

IChO 2000

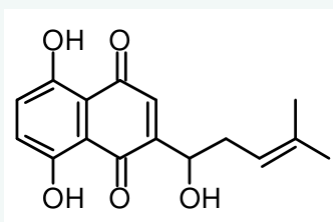
Theorieaufgaben und Lösungen · Kopenhagen, Dänemark · 6 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2000/

Aufgabe 1: Synthese von Verbindungen mit wundheilenden Eigenschaften



Shikonin ist eine rote Verbindung, die in den Wurzeln der in Asien wachsenden Pflanze *Lithospermum erythrorhizon* vorkommt. Extrakte aus der Wurzel werden seit Jahrhunderten in der Volksmedizin verwendet und kommen heute in Salben zur Wundheilung zum Einsatz.



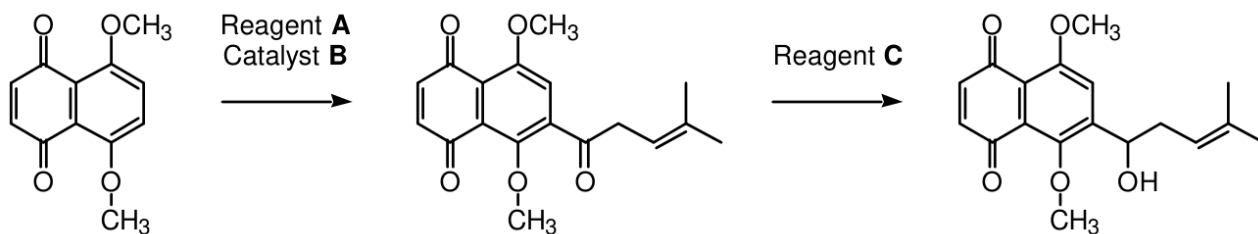
Shikonin

1.1 Wie viele Stereoisomere von Shikonin sind möglich?

1.2 Haben alle Stereoisomere von Shikonin denselben Schmelzpunkt? Kreuzen Sie mit einem X an.

ja	nein
----	------

Die folgende Reaktionsfolge ist Teil eines Synthesewegs zu Shikonin:



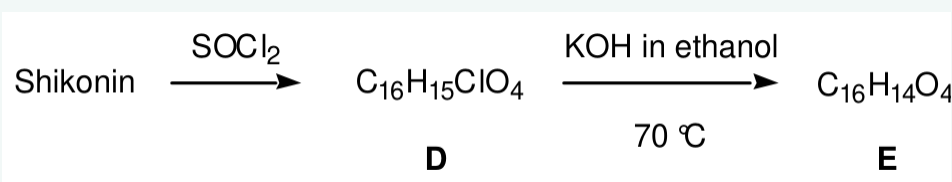
1.3 Zeichnen Sie die Strukturformel des Reagenzes **A**.

1.4 Kennzeichnen Sie den korrekten IUPAC-Namen des Reagenzes **A** durch ein X im entsprechenden Kästchen.

2-Methyl-2-pentenoylchlorid	☐
1-Chlor-4-methyl-3-penten	☐
4-Methyl-3-pentenoylchlorid	☐
4-Methyl-3-penten-1-ol	☐
4,4-Dimethyl-3-butenoylchlorid	☐

1.5 Geben Sie die Summenformel des Reagenzes **C** an.

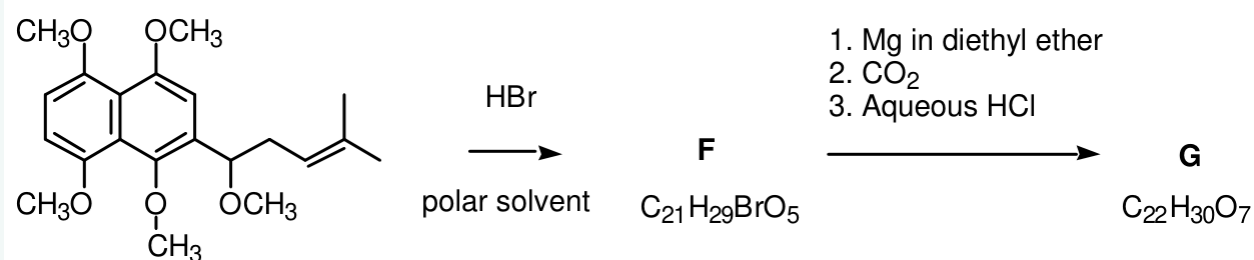
Zahlreiche Shikonin-Analoga wurden synthetisiert, um wirksamere Verbindungen zu erhalten. Eine Reaktionsfolge ist nachstehend gezeigt:



1.6 Zeichnen Sie die Strukturformel der Verbindung **E**.

1.7 Wie viele Stereoisomere der Verbindung **E** sind gegebenenfalls möglich

Ein weiterer Weg zu nützlichen Shikonin-Analoga ist der folgende:



1.8 Zeichnen Sie die Strukturformel der Verbindung **F**.

1.9 Zeichnen Sie die Strukturformel der Verbindung **G**.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **1.1: 2 Stereoisomere**, die ein Enantiomerenpaar bilden.
- **1.2: Ja.** Setzen Sie ein X unter „ja“.
- **1.3: A ist 4-Methylpent-3-enoylchlorid**, $\text{ClC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$. SMILES: CC(C)=CCC(=O)Cl.
- **1.4:** Kreuzen Sie die **dritte Option: 4-Methyl-3-pentenoylchlorid** an.
- **1.5: C: NaBH_4 , Natriumborhydrid.** SMILES: [Na+].[BH4-].
- **1.6: E ist 5,8-Dihydroxy-2-(4-methylpenta-1,3-dien-1-yl)naphthalin-1,4-dion.** Seine Seitenkette ist $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$. SMILES ohne Angabe der Alkenkonfiguration: O=C1C(C=CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21.
- **1.7: 2 Stereoisomere**, mit (1*E*)- und (1*Z*)-Konfiguration der dem Ring nächstgelegenen Doppelbindung der Seitenkette.
- **1.8: F ist 2-(4-Brom-1-methoxy-4-methylpentyl)-1,4,5,8-tetramethoxynaphthalin.** SMILES: COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(Br)(C)C)cc(OC)c12.
- **1.9: G ist 5-Methoxy-2,2-dimethyl-5-(1,4,5,8-tetramethoxynaphthalin-2-yl)pentansäure.** SMILES: COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)C(=O)O)cc(OC)c12.

Lösung

1.1

Das Kohlenstoffatom der Seitenkette, das die alkoholische Hydroxygruppe trägt, besitzt vier verschiedene Substituenten:

- Eine Hydroxygruppe.
- Ein Wasserstoffatom.
- Den substituierten Naphthochinonring.
- Die restliche Kette, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Es ist daher ein stereogenes Zentrum. Es gibt keine weiteren stereogenen Zentren, und das Alken in der Seitenkette kann keine *E/Z*-Isomere bilden, da eines seiner Kohlenstoffatome zwei identische Methylgruppen trägt.

Somit gilt:

$$N_{\text{Stereoisomere}} = 2^1 = \boxed{2}.$$

Die beiden Konfigurationen sind:

Stereoisomer	Isomere SMILES
(<i>R</i>)-Shikonin	<chem>O=C1C([C@H](O)CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21</chem>
(<i>S</i>)-Shikonin, auch Alkannin genannt	<chem>O=C1C([C@@H](O)CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21</chem>

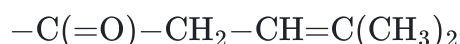
1.2

Die beiden Stereoisomere sind Enantiomere. Reine Enantiomere haben unter entsprechenden achiralen Bedingungen identische Schmelzpunkte, daher lautet die Antwort **ja**.

Ein racemisches Gemisch kann einen anderen Schmelzpunkt haben, ist jedoch ein Gemisch dieser Stereoisomere und kein zusätzliches Stereoisomer.

1.3

Bei der ersten Umsetzung wird die Gruppe



an den aromatischen Ring eingeführt. Es handelt sich um eine Friedel–Crafts-Acylierung; das benötigte Säurechlorid erhält man daher, indem man die Bindung zum aromatischen Ring durch Chlor ersetzt:



Dies ist **4-Methylpent-3-enoylchlorid, A**, SMILES CC(C)=CCC(=O)Cl.

Die Ausgangsverbindung ist **5,8-Dimethoxynaphthalin-1,4-dion**, SMILES O=C1C=CC(=O)c2c(OC)ccc(OC)c21. Das Acylierungsprodukt ist **5,8-Dimethoxy-6-(4-methylpent-3-enoyl)naphthalin-1,4-dion**, SMILES O=C1C=CC(=O)c2c(OC)c(C(=O)CC=C(C)C)cc(OC)c21.

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet

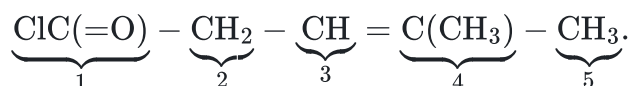


Katalysator **B** fördert die elektrophile Acylierung. Beim Ersatz eines aromatischen Wasserstoffatoms durch die Acylgruppe wird Chlorwasserstoff, SMILES Cl, freigesetzt.

Zeichnen Sie für die verlangte Strukturformel eine Säurechlorid-Carbonylgruppe, die an $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ gebunden ist.

1.4

Nummerieren Sie die Kette ausgehend vom Carbonylkohlenstoffatom des Säurechlorids:

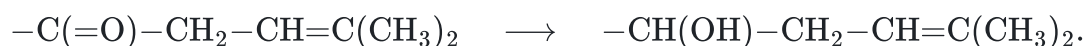


Die Stammkette besitzt fünf Kohlenstoffatome, die Doppelbindung beginnt an Kohlenstoffatom 3, und der Methylsubstituent befindet sich an Kohlenstoffatom 4.

Wählen Sie daher **4-Methyl-3-pentenoylchlorid**, die dritte Option. Die moderne systematische Form dieses Namens lautet **4-Methylpent-3-enoylchlorid**.

1.5

Die angegebene Nettoumwandlung ist die Reduktion des Ketons in der Seitenkette zu einem sekundären Alkohol:

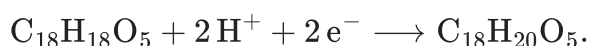


Das hierfür üblicherweise zugeordnete Reagenz ist **Natriumborhydrid**:



SMILES [Na+] . [BH4-].

Die Addition von Hydrid an das Carbonylkohlenstoffatom ergibt ein Alkoholat; durch Protonierung entsteht der Alkohol. Die ausgeglichene Teilgleichung der organischen Reduktion lautet



Das Produkt ist **6-(1-Hydroxy-4-methylpent-3-en-1-yl)-5,8-dimethoxynaphthalin-1,4-dion**,
 SMILES O=C1C=CC(=O)c2c(OC)c(C(O)CC=C(C)C)cc(OC)c21.

Mit achiralen Reagenzien und unter achiralen Bedingungen entsteht bei der Reduktion am neuen stereogenen Zentrum, das die alkoholische Hydroxygruppe trägt, ein racemisches Enantiomerenpaar.

1.6

Thionylchlorid, SOCl_2 , SMILES O=S(Cl)Cl, ersetzt die alkoholische Hydroxygruppe der Seitenkette durch Chlor. Dies stimmt mit der für **D** angegebenen Formel überein: Der Ersatz von OH durch Cl überführt $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5$ in $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClO}_4$.

Somit ist **D 2-(1-Chlor-4-methylpent-3-en-1-yl)-5,8-dihydroxynaphthalin-1,4-dion**, SMILES O=C1C(C(Cl)CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21.

Die ausgeglichene Substitutionsgleichung lautet

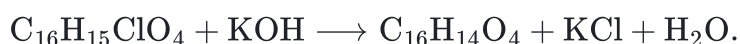


Die gasförmigen Nebenprodukte sind Schwefeldioxid, $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, und Chlorwasserstoff, HCl .

Beim Erhitzen von **D** mit Kaliumhydroxid, $[\text{K}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, in Ethanol, CCO , wird Chlorwasserstoff von den ersten beiden Kohlenstoffatomen der Seitenkette eliminiert. Chlor wird vom Kohlenstoffatom unmittelbar neben dem Ring abgespalten, und Wasserstoff wird vom benachbarten Methylenkohlenstoffatom entfernt:



Die ausgeglichene Eliminierungsgleichung lautet



Die Nebenprodukte sind Kaliumchlorid, $[\text{K}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, und Wasser, H_2O .

Zeichnen Sie daher **E**, indem Sie den Naphthochinonring und beide phenolischen Hydroxygruppen beibehalten und die Seitenkette des Shikonins durch



ersetzen.

Die vollständige Struktur ist **5,8-Dihydroxy-2-(4-methylpenta-1,3-dien-1-yl)naphthalin-1,4-dion**,
 SMILES O=C1C(C=CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21.

1.7

Die neu gebildete Doppelbindung besitzt an jedem Kohlenstoffatom zwei verschiedene Substituenten:

- An ihrem ringseitigen Kohlenstoffatom: die Naphthochinongruppe und Wasserstoff.
- An ihrem anderen Kohlenstoffatom: die restliche ungesättigte Kette und Wasserstoff.

Sie weist daher *E/Z*-Stereoisomerie auf. Die weiter entfernte Doppelbindung besitzt weiterhin zwei identische Methylgruppen an einem Kohlenstoffatom und trägt daher keine zusätzlichen Konfigurationen bei. Das ursprüngliche stereogene Zentrum ist planar geworden.

