

IChO 1993

Theorieaufgaben und Lösungen · Perugia, Italien · 5 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1993/

Aufgabe 1: Radioaktives Iod-131 in der Nuklearmedizin

^{131}I ist ein radioaktives Isotop des Iods (e^- -Strahler), das in der Nuklearmedizin bei analytischen Verfahren zur Bestimmung endokriner Funktionsstörungen der Schilddrüse mittels Szintigraphie verwendet wird. Die Zerfallskonstante k von ^{131}I beträgt $9.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Fragen:

1.1 Geben Sie die Zerfallsreaktion von ^{131}I an.

1.2 Berechnen Sie die Halbwertszeit von ^{131}I in Tagen.

1.3 Berechnen Sie die Zeit (in Tagen), die erforderlich ist, bis die Aktivität einer Probe von ^{131}I auf 30 % des ursprünglichen Wertes gesunken ist.

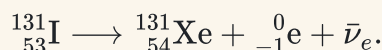
1.4 Ein Geigerzähler kann Aktivitäten in der Größenordnung von $10^{-4} \mu\text{C}$ nachweisen. Berechnen Sie die kleinste Menge an ^{131}I (in Gramm), die mit diesem Zähler nachgewiesen werden könnte.

1 Curie (c) ist die Menge eines Radioisotops, die 3.7×10^{10} Zerfälle s^{-1} erzeugt.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **1.1**



Das Tochternuklid ist Xenon-131 (atomares SMILES: [131Xe]).

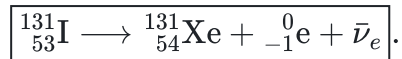
- **1.2** $t_{1/2} = 8.08 \text{ Tage}$.
- **1.3** $t = 14.0 \text{ Tage}$.
- **1.4** $m_{\min} \approx 8.1 \times 10^{-16} \text{ g}$.

Lösung

1.1

Beim Beta-Minus-Zerfall wird ein Neutron im Kern unter Emission eines Elektrons und eines Elektron-Antineutrinos, $\bar{\nu}_e$, in ein Proton umgewandelt. Die Massenzahl bleibt daher unverändert, während die Ordnungszahl um eins zunimmt.

Iod hat die Ordnungszahl 53, daher hat das Tochternuklid die Ordnungszahl 54 und ist Xenon:



Die Bilanz der Massenzahlen lautet $131 = 131 + 0$, und die Bilanz der Kernladungen lautet $53 = 54 - 1$. Das Antineutrino hat die elektrische Ladung null und die Nukleonenzahl null.

Die Isotopenatome sind Iod-131, $[{}^{131}\text{I}]$, und Xenon-131, $[{}^{131}\text{Xe}]$; diese atomaren SMILES identifizieren die Isotope, während die Gleichung die Kernumwandlung beschreibt.

1.2

Der radioaktive Zerfall folgt dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung

$$-\frac{dN}{dt} = kN, \quad N(t) = N_0 e^{-kt},$$

wobei $N(t)$ die Anzahl der noch nicht zerfallenen Kerne ist. Nach Ablauf der Halbwertszeit gilt $N/N_0 = 1/2$, woraus sich ergibt:

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

Somit gilt:

$$t_{1/2} = \frac{0.693147}{9.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}} = 6.9803 \times 10^5 \text{ s}.$$

Mit 1 Tag = 86400 s ergibt sich:

$$\boxed{t_{1/2} = 8.08 \text{ Tage}}.$$

1.3

Die Aktivität ist $A = kN$, sodass sie im gleichen Verhältnis wie die Anzahl der radioaktiven Kerne abnimmt:

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

Für eine Aktivität von 30% des ursprünglichen Wertes gilt:

$$0.30 = e^{-kt}, \quad t = \frac{-\ln(0.30)}{k}.$$

Daher gilt:

$$t = \frac{1.203973}{9.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}} = 1.21246 \times 10^6 \text{ s},$$

und

$$\boxed{t = \frac{1.21246 \times 10^6}{86400} \text{ Tage} = 14.0 \text{ Tage}}.$$

1.4

Die kleinste nachweisbare Aktivität wird in Zerfälle pro Sekunde umgerechnet:

$$A_{\min} = 10^{-4} \mu\text{C} = 10^{-10} \text{ c}.$$

Mit der angegebenen Umrechnung für Curie ergibt sich:

$$A_{\min} = 10^{-10} \times 3.7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} = 3.7 \text{ s}^{-1} = 3.7 \text{ Bq.}$$

Da $A = kN$ gilt, beträgt die entsprechende Anzahl radioaktiver Kerne

$$N_{\min} = \frac{A_{\min}}{k} = \frac{3.7 \text{ s}^{-1}}{9.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}} = 3.726 \times 10^6.$$

Mit einer molaren Masse von Iod-131 von $M \approx 131 \text{ g mol}^{-1}$ und der Avogadro-Konstante $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ergibt sich:

$$m_{\min} = \frac{N_{\min}}{N_A} M = \frac{3.726 \times 10^6}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} (131 \text{ g mol}^{-1}).$$

Damit folgt:

$$m_{\min} \approx 8.1 \times 10^{-16} \text{ g}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: HPLC-Bestimmung von Gallensäuren

Der Rückfluss von gallehaltigem Duodenalinhalt wird als Hauptursache der Gastritis vermutet. Die medikamentöse Therapie beruht auf der Behandlung mit Antazida, die den pH des Magensafts durch Bindung von Gallensäuren und Lysolecithin puffern. Zwei Gallensäuren, nämlich Cholsäure (CA) und Glycocholsäure (GCA), wurden ausgewählt, um die Eigenschaften einiger handelsüblicher Antazidapräparate zu untersuchen. Die beiden Säuren mussten in künstlichem und natürlichem Magensaft getrennt und bestimmt werden; als analytisches Verfahren wurde die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) eingesetzt.

