

IChO 1999

Theorieaufgaben und Lösungen · Bangkok, Thailand · 6 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1999/

Aufgabe 1: Verbrennungskalometrie und molekularer Zustand der Verbindung Q

Eine Verbindung **Q** (molare Masse 122.0 g mol^{-1}) besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

TEIL A

Die Standardbildungsenthalpien von $\text{CO}_2(\text{g})$ und $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ bei 25.00°C betragen -393.51 bzw. $-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Gaskonstante beträgt $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

(Relative Atommassen: $\text{H} = 1.0$; $\text{C} = 12.0$; $\text{O} = 16.0$)

Eine Probe der festen Verbindung **Q** mit einer Masse von 0.6000 g wird in einem Bombenkalorimeter in einem Überschuss an Sauerstoff verbrannt. Das Kalorimeter enthält anfangs 710.0 g Wasser bei 25.000°C . Nach Abschluss der Reaktion wird eine Temperatur von 27.250°C gemessen, und es entstehen $1.5144 \text{ g CO}_2(\text{g})$ und $0.2656 \text{ g H}_2\text{O}(\text{l})$.

1.1 Bestimmen Sie die Summenformel und stellen Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung mit den korrekten Aggregatzuständen für die Verbrennung von **Q** auf.

Die spezifische Wärmekapazität von Wasser beträgt $4.184 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, und die Änderung der inneren Energie bei der Reaktion (ΔU^0) beträgt $-3079 \text{ kJ mol}^{-1}$.

1.2 Berechnen Sie die Wärmekapazität des Kalorimeters (ohne das Wasser).

1.3 Berechnen Sie die Standardbildungsenthalpie (ΔH_f^0) von **Q**.

TEIL B

Die folgenden Daten beziehen sich auf die Verteilung von **Q** zwischen Benzol und Wasser bei 6°C . Dabei sind C_B und C_W die Gleichgewichtskonzentrationen der Spezies von **Q** in der Benzol- bzw. Wasserphase:

Nehmen Sie an, dass in Benzol unabhängig von Konzentration und Temperatur nur eine Spezies von **Q** vorliegt.

Konzentration (mol dm^{-3})

C_B	C_W
0.0118	0.00281
0.0478	0.00566
0.0981	0.00812

C_B	C_W
0.156	0.0102

1.4 Zeigen Sie durch Berechnung, ob **Q** in Benzol als Monomer oder als Dimer vorliegt. Nehmen Sie an, dass **Q** in Wasser als Monomer vorliegt.

Die Gefrierpunktserniedrigung einer idealen verdünnten Lösung ist gegeben durch

$$T_f^0 - T_f = \frac{R(T_f^0)^2 X_s}{\Delta H_f}$$

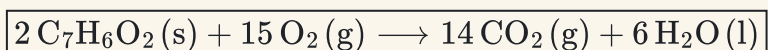
wobei T_f der Gefrierpunkt der Lösung, T_f^0 der Gefrierpunkt des Lösungsmittels, ΔH_f die Schmelzenthalpie des Lösungsmittels und X_s der Stoffmengenanteil des gelösten Stoffes ist. Die molare Masse von Benzol beträgt 78.0 g mol^{-1} . Bei 1 atm gefriert reines Benzol bei 5.40°C . Die Schmelzenthalpie von Benzol beträgt 9.89 kJ mol^{-1} .

1.5 Berechnen Sie den Gefrierpunkt (T_f) einer Lösung von 0.244 g **Q** in 5.85 g Benzol bei 1 atm.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 1.1** Summenformel: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$.



- 1.2** Wärmekapazität des Kalorimeters ohne Wasser: 3.759 kJ K^{-1} .
- 1.3** Standardbildungsenthalpie: $\Delta H_f^0(\text{Q}(\text{s})) \approx -532 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 1.4** **Q liegt in Benzol als Dimer Q_2 vor**, da C_B/C_W^2 annähernd konstant ist.
- 1.5** Gefrierpunkt: $T_f = 4.54^\circ\text{C}$.

Lösung

Die angegebenen molekularen Spezies sind Kohlenstoffdioxid $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, Wasser O , Disauerstoff $\text{O}=\text{O}$ und Benzol c1ccccc1 . Aus den Daten lassen sich die Summenformel und der Assoziationszustand von **Q** bestimmen. Ohne weitere Strukturinformationen lässt sich **Q** oder seinem Dimer kein eindeutiger chemischer Name oder SMILES zuordnen.

1.1 Summenformel und Verbrennungsgleichung

Die Stoffmenge des verbrannten **Q** beträgt

$$n_Q = \frac{0.6000 \text{ g}}{122.0 \text{ g mol}^{-1}} = 4.91803 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Der gesamte Kohlenstoff liegt anschließend als Kohlenstoffdioxid und der gesamte Wasserstoff als Wasser vor:

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = \frac{1.5144 \text{ g}}{44.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0344182 \text{ mol,}$$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \frac{0.2656 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0295111 \text{ mol.}$$

Ihre Massen in der Probe betragen daher

$$m(\text{C}) = 0.413018 \text{ g}, \quad m(\text{H}) = 0.0295111 \text{ g.}$$

Da Q nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, ergibt sich sein Sauerstoffgehalt aus der Differenz:

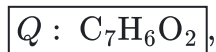
$$m(\text{O}) = 0.6000 - 0.413018 - 0.0295111 = 0.157471 \text{ g},$$

$$n(\text{O}) = \frac{0.157471 \text{ g}}{16.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.00984192 \text{ mol.}$$

Die Division der jeweiligen Stoffmenge der Atome durch die Stoffmenge von Q ergibt die Anzahl der Atome pro Molekül:

$$\frac{n(\text{C})}{n_Q} = 6.9984 \approx 7, \quad \frac{n(\text{H})}{n_Q} = 6.0006 \approx 6, \quad \frac{n(\text{O})}{n_Q} = 2.0012 \approx 2.$$

Somit gilt

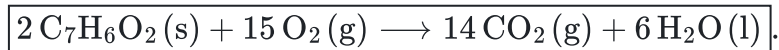


mit der molaren Masse

$$7(12.0) + 6(1.0) + 2(16.0) = 122.0 \text{ g mol}^{-1},$$

in Übereinstimmung mit dem angegebenen Wert.

Durch Ausgleichen von Kohlenstoff, Wasserstoff und anschließend Sauerstoff erhält man



1.2 Wärmekapazität des Kalorimeters

Ein Bombenkalorimeter arbeitet bei konstantem Volumen, sodass die Reaktionswärme der Änderung der inneren Energie entspricht:

$$q_{\text{rxn}} = n_Q \Delta U^0 = \frac{0.6000}{122.0} (-3079) = -15.1426 \text{ kJ.}$$

Das Wasser und das Kalorimeter nehmen daher 15.1426 kJ auf. Ihre Temperaturerhöhung beträgt

$$\Delta T = 27.250 - 25.000 = 2.250 \text{ K.}$$

Das Wasser nimmt folgende Wärme auf:

$$q_{\text{water}} = m_{\text{water}} c_{\text{water}} \Delta T = (710.0)(4.184)(2.250) = 6683.94 \text{ J} = 6.68394 \text{ kJ.}$$

Aus der Energieerhaltung folgt

$$-q_{\text{rxn}} = q_{\text{water}} + C_{\text{cal}} \Delta T.$$

Folglich gilt

$$C_{\text{cal}} = \frac{15.1426 - 6.68394}{2.250} = 3.7594 \text{ kJ K}^{-1},$$

also

$$\boxed{C_{\text{cal}} = 3.759 \text{ kJ K}^{-1}}.$$

1.3 Standardbildungsenthalpie von Q

Bei der Verbrennung eines Mols Q beträgt die stöchiometrische Änderung der Stoffmenge der gasförmigen Stoffe

$$\Delta n_g = 7 - \frac{15}{2} = -\frac{1}{2}.$$

Wasser ist flüssig und trägt daher nicht zu Δn_g bei. Mit

$$\Delta H_c^0 = \Delta U^0 + \Delta n_g RT$$

erhält man bei $T = 298.15 \text{ K}$

$$\begin{aligned}\Delta H_c^0 &= -3079 - \frac{1}{2}(8.314 \times 10^{-3})(298.15) \\ &= -3080.239 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Nach dem Satz von Hess gilt mit $\Delta H_f^0(\text{O}_2(\text{g})) = 0$

$$\Delta H_c^0 = 7\Delta H_f^0(\text{CO}_2(\text{g})) + 3\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta H_f^0(\text{Q}(\text{s})).$$

Daher gilt

$$\begin{aligned}\Delta H_f^0(\text{Q}(\text{s})) &= 7(-393.51) + 3(-285.83) - (-3080.239) \\ &= -531.821 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Mit einer der angegebenen Verbrennungsenergie angemessenen Genauigkeit ergibt sich

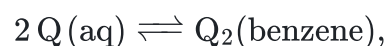
$$\boxed{\Delta H_f^0(\text{Q}(\text{s})) \approx -532 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

1.4 Molekularer Zustand von Q in Benzol

Für monomeres Q in beiden Lösungsmitteln müsste im Verteilungsgleichgewicht gelten:

$$\frac{C_B}{C_W} = \text{konstant}.$$

Wenn Q in Benzol ein Dimer bildet, lautet das Gesamtgleichgewicht



und der entsprechende Konzentrationsausdruck erfordert

$$\frac{C_B}{C_W^2} = \text{konstant}.$$

Die beiden Überprüfungen ergeben:

$C_B \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	$C_W \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	C_B/C_W	$C_B/C_W^2 \text{ (dm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$
0.0118	0.00281	4.20	1.494×10^3
0.0478	0.00566	8.45	1.492×10^3
0.0981	0.00812	12.1	1.488×10^3
0.156	0.0102	15.3	1.499×10^3

Der Quotient für das Monomer variiert erheblich, während der Quotient für das Dimer annähernd konstant ist:

$$\frac{C_B}{C_W^2} \approx 1.49 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Somit gilt

Q liegt in Benzol als Dimer vor.

1.5 Gefrierpunkt der Benzollösung

Die vorausgesetzte Unabhängigkeit des molekularen Zustands von Konzentration und Temperatur erlaubt es, das Ergebnis der Dimerbildung auch am Gefrierpunkt anzuwenden.

Die gelösten Teilchen sind Dimere mit der molaren Masse

$$M(Q_2) = 2(122.0) = 244.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Somit gilt

$$n_s = \frac{0.244 \text{ g}}{244.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.00100 \text{ mol},$$

während die Stoffmenge von Benzol beträgt:

$$n_{\text{benzene}} = \frac{5.85 \text{ g}}{78.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0750 \text{ mol}.$$

Der Stoffmengenanteil der gelösten Teilchen beträgt

$$X_s = \frac{n_s}{n_s + n_{\text{benzene}}} = \frac{0.00100}{0.00100 + 0.0750} = 0.0131579.$$

Der Gefrierpunkt und die Schmelzenthalpie des Lösungsmittels werden in die benötigten Einheiten umgerechnet:

$$T_f^0 = 5.40 + 273.15 = 278.55 \text{ K}, \quad \Delta H_f = 9890 \text{ J mol}^{-1}.$$

Mit der angegebenen Gleichung erhält man

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= \frac{R(T_f^0)^2 X_s}{\Delta H_f} \\ &= \frac{(8.314)(278.55)^2(0.0131579)}{9890} \\ &= 0.8582 \text{ K}. \end{aligned}$$

Daher gilt

$$T_f = 5.40 - 0.8582 = 4.5418 \text{ }^\circ\text{C},$$

woraus sich ergibt:

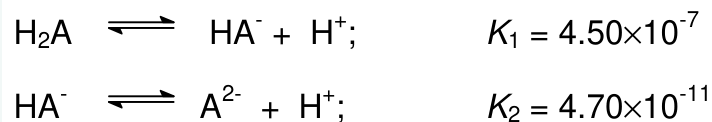
$$T_f = 4.54 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Eine zweiprotonige Säure und ein Säure-Base-Indikator

TEIL A

Eine zweiprotonige Säure, H_2A , unterliegt den folgenden Dissoziationsreaktionen:



Ein Aliquot von 20.00 cm³ einer Lösung, die eine Mischung aus Na₂A und NaHA enthält, wird mit 0.300 M Salzsäure titriert. Der Verlauf der Titration wird mit einem *pH*-Meter mit Glaselektrode verfolgt. Zwei Punkte auf der Titrationskurve sind wie folgt gegeben:

Zugegebene cm ³ HCl	<i>pH</i>
1.00	10.33
10.00	8.34

2.1 Welche Spezies reagiert bei der Zugabe von 1.00 cm³ HCl zuerst, und welches Produkt entsteht dabei?

2.2 Welche Stoffmenge (mmol) des Produkts aus (2.1) wird gebildet?

2.3 Geben Sie das vorherrschende Gleichgewicht der Reaktion des Produkts aus (2.1) mit dem Lösungsmittel an.

2.4 Welche Stoffmengen (mmol) an Na₂A und NaHA waren ursprünglich vorhanden?

2.5 Berechnen Sie das Gesamtvolumen an HCl, das zum Erreichen des zweiten Äquivalenzpunkts erforderlich ist.

TEIL B

Die Lösungen I, II und III enthalten einen *pH*-Indikator HIn ($K_{\text{In}} = 4.19 \times 10^{-4}$) sowie die in der Tabelle angegebenen weiteren Reagenzien. Die in derselben Küvette gemessenen Extinktionswerte der Lösungen bei 400 nm sind ebenfalls in der Tabelle angegeben. K_a von CH₃COOH beträgt 1.75×10^{-5} .