Folglich gilt:

$$\boxed{N_{\text{Stereoisomere}} = 2}.$$

Stereoisomer von E	Isomere SMILES
5,8-Dihydroxy-2-[(1E)-4-methylpenta-1,3-dien-1-yl]naphthalin-1,4-dion	<chem>O=C1C(/C=C/C=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21</chem>
5,8-Dihydroxy-2-[(1Z)-4-methylpenta-1,3-dien-1-yl]naphthalin-1,4-dion	<chem>O=C1C(/C=C\C=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21</chem>

In der *E*-Zeichnung liegen der Ring und die restliche Kette auf entgegengesetzten Seiten der neuen Doppelbindung; in der *Z*-Zeichnung liegen sie auf derselben Seite. Durch Rotation um die dazwischenliegende Einfachbindung entstehen Konformere, die keine zusätzlichen Konfigurationsstereoisomere sind.

1.8

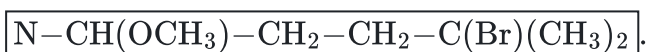
N bezeichne die **1,4,5,8-Tetramethoxynaphthalin-2-yl**-Gruppe.

Die Ausgangsverbindung ist **1,4,5,8-Tetramethoxy-2-(1-methoxy-4-methylpent-3-en-1-yl)naphthalin**, SMILES COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CC=C(C)C)cc(OC)c12. Ihre Seitenkette ist

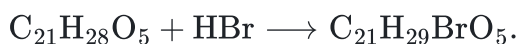


Bromwasserstoff, HBr , addiert in dem angegebenen polaren Lösungsmittel nach einem ionischen Mechanismus an das Alken. Durch Protonierung entsteht die positive Ladung an dem Kohlenstoffatom, das zwei Methylgruppen trägt, wodurch sich das stabilere tertiäre Carbokation bildet. Bromid, $[Br^-]$, bindet anschließend an dieses Kohlenstoffatom.

Das Markownikow-Produkt besitzt daher die Seitenkette



Die ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet



Dies entspricht der angegebenen Formel für **F**. Insbesondere stützen die unveränderten Anzahlen der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome die Addition von Bromwasserstoff unter Erhalt aller fünf Methoxygruppen.

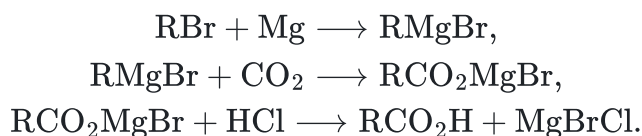
Somit ist **F 2-(4-Brom-1-methoxy-4-methylpentyl)-1,4,5,8-tetramethoxynaphthalin**, SMILES COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(Br)(C)C)cc(OC)c12.

Ersetzen Sie für die Zeichnung die ursprüngliche Doppelbindung der Seitenkette durch eine Einfachbindung, setzen Sie Brom an das Kohlenstoffatom mit den beiden Methylgruppen und fügen Sie dem anderen Alkenkohlenstoffatom ein Wasserstoffatom hinzu.

1.9

Magnesium schiebt sich unter Bildung eines Grignard-Reagenzes in die Kohlenstoff-Brom-Bindung ein. Die Reaktion mit Kohlenstoffdioxid bildet eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zum Kohlenstoffatom des Kohlenstoffdioxids; wässrige Säure liefert anschließend die Carbonsäure.

Bezeichnet *R* die organische Gruppe, die nach Entfernung von Brom aus **F** verbleibt, so lauten die ausgeglichenen Reaktionsschritte



Die relevanten Zwischenprodukte lassen sich formal wie folgt darstellen:

Zwischenprodukt	SMILES
Das von F abgeleitete Alkylmagnesiumbromid	<chem>COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)[Mg]Br)cc(OC)c12</chem>
Sein Magnesiumbromidcarboxylat	<chem>COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)C(=O)O[Mg]Br)cc(OC)c12</chem>

Diese SMILES zeigen die formale Konnektivität. Sie geben weder die Etherkoordination noch die Aggregation in einer Grignard-Lösung an. Diethylether ist CCOCC; Kohlenstoffdioxid ist O=C=O.

Die ausgeglichene Gesamtgleichung lautet



wobei das gemischte Magnesiumhalogenid ionisch als $[\text{Mg}^{+2}] \cdot [\text{Br}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$ dargestellt werden kann.

Folglich ist die Seitenkette des Produkts



Das zusätzliche Kohlenstoffatom und die beiden zusätzlichen Sauerstoffatome stammen aus dem Kohlenstoffdioxid; die Protonierung liefert das zusätzliche Wasserstoffatom. Dies ergibt genau die angegebene Formel, $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_7$.

Somit ist **G 5-Methoxy-2,2-dimethyl-5-(1,4,5,8-tetramethoxynaphthalin-2-yl)pentansäure**,
SMILES COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)C(=O)O)cc(OC)c12.

Die Konfiguration des ursprünglichen stereogenen Zentrums, das die Methoxygruppe trägt, ist in der vorgegebenen Zeichnung nicht angegeben; daher bleibt sie auch in den SMILES für **F** und **G** unbestimmt. Das Kohlenstoffatom, das zwei Methylgruppen trägt, ist nicht stereogen.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Brücke zwischen Dänemark und Schweden



Am 1. Juli 2000 wurde die kombinierte Tunnel- und Brückenverbindung zwischen Dänemark und Schweden offiziell eröffnet. Sie besteht aus einem Tunnel von Kopenhagen zu einer künstlichen Insel und einer Brücke von der Insel nach Malmö in Schweden. Die hauptsächlich verwendeten Baustoffe sind Beton und Stahl. Diese Aufgabe behandelt chemische Reaktionen im Zusammenhang mit der Herstellung und dem Abbau solcher Materialien.

Beton wird aus einer Mischung aus Zement, Wasser, Sand und kleinen Steinen hergestellt. Zement besteht hauptsächlich aus Calciumsilicaten und Calciumaluminaten, die durch Erhitzen und Mahlen von Ton und Kalkstein gebildet werden. In den späteren Schritten der Zementherstellung wird eine geringe Menge Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, zugesetzt, um die anschließende Erhärtung des Betons zu verbessern. Erhöhte Temperaturen in der abschließenden Herstellungsphase können zur Bildung von unerwünschtem Halbhydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, führen. Betrachten Sie die folgende Reaktion:



Die folgenden thermodynamischen Daten gelten bei 25 °C und einem Standarddruck von 1.00 bar:

Verbindung	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2021.0	194.0
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-1575.0	130.5
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.8	188.6

Gaskonstante: $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

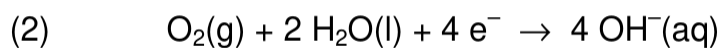
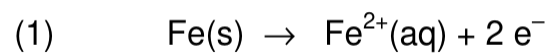
$$0\text{ }^{\circ}\text{C} = 273.15\text{ K}.$$

2.1 Berechnen Sie ΔH° (in kJ) für die Umwandlung von 1.00 kg $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ in das Halbhydrat $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. Ist diese Reaktion endotherm oder exotherm?

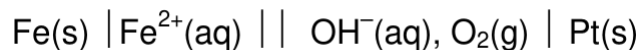
2.2 Berechnen Sie den Gleichgewichtsdruck (in bar) des Wasserdampfs in einem geschlossenen Gefäß, das bei 25 °C $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ und $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ enthält.

2.3 Berechnen Sie die Temperatur, bei der der Gleichgewichtsdruck des Wasserdampfs in dem in Aufgabe 2-2 beschriebenen System 1.00 bar beträgt. Nehmen Sie an, dass ΔH° und ΔS° temperaturunabhängig sind.

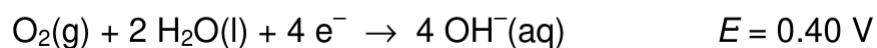
Die Korrosion von Metallen ist mit elektrochemischen Reaktionen verbunden. Dies gilt auch für die Rostbildung auf Eisenoberflächen, bei der die anfänglichen Elektrodenreaktionen gewöhnlich wie folgt lauten:



Es wird eine elektrochemische Zelle aufgebaut, in der diese Elektrodenreaktionen ablaufen. Die Temperatur beträgt 25 °C. Die Zelle wird durch das folgende Zellendiagramm dargestellt:



Standardelektrodenpotentiale (bei 25 °C):



Nernst-Faktor: $RT \ln 10 / F = 0.05916\text{ Volt}$ (bei 25 °C)

Faraday-Konstante: $F = 96485\text{ C mol}^{-1}$

2.4 Berechnen Sie die elektromotorische Kraft unter Standardbedingungen (die Standardzellspannung), E° , bei 25 °C.

2.5 Geben Sie die Gesamtreaktion an, die bei der Entladung der Zelle unter Standardbedingungen abläuft.

2.6 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der Gesamtreaktion der Zelle bei 25 °C.

2.7 Die oben genannte Gesamtreaktion läuft 24 Stunden lang unter Standardbedingungen und bei einer konstanten Stromstärke von 0.12 A ab. Berechnen Sie die Masse an Fe, die nach 24 Stunden in Fe^{2+} umgewandelt worden ist. Sauerstoff und Wasser können als im Überschuss vorhanden angenommen werden.

2.8 Berechnen Sie E für die Zelle bei 25 °C unter den folgenden Bedingungen:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0.015\text{ M}, \quad \text{pH}_{\text{rechte Halbzelle}} = 9.00, \quad p(\text{O}_2) = 0.700\text{ bar}.$$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 2.1: $\Delta H^\circ = +484 \text{ kJ}$ für 1.00 kg Gips; die Reaktion ist **endotherm**.
- 2.2: $p(\text{H}_2\text{O}) = 8.15 \times 10^{-3} \text{ bar}$.
- 2.3: $T = 379.7 \text{ K} = 106.5 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 2.4: $E^\circ = 0.84 \text{ V}$.
- 2.5: $2 \text{ Fe(s)} + \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O(l)} \longrightarrow 2 \text{ Fe}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{ OH}^-(\text{aq})$.
- 2.6: $K = 6.2 \times 10^{56}$, dimensionslos, für die in 2.5 angegebene Reaktion.
- 2.7: $m(\text{Fe}) = 3.0 \text{ g}$.
- 2.8: $E = 1.19 \text{ V}$.

Lösung

Die im gesamten Text verwendeten Stoffe und Spezies sind:

Stoff oder Spezies	Name	SMILES
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	Calciumsulfat-Dihydrat (Gips)	<chem>[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-].O.O</chem>
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$	Calciumsulfat-Halbhydrat	<chem>[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-].[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-].O</chem>
H_2O	Wasser	<chem>O</chem>
O_2	Disauerstoff	<chem>O=O</chem>
Fe^{2+}	Eisen(II)-Ion	<chem>[Fe+2]</chem>
OH^-	Hydroxid-Ion	<chem>[OH-]</chem>
Fe	Eisen	<chem>[Fe]</chem>
Pt	Platin	<chem>[Pt]</chem>

Die SMILES der Hydrate geben die Bestandteile an, nicht die Kristallpackung oder die Koordinationsgeometrie. Der Eintrag für das Halbhydrat stellt **zwei Formeleinheiten** dar, sodass sich ein Wassermolekül ergibt. Atom-SMILES beschreiben keine Metallgitter, und SMILES geben keine physikalischen Phasen an.

2.1

Die Dehydratisierungsreaktion lautet



Mit den Bildungsenthalpien ergibt sich

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\circ &= \sum \nu \Delta_f H^\circ_{\text{Produkte}} - \sum \nu \Delta_f H^\circ_{\text{Edukte}} \\
 &= (-1575.0) + \frac{3}{2}(-241.8) - (-2021.0) \\
 &= +83.3 \text{ kJ mol}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Mit den üblichen molaren Atommassen gilt

$$M(\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 40.08 + 32.06 + 4(16.00) + 2[2(1.008) + 16.00] = 172.172 \text{ g mol}^{-1}.$$

Daher ist

$$n = \frac{1000 \text{ g}}{172.172 \text{ g mol}^{-1}} = 5.808 \text{ mol},$$

und

$$\Delta H^\circ = (5.808 \text{ mol})(83.3 \text{ kJ mol}^{-1}) = \boxed{+484 \text{ kJ}}.$$

Die positive Enthalpieänderung bedeutet, dass Wärme aufgenommen wird: Die Reaktion ist **endotherm**.