Auf der Grundlage veröffentlichter Literaturdaten wurden zwei chromatographische Säulen (A bzw. B) ausgewählt. In Vorversuchen sollte ermittelt werden, welche der beiden Säulen A und B die beste Trennung der genannten Verbindungen ermöglicht. Die Retentionszeiten (t) der beiden Säuren, einer von den chromatographischen Säulen nicht zurückgehaltenen Substanz und einer als interner Standard (i.s.) verwendeten Verbindung sind in den ersten beiden Spalten der Tabelle angegeben. Beide chromatographischen Säulen sind 25 cm lang und weisen eine Trennleistung von 2.56×10^4 theoretischen Böden pro Meter ($N \text{ m}^{-1}$) auf.

Bei der eigentlichen Analyse wurde ein künstlicher Magensaft mit einem geeigneten Lösungsmittelgemisch extrahiert. Die erhaltene Lösung (1 cm^3) enthielt anschließend 100 % der beiden in der ursprünglichen Mischung vorhandenen Säuren. $100 \mu\text{cm}^3$ des Extrakts mit $2.7 \mu\text{mol}$ des internen Standards wurden mit der ausgewählten Säule mittels HPLC analysiert. Die Responsefaktoren (F) von CA und GCA relativ zum internen Standard sowie die chromatographischen Peakflächen der beiden Verbindungen sind in der Tabelle angegeben.

	Säule A t (s)	Säule B t (s)	F	Fläche
Nicht zurückgehaltene Verbindung	120	130	-	-
Cholsäure (CA)	380	350	0.5	2200
Glycocholsäure (GCA)	399	395	0.2	3520
Interner Standard	442	430	-	2304

Beachten Sie bei der Beantwortung der Fragen folgende Beziehungen:

$$R = \frac{\sqrt{N}}{4} \times \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{K'}{K' + 1} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{t'_2}{t'_1} = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0} \quad (2)$$

$$K' = K'_2 = \frac{t'_2}{t_0} = \frac{t_2 - t_0}{t_0} \quad (3)$$

Fragen:

2.1 Begründen Sie anhand der Werte von R , α und K' , welche der beiden chromatographischen Säulen Sie verwenden würden. Berücksichtigen Sie dabei, dass eine genaue Bestimmung die bestmögliche Trennung aller Verbindungen bis zur Basislinie erfordert (lassen Sie die nicht zurückgehaltene Verbindung außer Betracht).

2.2 Berechnen Sie die Stoffmengen der beiden Säuren in der Extraktlösung.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 2.1:** Wählen Sie **Säule B**. Die Auflösungen ihrer benachbarten Peaks betragen $R_{CA,GCA} = 2.28$ und $R_{GCA,is} = 1.63$; beide überschreiten das übliche Kriterium für eine Basislinientrennung $R \geq 1.5$. Für Säule A gilt $R_{CA,GCA} = 0.952$, was nicht ausreicht.
- 2.2:** Die gedruckte Einheit des Aliquots und die nicht definierte Konvention für den Responsefaktor erfordern eine differenzierte Betrachtung. **Falls ein Aliquot von 100 μL gemeint ist**, betragen die Stoffmengen im gesamten Extrakt:

Dem Faktor F_X zugeordnete Bedeutung	Cholsäure	Glychocholsäure
Relativer Responsefaktor: $F_X = \frac{A_X/n_X}{A_{is}/n_{is}}$	51.6 μmol , ungefähr 52 μmol	206 μmol , ungefähr $2.1 \times 10^2 \mu\text{mol}$
Reziproker Korrekturfaktor: $F_X = \frac{n_X/A_X}{n_{is}/A_{is}}$	12.9 μmol , ungefähr 13 μmol	8.25 μmol , ungefähr 8.3 μmol

Wird das gedruckte Aliquot hingegen wörtlich als $100 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ verstanden, sind alle diese Stoffmengen **1.000-mal größer**: Dieselben Zahlenwerte gelten dann in **mmol**.

Lösung

2.1 — Auswahl der chromatographischen Säule

Die Anzahl der theoretischen Böden jeder vollständigen Säule beträgt

$$N = (2.56 \times 10^4 \text{ m}^{-1})(0.25 \text{ m}) = 6400, \quad \frac{\sqrt{N}}{4} = 20.$$

Die nicht zurückgehaltene Verbindung bestimmt die Totzeit:

$$t_{0,A} = 120 \text{ s}, \quad t_{0,B} = 130 \text{ s}.$$

Bei beiden Säulen lautet die Elutionsreihenfolge CA, GCA, interner Standard. Die benachbarten Paare, die getrennt werden müssen, sind somit CA–GCA und GCA–interner Standard.

Für jedes Paar wird der frühere Peak mit 1 und der spätere Peak mit 2 bezeichnet. Dann gilt

$$\alpha = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0}, \quad K' = \frac{t_2 - t_0}{t_0}.$$

Das Einsetzen in die angegebene Gleichung für die Auflösung ergibt eine nützliche Vereinfachung:

$$R = 20 \left(\frac{t_2 - t_1}{t_2 - t_0} \right) \left(\frac{t_2 - t_0}{t_2} \right) \\ = 20 \frac{t_2 - t_1}{t_2}.$$

Alle berechneten Parameter sind dimensionslos:

Säule	Benachbartes Paar	α	K' , für den späteren Peak	R
A	CA–GCA	$\frac{399 - 120}{380 - 120} = 1.0731$	$\frac{399 - 120}{120} = 2.3250$	$\frac{20(399 - 380)}{399} = 0.9524$
A	GCA–i.s.	$\frac{442 - 120}{399 - 120} = 1.1541$	$\frac{442 - 120}{120} = 2.6833$	$\frac{20(442 - 399)}{442} = 1.9457$
B	CA–GCA	$\frac{395 - 130}{350 - 130} = 1.2045$	$\frac{395 - 130}{130} = 2.0385$	$\frac{20(395 - 350)}{395} = 2.2785$
B	GCA–i.s.	$\frac{430 - 130}{395 - 130} = 1.1321$	$\frac{430 - 130}{130} = 2.3077$	$\frac{20(430 - 395)}{430} = 1.6279$

Für annähernd gaußförmige Peaks wird für eine Basislinientrennung üblicherweise $R \gtrsim 1.5$ gefordert.

