

IChO 2006

Theorieaufgaben und Lösungen · Gyeongsan, Korea · 11 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

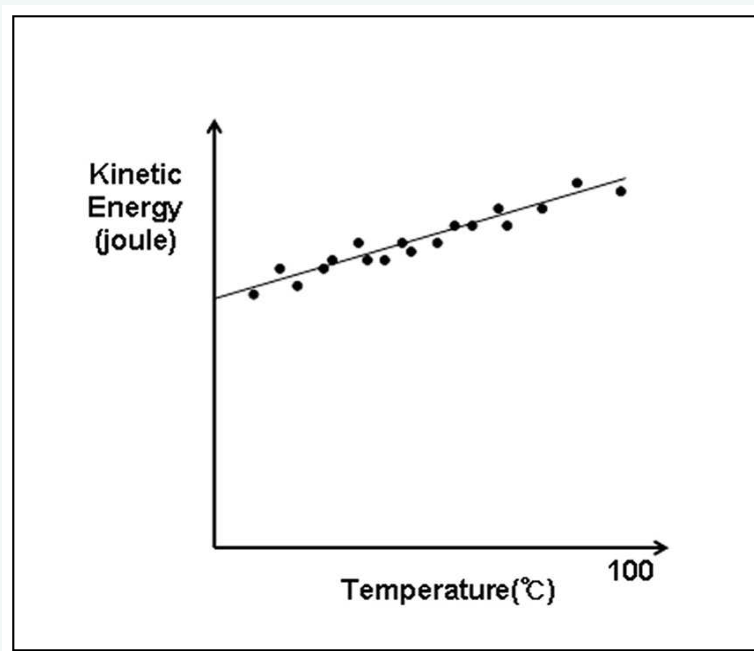
eulersolve.org/icho/2006/

Aufgabe 1: Avogadro-Zahl

Kugelförmige Wassertropfchen sind in Argongas dispergiert. Bei 27 °C hat jedes Tröpfchen einen Durchmesser von 1.0 Mikrometer und stößt mit Argonatomen zusammen. Nehmen Sie an, dass keine Zusammenstöße zwischen den Tröpfchen auftreten. Die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit dieser Tröpfchen wurde bei 27 °C zu 0.50 cm s^{-1} bestimmt. Die Dichte eines Wassertropfchens beträgt 1.0 g cm^{-3} .

1.1 Berechnen Sie die mittlere kinetische Energie ($mv^2/2$) dieses Tröpfchens bei 27 °C. Das Volumen einer Kugel ist durch $(4/3) \pi r^3$ gegeben, wobei r der Radius ist.

Wenn sich die Temperatur ändert, ändern sich auch die Größe und die Geschwindigkeit des Tröpfchens. Die mittlere kinetische Energie eines Tröpfchens zwischen 0 °C und 100 °C erweist sich als lineare Funktion der Temperatur. Nehmen Sie an, dass diese Abhängigkeit auch unterhalb von 0 °C linear bleibt.



Im thermischen Gleichgewicht ist die mittlere kinetische Energie unabhängig von den Teilchenmassen gleich (Gleichverteilungssatz).

Die spezifische Wärmekapazität von Argongas (Atomgewicht 40) bei konstantem Volumen beträgt $0.31 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

1.2. Berechnen Sie die Avogadro-Zahl, ohne das ideale Gasgesetz, die Gaskonstante oder die Boltzmann-Konstante zu verwenden.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 1.1: $\overline{E}_k = 6.5 \times 10^{-21} \text{ J}$ pro Tröpfchen.
- 1.2: $N_A = 5.7 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Lösung

1.1

Der Radius und die Dichte des Tröpfchens in SI-Einheiten sind

$$r = \frac{1.0 \times 10^{-6}}{2} = 5.0 \times 10^{-7} \text{ m}, \quad \rho = 1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}.$$

Seine Masse beträgt daher

$$m = \rho \frac{4\pi r^3}{3} = (1.0 \times 10^3) \frac{4\pi}{3} (5.0 \times 10^{-7})^3 = 5.236 \times 10^{-16} \text{ kg}.$$

Die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit beträgt

$$v_{\text{rms}} = 0.50 \text{ cm s}^{-1} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}.$$

Da $v_{\text{rms}}^2 = \langle v^2 \rangle$ gilt, beträgt die mittlere kinetische Translationsenergie

$$\begin{aligned} \overline{E}_k &= \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m v_{\text{rms}}^2 \\ &= \frac{1}{2} (5.236 \times 10^{-16}) (5.0 \times 10^{-3})^2 \\ &= 6.545 \times 10^{-21} \text{ J}. \end{aligned}$$

Auf zwei signifikante Stellen gerundet ergibt sich

$$\boxed{\overline{E}_k = 6.5 \times 10^{-21} \text{ J}}.$$

1.2

In der in dieser Aufgabe verwendeten klassischen Betrachtung ergibt die Extrapolation der mittleren kinetischen Translationsenergie am absoluten Nullpunkt den Wert null. Folglich hat die angegebene lineare Temperaturabhängigkeit die Form

$$\overline{E}_k = aT,$$

wobei T die absolute Temperatur ist. Bei 27 °C gilt

$$T_0 = 300.15 \text{ K},$$

sodass sich für die Energiezunahme pro Teilchen und Kelvin ergibt:

$$a = \frac{d\overline{E}_k}{dT} = \frac{\overline{E}_k(T_0)}{T_0} = \frac{6.545 \times 10^{-21}}{300.15} = 2.181 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}.$$

Nach dem angegebenen Gleichverteilungssatz hat ein Argonatom bei derselben Temperatur dieselbe mittlere kinetische Translationsenergie wie ein Tröpfchen. Somit gilt derselbe Wert von a für jedes Argonatom.

Argon ist einatomig, daher besteht seine thermische Energie in dieser klassischen Betrachtung aus kinetischer Translationsenergie. Bei konstantem Volumen ist die molare Wärmekapazität daher

$$C_{V,m} = \frac{dU_m}{dT} = N_A \frac{d\bar{E}_k}{dT} = N_A a.$$

Aus der angegebenen spezifischen Wärmekapazität ergibt sich

$$C_{V,m} = (0.31 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1})(40 \text{ g mol}^{-1}) = 12.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Damit folgt

$$\begin{aligned} N_A &= \frac{C_{V,m}}{a} = \frac{C_{V,m} T_0}{\bar{E}_k(T_0)} \\ &= \frac{(12.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(300.15 \text{ K})}{6.545 \times 10^{-21} \text{ J}} \\ &= 5.687 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Auf zwei signifikante Stellen gerundet ergibt sich

$$\boxed{N_A = 5.7 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

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

Aufgabe 2: Nachweis von Wasserstoff

Wasserstoff ist im Universum weit verbreitet. Das Leben im Universum beruht letztlich auf Wasserstoff.

2.1 Im Universum gibt es etwa 1×10^{23} Sterne. Nehmen Sie an, dass sie unserer Sonne gleichen (Radius: 700.000 km; Dichte: 1.4 g cm^{-3} ; Massenanteile: 3/4 Wasserstoff und 1/4 Helium). Schätzen Sie die Anzahl der Protonen in den Sternen des Universums auf eine signifikante Stelle.

In den 1920er-Jahren entdeckte Cecilia Payne durch Spektralanalyse des Sternenlichts, dass Wasserstoff in den meisten Sternen das häufigste Element ist.

2.2 Für den elektronischen Übergang eines Wasserstoffatoms gilt $\Delta E(n_i \rightarrow n_f) = -C(1/n_f^2 - 1/n_i^2)$, wobei n die Hauptquantenzahl und C eine Konstante ist. Zum Nachweis des Übergangs $\Delta E(3 \rightarrow 2)$ (656,3 nm in der Balmer-Serie) muss das Elektron im Grundzustand des Wasserstoffatoms zunächst in den Zustand $n = 2$ angeregt werden. Berechnen Sie die Wellenlänge (in nm) der Absorptionslinie im Sternenlicht, die dem Übergang $\Delta E(1 \rightarrow 2)$ entspricht.

2.3 Nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz ist die Wellenlänge (λ), bei der die von einem schwarzen Körper bei der Temperatur T emittierte Lichtintensität maximal ist, durch $\lambda T = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}$ gegeben. Berechnen Sie die Oberflächentemperatur eines Sterns, dessen

Schwarzkörperstrahlung ihr Intensitätsmaximum bei der Wellenlänge hat, die der Anregung $n = 1 \rightarrow n = 2$ von Wasserstoff entspricht.

Der Grundzustand von Wasserstoff ist aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Protons und dem des Elektrons in zwei Hyperfeinniveaus aufgespalten. Im Jahr 1951 entdeckte Purcell eine Spektrallinie bei 1420 MHz, die auf den Hyperfeinübergang von Wasserstoff im interstellaren Raum zurückzuführen ist.

2.4 Wasserstoff im interstellaren Raum kann durch Sternenlicht nicht elektronisch angeregt werden. Die kosmische Hintergrundstrahlung, die einer Temperatur von 2,7 K entspricht, kann jedoch den Hyperfeinübergang auslösen. Berechnen Sie die Temperatur eines schwarzen Körpers, dessen Intensitätsmaximum dem Übergang bei 1420 MHz entspricht.

2.5 Wien erzeugte Wasserstoffionen durch eine elektrische Entladung in Wasserstoffgas bei sehr niedrigem Druck und bestimmte den e/m -Wert, der sich als der höchste unter den verschiedenen untersuchten Gasen erwies. Im Jahr 1919 beschoss Rutherford Stickstoff mit Alphateilchen und beobachtete die Emission eines positiv geladenen Teilchens, das sich als das von Wien beobachtete Wasserstoffion erwies. Rutherford nannte dieses Teilchen „Proton“. Füllen Sie die Lücke aus.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1:** 1×10^{80} Protonen in Sternen, einschließlich der Protonen in Heliumkernen.
- **2.2:** 121.5 nm, die Absorptionswellenlänge der Lyman- α -Linie.
- **2.3:** 2.4×10^4 K.
- **2.4:** 1.4×10^{-2} K, unter Verwendung der angegebenen Wellenlängenform des Wienschen Verschiebungsgesetzes.
- **2.5:** ${}^{14}_7\text{N} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{17}_8\text{O} + {}^1_1\text{H}$. Das emittierte Teilchen ist ein Proton, das Wasserstoff-1-Kation, $[1\text{H}^+]$.

