

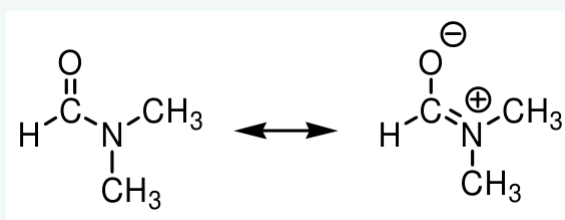
IChO 2005

Theorieaufgaben und Lösungen · Taipeh, Taiwan · 8 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2005/

Aufgabe 1: Chemie der Amide und Phenole

Bei der Kondensation einer Carbonsäure mit einem Amin entsteht ein Amid. Beispielsweise bildet sich bei der Kondensation von Ameisensäure mit Dimethylamin N,N-Dimethylformamid (DMF), das durch die folgenden mesomeren Grenzstrukturen beschrieben werden kann.



1.1 Sagen Sie die Reihenfolge der Schmelzpunkte von N,N-Dimethylformamid (Verbindung **A**), N-Methylacetamid ($\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$, Verbindung **B**) und Propionamid (Verbindung **C**, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$) voraus. Geben Sie Ihre Antwort in absteigender Reihenfolge der Schmelzpunkte wie folgt an:

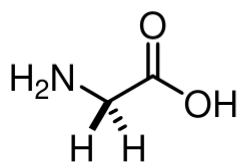
_____ > _____ > _____ (Tragen Sie die Verbindungscode **A**, **B**, **C** ein.)

1.2 Carbonylgruppen werden gewöhnlich anhand ihrer charakteristischen starken Absorptionen in Infrarotspektren identifiziert. Die Lage der Absorption hängt von der Stärke der $\text{C}=\text{O}$ -Bindung ab, die sich wiederum in ihrer Bindungslänge widerspiegelt. Bei Amiden lässt sich die Stärke der Carbonylgruppen durch die oben angegebene mesomere Grenzstruktur veranschaulichen. Beispielsweise zeigt Cyclohexanon eine Absorption bei 1715 cm^{-1} für die Carbonylgruppe ($\text{C}=\text{O}$). Sagen Sie im Vergleich zu Cyclohexanon die Absorptionsbande der Carbonylgruppe in Propionamid voraus. Wählen Sie Ihre Antwort aus den folgenden Möglichkeiten.

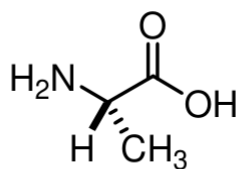
- (a) 1660 cm^{-1} aufgrund der kürzeren Carbonylbindung.
- (b) 1660 cm^{-1} aufgrund der längeren Carbonylbindung.
- (c) 1740 cm^{-1} aufgrund der kürzeren Carbonylbindung.
- (d) 1740 cm^{-1} aufgrund der längeren Carbonylbindung.

1.3 Glycin ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) ist eine α -Aminosäure. Drei Glycinmoleküle können über Amidbindungen unter Abspaltung zweier Wassermoleküle das Tripeptid Gly-Gly-Gly bilden. Zeichnen Sie die Strukturformel dieses Tripeptids.

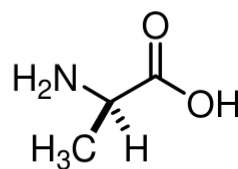
1.4 Wenn eine α -Aminosäure einen Substituenten enthält, können optische Isomere auftreten. Beispielsweise sind L-Alanin und D-Alanin zwei Enantiomere. Wie groß ist die Anzahl aller möglichen linearen Tripeptide, die aus den folgenden drei Aminosäuren als Ausgangsstoffen der Kondensationsreaktion gebildet werden können: Glycin, L-Alanin und D-Alanin?



Glycine (Gly)



L-Alanine (L-Ala)



D-Alanine (D-Ala)

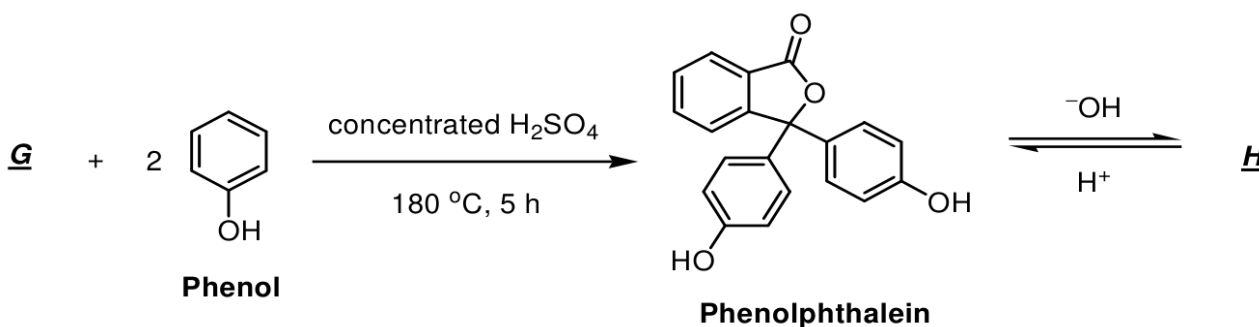
1.5 Wie viele der in 1-4 synthetisierten Tripeptide sind optisch aktiv?

Heutzutage wird die Polyacrylamid-Gelelektrophorese (PAGE) häufig zur Analyse von Proteinen und Nukleinsäuren eingesetzt. Eine der ersten Anwendungen von Polyamidgel war jedoch die Trennung phenolischer Verbindungen mittels Dünnschichtchromatographie. Phenolische Verbindungen mit unterschiedlichen Substituenten weisen unterschiedliche Aciditäten auf. Eine höhere Acidität führt zu einer stärkeren Bindung an das PAGE-Gel.

1.6 Sagen Sie die Bindungsaffinität von Phenol (Verbindung **D**), 4-Methylphenol (Verbindung **E**) und 4-Nitrophenol (Verbindung **F**) zu einem Polyamidgel voraus. Geben Sie Ihre Antwort in absteigender Reihenfolge der Bindungsaffinität wie folgt an:

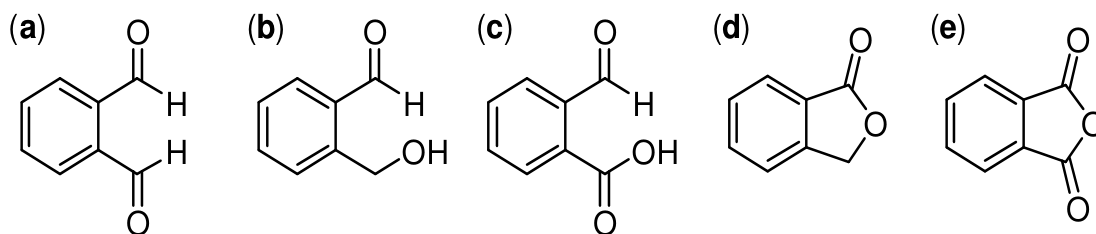
_____ > _____ > _____ (Tragen Sie die Verbindungscode **D**, **E** und **F** ein.)

Das Absorptionsmaximum eines Moleküls in seinem Ultraviolett- und sichtbaren Spektrum (UV-Vis-Spektrum) hängt mit der Anzahl konjugierter Doppelbindungen in einer Kette zusammen. Eine Verbindung mit mehr als 5 konjugierten Doppelbindungen absorbiert tendenziell sichtbares Licht und zeigt daher die Komplementärfarbe. Beispielsweise ist Phenolphthalein ein häufig verwendeter Säure-Base-Indikator, der in sauren und neutralen Lösungen farblos ist, in basischen Lösungen jedoch rötlich rosa erscheint (*pH* 8.3–10.0).



1.7 Zeichnen Sie die Strukturformel der von Phenolphthalein abgeleiteten Verbindung **H**, die für die rötlich rosa Farbe in wässriger NaOH-Lösung verantwortlich ist.

1.8 Eine einfache Methode zur Herstellung von Phenolphthalein ist die Kondensation der Verbindung **G** mit 2 Äquivalenten Phenol. Welches Reagenz eignet sich als **G** am besten, um diese Umsetzung durchzuführen? Wählen Sie Ihre Antwort aus den folgenden Verbindungen.



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 1.1 $C > B > A$: Propionamid $\text{CCC}(=\text{O})\text{N}$ > N-Methylacetamid $\text{CC}(=\text{O})\text{NC}$ > N,N-Dimethylformamid $\text{CN}(\text{C})\text{C}=\text{O}$.
- 1.2 (b): 1660 cm^{-1} , da die Carbonylbindung länger ist.
- 1.3 Glycylglycylglycin (Triglycin), $\text{NCC}(=\text{O})\text{NCC}(=\text{O})\text{NCC}(=\text{O})\text{O}$:

$$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$$
- 1.4 27 lineare Tripeptide.
- 1.5 26 optisch aktive Tripeptide, die 13 Enantiomerenpaare bilden.
- 1.6 $F > D > E$: 4-Nitrophenol $\text{Oc1ccc}([\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-])\text{cc1}$ > Phenol Oc1ccccc1 > 4-Methylphenol (p-Kresol) $\text{Cc1ccc}(\text{O})\text{cc1}$.
- 1.7 H ist das chinoide Dianion von Phenolphthalein mit geöffnetem Ring, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4^{2-}$. Eine mesomere Grenzstruktur ist
 $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{c1ccccc1C}(=\text{C1C}=\text{CC}(=\text{O})\text{C}=\text{C1})\text{c1ccc}([\text{O}^-])\text{cc1}$.
- 1.8 (e): G ist Phthalsäureanhydrid, $\text{O}=\text{C1OC}(=\text{O})\text{c2ccccc21}$.

Lösung

1.1

Diese drei Amide sind Konstitutionsisomere mit derselben Summenformel, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$. Ihre unterschiedlichen Möglichkeiten zur Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen bilden die wesentliche Grundlage für die Vorhersage.

Verbindung	Amidtyp	Anzahl der N–H-Bindungen pro Molekül
A, N,N-Dimethylformamid	Tertiär	0
B, N-Methylacetamid	Sekundär	1
C, Propionamid	Primär	2

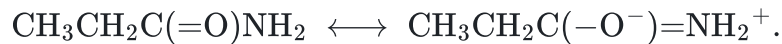
Alle drei besitzen ein Carbonylsauerstoffatom, das als Wasserstoffbrückenakzeptor wirken kann. Propionamid besitzt zwei Wasserstoffatome, die als Wasserstoffbrückendonoren wirken können, und kann ein ausgedehntes intermolekulares Netzwerk bilden. N-Methylacetamid besitzt eines, N,N-Dimethylformamid hingegen keines.

Die erwartete Festigkeit des durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltenen Kristallgitters nimmt daher von A über B zu C zu, sodass sich ergibt:

$$\boxed{C > B > A}.$$

1.2

Das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom in Propionamid ist in die Carbonylgruppe hinein delokalisiert:



Die mesomere Grenzstruktur von Propionamid mit getrennten Ladungen hat den SMILES-Code CCC([O-])=[NH2+].

Dieser Beitrag verleiht der Carbonylbindung einen gewissen Einfachbindungscharakter. Daher ist die Amidcarbonylbindung im Vergleich zur Carbonylbindung in Cyclohexanon, O=C1CCCCC1, länger und besitzt eine kleinere Kraftkonstante der Streckschwingung.

In der Näherung des harmonischen Oszillators gilt:

$$\tilde{\nu} \approx \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

wobei k die Kraftkonstante und μ die effektive reduzierte Masse ist. Die kleinere Kraftkonstante senkt die Absorptionswellenzahl gegenüber 1715 cm^{-1} .

Die richtige Antwort ist somit:

$$\boxed{\text{(b): } 1660 \text{ cm}^{-1}, \text{ aufgrund der längeren Carbonylbindung.}}$$

1.3

Glycin ist NCC(=O)O. Zur Verknüpfung dreier Glycinmoleküle sind zwei Peptidbindungen erforderlich, die jeweils unter Abspaltung eines Wassermoleküls, H_2O , entstehen:



Das Produkt ist **Glycylglycylglycin**, auch **Triglycin** genannt, NCC(=O)NCC(=O)NCC(=O)O.

Die geforderte Zeichnung zeigt eine lineare Kette mit einer freien Aminogruppe an einem Ende, einer freien Carboxylgruppe am anderen Ende und zwei dazwischenliegenden $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ -Peptidbindungen. Jeder Aminosäurerest besitzt am α -Kohlenstoffatom eine CH_2 -Gruppe.

1.4

Die verfügbaren Reste sind:

Aminosäure	Konfiguration	SMILES
Glycin	Achiral	<chem>NCC(=O)O</chem>
L-Alanin	<i>S</i>	<chem>N[C@@H](C)C(=O)O</chem>
D-Alanin	<i>R</i>	<chem>N[C@H](C)C(=O)O</chem>

Jede der drei Positionen kann unabhängig von den anderen einen beliebigen dieser drei Reste enthalten. Wiederholungen sind erlaubt, wie Gly-Gly-Gly in 1.3 veranschaulicht.

Peptidsequenzen werden vom Aminotermius zum Carboxylterminus gelesen. Da diese Enden unterschiedlich sind, ergibt die Umkehrung einer Sequenz im Allgemeinen ein anderes Peptid.

Daher gilt:

$$N = 3 \times 3 \times 3 = \boxed{27}.$$

1.5

Gly-Gly-Gly enthält kein stereogenes Zentrum und ist achiral. Jedes andere Peptid enthält mindestens einen Alaninrest.

Bei der Spiegelung werden L-Alanin und D-Alanin an jeder besetzten Position miteinander vertauscht, während Glycin unverändert bleibt. Die unterschiedlichen Amino- und Carboxyltermini verhindern, dass eine Symmetrieoperation die Kette umkehrt und unterschiedliche Restpositionen zur Deckung bringt. Gemischte L/D-Sequenzen ergeben daher keine meso-Peptide.

Nur Gly-Gly-Gly ist mit seinem Spiegelbild identisch. Somit gilt:

$$N_{\text{optisch aktiv}} = 27 - 1 = \boxed{26}.$$

Diese bilden

$$\frac{26}{2} = \boxed{13}$$

Enantiomerenpaare. Dabei werden einzelne Peptidspezies gezählt; ein äquimolares Gemisch eines Enantiomerenpaares würde insgesamt keine optische Drehung aufweisen.

1.6

Laut Aufgabenstellung führt eine höhere Acidität des Phenols zu einer stärkeren Bindung an das Gel. Die Reihenfolge der Acidität ergibt sich aus der Stabilisierung der konjugierten Basen:

Ausgangsverbindung	Konjugierte Base	SMILES der konjugierten Base
D, Phenol	Phenolat	<chem>[O-]c1ccccc1</chem>
E, 4-Methylphenol	4-Methylphenolat	<chem>Cc1ccc([O-])cc1</chem>
F, 4-Nitrophenol	4-Nitrophenolat	<chem>[O-]c1ccc([N+](=O)[O-])cc1</chem>

Die Nitrogruppe in para-Stellung zieht sowohl durch induktive als auch durch mesomere Effekte Elektronendichte ab, stabilisiert dadurch die konjugierte Base und erhöht die Acidität. Die Methylgruppe gibt Elektronendichte ab, wodurch das entsprechende Phenol weniger sauer ist als unsubstituiertes Phenol.

Daher gilt:

$$\text{Acidität: } F > D > E.$$

Aus dem angegebenen Zusammenhang zwischen Acidität und Bindung an das Gel folgt:

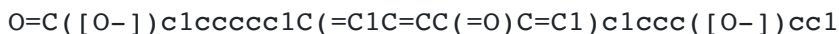
$$\boxed{\text{Bindungsaffinität: } F > D > E}.$$

Das phenolische Wasserstoffatom kann eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Amidcarbonylsauerstoffatom im Gel bilden; die saureren Phenole sind bei dieser Wechselwirkung stärkere Donoren.

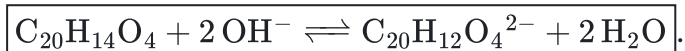
1.7

Neutrales **Phenolphthalein**, O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21, enthält einen geschlossenen Lactonring und ein tetraedrisches zentrales Kohlenstoffatom. Dieses Kohlenstoffatom unterbricht die Konjugation zwischen den vom Phenol abgeleiteten Ringen.

Im angegebenen basischen Umschlagsbereich des Indikators führen die Abspaltung zweier Protonen und die Öffnung des Lactonrings zum **chinoiden Phenolphthalein-Dianion H**:



Die ausgeglichene Netto-Ionengleichung lautet:



Hier wird Hydroxid, $[\text{OH}^-]$, durch wässrige Natriumhydroxidlösung, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, bereitgestellt.

So zeichnen Sie die dargestellte mesomere Grenzstruktur genau:

- Öffnen Sie den Lactonring, indem Sie die Bindung zwischen seinem Ringsauerstoffatom und dem zentralen Kohlenstoffatom aufbrechen. Die entstehende Carboxylatgruppe steht am ursprünglich anellierten Benzolring in ortho-Stellung zum Substituenten mit dem zentralen Kohlenstoffatom.
- Verbinden Sie das zentrale Kohlenstoffatom durch Einfachbindungen mit diesem Benzolring und mit einem para-Phenolatring.
- Verbinden Sie das zentrale Kohlenstoffatom durch eine Doppelbindung mit dem zweiten vom Phenol abgeleiteten Ring. Zeichnen Sie diesen Ring in chinoider Form mit einer Carbonylgruppe in para-Stellung zur exocyclischen Doppelbindung und zwei innerhalb des Rings liegenden $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen.
- Platzieren Sie eine negative Ladung am Phenolatsauerstoffatom und eine an einem Carboxylatsauerstoffatom, sodass sich eine Gesamtladung von $2-$ ergibt.

Die Elektronenabgabe eines deprotonierten phenolischen Sauerstoffatoms, begleitet von Verschiebungen der π -Bindungen des Rings und der Spaltung der Lactonbindung, erzeugt diese konjugierte Anordnung. In einer gleichwertigen mesomeren Grenzstruktur sind die Rollen als Carbonylgruppe und Phenolatgruppe der beiden vom Phenol abgeleiteten Ringe vertauscht.