Säule A trennt GCA vom internen Standard, doch die beiden Säurepeaks überlappen erheblich. Säule B erfüllt das Kriterium für beide benachbarten Paare, sodass alle drei zurückgehaltenen Verbindungen getrennt bestimmt werden können:

Säule B verwenden.

2.2 – Stoffmengen der Gallensäuren

Die beiden Analyten sind:

- **Cholsäure (CA)**, $C_{24}H_{40}O_5$: C[C@H](CCC(=O)O)[C@H]1CC[C@H]2[C@@H]3[C@H](O)C[C@@H]4C[C@H](O)CC[C@]4(C)[C@H]3C[C@H](O)[C@]12C
- **Glycocholsäure (GCA)**, das Glycinamid der Cholsäure, $C_{26}H_{43}NO_6$: C[C@H](CCC(=O)NCC(=O)O)[C@H]1CC[C@H]2[C@@H]3[C@H](O)C[C@@H]4C[C@H](O)CC[C@]4(C)[C@H]3C[C@H](O)[C@]12C

Diese isomeren SMILES codieren die natürliche Stereochemie der Gallensäuren, einschließlich der 3α , 7α , 12α -Hydroxygruppen und der 5β -Konfiguration.

Mit n_X sei die Stoffmenge einer Säure im analysierten Aliquot bezeichnet. Die Stoffmenge des internen Standards beträgt

$$n_{\text{is}} = 2.7 \mu\text{mol}.$$

Mit der Definition des relativen Responsefaktors

$$F_X = \frac{A_X/n_X}{A_{\text{is}}/n_{\text{is}}},$$

ergibt sich durch Umstellen

$$n_X = \frac{A_X}{A_{\text{is}}} \frac{n_{\text{is}}}{F_X}.$$

Folglich gilt

$$n_{\text{CA,aliquot}} = \frac{2200}{2304} \frac{2.7}{0.5} = 5.15625 \mu\text{mol},$$

$$n_{\text{GCA,aliquot}} = \frac{3520}{2304} \frac{2.7}{0.2} = 20.625 \mu\text{mol}.$$

Falls ein Aliquot von $100 \mu\text{L} = 0.100 \text{ cm}^3$ gemeint ist, enthält der gesamte Extrakt zehn Aliquote:

$$D = \frac{1.00 \text{ cm}^3}{0.100 \text{ cm}^3} = 10.$$

Daher gilt

$$n_{\text{CA,extract}} = 51.5625 \mu\text{mol} \approx 52 \mu\text{mol},$$

$$n_{\text{GCA,extract}} = 206.25 \mu\text{mol} \approx 2.1 \times 10^2 \mu\text{mol}.$$

Falls F stattdessen den reziproken Korrekturfaktor für die Stoffmenge pro Fläche bezeichnet,

$$F_X = \frac{n_X/A_X}{n_{\text{is}}/A_{\text{is}}}, \quad n_X = F_X \frac{A_X}{A_{\text{is}}} n_{\text{is}},$$

betragen die entsprechenden Stoffmengen im Extrakt für ein Aliquot von $100 \mu\text{L}$

$$n_{\text{CA,extract}} = 10(0.5) \frac{2200}{2304} (2.7) = 12.890625 \mu\text{mol} \approx 13 \mu\text{mol},$$

$$n_{\text{GCA,extract}} = 10(0.2) \frac{3520}{2304} (2.7) = 8.25 \mu\text{mol} \approx 8.3 \mu\text{mol}.$$

Wird schließlich das gedruckte Volumen wörtlich als

$$V_{\text{aliquot}} = 100 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 = 10^{-4} \text{ cm}^3$$

verstanden, ergibt sich

$$D = \frac{1 \text{ cm}^3}{10^{-4} \text{ cm}^3} = 10^4.$$

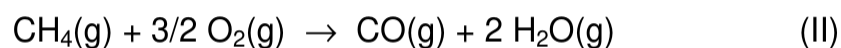
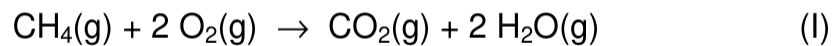
Dadurch erhöht sich jede der oben angegebenen Stoffmengen im Extrakt um den Faktor 10^3 . Da die Wiederfindung bei der Extraktion 100 % beträgt, entsprechen die berechneten Stoffmengen im Extrakt auch den ursprünglich in der Magensaftprobe enthaltenen Stoffmengen.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Kohlenstoffmonoxid aus einem Methanbrenner

Die Bedeutung dieser Aufgabe liegt in ihrem Bezug zur Gefahr einer Kohlenstoffmonoxidvergiftung durch defekte oder falsch eingestellte Heizungsanlagen. Vergiftungen aus dieser Ursache kommen recht häufig vor. Den Schülerinnen und Schülern ist möglicherweise bekannt, dass die zulässige Konzentration von CO in der Luft ≤ 5 ppm und der maximal tolerierbare Wert 50 ppm beträgt.

In einem Methanbrenner laufen die folgenden Reaktionen ab:



Verbindung	CH ₄	O ₂	CO ₂	CO	H ₂ O
ΔH_f^0 (kJ mol ⁻¹)	-74.9	0	-393.5	-110.5	-241.8
S^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	186.2	205.0	213.6	197.6	188.7

Fragen:

3.1 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstanten für beide Reaktionen bei $T = 1500$ K unter der Annahme, dass die Werte von ΔH° und ΔS° temperaturunabhängig sind.