2.2

Für dieselbe Reaktion gilt

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= 130.5 + \frac{3}{2}(188.6) - 194.0 \\ &= 219.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Bei $T = 298.15 \text{ K}$ gilt

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= 83300 - (298.15)(219.4) \\ &= 17885.9 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Damit beträgt die dimensionslose Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left[-\frac{17885.9}{(8.314)(298.15)}\right] = 7.35 \times 10^{-4}.$$

Beide reinen Feststoffe haben die Aktivität eins. Wird der Dampf als ideales Gas behandelt, gilt

$$K_p = \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^\circ}\right)^{3/2}, \quad p^\circ = 1.00 \text{ bar}.$$

Somit ist

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ K_p^{2/3} = (1.00 \text{ bar})(7.35 \times 10^{-4})^{2/3} = \boxed{8.15 \times 10^{-3} \text{ bar}}.$$

2.3

Wenn der Gleichgewichtsdruck des Wasserdampfes dem Standarddruck entspricht, gilt

$$K_p = \left(\frac{1.00 \text{ bar}}{1.00 \text{ bar}}\right)^{3/2} = 1.$$

Folglich ist $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p = 0$. Bei temperaturunabhängiger Enthalpie und Entropie gilt

$$0 = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ,$$

also

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{83300 \text{ J mol}^{-1}}{219.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 379.67 \text{ K}.$$

Daher ist

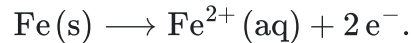
$$T = 379.7 \text{ K} = 106.5 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

2.4

Das Redoxpaar der Sauerstoffreduktion hat das positivere Standardreduktionspotential, daher wird Sauerstoff an der Kathode reduziert:



Eisen wird an der Anode oxidiert:



Das tabellierte **Reduktionspotential** des Eisen-Redoxpaars beträgt -0.44 V . Somit gilt

$$E_{\text{Zelle}}^{\circ} = E_{\text{Kathode}}^{\circ} - E_{\text{Anode, Reduktion}}^{\circ} = 0.40 - (-0.44) = \boxed{0.84 \text{ V}}.$$

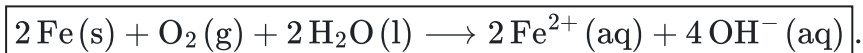
Elektrodenpotentiale werden nicht mitmultipliziert, wenn Teilreaktionen zum Elektronenausgleich multipliziert werden.

2.5

Die Multiplikation der Teilreaktion der Eisenoxidation mit zwei ergibt



Beim Addieren der Teilreaktion der Sauerstoffreduktion kürzen sich vier Elektronen heraus:



Sowohl die Atombilanz als auch die Gesamtladungsbilanz sind ausgeglichen. Die positive Standardzellspannung zeigt, dass dies die spontane Entladungsrichtung unter Standardbedingungen ist.

2.6

Für die in **2.5** angegebene Gesamtreaktion werden pro Mol Reaktionsumsatz $n = 4 \text{ mol}$ Elektronen übertragen. Die Kombination von

$$\Delta_{\text{r}}G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad \text{und} \quad \Delta_{\text{r}}G^{\circ} = -RT \ln K$$

ergibt

$$\log_{10} K = \frac{nFE^{\circ}}{RT \ln 10} = \frac{nE^{\circ}}{0.05916 \text{ V}}.$$

Daher gilt

$$\log_{10} K = \frac{4(0.84)}{0.05916} = 56.795,$$

und

$$\boxed{K = 10^{56.795} \approx 6.2 \times 10^{56}}.$$

Dieser dimensionslose Wert bezieht sich ausdrücklich auf die Gleichung mit zwei Eisenatomen in **2.5**.

2.7

Die geflossene Ladung beträgt

$$q = It = (0.12 \text{ C s}^{-1})(24 \times 3600 \text{ s}) = 10368 \text{ C}.$$

Jedes Mol Eisen, das in Eisen(II) umgewandelt wird, setzt zwei Mol Elektronen frei, also gilt

$$n(\text{Fe}) = \frac{q}{2F} = \frac{10368 \text{ C}}{2(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 0.0537286 \text{ mol}.$$

Mit $M(\text{Fe}) = 55.85 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$m(\text{Fe}) = (0.0537286)(55.85) \text{ g} = 3.0007 \text{ g}.$$

Entsprechend der Genauigkeit der Stromstärke ist

$$\boxed{m(\text{Fe}) = 3.0 \text{ g}}.$$

2.8

Bei 25 °C gilt mit $\text{p}K_{\text{w}} = 14.00$

$$\text{pOH} = 14.00 - \text{pH} = 14.00 - 9.00 = 5.00,$$

also

$$[\text{OH}^{-}] = 10^{-5.00} \text{ mol L}^{-1}.$$

Für die Gesamtreaktion in 2.5 lautet der Reaktionsquotient

$$Q = \frac{a(\text{Fe}^{2+})^2 a(\text{OH}^{-})^4}{p(\text{O}_2)/p^{\circ}}.$$

Reines Eisen und flüssiges Wasser haben die Aktivität eins. Werden die Aktivitäten der gelösten Ionen durch ihre Konzentrationen geteilt durch $c^{\circ} = 1 \text{ mol L}^{-1}$ angenähert, ergibt sich

$$Q = \frac{(0.015)^2 (10^{-5})^4}{0.700} = 3.2143 \times 10^{-24}.$$

Die Nernst-Gleichung ergibt mit $n = 4$

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} - \frac{0.05916 \text{ V}}{4} \log_{10} Q \\ &= 0.84 \text{ V} - \frac{0.05916 \text{ V}}{4} \log_{10}(3.2143 \times 10^{-24}) \\ &= 0.84 \text{ V} + 0.34746 \text{ V} \\ &= 1.18746 \text{ V}. \end{aligned}$$

Somit ist

$$\boxed{E = 1.19 \text{ V}}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Bioanorganische Chemie

Der quadratisch-planare Komplex *cis*-Diammindichloridoplatin(II) ist ein wichtiges Arzneimittel zur Behandlung bestimmter Krebserkrankungen.

3.1 Zeichnen Sie die Strukturen von *cis*- und *trans*-Diammindichloridoplatin(II) und kennzeichnen Sie jede Struktur als *cis* oder *trans*.

Eine Reihe ionischer Verbindungen besitzt ebenfalls die Verhältnisformel $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

3.2 Geben Sie die Formeln aller möglichen ionischen Verbindungen an, die die folgenden Bedingungen erfüllen: Jede Verbindung hat

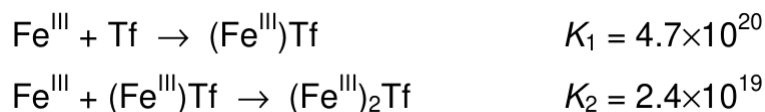
1) die Verhältnisformel $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, 2) ein Anion und ein Kation und besteht aus diskreten, monomeren, quadratisch-planaren Platin(II)-Komplexen, 3) nur eine Art von Kation und eine Art von Anion. Aus der Antwort muss die Zusammensetzung jeder diskreten Platin(II)-Komplexeinheit in jeder Verbindung eindeutig hervorgehen

3.3 Wie viele $5d$ -Elektronen besitzt das Platin(II)-Ion?

Das Energieaufspaltungsdiagramm der Valenz- d -Orbitale eines quadratisch-planaren Komplexes lässt sich aus dem eines oktaedrischen Komplexes ableiten, indem die Metall-Ligand-Wechselwirkungen mit den beiden entlang der z -Achse koordinierten Liganden verschwinden, während die Bindungen zu den vier verbleibenden Liganden (die entlang der x - und y -Achse koordiniert sind) stärker werden.

3.4 Welches der fünf $5d$ -Orbitale besitzt im allgemeinen Fall eines quadratisch-planaren $\text{Pt}(\text{II})$ -Komplexes die höchste Energie (*d. h.* wird am wenigsten wahrscheinlich mit Elektronen besetzt)?

Serumtransferrin (abgekürzt: Tf) ist ein monomeres Protein, dessen Hauptfunktion im menschlichen Körper der Transport von Eisen(III) ist. Jedes Transferrinmolekül kann unter biologischen Bedingungen, jedoch bei einer Temperatur von 25°C , bis zu zwei Eisen(III)-Ionen mit den stufenweisen Bindungskonstanten K_1 und K_2 entsprechend den folgenden Reaktionen binden:



Im zweifach mit Eisen(III) beladenen Protein, $(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}$, sind die beiden Eisen(III)-Ionen an zwei ähnlichen, aber nicht identischen Bindungsstellen gebunden, und die beiden möglichen einfach mit Eisen(III) beladenen Proteinprodukte, $(\text{Fe}^{\text{III}})\text{Tf}$, lassen sich als $\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}$ und $\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}$ bezeichnen. Ihr Mengenverhältnis im Gleichgewicht ist durch die folgende Konstante gegeben:

$$K = [\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}] [\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}]^{-1} = 5.9.$$

3.5 Berechnen Sie die Werte der beiden Konstanten $K'_1 = [\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\text{Tf}]^{-1}$ und $K''_1 = [\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\text{Tf}]^{-1}$, die jeweils der Bildung einer der beiden einfach mit Eisen(III) beladenen Formen von Transferrin entsprechen.

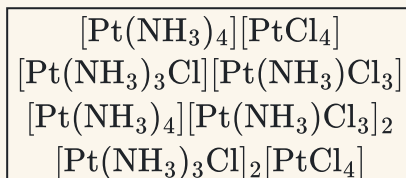
3.6 Berechnen Sie die Werte der beiden Konstanten $K'_2 = [(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}]^{-1}$ und $K''_2 = [(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}]^{-1}$, die jeweils der Bildung von zweifach mit Eisen(III) beladenem Transferrin aus einer der beiden einfach beladenen Formen entsprechen.

Das an jeder Bindungsstelle gebundene Eisen(III)-Ion ist von sechs Donoratomen verschiedener Liganden umgeben. Dabei koordinieren zwei Sauerstoffatome eines Carbonatanions an das Metall, und die folgenden Aminosäureseitenketten aus der Primärstruktur des Proteins koordinieren ebenfalls mit jeweils einem potenziellen Donoratom an das Eisen(III)-Ion: ein Aspartatrest, ein Histidinrest und zwei Tyrosinreste.

3.7 Wie groß ist die Gesamtzahl der Sauerstoffdonoratome, die ein sechsfach koordiniertes Eisen(III)-Ion im Transferrin umgeben?

Antworten

- **3.1:** Beide Komplexe sind quadratisch-planar. In **Cisplatin** sind die beiden Amminliganden benachbart und bilden einen Winkel von 90° ; in **Transplatin** liegen sie einander gegenüber und bilden einen Winkel von 180° . Ihre stereochemischen SMILES sind in der Lösung angegeben.
- **3.2:** Es gibt **vier** ionische Verbindungen:



- **3.3:** $\boxed{8}$ Elektronen: Platin(II) hat die Konfiguration $5d^8$.
- **3.4:** $\boxed{5d_{x^2-y^2}}$.
- **3.5:** $\boxed{K'_1 = 6.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}}$, $\boxed{K''_1 = 4.0 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}}$.
- **3.6:** $\boxed{K'_2 = 1.7 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}}$, $\boxed{K''_2 = 2.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}}$.
- **3.7:** $\boxed{5}$ Sauerstoffdonoratome.

Lösung

3.1 — Die beiden geometrischen Isomere

Die Liganden sind Ammoniak, NH_3 , SMILES N , und Chlorid, Cl^- , SMILES $[\text{Cl}-]$. Beide Komplexe enthalten vierfach koordiniertes, quadratisch-planares Platin(II).

- **cis-Diammindichloridoplatin(II), Cisplatin:**

SMILES: $[\text{NH}_3]->[\text{Pt}@\text{SP}1+2](<-[\text{NH}_3])(<-[\text{Cl}-])<-[\text{Cl}-]$

Zeichnen Sie Platin in die Mitte eines Quadrats, mit Ammoniakliganden oberhalb und rechts sowie Chloridliganden unterhalb und links. Die beiden Ammoniakliganden sind benachbart; die beiden Chloridliganden sind ebenfalls benachbart.

- **trans-Diammindichloridoplatin(II), Transplatin:**

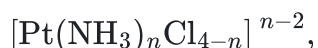
SMILES: $[\text{NH}_3]->[\text{Pt}@\text{SP}2+2](<-[\text{NH}_3])(<-[\text{Cl}-])<-[\text{Cl}-]$

Zeichnen Sie Platin in die Mitte, mit Ammoniakliganden oberhalb und unterhalb sowie Chloridliganden links und rechts. Die beiden Liganden jedes Paares identischer Liganden liegen einander gegenüber.

Alle vier Platin–Donor–Bindungen liegen in einer Ebene. In diesen Koordinations–SMILES bezeichnen Pfeile koordinative Bindungen vom Liganden zum Metall, und die $@\text{SP}$ -Deskriptoren legen die quadratisch-planare Stereochemie für die angegebene Reihenfolge der Nachbarn fest.

3.2 — Aufzählung der ionischen Verbindungen

Ein monomerer quadratisch-planarer Komplex besitzt vier Donorliganden. Mit n neutralen Ammoniakliganden und $4 - n$ Chloridliganden sind seine Zusammensetzung und Ladung



da Platin $+2$ und jedes Chlorid -1 zur Ladung beiträgt.

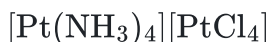
Die möglichen geladenen Spezies sind daher:

n	Komplexion	Name	SMILES
4	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Tetraamminplatin(II)	<chem>[NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3]</chem>
3	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$	Triamminchloridoplatin(II)	<chem>[NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-]</chem>
1	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$	Ammintrichloridoplatinat(II)	<chem>[NH3]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>
0	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	Tetrachloridoplatinat(II)	<chem>[Cl-]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>

Der Komplex mit $n = 2$ ist neutral und kann selbst keines der beiden erforderlichen Ionen liefern.