Der SMILES-Code stellt eine Grenzstruktur dar; in der tatsächlichen elektronischen Struktur sind Bindungen und Ladung delokalisiert. Das zentrale Kohlenstoffatom ist nun trigonal-planar, wodurch eine ausgedehnte Konjugation ermöglicht wird, die die Absorption in den sichtbaren Bereich verschiebt und die rötlich rosa Farbe hervorruft.

1.8

Das richtige Reagenz ist **Phthalsäureanhydrid**, O=C1OC(=O)c2ccccc21, entsprechend **(e)**.

Seine cyclische Anhydridgruppe liefert die beiden benachbarten, von Carbonylgruppen stammenden Kohlenstoffatome, die für das Lactongerüst erforderlich sind. Die Aktivierung durch Säure ermöglicht die Kondensation mit Phenol, dessen Hydroxylgruppe die Substitution in die para-Stellung dirigiert. Der Einbau zweier Phenolmoleküle und die Lactonbildung ergeben Phenolphthalein.

Die ausgeglichene Gesamtreaktion lautet:



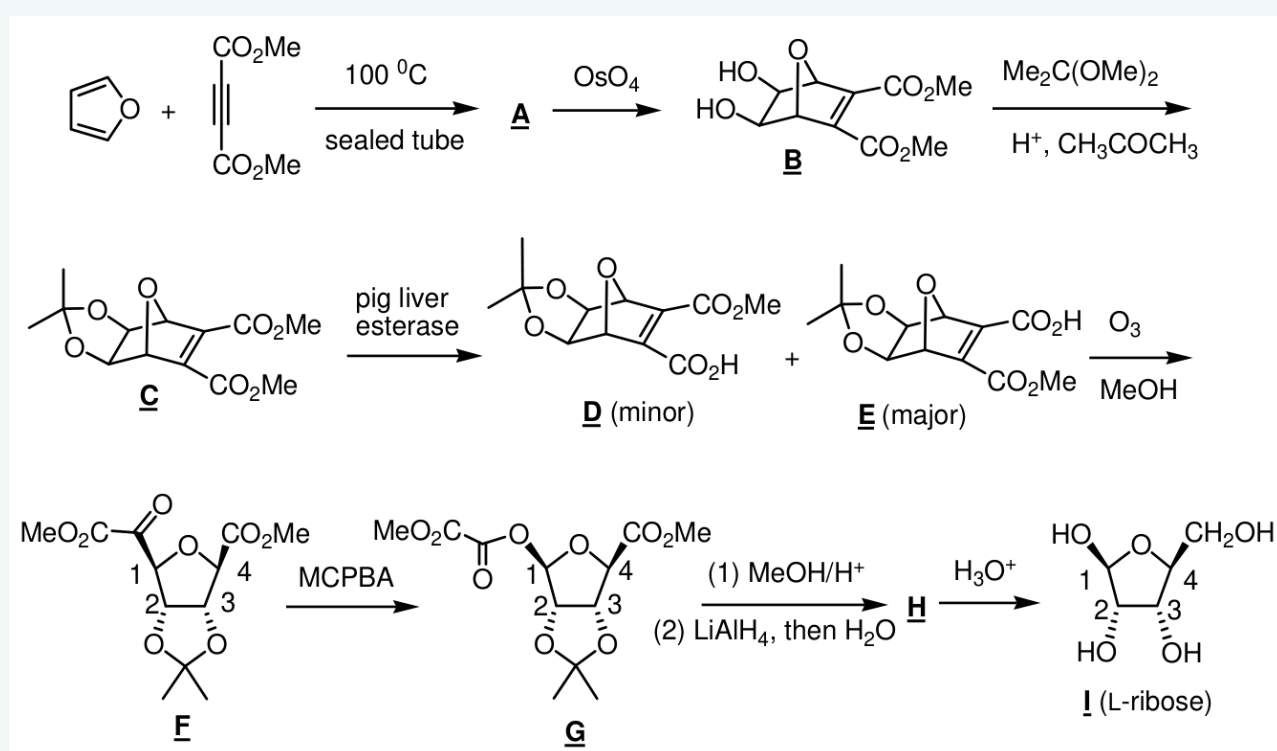
Die Edukte und das Produkt sind Phthalsäureanhydrid, Phenol Oc1ccccc1 beziehungsweise Phenolphthalein O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21.

Die angegebenen Bedingungen sind konzentrierte Schwefelsäure, $\text{Os}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$, bei 180°C für 5 h. Die Säure fördert die Kondensation und wird in der Nettogleichung nicht verbraucht. Ausgehend vom Anhydrid entsteht netto **ein Wassermolekül** als Nebenprodukt.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Organische Synthese und Stereochemie

Natürliche Kohlenhydrate werden im Allgemeinen durch Photosynthese in Pflanzen gebildet. Nicht natürlich vorkommende Kohlenhydrate lassen sich jedoch durch organische Synthese herstellen. Das folgende Schema zeigt einen Syntheseweg für die nicht natürlich vorkommende L-Ribose (Verbindung **I**).



2.1 Verbindung **A** hat die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Zeichnen Sie die Strukturformel von **A**.

2.2 Geben Sie anhand der für die Reaktionsfolge **A** bis **C** beschriebenen chemischen Vorgänge an, ob die folgenden Aussagen richtig oder falsch sind (verwenden Sie T für richtig und F für falsch).

- ___ (a) OsO_4 ist bei der Reaktion von **A** zu **B** ein Oxidationsmittel.
- ___ (b) Bei der Reaktion von **B** zu **C** entsteht MeOH als Nebenprodukt.
- ___ (c) Protonen wirken bei der Umwandlung von **B** zu **C** als Katalysator.
- ___ (d) **C** wird auch in Abwesenheit von $\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})_2$ gebildet, allerdings in geringerer Ausbeute.

Schweineleberesterase ist ein Enzym, das Ester zu Carbonsäuren hydrolysieren kann. Die Hydrolyse von **C** durch Schweineleberesterase ergab ein Enantiomergemisch aus **D** und **E**, in dem **E** die Hauptkomponente war. Der spezifische Drehwinkel des Gemisches betrug $[\alpha]_D^{20} = -37.1^\circ$. Weitere Reinigung durch Umkristallisation lieferte reines **E** mit dem spezifischen Drehwinkel $[\alpha]_D^{20} = -49.0^\circ$.

2.3 Wie groß ist das Stoffmengenverhältnis **D/E** im Produktgemisch vor der Umkristallisation? Zeigen Sie Ihren Rechenweg.

2.4 Die Reaktion von **F** mit meta-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) lieferte **G** als Produkt. Geben Sie an, ob die folgenden Aussagen richtig oder falsch sind (verwenden Sie T für richtig und F für falsch).

___ (a) Bei der Reaktion wurde Verbindung **F** oxidiert.

___ (b) Das eingefügte Sauerstoffatom stammte aus MCPBA.

___ (c) Der *R/S*-Deskriptor von C-1 blieb vor und nach der Reaktion unverändert.

Die Summenformel von **H** lautet $C_9H_{16}O_5$. Die Protonen-NMR-Daten von **H** sind im Folgenden aufgeführt:

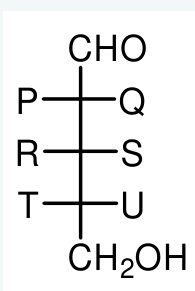
^1H -NMR ($CDCl_3$) δ 1.24 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 3.24 (m, 1H), 3.35 (s, 3H), 3.58 (m, 2H), 4.33 (m, 1H); 4.50 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4.74 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4.89 (s, 1H).

2.5 Zeichnen Sie die Konfigurationsformel von **H**.

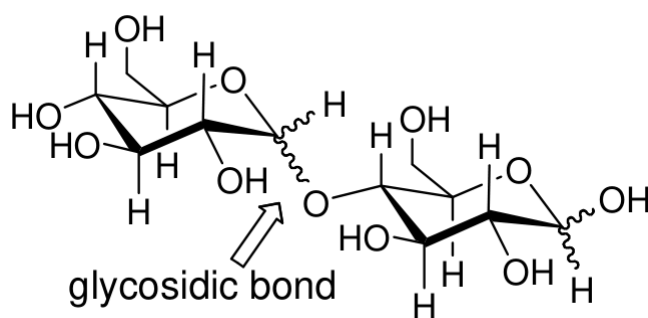
2.6 Ordnen Sie für Verbindung **I** an C-1, C-2, C-3 und C-4 die R/S-Deskriptoren zu. Geben Sie Ihre Antworten wie folgt an:

C-1: _; **C-2:** ; C-3: _; **C-4:** .

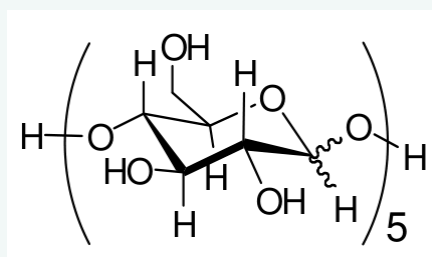
2.7 Wofür stehen P, Q, R, S, T und U in der Fischer-Projektion von Verbindung **I** (L-Ribose)?



Disaccharide sind Verbindungen aus zwei Monosaccharideinheiten, die durch eine glycosidische Bindung miteinander verknüpft sind. Polysaccharide enthalten mindestens zehn bis hin zu Tausenden von Monosaccharideinheiten. Ein Beispiel für ein Disaccharid ist im Folgenden dargestellt:



2.8 Wie viele Diastereoisomere ergeben sich für Pentasaccharid **J**, wenn es aus fünf Einheiten D-Glucose aufgebaut ist?



aus D-Glucose aufgebautes Pentasaccharid **J**

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1 A** ist **Dimethyl-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarboxylat**:
COC(=O)C1=C(C(=O)OC)[C@H]2C=C[C@@H]1O2
- **2.2** (a) **T**; (b) **T**; (c) **T**; (d) **T**.
- **2.3** $D/E = 0.138$ oder $D : E = 1 : 7.24$. Das Gemisch enthält ungefähr **12.1 mol% D** und **87.9 mol% E**.
- **2.4** (a) **T**; (b) **T**; (c) **F**. C-1 wechselt von *S* in **F** zu *R* in **G**, obwohl seine räumliche Konfiguration erhalten bleibt.
- **2.5 H** ist **Methyl-2,3-O-isopropyliden-β-L-ribofuranosid**:
CO[C@H]1O[C@@H](CO)[C@@H]2OC(C)(C)O[C@H]12
 Zeichnen Sie in der für **G** verwendeten Orientierung die Methoxygruppe an C-1 und die Hydroxymethylgruppe an C-4 mit ausgefüllten Keilbindungen; behalten Sie die gestrichelten Bindungen von C-2 und C-3 zu den Acetonid-Sauerstoffatomen bei.
- **2.6** $C-1: S; \quad C-2: S; \quad C-3: R; \quad C-4: S$.
 Das dargestellte **I** ist **β-L-Ribofuranose**:
O[C@H]1O[C@@H](CO)[C@H](O)[C@@H]1O
- **2.7** $P = R = T = OH; \quad Q = S = U = H$. Alle drei Hydroxygruppen stehen in der Fischer-Projektion links.

- 2.8 $2^5 = 32$ diastereoisomere Konfigurationen.

Lösung

2.1 — Identifizierung von A

Furan, c1ccoc1, reagiert mit Acetylendicarbonsäuredimethylester, COC(=O)C#CC(=O)OC, in einer **Diels–Alder–Cycloaddition**. Furan liefert das Dien mit vier Elektronen, und das Alkin liefert das Dienophil mit zwei Elektronen.

Die hinsichtlich der Atome ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet



Es werden keine Atome abgespalten. Eine π -Bindung bleibt zwischen den beiden ehemaligen Alkin-Kohlenstoffatomen bestehen, eine weitere zwischen den beiden inneren Kohlenstoffatomen des Furan-Diens. Das ursprüngliche Sauerstoffatom des Furans bildet die Brücke des bicyclischen Produkts.

Um **A** zu zeichnen, gehen Sie von der Struktur von **B** aus, entfernen Sie dessen beide Hydroxygruppen und stellen Sie zwischen den Kohlenstoffatomen, an denen diese gebunden waren, wieder eine Doppelbindung her. Die beiden Methylestergruppen bleiben an der anderen Doppelbindung gebunden. So ergibt sich die in Antwort 2.1 benannte und codierte bicyclische Struktur.

2.2 — Oxidation und Diolschutz

(a) Richtig. Osmiumtetroxid, $\text{O}=[\text{Os}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$, bewirkt eine **syn-Dihydroxylierung** der unsubstituierten Doppelbindung von **A**, wobei das cis-vicinale Diol **B** entsteht. Das organische Substrat erfährt eine Zweielektronenoxidation.

Eine ausgeglichene Oxidationshalbreaktion lautet



(b) Richtig. Die beiden Hydroxygruppen von **B** reagieren mit **2,2-Dimethoxypropan**, COC(C)(C)OC, unter Bildung des cyclischen Isopropylidenketals, auch **Acetonid** genannt, von **C**. Beide Methoxygruppen des Reagenzes können als **Methanol**, CO, abgespalten werden.

Die ausgeglichene Nettogleichung lautet



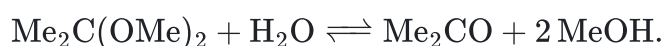
Somit entstehen bei dieser Nettoreaktion pro gebildetem Acetonid zwei Moleküle Methanol.

(c) Richtig. Die Protonierung erleichtert die Abspaltung einer Methoxygruppe und die anschließende Substitution durch die Sauerstoffatome des Diols. Durch Deprotonierung wird der Säurekatalysator regeneriert. Protonen wirken daher katalytisch und werden nicht stöchiometrisch verbraucht.

(d) Richtig. **Aceton**, CC(=O)C, ist ebenfalls vorhanden und kann selbst unter Säurekatalyse mit dem Diol reagieren:



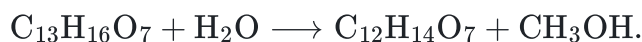
Bei diesem Gleichgewicht entsteht Wasser, O, das die Rückreaktion begünstigt. Das Dimethoxyreagenz fördert die Acetonidbildung; es kann außerdem gemäß folgender Gleichung Wasser verbrauchen:



Folglich können Aceton und Säure auch ohne 2,2-Dimethoxypropan **C** bilden, unter den angegebenen Bedingungen jedoch weniger effizient.

2.3 – Enantiomerenzusammensetzung

Die Esterase hydrolysiert eine Methylestergruppe:



Da **D** und **E** Enantiomere sind, haben ihre spezifischen Drehwinkel unter identischen Bedingungen den gleichen Betrag und entgegengesetzte Vorzeichen:

$$[\alpha]_D = +49.0^\circ, \quad [\alpha]_E = -49.0^\circ.$$

Ihre Stoffmengenanteile seien x_D und x_E . Ihre molaren Massen sind identisch, daher wird der spezifische Drehwinkel mit genau diesen Anteilen gewichtet:

$$\begin{aligned} x_D + x_E &= 1, \\ -37.1^\circ &= x_D(49.0^\circ) + x_E(-49.0^\circ). \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$x_E - x_D = \frac{37.1}{49.0} = 0.75714.$$

Der Enantiomerenüberschuss zugunsten von **E** beträgt somit 75.7%, und

$$x_D = \frac{1 - 0.75714}{2} = 0.12143, \quad x_E = \frac{1 + 0.75714}{2} = 0.87857.$$

Damit ergibt sich

$$\boxed{\frac{n_D}{n_E} = \frac{49.0 - 37.1}{49.0 + 37.1} = \frac{11.9}{86.1} = 0.138}$$

oder

$$\boxed{D : E = 1 : 7.24}.$$

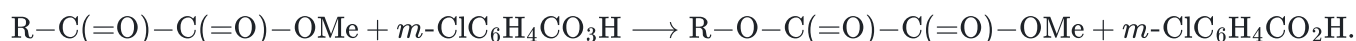
2.4 – Baeyer–Villiger-Oxidation und Konfiguration an C-1

Die relevanten Strukturen sind:

Verbindung	Strukturbeschreibung	Stereochemischer SMILES-Code
F	Geschützter Ribofuranosyl- α -ketoester	<chem>COC(=O)C(=O)[C@H]1O[C@@H](C(=O)OC)[C@@H]2OC(C)(C)O[C@H]12</chem>
G	Entsprechendes geschütztes Ribofuranosylmethyloxalat	<chem>COC(=O)C(=O)O[C@H]1O[C@@H](C(=O)OC)[C@@H]2OC(C)(C)O[C@H]12</chem>

Das Reagenz ist **3-Chlorperoxybenzoesäure**, O=C(O)C1CCCC(Cl)C1. Ihr Reduktionsprodukt ist **3-Chlorbenzoesäure**, O=C(O)C1CCCC(Cl)C1.

Bezeichnet R den über C-1 gebundenen geschützten Zuckerrest, so lautet die ausgeglichene Reaktionsgleichung



(a) Richtig. Es handelt sich um eine **Baeyer–Villiger-Oxidation**: Zwischen C-1 des Zuckers und dem benachbarten Carbonylkohlenstoffatom der Ketogruppe wird Sauerstoff eingefügt.

(b) Richtig. Der eingefügte Sauerstoff stammt vom endständigen Peroxidsauerstoffatom der MCPBA. Mechanistisch entsteht durch Addition der Persäure eine Criegee-Zwischenstufe; die Wanderung der Zuckergruppe geht mit der Spaltung der Peroxidbindung einher.

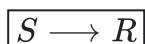
(c) Falsch. Die Wanderung erfolgt unter **Erhalt der räumlichen Konfiguration** am wandernden C-1, seine CIP-Prioritäten ändern sich jedoch.

Verbindung	Prioritäten an C-1, von der höchsten zur niedrigsten	Konfiguration
F	Ringsauerstoff > Acylkohlenstoff > C-2 > H	<i>S</i>
G	Exocyclischer Oxalatsauerstoff > Ringsauerstoff > C-2 > H	<i>R</i>

In **F** hat der Acylkohlenstoff eine höhere Priorität als C-2, weil seine Liste der auf der nächsten Ebene gebundenen Atome (O, O, C) lautet, verglichen mit (O, C, H) für C-2.