3.2 Ermitteln Sie die Beziehung zwischen den Stoffmengen von Sauerstoff und Kohlenstoffmonoxid im Gleichgewicht ($T = 1500$ K, $p = 1$ atm), wenn dem Brenner so viel Luft zugeführt wird, dass das Stoffmengenverhältnis CH₄ : O₂ gleich 1 : 2 ist.

Nehmen Sie die folgende Volumenzusammensetzung der Luft an: 80 % N₂ und 20 % O₂.

Verwenden Sie die Näherung, dass im Gleichgewicht $n(\text{CH}_4) \cong 0$ gilt, und begründen Sie diese anhand der Antworten auf Frage 3.1.

3.3 Berechnen Sie den Gleichgewichts-Stoffmengenanteil x von CO unter den in Frage 3.2 angegebenen Bedingungen. Nehmen Sie an, dass der Stoffmengenanteil von CO im Vergleich zu dem von CO₂ sehr klein ist und sich folglich die Gesamtstoffmenge während der Verbrennung nicht merklich ändert. Begründen Sie diese Annahme.

3.4 Wiederholen Sie die Berechnungen der Teilaufgaben 3.2 und 3.3 unter der Annahme, dass dem Brenner die doppelte Luftmenge (verglichen mit den Bedingungen in Frage 3.2) zugeführt wird (4 mol O₂ : 1 mol CH₄).

3.5 Berechnen Sie die Konzentrationen von CO (ausgedrückt in Volumen-ppm) im Abgas nach der Kondensation des Wasserdampfs unter den Bedingungen der Fragen 3.2 und 3.4. Nehmen Sie dabei an, dass sich die Zusammensetzung während der Abkühlung von 1500 K auf Raumtemperatur nicht merklich ändert, und vernachlässigen Sie den Beitrag des Wasserdampfs zur Zusammensetzung der Gasphase.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1:** $K_I = 4.62 \times 10^{27}$, $K_{II} = 2.13 \times 10^{22}$ bei 1500 K.
- **3.2:** $n(\text{O}_2) = \frac{1}{2}n(\text{CO})$, wobei das verbleibende Methan vernachlässigbar ist.
- **3.3:** $x(\text{CO}) \approx 7.05 \times 10^{-5}$, einschließlich Wasserdampf.
- **3.4:** Bezogen auf 1 mol zugeführtes Methan,
$$n(\text{O}_2) = 2 \text{ mol} + \frac{1}{2}n(\text{CO}), \quad x(\text{CO}) \approx 7.10 \times 10^{-7}.$$
- **3.5:** Nach der Kondensation des Wassers etwa **86.2 Volumen-ppm** unter den Bedingungen von 3.2 und **0.785 Volumen-ppm** unter denen von 3.4.

Lösung

Die beteiligten Spezies sind Methan (CH_4), c; Sauerstoff (O_2), o=o; Kohlenstoffdioxid (CO_2), o=c=o; Kohlenstoffmonoxid (CO), [c-]#[o+]; Wasser (H_2O), o; und Stickstoff (N_2), n#n. Diese SMILES geben die Bindungsverknüpfungen an; die SMILES-Notation für Sauerstoff gibt dessen elektronischen Triplett-Grundzustand nicht an.

Behandeln Sie die Gase als ideal. Verwenden Sie dimensionslose Aktivitäten $a_i = p_i/p^\circ$ mit $p^\circ = 1 \text{ atm}$; beim angegebenen Gesamtdruck gilt daher $a_i = x_i$. Verwenden Sie $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

3.1 — Gleichgewichtskonstanten

Die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen lauten



und



Berechnen Sie die Reaktionsgrößen, indem Sie die Summen für die Edukte von den Summen für die Produkte abziehen:

$$\begin{aligned} \Delta H_I^\circ &= -393.5 + 2(-241.8) - (-74.9) = -802.2 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta S_I^\circ &= 213.6 + 2(188.7) - 186.2 - 2(205.0) = -5.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \\ \Delta H_{II}^\circ &= -110.5 + 2(-241.8) - (-74.9) = -519.2 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta S_{II}^\circ &= 197.6 + 2(188.7) - 186.2 - \frac{3}{2}(205.0) = 81.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Mit $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ergibt sich bei 1500 K,

$$\begin{aligned} \Delta G_I^\circ &= -802.2 - 1500(-0.0052) = -794.4 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta G_{II}^\circ &= -519.2 - 1500(0.0813) = -641.15 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Folglich gilt

$$K_I = \frac{a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{CH}_4} a_{\text{O}_2}^2} = \exp\left(\frac{794400}{8.314(1500)}\right) = 4.62 \times 10^{27},$$

$$K_{\text{II}} = \frac{a_{\text{CO}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{CH}_4} a_{\text{O}_2}^{3/2}} = \exp\left(\frac{641150}{8.314(1500)}\right) = \boxed{2.13 \times 10^{22}}.$$

3.2 – Stöchiometrische Luftmenge: Beziehung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoffmonoxid

Wählen Sie 1 mol Methan als Bezugsmenge. Mit der Luft werden zugeführt:

$$n_0(\text{O}_2) = 2 \text{ mol}, \quad n_0(\text{N}_2) = 2 \left(\frac{80}{20}\right) = 8 \text{ mol}.$$

Beide Gleichgewichtskonstanten sind äußerst groß, was die Verbrennungsprodukte begünstigt und die Näherung $n(\text{CH}_4) \approx 0$ stützt. Eine quantitative Konsistenzprüfung folgt in 3.3.