Es gibt zwei mögliche Kationen und zwei mögliche Anionen. Die Kombination jedes Kations mit jedem Anion unter der Bedingung der elektrischen Neutralität ergibt genau vier Salze:

1. Tetraamminplatin(II)-tetrachloridoplatinat(II)



SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3] . [Cl-]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

2. Triamminchloridoplatin(II)-ammintrichloridoplatinat(II)



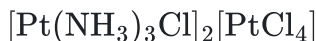
SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-] . [NH3]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

3. Tetraamminplatin(II)-bis(ammintrichloridoplatinat(II))



SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3] . [NH3]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-] . [NH3]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

4. Bis(triamminchloridoplatin(II))-tetrachloridoplatinat(II)



SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-] . [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-] . [Cl-]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

Die ersten beiden enthalten Platin, Ammoniak und Chlorid im Verhältnis $2 : 4 : 4$; bei den letzten beiden beträgt das Verhältnis $3 : 6 : 6$. Beide Verhältnisse lassen sich auf das geforderte Verhältnis $1 : 2 : 2$ kürzen.

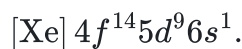
Diese Aufzählung ist für den vorgegebenen Ligandenbestand vollständig: Die Verhältnisformel liefert genau vier einzählige Liganden pro Platinatom, sodass alle koordiniert sein müssen, um vierfach koordinierte, monomere Komplexe zu erhalten. Alle oben aufgeführten Platinzentren sind quadratisch-

planar; Punkte in den SMILES der Salze trennen die Ionen voneinander.

3.3 — Anzahl der 5d-Elektronen

Das Platin(II)-Ion, Pt^{2+} , hat den SMILES $[\text{Pt}+2]$.

Neutrales Platin besitzt im Grundzustand die Elektronenkonfiguration



Die Entfernung des 6s-Elektrons und eines 5d-Elektrons ergibt



Somit besitzt das Ion **acht 5d-Elektronen**.

3.4 — Orbital mit der höchsten Energie

Die vier Liganden liegen entlang der x - und y -Achse. Die Orbitallappen von $d_{x^2-y^2}$ zeigen direkt auf sie und erzeugen damit die stärkste σ -antibindende Ligand–Metall-Wechselwirkung.

Die Entfernung der axialen Liganden verringert die Wechselwirkungen in z -Richtung, während die Verstärkung der vier Bindungen in der Ebene das aus $d_{x^2-y^2}$ hervorgehende Energieniveau besonders stark anhebt. Daher gilt:

$$\text{Orbital mit der höchsten Energie} = 5d_{x^2-y^2}.$$

Bei quadratisch-planarem $5d^8$ -Platin(II) ist dieses Orbital normalerweise unbesetzt.

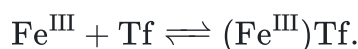
3.5 — Bindungskonstanten für die beiden einfach mit Eisen(III) beladenen Formen

Das Eisen(III)-Ion ist Fe^{3+} , SMILES $[\text{Fe}+3]$. Wir behalten die Schreibweise Fe^{III} und die Kurzbezeichnung des Proteins aus der Aufgabenstellung bei. Vollständige SMILES für Transferrin und seine Eisenkomplexe lassen sich aus dem vorliegenden Text nicht rekonstruieren, da dieser weder eine Proteinsequenz noch eine vollständige Molekülstruktur enthält.

Wir definieren die Konzentrationen

$$a = [\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}], \quad b = [\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}], \quad f = [\text{Fe}^{\text{III}}], \quad t = [\text{Tf}].$$

Der erste makroskopische Bindungsschritt lautet



Seine Produktkonzentration umfasst **beide** einfach mit Eisen(III) beladenen Formen. Folglich gilt:

$$K_1 = \frac{a+b}{ft} = K'_1 + K''_1.$$

Aus dem gegebenen Mengenverhältnis folgt außerdem

$$K = \frac{b}{a} = \frac{K''_1}{K'_1} = 5.9.$$

Die Kombination dieser Beziehungen ergibt

$$K'_1 = \frac{K_1}{1+K}, \quad K''_1 = \frac{KK_1}{1+K}.$$

Mit $K_1 = 4.7 \times 10^{20}$ erhält man

$$K'_1 = \frac{4.7 \times 10^{20}}{6.9} = 6.8116 \times 10^{19} \simeq \boxed{6.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}},$$

$$K''_1 = \frac{5.9(4.7 \times 10^{20})}{6.9} = 4.0188 \times 10^{20} \simeq \boxed{4.0 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}}.$$

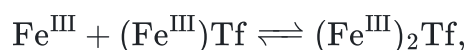
Bei den konzentrationsbasierten Definitionen der Aufgabenstellung ergeben Konzentrationen in mol L^{-1} Bindungskonstanten in L mol^{-1} . Das Mengenverhältnis K ist dimensionslos.

3.6 — Bindungskonstanten für die Bildung von zweifach mit Eisen(III) beladenem Transferrin

Es sei



Der zweite makroskopische Bindungsschritt lautet



also gilt

$$K_2 = \frac{d}{f(a+b)}.$$

Die beiden mikroskopischen Konstanten beziehen sich auf die einzelnen einfach mit Eisen(III) beladenen Edukte:

$$K'_2 = \frac{d}{fa}, \quad K''_2 = \frac{d}{fb}.$$

Da $b/a = K$, gilt

$$K'_2 = K_2 \frac{a+b}{a} = K_2(1+K),$$

und

$$K''_2 = K_2 \frac{a+b}{b} = K_2 \frac{1+K}{K}.$$

Mit $K_2 = 2.4 \times 10^{19}$ erhält man

$$K'_2 = (2.4 \times 10^{19})(6.9) = 1.656 \times 10^{20} \simeq \boxed{1.7 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}},$$

$$K''_2 = (2.4 \times 10^{19}) \frac{6.9}{5.9} = 2.8068 \times 10^{19} \simeq \boxed{2.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}}.$$

Zur Konsistenzprüfung muss jeder der beiden mikroskopischen Bindungswege dieselbe Gesamtgleichgewichtskonstante ergeben:

$$\boxed{K'_1 K'_2 = K''_1 K''_2 = K_1 K_2}.$$

Diese Herleitung erfordert nicht die Annahme, dass die beiden Bindungsstellen unabhängig voneinander sind.

3.7 — Anzahl der Sauerstoffdonoratome

Die Beiträge der einzelnen Donoren sind:

Ligand oder Rest	SMILES	Donoratome an einem Eisenzentrum
Carbonation, CO_3^{2-}	<chem>O=C([O-])[O-]</chem>	Zwei Sauerstoffatome

Ligand oder Rest	SMILES	Donoratome an einem Eisenzentrum
Aspartatseitenkette	<chem>*CC(=O)[O-]</chem>	Ein Carboxylat-Sauerstoffatom
Histidinseitenkette	<chem>*Cc1cnc[nH]1</chem>	Ein Imidazol-Stickstoffatom
Zwei Tyrosinseitenketten, die als Tyrosinat koordinieren	jeweils <chem>*Cc1ccc([O-])cc1</chem>	Ein Sauerstoffatom von jedem Rest

Hier kennzeichnet * die Verknüpfung mit dem übrigen Protein; es handelt sich um SMILES von Seitenkettenfragmenten. Das Histidinfragment zeigt ein neutrales Tautomer, dessen unprotoniertes Ringstickstoffatom das freie Donorelektronenpaar bereitstellt.

Somit gilt:

$$N_O = \underbrace{2}_{\text{Carbonat}} + \underbrace{1}_{\text{Aspartat}} + \underbrace{2}_{\text{zwei Tyrosinreste}} = \boxed{5}.$$

Zusammen mit dem Histidin-Stickstoffatom ergeben sich die angegebenen sechs Donoratome.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Eine natürlich vorkommende Verbindung

Eine natürlich vorkommende Verbindung **A**, die nur C, H und O enthält, weist die folgende Elementzusammensetzung in Massenprozent auf:

C: 63.2 %, H: 5.3%, O: 31.5%.

4.1 Leiten Sie die Verhältnisformel der Verbindung **A** her.

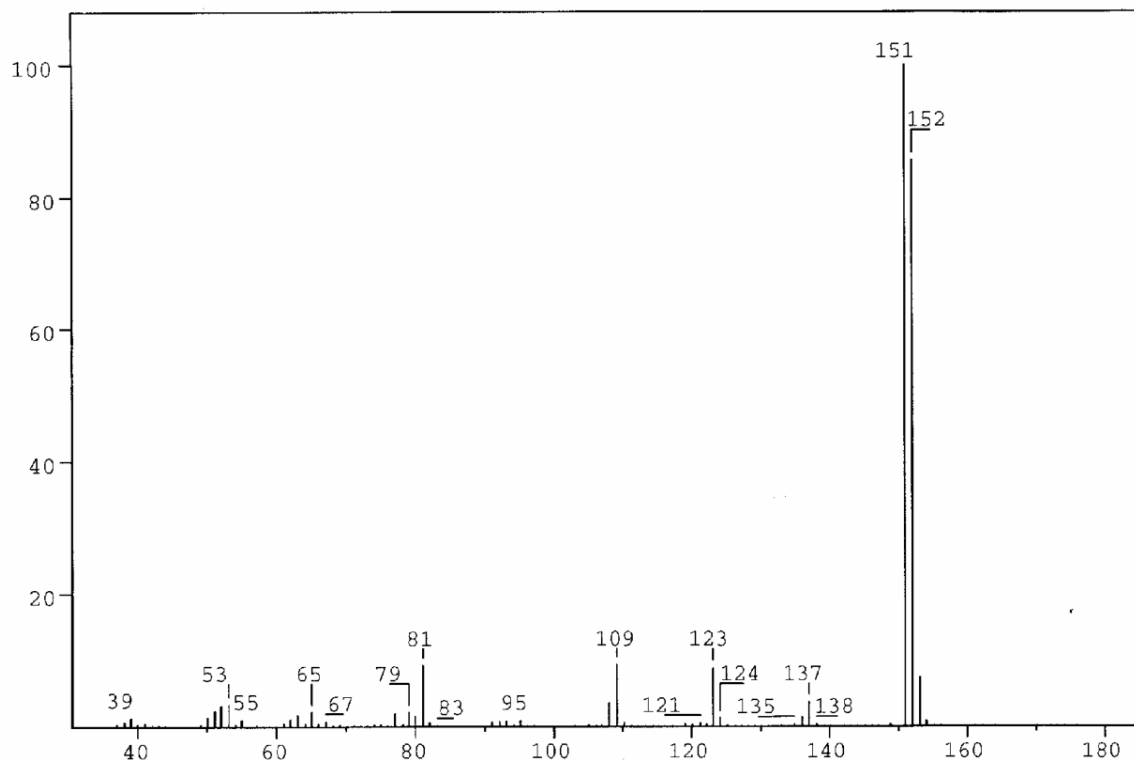


Abbildung 1

Das Massenspektrum der Verbindung **A** ist in Abbildung 1 dargestellt.

4.2 Wie lautet die Summenformel der Verbindung **A**?

Eine Lösung von **A** in Ether wird mit einer wässrigen Lösung von NaOH ausgeschüttelt. Danach verbleibt kein **A** in der Etherphase. Eine weitere Lösung von **A** in Ether wird mit einer wässrigen Lösung von NaHCO₃ ausgeschüttelt. **A** verbleibt in der Etherphase.

4.3 Zu welcher der folgenden Verbindungsklassen gehört **A** gemäß diesen Experimenten? Kreuzen Sie mit einem X an.

Alkohol ☐	Phenol ☐	Aldehyd ☐	Keton ☐
Säure ☐	Ester ☐	Ether ☐	

Verbindung **A** führte mit Tollens-Reagenz ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$) zur Bildung eines Silberspiegels.

4-1 Auf das Vorhandensein welcher der folgenden funktionellen Gruppen in **A** deutet dies hin? Kreuzen Sie mit einem X an.