Tabelle:

	Lösung I	Lösung II	Lösung III
Gesamtkonzentration des Indikators HIn	1.00×10^{-5} M	1.00×10^{-5} M	1.00×10^{-5} M
Weitere Reagenzien	1.00 M HCl	0.100 M NaOH	1.00 M CH ₃ COOH
Extinktion bei 400	0.000	0.300	?

2.6 Berechnen Sie die Extinktion der Lösung III bei 400 nm.

2.7 Welche chemischen Spezies sind außer H₂O, H⁺ und OH⁻ sämtlich in der Lösung vorhanden, die durch Mischen von Lösung II und Lösung III im Volumenverhältnis 1 : 1 entsteht?

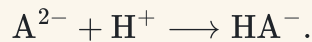
2.8 Wie groß ist die Extinktion der Lösung aus (2.7) bei 400 nm?

2.9 Wie groß ist der Transmissionsgrad der Lösung aus (2.7) bei 400 nm?

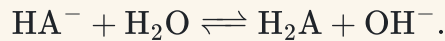
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1:** Das Dianion A^{2-} reagiert zuerst, wobei das Hydrogenanion HA^- entsteht:



- **2.2:** Stöchiometrisch werden 0.300 mmol HA^- gebildet.
- **2.3:**



- **2.4:** Anfangs liegen 3.00 mmol des Dinatriumsalzes Na_2A und 2.40 mmol des Natriumhydrogensalzes $NaHA$ vor.
- **2.5:** Insgesamt 28.0 cm³ Salzsäure.
- **2.6:** Extinktion $\mathcal{A}_{400} \approx 0.027$.
- **2.7:** Natriumion Na^+ , [Na+]; Essigsäure CH_3COOH , CC(=O)O; Acetation CH_3COO^- , CC(=O)[O-]; saure Indikatorform HIn ; und Indikatoranion In^- .
- **2.8:** Extinktion $\mathcal{A}_{400} = 0.218$.
- **2.9:** Transmissionsgrad $T = 0.605$, also 60.5%.

Die durch **A** und **In** dargestellten Strukturen sind nicht angegeben. Daher können ihren Säure-Base-Formen oder den entsprechenden Salzen keine eindeutigen molekularen SMILES zugeordnet werden.

Lösung

Die weiteren im Folgenden verwendeten Reaktionsteilnehmer mit festgelegter Struktur sind Wasser, O; Wasserstoffion, [H+]; Hydroxidion, [OH-]; und Chloridion, [Cl-]. Wässrige Salzsäure und Natriumhydroxid werden in ionischer Form als [H+] · [Cl-] bzw. [Na+] · [OH-] dargestellt.

2.1

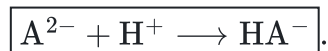
Die gegebenen Dissoziationskonstanten sind

$$K_1 = 4.50 \times 10^{-7}, \quad K_2 = 4.70 \times 10^{-11}.$$

Die Protonierungskonstanten von A^{2-} bzw. HA^- sind

$$\frac{1}{K_2} = 2.13 \times 10^{10}, \quad \frac{1}{K_1} = 2.22 \times 10^6.$$

Somit ist A^{2-} die stärkere Base und wird bevorzugt protoniert:



Das Produkt ist das Hydrogenanion HA^- , die einfach deprotonierte Form der zweiprotonigen Säure.

2.2

Die zugegebene Stoffmenge an Wasserstoffionen beträgt

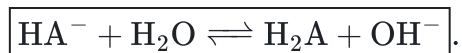
$$n(H^+) = 0.300 \text{ mol L}^{-1} \times 1.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 3.00 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Die Reaktion hat eine 1:1-Stöchiometrie, sodass die gebildete Stoffmenge an HA^- beträgt:

$$\boxed{n(HA^-)_{\text{formed}} = 0.300 \text{ mmol}}.$$

2.3

Das Ion HA^- ist ein Ampholyt. Seine vorherrschende Reaktion mit Wasser ist die basische Hydrolyse:



Mit dem üblichen Wert für wässrige Lösungen $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ ergibt sich

$$K_b(\text{HA}^-) = \frac{K_w}{K_1} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.50 \times 10^{-7}} = 2.22 \times 10^{-8}.$$

Dieser Wert übersteigt seine Säuredissoziationskonstante, $K_2 = 4.70 \times 10^{-11}$, um einen Faktor von etwa 473, was erklärt, warum die basische Reaktion überwiegt.

2.4

Die anfänglichen Stoffmengen im Aliquot seien

$$x = n_0(\text{Na}_2\text{A}), \quad y = n_0(\text{NaHA}),$$

beide in mmol angegeben.

Am ersten Äquivalenzpunkt ist das ursprünglich vorhandene Dianion zu HA^- protoniert worden. Für eine Lösung, in der dieses amphotere Ion vorherrscht, gilt

$$[\text{H}^+] \simeq \sqrt{K_1 K_2},$$

und daher

$$pH \simeq \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6.3468 + 10.3279}{2} = 8.3373.$$

Dies stimmt mit dem gemessenen $pH = 8.34$ nach Zugabe von 10.00 cm^3 Säure überein. Im Rahmen der üblichen Näherungen für Titrationsen ist dies somit der erste Äquivalenzpunkt:

$$x = 0.300 \text{ mmol cm}^{-3} \times 10.00 \text{ cm}^3 = 3.00 \text{ mmol}.$$

Nach Zugabe von 1.00 cm^3 betragen die stöchiometrischen Stoffmengen

$$n(\text{A}^{2-}) = x - 0.300, \quad n(\text{HA}^-) = y + 0.300.$$

Für diesen Puffer gilt

$$pH = pK_2 + \log_{10} \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}.$$

Da $pH = 10.33 \simeq pK_2$, sind die beiden Konzentrationen und damit auch ihre Stoffmengen in derselben Lösung näherungsweise gleich:

$$x - 0.300 = y + 0.300.$$

Folglich gilt

$$y = 3.00 - 0.600 = 2.40 \text{ mmol}.$$

Somit ergibt sich

$$\boxed{n_0(\text{Na}_2\text{A}) = 3.00 \text{ mmol}}, \quad \boxed{n_0(\text{NaHA}) = 2.40 \text{ mmol}}.$$

2.5

Am zweiten Äquivalenzpunkt ist die Protonierung zu H_2A stöchiometrisch vollständig:



Jedes ursprünglich vorhandene A^{2-} benötigt insgesamt zwei Wasserstoffionen, während jedes ursprünglich vorhandene HA^- eines benötigt. Daher gilt

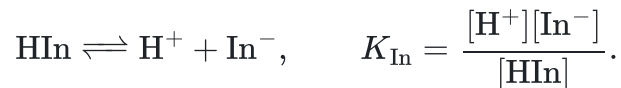
$$n(\text{HCl})_{\text{total}} = 2x + y = 2(3.00) + 2.40 = 8.40 \text{ mmol}.$$

Damit ergibt sich

$$V_{\text{HCl}} = \frac{8.40 \text{ mmol}}{0.300 \text{ mmol cm}^{-3}} = 28.0 \text{ cm}^3.$$

2.6

Das Indikatorgleichgewicht lautet



Lösung I ist stark sauer, sodass der Indikator nahezu vollständig als HIn vorliegt. Ihre Extinktion von 0.000 zeigt, dass die saure Form bei 400 nm eine vernachlässigbare Absorption aufweist.

Lösung II ist stark basisch, sodass der Indikator praktisch vollständig als In^- vorliegt. Das Lambert-Beer'sche Gesetz liefert daher

$$\varepsilon_{-\ell} = \frac{0.300}{1.00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}} = 3.00 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1},$$

wobei ℓ die optische Weglänge der Küvette ist.

Mit $C_{\text{In}} = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$ ergibt sich aus dem Indikatorgleichgewicht

$$[\text{In}^-] = C_{\text{In}} \frac{K_{\text{In}}}{K_{\text{In}} + [\text{H}^+]}.$$

Für $C_{\text{In}} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ gilt somit

$$\mathcal{A}_{400} = 0.300 \frac{K_{\text{In}}}{K_{\text{In}} + [\text{H}^+]}.$$

In Lösung III dissoziiert Essigsäure gemäß



Ihre Konzentration ist wesentlich größer als die Indikatorkonzentration, sodass der Einfluss des Indikators auf den pH-Wert vernachlässigbar ist. Mit der Näherung für schwache Säuren ergibt sich

$$[\text{H}^+] \simeq \sqrt{K_a C} = \sqrt{(1.75 \times 10^{-5})(1.00)} = 4.18 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Daher gilt

$$\mathcal{A}_{\text{III}} = 0.300 \frac{4.19 \times 10^{-4}}{4.19 \times 10^{-4} + 4.18 \times 10^{-3}} \simeq 0.0273.$$

Mit der in der Tabelle verwendeten Genauigkeit der Extinktionsangaben ergibt sich

$$\boxed{\mathcal{A}_{\text{III}} \approx 0.027}.$$

2.7

Hydroxid aus Lösung II neutralisiert einen Teil der Essigsäure aus Lösung III:

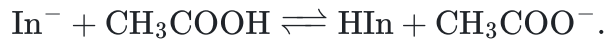


Bei gleichen Ausgangsvolumina V sind die Stoffmengen an Essigsäure bzw. Hydroxid proportional zu $1.00V$ bzw. $0.100V$. Essigsäure bleibt im Überschuss vorhanden, und die Mischung enthält einen Essigsäure/Acetat-Puffer.

Beide Indikatorformen liegen aufgrund des folgenden Gleichgewichts vor:



Gleichwertig lässt sich ihr Protonenaustausch mit dem Puffer wie folgt schreiben:



Unter Ausschluss der drei in der Frage genannten Spezies lautet die vollständige Liste:

Spezies	Name	SMILES
Na^+	Natriumion	[Na+]
CH_3COOH	Essigsäure	CC(=O)O
CH_3COO^-	Acetation	CC(=O)[O-]
HIn	Saure Indikatorform	Struktur nicht angegeben
In^-	Anion der konjugierten Base des Indikators	Struktur nicht angegeben

2.8

Nach der Neutralisation und Verdünnung auf das Doppelte des ursprünglichen Volumens betragen die Pufferkonzentrationen näherungsweise

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{1.00 - 0.100}{2} = 0.450 \text{ M},$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0.100}{2} = 0.0500 \text{ M}.$$

Die anschließenden Änderungen bei der Gleichgewichtseinstellung sind im Vergleich zu diesen Konzentrationen gering. Daher gilt

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \simeq 1.75 \times 10^{-5} \frac{0.450}{0.0500} = 1.575 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

Beide Ausgangslösungen haben dieselbe Gesamtindikatorkonzentration, sodass diese Konzentration beim Mischen unverändert bleibt:

$$C_{\text{In,mix}} = \frac{C_{\text{In}}V + C_{\text{In}}V}{2V} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

Der absorbierende Anteil des Indikators beträgt daher

$$\frac{[\text{In}^-]}{C_{\text{In,mix}}} = \frac{4.19 \times 10^{-4}}{4.19 \times 10^{-4} + 1.575 \times 10^{-4}} = 0.7268.$$

Somit ergibt sich

$$\boxed{\mathcal{A}_{\text{mix}} = 0.300(0.7268) = 0.218}.$$

2.9

Extinktion und Transmissionsgrad hängen wie folgt zusammen:

$$\mathcal{A} = -\log_{10} T, \quad T = \frac{I}{I_0}.$$

Mit der ungerundeten Extinktion ergibt sich

$$T = 10^{-0.2180399} = 0.605285.$$

Daher gilt

$$\boxed{T = 0.605}, \quad \boxed{\%T = 60.5\%}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Die Thorium-Zerfallsreihe

Eine der natürlich vorkommenden radioaktiven Zerfallsreihen beginnt mit ${}^{232}_{90}\text{Th}$ und endet mit stabilem ${}^{208}_{82}\text{Pb}$.

3.1 Wie viele Beta-Zerfälle (β^-) treten in dieser Reihe auf? Zeigen Sie dies durch eine Rechnung.

3.2 Wie viel Energie wird in der vollständigen Zerfallskette in MeV freigesetzt?

3.3 Berechnen Sie die pro Zeiteinheit freigesetzte Energie (Leistung) in Watt ($1 \text{ W} = \text{J s}^{-1}$), die von 1.00 Kilogramm ${}^{232}\text{Th}$ ($t_{1/2} = 1.40 \times 10^{10}$ Jahre) erzeugt wird.

