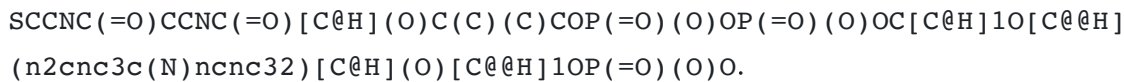
- Monotritiiertes Fumarat ist O=C([O-])/C([3H])=C/C(=O)[O-].
- Monodeutiertes Wasser, **HDO**, ist [2H]O.

Beide Malate liefern daher dasselbe tritiumhaltige Fumarat. Der angegebene Tritiumerhalt von 79% legt die Position des erhalten gebliebenen Tritiums fest, bestimmt aber **nicht** die einzelnen Mengen dieser beiden Malat-Isotopologen.

Der Vollständigkeit halber lassen sich die Synthesebilanzen mit den oben verwendeten Carboxylatzuständen wie folgt schreiben:

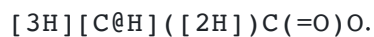


Proton und Deuteron sind $[\text{H}^+]$ und $[\text{2H}^+]$. Coenzym A, CoASH, lautet:

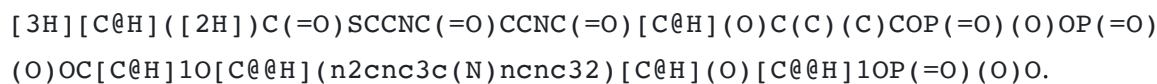


6.8 — Produkte aus der *S*-markierten Acetylgruppe

Die entgegengesetzt konfigurierte Ausgangssäure, (*S*)-[2-Deuterio,2-tritio]essigsäure, lautet:



Das entsprechende *S*-markierte Acetyl-CoA lautet:

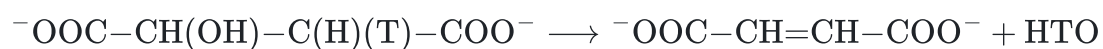


Beim beabsichtigten stereospezifischen Vergleich kehrt die Umkehrung der Konfiguration der Acetylgruppe die Anordnung der Isotope an C3 um. Das Enzym erzeugt weiterhin das die Hydroxygruppe tragende Zentrum an C2 mit *S*-Konfiguration.

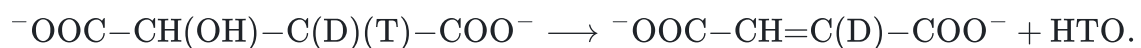
Somit sind die entsprechenden Hauptprodukte unter den Malaten **C3-Epimere**, mit der Hydroxygruppe links und Wasserstoff rechts an C2 sowie:

Malat	C3 links	C3 rechts	Isomere SMILES
(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)-3-Tritiomalat	T	H	<chem>O=C([O-])[C@@H](O)[C@@H]([3H])C(=O)[O-]</chem>
(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)-3-Deuterio-3-tritiomalat	T	D	<chem>O=C([O-])[C@@H](O)[C@@]([2H])([3H])C(=O)[O-]</chem>

Fumarase entfernt nun Tritium:



oder



Monotritiiertes Wasser, HTO, ist $[\text{3H}]\text{O}$. Die Fumaratprodukte sind daher unmarkiertes Fumarat bzw. Monodeuteriofumarat; beide sind **nicht tritiiert**.

Bei unveränderten Verzweigungsanteilen vertauschen sich die Reaktionswege mit Tritiumerhalt und Tritiumverlust:

$$f_{\text{T retained}}(S) = 1 - f_{\text{T retained}}(R) = 1 - 0.79 = 0.21.$$

Die erwartete Fumaratverteilung lautet somit

79% nicht tritiiertes Fumarat, 21% monotritiiertes Fumarat.

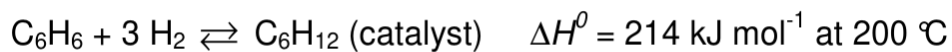
Die Aufgabe gibt nicht an, wie sich der nicht tritiierte Anteil auf unmarkiertes und monodeutiertes Fumarat verteilt.

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

Aufgabe 7: Hydrierung von Benzol in kontinuierlich betriebenen Reaktoren

Kreuzen Sie bei dieser Aufgabe das entsprechende Kästchen in den Tabellen des Antwortbogens an.

Die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan wird in kontinuierlich betriebenen Reaktoren durchgeführt. Die Reaktion lautet wie folgt:



Zwei grundlegende Typen kontinuierlich betriebener Reaktoren werden untersucht: ein kontinuierlicher Rohrreaktor mit Pfropfenströmung und ein kontinuierlicher Rührkesselreaktor.