Lösung

2.1

Für diese Abschätzung werden Wasserstoff als Wasserstoff-1 und Helium als Helium-4 mit molaren Massen von näherungsweise 1 g mol^{-1} bzw. 4 g mol^{-1} angenommen. Verwenden Sie $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Der Radius jedes Sterns beträgt

$$R = 700,000 \text{ km} = 7.00 \times 10^{10} \text{ cm}.$$

Seine Masse beträgt daher

$$\begin{aligned}
 M_{\star} &= \rho \frac{4\pi R^3}{3} \\
 &= (1.4 \text{ g cm}^{-3}) \frac{4\pi}{3} (7.00 \times 10^{10} \text{ cm})^3 \\
 &= 2.011 \times 10^{33} \text{ g}.
 \end{aligned}$$

Jeder Wasserstoffkern enthält ein Proton, jeder Heliumkern zwei. Somit beträgt die Anzahl der Protonen pro Stern

$$\begin{aligned}
 N_{p,\star} &= \frac{(3/4)M_{\star}}{1 \text{ g mol}^{-1}} N_A + 2 \frac{(1/4)M_{\star}}{4 \text{ g mol}^{-1}} N_A \\
 &= (2.011 \times 10^{33} \text{ g}) (0.75 + 0.125) \frac{6.022 \times 10^{23}}{\text{g}} \\
 &= 1.060 \times 10^{57}.
 \end{aligned}$$

Multiplikation mit der Anzahl der Sterne ergibt

$$N_{p,\text{universe}} = (1 \times 10^{23})(1.060 \times 10^{57}) = 1.060 \times 10^{80}.$$

Auf eine signifikante Stelle gerundet ergibt sich

$$\boxed{N_{p,\text{universe}} = 1 \times 10^{80}}.$$

2.2

Die Energieänderung des Atoms beim Emissionsübergang $3 \rightarrow 2$ beträgt

$$\Delta E_{3 \rightarrow 2} = -C \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = -\frac{5C}{36}.$$

Das emittierte Photon besitzt daher die positive Energie

$$\frac{hc}{\lambda_{32}} = \frac{5C}{36}.$$

Für die Absorption von $n = 1$ nach $n = 2$ gilt

$$\Delta E_{1 \rightarrow 2} = -C \left(\frac{1}{4} - 1 \right) = \frac{3C}{4} = \frac{hc}{\lambda_{12}}.$$

Durch Bildung des Verhältnisses fallen h , c und C heraus:

$$\frac{\lambda_{32}}{\lambda_{12}} = \frac{3/4}{5/36} = \frac{27}{5}.$$

Daraus folgt

$$\lambda_{12} = \frac{5}{27}(656.3 \text{ nm}) = 121.537 \dots \text{ nm},$$

also

$$\boxed{\lambda_{12} = 121.5 \text{ nm}}.$$

Dies ist die Lyman- α -Linie im ultravioletten Bereich.

2.3

Mit der in 2.2 ermittelten Wellenlänge und der angegebenen Wienschen Konstante ergibt sich

$$T = \frac{2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}}{121.537 \times 10^{-9} \text{ m}} = 2.3861 \times 10^4 \text{ K}.$$

Die Wiensche Konstante ist mit zwei signifikanten Stellen angegeben, sodass sich ergibt:

$$\boxed{T = 2.4 \times 10^4 \text{ K}}.$$

2.4

Zunächst wird die Übergangsfrequenz unter Verwendung von $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ in eine Wellenlänge umgerechnet:

$$\begin{aligned} \nu &= 1420 \text{ MHz} = 1.420 \times 10^9 \text{ s}^{-1}, \\ \lambda &= \frac{c}{\nu} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1.420 \times 10^9 \text{ s}^{-1}} = 0.2111 \text{ m}. \end{aligned}$$

Dies ist die Wasserstofflinie bei etwa 21 cm. Die Anwendung der in 2.3 angegebenen Wellenlängenform des Wienschen Verschiebungsgesetzes ergibt

$$T = \frac{2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}}{0.2111 \text{ m}} = 1.374 \times 10^{-2} \text{ K}.$$

Somit gilt

$$\boxed{T = 1.4 \times 10^{-2} \text{ K}}.$$

Die Hintergrundstrahlung bei 2.7 K kann dennoch Photonen dieser Frequenz liefern, da ein schwarzer Körper über einen kontinuierlichen Wellenlängenbereich emittiert.

2.5

Das einfallende Alphateilchen ist ein Helium-4-Kern, $[{}^4\text{He}+2]$. Das emittierte Proton ist ein Wasserstoff-1-Kation, $[{}^1\text{H}+]$.

Unter der Annahme, dass das Stickstofftarget aus Stickstoff-14 besteht, wird die Reaktion mit einem unbekannten Restkern formuliert:



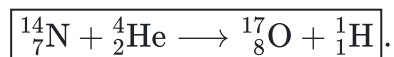
Aus der Erhaltung der Nukleonenzahl folgt

$$14 + 4 = A + 1 \quad \Rightarrow \quad A = 17.$$

Aus der Erhaltung der Kernladung folgt

$$7 + 2 = Z + 1 \quad \Rightarrow \quad Z = 8.$$

Die Ordnungszahl 8 entspricht Sauerstoff, sodass der Restkern Sauerstoff-17 ist. Die vollständige Reaktionsgleichung lautet



Beide Seiten enthalten 18 Nukleonen und eine Gesamtkernladung von $+9e$. Die Gleichung beschreibt eine Kernumwandlung; Elektronenhüllen und chemische Bindungen sind nicht angegeben.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Interstellare Chemie

Die frühe interstellare Chemie wird als eine Vorstufe des Lebens auf der Erde angesehen. Moleküle können im Weltraum durch heterogene Reaktionen an der Oberfläche von Staubteilchen entstehen, die häufig als interstellare Eiskörner (IIGs) bezeichnet werden. Betrachten Sie die Reaktion zwischen H- und C-Atomen auf der IIG-Oberfläche, bei der CH entsteht. Das Produkt CH kann entweder von der Oberfläche desorbieren oder durch Oberflächenmigration mit adsorbierten H-Atomen weiterreagieren und dabei CH₂, CH₃ usw. bilden.

Je nachdem, mit welcher Energie ein Molekül von seinem Bindungsplatz „springt“, verlässt es die Oberfläche entweder dauerhaft (Desorption) oder kehrt an eine neue Position auf der Oberfläche zurück (Migration). Die Geschwindigkeiten der Desorption und der Migrationssprünge folgen der Arrhenius-Gleichung, $k = A \exp(-E/RT)$, wobei k die Geschwindigkeitskonstante für die Desorption oder den Migrationssprung, A die Sprungfrequenz und E die Aktivierungsenergie für den jeweiligen Vorgang ist.

3.1 Die Desorption von CH von der IIG-Oberfläche folgt einer Kinetik erster Ordnung. Berechnen Sie die mittlere Verweilzeit von CH auf der Oberfläche bei 20 K. Nehmen Sie an, dass $A = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ und $E_{\text{des}} = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ gelten.

3.2 Betrachten Sie die kürzeste Zeit, die eine CH-Einheit benötigt, um sich durch aufeinanderfolgende Migrationssprünge von ihrer Ausgangsposition auf die gegenüberliegende Seite eines IIG zu bewegen. Nehmen Sie an, dass die Aktivierungsenergie für die Migration (E_{mig}) 6 kJ mol^{-1} beträgt und das IIG eine Kugel mit einem Radius von $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ ist. Jeder Migrationssprung bewegt das Molekül seitlich um 0.3 nm weiter. Geben Sie Ihren Rechenweg an und wählen Sie Ihre Antwort aus den folgenden Möglichkeiten (a) – (e).

- (a) $t \leq 1 \text{ Tag}$
- (b) $10 \text{ Tage} \leq t \leq 10^2 \text{ yr}$
- (c) $10^3 \text{ yr} \leq t \leq 10^6 \text{ yr}$
- (d) $10^7 \text{ yrs} \leq t \leq 10^{10} \text{ yr}$
- (e) $t \geq 10^{11} \text{ yr}$

3.3 Betrachten Sie die Reaktion von CO mit H₂ zu H₂CO. Die Aktivierungsenergie an einem Metallkatalysator beträgt 20 kJ mol^{-1} ; bei 300 K wird Formaldehyd mit einer Geschwindigkeit von 1 Molekül/s pro aktivem Zentrum gebildet. Schätzen Sie die Geschwindigkeit der Formaldehydbildung pro aktivem Zentrum ab, wenn die Reaktion bei 20 K stattfindet.

3.4 Welche Auswahl umfasst alle zutreffenden Aussagen? Kreisen Sie eine Auswahl ein.

- (a) Die meisten CH-Spezies desorbieren von der IIG-Oberfläche, bevor sie durch Oberflächenmigration auf andere Reaktanten treffen.
- (b) IIGs können die Umwandlung einfacher Moleküle in komplexere Moleküle im interstellaren Raum unterstützen.
- (c) Damit eine Reaktion auf dem IIG während des Alters des Universums ($1 \times 10^{10} \text{ yr}$) mit einer nennenswerten Geschwindigkeit abläuft, darf die Reaktion keine oder nur eine vernachlässigbare Energiebarriere aufweisen.

☐ (a) ☐ (b) ☐ (c) ☐ (a, b) ☐ (a, c) ☐ (b, c) ☐ (a, b, c)

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1:** $\tau \approx 2.2 \times 10^{19} \text{ s} \approx 7.0 \times 10^{11} \text{ yr}$.
- **3.2:** $t \approx 4.9 \times 10^6 \text{ s} \approx 57 \text{ Tage}$; wählen Sie **(b)**.
- **3.3:** Bildungsgeschwindigkeit von Formaldehyd ($\text{C}=\text{O}$):
 $r_{20} \approx 1.8 \times 10^{-49} \text{ Moleküle s}^{-1} \text{ site}^{-1}$.
- **3.4:** Kreisen Sie **(b, c)** ein, im Rahmen des thermischen Arrhenius-Modells der Aufgabe.

Lösung

Verwenden Sie $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $1 \text{ yr} \approx 3.156 \times 10^7 \text{ s}$.

3.1 — Mittlere Verweilzeit

Die adsorbierte Spezies ist Methylidin, CH_2 , mit dem SMILES $[\text{CH}_2]$. Seine Bindung an das Eiskorn wird durch diesen SMILES nicht dargestellt.