3.4 ${}^{228}\text{Th}$ ist ein Glied der Thorium-Zerfallsreihe. Welches Volumen an Helium in cm^3 , gemessen bei 0°C und 1 atm, wird aufgefangen, wenn 1.00 Gramm ${}^{228}\text{Th}$ ($t_{1/2} = 1.91$ Jahre) 20.0 Jahre lang in einem Behälter aufbewahrt wird? Die Halbwertszeiten aller Zwischennuklide sind im Vergleich zur Halbwertszeit von ${}^{228}\text{Th}$ kurz.

3.5 Bei einem Glied der Thorium-Zerfallsreihe wird nach seiner Isolierung festgestellt, dass es 1.50×10^{10} Atome des Nuklids enthält und mit einer Rate von 3440 Zerfällen pro Minute zerfällt. Wie groß ist die Halbwertszeit in Jahren?

Die benötigten Atommassen sind:

$${}^4_2\text{He} = 4.00260 \text{ u}, \quad {}^{208}_{82}\text{Pb} = 207.97664 \text{ u}, \quad {}^{232}_{90}\text{Th} = 232.03805 \text{ u}; \quad \text{und } 1 \text{ u} = 931.5 \text{ MeV}$$

$$1 \text{ MeV} = 1.602 \times 10^{-13} \text{ J}$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Das molare Volumen eines idealen Gases bei 0°C und 1 atm beträgt $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1:** 4 Beta-minus-Zerfälle.
- **3.2:** 42.67 MeV pro vollständiger Zerfallskette.
- **3.3:** $2.79 \times 10^{-5} \text{ W}$, unter der Annahme eines säkularen Gleichgewichts der vollständigen Zerfallskette.
- **3.4:** $4.91 \times 10^2 \text{ cm}^3$ Helium.
- **3.5:** 5.75 years.

Lösung

3.1

Bei einem Alpha-Zerfall nimmt die Massenzahl um 4 und die Ordnungszahl um 2 ab. Bei einem Beta-minus-Zerfall bleibt die Massenzahl unverändert, während die Ordnungszahl um 1 zunimmt.

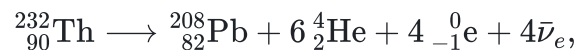
Es seien a und b die Anzahlen der Alpha- bzw. Beta-minus-Zerfälle. Aus der Erhaltung der Massenzahl folgt

$$232 = 208 + 4a \implies a = 6.$$

Für die Änderung der Ordnungszahl gilt daher

$$82 = 90 - 2(6) + b \implies \boxed{b = 4}.$$

Die Gesamtgleichung der Kernumwandlung lautet



wobei $\bar{\nu}_e$ ein Elektron-Antineutrino bezeichnet.

3.2

Mit den angegebenen Massen neutraler Atome ergibt sich der Massendefekt zu

$$\begin{aligned}\Delta m &= M({}^{232}\text{Th}) - M({}^{208}\text{Pb}) - 6M({}^4\text{He}) \\ &= 232.03805 - 207.97664 - 6(4.00260) \\ &= 0.04581 \text{ u}.\end{aligned}$$

Ein gesonderter Term für die Masse der Beta-Elektronen ist nicht erforderlich: Die Elektronenmassen heben sich auf, wenn die Massenbilanz der Kernumwandlung mithilfe der Massen neutraler Atome formuliert wird.

Somit gilt

$$Q = \Delta mc^2 = (0.04581 \text{ u})(931.5 \text{ MeV u}^{-1}) = \boxed{42.67 \text{ MeV}}.$$

In Joule ergibt sich unter Beibehaltung zusätzlicher Stellen zur Vermeidung von Rundungsfehlern

$$Q = (42.672015)(1.602 \times 10^{-13}) = 6.83606 \times 10^{-12} \text{ J}.$$

3.3

Die Verwendung der Energie der vollständigen Zerfallskette setzt voraus, dass sich die Tochternuklide im säkularen Gleichgewicht befinden: Die Anzahl der pro Sekunde abgeschlossenen Zerfallsketten ist dann gleich der Aktivität des Thorium-232.

Die Anzahl der Thorium-232-Atome beträgt

$$N = \frac{1000 \text{ g}}{232.03805 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 2.59526 \times 10^{24}.$$

Mit 365 Tagen pro Jahr ergibt sich

$$t_{1/2} = (1.40 \times 10^{10})(365)(24)(3600) = 4.41504 \times 10^{17} \text{ s}.$$

Die Zerfallskonstante und die Aktivität sind

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

$$A = \lambda N = \frac{(\ln 2)(2.59526 \times 10^{24})}{4.41504 \times 10^{17} \text{ s}} = 4.07448 \times 10^6 \text{ s}^{-1}.$$

Damit beträgt die gesamte pro Zeiteinheit freigesetzte Kernenergie

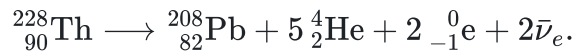
$$\begin{aligned} P &= AQ \\ &= (4.07448 \times 10^6 \text{ s}^{-1})(6.83606 \times 10^{-12} \text{ J}) \\ &= \boxed{2.79 \times 10^{-5} \text{ W}}. \end{aligned}$$

3.4

Die Abnahme der Massenzahl von 228 auf 208 erfordert

$$a = \frac{228 - 208}{4} = 5$$

Alpha-Zerfälle pro abgeschlossener Zerfallskette. Aus der Bilanz der Ordnungszahlen ergeben sich außerdem zwei Beta-minus-Zerfälle, sodass die Gesamtgleichung der Kernumwandlung lautet:



Aus jedem Alpha-Teilchen wird schließlich ein Helium-4-Atom, ${}^4\text{He}$, SMILES [4He]. Somit entstehen bei jeder abgeschlossenen Zerfallskette fünf Heliumatome.

Der Anteil des Thorium-228, der innerhalb von 20.0 Jahren zerfällt, beträgt

$$f = 1 - \exp(-\lambda t) = 1 - 2^{-t/t_{1/2}} = 1 - 2^{-20.0/1.91} = 0.9992955.$$

Da die Halbwertszeiten der Zwischennuklide kurz sind, nehmen wir näherungsweise an, dass bei jedem zerfallenen Thorium-228-Atom die gesamte Zerfallskette abgeschlossen ist. Mit $M({}^{228}\text{Th}) \approx 228 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$n_{\text{He}} = 5 \left(\frac{1.00 \text{ g}}{228 \text{ g mol}^{-1}} \right) (0.9992955) = 0.0219144 \text{ mol}.$$

Bei der angegebenen Temperatur und dem angegebenen Druck gilt

$$\begin{aligned} V_{\text{He}} &= (0.0219144 \text{ mol})(22.4 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}) \\ &= 490.882 \text{ cm}^3 \\ &= \boxed{4.91 \times 10^2 \text{ cm}^3}. \end{aligned}$$

3.5

Für ein isoliertes Radionuklid beträgt die Aktivität $A = \lambda N$. Daher gilt

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

Einsetzen ergibt

$$t_{1/2} = \frac{(1.50 \times 10^{10})(\ln 2)}{3440 \text{ min}^{-1}} = 3.02244 \times 10^6 \text{ min}.$$

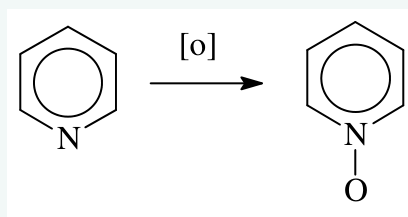
Die Umrechnung in Jahre ergibt

$$t_{1/2} = \frac{3.02244 \times 10^6}{60 \times 24 \times 365} \text{ years} = \boxed{5.75 \text{ years}}.$$

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 4: Eisen- und Chromkomplexe des Liganden L

Der Ligand **L** kann mit vielen Übergangsmetallen Komplexe bilden. **L** wird synthetisiert, indem ein Gemisch aus einem Bipyridin, Eisessig und Wasserstoffperoxid 3 Stunden lang auf 70 – 80 °C erhitzt wird. Das Endprodukt **L** kristallisiert in Form feiner Nadeln aus und hat eine Molekülmasse von 188. Eine analoge Reaktion mit Pyridin ist:



Die Komplexe von **L** mit Fe und Cr haben die Formeln $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**A**) bzw. $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**B**). Ihre Elementaranalysen und physikalischen Eigenschaften sind in den Tabellen 4a und 4b angegeben. Der Zusammenhang zwischen Farbe und Wellenlänge ist in Tabelle 4c angegeben.

Tabelle 4a: Elementaranalysen.

Komplex	Elementaranalysen, (Massen-%)
A	Fe 5.740, C 37.030, H 3.090, Cl 10.940, N 8.640
B	Cr 8.440, C 38.930, H 2.920, Cl 17.250, N 9.080

Verwenden Sie die folgenden Daten:

Ordnungszahl: Cr = 24, Fe = 26

Relative Atommasse: H = 1, C = 12, N = 14, O = 16, Cl = 35.45, Cr = 52, Fe = 55.8

Tabelle 4b: Physikalische Eigenschaften

Komplex	Magnetisches Moment, μ B.M.	Farbe
A	6.13	Gelb
B	Nicht gemessen	Purpur

Tabelle 4c Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Farbe.

Wellenlänge (nm) und absorbierte Farbe	Komplementärfarbe
400 (violett)	Gelbgrün
450 (blau)	Gelb
490 (blaugrün)	Orange
500 (grün)	Rot

Wellenlänge (nm) und absorbierte Farbe	Komplementärfarbe
570 (gelbgrün)	Violett
580 (gelb)	Blau
600 (orange)	Blaugrün
650 (rot)	Grün

4.1 Geben Sie die Molekülformel von **L** an.

4.2 Wenn **L** ein zweizähniger Chelatligand ist, zeichnen Sie die Struktur des verwendeten Bipyridins. Zeichnen Sie auch die Struktur von **L**.

4.3 Besitzt der Ligand **L** eine Ladung, d. h. eine Nettoladung?

4.4 Zeichnen Sie die Struktur, wenn ein Molekül **L** an ein Metallion (M) bindet.

4.5 Bestimmen Sie aus den Daten in Tabelle 4a die Verhältnisformel von **A**. Welche Werte haben m und n in $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$? Schreiben Sie die vollständige Formel von **A** in der üblichen IUPAC-Notation. Wie ist das Verhältnis von Kationen zu Anionen, wenn sich **A** in Wasser löst?

4.6 Welche Oxidationszahl hat Fe in **A**? Wie viele d-Elektronen besitzt das Fe-Ion im Komplex? Geben Sie die High-Spin- und die Low-Spin-Konfiguration an, die für diesen Komplex möglich sind. Welche Konfiguration, High-Spin oder Low-Spin, liegt tatsächlich vor? Welcher Befund stützt Ihre Antwort am besten?

4.7 Schätzen Sie anhand von Tabelle 4c λ_{max} (nm) von **A** ab.

4.8 Eine eingehende Analyse von **B** zeigt, dass es das Cr^{3+} -Ion enthält. Berechnen Sie das magnetische Moment dieser Verbindung unter alleiniger Berücksichtigung des Spins („spin-only“).

4.9 Verbindung **B** ist ein Elektrolyt vom Typ 1 : 1. Bestimmen Sie die Verhältnisformel von **B** und die Werte von x, y, z in $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

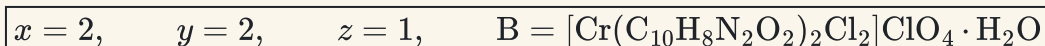
Namen und SMILES der Strukturen sind in den entsprechenden Lösungsteilen angegeben.

- 4.1** $\text{L} = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$.
- 4.2** Die Ausgangsverbindung ist **2,2'-Bipyridin**; **L** ist **2,2'-Bipyridin-N,N'-dioxid**.
- 4.3** **L** hat die **Nettoladung null**.
- 4.4** Beide N-Oxid-Sauerstoffatome koordinieren an dasselbe Metallion, wodurch ein O, O'-Chelatligand und ein **siebengliedriger Chelatring** entstehen.
- 4.5** Die Verhältnisformel lautet $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{FeN}_6\text{O}_{21}$.

$$m = 3, \quad n = 3, \quad \text{A} = [\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$$

Das Verhältnis von Kationen zu Anionen beträgt **1 : 3**.

- **4.6** Eisen hat die Oxidationszahl $+3$ und die Konfiguration d^5 . Die möglichen oktaedrischen Konfigurationen sind High-Spin $t_{2g}^3 e_g^2$ und Low-Spin $t_{2g}^5 e_g^0$. **A ist ein High-Spin-Komplex**, was durch sein gemessenes magnetisches Moment von 6.13 B.M. gestützt wird.
- **4.7** $\lambda_{\max} \approx 450 \text{ nm}$.
- **4.8** $\mu_{\text{so}} = \sqrt{15} \mu_B = 3.87 \text{ B. M.}$.
- **4.9** Die Verhältnisformel lautet $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{CrN}_4\text{O}_9$.