Unter Vernachlässigung des Methans ergeben die Kohlenstoff- und Wasserstoffbilanzen

$$n(\text{CO}_2) + n(\text{CO}) = 1 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ mol}.$$

Die Sauerstoffatombilanz lautet

$$2n(\text{O}_2) + 2n(\text{CO}_2) + n(\text{CO}) + n(\text{H}_2\text{O}) = 4 \text{ mol}.$$

Einsetzen liefert

$$\boxed{n(\text{O}_2) = \frac{1}{2}n(\text{CO})}.$$

Somit bleibt für jedes Mol Kohlenstoffmonoxid, das anstelle von Kohlenstoffdioxid gebildet wird, ein halbes Mol Sauerstoff unverbraucht. Die Gesamtstoffmenge im Gleichgewicht beträgt

$$n_{\text{tot}} = 11 \text{ mol} + \frac{1}{2}n(\text{CO}).$$

3.3 – Stoffmengenanteil von Kohlenstoffmonoxid bei stöchiometrischer Luftmenge

Subtraktion der Reaktion I von der Reaktion II ergibt



Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion ist

$$K_{\text{d}} = \frac{K_{\text{II}}}{K_{\text{I}}} = \frac{a_{\text{CO}} a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{CO}_2}} = 4.60435 \times 10^{-6}.$$

Sei $x = x(\text{CO})$. Aus 3.2 folgt

$$x(\text{O}_2) = \frac{x}{2}.$$

Bei einem geringen Kohlenstoffmonoxidgehalt gilt

$$n_{\text{tot}} \approx 11 \text{ mol}, \quad x(\text{CO}_2) \approx \frac{1}{11}.$$

Da der Gesamtdruck 1 atm beträgt, gilt

$$K_{\text{d}} = \frac{x\sqrt{x/2}}{1/11} = \frac{11}{\sqrt{2}} x^{3/2}.$$

Daher ergibt sich

$$x = \left(\frac{\sqrt{2} K_d}{11} \right)^{2/3} = 7.05 \times 10^{-5}.$$

Die entsprechende Stoffmenge beträgt

$$n(\text{CO}) \approx 11x \text{ mol} = 7.755 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Die Annahme eines kleinen Anteils wird bestätigt durch

$$\frac{x(\text{CO})}{x(\text{CO}_2)} \approx 11x = 7.76 \times 10^{-4},$$

der Kohlenstoffmonoxidanteil beträgt also nur etwa 0.0776% des Kohlenstoffdioxidanteils. Außerdem gilt

$$\frac{n_{\text{tot}} - 11 \text{ mol}}{11 \text{ mol}} = \frac{n(\text{CO})/2}{11 \text{ mol}} \approx 3.53 \times 10^{-5},$$

was einer Zunahme der Gesamtstoffmenge um nur 0.00353% entspricht.

Schließlich liefert Reaktion I den Stoffmengenanteil des verbleibenden Methans:

$$x(\text{CH}_4) = \frac{x(\text{CO}_2)x(\text{H}_2\text{O})^2}{K_I x(\text{O}_2)^2} \approx \frac{(1/11)(2/11)^2}{(4.618 \times 10^{27})(3.525 \times 10^{-5})^2} \approx 5.2 \times 10^{-22}.$$

Die Vernachlässigung des Methans ist daher vollständig konsistent.

3.4 — Doppelte stöchiometrische Luftmenge

Für 1 mol Methan enthält das zugeführte Gemisch nun 4 mol Sauerstoff und 16 mol Stickstoff.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbilanzen bleiben unverändert. Die Sauerstoffatombilanz lautet nun

$$2n(\text{O}_2) + 2n(\text{CO}_2) + n(\text{CO}) + n(\text{H}_2\text{O}) = 8 \text{ mol},$$

woraus folgt:

$$n(\text{O}_2) = 2 \text{ mol} + \frac{1}{2}n(\text{CO}).$$

Die Gesamtstoffmenge beträgt folglich

$$n_{\text{tot}} = 21 \text{ mol} + \frac{1}{2}n(\text{CO}) \approx 21 \text{ mol}.$$

Somit gilt

$$x(\text{CO}_2) \approx \frac{1}{21}, \quad x(\text{O}_2) \approx \frac{2}{21}.$$

Mit demselben Dissoziationsgleichgewicht ergibt sich

$$K_d = \frac{x\sqrt{2/21}}{1/21} = \sqrt{42} x,$$

also

$$x(\text{CO}) = \frac{K_d}{\sqrt{42}} = 7.10 \times 10^{-7}.$$

Daraus folgt

$$n(\text{CO}) \approx 21x \text{ mol} = 1.492 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Die Näherungen sind hier noch besser:

$$\frac{x(\text{CO})}{x(\text{CO}_2)} \approx 21x = 1.49 \times 10^{-5},$$

$$\frac{n_{\text{tot}} - 21 \text{ mol}}{21 \text{ mol}} \approx 3.55 \times 10^{-7}.$$

Reaktion I liefert außerdem $x(\text{CH}_4) \approx 1.0 \times 10^{-29}$, was bestätigt, dass das verbleibende Methan vernachlässigbar ist.

3.5 — Kohlenstoffmonoxidkonzentration nach der Kondensation

Unter der angegebenen Annahme bleibt die Stoffmenge an Kohlenstoffmonoxid während der Abkühlung unverändert. Durch Kondensation werden jedem Gasgemisch etwa 2 mol Wasser entzogen.

Bei idealen Gasen ist der Volumenanteil gleich dem Stoffmengenanteil, sodass gilt:

$$C_{\text{CO}}(\text{ppm by volume}) = 10^6 \frac{n(\text{CO})}{n_{\text{dry}}}.$$

Mit denselben Näherungen für einen geringen Kohlenstoffmonoxidgehalt ergibt sich:

Bedingungen	$n(\text{CO})$	n_{dry}	Kohlenstoffmonoxidkonzentration im trockenen Gas
Stöchiometrische Luftmenge, 3.2	$7.755 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$11 - 2 = 9 \text{ mol}$	86.2 ppm
Doppelte Luftmenge, 3.4	$1.492 \times 10^{-5} \text{ mol}$	$21 - 2 = 19 \text{ mol}$	0.785 ppm