Hydroxygruppe eines Alkohols ☐	Hydroxygruppe eines Phenols ☐
Carbonylgruppe eines Aldehyds ☐	Carbonylgruppe eines Ketons ☐
Carboxygruppe ☐	Estergruppe ☐
Alkoxygruppe eines Ethers ☐	

Table of Integrals		
FROM	TO	VALUE
10.00 PPM	9.69 PPM	0.94
7.56 PPM	7.32 PPM	1.91
7.15 PPM	6.92 PPM	0.93
6.41 PPM	6.20 PPM	0.94
4.02 PPM	3.89 PPM	3.10

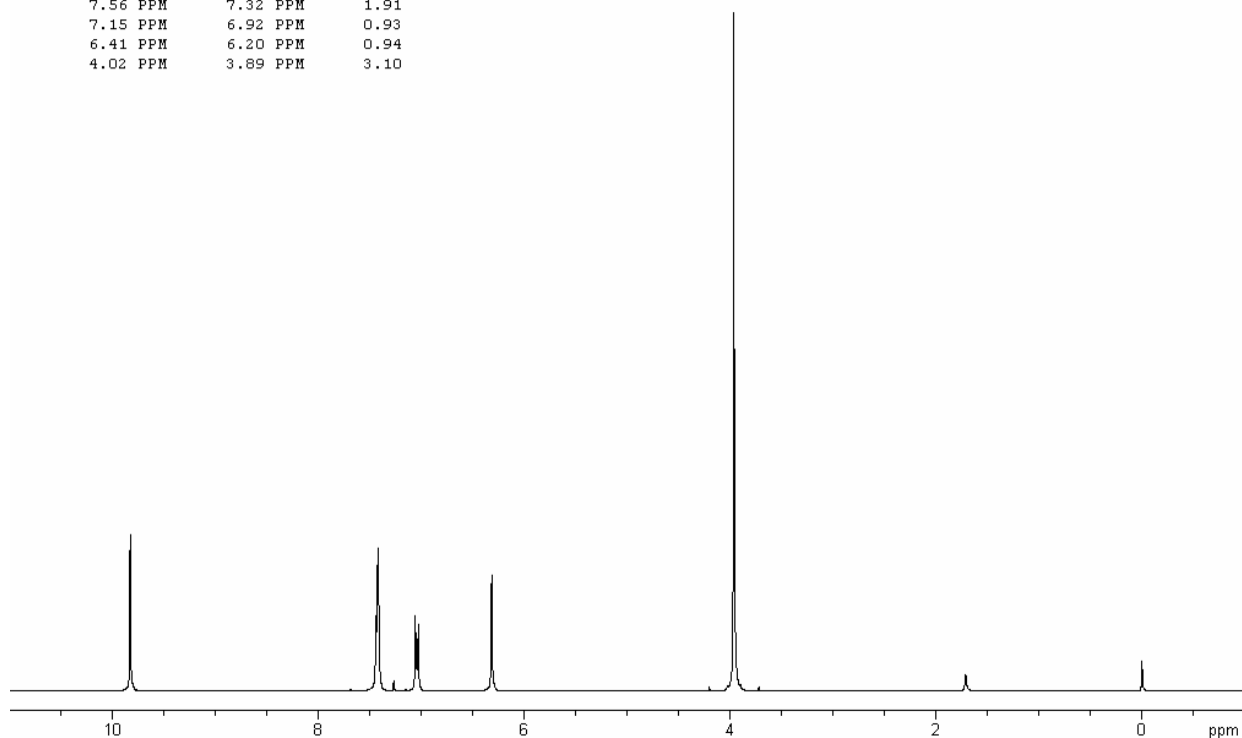


Abbildung 2a

Das bei 300 MHz aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **A** ist in Abbildung 2a dargestellt (Lösungsmittel CDCl_3 (7.27 ppm), Referenz Tetramethylsilan). Die Signale bei 3.9, 6.3 und 9.8 ppm sind Singulets. Abbildung 2b zeigt eine Vergrößerung des Bereichs 6.9 – 7.6 ppm.

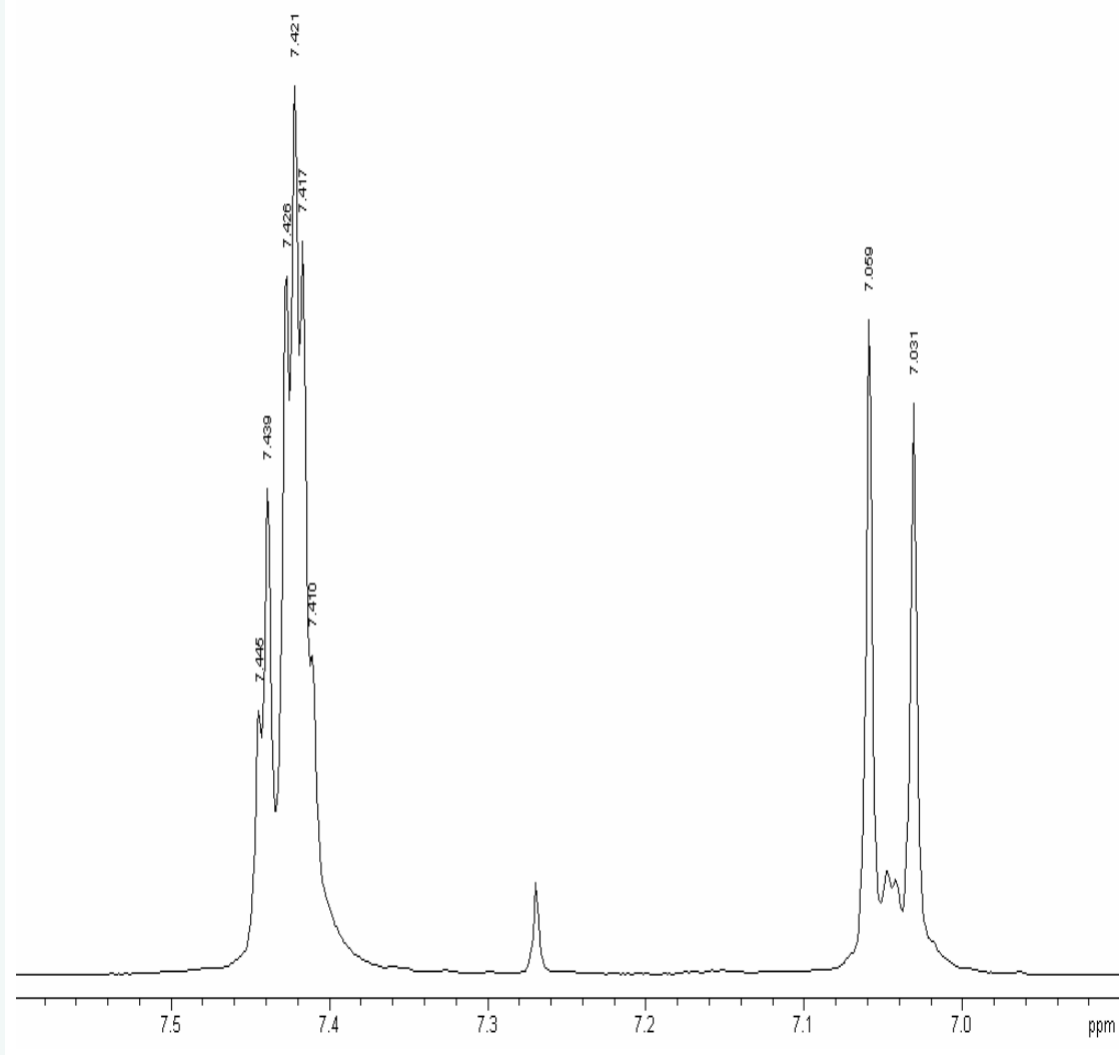


Abbildung 2b

Ausgewählte Werte für chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tabelle 1 angegeben.

Das Signal bei 6.3 ppm verschwindet, wenn ein Tropfen D_2O zugegeben wird.

4.5 Worauf deutet dies hin? Kreuzen Sie mit einem X an.

- Austausch von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff ☐
- Austausch von an Sauerstoff gebundenem Wasserstoff ☐
- Verdünnungseffekt ☐
- Hydrolyse ☐

Dasselbe Signal verschiebt sich beim Verdünnen mit $CDCl_3$ zu einem niedrigeren ppm-Wert.

4.6 Worauf deutet dies hin?

Kennzeichnen Sie die zutreffenden Aussagen (mehr als eine).

- Zunahme der Wasserstoffbrückenbindung ☐
- Abnahme der Wasserstoffbrückenbindung ☐
- Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung ☐

- Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung ☐
- Keine Wasserstoffbrückenbindung ☐

4.7 Zeichnen Sie anhand der oben angegebenen Informationen die vier möglichen Strukturformeln der Verbindung **A**

4.8 Geben Sie die Strukturformeln der abgespaltenen Fragmente an, die den Peaks bei 137 und 123 Masseneinheiten im Massenspektrum entsprechen.

4.9 Zwei der Isomere haben einen niedrigeren pK_a -Wert als die anderen. Schreiben Sie deren Formeln auf.

Tabelle 1. ^1H : Chemische Verschiebung δ

An Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome

<i>Methyl</i>	CH_3-C^-	0.9 – 1.6 ppm
	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}^-$	2.0 – 2.4 ppm
	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{R}$	3.3 – 3.8 ppm
	CH_3-OCOR	3.7 – 4.0 ppm
<i>Methylen</i>	CH_2-C^-	1.4 – 2.7 ppm
	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}^-$	2.2 – 2.9 ppm
	CH_2-OR	3.4 – 4.1 ppm
	CH_2-OCOR	4.3 – 4.4 ppm
<i>Methin</i>	CH^-	1.5 – 5.0 ppm abhängig von den Substituenten. Im Allgemeinen höher als bei Methyl und Methylen
<i>Alkene</i>		4.0 – 7.3 ppm abhängig vom Substituenten
<i>Aldehyd</i>	$\text{R}-\text{CHO}$	9.0 – 10.0 ppm

Tabelle 1 (Fortsetzung) ^1H : Chemische Verschiebung δ

An Sauerstoff gebundene Wasserstoffatome

<i>Alkohole</i>	ROH	0.5 – 5.0 ppm
<i>Phenole</i>	ArOH	4.0 – 7.0 ppm
<i>Carbonsäuren</i>	RCOOH	10.0 – 13.0 ppm

Ausgewählte Spin-Spin-Kopplungskonstanten

<i>Alkane</i> (freie Rotation)	$\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ vicinal	6 – 8 Hz
<i>Alkene</i>	trans	11 – 18 Hz
	cis	6 – 12 Hz
	geminal	0 – 3 Hz
<i>Aromaten</i>	ortho	6 – 10 Hz
	meta	1 – 4 Hz
	para	0 – 2 Hz

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **4.1:** Verhältnisformel: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$.
- **4.2:** Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, aus dem Molekülionenpeak bei $m/z = 152$.
- **4.3:** **Phenol** ankreuzen.
- **4-1 (vierte Teilfrage): Carbonylgruppe eines Aldehyds** ankreuzen.
- **4.5:** **Austausch von an Sauerstoff gebundenem Wasserstoff** ankreuzen.
- **4.6:** **Abnahme der Wasserstoffbrückenbindung** und **Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung** ankreuzen.
- **4.7:** Die vier möglichen Strukturen sind: 1. **4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillin):** O=Cc1cc(OC)c(O)cc1 2. **3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd (Isovanillin):** O=Cc1cc(O)c(OC)cc1 3. **4-Hydroxy-2-methoxybenzaldehyd:** O=Cc1c(OC)cc(O)cc1 4. **5-Hydroxy-2-methoxybenzaldehyd:** O=Cc1c(OC)ccc(O)c1
- **4.8:** Bei $m/z = 137$ Abspaltung eines **Methylradikals**, $\text{CH}_3^\bullet$, $[\text{CH}_3]$; bei $m/z = 123$ Abspaltung eines **Formylradikals**, $\text{HCO}^\bullet$, $[\text{CH}] = \text{O}$.
- **4.9:** Die beiden Isomere mit niedrigerem pK_a sind **4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillin)**, O=Cc1cc(OC)c(O)cc1, und **4-Hydroxy-2-methoxybenzaldehyd**, O=Cc1c(OC)cc(O)cc1.

Lösung

4.1 – Verhältnisformel

Man betrachtet eine Probe von 100.0 g. Mit den molaren Atommassen 12.01, 1.008 und 16.00 g mol⁻¹ gilt:

$$\begin{aligned}n_{\text{C}} &= \frac{63.2}{12.01} = 5.262 \text{ mol}, \\n_{\text{H}} &= \frac{5.3}{1.008} = 5.258 \text{ mol}, \\n_{\text{O}} &= \frac{31.5}{16.00} = 1.969 \text{ mol}.\end{aligned}$$

Division durch die Stoffmenge des Sauerstoffs ergibt

$$n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{O}} = 2.673 : 2.671 : 1.$$

Multiplikation mit drei ergibt näherungsweise 8 : 8 : 3. Daher gilt:

$$\text{Verhältnisformel} = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3.$$

Die zugehörige molare Masse der Verhältnisformel beträgt

$$M_{\text{emp}} = 8(12.01) + 8(1.008) + 3(16.00) = 152.14 \text{ g mol}^{-1}.$$

4.2 – Summenformel

Der Molekülionenpeak liegt bei $m/z = 152$. Für ein einfach geladenes Molekülion entspricht dies einer Molekülmasse von ungefähr 152 u, also einer molaren Masse von ungefähr 152 g mol⁻¹.

Somit gilt

$$\frac{M}{M_{\text{emp}}} \approx \frac{152}{152.14} \approx 1,$$

sodass Summenformel und Verhältnisformel übereinstimmen:



Die Formel allein legt die Verknüpfung der Atome nicht fest; die möglichen Molekülstrukturen werden in 4.7 ermittelt.

4.3 — Deutung der Extraktionsexperimente

Hydroxid deprotoniert die phenolische Gruppe, wobei ein ionisches Phenolat entsteht, das in die wässrige Phase übergeht:



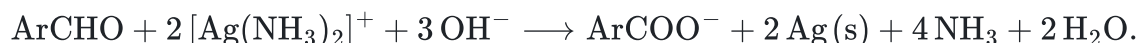
Hier bezeichnet Ar den substituierten aromatischen Rest. In einer allgemeinen SMILES-Darstellung, in der $*$ diesen Rest bezeichnet, ist das Phenol $*\text{O}$ und sein Phenolat $*[\text{O}-]$. Hydroxid ist $[\text{OH}-]$ und Wasser ist O .

Hydrogencarbonat, $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])\text{O}$, ist eine zu schwache Base, um unter den angegebenen Bedingungen eine wesentliche Extraktion zu bewirken. Dies unterscheidet das beobachtete Verhalten von dem einer gewöhnlichen Carbonsäure, die mit wässrigem Hydrogencarbonat reagieren würde.

Daher ist **Phenol** anzukreuzen. Diese Extraktionsexperimente weisen die phenolische Gruppe nach; für die anderen funktionellen Gruppen sind die nachfolgenden Befunde erforderlich.