In **G** beginnen die beiden Substituenten mit den höchsten Prioritäten jeweils mit Sauerstoff. Der exocyclische Sauerstoff führt zu einem Carbonylkohlenstoffatom und hat eine höhere Priorität als der Ringsauerstoff, der zum gesättigten C-4 führt.

Somit tauschen die beiden höchsten Prioritäten ihre räumlichen Positionen:



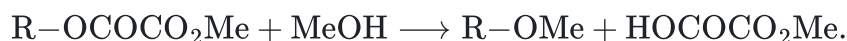
ohne Inversion des Stereozentrums.

2.5 – Identifizierung und Konfiguration von H

Die beiden Reaktionsschritte wandeln die Substituenten von **G** wie folgt um:

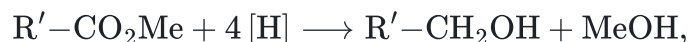
1. Saures Methanol wandelt den anomeren Oxalatester in ein **Methylglycosid** um.
2. **Lithiumaluminiumhydrid**, $[\text{Li}^+] \cdot [\text{AlH}_4^-]$, reduziert den an C-4 gebundenen Methylester zu einer Hydroxymethylgruppe. Das Acetonid bleibt intakt.

Eine ausgeglichene Nettodarstellung der ersten Umwandlung einer funktionellen Gruppe lautet



Das vom Oxalat abgeleitete Nebenprodukt ist hier **Methylhydrogenoxalat**, $\text{COC}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$.

Die Esterreduktion lässt sich darstellen durch



wobei $[\text{H}]$ ein formales reduzierendes Wasserstoffäquivalent bezeichnet.

Diese Umwandlungen ergeben **Methyl-2,3-O-isopropyliden-β-L-ribofuranosid**, die Struktur aus Antwort 2.5. Seine Summenformel ergibt sich unmittelbar aus seinen Gruppen:

- Fünf Kohlenstoffatome im Zuckergerüst.
- Drei Kohlenstoffatome im Acetonid.
- Ein Kohlenstoffatom in der Methoxygruppe.
- Fünf Sauerstoffatome: ein Ringsauerstoffatom, zwei Acetonid-Sauerstoffatome, ein Methoxy-Sauerstoffatom und ein Alkohol-Sauerstoffatom.

Somit lautet seine Summenformel wie gefordert $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$.

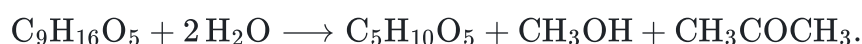
Die Protonen-NMR-Daten stützen diese Zuordnung:

δ / ppm	Integral und Multiplizität	Zuordnung
1.24, 1.40	Zwei Singulets, jeweils 3H	Die beiden nicht äquivalenten Acetonid-Methylgruppen
3.24	Multipllett, 1H	Alkoholisches OH-Proton
3.35	Singulett, 3H	Anomere Methoxygruppe
3.58	Multipllett, 2H	CH ₂ OH
4.33	Multipllett, 1H	H-4
4.50, 4.74	Zwei Dubletts, $J = 6$ Hz, jeweils 1H	Miteinander gekoppeltes H-2 und H-3
4.89	Singulett, 1H	Anomeres H-1

Die Integrale ergeben insgesamt 16 Wasserstoffatome. Das anomere Singulett stimmt mit der sehr kleinen H-1/H-2-Kopplung des β -Anomers in dieser durch das Acetonid konformativ eingeschränkten Furanose überein. Die absolute Stereochemie ergibt sich aus der Synthesefolge.

Behalten Sie für die geforderte Zeichnung den fünfgliedrigen Zuckerring und das 2,3-Acetonid von **G** bei. Ersetzen Sie den Oxalatsubstituenten an C-1 durch eine **Methoxygruppe mit ausgefüllter Keilbindung** und den Methyl ester an C-4 durch eine **Hydroxymethylgruppe mit ausgefüllter Keilbindung**. Die beiden Bindungen von C-2 und C-3 zu den Acetonid-Sauerstoffatomen bleiben gestrichelt.

Die anschließende saure Hydrolyse entfernt beide Schutzgruppen:



2.6 — Absolute Konfigurationen von I

Wenden Sie die CIP-Regeln auf die **tatsächlich gezeichnete cyclische Struktur** an.

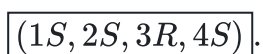
Zentrum	Prioritäten, von der höchsten zur niedrigsten	Ergebnis
C-1	Ringsauerstoff > Hydroxysauerstoff > C-2 > H	<i>S</i>
C-2	Hydroxysauerstoff > C-1 > C-3 > H	<i>S</i>
C-3	Hydroxysauerstoff > C-4 > C-2 > H	<i>R</i>
C-4	Ringsauerstoff > C-3 > Hydroxymethylkohlenstoff > H	<i>S</i>

Die Unterscheidung an **C-3** verdient Beachtung. Beide benachbarten Kohlenstoffatome weisen zunächst die Liste (O, C, H) auf. Verfolgt man ihre Sauerstoffzweige weiter, lässt sich der Gleichstand auflösen:

- Der über C-4 erreichte Sauerstoff ist im weiteren Verlauf an Kohlenstoff gebunden.
- Der über C-2 erreichte Hydroxysauerstoff ist an Wasserstoff gebunden.

Daher hat C-4 eine höhere Priorität als C-2.

Die Antwort für die dargestellte β -L-Ribofuranose lautet



Freie L-Ribose kann in Lösung ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Formen einstellen; diese Zuordnungen beziehen sich ausdrücklich auf **I in der gezeichneten Form**.

2.7 — Fischer-Projektion von L-Ribose

Offenkettige **L-Ribose**, systematisch **(2S,3S,4S)-2,3,4,5-Tetrahydroxypentanal**, hat den SMILES-Code

O=C[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO.

Wenn die Aldehydgruppe oben und die Hydroxymethylgruppe unten steht, **stehen alle drei Hydroxygruppen links** und alle drei Wasserstoffatome rechts. Folglich gilt

$$\boxed{P = R = T = \text{OH}}, \quad \boxed{Q = S = U = \text{H}}.$$

Hier kann ein Hydroxysubstituent als [*]O dargestellt werden, wobei * seine Verknüpfung mit dem Kohlenstoffgerüst bezeichnet; Wasserstoff wird als [H] dargestellt.

Der Deskriptor an C-3 in der offenkettigen Form lautet *S*, während das cyclische I an C-3 *R* aufweist. Der Ringschluss verändert die CIP-Rangfolge der beiden Kohlenstoffpfade; er erfordert keine Inversion an diesem Kohlenstoffatom.

2.8 — Anzahl der Diastereoisomere des Pentasaccharids

Die D-Glucoseeinheiten legen die Konfigurationen ihrer nichtanomeren Stereozentren fest. Jedes der fünf anomeren Kohlenstoffatome kann unabhängig eine von zwei Konfigurationen aufweisen:

- Vier befinden sich an glycosidischen Verknüpfungen.
- Das fünfte ist das freie anomere Zentrum am reduzierenden Ende.

Das Verknüpfungsmuster ist durch die Zeichnung festgelegt. Die Kettenenden sind verschieden, daher führt eine Umkehrung der Reihenfolge nicht dazu, dass ansonsten unterschiedliche Konfigurationen identisch werden.

Daher gilt

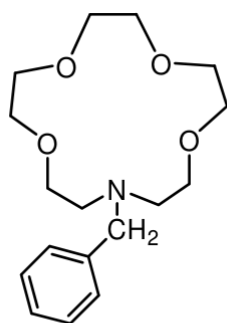
$$N = 2^4 \times 2 = \boxed{32}.$$

Es handelt sich um Diastereoisomere, weil eine Änderung dieser anomeren Konfigurationen die übrigen Stereozentren der D-Glucose unverändert lässt.

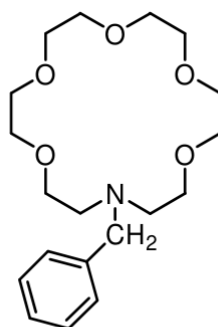
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Organische Photochemie und Photophysik

Kronenether zeigen eine größenabhängige Bindungsfähigkeit gegenüber Alkalimetallionen. Beispielsweise weisen die Azakronenether **A** und **B** unterschiedliche Bindungskonstanten für Na^+ , K^+ und Cs^+ auf.



A

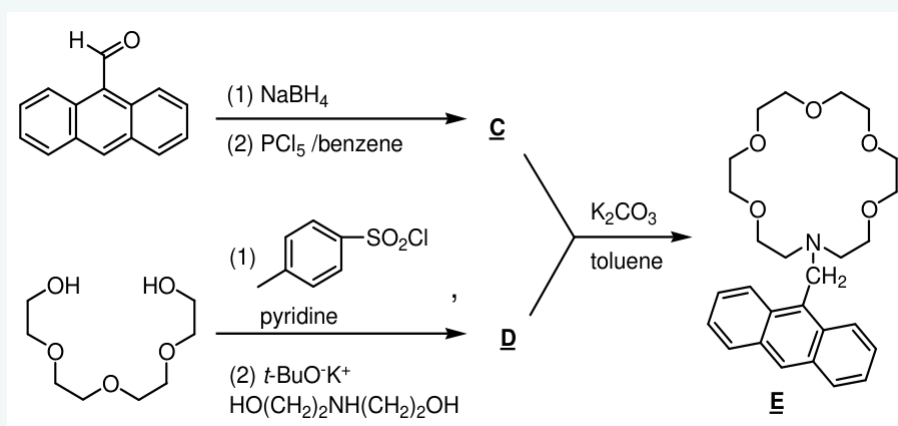


B

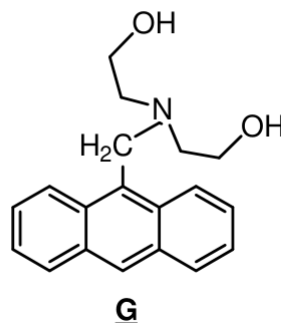
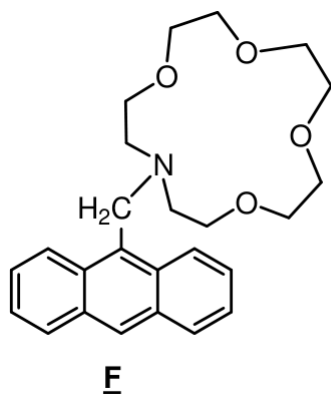
		Bindungskonstante ($\log_{10} K$)	
Metallion	Radius (pm)	Verbindung A	Verbindung B
Na^+	98	2.49	3.57
K^+	133	1.83	5.00
Cs^+	165	1.37	3.39

Anthracen zeigt eine starke Fluoreszenz mit einer Emissionswellenlänge um 325 nm. Durch die Kombination der Bindungselektivität von Azakronenethern für Alkalimetallionen mit dem stark fluoreszierenden Anthracen wurde ein metallionenselektiver Fluoreszenzsensor **E** entwickelt.

3.1 Geben Sie die Strukturformeln von **C** und **D** in der folgenden Synthese an.



Für Vergleichsuntersuchungen wurden auch die unten gezeigten Anthracenderivate **F** und **G** synthetisiert. Diese Verbindungen **E**, **F** und **G** fluoreszieren unter neutralen Bedingungen nahezu nicht, da ein starker Lösungsprozess durch photoinduzierten Elektronentransfer (PET) stattfindet, bei dem ein Elektron des freien Elektronenpaares am Stickstoff auf Anthracen im angeregten Zustand übertragen wird.



3.2 Welche Verbindung zeigt nach Zugabe von wässriger HCl eine starke Fluoreszenz? Wählen Sie Ihre Antwort aus den folgenden Möglichkeiten.

- (a) keine von ihnen (b) nur **E** und **F** (c) nur **G** (d) alle

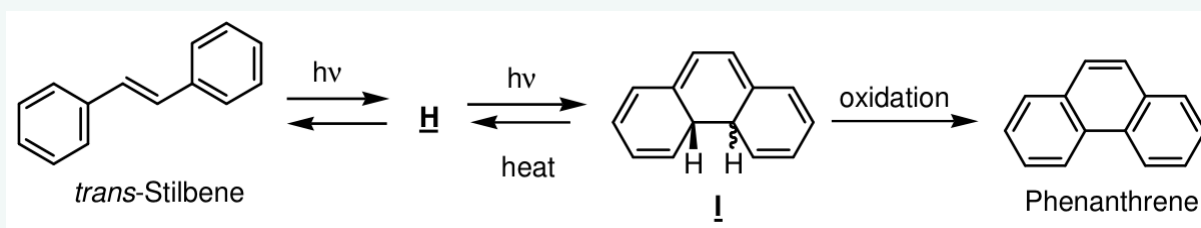
3.3 Zu jeweils einer verdünnten Lösung (1×10^{-5} M) von **E**, **F** und **G** in Methanol wird ein Äquivalent Kaliumacetat gegeben. Welche Verbindung zeigt die stärkste Fluoreszenz? Wählen Sie Ihre Antwort aus den folgenden Möglichkeiten.

- (a) **E** (b) **F** (c) **G**

3.4 Ein Äquivalent eines Metallacetats wird zu einer verdünnten Lösung von **F** gegeben. Welches Metallacetat bewirkt die stärkste Fluoreszenz? Wählen Sie Ihre Antwort aus den folgenden Möglichkeiten.

- (a) Natriumacetat (b) Kaliumacetat (c) Cäsiumacetat (d) es macht keinen Unterschied

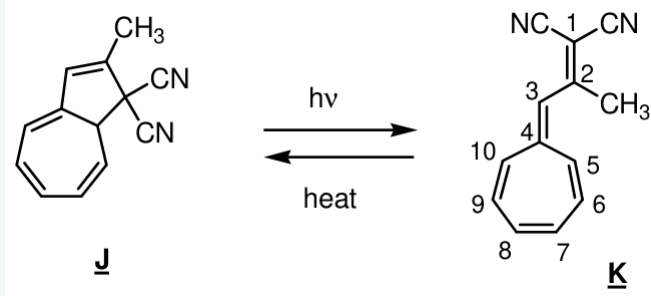
Bei Bestrahlung mit ultravioletterem Licht wird trans-Stilben in ein Zwischenprodukt **H** umgewandelt, das durch Photocyclisierung Dihydrophenanthren **I** bildet. Die anschließende Oxidation von **I** liefert Phenanthren.



3.5 Zeichnen Sie die Strukturformel der Verbindung **H**.

3.6 Welche relative Stereochemie haben die beiden gezeigten H-Atome (cis oder trans) in Verbindung **I**?

Das Dihydroazulenderivat **J** zeigt ein interessantes photochromes Verhalten. Bei Bestrahlung wird das farblose Dihydroazulen **J** durch eine photoinduzierte Umlagerung in das entsprechende Vinylheptafulven **K** umgewandelt. Das Vinylheptafulven wandelt sich thermisch wieder in Dihydroazulen um.



3.7 Welche Verbindung absorbiert Licht mit einer längeren Wellenlänge? Wählen Sie Ihre Antwort aus den folgenden Möglichkeiten: (a) **J** (b) **K**

3.8 Verbindung **K** kann mit einem Äquivalent $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ reagieren und dabei ein stabiles aromatisches Salz bilden. Welche Position von **K** wird am wahrscheinlichsten protoniert? Wählen Sie Ihre Antwort aus den folgenden Möglichkeiten.

(a) C-2 (b) C-3 (c) C-4 (d) C-5

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1:** **C** ist **9-(Chlormethyl)anthracen**; **D** ist **1-Aza-18-krone-6**.
- **3.2:** (d) Alle: **E**, **F** und **G**.
- **3.3:** (a) **E**.
- **3.4:** (a) **Natriumacetat**.
- **3.5:** **H** ist **cis-Stilben** oder **(Z)-1,2-Diphenylethen**.
- **3.6:** **trans**.
- **3.7:** (b) **K**.
- **3.8:** (b) **C-3**, wobei ein substituiertes Tropyliumsalz entsteht.

Lösung

3.1 — Identifizierung von C und D

C ist **9-(Chlormethyl)anthracen**, SMILES ClCc1c2ccccc2cc2ccccc12.

Der als Ausgangsstoff eingesetzte Aldehyd ist **Anthracen-9-carbaldehyd**, O=Cc1c2ccccc2cc2ccccc12. Natriumborhydrid reduziert seine Aldehydgruppe zu einem primären Alkohol, wobei **(Anthracen-9-yl)methanol**, OCc1c2ccccc2cc2ccccc12, entsteht. Phosphorpentachlorid ersetzt anschließend die Hydroxygruppe durch Chlor.

R bezeichne die Anthracen-9-yl-Gruppe. Unter Einbeziehung der Hydrolyse während der Aufarbeitung lautet eine ausgeglichene Nettogleichung der Reduktion



Die Chlorierung lautet



Die Zeichnung von **C** sollte somit drei linear anellierte aromatische Ringe mit einem $-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Substituenten am Kohlenstoffatom 9 des Anthracens zeigen.

D ist 1-Aza-18-krone-6, SMILES [NH]1CCOCCOCCOCCOCCOCC1.

Der als Ausgangsstoff eingesetzte Polyether ist **Tetraethylenglykol**, OCCOCCOCCOCCO. Seine beiden endständigen Hydroxygruppen werden mit **p-Toluolsulfonylchlorid**, Cc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1, in Pyridin in Tosylate umgewandelt.

Das entstandene **Tetraethylenglykolditosylat** hat den SMILES-Code Cc1ccc(S(=O)(=O)OCCOCCOCCOCCOS(=O)(=O)c2ccc(C)cc2)cc1.