Bei einer Desorption erster Ordnung ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül nach der Zeit t noch adsorbiert ist,

$$P(t) = e^{-k_{\text{des}} t}.$$

Daher beträgt seine mittlere Verweilzeit

$$\tau = \int_0^\infty P(t) dt = \frac{1}{k_{\text{des}}}.$$

Die Geschwindigkeitskonstante der Desorption ist

$$\begin{aligned} k_{\text{des}} &= A \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right) \\ &= (1.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) \exp\left[-\frac{12000 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(20 \text{ K})}\right] \\ &= 4.55 \times 10^{-20} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Somit gilt

$$\tau = \frac{1}{k_{\text{des}}} \approx 2.2 \times 10^{19} \text{ s} \approx 7.0 \times 10^{11} \text{ yr}.$$

Dies ist die mittlere Lebensdauer; die Halbwertszeit wäre hingegen $(\ln 2)/k_{\text{des}}$.

3.2 — Kürzeste Migrationszeit

Verwenden Sie dieselbe Temperatur und Sprungfrequenz wie in 3.1. Die Geschwindigkeitskonstante der Migration ist

$$k_{\text{mig}} = (1.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) \exp \left[-\frac{6000}{8.314 \times 20} \right]$$

$$= 2.13 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

Die mittlere Wartezeit pro Sprung beträgt folglich

$$\tau_{\text{jump}} = \frac{1}{k_{\text{mig}}} = 4.69 \times 10^3 \text{ s}.$$

Der kürzeste Weg auf der Oberfläche zwischen gegenüberliegenden Punkten einer Kugel ist ein halber Großkreis:

$$L = \pi r = \pi(0.1 \times 10^{-6} \text{ m}) = 3.14 \times 10^{-7} \text{ m}.$$

Wenn jeder Sprung entlang dieses Weges vorwärtsführt, beträgt die erforderliche Anzahl an Sprüngen

$$N \approx \frac{L}{\ell} = \frac{3.14 \times 10^{-7} \text{ m}}{0.3 \times 10^{-9} \text{ m}} = 1.05 \times 10^3.$$

Damit ergibt sich für die benötigte Zeit entlang des kürzesten Weges die Abschätzung

$$t = N\tau_{\text{jump}} = \frac{N}{k_{\text{mig}}}$$

$$\approx 4.91 \times 10^6 \text{ s}$$

$$\approx 56.8 \text{ Tage} \approx 0.156 \text{ yr}.$$

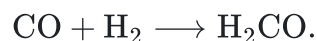
Somit gilt

Wählen Sie (b): $10 \text{ Tage} \leq t \leq 10^2 \text{ yr}.$

Diese Abschätzung setzt voraus, dass alle Sprünge zum gegenüberliegenden Punkt hin führen. Eine zufällige Migration erfordert im Allgemeinen mehr Sprünge.

3.3 — Formaldehydbildung bei 20 K

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet



Die Spezies sind Kohlenstoffmonoxid, CO, [C-]#[O+]; molekularer Wasserstoff, H₂, [H][H]; und Formaldehyd (Methanal), H₂CO, C=O.

Unter der Annahme derselben Aktivierungsenergie und desselben effektiven präexponentiellen Faktors bei beiden Temperaturen ergibt sich nach Arrhenius das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten zu

$$\frac{r_{20}}{r_{300}} = \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{20 \text{ K}} - \frac{1}{300 \text{ K}} \right) \right].$$

Durch Einsetzen von $E_a = 20000 \text{ J mol}^{-1}$ erhält man

$$\frac{r_{20}}{r_{300}} = \exp \left[-\frac{20000}{8.314} \left(\frac{1}{20} - \frac{1}{300} \right) \right] = e^{-112.26} = 1.76 \times 10^{-49}.$$

Da $r_{300} = 1 \text{ Molekül s}^{-1} \text{ site}^{-1}$ gilt, folgt

$r_{20} \approx 1.8 \times 10^{-49} \text{ Moleküle s}^{-1} \text{ site}^{-1}.$

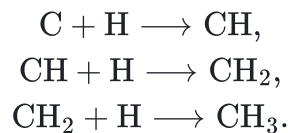
3.4 — Bewertung der Aussagen

(a) Falsch. Die Migration ist enorm viel schneller als die Desorption:

$$\frac{k_{\text{mig}}}{k_{\text{des}}} = \exp\left(\frac{E_{\text{des}} - E_{\text{mig}}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{6000}{8.314 \times 20}\right) \approx 4.7 \times 10^{15}.$$

Wenn keine Reaktion stattfindet, kann eine Methylidin-Spezies somit im Mittel etwa 4.7×10^{15} Migrationssprünge ausführen, bevor sie desorbiert. Die Migration bietet zahlreiche Gelegenheiten, auf andere adsorbierte Reaktanten zu treffen.

(b) Richtig. Die Eiskörner halten Reaktanten fest und ermöglichen durch Oberflächenmigration deren Zusammentreffen. Durch aufeinanderfolgende Additionen von Wasserstoff können komplexere Spezies aufgebaut werden:



Hier haben Kohlenstoff- und Wasserstoffatome die SMILES [C] bzw. [H]; Methylen, CH₂, hat den SMILES [CH2]; und das Methylradikal, CH₃, hat den SMILES [CH3]. Diese Gleichungen beschreiben Spezies auf der Oberfläche. Die SMILES geben weder ihre Bindung an die Oberfläche noch ihre Spinmultiplizitäten an.

(c) Richtig im zugrunde gelegten Modell der thermischen Aktivierung. Bei 20 K macht bereits die Barriere von 20 kJ mol⁻¹ in 3.3 die Reaktion über das angegebene Alter des Universums hinweg vernachlässigbar. Die erwartete Anzahl der in dieser Zeit pro aktivem Zentrum gebildeten Formaldehydmoleküle beträgt

$$\begin{aligned} r_{20} t_{\text{Universe}} &= (1.76 \times 10^{-49} \text{ s}^{-1} \text{ site}^{-1})(10^{10} \times 3.156 \times 10^7 \text{ s}) \\ &\approx 5.6 \times 10^{-32} \text{ site}^{-1}. \end{aligned}$$

Damit thermisch aktivierte chemische Reaktionen in nennenswertem Umfang ablaufen, muss die Reaktionsbarriere daher fehlen oder hinreichend klein sein.

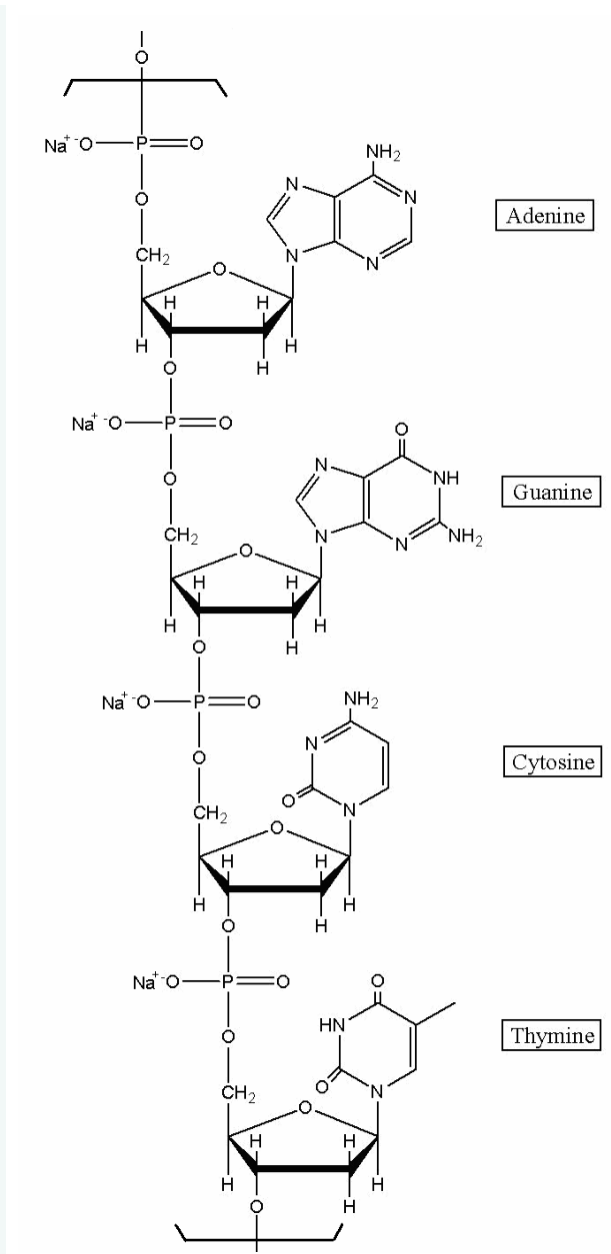
Folglich ist folgende Auswahl einzukreisen:

(b, c).

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Die Chemie der DNA

4.1 Im Jahr 1944 isolierte Oswald Avery genetisches Material und zeigte durch Elementaranalyse, dass es sich um ein Natriumsalz der Desoxyribonukleinsäure handelte. Ein DNA-Abschnitt mit der Formelmasse 1323.72 ist dargestellt.



Geben Sie unter der Annahme, dass die vier Basen in DNA in äquimolaren Mengen vorliegen, die Anzahl der H-Atome pro P-Atom an. Berechnen Sie (auf 3 signifikante Stellen) den theoretischen Massenanteil von H in Prozent, der bei der Elementaranalyse von DNA zu erwarten ist.

4.2 Chargaff extrahierte die getrennten Basen und bestimmte ihre Konzentrationen durch Messung der UV-Absorbanz. Zur Ermittlung der Stoffmengenkonzentration wurde das Lambert-Beer-Gesetz verwendet. Chargaff entdeckte die folgenden Stoffmengenverhältnisse der Basen in DNA:

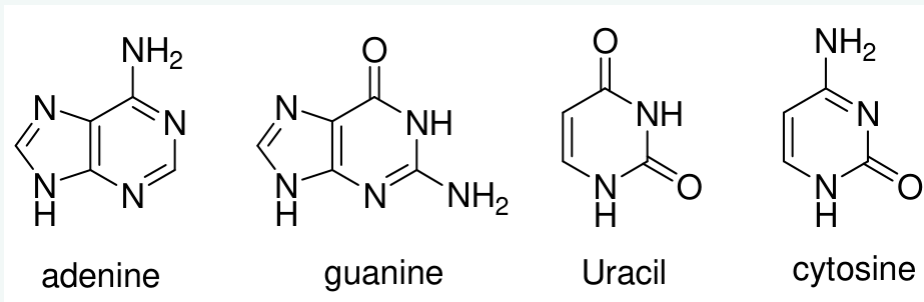
Adenin zu Guanin = 1.43	Thymin zu Cytosin = 1.43
Adenin zu Thymin = 1.02	Guanin zu Cytosin = 1.02

Chargaffs Entdeckung legte nahe, dass die Basen in DNA als Paare vorliegen könnten. Watson und Crick bemerkten in ihrer berühmten Veröffentlichung von 1953 in *Nature*: „Es ist uns nicht entgangen, dass die von uns postulierte spezifische Paarung unmittelbar einen möglichen Kopiermechanismus für das genetische Material nahelegt.“

Zeichnen Sie die Strukturen der spezifischen Basenpaarungen, die in DNA vorkommen. Kennzeichnen Sie die Wasserstoffbrückenbindungen. Lassen Sie das Zucker-Phosphat-Rückgrat weg.