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Synthese von Frontalin

i) Frontalin ist ein Pheromon des Westlichen Kiefernkäfers mit der Zusammensetzung C 67.58 %, H 9.92 %, O 22.50 %. Es ist ein Acetal, das durch eine recht lange Synthese ausgehend von Natriummalonsäurediethylester (Natriumsalz des Propandisäurediethylesters) und 3-Chlor-2-methylpropen hergestellt werden kann.

ii) Das bei diesem ersten Schritt entstehende Produkt **A** wird anschließend mit konz. Kaliumhydroxid hydrolysiert und danach durch Behandlung mit heißer Essigsäure decarboxyliert, wobei eine Verbindung **B** entsteht. Diese reagiert sowohl mit wässrigem NaHCO_3 (es wird eine Gasentwicklung beobachtet) als auch mit kaltem wässrigem KMnO_4 , wobei eine Braunfärbung auftritt.

iii) Die Verbindung **B** wird dann durch LiAlH_4 in eine neue Verbindung **C** ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$) überführt.

iv) Die Behandlung von **C** mit p-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin und anschließend mit Natriumcyanid in Dimethylsulfoxid liefert **D** ($\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}$).

v) Die anschließende Reaktion von **D** mit Methylmagnesiumiodid, gefolgt von Hydrolyse, liefert **E** ($C_8H_{14}O$). **E** zeigt eine IR-Absorption bei ca. 1700 cm^{-1} .

vi) Die Epoxidierung von **E** mit meta-Chlorperbenzoesäure liefert dann **F** ($C_8H_{14}O_2$), das durch Behandlung mit verdünnten Säuren in das Acetal Frontalin **G** überführt wird.

Fragen:

4.1 Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen **A - G**.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 4.1.** Die Strukturen sind nachfolgend angegeben. Für **F** und **G** sind jeweils beide Enantiomere dargestellt, da die Synthese racemische Produkte liefert.

Verbindung	Name	SMILES
A	2-(2-Methylprop-2-en-1-yl)propandisäurediethylester	<chem>CCOC(=O)C(CC(=C)C)C(=O)OCC</chem>
B	4-Methylpent-4-ensäure	<chem>C=C(C)CCC(=O)O</chem>
C	4-Methylpent-4-en-1-ol	<chem>C=C(C)CCCO</chem>
D	5-Methylhex-5-ennitril	<chem>C=C(C)CCCC#N</chem>
E	6-Methylhept-6-en-2-on	<chem>CC(=O)CCCC(=C)C</chem>
F	(±)-6,7-Epoxy-6-methylheptan-2-on	<chem>CC(=O)CCC[C@]1(C)CO1</chem> und <chem>CC(=O)CCC[C@@]1(C)CO1</chem>
G	(±)-Frontalin: 1,5-Dimethyl-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octan	<chem>C[C@]12CCC[C@](C)(OC1)O2</chem> und <chem>C[C@@]12CCC[C@@](C)(OC1)O2</chem>

Die beiden SMILES für **G** stellen das (1*S*, 5*R*)- bzw. das (1*R*, 5*S*)-Enantiomer dar.

Lösung

4.1.

Die Elementarzusammensetzung ermöglicht zunächst eine nützliche Überprüfung. Bezogen auf 100.00 g ergibt sich unter Verwendung der Standardatommassen:

$$n_C = \frac{67.58\text{ g}}{12.01\text{ g mol}^{-1}} = 5.627\text{ mol},$$

$$n_H = \frac{9.92\text{ g}}{1.008\text{ g mol}^{-1}} = 9.841\text{ mol},$$

$$n_O = \frac{22.50\text{ g}}{16.00\text{ g mol}^{-1}} = 1.406\text{ mol}.$$

Somit gilt:

$$n_C : n_H : n_O = 4.001 : 6.998 : 1 \approx 4 : 7 : 1.$$

Die Verhältnisformel lautet daher C_4H_7O . Aus der nachstehenden Synthese ergibt sich die Molekülformel $C_8H_{14}O_2$.

i) Die Alkylierung liefert A.

Natriummalonsäurediethylester, $[Na^+] \cdot [CH_2^-] (C(=O)OCC)C(=O)OCC$, enthält ein nucleophiles Kohlenstoffatom zwischen den beiden Estergruppen. Es greift das chlortragende Kohlenstoffatom von 3-Chlor-2-methylpropen, $C=C(C)CCl$, an und verdrängt dabei Chlorid in einer S_N2 -Reaktion.

Die ausgeglichene Netto-Ionengleichung lautet:



Folglich gilt:



Die Alkendidoppelbindung bleibt erhalten.

ii) Esterhydrolyse und Decarboxylierung liefern B.

Die Hydrolyse wandelt beide Estergruppen in Carboxylatgruppen um. Durch Protonierung entsteht **2-(2-Methylprop-2-en-1-yl)propandisäure**, $C=C(C)CC(C(=O)O)C(=O)O$.

Als substituierte Malonsäure verliert sie beim Erhitzen eine Carboxylgruppe in Form von Kohlenstoffdioxid:



Eine ausgeglichene Gesamtgleichung, die die Verseifung und die Behandlung mit Essigsäure umfasst, lautet:



Daher gilt:



Beide Beobachtungen stützen diese Struktur:

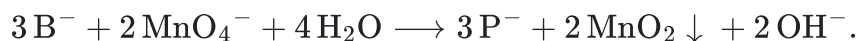
- Ihre Carboxylgruppe reagiert mit Hydrogencarbonat unter Freisetzung von **Kohlenstoffdioxid**, $O=C=O$:



Das organische Produkt ist das **4-Methylpent-4-enoat-Ion**, $C=C(C)CCC(=O)[O^-]$.

- Ihre Alkendidoppelbindung wird mit kalter wässriger Permanganatlösung dihydroxyliert, wobei braunes Mangan(IV)-oxid, MnO_2 , entsteht.