Lösung

In den nachstehenden Koordinations-SMILES bezeichnen $\rightarrow$ und $\leftarrow$ koordinative Bindungen, die vom Donoratom zum Metall gerichtet sind. Die Koordinationsgeometrie wird gesondert beschrieben.

4.1 — Molekülformel von L

Pyridin, SMILES n1cccc1, hat die Molekülformel $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Werden zwei Pyridinringe über eine Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindung miteinander verknüpft, wird an jedem Ring ein Wasserstoffatom ersetzt, sodass sich für Bipyridin die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ergibt.

Seine relative Molekülmasse beträgt

$$M_r(\text{Bipyridin}) = 10(12) + 8(1) + 2(14) = 156.$$

Die abgebildete Reaktion wandelt Pyridin in **Pyridin-N-oxid**, SMILES [O-][n+]1cccc1, um. Die Massenzunahme beim Bipyridin beträgt

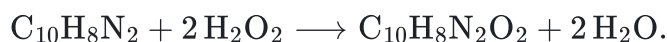
$$188 - 156 = 32 = 2(16),$$

also werden beide Stickstoffatome oxidiert, wobei zwei Sauerstoffatome hinzukommen:



Der Ligand ist **2,2'-Bipyridin-N,N'-dioxid**, SMILES [O-][n+]1cccc1-c1cccc[n+]1[O-].

Die ausgeglichene Gesamtgleichung der Oxidation lautet



Dabei ist Wasserstoffperoxid, SMILES oo, das Oxidationsmittel; Essigsäure, SMILES CC(=O)O, ist das Reaktionsmedium; und Wasser, SMILES O, ist das Nebenprodukt.

4.2 — Strukturen der Ausgangsverbindung und von L

Die Ausgangsverbindung ist **2,2'-Bipyridin**, SMILES n1cccc1-c1ccccn1.

So wird sie gezeichnet:

- Zeichnen Sie zwei aromatische sechsgliedrige Pyridinringe.
- Nummerieren Sie das Stickstoffatom in jedem Ring als Position 1.
- Verbinden Sie das Kohlenstoffatom 2 des einen Rings direkt mit dem Kohlenstoffatom 2' des anderen.

Um **L** zu zeichnen, behalten Sie dieses Grundgerüst bei und binden Sie an jedes Ringstickstoffatom ein Sauerstoffatom, wobei jede N-Oxid-Gruppe als $\text{N}^+ - \text{O}^-$ dargestellt wird. Der SMILES lautet [n+]1cccc1-c1cccc[n+]1[O-].

Die 2,2'-Verknüpfung ermöglicht eine Drehung um die Bindung zwischen den Ringen, sodass die beiden Sauerstoffdonoren eine Konformation einnehmen können, die für die Bindung an dasselbe Metallion geeignet ist.

4.3 – Ladung von L

Jede N-Oxid-Gruppe enthält ein formal positiv geladenes Stickstoffatom und ein formal negativ geladenes Sauerstoffatom. Somit gilt

$$q(L) = 2(+1) + 2(-1) = \boxed{0}.$$

Der Ligand ist insgesamt elektrisch neutral.

4.4 – Koordination eines L-Moleküls

Beide Sauerstoffatome stellen demselben Metallion freie Elektronenpaare zur Verfügung. Somit ist **L** ein $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$ -Ligand.

Ein allgemeines **Metall-L-Chelatfragment** hat den folgenden SMILES mit koordinativen Bindungen:

[*]1<-[O-][n+]2cccc2-c2cccc[n+]2[O-]->1

Der Platzhalter * steht für M; dessen Identität, Ladung und übrige Liganden sind in diesem allgemeinen Fragment nicht festgelegt.

Richten Sie für die Zeichnung die N-Oxid-Gruppen zum Metall hin aus und zeichnen Sie von jedem Sauerstoffatom eine koordinative Bindung zu M. Verfolgt man den geschlossenen Chelatring, ergibt sich:

M → erstes Sauerstoffatom → erstes Stickstoffatom → Kohlenstoffatom 2 → Kohlenstoffatom 2' → zweites Stickstoffatom → zweites Sauerstoffatom → M.

Der **Chelatring enthält daher sieben Atome**. Die Bindungen zum Metall erfolgen über Sauerstoff.

4.5 – Zusammensetzung und Formel von A

Betrachten wir eine Probe von 100.000 g. Die Stoffmenge an Eisen beträgt

$$n_{\text{Fe}} = \frac{5.740 \text{ g}}{55.8 \text{ g mol}^{-1}} = 0.10287 \text{ mol.}$$

Jeder Ligand enthält zehn Kohlenstoffatome, also gilt

$$n_L = \frac{37.030 \text{ g}}{10(12) \text{ g mol}^{-1}} = 0.30858 \text{ mol.}$$

Folglich ist

$$m = \frac{n_L}{n_{\text{Fe}}} = \frac{0.30858}{0.10287} \approx \boxed{3}.$$

Das gesamte Chlor in der angegebenen Formel von **A** gehört zum Perchlorat:

$$n = \frac{10.940/35.45}{5.740/55.8} = 3.0000 \approx \boxed{3}.$$

Der Vollständigkeit halber ergibt sich der prozentuale Sauerstoffanteil als Differenz zu

$$w_O = 100 - (5.740 + 37.030 + 3.090 + 10.940 + 8.640) = 34.560\%.$$

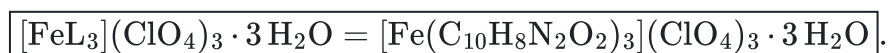
Division der Stoffmengen der Elemente durch die Stoffmenge an Eisen ergibt:

Element	Atomverhältnis bezogen auf Fe
Fe	1.000
C	29.998
H	30.039
Cl	3.000
N	5.999
O	20.998

Die Verhältnisformel lautet somit



Drei zweizählige Liganden stellen sechs Sauerstoffdonoren bereit, sodass ein annähernd oktaedrisches Komplexkation entsteht. Die vollständige Koordinationsformel lautet



Die Verbindung heißt **Tris(2,2'-bipyridin-N,N'-dioxid)eisen(III)-perchlorat-Trihydrat**, mit dem SMILES:

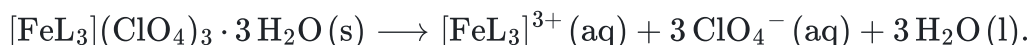
[Fe+3]123(<-[O-][n+]4ccccc4-c4cccc[n+]4[O-]>1)<-[O-][n+]4ccccc4-c4cccc[n+]4[O-]>2<-[O-][n+]4ccccc4-c4cccc[n+]4[O-]>3.[O-]Cl(=O)(=O)=O.[O-]Cl(=O)(=O)=O.[O-]Cl(=O)(=O)=O.O.O.O

Das **Tris(L)eisen(III)-Kation** ist die erste zusammenhängende Komponente:

[Fe+3]123(<-[O-][n+]4ccccc4-c4cccc[n+]4[O-]>1)<-[O-][n+]4ccccc4-c4cccc[n+]4[O-]>2<-[O-][n+]4ccccc4-c4cccc[n+]4[O-]>3

Das Gegenion ist **Perchlorat**, ClO_4^- , SMILES [O-]Cl(=O)(=O)=O.

Der Lösungsvorgang wird dargestellt durch



Daher gilt



4.6 — Oxidationsstufe, Elektronenkonfiguration und Spin des Eisens

Die drei Perchlorationen haben die Gesamtladung -3 . Da jeder Ligand **L** neutral ist, muss Eisen die folgende Oxidationszahl haben:



Das Metall liegt als **Eisen(III)** vor, Fe^{3+} , SMILES [Fe+3]. Die Anzahl seiner *d*-Elektronen beträgt

$$26 - 3 - 18 = 5,$$

es handelt sich also um ein d^5 -Ion.

Für den annähernd oktaedrischen Komplex bestehen folgende Möglichkeiten:

Zustand	Konfiguration	t_{2g} -Besetzung	e_g -Besetzung	Ungepaarte Elektronen
High-Spin	$t_{2g}^3 e_g^2$	$(\uparrow)(\uparrow)(\uparrow)$	$(\uparrow)(\uparrow)$	5
Low-Spin	$t_{2g}^5 e_g^0$	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow)$	$()()$	1

Für u ungepaarte Elektronen beträgt das magnetische Moment unter alleiniger Berücksichtigung des Spins

$$\mu_{\text{so}} = \sqrt{u(u+2)} \mu_{\text{B}}.$$

Damit gilt

$$\mu_{\text{HS}} = \sqrt{5(7)} \mu_{\text{B}} = 5.92 \text{ B. M.},$$

während

$$\mu_{\text{LS}} = \sqrt{1(3)} \mu_{\text{B}} = 1.73 \text{ B. M.}.$$

Das gemessene Moment von 6.13 B. M. liegt nahe am vorhergesagten Wert für fünf ungepaarte Elektronen. Daher gilt

$$\boxed{\text{A enthält High-Spin-Eisen(III), } t_{2g}^3 e_g^2}.$$

Das **gemessene magnetische Moment** ist der beste Beleg.

4.7 — Absorptionsmaximum von A

Die beobachtete Farbe ist Gelb. Tabelle 4c gibt Gelb als Komplementärfarbe zu absorbiertem blauem Licht bei 450 nm an. Daher gilt

$$\boxed{\lambda_{\text{max}} \approx 450 \text{ nm}}.$$

Dies ist der Schätzwert, der sich aus der bereitgestellten Farbtabelle ergibt.

4.8 — Magnetisches Moment von B unter alleiniger Berücksichtigung des Spins

Chrom(III), Cr^{3+} , SMILES [Cr+3], besitzt

$$24 - 3 - 18 = 3$$

d -Elektronen.

In einem oktaedrischen Feld hat es die Konfiguration $t_{2g}^3 e_g^0$, mit einem Elektron in jedem t_{2g} -Orbital. Es gibt also drei ungepaarte Elektronen:

$$\mu_{\text{so}} = \sqrt{3(3+2)} \mu_{\text{B}} = \sqrt{15} \mu_{\text{B}} = \boxed{3.87 \text{ B. M.}}.$$

4.9 — Zusammensetzung und Formel von B

Bei erneuter Betrachtung einer Probe von 100.000 g ergibt sich

$$n_{\text{Cr}} = \frac{8.440}{52} = 0.16231 \text{ mol}.$$

Das aus der Kohlenstoffanalyse erhaltene Verhältnis von Ligand zu Chrom beträgt

$$x = \frac{38.930/(10 \times 12)}{8.440/52} = 1.9988 \approx \boxed{2}.$$

Die Gesamtzahl der Chloratome pro Chromatom beträgt

$$y + z = \frac{17.250/35.45}{8.440/52} = 2.9980 \approx 3.$$

Der prozentuale Sauerstoffanteil ergibt sich als Differenz zu

$$w_O = 100 - (8.440 + 38.930 + 2.920 + 17.250 + 9.080) = 23.380\%.$$

Die vollständigen Elementverhältnisse lauten:

Element	Atomverhältnis bezogen auf Cr
Cr	1.000
C	19.988
H	17.991
Cl	2.998
N	3.996
O	9.003

Somit gilt

$$\boxed{\text{Verhältnisformel von B} = \text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{CrN}_4\text{O}_9}.$$

Zwei Liganden tragen vier Sauerstoffatome bei, und das Wasser trägt eines bei. Die verbleibenden vier Sauerstoffatome gehören zu einem Perchloration:

$$4 + 1 + 4z = 9 \implies \boxed{z = 1}.$$

Da $y + z = 3$, gilt

$$\boxed{y = 2}.$$

Dies stimmt mit der Angabe zum Elektrolyttyp überein. Zwei neutrale Liganden und zwei koordinierte **Chloridionen**, SMILES [Cl-], ergeben ein Komplexkation mit der Ladung

$$+3 + 2(0) + 2(-1) = +1.$$

Ein Perchlorat-Gegenion ergibt dann einen 1 : 1-Elektrolyten:

$$\boxed{\text{B} = [\text{CrL}_2\text{Cl}_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Cl}_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}.$$

Die Verbindung ist **Bis(2,2'-bipyridin-N,N'-dioxid)dichloridochrom(III)-perchlorat-Monohydrat**, mit dem SMILES:

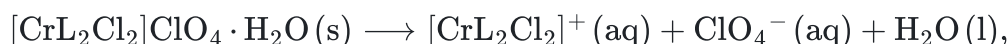
```
[Cr+3]12(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[O-][n+]3ccccc3-c3cccc[n+]3[O-]->1)<-[O-][n+]3ccccc3-c3cccc[n+]3[O-]->2.[O-]Cl(=O)(=O)=O.O
```

Ihr **Bis(L)dichloridochrom(III)-Kation** hat den SMILES:

```
[Cr+3]12(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[O-][n+]3ccccc3-c3cccc[n+]3[O-]->1)<-[O-][n+]3ccccc3-c3cccc[n+]3[O-]->2
```

Die vier Sauerstoffdonoren und zwei Chloridodonoren ergeben eine annähernd oktaedrische Koordination. Anhand der bereitgestellten Informationen lässt sich nicht entscheiden, ob die Chloridoliganden cis oder trans angeordnet sind.