4-1 — Deutung der Tollens-Probe

Der Silberspiegel zeigt die Reduktion von Silber(I) zu metallischem Silber an, während der Aldehyd zu einem Carboxylat oxidiert wird:



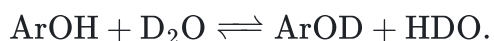
Diese Gleichung ist hinsichtlich der Atome und der Ladung ausgeglichen. Das Aldehyd-Kohlenstoffatom wird unter Abgabe von zwei Elektronen oxidiert und reduziert dabei zwei Silber(I)-Ionen.

Die allgemeinen Strukturen des Aldehyds und des Carboxylats sind $*\text{C}=\text{O}$ beziehungsweise $*\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$. Diamminsilber(I) hat die SMILES-Darstellung $[\text{NH}_3]->[\text{Ag}+]<[\text{NH}_3]$ mit koordinativen Bindungen und eine annähernd lineare Stickstoff-Silber-Stickstoff-Koordination. Ammoniak ist N .

Somit ist **Carbonylgruppe eines Aldehyds** anzukreuzen. Das Einprotonen-Singulett bei 9.8 ppm stützt diese Zuordnung unabhängig davon.

4.5 — Verschwinden des Signals bei 6.3 ppm

Der phenolische Wasserstoff wird gegen Deuterium ausgetauscht:



Schweres Wasser ist $[\text{2H}]\text{O}[\text{2H}]$, das allgemeine am Sauerstoff deuterierte Phenol ist $*\text{O}[\text{2H}]$, und einfach deuteriertes Wasser ist $[\text{2H}]\text{O}$.

Das dabei entstehende, an Sauerstoff gebundene Deuterium erzeugt das ursprüngliche Signal in einem ^1H -NMR-Spektrum nicht. Daher ist **Austausch von an Sauerstoff gebundenem Wasserstoff** anzukreuzen.

4.6 — Einfluss der Verdünnung

Wasserstoffbrückenbindung entschirmt das phenolische Proton und verschiebt seine Resonanz zu einer höheren chemischen Verschiebung. Verdünnung verringert die Assoziation zwischen einzelnen Molekülen. Die daraus resultierende Abnahme der Wasserstoffbrückenbindung erhöht die Abschirmung und verschiebt das Signal zu einem niedrigeren ppm-Wert.

Daher ist anzukreuzen:

- **Abnahme der Wasserstoffbrückenbindung**
- **Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung**

Eine rein intramolekulare Wasserstoffbrücke wäre gewöhnlich wesentlich weniger konzentrationsabhängig.

4.7 — Vier mögliche Strukturen

Der Ungesättigtheitsgrad beträgt

$$\text{DBE} = \frac{2(8) + 2 - 8}{2} = 5.$$

Ein Benzolring trägt vier zum Ungesättigtheitsgrad bei, und eine Aldehyd-Carbonylgruppe liefert den fünften Beitrag.

Die NMR-Integrale ergeben die folgenden Zuordnungen:

Signal oder Integrationsbereich	Integral	Zuordnung
9.8 ppm	$0.94 \approx 1 \text{ H}$	Aldehyd-Wasserstoffatom
7.56–7.32 ppm	$1.91 \approx 2 \text{ H}$	Zwei aromatische Wasserstoffatome
7.15–6.92 ppm	$0.93 \approx 1 \text{ H}$	Ein aromatisches Wasserstoffatom
6.3 ppm	$0.94 \approx 1 \text{ H}$	Phenolisches Wasserstoffatom
3.9 ppm	$3.10 \approx 3 \text{ H}$	Methoxy-Wasserstoffatome

Auf die Phenol- und die Aldehydgruppe entfallen zwei Sauerstoffatome. Das verbleibende Sauerstoffatom gehört zu einer Methoxygruppe, $-\text{OCH}_3$, mit der allgemeinen SMILES-Darstellung `*OC`, die für das Dreiprotonen-Singulett bei 3.9 ppm verantwortlich ist.

Somit ist **A** ein Benzol mit jeweils einem Hydroxy-, Methoxy- und Formylsubstituenten:



Die Aufspaltung der aromatischen Signale schränkt deren relative Positionen ein. Für das gut aufgelöste Dublett bei etwa 7.04 ppm gilt:

$$J = (7.059 - 7.031) \text{ ppm} \times 300 \text{ Hz ppm}^{-1} = 8.4 \text{ Hz}.$$

Dies ist gemäß Tabelle 1 eine **ortho**-Kopplung. Die überlappenden Resonanzen bei etwa 7.42 ppm zeigen auch kleinere Aufspaltungen, die mit einer **meta**-Kopplung vereinbar sind.

Das Muster entspricht drei aromatischen Wasserstoffatomen, von denen jeweils ein Paar in ortho-, meta- und para-Stellung zueinander steht: einem **trisubstituierten Benzol vom 1,2,4-Typ**. Im Vergleich dazu würden drei aufeinanderfolgende aromatische Wasserstoffatome zwei ortho-

Kopplungen aufweisen, während die Wasserstoffatome eines 1,3,5-trisubstituierten Rings ausschließlich in meta-Stellung zueinander stünden.

Die aus den Beobachtungen zur Wasserstoffbrückenbindung beabsichtigte zusätzliche Einschränkung besteht darin, dass die Hydroxy- und die Formylgruppe **nicht in ortho-Stellung** zueinander stehen. Eine ortho-Anordnung würde eine sechsgliedrige, durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen dem phenolischen Wasserstoff und dem Aldehyd-Sauerstoff gebildete Anordnung begünstigen.

Die Anwendung dieser Einschränkungen ergibt vier Kandidaten. Um sie zu zeichnen, setzt man die Formylgruppe an das Kohlenstoffatom 1 eines Benzolrings und fügt die anderen Substituenten an den unten angegebenen Positionen hinzu. Jedes verbleibende Ringkohlenstoffatom trägt ein Wasserstoffatom.

Kandidat	Position der Hydroxygruppe	Position der Methoxygruppe	Name und SMILES
I	4	3	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillin) — <chem>O=Cc1cc(OC)c(O)cc1</chem>
II	3	4	3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd (Isovanillin) — <chem>O=Cc1cc(O)c(OC)cc1</chem>
III	4	2	4-Hydroxy-2-methoxybenzaldehyd — <chem>O=Cc1c(OC)cc(O)cc1</chem>
IV	5	2	5-Hydroxy-2-methoxybenzaldehyd — <chem>O=Cc1c(OC)ccc(O)c1</chem>

Diese Strukturen erfordern keine stereochemische Spezifikation.

4.8 — Im Massenspektrum abgespaltene Fragmente

Jeder Massenverlust wird relativ zum Molekülion bei $m/z = 152$ berechnet:

Produktpeak	Abgespaltene Nominalmasse	Abgespaltenes Fragment und Struktur
$m/z = 137$	$152 - 137 = 15$ u	Methylradikal , $\text{CH}_3^\bullet$, <chem>[CH3]</chem>
$m/z = 123$	$152 - 123 = 29$ u	Formylradikal , $\text{HCO}^\bullet$, <chem>[CH]=O</chem>

Die Methylabspaltung entspricht der Spaltung der Sauerstoff–Methyl-Bindung der Methoxygruppe. Die Formylabspaltung entspricht der Entfernung des Aldehyds substituenten vom aromatischen Ring; dessen ungepaartes Elektron befindet sich am Kohlenstoff.

Dies sind die zugeordneten Nettoabspaltungen vom Molekülion; die Massendifferenzen allein legen keine eindeutige Fragmentierungssequenz fest.

4.9 — Isomere mit niedrigerem pK_a

Bei den Isomeren mit niedrigerem pK_a steht die Aldehydgruppe **in para-Stellung zur phenolischen Hydroxygruppe**:

- **I: 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillin)** — O=Cc1cc(OC)c(O)cc1
- **III: 4-Hydroxy-2-methoxybenzaldehyd** — O=Cc1c(OC)cc(O)cc1

Ihre konjugierten Basen sind:

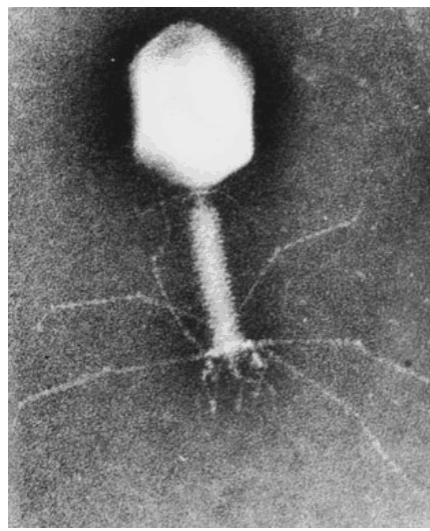
- **4-Formyl-2-methoxyphenolat** — O=Cc1cc(OC)c([O-])cc1
- **4-Formyl-3-methoxyphenolat** — O=Cc1c(OC)cc([O-])cc1

In diesen Phenolat-Ionen kann die negative Ladung durch Mesomerie über den Ring bis zur para-Position und weiter auf den Aldehyd-Sauerstoff verteilt werden. Diese zusätzliche Stabilisierung begünstigt die Deprotonierung und senkt den pK_a .

Bei den Kandidaten II und IV steht die Aldehydgruppe in meta-Stellung zur phenolischen Gruppe, sodass diese direkte mesomere Stabilisierung der konjugierten Base nicht möglich ist.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Protein und DNA



DNA besteht aus 2'-Desoxynukleotiden mit den Basen Adenin (A), Guanin (G), Cytosin (C) und Thymin (T). Die molaren Massen der 2'-Desoxynukleotid-5'-triphosphate sind in Tabelle 2 angegeben:

Tabelle 2

dNTP	Molare Masse /g mol ⁻¹
dATP	487
dGTP	503
dCTP	464
dTTP	478

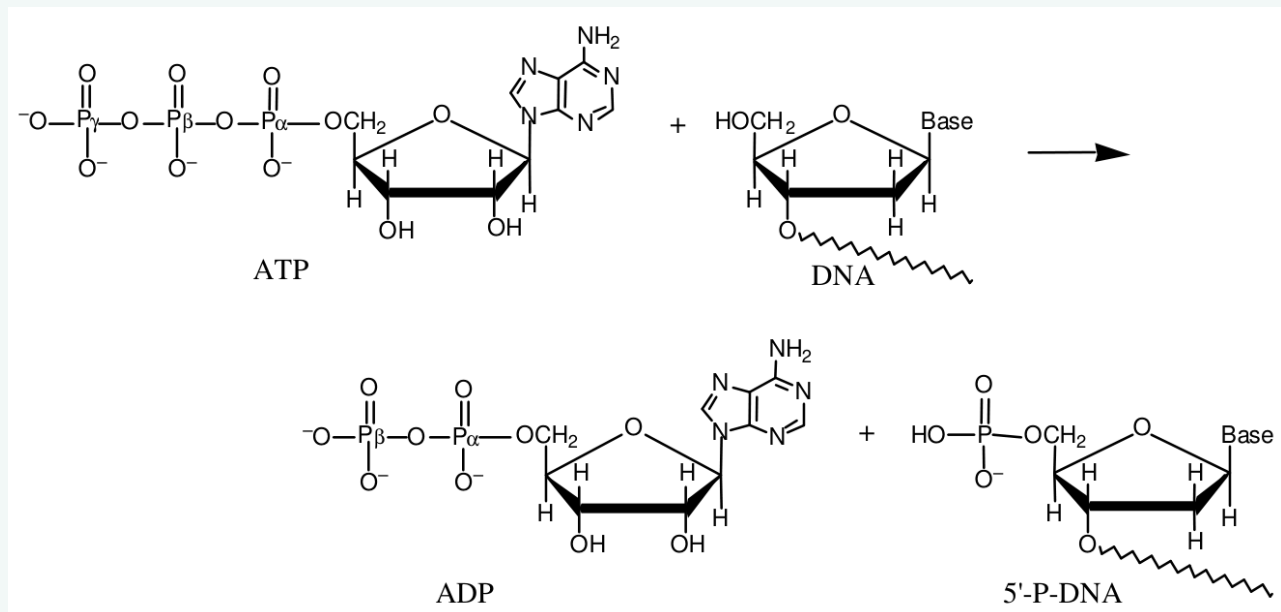
5.1 Berechnen Sie die molare Masse eines doppelsträngigen DNA-Fragments aus 1000 Basenpaaren mit einer gleichmäßigen Verteilung der vier Basen.

Dieses DNA-Fragment kann mithilfe der PCR-Methode (Polymerase-Kettenreaktion) isoliert und kloniert werden. Dabei vervielfältigt eine thermostabile DNA-Polymerase die Anzahl der Moleküle eines bestimmten DNA-Abschnitts in einem zyklischen Prozess. Unter optimalen Bedingungen

verdoppelt sich die Anzahl der doppelsträngigen DNA-Kopien in jedem Zyklus. Ausgehend von einem einzigen doppelsträngigen DNA-Molekül führen Sie mit der PCR-Methode 30 Zyklen durch.

5.2 Berechnen Sie die ungefähre Masse der DNA, die Sie bei diesem Experiment erhalten.

Das Enzym Polynukleotidkinase (PNK) des Bakteriophagen T4 katalysiert die Übertragung der endständigen Phosphatgruppe von ATP (γ -Orthophosphat) auf die 5'-Hydroxylenden von Ribo- und Desoxyribonukleotiden:



PNK wird häufig verwendet, um DNA am 5'-Ende mit dem radioaktiven Phosphorisotop ^{32}P zu markieren. Dazu wird ATP eingesetzt, in dem das γ -P (das äußerste der Phosphoratome) durch ^{32}P ersetzt ist. Die Menge an ^{32}P und damit die Menge an markierter DNA kann gemessen werden.