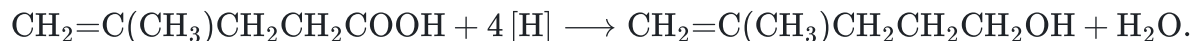
Für eine ausgeglichene Gleichung in der Carboxylatform bezeichne B^- das oben genannte Ion und P^- das **4,5-Dihydroxy-4-methylpentanoat-Ion**, das als racemisches Enantiomerenpaar entsteht: $O=C([O^-])CC[C@@](O)(C)CO$ und $O=C([O^-])CC[C@](O)(C)CO$. Dann gilt:



iii) Die Reduktion liefert C.

Lithiumaluminiumhydrid reduziert die Carboxylgruppe zu einem primären Alkohol, während die isolierte Alkendoppelbindung erhalten bleibt.

Die ausgeglichene Gleichung der organischen Reduktion, wobei [H] ein Reduktionsäquivalent in Form eines Wasserstoffatoms bezeichnet, lautet:



Somit gilt:

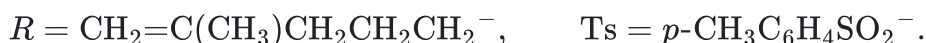


in Übereinstimmung mit der angegebenen Formel.

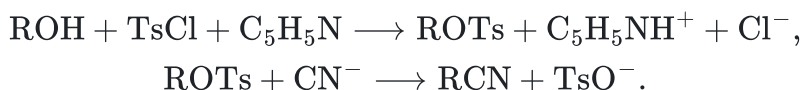
iv) Tosylierung und Substitution durch Cyanid liefern D.

Durch Tosylierung wird die Alkoholgruppe in eine gute Abgangsgruppe überführt, ohne das Kohlenstoffgerüst zu verändern. Das Zwischenprodukt ist **4-Methylbenzolsulfonsäure-4-methylpent-4-en-1-ylester**, C=C(C)CCCOS(=O)(=O)c1ccc(C)cc1.

Für die folgenden Gleichungen werden definiert:



Die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen lauten:



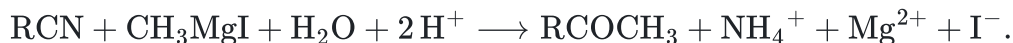
Cyanid greift über sein Kohlenstoffatom am primären Kohlenstoffatom an, das die Abgangsgruppe trägt. Dadurch wird **ein zusätzliches Kohlenstoffatom** eingeführt:



v) Die Reaktion mit Methylmagnesiumiodid liefert E.

Die Methylgruppe greift am Nitrilkohlenstoffatom an. Die Hydrolyse des entstehenden Imin-Magnesium-Zwischenprodukts wandelt das aus dem Nitril stammende Kohlenstoffatom in das Carbonylkohlenstoffatom eines Ketons um.

Für eine saure wässrige Aufarbeitung lautet eine ausgeglichene Nettogleichung:



Folglich gilt:

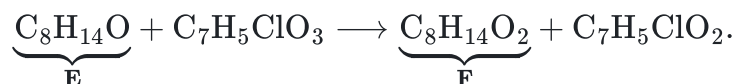


Die vom Grignard-Reagenz gelieferte Methylgruppe erklärt die Zunahme von sieben auf acht Kohlenstoffatome. Die Carbonylgruppe des Ketons erklärt die IR-Absorption bei etwa 1700 cm^{-1} .

vi) Die Epoxidierung liefert F; die säurekatalysierte Cyclisierung liefert G.

3-Chlorperoxybenzoesäure, O=C(O)c1ccccc(Cl)c1, überträgt ein Sauerstoffatom auf die Alkendoppelbindung und wird dabei zu **3-Chlorbenzoesäure**, O=C(O)c1ccccc(Cl)c1.

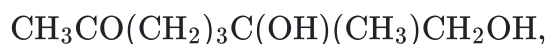
Die ausgeglichene Reaktionsgleichung in Molekülformeln lautet:



Um **F** zu zeichnen, ersetzen Sie die endständige Doppelbindung von **E** durch einen Oxiranring: Sauerstoff verbindet die Kohlenstoffatome 6 und 7 zu einem dreigliedrigen Ring. Kohlenstoffatom 6 trägt eine Methylgruppe und die Kette $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$; Kohlenstoffatom 7 ist CH_2 .

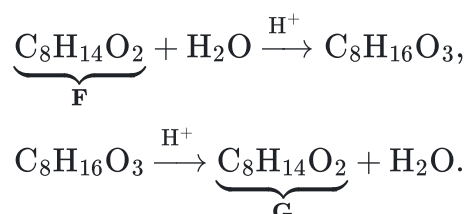
Der Angriff auf beide Seiten der Alkendoppelbindung erzeugt die beiden Enantiomere von **F** in gleichen Mengen.

Die anschließende säurekatalysierte Umwandlung lässt sich als Hydratisierung des Epoxids mit anschließender intramolekularer Ketalbildung verstehen. Die Hydratisierung liefert **6,7-Dihydroxy-6-methylheptan-2-on**,



dessen beide enantiomeren SMILES CC(=O)CCC[C@](C)(O)CO und CC(=O)CCC[C@@](C)(O)CO sind.

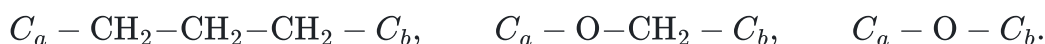
Die ausgeglichenen Reaktionsschritte lauten:



Im Schritt der Ketalbildung bilden die beiden Sauerstoffatome der Hydroxylgruppen unter Wasserabspaltung Bindungen zum ehemaligen Carbonylkohlenstoffatom. Die Nettoumwandlung $\mathbf{F} \rightarrow \mathbf{G}$ lässt die Molekülformel daher unverändert.

Für eine präzise Zeichnung von **G** bezeichnen Sie das ehemalige Carbonylkohlenstoffatom mit C_a und das methylsubstituierte Epoxidkohlenstoffatom mit C_b . Beide tragen jeweils eine Methylgruppe.