Die Gleichung des Lösungsvorgangs lautet



was das Verhältnis von Kationen zu Anionen von 1 : 1 bestätigt.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Glykosid A aus den Samen von Rosaceae

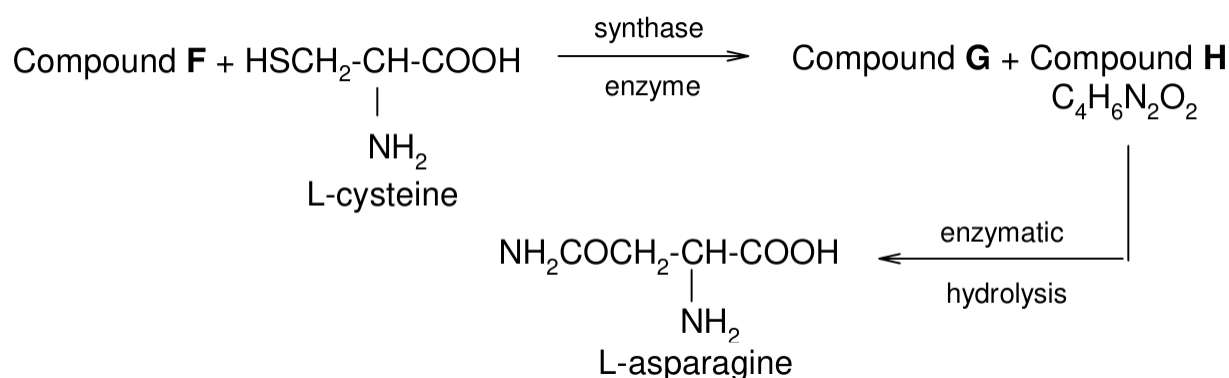
Das in den Samen von *Rosaceae* vorkommende Glykosid **A** ($\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_{11}$) zeigt mit Benedict- oder Fehling-Lösung eine negative Reaktion. Die enzymatische Hydrolyse von **A** liefert (-) **B**, $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$, und **C**, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, während die vollständige saure Hydrolyse als organische Produkte (+) **D**, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, und (-) **E**, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, ergibt.

C besitzt eine β -glykosidische Bindung und zeigt mit Benedict- oder Fehling-Lösung eine positive Reaktion. Die Methylierung von **C** mit $\text{MeI}/\text{Ag}_2\text{O}$ ergibt $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_{11}$, das bei saurer Hydrolyse 2,3,4-Tri-O-methyl-D-glucopyranose und 2,3,4,6-Tetra-O-methyl-D-glucopyranose liefert.

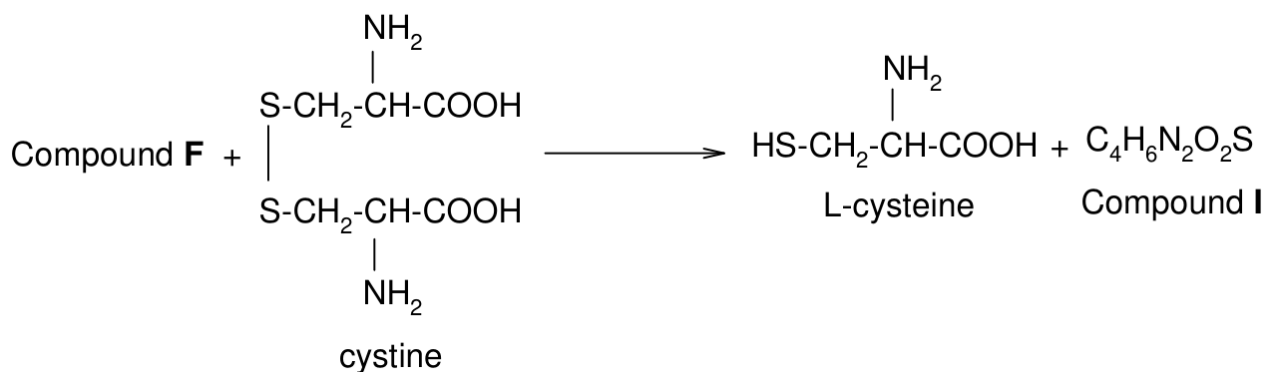
($\pm$)**B** lässt sich aus Benzaldehyd durch Umsetzung mit NaHSO_3 und anschließend mit NaCN herstellen. Die saure Hydrolyse von ($\pm$)**B** liefert ($\pm$)**E**, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$.

5.1 Zeichnen Sie die Strukturen von **A – D** mit der entsprechenden Stereochemie, mit Ausnahme von **B** in der Haworth-Projektion.

Das Glykosid **A** erweist sich als toxisch. Als Ursache wird die äußerst toxische Verbindung **F** vermutet, die unter den Hydrolysebedingungen freigesetzt wird. Die Entgiftung der Verbindung **F** in der Pflanze kann mit den folgenden Reaktionen einhergehen (Stereochemie nicht dargestellt).



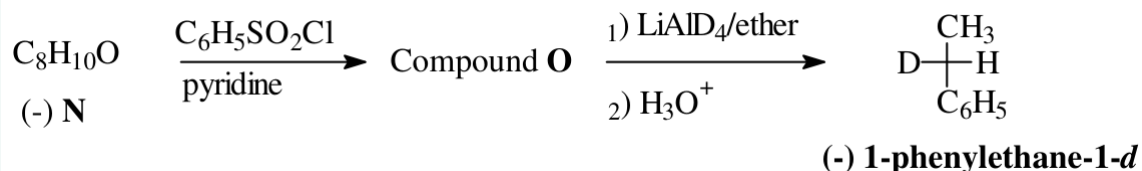
Es wird angenommen, dass eine geringe Menge der Verbindung **F** im Menschen durch direkte Reaktion mit Cystin entgiftet wird, wobei L-Cystein und die Verbindung **I**, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, entstehen. Letztere wird mit dem Urin ausgeschieden (Stereochemie nicht dargestellt).



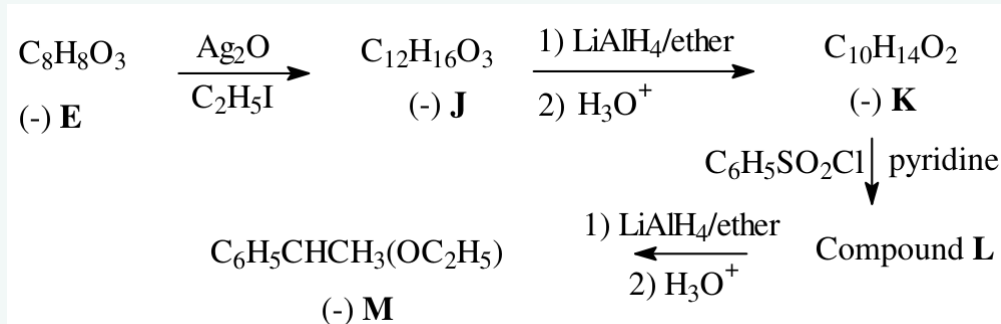
Die Verbindung **I** zeigt in ihrem IR-Spektrum keine Absorption bei $2150\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$; es werden jedoch eine Bande bei 1640 cm^{-1} sowie die Banden der Carboxylgruppe beobachtet.

5.2 Geben Sie die Summenformeln der Verbindungen **F** und **G** sowie die Strukturformeln der Verbindungen **H** und **I** an und kennzeichnen Sie die Stereochemie von **H**. (Tabelle 5.1 kann bei der Strukturaufklärung hilfreich sein.)

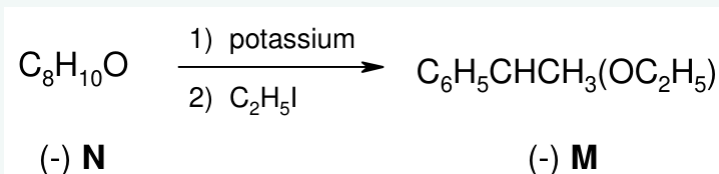
(-)-1-Phenylethan-1-*d*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHDCH}_3$, lässt sich in optisch aktiver Form herstellen; der Betrag seiner Drehung ist mit $[\alpha]_{\text{D}}$ gleich -0.6 vergleichsweise hoch.



Die absolute Konfiguration von (-)-1-Phenylethan-1-*d* steht über die folgenden Reaktionen mit derjenigen von (-) **E** in Beziehung.



Die Verbindung (-) **M** kann auch wie folgt aus der Verbindung **N** erhalten werden.



5.3 Leiten Sie die absolute Konfiguration von (-) **E** sowie die Struktur einschließlich der Konfiguration jeder Zwischenverbindung (**J – O**) in der Reaktionsfolge ab und geben Sie die entsprechende *R*, *S*-Zuordnung an, wie auf dem Antwortbogen vorgesehen.

5.4 Wählen Sie den Mechanismus aus, der bei der Umwandlung der Verbindung **O** in 1-Phenylethan-1-*d* abläuft.

Tabelle 5.1 Charakteristische Infrarotabsorptionen

Valenzschwingung	Bereich (cm ⁻¹)	Valenzschwingung	Bereich (cm ⁻¹)
C–H (Alkan)	2850-2960	O–H (freier Alkohol)	3400-3600
C–H (Alken)	3020-3100	O–H (Alkohol mit Wasserstoffbrückenbindungen)	3300-3500
C=C	1650-1670	O–H (Säure)	2500-3100
C–H (Alkin)	3300	C–O	1030-1150
C≡C	2100-2260	NH, NH ₂	3310-3550
C–H (Aromaten)	3030	C–N	1030, 1230
C=C (Aromaten)	1500-1600	C=N	1600-1700
C–H (Aldehyd)	2700-2775, 2820-2900	C≡N	2210-2260
C=O	1670-1780		

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **5.1:** **A** wird üblicherweise als **Amygdalin**, das β-D-Gentiobiosid des (*R*)-Mandelsäurenitrils, identifiziert. **B** ist (*R*)-Mandelsäurenitril. **C** ist **Gentiobiose**, β-D-Glucopyranosyl-(1 → 6)-D-glucopyranose. **D** ist **D-Glucose**.
- **5.2:** **F** ist Cyanwasserstoff, HCN; **G** ist Schwefelwasserstoff, H₂S. **H** ist **β-Cyano-L-alanin** mit der Konfiguration *S*. **I** ist **2-Amino-4,5-dihydro-1,3-thiazol-4-carbonsäure**, gleichwertig dazu ihr 2-Iminothiazolidin-Tautomer.
- **5.3:** Die Konfigurationen lauten $E : R, J : R, K : R, L : R, M : S, N : S, O : S$. Ihre Strukturen sind unten angegeben.
- **5.4:** Eine *S_N2*-**Substitution durch Deuterid** unter Inversion am benzyllischen Kohlenstoffatom liefert (*R*)-1-Phenylethan-1-*d*.

Die folgenden SMILES geben die Strukturen an. Für die reduzierenden Zucker **C** und **D** ist am reduzierenden Ende das β-Anomer dargestellt; ihre freien anomeren Zentren können mutarotieren.

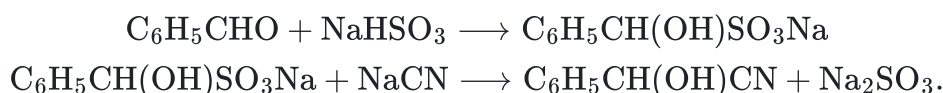
Verbindung	Name und stereochemischer SMILES
A	Amygdalin, (<i>R</i>)-Mandelsäurenitril-β-D-gentiobiosid: <chem>N#C[C@H](O[C@@H]1O[C@H](CO[C@@H]2O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]2O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O)c1ccccc1</chem>
B	(<i>R</i>)-Mandelsäurenitril: <chem>N#C[C@H](O)c1ccccc1</chem>
C	Gentiobiose: <chem>O[C@@H]1O[C@H](CO[C@@H]2O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]2O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O</chem>

Verbindung	Name und stereochemischer SMILES
D	D-Glucose, dargestellt als β -D-Glucopyranose: <chem>O[C@H]1O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O</chem>
E	(<i>R</i>)-Mandelsäure: <chem>O=C(O)[C@H](O)c1ccccc1</chem>
F	Cyanwasserstoff: <chem>C#N</chem>
G	Schwefelwasserstoff: <chem>s</chem>
H	β -Cyano-L-alanin, (<i>S</i>)-2-Amino-3-cyanpropansäure: <chem>N[C@@H](CC#N)C(=O)O</chem>
I	(4 <i>R</i>)-2-Amino-4,5-dihydro-1,3-thiazol-4-carbonsäure: <chem>NC1=N[C@H](CS1)C(=O)O</chem>
J	Ethyl-(<i>R</i>)-2-ethoxy-2-phenylacetat: <chem>CCOC(=O)[C@H](OCC)c1ccccc1</chem>
K	(<i>R</i>)-2-Ethoxy-2-phenylethan-1-ol: <chem>OC[C@H](OCC)c1ccccc1</chem>
L	(<i>R</i>)-2-Ethoxy-2-phenylethylbenzolsulfonat: <chem>CCO[C@H](COS(=O)(=O)c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
M	(<i>S</i>)-1-Ethoxy-1-phenylethan: <chem>C[C@H](OCC)c1ccccc1</chem>
N	(<i>S</i>)-1-Phenylethanol: <chem>C[C@H](O)c1ccccc1</chem>
O	(<i>S</i>)-1-Phenylethylbenzolsulfonat: <chem>C[C@H](OS(=O)(=O)c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
Isotopenmarkiertes Produkt	(<i>R</i>)-1-Phenylethan-1- <i>d</i> : <chem>[2H][C@H](C)c1ccccc1</chem>

Lösung

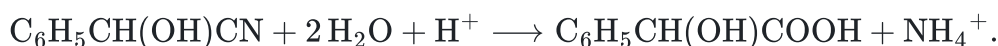
5.1 — Identifizierung des Aglykons und der Zucker

Benzaldehyd, O=Cc1ccccc1, bildet eine Bisulfit-Additionsverbindung, die in sein Cyanhydrin umgewandelt wird:



Die hier verwendeten Spezies sind Natriumhydrogensulfit [Na+].[O-]S(=O)O, Natriumcyanid [Na+].[C-]#N, Natriumhydroxy(phenyl)methansulfonat [Na+].[O-]S(=O)(=O)C(O)c1ccccc1 und Natriumsulfit [Na+].[Na+].[O-]S(=O)[O-].