Wenn Pyridin den Chlorwasserstoff abfängt, lautet die ausgeglichene Reaktionsgleichung



Kalium-tert-butanolat erzeugt aus den beiden Hydroxygruppen von **Diethanolamin**, OCCNCCO, Alkoholatgruppen. Diese verdrängen die beiden endständigen Tosylatgruppen, wobei zwei neue Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen entstehen und sich der Makrocyclus schließt:

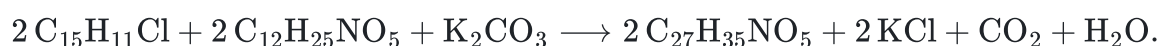


Das Produkt $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}_5$ ist **D**. Zeichnen Sie einen **18-gliedrigen Ring mit fünf Sauerstoffatomen und einer NH-Gruppe**, in dem jeweils zwei aufeinanderfolgende Heteroatome durch zwei Methylengruppen getrennt sind. Der Stickstoff behält bei dieser Cyclisierung sein Wasserstoffatom.

Schließlich greift das sekundäre Amin **D** das Chlormethyl-Kohlenstoffatom von **C** an. Carbonat entfernt das Proton am Stickstoff, wodurch das tertiäre Amin **E**, **N-(Anthracen-9-ylmethyl)-1-aza-18-krone-6**, entsteht:

N1(Cc2c3cccccc3cc3cccc23)CCOCCOCCOCCOCCOCC1

Eine ausgeglichene Gesamtgleichung unter Einbeziehung der Neutralisation durch Carbonat lautet



Hier sind die organischen Edukte **C** und **D**, und das organische Produkt ist **E**.

3.2 — Fluoreszenz nach Zugabe von Salzsäure

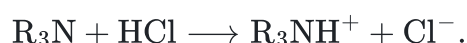
Die Antwort lautet **(d)**, alle drei Verbindungen.

Neben **E** handelt es sich um folgende Verbindungen:

- **F: N-(Anthracen-9-ylmethyl)-1-aza-15-krone-5**,
N1(Cc2c3cccccc3cc3cccc23)CCOCCOCCOCCOCCOCC1
- **G: N-(Anthracen-9-ylmethyl)diethanolamin**,
OCCN(Cc1c2cccccc2cc2cccc12)CCO

In jeder neutralen Verbindung besitzt der Stickstoff des tertiären Amins ein freies Elektronenpaar, das ein Elektron auf angeregtes Anthracen übertragen kann. Dieser PET-Prozess konkurriert mit der Fluoreszenz und löscht sie.

Salzsäure protoniert den Stickstoff:



Die am Stickstoff protonierten Produkte sind:

Ion	Name	SMILES
EH ⁺	N-protoniertes E	<chem>[NH+]1(Cc2c3ccccc3cc3ccccc23)CCOCCOCCOCCOCCOCC1</chem>
FH ⁺	N-protoniertes F	<chem>[NH+]1(Cc2c3ccccc3cc3ccccc23)CCOCCOCCOCCOCC1</chem>
GH ⁺	N-protoniertes G	<chem>OCC[NH+](Cc1c2ccccc2cc2ccccc12)CCO</chem>

Bei der Protonierung wird das freie Elektronenpaar am Stickstoff zur Bildung der neuen Stickstoff-Wasserstoff-Bindung verwendet. Der Stickstoff kann daher nicht mehr in gleicher Weise als Elektronendonator wirken, PET wird unterdrückt, und die starke Anthracenfluoreszenz wird in **E**, **F** und **G** wiederhergestellt.

3.3 — Fluoreszenz nach Zugabe von Kaliumacetat

Die Antwort lautet **(a)**, **E**.

Die Referenz-Wirtmoleküle sind:

- **A: N-Benzyl-1-aza-15-krone-5**, N1(Cc2ccccc2)CCOCCOCCOCCOCC1
- **B: N-Benzyl-1-aza-18-krone-6**, N1(Cc2ccccc2)CCOCCOCCOCCOCCOCC1

E enthält dieselbe Aza-18-krone-6-Bindungseinheit wie **B**, während **F** die kleinere Aza-15-krone-5-Einheit von **A** enthält. Für die Bindung von Kalium an diese Referenz-Wirtmoleküle gilt

$$\log_{10} K_B = 5.00, \quad \log_{10} K_A = 1.83,$$

also

$$\frac{K_B}{K_A} = 10^{5.00-1.83} \approx 1.5 \times 10^3.$$

Somit bietet der größere Kronenether eine wesentlich günstigere Bindungsstelle für **Kalium(I)**, [K⁺]. **G** besitzt keinen präorganisierten makrocyclischen Hohlraum.

Bei der Bindung von Kalium werden die Stickstoff- und Sauerstoffdonoren des Kronenethers einbezogen, und die Fähigkeit des freien Elektronenpaars am Stickstoff, an PET teilzunehmen, wird verringert. Folglich zeigt **E** die stärkste Fluoreszenzverstärkung. Die Koordinationskontakte und die gefaltete Konformation des Kronenethers werden hier in Worten beschrieben; sie sind im SMILES-Code des neutralen Liganden nicht codiert.

Das oben angegebene Zahlenverhältnis gilt für **A** und **B** gemäß der Tabelle. Es stützt den Vergleich der Rezeptoren, ohne genaue Bindungskonstanten für **E** und **F** vorauszusetzen.

3.4 — Metallionenselektivität von F

Die Antwort lautet **(a)**, **Natriumacetat**, SMILES CC(=O)[O-].[Na+].

F besitzt den kleineren Aza-15-krone-5-Rezeptor von **A**. Die angegebenen Bindungskonstanten für **A** folgen der Reihenfolge

$$\log_{10} K(\text{Na}^+) = 2.49 > \log_{10} K(\text{K}^+) = 1.83 > \log_{10} K(\text{Cs}^+) = 1.37.$$

Das kleinere Natriumion mit einem Radius von 98 pm passt am besten in diesen Rezeptor. Die Bindung von Natrium bewirkt daher unter den drei Salzen die stärkste Unterdrückung von PET und damit die stärkste Fluoreszenz.

3.5 — Struktur von H

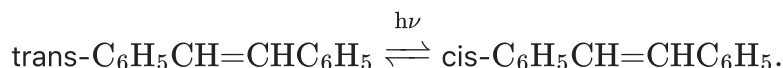
H ist **cis-Stilben**, auch **(Z)-1,2-Diphenylethen** genannt:

c1ccccc1/C=C\c1ccccc1

Das als Ausgangsstoff eingesetzte **trans-Stilben**, auch **(E)-1,2-Diphenylethen**, hat den SMILES-Code

c1ccccc1/C=C/c1ccccc1.

Licht ermöglicht die Isomerisierung an der zentralen Alkenbindung:



Zeichnen Sie **H** so, dass die beiden Phenylgruppen auf **derselben Seite** der Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindung liegen. Diese Konfiguration ermöglicht es den beiden ortho-Positionen, zwischen denen die neue Bindung entsteht, sich in der reaktiven Konformation einander anzunähern.

3.6 — Relative Stereochemie in I

Die beiden gekennzeichneten Wasserstoffatome stehen **trans** zueinander.

Der Ringschluss erfolgt über ein konjugiertes **Sechs- π -Elektronen-System**. Eine photochemische 6π -Elektrocyclisierung verläuft **konrotatorisch**: Die beiden endständigen Orbitalsysteme drehen sich im gleichen Sinn. Bei der reaktiven Konformation von cis-Stilben führt dies dazu, dass die beiden Wasserstoffatome an der Ringverknüpfung auf entgegengesetzten Seiten liegen.

Das Produkt ist **trans-4a,4b-Dihydrophenanthren**. Ein stereochemischer SMILES-Code für eines der Enantiomere lautet

C1=CC=C[C@H]2C1=CC=C1C=CC=C[C@@H]12.

Eine Konrotation in der entgegengesetzten Richtung liefert dessen Spiegelbild. Stellen Sie in der geforderten Zeichnung **eines der gekennzeichneten Wasserstoffatome mit einem ausgefüllten Keil und das andere mit einem gestrichelten Keil** dar.

Bei der Photocyclisierung bleibt die Summenformel $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ erhalten. Die anschließende Oxidation entfernt die beiden Wasserstoffatome an der Ringverknüpfung und liefert **Phenanthren**, c1ccc2c(c1)ccc1ccccc12. Da kein Oxidationsmittel angegeben ist, lautet die ausgeglichene Oxidationshalbreaktion



3.7 — Absorption bei längerer Wellenlänge

Die Antwort lautet **(b), K**.

Die Strukturen sind:

- **J: 1,1-Dicyan-2-methyl-1,8a-dihydroazulen**,
CC1=CC2=CC=CC=CC2C1(C#N)C#N
- **K: das Vinylheptafulven**, systematisch **2-[1-(Cyclohepta-2,4,6-trien-1-yliden)propan-2-yliden]propandinitril**,
N#CC(C#N)=C(C)C=C1C=CC=CC=C1

Die absolute Konfiguration von **J** ist in der Zeichnung nicht angegeben und bleibt daher auch im SMILES-Code unspezifiziert.

In **J** unterbrechen das tetraedrische, dicyansubstituierte Kohlenstoffatom und das gesättigte Kohlenstoffatom an der Ringverknüpfung die Konjugation. Die Ringöffnung liefert **K** mit einem ausgedehnteren konjugierten System, das das dicyansubstituierte Ende des Moleküls einschließt.

Dadurch wird die betreffende elektronische Anregungsenergie verringert. Da

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda},$$

gilt, entspricht die geringere Anregungsenergie einer längeren Absorptionswellenlänge:

$$\lambda_{\max,K} > \lambda_{\max,J}.$$

3.8 – Protonierung von **K**

Die Antwort lautet **(b), C-3**.

Die relevante Verknüpfung der Atome in **K** lautet



wobei das **CH** der Kette **C-3** und das daran gebundene Ringkohlenstoffatom **C-4** ist.

Die Elektronen der $\text{C}_3=\text{C}_4$ -Bindung bilden eine Bindung zwischen **C-3** und dem Proton. Daraus folgt:

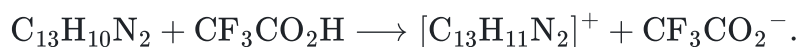
- C-3 wird zu CH_2 .
- Die C-3–C-4-Bindung wird zu einer Einfachbindung.
- Eine positive Ladung befindet sich zunächst an C-4.

Der siebengliedrige Ring besitzt nun drei Doppelbindungen und ein leeres p -Orbital an C-4. Alle sieben Ringatome sind an einem durchgehend konjugierten cyclischen System mit **sechs π -Elektronen** beteiligt:

$$6 = 4n + 2, \quad n = 1.$$

Das Produkt ist daher ein aromatisches **substituiertes Tropyliumion**.

Mit **Trifluoressigsäure**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$, lautet die ausgeglichene Reaktionsgleichung



Das entstandene **Trifluoracetat des an C-3 protonierten K**, ein substituiertes Tropyliumsalz, hat den SMILES-Code

N#CC(C#N)=C(C)C[C+]1C=CC=CC=C1.O=C([O-])C(F)(F)F.

Dieser SMILES-Code stellt eine lokalisierte mesomere Grenzstruktur dar. Im tatsächlichen aromatischen Kation ist die positive Ladung über den siebengliedrigen Ring delokalisiert. Die Zeichnung sollte die über eine Einfachbindung an diesen Ring gebundene Seitenkette zeigen, wobei C-3 nun zwei Wasserstoffatome trägt.

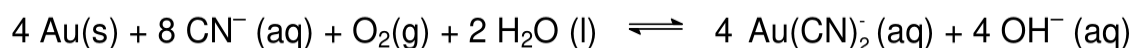
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Goldhauptstadt Asiens

A

Goldhauptstadt Asiens

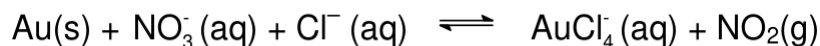
Chiufen, die alte Bergbaustadt in den Hügeln im Nordosten Taiwans, ist ein Ort, an dem man Taiwans historisches Erbe hautnah erleben kann. Hier befand sich eine der größten Goldminen Asiens. Daher wird Chiufen häufig als Goldhauptstadt Asiens bezeichnet. Die Verbindung KCN wird traditionell zur Gewinnung von Gold aus Erz verwendet. In Gegenwart von Luft löst sich Gold in Cyanidlösungen (CN^-) unter Bildung von $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, das in wässriger Lösung stabil ist.



4.A-1 Zeichnen Sie eine Struktur von $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, aus der die räumliche Anordnung der Atome hervorgeht.

4.A-2 Wie viele Gramm KCN werden benötigt, um 20 g Gold aus Erz zu gewinnen? Geben Sie Ihren Rechenweg an.

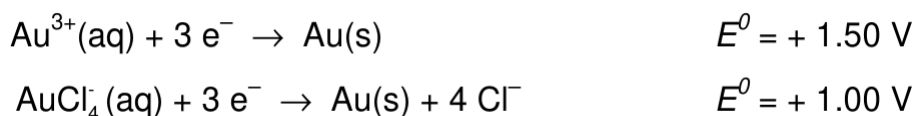
Königswasser, eine Mischung aus konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure im Volumenverhältnis 3 : 1, wurde von den Alchemisten als Mittel zum „Auflösen“ von Gold entwickelt. Tatsächlich handelt es sich dabei um eine Redoxreaktion mit der folgenden vereinfachten Reaktionsgleichung:



4.A-3 Schreiben Sie die Teilreaktionen auf und leiten Sie daraus eine ausgeglichene Redoxgleichung für diesen Vorgang ab.

4.A-4 Welche Stoffe sind bei dem Vorgang in 4.A-3 das Oxidationsmittel und das Reduktionsmittel?

Gold ist zu edel, um mit Salpetersäure zu reagieren. Mit Königswasser reagiert Gold jedoch, weil sich das Komplexion AuCl_4^- bildet. Betrachten Sie die folgenden Teilreaktionen:



Aus diesen beiden Redoxpaaren lässt sich eine elektrochemische Zelle aufbauen.

4.A-5 Berechnen Sie die Bildungskonstante von AuCl_4^- bei 25 °C:

$$K = \frac{[\text{AuCl}_4^-]}{[\text{Au}^{3+}][\text{Cl}^-]^4}$$

4.A-6 Die Funktion von HCl besteht darin, Cl^- bereitzustellen. Welche Aufgabe hat Cl^- bei der obigen Reaktion? Wählen Sie Ihre Antwort aus den folgenden Möglichkeiten.

- (a) Cl^- ist ein Oxidationsmittel
- (b) Cl^- ist ein Reduktionsmittel
- (c) Cl^- ist ein Komplexbildner
- (d) Cl^- ist ein Katalysator

B

Goldnanopartikel

Die Synthese und Charakterisierung von Goldnanopartikeln ist derzeit ein aktives Forschungsgebiet. Die Brust-Schiffrin-Methode zur Synthese von Goldnanopartikeln (AuNP) ermöglicht die einfache Herstellung thermisch stabiler und luftstabiler AuNP mit verringerter Polydispersität und einer kontrollierten Größenverteilung mit Durchmessern zwischen 1.5 und 5.2 nm. Das präparative Verfahren lässt sich kurz wie folgt beschreiben. Eine wässrige Lösung von HAuCl_4 wird mit einer Lösung von Tetra-n-octylammoniumbromid in Toluol gemischt. Die Lösung wird mit Dodecanthiol versetzt und mit einem Überschuss an NaBH_4 behandelt. Die Bildung der AuNP zeigt sich an der sofortigen, ausgeprägten Dunkelfärbung der Toluolphase. Nach ca. 24 h wird das Lösungsmittel Toluol mit einem Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene Feststoff auf einer Fritte mit Ethanol und Hexan gewaschen, um überschüssiges Thiol zu entfernen. Diese AuNP lassen sich wiederholt isolieren und in gängigen organischen Lösungsmitteln wieder lösen, ohne dass es zu irreversibler Aggregation oder Zersetzung kommt.

4.B-1 Wird die Methodik dieses Herstellungsverfahrens als Top-down- oder als Bottom-up-Ansatz bezeichnet? Wählen Sie Ihre Antwort aus den folgenden Möglichkeiten.

- (a) Top-down-Ansatz, bei dem die kleinsten Strukturen bis auf die Nanoskala verkleinert werden
- (b) Bottom-up-Ansatz, bei dem einzelne Atome und Moleküle gezielt zu Nanostrukturen zusammengefügt werden

4.B-2 Trimethyl-n-octylammoniumbromid kann ebenfalls als Phasentransferreagenz verwendet werden. Es kann AlCl_4^- aus einer wässrigen Phase in eine organische Phase transportieren. Welche Eigenschaft besitzt Trimethyl-n-octylammoniumbromid, die es zu einem wirksamen Phasentransferreagenz macht? Wählen Sie Ihre Antwort aus den folgenden Möglichkeiten.

- (a) Eine Seite des Moleküls ist elektropositiv, die andere Seite ist elektronegativ.
- (b) Eine Seite des Moleküls ist hydrophil, die andere Seite ist hydrophob.
- (c) Eine Seite des Moleküls ist sauer, die andere Seite ist basisch.

4.B-3 Welche Funktion hat NaBH_4 bei dieser Herstellung? Wählen Sie Ihre Antwort aus den folgenden Möglichkeiten.

- (a) Reduktionsmittel
- (b) Oxidationsmittel
- (c) Neutralisationsmittel
- (d) Komplexbildner

4.B-4 Wenn der mittlere Durchmesser eines Goldnanopartikels 3 nm beträgt, wie groß ist dann schätzungsweise die Anzahl der Au-Atome in jedem Nanopartikel? (Der Atomradius von Au beträgt 0.144 nm.) Wählen Sie Ihre Antwort aus den folgenden Möglichkeiten und geben Sie Ihren Rechenweg an.

- (a) 10^2
- (b) 10^3
- (c) 10^4
- (d) 10^5

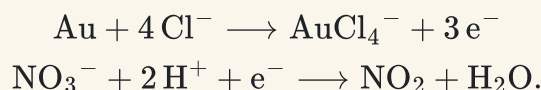
4.B-5 Wie groß ist schätzungsweise der prozentuale Anteil der Au-Atome an der Oberfläche eines Nanopartikels? Wählen Sie Ihre Antwort aus den folgenden Möglichkeiten und geben Sie Ihren Rechenweg an.