Verbinden Sie sie durch drei Brücken:



Diese Brücken enthalten drei, zwei bzw. ein dazwischenliegendes Atom und ergeben somit das Bicyclo[3.2.1]octan-Gerüst. Unter Berücksichtigung der Heteroatome bei der Nummerierung heißt das Produkt **1,5-Dimethyl-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octan**, Frontalin.

Schließlich gilt:

$$\text{DBE} = \frac{2(8) + 2 - 14}{2} = 2.$$

Beide Doppelbindungsäquivalente in **G** entfallen auf Ringe. Die angegebene achirale Synthese liefert racemisches (1*S*, 5*R*)/(1*R*, 5*S*)-Frontalin.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Asymmetrische Hydroborierung von 1-Methylcyclopenten

Durch Behandlung mit einem chiralen, optisch aktiven Hydroborierungsreagenz (R_2^*BH) und anschließende oxidative Aufarbeitung liefert 1-Methylcyclopenten ein Gemisch von Alkoholen, das die Ebene des polarisierten Lichts dreht.

Fragen:

5.1 Geben Sie die Strukturformeln der Alkohole an.

5.2 Ordnen Sie den chiralen Zentren die Konfigurationen (R , S) zu.

5.3 Erklären Sie in einem Satz, warum das erhaltene Alkoholgemisch optische Aktivität aufweist.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **5.1** Die beiden Enantiomere von **trans-2-Methylcyclopentan-1-ol**: ($1R, 2R$)-2-Methylcyclopentan-1-ol, O[C@H]1[C@H](C)CCC1, und ($1S, 2S$)-2-Methylcyclopentan-1-ol, O[C@@H]1[C@@H](C)CCC1.
- **5.2** Wird das Kohlenstoffatom mit der Hydroxygruppe als C1 und das Kohlenstoffatom mit der Methylgruppe als C2 nummeriert, lauten die Konfigurationen ($1R, 2R$) und ($1S, 2S$).
- **5.3** Das chirale Hydroborierungsreagenz greift bevorzugt eine der enantiotopen Seiten des Alkens an, wodurch die beiden Enantiomere in ungleichen Mengen entstehen, sodass sich ihre entgegengesetzten optischen Drehungen nicht aufheben.

Lösung

5.1

Das Ausgangsalken ist **1-Methylcyclopenten**, CC1=CCCC1.

Die Hydroborierung folgt der Anti-Markownikow-Regiochemie: Bor bindet an das weniger substituierte Kohlenstoffatom des Alkens, während Wasserstoff an das Kohlenstoffatom bindet, das die Methylgruppe trägt. Wasserstoff und Bor werden **syn**, von derselben Seite der Doppelbindung, addiert.

Bei der oxidativen Aufarbeitung wird die Kohlenstoff-Bor-Bindung durch eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung ersetzt, wobei die **räumliche Konfiguration am Kohlenstoffatom erhalten bleibt**. Daher befinden sich die entstehende Hydroxygruppe und das neu eingeführte Wasserstoffatom am benachbarten Kohlenstoffatom auf derselben Seite des Rings. Die Methylgruppe befindet sich auf der gegenüberliegenden Seite, sodass Hydroxy- und Methylgruppe **trans** zueinander stehen.

Die Addition von den beiden Seiten ergibt die beiden in Antwort 5.1 aufgeführten Enantiomere.

Um ihre Strukturen genau darzustellen, zeichnen Sie ein Fünfeck mit dem die Hydroxygruppe tragenden C1 an der Spitze und nummerieren Sie die übrigen Ringkohlenstoffatome im Uhrzeigersinn, wobei Sie die Methylgruppe an C2 anbringen:

- Zeichnen Sie in einer Struktur die C1–OH-Bindung als ausgefüllten Keil zum Betrachter hin und die C2–CH₃-Bindung als gestrichelten Keil vom Betrachter weg.
- Kehren Sie in der anderen Struktur beide Keile um.

Diese Zeichnungen legen die Konfiguration fest; sie bedeuten nicht, dass der Cyclopentanring tatsächlich planar ist.

5.2

Die CIP-Prioritäten lauten:

Stereozentrum	Priorität 1	Priorität 2	Priorität 3	Priorität 4
C1	Sauerstoff der Hydroxygruppe	Ringpfad über C2	Ringpfad über C5	Wasserstoff
C2	Ringpfad über C1	Ringpfad über C3	Kohlenstoff der Methylgruppe	Wasserstoff

An **C1** werden die beiden direkt gebundenen Ringkohlenstoffatome anhand der jeweils als Nächstes gebundenen Atome unterschieden: C2 trägt (C, C, H), während C5 (C, H, H) trägt. Somit hat der Pfad über C2 die höhere Priorität.

An **C2** ergeben sich die entsprechenden Vergleiche:

$$(O, C, H) > (C, H, H) > (H, H, H),$$

woraus sich die Reihenfolge Pfad über C1 > Pfad über C3 > Methyl ergibt.

Wendet man diese Prioritäten auf die beschriebenen Zeichnungen an, so hat die Struktur mit der Hydroxygruppe zum Betrachter hin und der Methylgruppe vom Betrachter weg die Konfiguration (1*R*, 2*R*); das Umkehren beider Keile ergibt (1*S*, 2*S*).

Die genaue Struktur und die absolute Konfiguration des Reagenzes sind nicht angegeben, sodass weder das vorherrschende Enantiomer noch das Vorzeichen der optischen Drehung zugeordnet werden kann.

5.3

Das chirale Reagenz bewirkt, dass der Angriff auf die beiden enantiotopen Seiten des Alkens über diastereomere Übergangszustände unterschiedlicher Energie verläuft, wodurch die beiden Alkohol-Enantiomere in ungleichen Mengen entstehen und sich ihre optischen Drehungen daher nicht aufheben.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.