Der kontinuierliche Rohrreaktor mit Pfropfenströmung (Abb. 1)

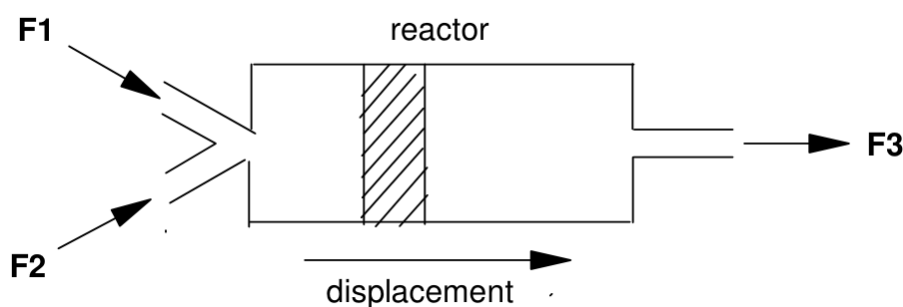


Abb. 1

Die Reaktanten werden am Einlass des Reaktors zugeführt und gemischt (Ströme F1 und F2). Jede Schicht des Reaktionsmediums (markierter Bereich in der Abbildung) bewegt sich durch den Rohrreaktor, ohne sich mit den anderen Schichten zu vermischen, und verlässt den Reaktor (Strom F3). Sobald sich ein stationärer Strömungszustand eingestellt hat, sind die Konzentrationen und Bedingungen zeitunabhängig, hängen jedoch vom Ort im Reaktor ab.

Der kontinuierliche Rührkesselreaktor (Abb. 2)

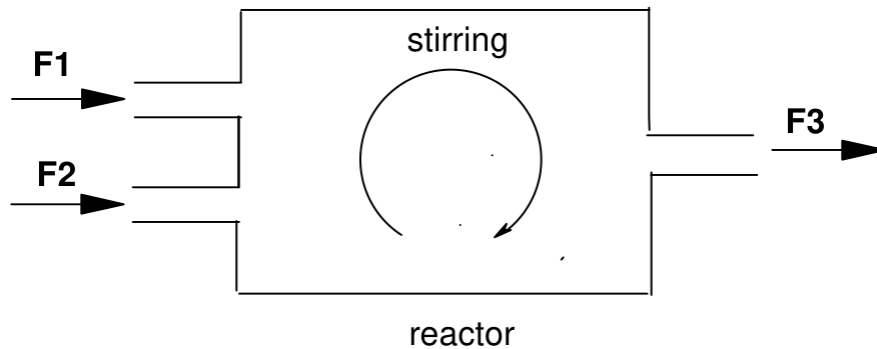


Abb. 2

Die Reaktanten werden dem Reaktor zugeführt (Ströme F1 und F2). Im Reaktor werden sie augenblicklich und vollständig durchmischt. Sobald sich ein stationärer Strömungszustand eingestellt hat, sind die Konzentrationen und Bedingungen zeitunabhängig und an jedem Ort im Reaktor gleich.

Die differentielle Ausbeute der Hydrierung (Y) ist gegeben durch

$$Y = -\frac{d([C_6H_{12}])}{d([C_6H_6])}.$$

Der Anteil des bereits hydrierten Benzols ist gegeben durch

$$p = \frac{[C_6H_{12}]}{[C_6H_{12}] + [C_6H_6]}.$$

Der Zusammenhang zwischen p und Y ist in Abb. 3 dargestellt.