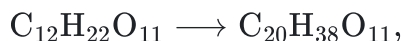
Der Angriff von beiden Seiten der anfänglich planaren Carbonylgruppe ergibt racemisches Mandelsäurenitril, N#CC(O)c1ccccc1. Somit ist **B** Mandelsäurenitril. Die Hydrolyse seiner Nitrilgruppe liefert Mandelsäure:



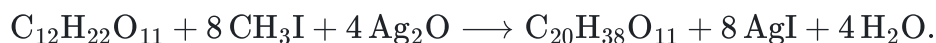
Dabei wird racemisches **B** in racemische Mandelsäure, O=C(O)C(O)c1ccccc1, umgewandelt. Die absolute Konfiguration der aus der natürlichen Quelle gewonnenen Verbindungen **B** und **E** wird in **5.3** bestimmt.

Beide Produkte der Methylierungsanalyse sind Derivate der D-Glucopyranose. Daher enthält **C** zwei D-Glucoseeinheiten, und **D** ist D-Glucose.

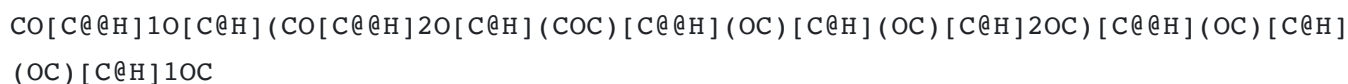
Bei der Methylierung wird jede freie Hydroxylgruppe in einen Methylether umgewandelt. Die Änderung der Summenformel lautet



entsprechend acht Ersetzungen von OH durch OCH₃, wobei jeweils CH₂ hinzukommt. Die ausgeglichene Methylierungsreaktion lautet



Das methylierte Produkt, **Octa-O-methylgentiobiose**, dargestellt mit einem β-Methylglykosid-Ende, ist:



Die saure Hydrolyse liefert:

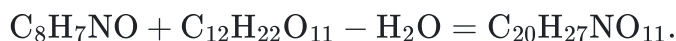
- **2,3,4-Tri-O-methyl-D-glucopyranose**, dargestellt als β-Anomer: $\text{O}[\text{C}@@\text{H}]1\text{O}[\text{C}@\text{H}](\text{CO})[\text{C}@@\text{H}](\text{OC})[\text{C}@\text{H}](\text{OC})[\text{C}@\text{H}]1\text{OC}.$
- **2,3,4,6-Tetra-O-methyl-D-glucopyranose**, dargestellt als β-Anomer: $\text{O}[\text{C}@@\text{H}]1\text{O}[\text{C}@\text{H}](\text{COC})[\text{C}@@\text{H}](\text{OC})[\text{C}@\text{H}](\text{OC})[\text{C}@\text{H}]1\text{OC}.$

Das erste Produkt ist an Position 6 nicht methyliert, weil dieses Sauerstoffatom ursprünglich an der Bindung zwischen den Zuckern beteiligt war. Die zweite Glucose besaß freie Hydroxylgruppen an den Positionen 2, 3, 4 und 6. Daher liegt eine 1 → 6-Verknüpfung vor; die angegebene β-Konfiguration dieser Bindung identifiziert **C** als **Gentiobiose**.

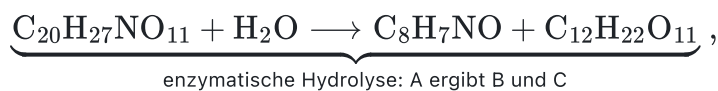
Bei der Hydrolyse wird auch die Methylgruppe entfernt, die an der ursprünglich freien anomeren Hydroxylgruppe eingeführt wurde, wobei Methanol freigesetzt wird:



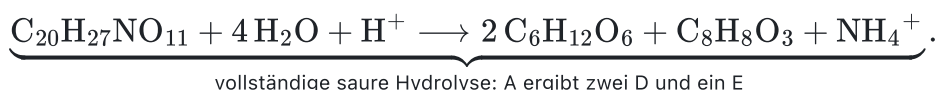
Das reduzierende Verhalten von **C** zeigt, dass ein anomeres Zentrum als Halbacetal vorliegt. In **A** wird dieses Zentrum durch Bindung an das Hydroxylsauerstoffatom des Mandelsäurenitrils in ein Acetal umgewandelt. Folglich ist **A** nicht reduzierend. Seine Summenformel stimmt mit der Kondensation von **B** und **C** überein:



Die ausgeglichenen Hydrolysereaktionen lauten:



und unter Einbeziehung der Nitrilhydrolyse



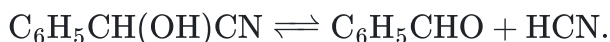
Beschreibungen der Haworth-Projektionen. Zeichnen Sie jeden Glucopyranosering mit dem Ringsauerstoff oben rechts und C1 rechts. Bei jeder D-Glucoseeinheit zeigt der Hydroxymethylsubstituent an C5 nach **oben**, während die Substituenten an C2, C3 und C4 nach **unten**, **oben bzw. unten** zeigen.

- In **C** zeigt die C1–O-Bindung der nichtreduzierenden Glucose nach **oben** und stellt die Verbindung zu O6 der reduzierenden Glucose her. Die C1–OH-Gruppe der reduzierenden Glucose kann nach unten, α, oder nach oben, β, zeigen.

- In der üblichen Struktur von **A** zeigt die C1–O-Bindung der reduzierenden Einheit ebenfalls nach **oben**, und dieses Sauerstoffatom ist mit dem Kohlenstoffatom des (*R*)-Mandelsäurenitrils verbunden.
- In **D** kann C1–OH nach unten oder nach oben zeigen. Die alternative α-D-Glucopyranose lautet $O[C@H]1O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O$.
- Verwenden Sie für **B** eine Fischer-Projektion mit CN oben, Phenyl unten, H links und OH rechts. Dies entspricht der *R*-Konfiguration.

5.2 — Toxische Verbindung und Entgiftungsprodukte

Mandelsäurenitril kann in Benzaldehyd und Cyanwasserstoff zerfallen:



Somit gilt $\boxed{F = HCN}$. Die Kombination der Glykosidhydrolyse mit diesem Zerfall ergibt



Bei der Reaktion in der Pflanze wird die Sulfhydrylgruppe des L-Cysteins durch eine Cyanogruppe ersetzt:



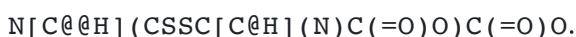
Hier bezeichnet $NCCH_2$ die Gruppe $N\equiv C-CH_2$. Somit gilt $\boxed{G = H_2S}$, und **H** ist β-Cyano-L-alanin.

L-Cystein ist $N[C@@H](CS)C(=O)O$. Sein α-Kohlenstoffatom behält während der Substitution an der Seitenkette seine räumliche Anordnung bei. **H** ist folglich die *L*- bzw. *S*-Aminosäure. In seiner Fischer-Projektion steht $COOH$ oben, CH_2CN unten, NH_2 links und H rechts.

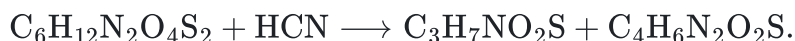
Die Hydratisierung des Nitrils liefert L-Asparagin, $N[C@@H](CC(N)=O)C(=O)O$:



Für die Entgiftungsreaktion im Menschen lautet die Struktur von L-Cystin



Die Gesamtbilanz lautet



Cyanid greift ein Schwefelatom der Disulfidgruppe an, wobei Cystein und **S-Cyano-L-cystein**, $N[C@@H](CSC\#N)C(=O)O$, entstehen. Die Aminogruppe kann anschließend intramolekular das Kohlenstoffatom der Cyanogruppe angreifen und dabei einen fünfgliedrigen Ring bilden.

Für **I** gilt

$$DBE = \frac{2(4) + 2 + 2 - 6}{2} = 3.$$

Diese drei Doppelbindungsäquivalente entfallen auf eine Carboxyl-Carbonylgruppe, einen Ring und eine $C=N$ -Bindung. Das Fehlen einer Nitrilabsorption und die Bande bei 1640 cm^{-1} , die im angegebenen Iminbereich von $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ liegt, stützen die Zuordnung zu diesem cyclischen Amidin.

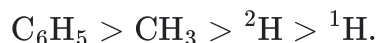
Die Abfolge im Ring lautet Schwefel–Amidin–Kohlenstoff–Stickstoff–carboxylgruppentragender Kohlenstoff–Methylen. **I** kann in einer der beiden folgenden Formen geschrieben werden:

- **2-Amino-4,5-dihydro-1,3-thiazol-4-carbonsäure:** $NC1=N[C@@H](CS1)C(=O)O$.
- Ihr Tautomer, **2-Iminothiazolidin-4-carbonsäure:** $N=C1N[C@@H](CS1)C(=O)O$.

Das erhaltene gebliebene Stereozentrum des Cysteins hat die Konfiguration *R*, obwohl die Aufgabenstellung ausdrücklich nur für **H** die Angabe der Stereochemie verlangt.

5.3 — Absolute Konfigurationen und Zwischenverbindungen

Bestimmen Sie zunächst die Konfiguration des dargestellten deuterierten Produkts. Seine CIP-Prioritäten lauten

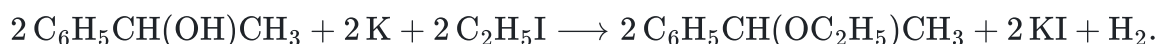


Phenyl hat eine höhere Priorität als Methyl, weil das unmittelbar gebundene Kohlenstoffatom anhand seiner Kohlenstoffnachbarn verglichen wird, während Methyl Wasserstoffnachbarn besitzt. Deuterium hat aufgrund seiner Isotopenmasse eine höhere Priorität als Protium.

In der vorgegebenen Fischer-Projektion steht Methyl oben, Phenyl unten, D links und H rechts. Da das H mit der niedrigsten Priorität zum Betrachter zeigt, ergibt die Umkehrung des scheinbaren Drehsinns *R*.

Deuterid verdrängt die Sulfonatgruppe von **O** unter Inversion. Daher hat **O** die Konfiguration *S*. Die Sulfonylierung von **N** verändert die Gruppe am Sauerstoff, ohne die Bindung zwischen dem stereogenen Kohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom zu spalten; daher hat auch **N** die Konfiguration *S*.

Der Weg von **N** zu **M** ist eine Alkylierung am Sauerstoff. Auch dabei bleibt das Stereozentrum erhalten:

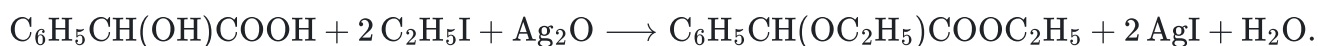


Somit hat **M** die Konfiguration *S*.

Verfolgen Sie nun den anderen Reaktionsweg.

1. E → J: Ethylierung beider sauren O–H-Gruppen

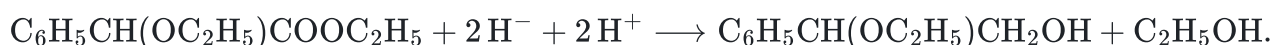
Der Alkohol wird in einen Ethylether und die Carbonsäure in einen Ethylester umgewandelt:



Am stereogenen Kohlenstoffatom wird keine Bindung durch Substitution verändert.