- (a) 20 – 30 %
- (b) 40 – 50 %
- (c) 60 – 70 %
- (d) 80 – 90 %

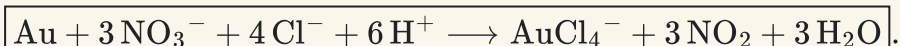
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **4.A-1:** Dicyanidoaurat(I), $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, SMILES $\text{N}\# \text{C}[\text{Au}-]\text{C}\# \text{N}$. Alle fünf Atome liegen auf einer Geraden in der Reihenfolge Stickstoff–Kohlenstoff–Gold–Kohlenstoff–Stickstoff; der Kohlenstoff–Gold–Kohlenstoff-Winkel beträgt 180° .
- **4.A-2:** 13.2 g Kaliumcyanid, KCN , $[\text{K}^+].[\text{C}-]\# \text{N}$; auf zwei signifikante Stellen gerundet etwa 13 g.
- **4.A-3:** Die Teilreaktionen lauten



Ihre ausgeglichene Summe lautet



- **4.A-4:** Oxidationsmittel: Nitration, NO_3^- , $[\text{O}-][\text{N}+] (= \text{O}) [\text{O}-]$. Reduktionsmittel: elementares Gold, $\text{Au}(\text{s})$; $[\text{Au}]$ stellt ein einzelnes Goldatom dar.
- **4.A-5:** $K \approx 2.3 \times 10^{25}$ für die Bildung von Tetrachloridoaurat(III), AuCl_4^- , $[\text{Au}-] (\text{Cl}) (\text{Cl}) (\text{Cl}) \text{Cl}$.
- **4.A-6: (c)** — Das Chloridion, Cl^- , $[\text{Cl}-]$, ist ein Komplexbildner.
- **4.B-1: (b)** — Bottom-up-Ansatz.
- **4.B-2: (b)** — Ein hydrophiler geladener Kopf und ein hydrophober Kohlenwasserstoffschwanz.
- **4.B-3: (a)** — Natriumborhydrid, NaBH_4 , $[\text{Na}+] . [\text{BH}_4-]$, ist ein Reduktionsmittel.
- **4.B-4: (b)** — Etwa 10^3 Goldatome pro Nanopartikel.
- **4.B-5: (b)** — 40–50%; die Abschätzung anhand der äußeren Schicht ergibt etwa 47%.

Lösung

Die nachstehenden SMILES geben die Bindungsverknüpfung und die Formalladung an. Die den Metallen in diesen kovalenten SMILES-Darstellungen zugewiesenen Formalladungen sind nicht ihre Oxidationsstufen; die Koordinationsgeometrien werden gesondert angegeben.

4.A-1

Jedes Cyanidion, CN^- , $[\text{C}-]\#\text{N}$, hat die Ladung -1 . Daher erfüllt die Oxidationsstufe x des Goldes die Gleichung

$$x + 2(-1) = -1, \quad x = +1.$$

Das zweifach koordinierte Gold(I)-Zentrum hat eine d^{10} -Elektronenkonfiguration und eine lineare Koordination. Beide Cyanidliganden binden über ihre Kohlenstoffatome.

Die Zeichnung sollte daher das **Dicyanidoaurat(I)-Ion**, $\text{N}\equiv\text{C}[\text{Au}-]\text{C}\equiv\text{N}$, wie folgt zeigen:



Zeichnen Sie alle fünf Atome auf einer Geraden, mit zwei Kohlenstoff–Stickstoff-Dreifachbindungen und zwei Gold–Kohlenstoff-Bindungen. Setzen Sie die gesamte Struktur in Klammern und geben Sie die Gesamtladung -1 an.

4.A-2

Die angegebene Gleichung für den Lösungsvorgang lautet



Somit werden pro Mol Gold zwei Mol Cyanid benötigt, die durch zwei Mol Kaliumcyanid, $[\text{K}^+] \cdot [\text{C}-]\#\text{N}$, bereitgestellt werden.

Mit den üblichen molaren Massen gilt

$$M(\text{Au}) = 196.97 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{KCN}) = 39.10 + 12.01 + 14.01 = 65.12 \text{ g mol}^{-1}.$$

Daraus folgt

$$n(\text{Au}) = \frac{20 \text{ g}}{196.97 \text{ g mol}^{-1}} = 0.10154 \text{ mol},$$
$$n(\text{KCN}) = 2(0.10154) = 0.20308 \text{ mol},$$

und

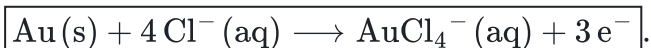
$$m(\text{KCN}) = (0.20308 \text{ mol})(65.12 \text{ g mol}^{-1}) = \boxed{13.2 \text{ g}}.$$

Dies ist der theoretische stöchiometrische Bedarf, auf zwei signifikante Stellen gerundet etwa 13 g.

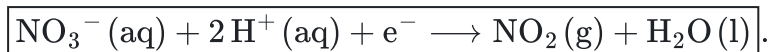
Die übrigen molekularen oder ionischen Spezies in der Gleichung für den Lösungsvorgang sind Disauerstoff $\text{O}=\text{O}$, Wasser O und Hydroxid $[\text{OH}^-]$.

4.A-3

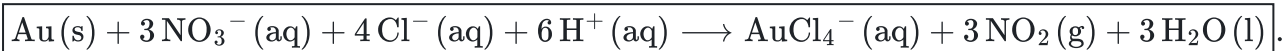
Gold geht von der Oxidationsstufe 0 in die Oxidationsstufe $+3$ über und gibt dabei drei Elektronen ab. Unter Einbeziehung der Koordination durch Chlorid lautet die Oxidationsteilreaktion



Stickstoff geht von +5 im Nitrat zu +4 im Stickstoffdioxid über und nimmt dabei ein Elektron auf. Durch Ausgleichen des Sauerstoffs mit Wasser und des Wasserstoffs mit Wasserstoffionen erhält man



Multipliziert man die Reduktionsteilreaktion mit drei und addiert die Teilreaktionen, fallen alle Elektronen weg:



Die Gesamtladung beträgt auf jeder Seite -1 , und die Atombilanz ist ausgeglichen.

Die Spezies sind Tetrachloridoaurat(III), AuCl_4^- , $[\text{Au-}] (\text{Cl}) (\text{Cl}) (\text{Cl}) \text{Cl}$; Nitrat, $[\text{O-}] [\text{N+}] (= \text{O}) [\text{O-}]$; Chlorid, $[\text{Cl-}]$; das Wasserstoffion, $[\text{H+}]$; Stickstoffdioxid, $[\text{O-}] [\text{N+}] = \text{O}$; und Wasser, O . Der Goldkomplex ist quadratisch-planar. Stickstoffdioxid ist ein gewinkeltes Radikalmolekül.

4.A-4

Das **Oxidationsmittel ist Nitrat**, NO_3^- , $[\text{O-}] [\text{N+}] (= \text{O}) [\text{O-}]$, da es Elektronen aufnimmt und reduziert wird: Die Oxidationsstufe des Stickstoffs ändert sich von +5 zu +4.

Das **Reduktionsmittel ist elementares Gold**, $\text{Au} (\text{s})$, da es Elektronen abgibt und von 0 zu +3 oxidiert wird. Sein atomares SMILES lautet $[\text{Au}]$; dieses stellt nicht das ausgedehnte Metallgitter dar.

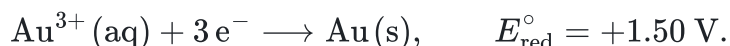
4.A-5

Das gesuchte Bildungsgleichgewicht lautet

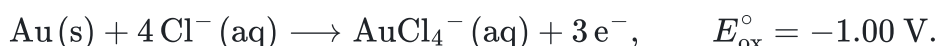


Hier ist das Gold(III)-Ion $[\text{Au}+3]$ und Tetrachloridoaurat(III) $[\text{Au-}] (\text{Cl}) (\text{Cl}) (\text{Cl}) \text{Cl}$.

Die erste angegebene Teilreaktion wird in Reduktionsrichtung verwendet:



Die zweite Teilreaktion wird umgekehrt:



Ihre Summe ist die gewünschte Bildungsreaktion, wobei gilt

$$E_{\text{cell}}^\circ = 1.50 - 1.00 = 0.50 \text{ V}.$$

Im elektrochemischen Kreisprozess werden drei Elektronen übertragen. Daher gilt

$$\Delta_r G^\circ = -3FE_{\text{cell}}^\circ = -RT \ln K,$$

also

$$\ln K = \frac{3FE_{\text{cell}}^\circ}{RT}.$$

Mit $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, $R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $T = 298.15 \text{ K}$ ergibt sich

$$\log_{10} K = \frac{3(96485)(0.50)}{(8.31446)(298.15) \ln 10} = 25.355.$$

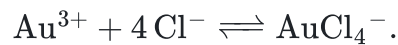
Somit gilt

$$\boxed{K = 10^{25.355} \approx 2.3 \times 10^{25}}.$$

Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante ist dimensionslos; im abgedruckten Konzentrationsausdruck werden die Konzentrationen implizit auf die Standardkonzentration bezogen.

4.A-6

Chlorid, $[\text{Cl}^-]$, bindet an Gold(III) und bildet den stark stabilisierten Tetrachloridoaurat(III)-Komplex:



Dadurch wird die Konzentration freier Gold(III)-Ionen stark verringert und die Auflösung von Gold unter Bildung der komplexierten Form begünstigt. Chlorid behält die Oxidationsstufe -1 .

Die Antwort lautet daher **(c), Komplexbildner**.

4.B-1

Die Nanopartikel entstehen durch Reduktion ionischer Goldvorstufen, gefolgt von Keimbildung und Wachstum zu Partikeln, die viele Goldatome enthalten. Die Nanostrukturen werden aus atomaren oder molekularen Ausgangsspezies aufgebaut.

Daher handelt es sich um **(b), einen Bottom-up-Ansatz**.

4.B-2

Trimethyl-n-octylammoniumbromid hat das SMILES CCCCCCCC[N+](C)(C)C.[Br-].

Sein quartärer Ammoniumkopf ist geladen und hydrophil, während seine Alkylkette mit acht Kohlenstoffatomen hydrophob und mit der organischen Phase verträglich ist. Das Ammoniumkation kann sich mit einem Anion assoziieren, sodass das entstehende Ionenpaar in die organische Phase übertreten kann.

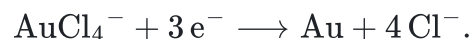
Das in der Aufgabenstellung angegebene übertragene Anion ist Tetrachloridoaluminat(III), AlCl_4^- , [Al-](Cl)(Cl)(Cl)Cl, das eine tetraedrische Koordination aufweist.

Die erforderliche Eigenschaft ist daher **(b): Eine Seite ist hydrophil und die andere hydrophob**.

4.B-3

Natriumborhydrid, NaBH_4 , [Na+] . [BH4-], liefert Reduktionsäquivalente, die ionisches Gold in metallisches Gold umwandeln. Sein Borhydridion, $[\text{BH}_4^-]$, hat eine tetraedrische Geometrie.

Für die Gold(III)-Vorstufe lässt sich die Netto-reduktion des Goldes wie folgt darstellen:



Natriumborhydrid wirkt daher als **(a), Reduktionsmittel**.

4.B-4

Sowohl der Nanopartikel als auch ein einzelnes Goldatom werden näherungsweise als Kugeln betrachtet. Ihre Radien betragen

$$R = \frac{3 \text{ nm}}{2} = 1.5 \text{ nm}, \quad r = 0.144 \text{ nm}.$$

Vernachlässigt man für diese Abschätzung der Größenordnung die Zwischenräume zwischen den gepackten Atomen, so gilt

$$N \approx \frac{V_{\text{particle}}}{V_{\text{atom}}} = \frac{\frac{4}{3} \pi R^3}{\frac{4}{3} \pi r^3} = \left(\frac{R}{r} \right)^3.$$

Somit ergibt sich

$$N \approx \left(\frac{1.5}{0.144} \right)^3 = 1.13 \times 10^3.$$

Die Berücksichtigung der Packungslücken verändert den numerischen Vorfaktor, jedoch nicht die Größenordnung. Daher lautet die Antwort

$$\boxed{(b), 10^3 \text{ Atome pro Nanopartikel}}.$$

4.B-5

Die Oberflächenatome werden näherungsweise als äußere Schale mit einer **Dicke von einem Atomdurchmesser** betrachtet:

$$t = 2r = 2(0.144) = 0.288 \text{ nm}.$$

Der Radius des Inneren beträgt dann

$$R_{\text{interior}} = R - t = 1.5 - 0.288 = 1.212 \text{ nm}.$$

Nimmt man in der Oberflächenschale und im Inneren dieselbe mittlere Anzahldichte der Atome an, entspricht der Anteil der Atome in der Schale ihrem Anteil am Partikelvolumen:

$$f_{\text{surface}} \approx \frac{R^3 - (R - t)^3}{R^3} = 1 - \left(\frac{R - t}{R} \right)^3.$$

Daher gilt

$$f_{\text{surface}} \approx 1 - \left(\frac{1.212}{1.5} \right)^3 = 0.4725.$$

Somit befinden sich etwa 47% der Atome in der äußeren Atomschicht, woraus sich ergibt

$$\boxed{(b), 40\text{--}50\%}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

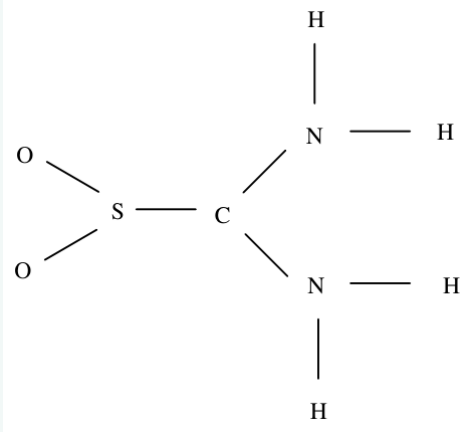
Aufgabe 5: Lewis-Struktur

5.1 Zeichnen Sie für jedes der folgenden Moleküle eine Lewis-Struktur.

- a) N₂
- b) NH₃
- c) O₃
- d) SO₃

5.2 Zeichnen Sie die Lewis-Struktur von Kohlenstoffmonoxid und ordnen Sie sowohl dem Kohlenstoffatom als auch dem Sauerstoffatom im Kohlenstoffmonoxid Formalladungen und Oxidationszahlen zu.

Thioharnstoff-S,S-dioxid, O₂SC(NH₂)₂, hat die folgende Skelettstruktur



5.3 Zeichnen Sie die Lewis-Struktur von Thioharnstoff-S,S-dioxid, bei der alle Atome die Formalladung null haben.

5.4 Welche Geometrie ergibt sich nach dem Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßungsmodell (VSEPR-Modell) um Schwefel, Kohlenstoff und Stickstoff gemäß der von Ihnen in 5.3 vorhergesagten Lewis-Struktur?

5.4a Welche Geometrie liegt um das Schwefelatom vor? Wählen Sie Ihre Antwort aus den folgenden Möglichkeiten.

- a) trigonal-pyramidal
- b) dreieckig-planar
- c) T-förmig

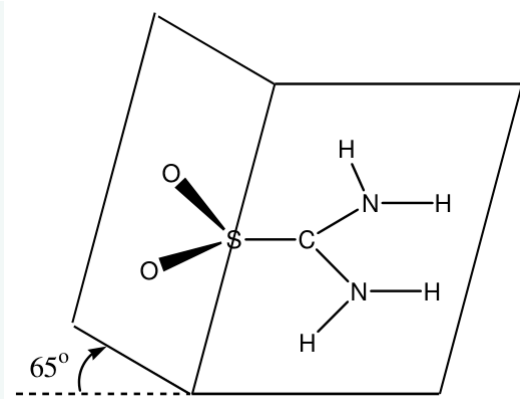
5.4b Welche Geometrie liegt entsprechend um das C-Atom vor? Wählen Sie Ihre Antwort aus den folgenden Möglichkeiten.

- a) trigonal-pyramidal
- b) dreieckig-planar
- c) T-förmig

5.4c Welche Geometrie liegt schließlich um das N-Atom vor? Wählen Sie Ihre Antwort aus den folgenden Möglichkeiten.

- a) trigonal-pyramidal
- b) dreieckig-planar
- c) T-förmig

Die Molekülstruktur im festen Zustand wird üblicherweise durch Röntgenbeugungsanalyse bestimmt. Nach dieser Methode ergibt sich die unten dargestellte Struktur von Thioharnstoff-S,S-dioxid:



Alle N- und H-Atome liegen mit den S- und C-Atomen in einer Ebene, und der Diederwinkel zwischen der OSO-Ebene und der $SC(NH_2)_2$ -Ebene beträgt 65° .

5.5 Zeichnen Sie die Lewis-Struktur und die mesomeren Grenzstrukturen, die mit der bestimmten Geometrie übereinstimmen.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **5.1(a):** Distickstoff, $N \equiv N$: eine $N \equiv N$ -Dreifachbindung und **ein freies Elektronenpaar an jedem N**.
- **5.1(b):** Ammoniak, N : drei $N-H$ -Einfachbindungen und **ein freies Elektronenpaar am N**.
- **5.1(c):** Ozon, $O = [O^+] [O^-]$: $O = O^+ - O^-$. Das doppelt gebundene endständige O, das zentrale O und das einfach gebundene endständige O haben **zwei, ein beziehungsweise drei freie Elektronenpaare**.
- **5.1(d):** Schwefeltrioxid, $O = S(=O) = O$: drei $S=O$ -Doppelbindungen; **zwei freie Elektronenpaare an jedem O und keines am S**. Alle Formalladungen sind null.
- **5.2:** Kohlenstoffmonoxid, $[C^-] \equiv [O^+]$: eine Dreifachbindung und **ein freies Elektronenpaar an jedem Atom**. Formalladungen: **C -1, O +1**. Oxidationszahlen: **C +2, O -2**.
- **5.3:** Thioharnstoff-S,S-dioxid, $NC(N)=S(=O)=O$: $O=S(=O)=C(NH_2)_2$. Jedes O hat zwei freie Elektronenpaare, jedes N hat eines, und S und C haben keine. **Jede Formalladung ist null**.
- **5.4a: b) dreieckig-planar** um S.
- **5.4b: b) dreieckig-planar** um C.
- **5.4c: a) trigonal-pyramidal** um jedes N.
- **5.5:** Zu den mit der Geometrie übereinstimmenden Grenzstrukturen von Thioharnstoff-S,S-dioxid gehören $NC(=[NH_2^+]) [S^-] (=O)=O$ und $[NH_2^+] = C(N) [S^-] (=O)=O$. Jede hat eine **S-C-Einfachbindung und ein freies Elektronenpaar am S**. In verwandten Grenzstrukturen befindet sich die negative Formalladung am Sauerstoff, zum Beispiel in $NC(=[NH_2^+]) S(=O) [O^-]$. Insgesamt erklärt die Beschreibung durch Mesomerie die **pyramidale Umgebung von S und die planaren Umgebungen von C und N**.