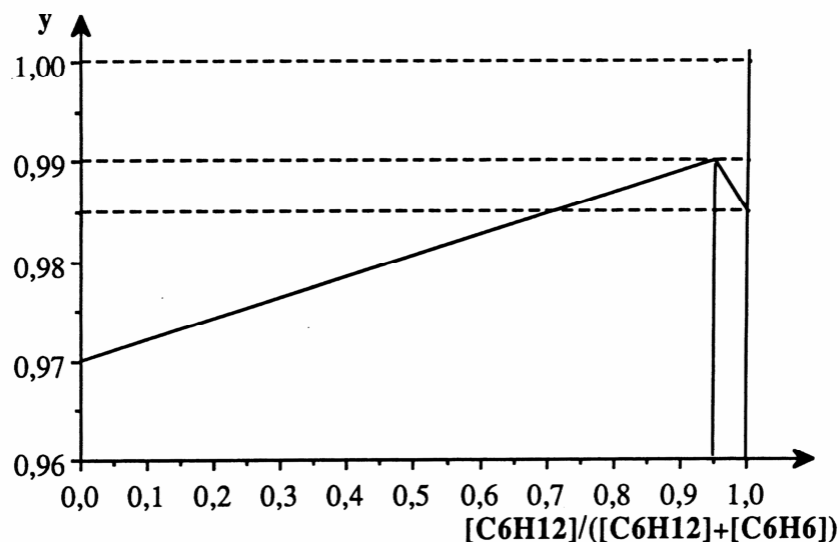


Abb. 3

Ziel ist es, nahezu das gesamte Benzol zu hydrieren, d. h. $0.9 \leq p \leq 1$, und dabei die bestmögliche mittlere Ausbeute zu erzielen:

$$Y = -\frac{\Delta[\text{C}_6\text{H}_{12}]}{\Delta[\text{C}_6\text{H}_6]}.$$

7.1 Bei welchem Wert von p erreicht ein kontinuierlicher Rührkesselreaktor die maximale mittlere Ausbeute der Hydrierung? Wie groß ist der maximale Wert von Y ?

7.2 Geben Sie für einen kontinuierlichen Rohrreaktor mit Pfropfenströmung einen ungefähren Wert von Y für $0.9 \leq p \leq 1$ an:

$Y = 0.97, 0.98, 0.99$ oder 1.00 ?

7.3 Stellen Sie im Diagramm (Abb. 3) durch graue Schattierung die Benzolmengen dar, die in Anlage P (Rohrreaktor mit Pfropfenströmung) und Anlage MP (Rührkesselreaktor + Rohrreaktor mit Pfropfenströmung) verloren gehen.

7.4 Geben Sie die jährlichen Benzolverluste in den Anlagen P und MP bei einem angenommenen jährlichen Verbrauch von 100 000 Tonnen Benzol an.

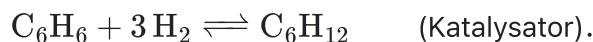
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **7.1:** $p \approx 0.95$; maximale mittlere Ausbeute $Y_{\max} \approx 0.99$, oder **99%**.
- **7.2:** $Y \approx 0.98$, oder **98%**.
- **7.3:** Schattieren Sie für **P** die Fläche zwischen $Y = 1$ und der eingezeichneten Kurve im Bereich $0 \leq p \leq 1$. Schattieren Sie für **MP** die Fläche zwischen $Y = 1$ und $Y = 0.99$ im Bereich $0 \leq p \leq 0.95$ und anschließend die Fläche zwischen $Y = 1$ und dem abfallenden Abschnitt der eingezeichneten Kurve im Bereich $0.95 \leq p \leq 1$.
- **7.4:** Die jährlichen Benzolverluste betragen ungefähr 2.0×10^3 **Tonnen für P** und 1.0×10^3 **Tonnen für MP**.

Lösung

Die gewünschte Reaktion lautet



Die beteiligten Stoffe sind Benzol c1ccccc1, Wasserstoff [H][H] und Cyclohexan C1CCCCC1. Ein Mol Benzol ergibt bei der gewünschten Reaktion ein Mol Cyclohexan. Eine differentielle Ausbeute unter eins bedeutet daher, dass ein Teil des verbrauchten Benzols nicht als Cyclohexan vorliegt.

Wir verwenden $\bar{Y}$ für die **mittlere Ausbeute**, um sie von der differentiellen Ausbeute $Y(p)$ zu unterscheiden.

7.1

In einem ideal durchmischten Rührkesselreaktor ist die Zusammensetzung einheitlich. Die gesamte Reaktion findet daher bei demselben p und mit derselben differentiellen Ausbeute statt. Folglich gilt

$$\bar{Y}_{\text{stirred}} = Y(p).$$

Das Maximum der eingezeichneten Kurve liegt ungefähr bei

$$p = 0.95, \quad \bar{Y}_{\max} = 0.99.$$

7.2

In einem Rohrreaktor mit Pfropfenströmung durchläuft jede Materialschicht nacheinander Zusammensetzungen vom Eintrittswert $p = 0$ bis zum Austrittswert. Ihre mittlere Ausbeute ergibt sich daher als Mittelwert der differentiellen Ausbeuten entlang dieses Weges.