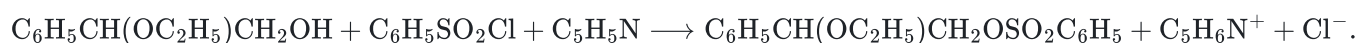
2. J → K: Esterreduktion

Die Estergruppe wird zu CH_2OH , während der Ethylether intakt bleibt. Eine ausgeglichene Nettogleichung für Reduktion und Aufarbeitung lautet

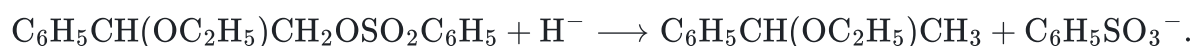


Hydrid und Säure werden in getrennten Schritten zugegeben.

3. K → L: Sulfonylierung des primären Alkohols



4. L → M: Ersatz des primären Sulfonats durch Wasserstoff



Die Substitution erfolgt am benachbarten primären Kohlenstoffatom, sodass die räumliche Anordnung am ursprünglichen Stereozentrum unverändert bleibt.

Die Konfigurationsbezeichnungen ändern sich dennoch zwischen **L** und **M**, weil sich die Prioritäten ändern:

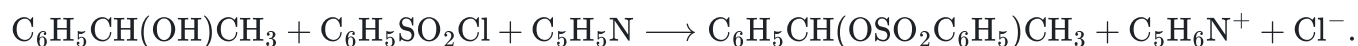
Verbindungen	CIP-Reihenfolge am stereogenen Kohlenstoffatom
E	OH > COOH > C ₆ H ₅ > H
J	OC ₂ H ₅ > COOC ₂ H ₅ > C ₆ H ₅ > H
K	OC ₂ H ₅ > CH ₂ OH > C ₆ H ₅ > H
L	OC ₂ H ₅ > CH ₂ OSO ₂ C ₆ H ₅ > C ₆ H ₅ > H
M	OC ₂ H ₅ > C ₆ H ₅ > CH ₃ > H

Die zweite und die dritte Priorität vertauschen sich, wenn aus der substituierten Hydroxymethylgruppe eine Methylgruppe wird. Folglich haben **E**, **J**, **K** und **L** die Konfiguration *R*, obwohl **M** die Konfiguration *S* besitzt. Diese Änderung der Bezeichnung bedeutet **keine** Inversion des Stereozentrums.

Für genaue Fischer-Projektionen setzen Sie in jeder der folgenden Strukturen **Phenyl nach unten und H nach links**. Platzieren Sie die aufgeführten Gruppen oben und rechts; horizontale Bindungen weisen zum Betrachter.

Verbindung	Gruppe oben	Gruppe rechts	Konfiguration
E	COOH	OH	<i>R</i>
J	COOC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	<i>R</i>
K	CH ₂ OH	OC ₂ H ₅	<i>R</i>
L	CH ₂ OSO ₂ C ₆ H ₅	OC ₂ H ₅	<i>R</i>
M	CH ₃	OC ₂ H ₅	<i>S</i>
N	CH ₃	OH	<i>S</i>
O	CH ₃	OSO ₂ C ₆ H ₅	<i>S</i>

Die ausgeglichene Gleichung für die Bildung von **O** lautet

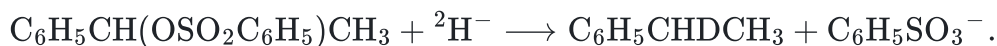


Schließlich verändert die Nitrilhydrolyse von **B** dessen stereogenes Kohlenstoffatom nicht. Seine Prioritätenfolge lautet OH > CN > C₆H₅ > H und entspricht damit derselben Reihenfolge wie in **E**. Daher haben auch **B** und das Mandelsäurenitril-Zentrum von **A** die Konfiguration *R*.

Die Vorzeichen der optischen Drehung allein bestimmen keine dieser *R/S*-Zuordnungen.

5.4 — Mechanismus von **O** → 1-Phenylethan-1-d

Der Mechanismus ist eine konzertierte *S_N2*-Substitution:



Deuterid greift das benzyliche Kohlenstoffatom von der Seite an, die der Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindung gegenüberliegt. Gleichzeitig geht das Elektronenpaar dieser Bindung auf den Sauerstoff über, wodurch Benzolsulfonat freigesetzt wird. Das tetraedrische Zentrum erfährt eine **Walden-Inversion**, sodass aus *S*-**O** das dargestellte *R*-Produkt entsteht.

Durch den Austausch ändert sich die Prioritätenfolge von Sauerstoff–Phenyl–Methyl zu Phenyl–Methyl–Deuterium. Dies ist eine gerade zyklische Permutation, sodass die räumliche Inversion auch den Deskriptor von *S* zu *R* ändert.

Der Vollständigkeit halber sind im Folgenden die übrigen Reagenzien und kleinen Produkte aufgeführt, die in den Gleichungen vorkommen:

Spezies	SMILES
Wasser; Methanol; Ethanol	O; CO; CCO
Proton; Ammonium; Wasserstoff	[H+]; [NH4+]; [H][H]
Hydrid; Deuterid	[H-]; [2H-]
Methyliodid; Ethyliodid	CI; CCI
Silber(I)-oxid; Silberiodid	[Ag+] · [Ag+] · [O-2]; [Ag+] · [I-]
Kalium; Kaliumiodid	[K]; [K+] · [I-]
Pyridin; Pyridinium; Chlorid	n1ccccc1; [nH+]1ccccc1; [Cl-]
Benzolsulfonylchlorid; Benzolsulfonat	O=S(=O)(Cl)c1ccccc1; O=S(=O)([O-])c1ccccc1
Lithiumaluminiumhydrid	[Li+] · [AlH4-]
Lithiumaluminiumdeuterid	[Li+] · [2H][Al-]([2H])([2H])[2H]
Diethylether; Hydronium	CCOCC; [OH3+]

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Sequenz von Peptid A

Peptid **A** hat eine relative Molekülmasse von 1007. Bei vollständiger saurer Hydrolyse entstehen die folgenden Aminosäuren in äquimolaren Mengen: Asp, Cystin, Glu, Gly, Ile, Leu, Pro und Tyr (siehe Tabelle 1). Die Oxidation von **A** mit HCO_2OH ergibt ausschließlich **B**, das zwei Cysteinsäurereste enthält (**Cya**, ein Cysteinderivat, dessen Thiolgruppe zur Sulfonsäuregruppe oxidiert ist).

6.1 Wie viele Sulfonsäuregruppen entstehen bei der Oxidation einer Disulfidbindung?

Die partielle Hydrolyse von **B** ergibt eine Reihe von Di- und Tripeptiden (B1-B6). Die Sequenz jedes Hydrolyseprodukts wird auf die folgenden Arten bestimmt.

Die N-terminale Aminosäure wird identifiziert, indem das Peptid mit 2,4-Dinitrofluorbenzol (DNFB) zum DNP-Peptid umgesetzt wird. Nach vollständiger saurer Hydrolyse des DNP-Peptids erhält man eine DNP-Aminosäure, die sich durch Vergleich mit DNP-Aminosäurestandards leicht identifizieren lässt.

6.2 B1 liefert bei der Umsetzung mit DNFB und anschließender saurer Hydrolyse das Produkt DNP-Asp. Dies deutet darauf hin, dass B1 Asparaginsäure am N-Terminus besitzt. Geben Sie die vollständige Struktur von DNP-Asp an seinem isoelektrischen Punkt an (keine Angabe der Stereochemie erforderlich).

Als Nächstes wird die C-terminale Aminosäure identifiziert, indem das Peptid mit Hydrazin auf $100\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wird. Dabei werden alle Peptidbindungen gespalten und alle Aminosäuren mit Ausnahme der C-terminalen Aminosäure in Aminosäurehydrazide umgewandelt; die C-terminale Carboxylgruppe bleibt intakt.

Auf diese Weise werden die N- und C-terminalen Aminosäuren identifiziert; die vollständigen Sequenzen von B1-B6 sind nachstehend angegeben:

B1	Asp-Cya	B4	Ile-Glu
B2	Cya-Tyr	B5	Cya-Pro-Leu
B3	Leu-Gly	B6	Tyr-Ile-Glu

Die Hydrolyse von **B** mit einem Enzym aus *Bacillus subtilis* ergibt B7-B9 mit den folgenden Zusammensetzungen:

B7	Gly-NH ₂ (Glycinamid)
B8	Cya, Glu, Ile, Tyr
B9	Asp, Cya, Leu, Pro

6.3 Geben Sie die Sequenz von B8 an, wenn bei der Umsetzung von B8 mit DNFB und anschließender vollständiger saurer Hydrolyse DNP-Cya erhalten wird.

6.4 Geben Sie die Sequenz von B9 an, wenn dessen N- und C-terminale Aminosäuren als Asp bzw. Leu identifiziert werden.

6.5 Geben Sie die vollständige Struktur von **A** unter Verwendung der Abkürzungen in Tabelle 1 an und kennzeichnen Sie die Position der Disulfidbindung.

Die auf Grundlage der obigen Sequenz berechnete relative Molekülmasse von **A** ist jedoch um 2 Masseneinheiten höher als der experimentelle Wert. Bei genauer Untersuchung des Gemischs aus der vollständigen sauren Hydrolyse von **A** zeigt sich, dass zusätzlich zu den ursprünglich nachgewiesenen Aminosäuren auch 3 molare Äquivalente Ammoniak entstehen.

6.6 Schlagen Sie die korrigierte Struktur von **A** vor und kreisen Sie die Stellen in der Struktur ein, um alle möglichen Quellen des Ammoniaks zu kennzeichnen.

6.7 Berechnen Sie anhand der Angaben in Tabelle 2 den isoelektrischen Punkt von **A**.

Tabelle 1: Formeln und Symbole gängiger Aminosäuren am isoelektrischen Punkt

Name	Formel	Dreibuchstabensymbol
Alanin	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ala
Arginin	$\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Arg
Asparagin	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Asn
Asparaginsäure	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Asp
Cystein	$\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Cys
Cystin	$[\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-]_2$	–
Glutaminsäure	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Glu
Glutamin	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Gln
Glycin	$^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CO}_2^-$	Gly
Histidin	(Abbildung unten)	His
Isoleucin	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ile
Leucin	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Leu

Name	Formel	Dreibuchstabensymbol
Lysin	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Lys

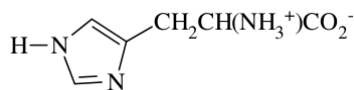


Tabelle 1 (Fortsetzung)

Name	Formel	Dreibuchstabensymbol
Methionin	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Met
Phenylalanin	$\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Phe
Prolin	(erste Abbildung unten)	Pro
Serin	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ser
Threonin	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Thr
Tryptophan	(zweite Abbildung unten)	Trp
Tyrosin	(dritte Abbildung unten)	Tyr
Valin	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Val

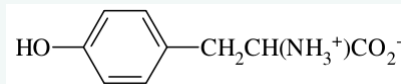
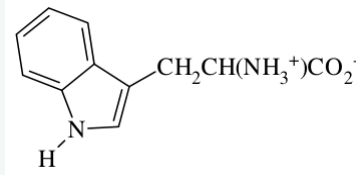
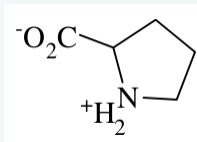
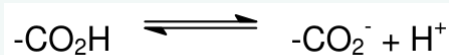
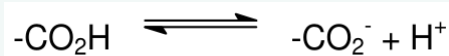


Tabelle 2: $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werte einiger wichtiger Gruppen in Aminosäuren

Gruppen	Gleichgewicht	$\text{p}K_{\text{a}}$
Terminale Carboxylgruppe	(erste Abbildung unten)	3.1
Carboxylgruppe der Asp- oder Glu-Seitenkette	(zweite Abbildung unten)	4.4
His-Seitenkette	(dritte Abbildung unten)	6.5
Terminale Aminogruppe	(vierte Abbildung unten)	8.0
Cys-Seitenkette	(fünfte Abbildung unten)	8.5



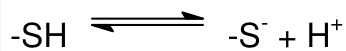
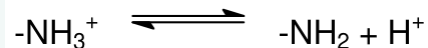
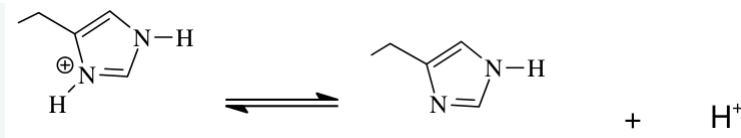
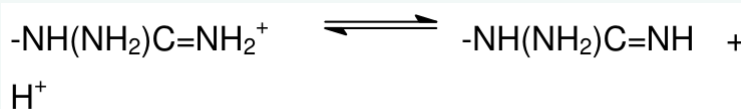
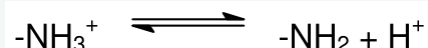
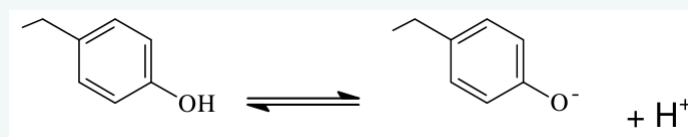


Tabelle 2 (Fortsetzung)

Gruppen	Gleichgewicht	pK _a
Tyr-Seitenkette	(erste Abbildung unten)	10.0
Aminogruppe der Lys-Seitenkette	(zweite Abbildung unten)	10.0
Arg-Seitenkette	(dritte Abbildung unten)	12.0

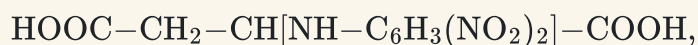


Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Die nachstehenden Peptid-SMILES verwenden die konventionelle Stereochemie natürlicher L-Aminosäurereste und neutrale Darstellungen der funktionellen Gruppen.