Eine 10 μL große Lösung, die doppelsträngige DNA enthält, wird durch PNK mit $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ zu 100 % markiert. Vor 37 Tagen betrug die spezifische Aktivität von $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ 10 Ci/mmol oder $370 \cdot 10^9$ Bq/mmol. ^{32}P hat eine Halbwertszeit von 14.2 Tagen, und beim Zerfall wird ein β -Teilchen emittiert. Jetzt emittiert die markierte DNA 40000 β -Teilchen/s.

5-3 Berechnen Sie die Konzentration der DNA-Lösung.

In einem Experiment, bei dem PNK mit $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ und einzelsträngiger DNA inkubiert wird, kann die Reaktion verfolgt werden, indem die markierte DNA isoliert und die Emission von β -Teilchen gemessen wird. Aus solchen Messungen in einem Reaktionsansatz von 1 cm^3 wurde eine Markierungsrate von 9 nmol DNA/min berechnet. PNK hat eine katalytische Geschwindigkeitskonstante (Wechselzahl) von 0.05 s^{-1} und eine molare Masse von 34620 g mol^{-1} .

5.4 Berechnen Sie die Konzentration (in mg/cm^3) von PNK im Reaktionsansatz.

Die aromatischen Aminosäuren Tryptophan, Tyrosin und Phenylalanin absorbieren UV-Licht mit einer Wellenlänge zwischen 240 nm und 300 nm. Bei einem Protein, das mehrere aromatische Aminosäuren enthält, ist die Summe der molaren Absorptionskoeffizienten der einzelnen Aminosäuren, $\sum \epsilon_{\text{Aminosäure}}$, näherungsweise gleich dem molaren Absorptionskoeffizienten $\epsilon_{\text{Protein}}$ des Proteins. Der molare Absorptionskoeffizient $\epsilon_{\text{Aminosäure}}$ bei 280 nm beträgt für

Tyrosin, Tryptophan und Phenylalanin $1400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $5600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Extinktion einer $10 \text{ }\mu\text{M}$ PNK-Lösung beträgt bei 280 nm und einer Schichtdicke von 1.00 cm 0.644 . Die Aminosäuresequenz von PNK enthält 14 Tyrosinreste und 9 Phenylalaninreste.

($M = \text{mol dm}^{-3}$)

5.5 Berechnen Sie die Anzahl der Tryptophanreste in einem PNK-Molekül.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **5.1:** $M_{\text{DNA}} \approx 6.18 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$.
- **5.2:** $m_{\text{DNA}} \approx 1.10 \times 10^{-9} \text{ g} = 1.10 \text{ ng}$.
- **5.3:** $c_{\text{DNA}} \approx 6.58 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} = 65.8 \text{ }\mu\text{M}$, wobei jedes markierte 5'-Ende als ein DNA-Molekül gezählt wird (Stoffmenge der markierten DNA = Stoffmenge von 32P , wie in der Aufgabenstellung angegeben).
- **5.4:** $c_m(\text{PNK}) \approx 0.104 \text{ mg cm}^{-3}$, also etwa 0.10 mg cm^{-3} .
- **5.5: 8 Tryptophanreste pro PNK-Molekül.**

Lösung

5.1 — Molare Masse des DNA-Fragments

Auf jedes Basenpaar entfallen zwei Nukleotide, sodass das Fragment

$$N_{\text{nt}} = 2(1000) = 2000$$

Nukleotidreste enthält. Eine gleichmäßige Verteilung bedeutet 500 Reste jeder Base.

Beim Einbau in die DNA werden die beiden endständigen Phosphatgruppen eines Nukleotidtriphosphats als Pyrophosphat abgespalten. Nach der in der Tabelle verwendeten Konvention für die Ionenmassen ist die abgespaltene Pyrophosphatgruppe $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, mit

$$M_{\text{PPi}} = 2(31) + 7(16) = 174 \text{ g mol}^{-1}.$$

Das Pyrophosphat-Ion hat die SMILES-Darstellung $[\text{O-}]\text{P}(=\text{O})([\text{O-}])\text{OP}(=\text{O})([\text{O-}])([\text{O-}])$.

Die mittlere molare Masse eines eingebauten Nukleotidrests beträgt daher

$$\overline{M}_{\text{residue}} = \frac{487 + 503 + 464 + 478}{4} - 174 = 309 \text{ g mol}^{-1}.$$

Unter Vernachlässigung des kleinen Beitrags der Endgruppen ergibt sich

$$M_{\text{DNA}} \approx 2000(309) = 6.18 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}.$$

5.2 — Masse nach 30 PCR-Zyklen

Jeder Zyklus verdoppelt die Anzahl der doppelsträngigen DNA-Moleküle. Ausgehend von einem Molekül gilt

$$N = 2^{30} = 1\,073\,741\,824.$$

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

$$n_{\text{DNA}} = \frac{2^{30}}{N_{\text{A}}} = 1.783 \times 10^{-15} \text{ mol.}$$

Damit gilt

$$m_{\text{DNA}} = n_{\text{DNA}} M_{\text{DNA}} = (1.783 \times 10^{-15})(6.18 \times 10^5) \text{ g},$$

$$\boxed{m_{\text{DNA}} \approx 1.10 \times 10^{-9} \text{ g} = 1.10 \text{ ng}.}$$

5.3 — DNA-Konzentration aus der radioaktiven Markierung

Die Abnahme der spezifischen Aktivität folgt der Beziehung

$$a(t) = a_0 2^{-t/t_{1/2}}.$$

Nach 37 Tagen gilt

$$a(37) = (370 \times 10^9) 2^{-37/14.2} = 6.079 \times 10^{10} \text{ Bq mmol}^{-1}.$$

Ein emittiertes β -Teilchen entspricht einem Zerfall, sodass für die gemessene Aktivität gilt:

$$A = 40000 \text{ Bq.}$$

Da die Stoffmenge der markierten DNA gleich der Stoffmenge von ^{32}P ist (jedes markierte 5'-Ende zählt als ein DNA-Molekül), gilt

$$n_{\text{DNA}} = \frac{A}{a(37)} = \frac{40000}{6.079 \times 10^{10}} = 6.580 \times 10^{-7} \text{ mmol} = 6.580 \times 10^{-10} \text{ mol.}$$

Das Probenvolumen beträgt

$$V = 10 \mu\text{L} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ dm}^3.$$

Folglich gilt

$$\boxed{c_{\text{DNA}} = \frac{6.580 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-5}} = 6.58 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} = 65.8 \mu\text{M}.}$$

Es wird kein Faktor zwei angewendet, da jedes markierte 5'-Ende als ein DNA-Molekül zählt.

5.4 — Massenkonzentration von PNK

Die beobachtete Markierungsrate beträgt

$$\dot{n}_{\text{DNA}} = \frac{9 \text{ nmol}}{60 \text{ s}} = 0.15 \text{ nmol s}^{-1}.$$

Verwendet man die angegebene Wechselzahl als Reaktionsrate pro Enzymmolekül, gilt

$$\dot{n}_{\text{DNA}} = k_{\text{cat}} n_{\text{PNK}}.$$

Daher ergibt sich

$$n_{\text{PNK}} = \frac{0.15 \text{ nmol s}^{-1}}{0.05 \text{ s}^{-1}} = 3.0 \text{ nmol.}$$

Die entsprechende Enzymmasse beträgt

$$m_{\text{PNK}} = (3.0 \times 10^{-9} \text{ mol})(34620 \text{ g mol}^{-1}) = 1.0386 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.10386 \text{ mg.}$$

Da das Volumen des Reaktionsansatzes 1 cm^3 beträgt, gilt

$$\boxed{c_m(\text{PNK}) = 0.10386 \text{ mg cm}^{-3} \approx 0.10 \text{ mg cm}^{-3}}.$$

5.5 — Anzahl der Tryptophanreste

Das Lambert-Beer-Gesetz liefert

$$A = \varepsilon_{\text{PNK}} c l.$$

Daraus folgt

$$\varepsilon_{\text{PNK}} = \frac{0.644}{(10 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})(1.00 \text{ cm})} = 64400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Sei x die Anzahl der Tryptophanreste. Durch Addition der Beiträge der drei aromatischen Aminosäuren erhält man

$$64400 = 14(1400) + x(5600) + 9(5).$$

Somit gilt

$$x = \frac{64400 - 19600 - 45}{5600} = 7.99196.$$

Die Anzahl der Reste muss ganzzahlig sein, und die Beziehung für die Absorptionskoeffizienten gilt nur näherungsweise:

$$\boxed{x = 8}.$$

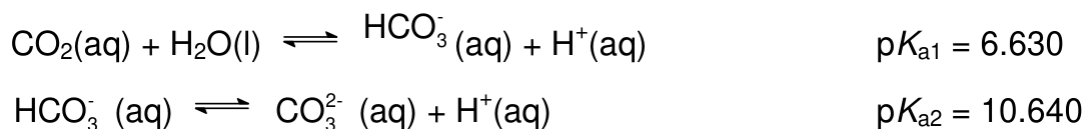
Bei dem Rest handelt es sich um L-Tryptophan; die SMILES-Darstellung der neutralen freien Aminosäure lautet N[C@@H](Cc1c[nH]c2ccccc12)C(=O)O. Innerhalb von PNK sind seine Amino- und Carboxylgruppen am Peptidrückgrat beteiligt.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Hartes Wasser

In Dänemark besteht der Untergrund hauptsächlich aus Kalkstein. Bei Kontakt mit kohlenstoffdioxidhaltigem Grundwasser löst sich ein Teil des Calciumcarbonats als Calciumhydrogencarbonat. Dadurch ist solches Grundwasser hart, und bei seiner Verwendung als Leitungswasser verursacht der hohe Gehalt an Calciumhydrogencarbonat Probleme durch die Ausfällung von Calciumcarbonat, beispielsweise in Küche und Bad.

Kohlenstoffdioxid, CO_2 , ist in wässriger Lösung eine zweiprotonige Säure. Die pK_a -Werte bei 0°C sind:



Die mit dem Lösen von CO_2 verbundene Änderung des Flüssigkeitsvolumens darf bei allen folgenden Aufgaben vernachlässigt werden. Die Temperatur ist mit 0°C anzusetzen.

6.1 Die Gesamtkonzentration von Kohlenstoffdioxid in Wasser, das bei einem Kohlenstoffdioxidpartialdruck von 1.00 bar mit Kohlenstoffdioxid gesättigt ist, beträgt $0.0752 \text{ mol dm}^{-3}$. Berechnen Sie das Volumen an gasförmigem Kohlenstoffdioxid, das unter diesen Bedingungen in einem Liter Wasser gelöst werden kann.

Die Gaskonstante ist

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

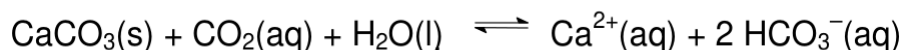
6.2 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentration der Wasserstoffionen und die Gleichgewichtskonzentration von CO_2 in Wasser, das bei einem Kohlenstoffdioxidpartialdruck von 1.00 bar mit Kohlenstoffdioxid gesättigt ist.

6.3 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentration der Wasserstoffionen in einer 0.0100 M wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung, die bei einem Kohlenstoffdioxidpartialdruck von 1.00 bar mit Kohlenstoffdioxid gesättigt ist.

6.4 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentration der Wasserstoffionen in einer 0.0100 M wässrigen Natriumcarbonatlösung, die bei einem Kohlenstoffdioxidpartialdruck von 1.00 bar mit Kohlenstoffdioxid gesättigt ist. Vernachlässigen Sie die Auswirkungen der Dissoziation des Wassers.

6.5 Die Löslichkeit von Calciumcarbonat in Wasser bei 0 °C beträgt 0.0012 g pro 100 cm³ Wasser. Berechnen Sie die Konzentration der Calciumionen in einer gesättigten Lösung von Calciumcarbonat in Wasser.

Das harte Grundwasser in Dänemark entsteht durch den Kontakt von Wasser mit Kalkstein im Untergrund, der mit dem im Grundwasser gelösten Kohlenstoffdioxid gemäß folgender Gleichgewichtsgleichung reagiert:



Die Gleichgewichtskonstante K dieser Reaktion beträgt bei 0 °C $10^{-4.25}$.

6.6 Berechnen Sie die Konzentration der Calciumionen in Wasser, das in einer Atmosphäre mit einem Kohlenstoffdioxidpartialdruck von 1.00 bar mit Calciumcarbonat im Gleichgewicht steht.

6.7 Eine 0.0150 M Calciumhydroxidlösung wird bei einem Partialdruck von 1.00 bar mit gasförmigem Kohlenstoffdioxid gesättigt. Berechnen Sie die Konzentration der Calciumionen in der Lösung unter Berücksichtigung der oben im Zusammenhang mit Aufgabe 6.6 angegebenen Gleichgewichtsgleichung.

6.8 Die in Aufgabe 6.7 genannte Calciumhydroxidlösung wird vor der Sättigung mit gasförmigem Kohlenstoffdioxid bei einem Partialdruck von 1.00 bar mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt. Berechnen Sie die Konzentration der Calciumionen in der entstehenden, mit CO_2 gesättigten Lösung.