4.3 Mutationen können durch andere als die oben genannten Basenpaarungen auftreten. Zeichnen Sie die Strukturen von drei beliebigen alternativen Basenpaaren.

4.4 Im Labor wurde gezeigt, dass die Bildung von Purin- und Pyrimidinbasen aus HCN , NH_3 und H_2O in der präbiotischen Atmosphäre der Erde plausibel ist. Geben Sie die Mindestanzahl an HCN - und H_2O -Molekülen an, die zur Bildung der folgenden Verbindungen erforderlich ist.



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **4.1: 11.25 Wasserstoffatome pro Phosphoratom;** theoretischer Wasserstoffgehalt **3.43 Massen-%.**
- **4.2: Adenin–Thymin** mit **zwei** Wasserstoffbrückenbindungen und **Guanin–Cytosin** mit **drei** Wasserstoffbrückenbindungen. Die Strukturen und die genauen Zuordnungen der Wasserstoffbrückenbindungen sind unten angegeben.
- **4.3:** Drei Beispiele sind das **Guanin–Thymin-Wobble-Paar**, das **Imino-Adenin–Cytosin-Paar** und das **Guanin–Adenin-Paar**, jeweils mit den beiden unten angegebenen Wasserstoffbrückenbindungen.
- **4.4:** Mindestanzahl der Moleküle pro Basenmolekül:

Base	HCN	H ₂ O
Adenin	5	0
Guanin	5	1
Uracil	4	2
Cytosin	4	1

Lösung

4.1 — Wasserstoffgehalt des Natriumsalzes der DNA

Die abgebildete Struktur ist ein innerer Abschnitt des Natriumsalzes der DNA mit der Sequenz 5'-AGCT-3'. Die SMILES-Darstellung dieses Kettenfragments einschließlich der Stereochemie der Zucker und der Natriumgegenionen lautet:

P(=O)([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2cnc3c(N)ncnc32)C[C@@H]1OP(=O)([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2cnc3c(=O)[nH]c(N)nc32)C[C@@H]1OP(=O)([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2ccc(N)nc2=O)C[C@@H]1OP(=O)([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2cc(C)c(=O)[nH]c2=O)C[C@@H]1O.[Na+].[Na+].[Na+].[Na+]

Das erste * steht für das 3'-Sauerstoffatom des vorhergehenden Restes, das letzte für das Phosphoratom der nachfolgenden Phosphatgruppe. Diese Platzhalter liegen außerhalb des bei der Zählung berücksichtigten Abschnitts.

Jeder Zuckerrest besitzt sieben an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome: eines, zwei, eines, eines und zwei an C1', C2', C3', C4' beziehungsweise C5'. Die inneren Phosphodiestergruppen in ihrer Natriumsalzform tragen keine zusätzlichen Wasserstoffatome bei.

Jede gebundene Base besitzt ein Wasserstoffatom weniger als die entsprechende freie Base, da bei der glykosidischen Verknüpfung ein N-H-Wasserstoffatom ersetzt wird.

Gebundene Base	Wasserstoffatome an der Base	Wasserstoffatome am Zucker	Summe
Adenin	4	7	11
Guanin	4	7	11
Cytosin	4	7	11
Thymin	5	7	12
Summe	17	28	45

Der Abschnitt enthält somit 45 Wasserstoffatome und vier Phosphoratome:

$$\frac{N_H}{N_P} = \frac{45}{4} = 11.25.$$

Der bei der Zählung berücksichtigte Abschnitt hat die Zusammensetzung C₃₉H₄₅N₁₅Na₄O₂₄P₄, die mit der angegebenen Formelmasse übereinstimmt.

Mit $M(H) = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich:

$$\text{Wasserstoffmassenanteil in Prozent} = \frac{45(1.008 \text{ g mol}^{-1})}{1323.72 \text{ g mol}^{-1}} \times 100\% = 3.4267\%.$$

Auf drei signifikante Stellen gerundet:

$$3.43\% \text{ Wasserstoff nach Masse}.$$

4.2 – Normale komplementäre Basenpaare

Die Verhältnisse Adenin/Thymin und Guanin/Cytosin betragen beide ungefähr eins. Dies legt die komplementären Stöchiometrien A:T = 1 : 1 und G:C = 1 : 1 nahe. Die Wasserstoffbrückendonoren und -akzeptoren der dargestellten Basen stützen diese Paarungen.

Die erforderlichen kovalenten Strukturen sind:

Base	SMILES
Adenin (A)	Nc1ncnc2[nH]cnc12
Thymin (T)	Cc1c[nH]c(=O)[nH]c1=O
Guanin (G)	Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1

Base	SMILES
Cytosin (C)	<chem>Nc1cc[nH]c(=O)n1</chem>

Dies sind SMILES-Darstellungen der freien Basen. In DNA wird das Wasserstoffatom an N9 eines Purins beziehungsweise an N1 eines Pyrimidins durch die Bindung zum Zucker ersetzt. Diese Verknüpfungsstellen sind nicht an den hier aufgeführten Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt.

Ordnen Sie für die geforderten Zeichnungen die gepaarten Basen annähernd koplanar an, wobei ihre Watson–Crick-Kanten einander zugewandt sind. Zeichnen Sie von jedem angegebenen Donorwasserstoffatom eine gestrichelte Linie zu seinem Akzeptor:

Paar	Wasserstoffbrückendonor	Akzeptor
A–T	Adenin N6–H	Thymin O4
A–T	Thymin N3–H	Adenin N1
G–C	Cytosin N4–H	Guanin O6
G–C	Guanin N1–H	Cytosin N3
G–C	Guanin N2–H	Cytosin O2

Dabei sind N6 von Adenin, N4 von Cytosin und N2 von Guanin die exocyclischen Aminostickstoffatome; die nummerierten Sauerstoffatome sind Carbonylsauerstoffatome.

Somit besitzt **A–T zwei Wasserstoffbrückenbindungen**, während **G–C drei besitzt**. Die SMILES-Darstellungen geben die kovalente Verknüpfung der Atome an; die Tabelle legt die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen und die für die Zeichnungen erforderliche Anordnung fest.

4.3 — Drei alternative Basenpaare

Die folgenden drei Fehlpaarungen sind möglich.

1. Guanin–Thymin-Wobble-Paar

Verwenden Sie die in 4.2 angegebenen gewöhnlichen Strukturen von Guanin und Thymin. Verschieben Sie die Basen gegenüber einer Watson–Crick-Anordnung seitlich, sodass:

- Guanin N1–H als Donor eine Wasserstoffbrückenbindung zu Thymin O2 bildet.
- Thymin N3–H als Donor eine Wasserstoffbrückenbindung zu Guanin O6 bildet.

Zeichnen Sie diese beiden Wasserstoffbrückenbindungen als gestrichelte Linien. Guanin O6 und Thymin O2 sind die Akzeptoren.

2. Imino-Adenin–Cytosin-Paar

Verwenden Sie das seltene neutrale **Imino-Tautomer von Adenin**, N=c1[nH]cnc2[nH]cnc12, zusammen mit gewöhnlichem Cytosin.

Gegenüber gewöhnlichem Adenin ist bei diesem Tautomer ein Wasserstoffatom von der exocyclischen N6-Aminogruppe auf das Ringatom N1 übertragen, begleitet von einer Umlagerung der Doppelbindungen. Daher ist N1–H ein Donor und das exocyclische Imino-N6 ein Akzeptor.

Ordnen Sie die Basen so an, dass ihre entsprechenden Paarungskanten einander zugewandt sind, und zeichnen Sie:

- Cytosin N4–H als Donor einer Wasserstoffbrückenbindung zu Imino-Adenin N6.
- Imino-Adenin N1–H als Donor einer Wasserstoffbrückenbindung zu Cytosin N3.

Dadurch entstehen zwei Wasserstoffbrückenbindungen.

3. Guanin–Adenin-Paar

Verwenden Sie die gewöhnlichen Strukturen von Guanin und Adenin aus 4.2, wobei ihre Watson–Crick-Kanten einander zugewandt sind. Zeichnen Sie:

- Adenin N6–H als Donor einer Wasserstoffbrückenbindung zu Guanin O6.
- Guanin N1–H als Donor einer Wasserstoffbrückenbindung zu Adenin N1.

Dadurch entstehen zwei Wasserstoffbrückenbindungen. Da beide Basen Purine sind, ist diese Anordnung breiter als ein normales Purin–Pyrimidin-Paar und erfordert eine Verzerrung der lokalen DNA-Geometrie.

4.4 — Mindestbedarf an Ausgangsstoffen

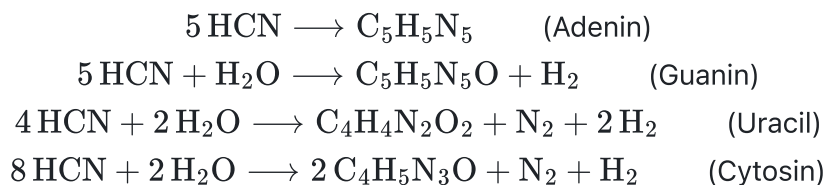
Die Ausgangsstoffe sind **Cyanwasserstoff**, $C\equiv N$, **Ammoniak**, NH_3 , und **Wasser**, H_2O .

Cyanwasserstoff ist die einzige Kohlenstoffquelle, daher wird für jedes Kohlenstoffatom im Produkt mindestens ein HCN -Molekül benötigt. Wasser ist die einzige Sauerstoffquelle, daher wird für jedes Sauerstoffatom mindestens ein H_2O -Molekül benötigt. Ammoniak enthält weder Kohlenstoff noch Sauerstoff und kann diese Untergrenzen nicht herabsetzen.

Adenin, Guanin und Cytosin besitzen die in 4.2 aufgeführten Strukturen. **Uracil** hat die SMILES-Darstellung O=c1cc[nH]c(=O)[nH]1.