Genauer gilt, wenn X der Anteil des zugeführten Benzols ist, der verbraucht wurde,

$$\bar{Y}_P = \frac{1}{X_f} \int_0^{X_f} Y(p(X)) \, dX.$$

Da die Ausbeuten nahe bei eins liegen, ist $p \approx X$ für die geforderte grafische Abschätzung ausreichend. Über den wesentlichen ansteigenden Abschnitt beträgt die mittlere Ausbeute ungefähr

$$\bar{Y}_P \approx \frac{0.97 + 0.99}{2} = 0.98.$$

Eine Verschiebung des Austrittswertes innerhalb von $0.9 \leq p \leq 1$ ändert dies nur geringfügig. Die passende Auswahl ist daher

$$\bar{Y}_P \approx 0.98.$$

7.3

Die Größe $1 - Y$ gibt den Anteil einer zusätzlich verbrauchten Benzolmenge an, aus dem kein Cyclohexan entsteht. Mit $p \approx X$ liefert ihr Integral die grafische Abschätzung des Benzolverlustes.

Für den Vergleich wird angenommen, dass beide Anlagen bei $p = 1$ enden und die Rührkesselstufe von MP bei ihrem optimalen Wert $p = 0.95$ betrieben wird.

- **Anlage P:** Schattieren Sie die gesamte Fläche unterhalb der horizontalen Geraden $Y = 1$ und oberhalb der ursprünglichen Ausbeutekurve von $p = 0$ bis $p = 1$. Ihre untere Begrenzung steigt von $(0, 0.97)$ auf $(0.95, 0.99)$ an und fällt dann auf $(1, 0.985)$ ab.
- **Anlage MP:** In der Rührkesselstufe läuft die Reaktion bei $Y = 0.99$ ab; schattieren Sie daher das durch $p = 0$, $p = 0.95$, $Y = 0.99$ und $Y = 1$ begrenzte Rechteck. Ergänzen Sie für die anschließende Rohrreaktorstufe mit Pfropfenströmung die Fläche zwischen $Y = 1$ und der abfallenden Kurve von $p = 0.95$ bis $p = 1$.

Gleichwertig lässt sich die Schattierung für MP als Streifen der Höhe 0.01 über das gesamte Intervall $0 \leq p \leq 1$ zusammen mit einem kleinen Dreieck darunter im Bereich $0.95 \leq p \leq 1$ darstellen.

7.4

Aus dem Diagramm liest man ab:

$$Y(0) \approx 0.970, \quad Y(0.95) \approx 0.990, \quad Y(1) \approx 0.985.$$

Für **P** besteht die schattierte Fläche aus zwei Trapezen:

$$\begin{aligned}
 A_P &= \frac{(1 - 0.970) + (1 - 0.990)}{2} (0.95) \\
 &\quad + \frac{(1 - 0.990) + (1 - 0.985)}{2} (0.05) \\
 &= 0.019 + 0.000625 \\
 &= 0.019625.
 \end{aligned}$$

Die grafische Abschätzung des jährlichen Verlustes ergibt daher

$$m_{\text{loss,P}} \approx 100\,000 \text{ t yr}^{-1} \times 0.019625 = 1962.5 \text{ t yr}^{-1}.$$

Mit der durch das Diagramm gerechtfertigten Genauigkeit gilt

$$m_{\text{loss,P}} \approx 2.0 \times 10^3 \text{ t yr}^{-1}.$$

Für **MP** besteht die schattierte Fläche aus einem Rechteck, gefolgt von demselben abschließenden Trapez:

$$\begin{aligned}
 A_{\text{MP}} &= (1 - 0.990)(0.95) + \frac{(1 - 0.990) + (1 - 0.985)}{2} (0.05) \\
 &= 0.0095 + 0.000625 \\
 &= 0.010125.
 \end{aligned}$$

Somit gilt

$$m_{\text{loss,MP}} \approx 100\,000 \text{ t yr}^{-1} \times 0.010125 = 1012.5 \text{ t yr}^{-1},$$

oder, angemessen gerundet,

$$m_{\text{loss,MP}} \approx 1.0 \times 10^3 \text{ t yr}^{-1}.$$

Dabei handelt es sich um Massen an **verlorenem Benzol**, sodass keine Umrechnung von Benzol zu Cyclohexan anhand der molaren Massen erforderlich ist.

Die Methode der schattierten Flächen ist eine Näherung für kleine Verluste: Streng genommen berücksichtigt p das durch die Bildung anderer Produkte verlorene Material nicht und unterscheidet sich daher geringfügig vom tatsächlichen Benzolumsatz X . Dieser Unterschied ändert die angegebenen gerundeten Antworten nicht.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.