6.9 Berechnen Sie die Löslichkeitsproduktkonstante von Calciumcarbonat aus den oben angegebenen Daten.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Hier gilt $M = \text{mol dm}^{-3}$.

- **6.1:** $V = 1.71 \text{ L}$ gasförmiges Kohlenstoffdioxid bei 0 °C und 1.00 bar.

- **6.2:** $[\text{H}^+] = 1.33 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 0.0751 \text{ M}$.
- **6.3:** $[\text{H}^+] = 1.76 \times 10^{-6} \text{ M}$.
- **6.4:** $[\text{H}^+] = 8.80 \times 10^{-7} \text{ M}$.
- **6.5:** $[\text{Ca}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$.
- **6.6:** $[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}$.
- **6.7:** $[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}$; ein Teil des Calciumcarbonats fällt aus.
- **6.8:** $[\text{Ca}^{2+}] = 7.50 \times 10^{-3} \text{ M}$; im Endgleichgewicht bleibt das gesamte Calcium gelöst.
- **6.9:** $K_{\text{sp}} = 10^{-8.26} \approx 5.5 \times 10^{-9}$, unter Verwendung des Standardzustands von 1 M.

Lösung

Die Spezies und ihre SMILES sind nachfolgend aufgeführt. Durch Punkte getrennte Salz-SMILES beschreiben die Ionenzusammensetzung; sie codieren weder Kristallgitter noch die Solvatation in Wasser.

Spezies	SMILES
Kohlenstoffdioxid, CO_2	<chem>O=C=O</chem>
Wasser, H_2O	<chem>O</chem>
Wasserstoffion, H^+	<chem>[H+]</chem>
Hydrogencarbonation, HCO_3^-	<chem>O=C([O-])O</chem>
Carbonation, CO_3^{2-}	<chem>O=C([O-])[O-]</chem>
Hydroxidion, OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Natriumion, Na^+	<chem>[Na+]</chem>
Calciumion, Ca^{2+}	<chem>[Ca+2]</chem>
Natriumhydrogencarbonat, NaHCO_3	<chem>[Na+].O=C([O-])O</chem>
Natriumcarbonat, Na_2CO_3	<chem>[Na+].[Na+].O=C([O-])[O-]</chem>
Calciumcarbonat, CaCO_3	<chem>[Ca+2].O=C([O-])[O-]</chem>
Calciumhydroxid, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	<chem>[Ca+2].[OH-].[OH-]</chem>
Calciumhydrogencarbonat, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	<chem>[Ca+2].O=C([O-])O.O=C([O-])O</chem>

Wir verwenden für gelöste Spezies die Konzentrationsnäherung und setzen die Aktivitäten von reinem flüssigem Wasser und festem Calciumcarbonat gleich eins. Die Konzentrationsfaktoren des Standardzustands werden in den Gleichgewichtsausdrücken weggelassen.

6.1

Die von einem Liter Wasser aufgenommene Stoffmenge an Kohlenstoffdioxid beträgt

$$n = (0.0752 \text{ mol L}^{-1})(1.00 \text{ L}) = 0.0752 \text{ mol}.$$

Mit der idealen Gasgleichung bei $T = 273.15 \text{ K}$ ergibt sich

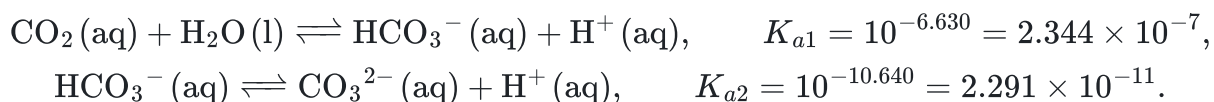
$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(0.0752)(0.08314)(273.15)}{1.00} \text{ L} = 1.70777 \text{ L}.$$

Somit gilt

$$\boxed{V = 1.71 \text{ L}}.$$

6.2

Die beiden Säuregleichgewichte lauten



Wir definieren

$$h = [\text{H}^+], \quad c = [\text{CO}_2(\text{aq})], \quad b = [\text{HCO}_3^-], \quad d = [\text{CO}_3^{2-}].$$

Dann gilt

$$K_{a1} = \frac{hb}{c}, \quad K_{a2} = \frac{hd}{b}.$$

Die Gesamtkonzentration des gelösten Kohlenstoffs beträgt

$$C_T = c + b + d = 0.0752 \text{ M}.$$

Die Autoprotolyse des Wassers und die zweite Dissoziationsstufe sind in dieser sauren Lösung vernachlässigbar. Folglich liefert die Ladungsbilanz $b \simeq h$, während die Kohlenstoffbilanz $c \simeq C_T - h$ ergibt. Daher gilt

$$K_{a1} = \frac{h^2}{C_T - h},$$

und

$$h = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}C_T}}{2} = 1.32656 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

Daraus folgt

$$c = 0.0752 - 0.000132656 = 0.0750673 \text{ M}.$$

Der vernachlässigte Carbonatanteil ist tatsächlich äußerst klein:

$$\frac{d}{b} = \frac{K_{a2}}{h} = 1.73 \times 10^{-7}.$$

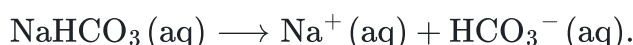
Somit gilt

$$\boxed{[\text{H}^+] = 1.33 \times 10^{-4} \text{ M}}, \quad \boxed{[\text{CO}_2(\text{aq})] = 0.0751 \text{ M}}.$$

Bei konstanter Temperatur und konstantem Kohlenstoffdioxidpartialdruck legt das Henry-Gesetz die Konzentration des molekularen $\text{CO}_2(\text{aq})$ fest. Daher verwenden wir $c = 0.0750673 \text{ M}$ in den folgenden Lösungen, die bei 1.00 bar mit Kohlenstoffdioxid gesättigt sind. Ihre **Gesamtkonzentrationen** an gelöstem Kohlenstoff können unterschiedlich sein.

6.3

Natriumhydrogencarbonat dissoziiert:



Somit ist $[\text{Na}^+] = 0.0100 \text{ M}$. Unter Vernachlässigung der Autoprotolyse des Wassers lautet die Ladungsbilanz

$$0.0100 + h = b + 2d.$$

Da h und d im Vergleich zu 0.0100 M klein sind, gilt

$$b \simeq 0.0100 \text{ M.}$$

Das erste Säuregleichgewicht liefert

$$h = \frac{K_{a1}c}{b} \simeq \frac{(2.34423 \times 10^{-7})(0.0750673)}{0.0100}.$$

Daher gilt

$$\boxed{[\text{H}^+] = 1.76 \times 10^{-6} \text{ M}.}$$

Daraus ergibt sich $d = K_{a2}b/h \simeq 1.30 \times 10^{-7} \text{ M}$, was bestätigt, dass beide Korrekturterme in der Ladungsbilanz klein sind.

6.4

Natriumcarbonat liefert zwei Natriumionen pro Formeleinheit:



Carbonat reagiert mit gelöstem Kohlenstoffdioxid:



Die Gleichgewichtskonstante dieser Umsetzung beträgt

$$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{4.010},$$

sodass unter den angegebenen Bedingungen Hydrogencarbonat überwiegt.

Hier ist $[\text{Na}^+] = 0.0200 \text{ M}$. Unter Vernachlässigung der Dissoziation des Wassers, wie gefordert, gilt

$$0.0200 + h = b + 2d,$$

woraus sich $b \simeq 0.0200 \text{ M}$ ergibt.

Somit gilt

$$h \simeq \frac{K_{a1}c}{0.0200} = \frac{(2.34423 \times 10^{-7})(0.0750673)}{0.0200},$$

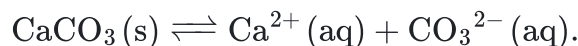
und

$$\boxed{[\text{H}^+] = 8.80 \times 10^{-7} \text{ M}.}$$

Die resultierende Carbonatkonzentration beträgt ungefähr $5.21 \times 10^{-7} \text{ M}$ und ist damit hinreichend klein, um die Näherung zu rechtfertigen.

6.5

Calciumcarbonat löst sich gemäß



Jedes gelöste Mol liefert ein Mol Calciumionen. Mit $M(\text{CaCO}_3) \simeq 100.1 \text{ g mol}^{-1}$ und $100 \text{ cm}^3 = 0.100 \text{ dm}^3$ ergibt sich

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{0.0012 \text{ g}}{(100.1 \text{ g mol}^{-1})(0.100 \text{ dm}^3)}.$$

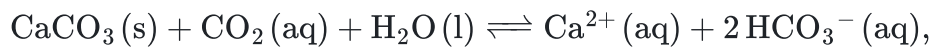
Daher gilt

$$\boxed{[\text{Ca}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Die Umverteilung des gelösten Carbonats durch Säure-Base-Reaktionen verändert diese Calciumbilanz nicht.

6.6

Das gegebene Gleichgewicht lautet



mit

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}]b^2}{c} = 10^{-4.25}.$$

Es sei $s = [\text{Ca}^{2+}]$. Die Ladungsbilanz liefert

$$2s + h = b + 2d.$$

Hydrogencarbonat ist das vorherrschende Anion, daher gilt $b \simeq 2s$. Folglich gilt

$$K \simeq \frac{s(2s)^2}{c} = \frac{4s^3}{c},$$

und

$$s = \left(\frac{Kc}{4} \right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-4.25}(0.0750673)}{4} \right)^{1/3} = 0.0101812 \text{ M}.$$

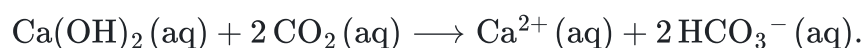
Somit gilt

$$\boxed{[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}}.$$

Die zugehörige Wasserstoffionenkonzentration beträgt etwa $8.64 \times 10^{-7} \text{ M}$, und auch Carbonat ist im Vergleich zu $b \simeq 0.0204 \text{ M}$ vernachlässigbar.

6.7

Das aufgenommene Kohlenstoffdioxid neutralisiert Hydroxid, wobei sich insgesamt folgende Umsetzung ergibt:



Bliebe das gesamte ursprünglich vorhandene Calcium gelöst, so gälte näherungsweise

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.0150 \text{ M}, \quad b = 0.0300 \text{ M}.$$

Der Reaktionsquotient für das Gleichgewicht in 6.6 wäre

$$Q = \frac{(0.0150)(0.0300)^2}{0.0750673} = 1.80 \times 10^{-4}.$$

Da

$$Q > K = 5.62 \times 10^{-5},$$

verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung des festen Calciumcarbonats. Ein Teil des Calciums fällt aus, und die verbleibende Lösung erreicht die in 6.6 berechnete Sättigungskonzentration:

$$\boxed{[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}}.$$

Pro Liter fallen ungefähr $0.0150 - 0.01018 = 0.0048 \text{ mol}$ Calciumcarbonat aus, was bestätigt, dass eine feste Phase verbleibt.

6.8

Durch Verdünnung auf das doppelte Volumen sinkt die Gesamtkonzentration an Calcium auf

$$C_{\text{Ca,tot}} = \frac{0.0150}{2} = 0.00750 \text{ M.}$$

Wenn dieses Calcium vollständig gelöst ist, gilt $b \simeq 0.0150 \text{ M}$, und

$$Q = \frac{(0.00750)(0.0150)^2}{0.0750673} = 2.25 \times 10^{-5} < K.$$

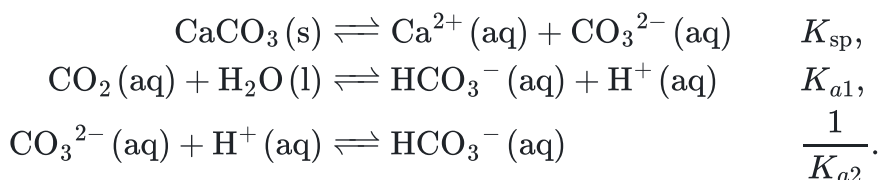
Die endgültige Lösung ist daher in Bezug auf Calciumcarbonat untersättigt. Calciumcarbonat, das sich während der Gaszugabe bildet, kann sich vollständig lösen, bevor das Endgleichgewicht erreicht wird.

Das gesamte verfügbare Calcium bleibt in Lösung:

$$\boxed{[\text{Ca}^{2+}] = 7.50 \times 10^{-3} \text{ M.}}$$

6.9

Wir kombinieren die folgenden Gleichgewichte:



Ihre Summe ist die vor 6.6 angegebene Reaktion. Daher gilt

$$K = K_{\text{sp}} \frac{K_{a1}}{K_{a2}},$$

sodass

$$K_{\text{sp}} = K \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{-4.25} \frac{10^{-10.640}}{10^{-6.630}} = 10^{-8.260}.$$

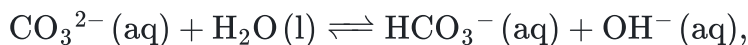
Somit gilt

$$\boxed{K_{\text{sp}} \approx 5.5 \times 10^{-9}}.$$

Unter der Konzentrationsnäherung beträgt das entsprechende Sättigungsprodukt

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 5.5 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}.$$

Durch die Hydrolyse des Carbonats,



ist die Konzentration an freiem Carbonat kleiner als die gesamte molare Löslichkeit in 6.5. Daher kann diese Löslichkeit nicht einfach quadriert werden, um K_{sp} zu erhalten.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.