Produkt	Summenformel	Mindestanzahl HCN	Mindestanzahl H_2O
Adenin	$C_5H_5N_5$	5	0
Guanin	$C_5H_5N_5O$	5	1
Uracil	$C_4H_4N_2O_2$	4	2
Cytosin	$C_4H_5N_3O$	4	1

Diese Mindestwerte sind mit einer vollständigen Erhaltung aller Atome vereinbar. Beispielsweise werden sie durch die folgenden **formalen Gesamtbilanzen** erreicht:



Die zusätzlichen Produkte in diesen formalen Bilanzen sind **Distickstoff**, N_2 , und **Diwasserstoff**, H_2 . Die Cytosin-Gleichung liefert zwei Moleküle, sodass pro Molekül vier HCN und ein H_2O benötigt werden.

Diese Gleichungen belegen die stöchiometrische Konsistenz; sie machen keine Aussage über bestimmte experimentelle Reaktionswege oder Nebenprodukte, die in der Aufgabe nicht angegeben sind.

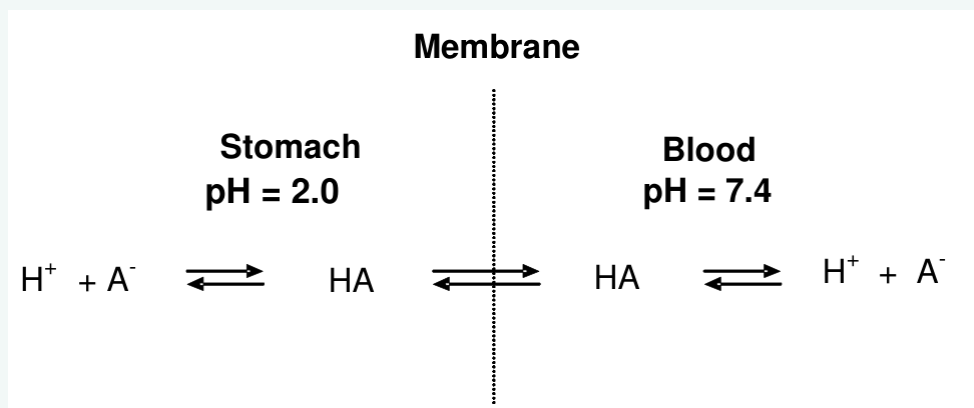
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Säure-Base-Chemie

5.1 Berechnen Sie $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{HSO}_4^-]$ und $[\text{SO}_4^{2-}]$ in einer $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ Schwefelsäurelösung ($K_w = 1.0 \times 10^{-14}$, $K_2 = 1.2 \times 10^{-2}$ bei 25°C). Sie dürfen bei Ihrer Berechnung Stoff- und Ladungsbilanzgleichungen verwenden. Geben Sie das Ergebnis mit zwei signifikanten Stellen an.

5.2 Berechnen Sie das Volumen an 0.80 M NaOH -Lösung, das zu einer 250 cm^3 wässrigen Lösung mit 3.48 cm^3 konzentrierter Phosphorsäure gegeben werden muss, um einen Puffer mit $\text{pH } 7.4$ herzustellen. Geben Sie das Ergebnis mit drei signifikanten Stellen an. ($\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$, Reinheit = 85 Massen-%, Dichte = 1.69 g/cm^3 , $M_r = 98.00$) ($\text{p}K_1 = 2.15$, $\text{p}K_2 = 7.20$, $\text{p}K_3 = 12.44$).

5.3 Die Wirksamkeit eines Arzneistoffs hängt in hohem Maße davon ab, wie gut er in die Blutbahn aufgenommen werden kann. Die Säure-Base-Chemie spielt bei der Resorption von Arzneistoffen eine wichtige Rolle.



Nehmen Sie an, dass die ionische Form (A^-) eines schwach sauren Arzneistoffs die Membran nicht durchdringt, während die neutrale Form (HA) die Membran ungehindert passiert. Nehmen Sie außerdem an, dass sich ein Gleichgewicht einstellt, sodass die Konzentration von HA auf beiden Seiten gleich ist. Berechnen Sie das Verhältnis der Gesamtkonzentration ($[\text{HA}] + [\text{A}^-]$) von Aspirin (Acetylsalicylsäure, $\text{p}K = 3.52$) im Blut zu der im Magen.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 5.1:** $[\text{H}^+] = 2.4 \times 10^{-7} \text{ M}$; $[\text{OH}^-] = 4.1 \times 10^{-8} \text{ M}$; $[\text{HSO}_4^-] = 2.0 \times 10^{-12} \text{ M}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$.
- 5.2:** $1.03 \times 10^2 \text{ cm}^3$ einer 0.80 M Natriumhydroxidlösung.

- 5.3: $\frac{C_{\text{blood}}}{C_{\text{stomach}}} \approx 7.4 \times 10^3$.

Lösung

5.1

Die chemischen Spezies und ihre SMILES sind:

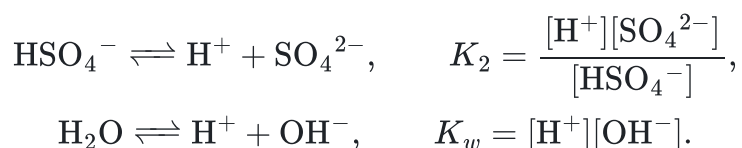
Spezies	SMILES
Schwefelsäure, H_2SO_4	<chem>O=S(=O)(O)O</chem>
Wasserstoffion (Proton), H^+	<chem>[H+]</chem>
Hydroxidion, OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Hydrosulfation, HSO_4^-	<chem>O=S(=O)(O)[O-]</chem>
Sulfation, SO_4^{2-}	<chem>O=S(=O)([O-])[O-]</chem>
Wasser, H_2O	<chem>O</chem>

Die SMILES der Oxoanionen zeigen jeweils bestimmte Lewis-Darstellungen; die Mesomerie wird durch die lokalisierten Bindungsordnungen und Ladungen nicht vollständig wiedergegeben.

Die erste Dissoziationsstufe der Schwefelsäure wird als vollständig betrachtet:



Die übrigen Gleichgewichte sind



Da die analytische Säurekonzentration in der Größenordnung von 10^{-7} M liegt, muss der Beitrag des Wassers berücksichtigt werden.

Es seien $C = 1.0 \times 10^{-7}$ M und $h = [\text{H}^+]$. Die Stoffbilanz für Sulfat ergibt

$$[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = C,$$

und die Ladungsbilanz ergibt

$$h = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}].$$

Durch Kombination der Stoffbilanz mit den Gleichgewichtsausdrücken erhält man

$$[\text{HSO}_4^-] = \frac{Ch}{K_2 + h}, \quad [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{CK_2}{K_2 + h}, \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h}.$$

Somit gilt

$$h = \frac{K_w}{h} + C \frac{h + 2K_2}{h + K_2}.$$

Da $h \ll K_2$, gilt in sehr guter Näherung

$$h = 2C + \frac{K_w}{h},$$

mit der positiven Lösung

$$h = C + \sqrt{C^2 + K_w} \approx 2.4142 \times 10^{-7} \text{ M.}$$

Das Lösen der vollständigen Bilanzgleichung ergibt $h = 2.4141964 \times 10^{-7} \text{ M}$ und bestätigt damit die Näherung. Durch Einsetzen erhält man

$$\begin{aligned} &= 4.14217 \times 10^{-8} \text{ M,} \\ [\text{HSO}_4^-] &= 2.01179 \times 10^{-12} \text{ M,} \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 9.99980 \times 10^{-8} \text{ M.} \end{aligned}$$

Auf zwei signifikante Stellen gerundet ergibt sich daher

$$\begin{aligned} &= 2.4 \times 10^{-7} \text{ M,} \\ [\text{OH}^-] &= 4.1 \times 10^{-8} \text{ M,} \\ [\text{HSO}_4^-] &= 2.0 \times 10^{-12} \text{ M,} \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 1.0 \times 10^{-7} \text{ M.} \end{aligned}$$

5.2

Die zusätzlichen chemischen Spezies sind:

Spezies	SMILES
Natriumhydroxid, NaOH	[Na+] . [OH-]
Phosphorsäure, H ₃ PO ₄	O=P(O)(O)O
Dihydrogenphosphation, H ₂ PO ₄ ⁻	O=P(O)(O)[O-]
Hydrogenphosphation, HPO ₄ ²⁻	O=P(O)([O-])[O-]
Phosphation, PO ₄ ³⁻	O=P([O-])([O-])[O-]

Die Stoffmenge der Phosphorsäure beträgt

$$n = \frac{(3.48 \text{ cm}^3)(1.69 \text{ g cm}^{-3})(0.85)}{98.00 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0510104 \text{ mol.}$$

Bei pH 7.4 sind H₂PO₄⁻ und HPO₄²⁻ die vorherrschenden Phosphatspezies, da dieser pH-Wert nahe bei $pK_2 = 7.20$ liegt. Die anderen Formen sind vernachlässigbar:

$$\begin{aligned} \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} &= 10^{pK_1 - \text{pH}} = 10^{-5.25}, \\ \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} &= 10^{\text{pH} - pK_3} = 10^{-5.04}. \end{aligned}$$

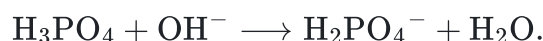
Das maßgebliche Puffergleichgewicht ist



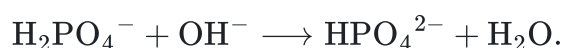
Folglich gilt

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{\text{pH} - pK_2} = 10^{7.40 - 7.20} = 1.584893.$$

Durch die Zugabe von Hydroxid wird zunächst ein Proton jedes Phosphorsäuremoleküls neutralisiert:



Weiteres Hydroxid wandelt einen Teil des Dihydrogenphosphats in Hydrogenphosphat um:



Es seien x mol, die diese zweite Neutralisationsstufe durchlaufen. Die endgültigen Stoffmengen betragen näherungsweise x mol HPO_4^{2-} und $n - x$ mol H_2PO_4^- . Das gemeinsame Endvolumen kürzt sich heraus:

$$\frac{x}{n - x} = 1.584893.$$

Daher gilt

$$x = \frac{1.584893}{1 + 1.584893} n = 0.0312764 \text{ mol}.$$

Die insgesamt benötigte Stoffmenge an Hydroxid beträgt

$$n_{\text{OH}^-} = n + x = 0.0822868 \text{ mol},$$

sodass

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{0.0822868 \text{ mol}}{0.80 \text{ mol L}^{-1}} = 0.102858 \text{ L} = 102.858 \text{ cm}^3.$$

Auf die geforderten drei signifikanten Stellen gerundet ergibt sich somit

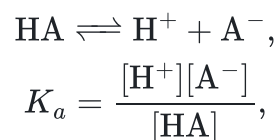
$$\boxed{V_{\text{NaOH}} = 1.03 \times 10^2 \text{ cm}^3}.$$

Das Anfangsvolumen von 250 cm^3 beeinflusst die Endkonzentrationen, kürzt sich jedoch im Konzentrationsverhältnis der Pufferkomponenten heraus. Die Berücksichtigung aller Phosphatspezies sowie der verbleibenden freien Wasserstoff- und Hydroxidionen ändert das gerundete Ergebnis nicht.