Lösung

Für die folgende Elektronenbilanz gilt

$$\text{Formalladung} = V - n_{\text{nonbonding}} - \sum (\text{Bindungsordnungen}),$$

wobei V die Anzahl der Valenzelektronen des neutralen Atoms ist und $n_{\text{nonbonding}}$ die nichtbindenden **Elektronen**, nicht die Elektronenpaare, zählt.

5.1

a) Distickstoff, $\text{N}\equiv\text{N}$.

Das Molekül hat $2(5) = 10$ Valenzelektronen. Sechs Elektronen werden der Dreifachbindung zugeordnet, und an jedem Stickstoffatom verbleibt ein freies Elektronenpaar. Beide Atome besitzen ein Oktett, und jede Formalladung beträgt

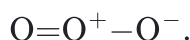
$$5 - 2 - 3 = 0.$$

b) Ammoniak, N .

Es gibt $5 + 3(1) = 8$ Valenzelektronen. Drei Stickstoff–Wasserstoff–Einfachbindungen beanspruchen sechs Elektronen; die verbleibenden zwei bilden ein freies Elektronenpaar am Stickstoff. Stickstoff besitzt ein Oktett und jedes Wasserstoffatom ein Duett. Alle Formalladungen sind null.

c) Ozon, $\text{O}=[\text{O}^+][\text{O}^-]$.

Es gibt $3(6) = 18$ Valenzelektronen. Man zeichnet eine O–O–O-Kette mit einer Doppelbindung und einer Einfachbindung:



Die Bindungen enthalten sechs Elektronen. Dem doppelt gebundenen endständigen Sauerstoff werden zwei freie Elektronenpaare, dem zentralen Sauerstoff eines und dem einfach gebundenen endständigen Sauerstoff drei zugeordnet; damit sind die verbleibenden zwölf Elektronen berücksichtigt.

Die Formalladungen betragen

$$\begin{aligned} \text{doppelt gebundenes endständiges O: } & 6 - 4 - 2 = 0, \\ \text{zentrales O: } & 6 - 2 - 3 = +1, \\ \text{einfach gebundenes endständiges O: } & 6 - 6 - 1 = -1. \end{aligned}$$

Durch Vertauschen der Einfach- und Doppelbindung erhält man die gleichwertige mesomere Grenzstruktur.

d) Schwefeltrioxid, $\text{O}=\text{S}(=\text{O})=\text{O}$.

Es gibt $6 + 3(6) = 24$ Valenzelektronen. Eine gebräuchliche Lewis-Struktur mit erweitertem Oktett hat drei Schwefel–Sauerstoff–Doppelbindungen. Diese beanspruchen zwölf Elektronen; die verbleibenden zwölf bilden zwei freie Elektronenpaare an jedem Sauerstoffatom.

Schwefel hat kein freies Elektronenpaar und besitzt zwölf Elektronen in seiner Bindungsschale. Die Formalladungen betragen

$$\text{FC}(\text{S}) = 6 - 6 = 0, \quad \text{FC}(\text{O}) = 6 - 4 - 2 = 0.$$

5.2

Kohlenstoffmonoxid, $[\text{C}^-]\equiv[\text{O}^+]$, hat $4 + 6 = 10$ Valenzelektronen. Eine Dreifachbindung und ein freies Elektronenpaar an jedem Atom ergeben für beide Atome ein Oktett.

Die Formalladungen ergeben sich aus der gleichmäßigen Aufteilung der Bindungselektronen:

$$FC(C) = 4 - 2 - 3 = -1, \quad FC(O) = 6 - 2 - 3 = +1.$$

Für die Oxidationszahlen werden alle Bindungselektronen dem elektronegativeren Sauerstoff zugeordnet. Kohlenstoff behält nur seine zwei nichtbindenden Elektronen, während Sauerstoff insgesamt acht Elektronen erhält:

$$OS(C) = 4 - 2 = +2, \quad OS(O) = 6 - 8 = -2.$$

Atom	Formalladung	Oxidationszahl
C	-1	+2
O	+1	-2

5.3

Thioharnstoff-S,S-dioxid hat

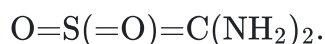
$$2(6) + 6 + 4 + 2(5) + 4(1) = 36$$

Valenzelektronen.

Bei dem vorgegebenen Gerüst und Formalladungen von null gilt:

- Jedes Stickstoffatom hat drei Einfachbindungen – zwei zu Wasserstoff und eine zu Kohlenstoff – und ein freies Elektronenpaar.
- Jedes Sauerstoffatom hat eine Doppelbindung zum Schwefel und zwei freie Elektronenpaare.
- Kohlenstoff benötigt eine Summe der Bindungsordnungen von vier. Seine zwei Einfachbindungen zu Stickstoff erfordern daher eine Doppelbindung zum Schwefel.

Die resultierende Struktur ist Thioharnstoff-S,S-dioxid, $NC(N)=S(=O)=O$:



Somit hat Schwefel drei Doppelbindungen und kein freies Elektronenpaar. Die Überprüfung der Formalladungen ergibt:

Atom	Nichtbindende Elektronen	Summe der Bindungsordnungen	Formalladung
S	0	6	$6 - 0 - 6 = 0$
C	0	4	$4 - 0 - 4 = 0$
Jedes N	2	3	$5 - 2 - 3 = 0$
Jedes O	4	2	$6 - 4 - 2 = 0$
Jedes H	0	1	$1 - 0 - 1 = 0$

Die Struktur enthält 24 bindende Elektronen und 12 nichtbindende Elektronen, insgesamt also die erforderlichen 36.

5.4

Im VSEPR-Modell zählt eine Mehrfachbindung als **eine Elektronendomäne**. Die Anwendung des Modells speziell auf die lokalisierte Struktur aus 5.3 mit Formalladungen von null ergibt:

Teil	Zentralatom	Bindende Domänen	Freie Elektronenpaare	VSEPR-Typ	Vorhergesagte Geometrie und Antwortmöglichkeit
5.4a	S	3	0	AX_3	b) dreieckig-planar
5.4b	C	3	0	AX_3	b) dreieckig-planar
5.4c	Jedes N	3	1	AX_3E	a) trigonal-pyramidal

„Dreieckig-planar“ in den Antwortmöglichkeiten bezeichnet die übliche **trigonal-planare** Geometrie.

5.5

Die experimentelle Darstellung zeigt eine pyramidale Umgebung des Schwefels und einen planaren $SC(NH_2)_2$ -Teil. Die Struktur mit Formalladungen von null allein erklärt diese Merkmale nicht.

Ausgehend von dieser Struktur wird das Kohlenstoff-Schwefel- π -Elektronenpaar auf den Schwefel verschoben, und ein freies Elektronenpaar eines Stickstoffatoms wird zur Bildung einer Kohlenstoff-Stickstoff- π -Bindung herangezogen. Dies ist eine Elektronenbilanz im Rahmen der Mesomerie, ohne dass sich Atome bewegen.

Ein geeignetes Paar von Grenzstrukturen des Thioharnstoff-S,S-dioxids ist:



Ihre SMILES sind NC(=[NH2+])[S-](=O)=O und [NH2+]=C(N)[S-](=O)=O.

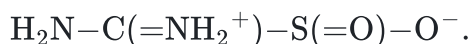
Um jede Grenzstruktur vollständig zu zeichnen:

- Verbinden Sie Schwefel über eine **Einfachbindung** mit Kohlenstoff und über jeweils eine **Doppelbindung** mit jedem Sauerstoffatom.
- Geben Sie Schwefel **ein freies Elektronenpaar und die Formalladung -1** .
- Verbinden Sie Kohlenstoff über eine Doppelbindung mit einem Stickstoffatom. Dieses Stickstoffatom hat zwei N-H-Bindungen, **kein freies Elektronenpaar** und die Formalladung $+1$.
- Verbinden Sie Kohlenstoff über eine Einfachbindung mit dem anderen Stickstoffatom. Dieses Stickstoffatom hat zwei N-H-Bindungen und **ein freies Elektronenpaar**.
- Geben Sie jedem Sauerstoffatom **zwei freie Elektronenpaare**.
- Die zweite Grenzstruktur erhalten Sie durch Vertauschen der Rollen der beiden Stickstoffatome.

Die von null verschiedenen Formalladungen werden durch folgende Rechnung bestätigt:

$$FC(S) = 6 - 2 - 5 = -1, \quad FC(N_{\text{doppelt gebunden}}) = 5 - 0 - 4 = +1.$$

In verwandten Grenzstrukturen befindet sich die negative Formalladung am Sauerstoff. Eine davon ist Thioharnstoff-S,S-dioxid, NC(=[NH2+])S(=O)[O-]:



Hier hat Schwefel weiterhin **ein freies Elektronenpaar**, aber seine Formalladung ist null:

$$FC(S) = 6 - 2 - 4 = 0.$$

Der einfach gebundene Sauerstoff hat drei freie Elektronenpaare und die Ladung -1 ; der doppelt gebundene Sauerstoff hat zwei freie Elektronenpaare. Durch unabhängiges Vertauschen der Rollen der beiden Stickstoffatome und der beiden Sauerstoffatome erhält man **vier Grenzstrukturen dieses Typs**.

Diese Beschreibungen durch Mesomerie erklären die Geometrie:

- **Schwefel:** Drei gebundene Nachbaratome und ein freies Elektronenpaar ergeben eine trigonal-pyramidale Umgebung vom Typ AX_3E .
- **Kohlenstoff:** Drei bindende Domänen ergeben eine trigonal-planare Umgebung.
- **Stickstoff:** Die Delokalisierung über die Stickstoff-Kohlenstoff-Stickstoff-Gruppe verleiht beiden Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen partiellen Doppelbindungscharakter. Planare Umgebungen der Stickstoffatome ermöglichen die erforderliche Orbitalüberlappung.
- **Relative Orientierung:** Die Kohlenstoff-Schwefel-Einfachbindung in diesen Grenzstrukturen ermöglicht die experimentell gezeigte nicht koplanare Anordnung. Lewis-Strukturen und das elementare VSEPR-Modell legen den Zahlenwert des Diederwinkels von 65° nicht fest.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

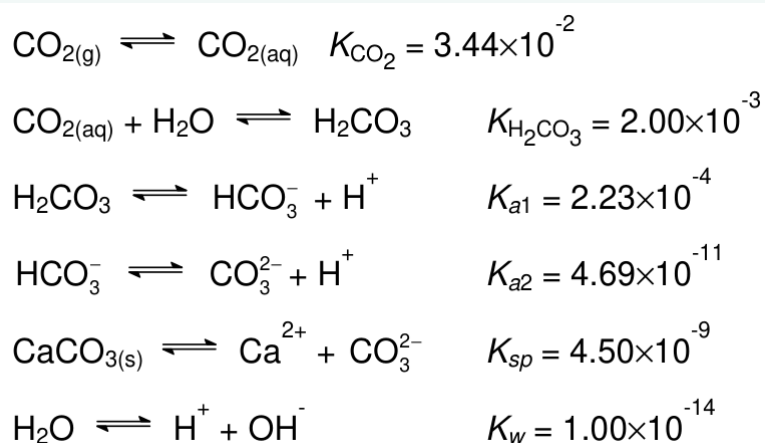
Aufgabe 6: Alkalinität von Wasser und Löslichkeit von CO₂

Alkalinität von Wasser und Löslichkeit von CO₂

Die Fähigkeit von Wasser, H^+ -Ionen aufzunehmen, wird als Alkalinität bezeichnet. Die Alkalinität ist für die Wasseraufbereitung sowie für die Chemie und Biologie natürlicher Gewässer von Bedeutung. Im Allgemeinen sind die basischen Spezies, die für die Alkalinität von Wasser verantwortlich sind, HCO_3^- , CO_3^{2-} und OH^- . Bei pH-Werten unter 7 verringern H^+ -Ionen im Wasser die Alkalinität erheblich. Daher lässt sich die vollständige Gleichung für die Alkalinität in einem Medium, in dem ausschließlich HCO_3^- , CO_3^{2-} und OH^- zur Alkalinität beitragen, wie folgt ausdrücken:

$$\text{Alkalinität} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

Die Beiträge der verschiedenen Spezies zur Alkalinität hängen vom pH-Wert ab. Die relevanten chemischen Gleichungen und Gleichgewichtskonstanten (bei 298 K) sind nachstehend angegeben:



Hinweis: Die Berechnungen müssen angegeben werden.

6.1 Natürliche Gewässer (Fluss- oder Seewasser) enthalten im Allgemeinen gelöstes CO₂. Das Verhältnis $[H_2CO_3] : [HCO_3^-] : [CO_3^{2-}]$ in einem Wasser mit $[H^+] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ beträgt:

$$(a) : 1.00 : (b).$$

Berechnen Sie (a) und (b).

6.2 Gasförmiges CO_2 in der Atmosphäre kann als Beitrag zur Alkalinität von Wasser betrachtet werden, das sich im Gleichgewicht mit Luft befindet. Berechnen Sie die Konzentration von $\text{CO}_2(\text{aq})$ (mol dm^{-3}) in reinem Wasser, das bei $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ und 298 K im Gleichgewicht mit unbelasteter Luft steht, die 0.0360% (Stoffmengenanteil) CO_2 enthält. (Angenommener Standarddruck = $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$.)

Falls Sie diese Aufgabe nicht lösen können, nehmen Sie für die weiteren Berechnungen an, dass die Konzentration von $\text{CO}_2(\text{aq})$ gleich $1.11 \times 10^{-5} \text{ M}$ ist.

Die Löslichkeit (S) von CO_2 in Wasser lässt sich definieren als

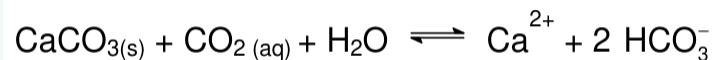
$$S = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}].$$

Die Löslichkeit von atmosphärischem CO_2 in Wasser, das bei 298 K und $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ im Gleichgewicht mit unbelasteter Luft steht, variiert mit der Alkalinität.

6-3 Bestimmen Sie die Löslichkeit von atmosphärischem CO_2 in reinem Wasser (mol dm^{-3}). Vernachlässigen Sie die Dissoziation des Wassers.

6.4 Bestimmen Sie die Löslichkeit von atmosphärischem CO_2 (mol dm^{-3}) in einer $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH -Lösung.

Bei 298 K und $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ steht unbelastete Luft im Gleichgewicht mit natürlichem Wasser, das mit CaCO_3 gesättigt ist. Dabei kann das folgende Hauptgleichgewicht vorliegen:



6.5 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die obige Gleichung.

Falls Sie diese Aufgabe nicht lösen können, nehmen Sie für die weiteren Berechnungen eine Gleichgewichtskonstante von $K_{\text{eq}} = 5.00 \times 10^{-5}$ an.

6.6 Berechnen Sie die Konzentration von Ca^{2+} (mg dm^{-3}) in mit CaCO_3 gesättigtem natürlichem Wasser, das im Gleichgewicht mit atmosphärischem CO_2 steht.

Falls Sie diese Aufgabe nicht lösen können, nehmen Sie für die weiteren Berechnungen eine Konzentration von $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) = 40.1 \text{ mg dm}^{-3}$ an.

6.7 Bestimmen Sie die Alkalinität (mol/L) der obigen Lösung.

6.8 In einem unterirdischen See, der mit CaCO_3 gesättigt ist, weist das Wasser einen hohen Gehalt an CO_2 auf. In diesem See wurde eine Konzentration von Ca^{2+} von bis zu 100 mg dm^{-3} festgestellt. Nehmen Sie an, dass der See und die darüber befindliche Luft ein geschlossenes System bilden, und berechnen Sie den effektiven Druck von CO_2 (Pa) in der Luft, die mit diesem Ca^{2+} -Gehalt im Gleichgewicht steht.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Die Ergebnisse berücksichtigen alle angegebenen Gleichgewichte mit Ausnahme der Dissoziation des Wassers in **6-3**, wie dort gefordert. Die Alternativwerte in Klammern beruhen auf der Näherung $[\text{HCO}_3^-] \approx 2[\text{Ca}^{2+}]$.

- **6.1:** $a = 4.48 \times 10^{-4}$, $b = 4.69 \times 10^{-4}$; somit beträgt das Verhältnis $4.48 \times 10^{-4} : 1.00 : 4.69 \times 10^{-4}$.
- **6.2:** $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.24 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **6-3:** $S = 1.48 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **6.4:** $S = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **6.5:** $K_{\text{eq}} = 4.28 \times 10^{-5}$.
- **6.6:** $[\text{Ca}^{2+}] = 20.7 \text{ mg dm}^{-3}$ (20.4 mg dm^{-3} mit der Näherung).
- **6.7:** Alkalinität $= 1.03 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ($1.02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ mit der Näherung).
- **6.8:** $p_{\text{CO}_2} = 4.25 \times 10^3 \text{ Pa}$ ($4.26 \times 10^3 \text{ Pa}$ mit der Näherung).