- **6.1: Zwei** Sulfonsäuregruppen, $-\text{SO}_3\text{H}$, pro Disulfidbindung.
- **6.2: N-(2,4-Dinitrophenyl)asparaginsäure**, dargestellt in der neutralen, nicht zwitterionischen Form:



mit den Nitrogruppen an den Positionen 2 und 4 relativ zur Bindungsstelle des Stickstoffs.

SMILES: O=C(O)CC(Nc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-])C(=O)O

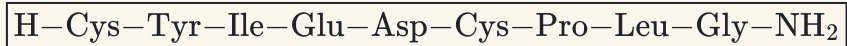
- **6.3: Peptid B8:** Cya-Tyr-Ile-Glu, vom N- zum C-Terminus geschrieben.

SMILES: N[C@@H](C(=O)O)C(=O)N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)N[C@@H](C(C)C)C(=O)N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)O

- **6.4: Peptid B9:** Asp–Cya–Pro–Leu.

SMILES: N[C@@H](CC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CS(=O)(=O)O)C(=O)N1CCC[C@H]1C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)O

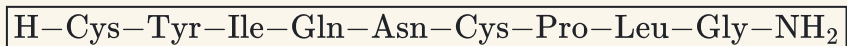
- **6.5: Vorläufiges Peptid A:**



mit einer Disulfidbindung zwischen **Cys¹** und **Cys⁶**, einer freien N-terminalen Aminogruppe und einer C-terminalen Carboxamidgruppe.

SMILES: N[C@@H](CS1)C(=O)N[C@@H](Cc2ccc(O)cc2)C(=O)N[C@@H]([C@@H](C)CC)C(=O)N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CS1)C(=O)N2CCC[C@H]2C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)NCC(N)=O

- **6.6: Korrigiertes Peptid A:**



unter Beibehaltung der **Cys¹–Cys⁶–Disulfidbindung**. Kreisen Sie die drei $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ -Gruppen ein: die **Amidgruppe der Gln⁴-Seitenkette**, die **Amidgruppe der Asn⁵-Seitenkette** und die **terminale Amidgruppe von Gly⁹**.

SMILES: N[C@@H](CS1)C(=O)N[C@@H](Cc2ccc(O)cc2)C(=O)N[C@@H]([C@@H](C)CC)C(=O)N[C@@H](CCC(N)=O)C(=O)N[C@@H](CC(N)=O)C(=O)N[C@@H](CS1)C(=O)N2CCC[C@H]2C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)NCC(N)=O

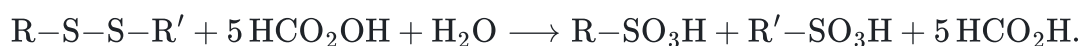
- **6.7:** pI = 9.0.

Lösung

6.1

Bei der Oxidation wird jedes Schwefelatom einer Disulfidbindung in eine Sulfonsäuregruppe überführt. Daher entstehen aus einer Disulfidbindung **zwei** solche Gruppen.

Eine ausgeglichene Reaktionsgleichung mit dem angegebenen Oxidationsmittel lautet



Dabei ist Perameisensäure $\text{O}=\text{COO}$, Ameisensäure $\text{O}=\text{CO}$ und Wasser O .

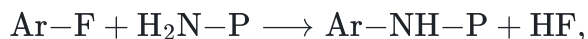
Jedes von Cystein stammende Schwefelatom im Peptid wird folglich Bestandteil eines Cysteinsäurerests. Freie L-Cysteinsäure, **Cya**, hat den SMILES N[C@@H](CS(=O)(=O)O)C(=O)O.

Ein Molekül Cystin enthält zwei Aminosäureeinheiten. L-Cystin hat den SMILES N[C@@H](CSSC[C@H](N)C(=O)O)C(=O)O. Die angegebenen äquimolaren Hydrolyseprodukte entsprechen somit **neun**

Resten: zwei Cysteinresten und je einem Rest der anderen sieben Aminosäuren.

6.2

DNFB markiert die freie N-terminale Aminogruppe durch nucleophile aromatische Substitution. Für eine durch $\text{H}_2\text{N}-\text{P}$ dargestellte N-terminale Gruppe lautet die formale ausgeglichene Substitutionsgleichung



wobei Ar die 2,4-Dinitrophenylgruppe ist. DNFB ist **1-Fluor-2,4-dinitrobenzol**, Fc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]; Fluorwasserstoff ist F. Im Reaktionsmedium der Markierung nimmt eine Base die gebildete Säure auf.

Bei der anschließenden Hydrolyse der Peptidbindungen bleibt die Aryl-Stickstoff-Bindung intakt. Der Erhalt von DNP-Asp identifiziert daher **Asp als N-terminalen Rest von B1**.

Das Produkt ist **N-(2,4-Dinitrophenyl)asparaginsäure**, deren SMILES in den Antworten angegeben ist. So lässt sich die vollständige Struktur zeichnen:

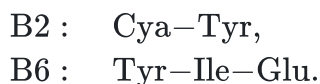
- Zeichnen Sie einen Benzolring, der an Position 1 den Aminosäurestickstoff trägt.
- Fügen Sie an den Positionen 2 und 4 jeweils eine Nitrogruppe an.
- Verbinden Sie den Stickstoff, der ein Wasserstoffatom trägt, mit dem α -Kohlenstoffatom der Asparaginsäure.
- Fügen Sie $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{COOH}$ und ein Wasserstoffatom an dieses α -Kohlenstoffatom an.

Die beiden Nitrogruppen verringern die Basizität des arylsubstituierten Stickstoffs stark. Die dargestellte, insgesamt neutrale Form besitzt daher eine ungeladene $-\text{NH}-$ Gruppe und zwei protonierte Carboxylgruppen. Wie gefordert wird in dieser Struktur keine Stereochemie festgelegt.

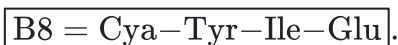
6.3

B8 besteht aus Cya, Tyr, Ile und Glu. Sein DNP-Derivat identifiziert **Cya als seinen N-terminalen Rest**.

Die überlappenden Fragmente sind



Ihr gemeinsamer Tyr-Rest verknüpft sie eindeutig:



B4, Ile-Glu, bestätigt unabhängig davon die letzten beiden Reste.

6.4

B9 enthält Asp, Cya, Pro und Leu, mit Asp am N-Terminus und Leu am C-Terminus.

B1 liefert Asp-Cya, während B5 Cya-Pro-Leu liefert. Die Verknüpfung über ihren gemeinsamen Cya-Rest ergibt



Diese Sequenz stimmt mit beiden identifizierten terminalen Aminosäuren überein.

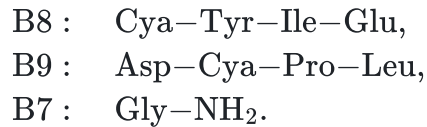
Die zur Identifizierung des C-Terminus verwendete Hydrazinolyse ist eine Acylsubstitution. Ihre allgemeine ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet



Hydrazin hat den SMILES NN. Bei dem in der Aufgabe beschriebenen Identifizierungsverfahren behält die C-terminale Aminosäure ihre Carboxylgruppe und lässt sich von den Aminosäurehydraziden unterscheiden.

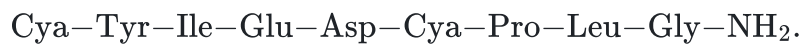
6.5

Die drei enzymatisch erhaltenen Fragmente umfassen alle neun Reste:

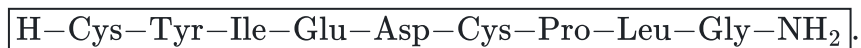


B7 ist **Glycinamid**, NCC(N)=O, und belegt somit einen amidierten C-Terminus.

Das Fragment B3, Leu-Gly, verknüpft das Ende von B9 mit B7. Folglich bildet B9-B7 das C-terminale Segment aus fünf Resten. B8 liefert die übrigen vier N-terminalen Reste, woraus sich die vorläufige oxidierte Sequenz ergibt:



Macht man die strukturelle Veränderung durch die Oxidation rückgängig, werden die Cya-Reste an den Positionen 1 und 6 durch über eine Disulfidbindung verknüpfte Cysteinreste ersetzt. Daher ergibt sich



Um die Disulfidbindung genau anzugeben, verbindet man die Schwefelatome der beiden Cysteinseitenketten, sodass eine Seitenkettenverknüpfung



zwischen den Resten **1 und 6** entsteht. Die N-terminale Aminogruppe bleibt frei. Der SMILES in Antwort 6.5 codiert diese intramolekulare Bindung ausdrücklich.

6.6

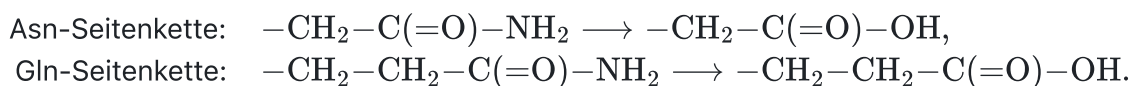
Die saure Hydrolyse wandelt ein primäres Carboxamid in eine Carbonsäure und Ammoniak um. Die formale ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet



Das Fragment des primären Amids ist *C(N)=O, das Carbonsäurefragment ist *C(=O)O und Ammoniak ist N; das Sternchen bezeichnet den Rest der Struktur. Im sauren Hydrolysat wird der freigesetzte Ammoniak zu **Ammonium**, [NH4+], protoniert.

Das bekannte terminale Glycinamid erklärt **ein Äquivalent** Ammoniak. Die übrigen zwei Äquivalente erfordern **zwei zusätzliche primäre Amidgruppen**.

Asp und Glu in einem sauren Hydrolysat können durch Hydrolyse der entsprechenden Seitenkettenamide entstehen:



Diese Umwandlungen folgen der obigen ausgeglichenen Hydrolysegleichung. Die ursprünglichen Reste waren somit **Gln⁴ und Asn⁵**.

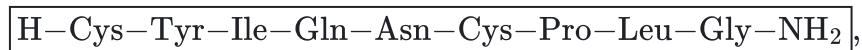
Die Massendifferenz stützt genau diese beiden Ersetzungen. Beim Ersetzen von $-\text{COOH}$ durch $-\text{CONH}_2$ wird OH durch NH_2 ersetzt, wodurch die molare Masse um ungefähr den folgenden Betrag abnimmt:

$$(14 + 2) - (16 + 1) = -1 \text{ g mol}^{-1}.$$

Zwei Ersetzungen verringern die molare Masse um ungefähr 2 g mol^{-1} , was der angegebenen Differenz entspricht:

$$M_r(\text{korrigiertes A}) \simeq 1009 - 2 = 1007.$$

Die korrigierte Struktur lautet daher



mit derselben $\text{Cys}^1\text{-Cys}^6$ -Disulfidbindung.

Die drei einzukreisenden Stellen sind:

1. **Gln⁴**: die Seitenkettengruppe $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$.
2. **Asn⁵**: die Seitenkettengruppe $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$.
3. **Gly⁹**: die terminale Gruppe $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$.

Jede liefert ein Äquivalent Ammoniak. Die Stickstoffatome der Peptidhauptkette bleiben während der Hydrolyse an ihre jeweiligen Aminosäureprodukte gebunden.

6.7

In der korrigierten Struktur sind die relevanten ionisierbaren Gruppen aus Tabelle 2:

Gruppe in A	$\text{p}K_a$	Ladungsänderung bei Deprotonierung
Freie N-terminale Aminogruppe	8.0	$+1 \rightarrow 0$
Phenolische Gruppe von Tyr	10.0	$0 \rightarrow -1$

Der C-Terminus ist amidiert, und die Seitenketten von Gln und Asn sind Amide. Die beiden Schwefelatome der Cysteinreste bilden eine Disulfidbindung, sodass keine freien Thiolgruppen vorliegen.

Die elektrisch neutrale Form liegt zwischen der Abgabe des Protons der N-terminalen Ammoniumgruppe und der Abgabe des phenolischen Protons von Tyr. Daher gilt

$$\boxed{\text{pI} = \frac{8.0 + 10.0}{2} = 9.0}.$$

Genauer ausgedrückt beträgt die mittlere Ladung im Rahmen des vorgegebenen Ionisierungsmodells

$$\bar{z} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH}-8.0}} - \frac{1}{1 + 10^{10.0-\text{pH}}}.$$

Bei $\text{pH} = 9.0$ haben der positive und der negative Beitrag jeweils den Betrag $1/11$, sodass $\bar{z} = 0$.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.