5.3

Hier steht HA für Aspirin (Acetylsalicylsäure), CC(=O)Oc1ccccc1C(=O)O, und A^- für das Acetylsalicylation, CC(=O)Oc1ccccc1C(=O)[O-]. Bei der Ionisierung wird das Proton der Carbonsäuregruppe abgespalten; die Estergruppe bleibt intakt.

Für das folgende Gleichgewicht gilt



also

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}.$$

Die Gesamtkonzentration des Arzneistoffs im jeweiligen Kompartiment ist daher

$$C = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = [\text{HA}] (1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}).$$

Im Membrangleichgewicht gilt

$$[\text{HA}]_{\text{blood}} = [\text{HA}]_{\text{stomach}}.$$

Mit den in der Abbildung angegebenen pH-Werten von 7.4 für das Blut und 2.0 für den Magen erhält man

$$\begin{aligned}\frac{C_{\text{blood}}}{C_{\text{stomach}}} &= \frac{1 + 10^{7.4-3.52}}{1 + 10^{2.0-3.52}} \\ &= \frac{1 + 7585.7758}{1 + 0.0301995} \\ &= 7364.375 \dots\end{aligned}$$

Damit ergibt sich

$$\frac{C_{\text{blood}}}{C_{\text{stomach}}} \approx 7.4 \times 10^3.$$

Der höhere pH-Wert des Blutes begünstigt die ionisierte Form, die die Membran nicht passieren kann. Dadurch entsteht im Blut eine wesentlich höhere Gesamtkonzentration des Arzneistoffs, obwohl die Konzentrationen der neutralen Form gleich sind.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Elektrochemie

Wasser ist ein sehr stabiles Molekül, das auf der Erde reichlich vorkommt und für das Leben unverzichtbar ist. Daher hielt man Wasser lange Zeit für ein chemisches Element. Doch schon kurz nach der Erfindung einer galvanischen Zelle im Jahr 1800 zerlegten Nicholson und Carlyle Wasser durch Elektrolyse in Wasserstoff und Sauerstoff.

6.1 Wasser kann als durch Sauerstoff oxidiertes Wasserstoff betrachtet werden. Daher lässt sich Wasserstoff durch Reduktion von Wasser in einer wässrigen Natriumsulfatlösung an einer Platinelektrode zurückgewinnen, die mit dem Minuspol einer Batterie verbunden ist. Die Lösung in der Nähe der Elektrode wird basisch. Geben Sie eine ausgeglichene Teilreaktionsgleichung für die Reduktion von Wasser an.

6.2 Wasser kann auch als durch Wasserstoff reduzierter Sauerstoff betrachtet werden. Daher lässt sich Sauerstoff durch Oxidation von Wasser an der mit dem Pluspol verbundenen Pt-Elektrode zurückgewinnen. Geben Sie eine ausgeglichene Teilreaktionsgleichung für die Oxidation von Wasser an.

6.3 Werden beide Elektroden aus Kupfer hergestellt, entsteht in der Anfangsphase der Elektrolyse nur an einer Elektrode Gas. Geben Sie die Teilreaktionsgleichung an der Elektrode an, an der kein Gas entsteht.

Eine weitere Spezies in der Lösung, die reduziert werden kann, ist das Natriumion. Die Reduktion von Natriumionen zu metallischem Natrium findet in wässriger Lösung nicht statt, weil zuerst Wasser reduziert wird. Wie Humphrey Davy jedoch 1807 entdeckte, lässt sich Natrium durch Elektrolyse von geschmolzenem Natriumchlorid herstellen.

6.4 Ordnen Sie auf der Grundlage dieser Beobachtungen den Teilreaktionen das jeweilige Standardreduktionspotential (in Volt) zu.

Reduktion von Kupferionen (Cu^{2+})	+0.340
Reduktion von Sauerstoff	−2.710

Reduktion von Wasser	−0.830
Reduktion von Natriumionen (Na ⁺)	0.000
Reduktion von Wasserstoffionen	+1.230

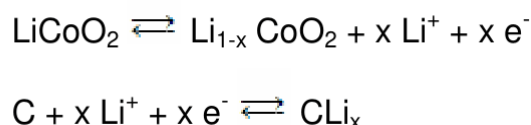
Das Elektrodenpotential wird durch andere Reaktionen beeinflusst, die in der Umgebung der Elektrode ablaufen. Das Potential der Cu²⁺/Cu-Elektrode in einer 0.100 M Cu²⁺-Lösung ändert sich, wenn Cu(OH)₂ ausfällt. Geben Sie die Ergebnisse der folgenden Aufgaben mit 3 signifikanten Stellen an. Die Temperatur beträgt 25 °C. Beachten Sie, dass $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ bei 25 °C gilt.

6.5 Die Fällung von Cu(OH)₂ beginnt bei pH = 4.84. Bestimmen Sie das Löslichkeitsprodukt von Cu(OH)₂.

6.6 Berechnen Sie das Standardreduktionspotential für
 $\text{Cu(OH)}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) + 2\text{OH}^-$.

6.7 Berechnen Sie das Elektrodenpotential bei pH = 1.00.

Lithiumcobaltoxid und ein spezielles Kohlenstoffmaterial sind die Aktivmaterialien der positiven beziehungsweise negativen Elektrode einer wiederaufladbaren Lithiumbatterie. Während der Lade- und Entladezyklen laufen die folgenden reversiblen Teilreaktionen ab.



Die gesamte Energiemenge, die eine Batterie speichern kann, wird in mAh angegeben. Eine Batterie mit einer Nennkapazität von 1500 mAh kann ein Gerät, das einen Strom von 100 Milliampere aufnimmt, 15 Stunden lang versorgen.

6.8 Graphit besitzt zwischen seinen Schichten Plätze für die Interkalation von Lithium. Berechnen Sie unter der Annahme einer maximalen Interkalationsstöchiometrie von Kohlenstoff zu Lithium von 6 : 1 die theoretische Ladungskapazität von 1.00 Gramm Graphit für die Interkalation von Lithium. Geben Sie das Ergebnis in mAh/g mit 3 signifikanten Stellen an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **6.1:** $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$.
- **6.2:** $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$.
- **6.3:** $\text{Cu}(\text{s}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$.
- **6.4:** Kupferion: +0.340 V; Sauerstoff: +1.230 V; Wasser: −0.830 V; Natriumion: −2.710 V; Wasserstoffion: 0.000 V.
- **6.5:** $K_{\text{sp}} = 4.79 \times 10^{-20}$.
- **6.6:** $E^\circ = -0.231\text{ V}$.
- **6.7:** $E = +0.310\text{ V}$.

- 6.8: 372 mAh g^{-1} .

Alle Elektrodenpotentiale beziehen sich auf die Standardwasserstoffelektrode.

Lösung

Die im Folgenden verwendeten molekularen und ionischen Spezies haben die folgenden Namen und SMILES:

Spezies	Name	SMILES
H_2O	Wasser	O
H_2	Wasserstoff	[H][H]
O_2	Sauerstoff	O=O
H^+	Wasserstoffion oder Proton	[H+]
OH^-	Hydroxidion	[OH-]
Cu^{2+}	Kupfer(II)-Ion	[Cu+2]
Na^+	Natriumion	[Na+]
Li^+	Lithiumion	[Li+]

Kupfer(II)-hydroxid, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, lässt sich hinsichtlich seiner Zusammensetzung als $[\text{Cu}+2] \cdot [\text{OH}-]$ darstellen. Dies gibt seine Ionenformel an, beschreibt jedoch weder seine Koordination im Festkörper noch seine Kristallstruktur. Metalle, Graphit und mit Lithium interkalierter Graphit sind ausgedehnte Festkörper ohne endliche molekulare SMILES. Die SMILES-Darstellung von Sauerstoff gibt die Bindungsverknüpfung an, kodiert jedoch nicht seinen Triplett-Grundzustand.

Verwenden Sie für die Berechnungen die übliche Näherung einer idealen Lösung, $a_i \simeq [i]/c^\circ$, wobei $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$, sowie Aktivitäten von eins für reine Feststoffe und flüssiges Wasser. Die verwendeten Standardkonstanten sind

$$R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}, \quad M_{\text{C}} = 12.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

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

$$\frac{RT \ln 10}{F} = 0.0591593 \text{ V}.$$

6.1 — Reduktion von Wasser

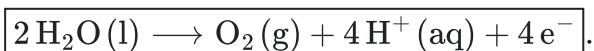
Die negative Elektrode liefert Elektronen und ist die Kathode. Der Wasserstoff im Wasser wird von der Oxidationszahl +1 auf 0 reduziert:



Sowohl die Atome als auch die Ladung sind bilanziert. Die Bildung von Hydroxidionen erklärt, warum die Lösung in der Nähe dieser Elektrode basisch wird.

6.2 — Oxidation von Wasser

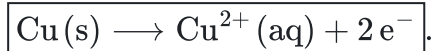
Die positive Elektrode nimmt Elektronen auf und ist die Anode. Der Sauerstoff im Wasser wird von der Oxidationszahl -2 auf 0 oxidiert:



Durch die Bildung von Wasserstoffionen wird die Lösung in der Nähe dieser Elektrode sauer.

6.3 — Kupferelektroden

An der Kupferanode wird anstelle von Wasser das Kupfer selbst oxidiert:



Die Anode löst sich somit auf, ohne dass Gas entsteht. Zu Beginn, bevor Kupfer(II)-Ionen in nennenswerten Mengen die Kathode erreichen, entsteht dort durch die Reduktion von Wasser Wasserstoff wie in Teil 6.1.

6.4 — Zuordnung der Standardreduktionspotentiale

Die richtigen Zuordnungen mit den zugehörigen ausgeglichenen Reduktionsteilgleichungen lauten:

Reduktion	Teilreaktion	E°/V
Kupferion	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu(s)}$	+0.340
Sauerstoff	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 4\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O(l)}$	+1.230
Wasser	$2\text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$	-0.830
Natriumion	$\text{Na}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Na(s)}$	-2.710
Wasserstoffion	$2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.000

Das Reduktionspotential der Wasserstoffionen beträgt aufgrund der Definition der Standardwasserstoffelektrode null.