Lösung

Die nachfolgend verwendeten Spezies haben die folgenden Namen und SMILES:

Spezies und Name	SMILES
CO_2 , Kohlenstoffdioxid	<chem>O=C=O</chem>
H_2O , Wasser	<chem>O</chem>
H_2CO_3 , Kohlensäure	<chem>O=C(O)O</chem>
HCO_3^- , Hydrogencarbonat-Ion (Bicarbonat-Ion)	<chem>O=C(O)[O-]</chem>
CO_3^{2-} , Carbonat-Ion	<chem>O=C([O-])[O-]</chem>
H^+ , Wasserstoff-Ion (Proton)	<chem>[H+]</chem>
OH^- , Hydroxid-Ion	<chem>[OH-]</chem>
Ca^{2+} , Calcium-Ion	<chem>[Ca+2]</chem>
Na^+ , Natrium-Ion	<chem>[Na+]</chem>
CaCO_3 , Calciumcarbonat	<chem>[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]</chem>
NaOH , Natriumhydroxid	<chem>[Na+].[OH-]</chem>

Die SMILES der Salze stellen getrennte Ionen dar und beschreiben nicht deren Kristallgitter. SMILES geben außerdem weder den gasförmigen bzw. wässrigen Zustand noch die Solvation in Wasser an; H^+ ist die übliche Kurzschreibweise für das solvatisierte Proton.

Verwenden Sie Gleichgewichtsausdrücke für ideale Lösungen mit Konzentrationen in mol dm^{-3} , wobei eine Standardkonzentration von eins vorausgesetzt wird. Reines Wasser und festes Calciumcarbonat haben die Aktivität eins. Verwenden Sie für die Umrechnung in Massen $M(\text{Ca}) = 40.1 \text{ g mol}^{-1}$.

6.1

Aus den beiden Säuredissoziationen folgt

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}, \quad K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

Bei Normierung der Hydrogencarbonatkonzentration auf 1.00 ergibt sich

$$a = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{1.00 \times 10^{-7}}{2.23 \times 10^{-4}} = \boxed{4.48 \times 10^{-4}},$$

$$b = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{4.69 \times 10^{-11}}{1.00 \times 10^{-7}} = \boxed{4.69 \times 10^{-4}}.$$

Somit überwiegt Hydrogencarbonat bei der angegebenen Wasserstoffionenkonzentration unter diesen drei Spezies bei Weitem.

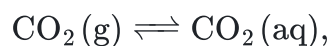
6.2

Der Stoffmengenanteil und der Partialdruck von Kohlenstoffdioxid betragen

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{0.0360}{100} = 3.60 \times 10^{-4},$$

$$p_{\text{CO}_2} = y_{\text{CO}_2} P = (3.60 \times 10^{-4})(1.01 \times 10^5) = 36.36 \text{ Pa}.$$

Für



wird in der angegebenen Gleichgewichtskonstante der auf den Standarddruck bezogene Druck verwendet:

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]/c^\circ}{p_{\text{CO}_2}/p^\circ}, \quad c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Daher gilt

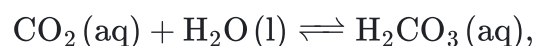
$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = (3.44 \times 10^{-2}) \frac{36.36}{1.01 \times 10^5} (1 \text{ mol dm}^{-3}) = 1.2384 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

$$\boxed{[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.24 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}$$

Dies ist die Konzentration des molekular gelösten Kohlenstoffdioxids und nicht die Summe aller gelösten Kohlenstoffspezies.

6-3

Für die Hydratation gilt



also

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{\text{H}_2\text{CO}_3} [\text{CO}_2(\text{aq})] = (2.00 \times 10^{-3})(1.2384 \times 10^{-5}) = 2.4768 \times 10^{-8} \text{ M}.$$

Wir definieren

$$h = [\text{H}^+], \quad A = K_{a1} [\text{H}_2\text{CO}_3] = 5.523264 \times 10^{-12} \text{ M}^2.$$

Dann gilt

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{A}{h}, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2} A}{h^2}.$$

Bei Vernachlässigung der Dissoziation des Wassers verlangt die Elektroneutralität

$$h = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{A}{h} + \frac{2K_{a2} A}{h^2}.$$

Die zweite Dissoziation ist sehr gering, sodass zunächst gilt

$$h \simeq \sqrt{A} = 2.3502 \times 10^{-6} \text{ M.}$$

Tatsächlich gilt

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{a2}}{h} \simeq 2.00 \times 10^{-5},$$

womit diese Näherung bestätigt ist. Unter Berücksichtigung des kleinen Carbonatterms erhält man

$$[\text{HCO}_3^-] = 2.35012 \times 10^{-6} \text{ M}, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = 4.68981 \times 10^{-11} \text{ M.}$$

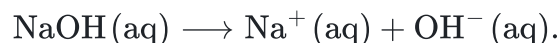
Somit folgt

$$\begin{aligned} S &= 1.2384 \times 10^{-5} + 2.4768 \times 10^{-8} + 2.35012 \times 10^{-6} + 4.68981 \times 10^{-11} \\ &= 1.47589 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

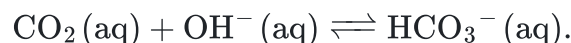
$$\boxed{S = 1.48 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}$$

6.4

Natriumhydroxid dissoziiert vollständig:



Atmosphärisches Kohlenstoffdioxid verbraucht Hydroxid, hauptsächlich durch



Folglich ist die endgültige Hydroxidkonzentration nicht gleich der anfänglichen analytischen Natriumhydroxidkonzentration. Die erhaltene bleibende Natriumkonzentration beträgt

$$[\text{Na}^+] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ M.}$$

Das Gleichgewicht mit derselben Atmosphäre legt $[\text{CO}_2(\text{aq})]$, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ und A auf die oben ermittelten Werte fest. Aus der Elektroneutralität folgt

$$[\text{Na}^+] + h = \frac{A}{h} + \frac{2K_{a2}A}{h^2} + \frac{K_w}{h}.$$

Somit gilt

$$1.00 \times 10^{-3} = \frac{A + K_w}{h} + \frac{2K_{a2}A}{h^2} - h.$$

Äquivalent dazu ist

$$h^3 + (1.00 \times 10^{-3})h^2 - (A + K_w)h - 2K_{a2}A = 0.$$

Die positive Nullstelle ist

$$h = 5.62533 \times 10^{-9} \text{ M,}$$

woraus sich ergibt

$$\begin{aligned} &= 9.81856 \times 10^{-4} \text{ M,} \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= 8.18602 \times 10^{-6} \text{ M,} \\ [\text{OH}^-] &= 1.77767 \times 10^{-6} \text{ M.} \end{aligned}$$

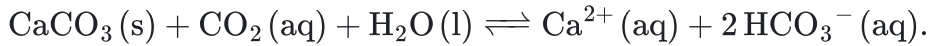
Daher gilt

$$S = 1.2384 \times 10^{-5} + 2.4768 \times 10^{-8} + 9.81856 \times 10^{-4} + 8.18602 \times 10^{-6} \\ = 1.00245 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

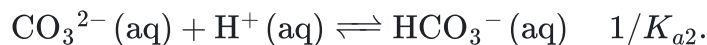
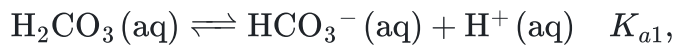
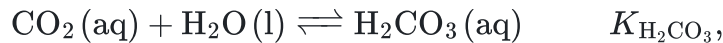
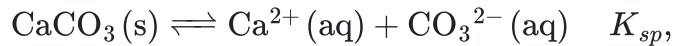
$$S = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

6.5

Die gesuchte ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet



Sie ergibt sich durch Addition der folgenden Gleichgewichte:



Beim Addieren von Reaktionen werden ihre Gleichgewichtskonstanten multipliziert, also

$$K_{\text{eq}} = \frac{K_{sp}K_{\text{H}_2\text{CO}_3}K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{(4.50 \times 10^{-9})(2.00 \times 10^{-3})(2.23 \times 10^{-4})}{4.69 \times 10^{-11}}.$$

$$K_{\text{eq}} = 4.28 \times 10^{-5}$$

Ihr Ausdruck in Aktivitäten lautet

$$K_{\text{eq}} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}a_{\text{HCO}_3^{-}}^2}{a_{\text{CO}_2(\text{aq})}}.$$

Mit der hier verwendeten Konzentrationskonvention lautet der für die Rechnung verwendete Ausdruck

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^{-}]^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}.$$

6.6

Wir setzen $x = [\text{Ca}^{2+}]$. Wenn Hydrogencarbonat das vorherrschende Anion ist, ergibt sich aus der Elektroneutralität

$$[\text{HCO}_3^{-}] \simeq 2x.$$

Das Hauptgleichgewicht liefert dann

$$K_{\text{eq}} \simeq \frac{x(2x)^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]},$$

also

$$x \simeq \left(\frac{K_{\text{eq}}[\text{CO}_2(\text{aq})]}{4} \right)^{1/3} = \left(\frac{(4.27932 \times 10^{-5})(1.2384 \times 10^{-5})}{4} \right)^{1/3} = 5.09791 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

Diese Näherung ergibt

$$[\text{Ca}^{2+}] \simeq (5.09791 \times 10^{-4})(40.1)(10^3) = 20.4 \text{ mg dm}^{-3}.$$

Um alle angegebenen Gleichgewichte zu berücksichtigen, verwenden wir die vollständige Ladungsbilanz

$$2x + h = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-],$$

zusammen mit

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{A}{h}, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}A}{h^2}, \quad x = \frac{K_{sp}h^2}{K_{a2}A}.$$

Durch Einsetzen ergibt sich eine einzige Gleichung:

$$\frac{2K_{sp}h^2}{K_{a2}A} + h = \frac{A + K_w}{h} + \frac{2K_{a2}A}{h^2}.$$

Ihre positive Lösung ist

$$h = 5.45130 \times 10^{-9} \text{ M}, \quad x = 5.16232 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

Die zugehörigen Anionenkonzentrationen betragen

$$\begin{aligned} &= 1.01320 \times 10^{-3} \text{ M}, \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= 8.71702 \times 10^{-6} \text{ M}, \\ [\text{OH}^-] &= 1.83442 \times 10^{-6} \text{ M}. \end{aligned}$$

Somit ergibt die vollständige Gleichgewichtsberechnung

$$[\text{Ca}^{2+}] = (5.16232 \times 10^{-4})(40.1)(10^3) = 20.7 \text{ mg dm}^{-3}.$$

Die Näherung mit vorherrschendem Hydrogencarbonat unterschätzt dieses Ergebnis um etwa 1.25%.

6.7

Durch Umstellen der Ladungsbilanz aus 6.6 erhält man

$$[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = 2[\text{Ca}^{2+}].$$

Daher gilt für das angegebene System Calciumcarbonat–Kohlenstoffdioxid–Wasser

$$\text{Alkalinität} = 2[\text{Ca}^{2+}].$$

Mit dem Ergebnis der vollständigen Gleichgewichtsberechnung folgt

$$\text{Alkalinität} = 2(5.16232 \times 10^{-4}) = 1.03246 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1},$$

$$\boxed{\text{Alkalinität} = 1.03 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}.$$

Verwendet man stattdessen die näherungsweise berechnete Calciumkonzentration, ergibt sich

$$\boxed{\text{Alkalinität} \simeq 1.02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}.$$

6.8

Wir rechnen die gemessene Calciumkonzentration um:

$$x = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{100 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}{40.1 \text{ g mol}^{-1}} = 2.49377 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Die Sättigung mit Calciumcarbonat legt die Carbonatkonzentration fest:

$$D = [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{sp}}{x} = \frac{4.50 \times 10^{-9}}{2.49377 \times 10^{-3}} = 1.80450 \times 10^{-6} \text{ M}.$$

Aus der zweiten Säuredissoziation folgt

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{Dh}{K_{a2}}.$$

Die vollständige Ladungsbilanz lautet somit

$$2x + h = \frac{Dh}{K_{a2}} + 2D + \frac{K_w}{h},$$

oder

$$\left(\frac{D}{K_{a2}} - 1\right)h^2 - (2x - 2D)h + K_w = 0.$$

Die Nullstelle, die dem in der Aufgabe angegebenen Wasser mit hohem CO_2 -Gehalt entspricht, ergibt

$$h = 1.29536 \times 10^{-7} \text{ M}, \quad [\text{HCO}_3^-] = 4.98397 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Das Gleichgewicht aus 6.5 bestimmt nun die Konzentration des molekular gelösten Kohlenstoffdioxids:

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = \frac{x[\text{HCO}_3^-]^2}{K_{\text{eq}}} = \frac{(2.49377 \times 10^{-3})(4.98397 \times 10^{-3})^2}{4.27932 \times 10^{-5}} = 1.44755 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Mit dem Henry-Gesetz folgt

$$p_{\text{CO}_2} = p^\circ \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]/c^\circ}{K_{\text{CO}_2}} = (1.01 \times 10^5) \frac{1.44755 \times 10^{-3}}{3.44 \times 10^{-2}} = 4.25007 \times 10^3 \text{ Pa}.$$

$$\boxed{p_{\text{CO}_2} = 4.25 \times 10^3 \text{ Pa}}$$

Mit der einfacheren Näherung $[\text{HCO}_3^-] \simeq 2x$ gilt

$$p_{\text{CO}_2} \simeq p^\circ \frac{4x^3}{K_{\text{eq}}K_{\text{CO}_2}} = \boxed{4.26 \times 10^3 \text{ Pa}}.$$

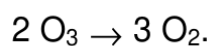
Das Volumen des Gasraums wird nicht benötigt: Die Gleichgewichtszusammensetzung der wässrigen Phase bestimmt den erforderlichen Gleichgewichtspartialdruck.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

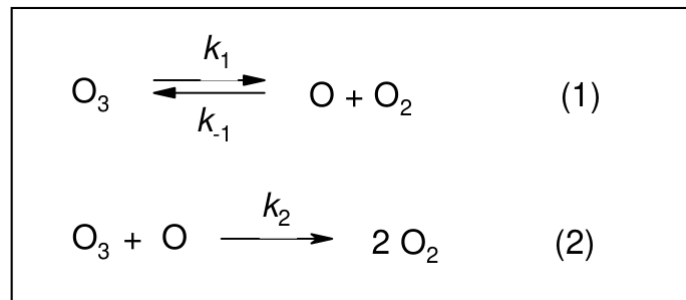
Aufgabe 7: Kinetisches Verhalten von Ozon

Ozon (O_3) ist eine Form des Sauerstoffs. Es ist ein natürlicher Bestandteil der Stratosphäre, wo es die Erde vor lebenszerstörender ultravioletter Strahlung schützt. Bei der Absorption von Licht in diesem Bereich wird Ozon in Disauerstoffmoleküle umgewandelt.

Für die Gesamtreaktion des Ozonzerfalls



wird einer der vorgeschlagenen Mechanismen wie folgt dargestellt:



Dabei sind k_1 , k_{-1} und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten.

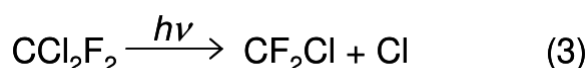
7.1 Wie lauten nach dem obigen Mechanismus die differentiellen Geschwindigkeitsgleichungen für die Bildung (oder den Verbrauch) von O_3 , O_2 und O zum Zeitpunkt t , wenn Schritt 2 als irreversibel angenommen wird?

7.2 Durch geeignete Annahmen lässt sich die Herleitung des Geschwindigkeitsgesetzes vereinfachen. Unter der Annahme, dass die Konzentration der O -Atome rasch ihren Gleichgewichtswert erreicht, kann ihre Konzentration mithilfe der Gleichgewichtskonstante der Reaktion (1) angegeben werden. Der zweite Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend. Leiten Sie unter dieser Gleichgewichtsnäherung die differentielle Geschwindigkeitsgleichung für die Abnahme von O_3 als Funktion der Konzentrationen von O_2 und O_3 her.

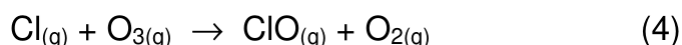
7.3 Eine weitere häufig verwendete Annahme ist, dass die Geschwindigkeiten der Bildung und des Verbrauchs von Sauerstoffatomen gleich sind (dies wird als stationärer Zustand bezeichnet). Zeigen Sie unter der Quasistationaritätsnäherung, also $d[\text{O}]/dt = 0$, dass die Geschwindigkeitsgleichung wie folgt lautet:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}.$$

Ein Reaktionsweg zum Abbau von Ozon ($2 \text{O}_3 \longrightarrow 3 \text{O}_2$) in der oberen Atmosphäre wird durch Freone katalysiert. Gelangt beispielsweise CCl_2F_2 (Freon-12) in die obere Atmosphäre, so können bei der UV-Photolyse von CCl_2F_2 gemäß der folgenden Reaktion Cl -Atome entstehen:



7.4 Ein Chloratom kann als Katalysator für den Ozonabbau wirken. Für den ersten langsamen Schritt eines Cl -katalysierten Mechanismus wird Folgendes vorgeschlagen:



Schlagen Sie unter der Annahme eines zweistufigen Mechanismus den zweiten Schritt des Mechanismus vor.

7.5 Die Aktivierungsenergie für den Cl -katalysierten Ozonabbau beträgt 2.1 kJ mol^{-1} , während die Aktivierungsenergie für die Reaktion ohne Katalysator 14.0 kJ mol^{-1} beträgt. Schätzen Sie das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante der katalysierten Reaktion zu derjenigen der unkatalysierten Reaktion bei 25°C ab. Nehmen Sie an, dass der Frequenzfaktor für beide Reaktionen gleich ist.

Antworten

- 7.1

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{O}_3]}{dt} &= -k_1[\text{O}_3] + k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] - k_2[\text{O}_3][\text{O}], \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] + 2k_2[\text{O}_3][\text{O}], \\ \frac{d[\text{O}]}{dt} &= k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] - k_2[\text{O}_3][\text{O}].\end{aligned}$$

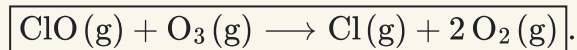
- 7.2 Bei wörtlicher Aufhebung der Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion im Gleichgewicht gilt:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}.$$

- 7.3

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}.$$

- 7.4



- 7.5

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} \approx 1.2 \times 10^2$$

—ein dimensionsloses Verhältnis von ungefähr 120.

Lösung

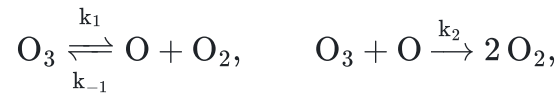
Die im Mechanismus vorkommenden Spezies sind nachstehend aufgeführt.

Formel	Name	SMILES
O_3	Ozon	<chem>O=[O+][O-]</chem>
O_2	Disauerstoff	<chem>O=O</chem>
O	Sauerstoffatom	<chem>[O]</chem>
Cl	Chloratom	<chem>[Cl]</chem>
ClO	Chlormonoxidradikal	<chem>Cl[O]</chem>
CCl_2F_2	Dichlordifluormethan (Freon-12)	<chem>FC(F)(Cl)Cl</chem>
CF_2Cl	Chlordifluormethylradikal	<chem>F[C](F)Cl</chem>

Die SMILES-Darstellung von Ozon zeigt eine mesomere Grenzstruktur; das tatsächliche Molekül ist gewinkelt und besitzt gleichwertige Sauerstoff–Sauerstoff-Bindungen. Diese SMILES geben keine elektronischen Spinzustände an, auch nicht den Triplett-Grundzustand von Disauerstoff. Die in Reaktion (3) dargestellte Photolyse beinhaltet eine homolytische Spaltung der Kohlenstoff–Chlor-Bindung, bei der jedes Radikalfragment ein Bindungselektron erhält.

7.1

Für die Elementarreaktionen



werden die Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionsereignisse definiert als

$$v_1 = k_1[\text{O}_3], \quad v_{-1} = k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2], \quad v_2 = k_2[\text{O}_3][\text{O}].$$

Jedes Reaktionsereignis in Vorwärtsrichtung von Schritt (1) verbraucht ein Ozonmolekül und bildet ein Sauerstoffatom sowie ein Disauerstoffmolekül. Das Rückreaktionsereignis hat die entgegengesetzten Auswirkungen. Jedes Reaktionsereignis von Schritt (2) verbraucht ein Ozonmolekül und ein Sauerstoffatom und bildet zwei Disauerstoffmoleküle. Daher gilt:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} &= -v_1 + v_{-1} - v_2, \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= v_1 - v_{-1} + 2v_2, \\ \frac{d[\text{O}]}{dt} &= v_1 - v_{-1} - v_2. \end{aligned}$$

Durch Einsetzen erhält man die drei ausgeschriebenen Gleichungen im Abschnitt Antworten.

Zur Überprüfung der Atombilanz gilt:

$$\frac{d}{dt}(3[\text{O}_3] + 2[\text{O}_2] + [\text{O}]) = 0.$$

Werden die Konzentrationen in mol L^{-1} angegeben, so hat k_1 die Einheit s^{-1} , während k_{-1} und k_2 die Einheit $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ haben.

7.2

Für das Gleichgewicht in Schritt (1) gilt:

$$k_1[\text{O}_3] = k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2],$$

also

$$K_c = \frac{[\text{O}][\text{O}_2]}{[\text{O}_3]} = \frac{k_1}{k_{-1}}, \quad [\text{O}]_{\text{eq}} = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2]}.$$

Wendet man die wörtliche Aufhebung der Gleichgewichtsgeschwindigkeiten $v_1 = v_{-1}$ auf die Ozonbilanz aus 7.1 an, erhält man

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = v_2 = k_2[\text{O}_3][\text{O}]_{\text{eq}}.$$

Somit gilt:

$$\boxed{-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2]}}.$$

Dieser Ausdruck ist zweiter Ordnung bezüglich Ozon und invers erster Ordnung bezüglich Disauerstoff. Die hier verwendete Aufhebung der Gleichgewichtsgeschwindigkeiten unterscheidet sich von der im Folgenden angesetzten Quasistationaritätsbedingung.

7.3

Die Quasistationaritätsbedingung für Sauerstoffatome lautet:

$$0 = \frac{d[\text{O}]}{dt} = k_1 [\text{O}_3] - (k_{-1} [\text{O}_2] + k_2 [\text{O}_3]) [\text{O}].$$

Folglich gilt:

$$[\text{O}]_{\text{ss}} = \frac{k_1 [\text{O}_3]}{k_{-1} [\text{O}_2] + k_2 [\text{O}_3]}.$$

Dieselbe Bedingung lässt sich schreiben als

$$v_1 - v_{-1} = v_2.$$

Einsetzen in die Ozonbilanz ergibt:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = v_1 - v_{-1} + v_2 = 2v_2.$$

Damit gilt:

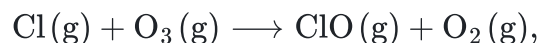
$$\boxed{-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2k_2 [\text{O}_3] [\text{O}]_{\text{ss}} = \frac{2k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2] + k_2 [\text{O}_3]}}.$$

Der Faktor zwei hat einen stöchiometrischen Ursprung: Schritt (2) verbraucht ein Ozonmolekül, während die Nettoreaktion in Vorwärtsrichtung von Schritt (1) ein weiteres Ozonmolekül verbraucht, um das in Schritt (2) verbrauchte Sauerstoffatom zu ersetzen.

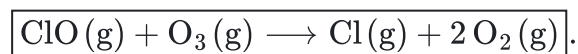
7.4

Der zweite Schritt muss das Zwischenprodukt Chlormonoxid verbrauchen, den Chlorkatalysator regenerieren und die Gesamtreaktion $2 \text{O}_3 \longrightarrow 3 \text{O}_2$ vervollständigen.

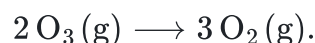
Subtrahiert man den gegebenen ersten Schritt



von der geforderten Gesamtreaktion, erhält man



Bei der Addition dieser beiden Schritte kürzen sich sowohl Cl als auch ClO heraus, und es verbleibt:



Im vorgeschlagenen Schritt bleiben ein Chloratom und vier Sauerstoffatome erhalten. Chlor wird regeneriert und ist daher der Katalysator; Chlormonoxid wird gebildet und anschließend verbraucht und ist daher ein Zwischenprodukt.

7.5

Die Arrhenius-Gleichung lautet:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Da die Frequenzfaktoren als gleich angenommen werden, gilt:

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} = \exp\left(\frac{E_{a,\text{uncat}} - E_{a,\text{cat}}}{RT}\right).$$

Die Differenz der Aktivierungsenergien und die Temperatur betragen

$$\Delta E_a = (14.0 - 2.1) \text{ kJ mol}^{-1} = 11900 \text{ J mol}^{-1},$$

$$T = 25 + 273.15 = 298.15 \text{ K}.$$

Mit $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ erhält man

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} = \exp\left[\frac{11900 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})}\right] = e^{4.8007} = 121.6.$$

Daher gilt:

$$\boxed{\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} \approx 1.2 \times 10^2}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 8: Proteinfaltung

Die meisten Proteine liegen gewöhnlich nur in zwei Formen vor, der nativen Form (N) und der entfalteten Form (U), wenn sie thermisch oder chemisch denaturiert werden, ohne dass andere stabile Zwischenzustände in nennenswerten Konzentrationen im Gleichgewicht mit der nativen und der entfalteten Form vorliegen. Für diese Proteine lässt sich das Faltungs-Entfaltungs-Gleichgewicht durch die folgende einfache chemische Gleichung beschreiben:



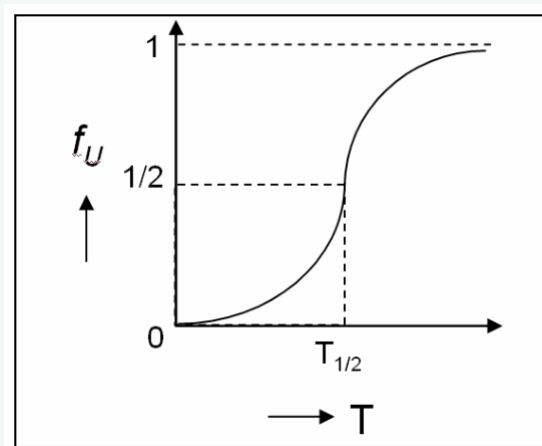
Dabei bezeichnen N und U den gefalteten Zustand (nativen Zustand) bzw. den entfalteten Zustand (denaturierten Zustand) des Proteins. $K(T)$ ist die Gleichgewichtskonstante des Vorgangs bei der absoluten Temperatur T .

8.1 Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante des Vorgangs, wenn der native und der denaturierte Zustand im Gleichgewicht zu gleichen Anteilen vorliegen?

8.2 Wie groß ist die Änderung der freien Standardenthalpie des Vorgangs ($\Delta G^\circ(T)$), wenn der native und der denaturierte Zustand im Gleichgewicht zu gleichen Anteilen vorliegen? Geben Sie Ihre Antwort in SI-Einheiten an.

8.3 Wenn $(C_N)_{\text{eq}}$ und $(C_U)_{\text{eq}}$ die Gleichgewichtskonzentrationen von N bzw. U in Lösung bezeichnen und C die Gesamtkonzentration des Proteins ist, ist der Anteil des gesamten Proteins, der unter Gleichgewichtsbedingungen entfaltet vorliegt, durch $f_U = (C_U)_{\text{eq}}/C$ gegeben. Leiten Sie einen Ausdruck für f_U in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonstante K her. Geben Sie den vollständigen Rechenweg auf dem Antwortbogen an.

Wird ein Protein durch Erhöhung der Temperatur der Lösung denaturiert, nimmt der Anteil des entfalteten Proteins mit der Temperatur zu, wie in der folgenden Abbildung dargestellt.



Der Mittelpunkt der Denaturierungskurve ist durch $f_U = \frac{1}{2}$ und $T = T_{1/2}$ gegeben. Letztere wird häufig als Denaturierungstemperatur bezeichnet. Bei Temperaturen oberhalb von $T_{1/2}$ steigt f_U über $\frac{1}{2}$, während f_U bei Temperaturen unterhalb von $T_{1/2}$ unter $\frac{1}{2}$ sinkt.

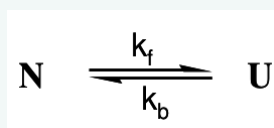
8.4 Welches Vorzeichen hat $\Delta G^\circ(T)$ bei Temperaturen unterhalb und oberhalb von $T_{1/2}$? Wählen Sie Ihre Antwort aus den folgenden Möglichkeiten aus.

- a) Negativ sowohl unterhalb als auch oberhalb von $T_{1/2}$.
- b) Positiv sowohl unterhalb als auch oberhalb von $T_{1/2}$.
- c) Positiv unterhalb von $T_{1/2}$, aber negativ oberhalb von $T_{1/2}$.
- d) Negativ unterhalb von $T_{1/2}$, aber positiv oberhalb von $T_{1/2}$.

8.5 Wie verändert sich die Änderung der freien Standardenthalpie des Vorgangs, wenn die Temperatur (i) über $T_{1/2}$ erhöht und (ii) unter $T_{1/2}$ gesenkt wird? Wählen Sie Ihre Antwort aus den folgenden Möglichkeiten aus.

- a) Sie nimmt in beiden Fällen ab.
- b) Sie nimmt in beiden Fällen zu.
- c) Sie nimmt oberhalb von $T_{1/2}$ zu, aber unterhalb von $T_{1/2}$ ab.
- d) Sie nimmt oberhalb von $T_{1/2}$ ab, aber unterhalb von $T_{1/2}$ zu.

Die Kinetik der Entfaltung und Rückfaltung eines Proteins ist in jüngster Zeit zu einem intensiv untersuchten Forschungsgebiet geworden. Die chemische Gleichung für den Vorgang lässt sich wie folgt umschreiben:



Dabei bezeichnen k_f und k_b die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- bzw. Rückreaktion, wobei angenommen wird, dass sowohl der Hin- als auch der Rückvorgang Elementarschritte sind, die einer Kinetik erster Ordnung folgen.

- 8.6** Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Gleichgewichtskonstante K und den Geschwindigkeitskonstanten k_f und k_b für die oben angegebene einfache chemische Gleichung und die kinetischen Elementarschritte zur Beschreibung der Faltung und Entfaltung des Proteins?
- 8.7** Leiten Sie ein Geschwindigkeitsgesetz für den Gesamtvorgang her, also dC_U/dt , das nur von den Geschwindigkeitskonstanten, C_U und $(C_U)_{eq}$ abhängt.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **8.1:** $K = 1$, dimensionslos.
- **8.2:** $\Delta G^\circ(T) = 0 \text{ J mol}^{-1}$.
- **8.3:** $f_U = \frac{K}{1 + K}$.
- **8.4:** (c) – positiv unterhalb von $T_{1/2}$, negativ oberhalb von $T_{1/2}$.
- **8.5:** (d) – bezogen auf ihren Wert bei $T_{1/2}$ nimmt ΔG° beim Erwärmen über den Mittelpunkt ab und beim Abkühlen unter diesen zu.
- **8.6:** $K = \frac{k_f}{k_b}$.
- **8.7:** $\frac{dC_U}{dt} = (k_f + k_b) [(C_U)_{eq} - C_U]$.

Lösung

Im Folgenden ist der Hinprozess stets die Entfaltung, $N \rightarrow U$. Die Bezeichnungen stehen für die native und die entfaltete Konformation desselben Proteins. Seine Molekülstruktur ist nicht angegeben, sodass keine eindeutige SMILES-Darstellung zugeordnet werden kann; gewöhnliche SMILES beschreiben außerdem nicht die Faltungskonformation.

8.1

Für das Zwei-Zustands-Gleichgewicht $N \rightleftharpoons U$ ist die Gleichgewichtskonstante im hier verwendeten Konzentrationsmodell

$$K(T) = \frac{(C_U)_{eq}}{(C_N)_{eq}}.$$

Gleiche Anteile bedeuten gleiche Konzentrationen, sodass

$$K(T) = 1.$$

Das Verhältnis und damit K sind dimensionslos.

8.2

Für die freie Standardreaktionsenthalpie und die Gleichgewichtskonstante gilt

$$\Delta G^\circ(T) = -RT \ln K(T).$$

Mit $K = 1$ ergibt sich

$$\Delta G^\circ(T) = -RT \ln 1 = 0 \text{ J mol}^{-1}.$$

8.3

Aus der Erhaltung der Gesamtkonzentration des Proteins folgt

$$C = (C_N)_{\text{eq}} + (C_U)_{\text{eq}}.$$

Da

$$(C_U)_{\text{eq}} = K(C_N)_{\text{eq}},$$

ist der entfaltete Anteil

$$\begin{aligned} f_U &= \frac{(C_U)_{\text{eq}}}{(C_N)_{\text{eq}} + (C_U)_{\text{eq}}} \\ &= \frac{K(C_N)_{\text{eq}}}{(1 + K)(C_N)_{\text{eq}}} \\ &= \boxed{\frac{K}{1 + K}}. \end{aligned}$$

Äquivalent dazu gilt

$$K = \frac{f_U}{1 - f_U}.$$

8.4

Unterhalb des Denaturierungsmittelpunkts gilt

$$f_U < \frac{1}{2} \implies K = \frac{f_U}{1 - f_U} < 1.$$

Damit ist $\ln K < 0$, und wegen $R, T > 0$ gilt

$$\Delta G^\circ(T) = -RT \ln K > 0.$$

Oberhalb des Mittelpunkts gilt

$$f_U > \frac{1}{2} \implies K > 1 \implies \Delta G^\circ(T) < 0.$$

Daher lautet die Antwort **(c)**:

$$\boxed{\begin{cases} \Delta G^\circ(T) > 0, & T < T_{1/2}, \\ \Delta G^\circ(T) = 0, & T = T_{1/2}, \\ \Delta G^\circ(T) < 0, & T > T_{1/2}. \end{cases}}$$

8.5

Bei $T_{1/2}$ ergeben sich aus den gleichen Anteilen $K = 1$ und $\Delta G^\circ = 0$.

(i) Beim Erwärmen über $T_{1/2}$ nimmt der entfaltete Anteil zu, sodass $K > 1$ gilt. Folglich wird $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ negativ: Die freie Standardenthalpie **nimmt gegenüber ihrem Wert am Mittelpunkt ab**.

(ii) Beim Abkühlen unter $T_{1/2}$ nimmt der entfaltete Anteil ab, sodass $K < 1$ gilt. Folglich wird ΔG° positiv: Die freie Standardenthalpie **nimmt gegenüber ihrem Wert am Mittelpunkt zu**.

Somit ist die beabsichtigte Antwort

(d).

8.6

Die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion erster Ordnung sind

$$r_f = k_f C_N, \quad r_b = k_b C_U.$$

Im Gleichgewicht sind diese Geschwindigkeiten gleich:

$$k_f (C_N)_{\text{eq}} = k_b (C_U)_{\text{eq}}.$$

Durch Umstellen ergibt sich

$$K = \frac{(C_U)_{\text{eq}}}{(C_N)_{\text{eq}}} = \frac{k_f}{k_b}.$$

Beide Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung haben die SI-Einheit s^{-1} , sodass ihr Verhältnis dimensionslos ist.

8.7

Bei konstanter Temperatur beträgt die Nettobildungsgeschwindigkeit des entfalteten Proteins

$$\frac{dC_U}{dt} = k_f C_N - k_b C_U.$$

Die Gesamtkonzentration des Proteins bleibt erhalten:

$$C_N + C_U = C.$$

Einsetzen von $C_N = C - C_U$ ergibt

$$\frac{dC_U}{dt} = k_f C - (k_f + k_b) C_U.$$

Im Gleichgewicht verschwindet die Ableitung, sodass

$$k_f C = (k_f + k_b) (C_U)_{\text{eq}}.$$

Durch Eliminieren von C erhält man das gesuchte Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{dC_U}{dt} = (k_f + k_b) [(C_U)_{\text{eq}} - C_U].$$

Dies sagt korrekt eine Zunahme von C_U voraus, wenn die Konzentration unter ihrem Gleichgewichtswert liegt, und eine Abnahme, wenn sie darüber liegt. Werden die Konzentrationen in mol m^{-3} angegeben, hat die Geschwindigkeit die Einheit $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.