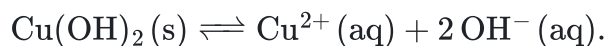
Wasser wird leichter reduziert als Natriumionen, daher ist sein Reduktionspotential positiver. Die beiden negativen Werte gehören somit zu Wasser, -0.830 V , beziehungsweise zu Natriumionen, -2.710 V .

An der Anode löst sich bevorzugt Kupfer auf, statt dass Sauerstoff entsteht. Dies zeigt, dass die Kupferoxidation die leichtere dieser beiden Oxidationen ist, und ordnet dem Kupfer-Redoxpaar das niedrigere der verbleibenden Reduktionspotentiale zu: $+0.340\text{ V}$. Der Sauerstoffreduktion wird $+1.230\text{ V}$ zugeordnet.

Der Wert für Sauerstoff bezieht sich auf die in der Tabelle angegebene Teilreaktion im sauren Milieu; der Wert für die Wasserreduktion bezieht sich auf die Teilreaktion, bei der Hydroxidionen entstehen.

6.5 — Löslichkeitsprodukt von Kupfer(II)-hydroxid

Das Lösungsgleichgewicht lautet



Zu Beginn der Fällung beträgt die Kupfer(II)-Konzentration noch 0.100 mol L^{-1} . Da $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$, gilt

$$\text{pOH} = 14.00 - 4.84 = 9.16,$$

also

$$[\text{OH}^{-}] = 10^{-9.16}\text{ mol L}^{-1} = 6.9183 \times 10^{-10}\text{ mol L}^{-1}.$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned}
 K_{\text{sp}} &= a(\text{Cu}^{2+}) a(\text{OH}^-)^2 \\
 &= (0.100)(6.9183 \times 10^{-10})^2 \\
 &= 4.7863 \times 10^{-20}.
 \end{aligned}$$

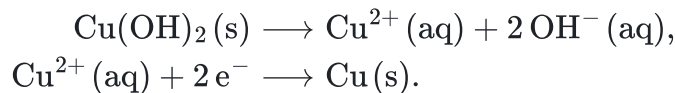
Somit ergibt sich

$$K_{\text{sp}} = 4.79 \times 10^{-20}.$$

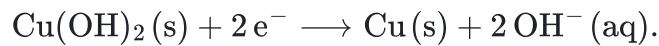
Dies ist die dimensionslose Gleichgewichtskonstante unter Verwendung der angegebenen Standardkonzentration; das entsprechende Konzentrationsprodukt hat die Einheit $\text{mol}^3 \text{L}^{-3}$.

6.6 — Standardreduktionspotential von Kupfer(II)-hydroxid

Das Lösungsgleichgewicht wird zur Kupfer(II)-Reduktion addiert:



Die Summe ist die gesuchte Teilreaktion:



Die Standard-Gibbs-Energien sind additiv:

$$\Delta G_{\text{diss}}^\circ = -RT \ln K_{\text{sp}}, \quad \Delta G_{\text{Cu}}^\circ = -2FE_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ.$$

Damit gilt

$$-2FE^\circ = -RT \ln K_{\text{sp}} - 2FE_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ,$$

woraus folgt

$$E^\circ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{sp}}.$$

Hier ist $\log_{10} K_{\text{sp}} = -19.32$, also

$$\begin{aligned}
 E^\circ &= 0.340 + \frac{0.0591593}{2}(-19.32) \\
 &= -0.231479 \text{ V}.
 \end{aligned}$$

Mit drei signifikanten Stellen ergibt sich

$$E^\circ = -0.231 \text{ V}.$$

6.7 — Elektrodenpotential bei pH 1.00

Bei $\text{pH} = 1.00$ gilt

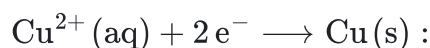
$$[\text{H}^+] = 0.100 \text{ mol L}^{-1}, \quad [\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}.$$

Das Ionenaktivitätsprodukt beträgt

$$Q_{\text{sp}} = (0.100)(1.00 \times 10^{-13})^2 = 1.00 \times 10^{-27} < K_{\text{sp}}.$$

Folglich fällt kein Kupfer(II)-hydroxid aus, und die Kupfer(II)-Konzentration bleibt bei 0.100 mol L^{-1} .

Verwendet wird die Nernst-Gleichung für



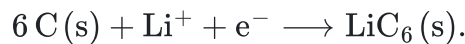
$$\begin{aligned}
 E &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cu}^{2+}) \\
 &= 0.340 + \frac{0.0591593}{2} \log_{10}(0.100) \\
 &= 0.310420 \text{ V.}
 \end{aligned}$$

Somit ergibt sich

$$E = +0.310 \text{ V}.$$

6.8 — Theoretische Ladungskapazität von Graphit

Beim maximalen Verhältnis von Kohlenstoff zu Lithium von 6 : 1 lässt sich die Interkalation wie folgt schreiben:



Jedes interkalierte Lithiumion benötigt ein Elektron. Somit entsprechen sechs Mol Kohlenstoff einem Mol übertragener Elektronen. Lithium besetzt Plätze zwischen den Graphitschichten.

Für 1.00 g Graphit gilt

$$n_e = \frac{1.00 \text{ g}}{6(12.01 \text{ g mol}^{-1})} = 0.0138773 \text{ mol}.$$

Die Ladung beträgt

$$Q = n_e F = (0.0138773 \text{ mol})(96485.3 \text{ C mol}^{-1}) = 1338.96 \text{ C}.$$

Da

$$1 \text{ mAh} = (10^{-3} \text{ A})(3600 \text{ s}) = 3.6 \text{ C},$$

beträgt die spezifische Kapazität

$$\frac{Q}{m} = \frac{1338.96}{3.6(1.00)} = 371.933 \text{ mAh g}^{-1}.$$

Somit ergibt sich

$$\frac{Q}{m} = 372 \text{ mAh g}^{-1}.$$

Obwohl die Aufgabenstellung die Kapazitätsangabe als Energiemenge bezeichnet, ist mAh ein Maß für die elektrische Ladung. Zur Berechnung der gespeicherten Energie wäre zusätzlich die Batteriespannung erforderlich.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 7: Wasserstoffwirtschaft

Wasserstoff hat bezogen auf seine Masse eine höhere Energiedichte als Kohlenstoff. Daher gab es im Laufe der Geschichte eine Entwicklung hin zu Brennstoffen mit höherem Wasserstoffgehalt: Kohle → Erdöl → Erdgas → Wasserstoff. Die kostengünstige Herstellung und die sichere Speicherung von Wasserstoff sind zwei wesentliche Hürden für die erfolgreiche Einführung einer Wasserstoffwirtschaft.

7.1 Betrachten Sie Wasserstoff in einer Gasflasche bei 80 MPa und 25 °C. Schätzen Sie mithilfe des idealen Gasgesetzes die Dichte des Wasserstoffs in der Gasflasche in kg m^{-3} ab.

7.2 Berechnen Sie das Verhältnis zwischen der bei der Verbrennung von Wasserstoff freigesetzten Wärme und der bei der Verbrennung derselben Masse Kohlenstoff freigesetzten Wärme. Der Unterschied beruht zu einem großen Teil darauf, dass das häufigste Wasserstoffisotop kein Neutron besitzt und Wasserstoff keine innere Elektronenschale hat.

$$\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -394 \text{ kJ/mol}.$$

7.3 Berechnen Sie die theoretisch maximal gewinnbare Arbeit bei der Verbrennung von 1 kg Wasserstoff (a) mit einem Elektromotor, der von einer Wasserstoffbrennstoffzelle gespeist wird, und (b) mit einer Wärmekraftmaschine, die zwischen 25 °C und 300 °C arbeitet. Der Wirkungsgrad (verrichtete Arbeit/aufgenommene Wärme) einer idealen Wärmekraftmaschine, die zwischen T_{cold} und T_{hot} arbeitet, ist durch $[1 - T_{\text{cold}}/T_{\text{hot}}]$ gegeben.

$$S_{298}^\circ[\text{H}_2(\text{g})] = 131 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S_{298}^\circ[\text{O}_2(\text{g})] = 205 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S_{298}^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Wenn die Brennstoffzelle mit einer Leistung von 1 W und bei der Standardpotentialdifferenz arbeitet, wie lange läuft der Elektromotor und bei welcher Stromstärke?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **7.1:** $\rho \approx 65.1 \text{ kg m}^{-3}$, unter Verwendung des idealen Gasgesetzes.
- **7.2:** $q_{\text{hydrogen}}/q_{\text{carbon}} \approx 4.32$ für gleiche Brennstoffmassen.
- **7.3(a):** $W_{\text{max}} \approx 1.18 \times 10^8 \text{ J} = 118 \text{ MJ}$.
- **7.3(b):** $W_{\text{max}} \approx 6.81 \times 10^7 \text{ J} = 68.1 \text{ MJ}$.
- **7.3, Betrieb bei 1 W:** $t \approx 1.18 \times 10^8 \text{ s} \approx 3.73 \text{ Jahre}$, bei $I \approx 0.813 \text{ A}$, mit der Standardzellspannung $E^\circ \approx 1.23 \text{ V}$.

Diese Werte wurden mit $M(\text{H}_2) = 2.016 \text{ g mol}^{-1}$ und $M(\text{C}) = 12.01 \text{ g mol}^{-1}$ berechnet.

Lösung

Wir verwenden

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485 \text{ C mol}^{-1}, \quad T = 298.15 \text{ K}.$$

Die beteiligten molekularen Spezies sind molekularer Wasserstoff, H_2 , [H][H]; molekularer Sauerstoff, O_2 , O=O; Wasser, H_2O , O; und Kohlenstoffdioxid, CO_2 , O=C=O. Elementarer Kohlenstoff wird als Graphit angenommen, dessen ausgedehntes Gitter sich nicht durch einen einzelnen molekularen SMILES-Code darstellen lässt.

7.1 — Dichte von komprimiertem Wasserstoff

Aus dem idealen Gasgesetz folgt

$$PV = nRT = \frac{m}{M}RT,$$

also

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}.$$

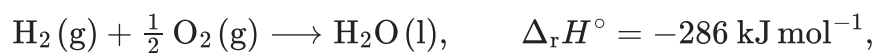
Einsetzen in SI-Einheiten ergibt

$$\rho = \frac{(80 \times 10^6 \text{ Pa})(2.016 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = \boxed{65.1 \text{ kg m}^{-3}}.$$

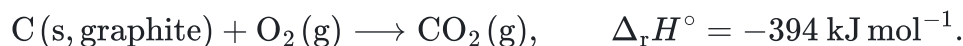
Dies ist die geforderte Abschätzung anhand des idealen Gasgesetzes.

7.2 — Bei gleichen Massen freigesetzte Wärme

Die ausgeglichenen Verbrennungsreaktionen lauten



und



Die Reaktionsenthalpien entsprechen den angegebenen Bildungsenthalpien der Produkte, da jeder Reaktand ein Element in seinem Standardzustand ist.

Die positiven Beträge der pro Gramm freigesetzten Wärme sind

$$q_{\text{hydrogen}} = \frac{286}{2.016} = 141.9 \text{ kJ g}^{-1},$$
$$q_{\text{carbon}} = \frac{394}{12.01} = 32.81 \text{ kJ g}^{-1}.$$

Somit gilt für gleiche Massen

$$\boxed{\frac{q_{\text{hydrogen}}}{q_{\text{carbon}}} = \frac{286/2.016}{394/12.01} = 4.32}.$$

7.3(a) — Maximale Arbeit aus Brennstoffzelle und Elektromotor

Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck entspricht die maximale elektrische Arbeit, die eine reversible Brennstoffzelle abgibt, der Abnahme der Gibbs-Energie:

$$W_{\text{electrical, max}} = -n\Delta_{\text{r}}G^\circ.$$

Ein idealer Elektromotor wandelt diese gesamte elektrische Arbeit in mechanische Arbeit um.

Für die Verbrennungsreaktion von Wasserstoff gilt

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}S^\circ &= S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - \frac{1}{2}S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) \\ &= 70 - 131 - \frac{1}{2}(205) \\ &= -163.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

Mit den angegebenen Entropiewerten für 298 K, angewendet bei 298.15 K, ergibt sich

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= -286 - (298.15)(-0.1635) \\ &= -237.252 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Die Stoffmenge an Wasserstoff in 1 kg beträgt

$$n = \frac{1000 \text{ g}}{2.016 \text{ g mol}^{-1}} = 496.03 \text{ mol}.$$

Daher gilt

$$W_{\max} = (496.03)(237.252) \text{ kJ} = \boxed{1.18 \times 10^8 \text{ J}}.$$

7.3(b) — Maximale Arbeit aus der Wärmekraftmaschine

Die Temperaturen müssen in Kelvin angegeben werden:

$$T_{\text{cold}} = 298.15 \text{ K}, \quad T_{\text{hot}} = 573.15 \text{ K}.$$

Der Carnot-Wirkungsgrad beträgt

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{298.15}{573.15} = 0.4798.$$

Mit der angegebenen Verbrennungsenthalpie beträgt die aus 1 kg Wasserstoff verfügbare Wärme

$$Q = n|\Delta_r H^\circ| = (496.03)(286) = 1.41865 \times 10^5 \text{ kJ}.$$

Im idealisierten Modell der Wärmekraftmaschine, das in der Aufgabe vorgegeben ist, gilt

$$W_{\max} = \eta_{\max} Q = (0.4798)(1.41865 \times 10^8 \text{ J}) = \boxed{6.81 \times 10^7 \text{ J}}.$$

7.3 — Laufzeit und Stromstärke bei 1 W

Die Oxidationszahl jedes Wasserstoffatoms ändert sich von 0 in H_2 zu +1 in Wasser. Folglich werden bei der Verbrennung eines Moleküls H_2 zwei Elektronen durch den äußeren Stromkreis übertragen.

Die Standardzellspannung folgt daher aus

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= -2FE^\circ : \\ E^\circ &= \frac{237252 \text{ J mol}^{-1}}{2(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 1.2295 \text{ V}.\end{aligned}$$

Da die elektrische Leistung $P = E^\circ I$ beträgt, gilt

$$I = \frac{1 \text{ W}}{1.2295 \text{ V}} = \boxed{0.813 \text{ A}}.$$

Bei einer konstanten Leistung von $1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$ beträgt die maximale Laufzeit

$$t = \frac{W_{\text{electrical, max}}}{P} = \frac{1.17685 \times 10^8 \text{ J}}{1 \text{ J s}^{-1}} = \boxed{1.18 \times 10^8 \text{ s}}.$$

Mit 365.25 Tagen pro Jahr ergibt sich

$$\boxed{t \approx 3.73 \text{ Jahre}}.$$

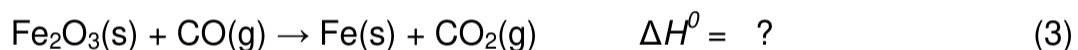
Werden stattdessen die gerundeten molaren Massen $M(\text{H}_2) = 2.00$ und $M(\text{C}) = 12.0 \text{ g mol}^{-1}$ verwendet, lauten die entsprechenden Ergebnisse 64.5 kg m^{-3} , 4.36, 119 MJ, 68.6 MJ und 3.76 Jahre. Spannung und Stromstärke bleiben unverändert.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 8: Chemie der Eisenoxide

Der Atomkern von Eisen ist der stabilste unter allen Elementen. Daher reichert sich Eisen im Kern massereicher Roter Riesen an, wo die Nukleosynthese vieler lebenswichtiger Elemente (wie C, N, O, P, S usw.) stattfindet. Deshalb ist Eisen unter den schweren Elementen im Universum recht häufig. Auch auf der Erde kommt Eisen häufig vor.

Die Entwicklung einer Technologie zur Reduktion von Eisenoxid zu Eisen war ein entscheidender Schritt in der menschlichen Zivilisation. Die wichtigsten Reaktionen, die im Hochofen ablaufen, sind im Folgenden zusammengefasst.



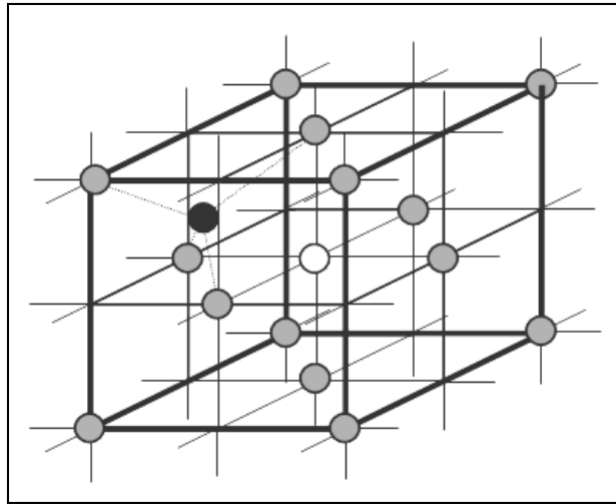
8.1 Geben Sie für jede Reaktion das Reduktionsmittel an.

8.2 Gleichen Sie Reaktion (3) aus und berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (3) bei 1200°C . $\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) = -824.2 \text{ kJ mol}^{-1}$,

$S^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$: $\text{Fe(s)} = 27.28$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = 87.40$, $\text{C(s)} = 5.74$, $\text{CO(g)} = 197.674$, $\text{CO}_2(\text{g}) = 213.74$



Bei der Herstellung von Seladonkeramik wird Fe_2O_3 in einem mit Holzkohle befeuerten Brennofen teilweise zu einem Gemisch der Oxide Fe_3O_4 und FeO reduziert. Die Mengen der verschiedenen Oxide scheinen mit der „mystischen“ Farbe der Seladonkeramik zusammenzuhängen. Fe_3O_4 (Magnetit) selbst ist ein Mischoxid, das Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen enthält und zu einer Gruppe von Verbindungen mit der allgemeinen Formel AB_2O_4 gehört. Die Oxidionen bilden eine kubisch flächenzentrierte Anordnung. Die Abbildung zeigt die Anordnung der Sauerstoffionen (graue Kreise) und repräsentative Plätze für zweiwertige A- und dreiwertige B-Kationen. Der dunkle Kreis stellt einen Tetraederplatz und der weiße Kreis einen Oktaederplatz dar.



8.3 Wie viele verfügbare Oktaederplätze für Eisenionen gibt es in einer AB_2O_4 -Einheit? Bestimmte Plätze werden von benachbarten Einheiten gemeinsam genutzt.

AB_2O_4 kann eine normale oder eine inverse Spinellstruktur annehmen. In der normalen Spinellstruktur besetzen zwei B-Ionen zwei der Oktaederplätze, und ein A-Ion besetzt einen der Tetraederplätze. In einer inversen Spinellstruktur besetzt eines der beiden B-Ionen einen Tetraederplatz. Das andere B-Ion und das eine A-Ion besetzen Oktaederplätze.

8.4 Wie viel Prozent der verfügbaren Tetraederplätze sind in Fe_3O_4 durch ein Fe^{2+} - oder ein Fe^{3+} -Ion besetzt?

8.5 Fe_3O_4 besitzt eine inverse Spinellstruktur. Zeichnen Sie das Kristallfeldaufspaltungsschema von Fe^{2+} und tragen Sie die Elektronen ein. Die Elektronenpaarungsenergie ist größer als die oktaedrische Feldaufspaltung.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

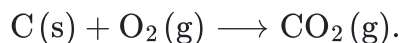
- **8.1:** (1) Kohlenstoff, $\text{C}(\text{s})$; (2) Kohlenstoff, $\text{C}(\text{s})$; (3) Kohlenstoffmonoxid, CO , $[\text{C}^-]\#[\text{O}^+]$.
- **8.2:** $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$. Bei 1200°C gilt $K \approx 47.9$, dimensionslos, unter Verwendung der angegebenen thermodynamischen Daten ohne Temperaturkorrekturen.
- **8.3:** $\boxed{4}$ verfügbare Oktaederplätze pro AB_2O_4 -Formeleinheit.
- **8.4:** $\boxed{12.5\%}$ der verfügbaren Tetraederplätze sind besetzt.
- **8.5:** Eisen(II), Fe^{2+} , $[\text{Fe}+2]$, ist oktaedrisch koordiniert und liegt im High-Spin-Zustand vor: $\boxed{t_{2g}^4 e_g^2}$. Die drei unteren Orbitale enthalten ein Elektronenpaar und zwei einzelne Elektronen; die beiden oberen enthalten jeweils ein Elektron. Es gibt **vier ungepaarte Elektronen**.

Lösung

8.1 – Reduktionsmittel

Das Reduktionsmittel ist die Spezies, die oxidiert wird.

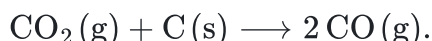
1. Reaktion (1) lautet



Die Oxidationszahl des Kohlenstoffs ändert sich von 0 zu +4, während sich die des Sauerstoffs von 0 zu –2 ändert. Somit ist **Kohlenstoff das Reduktionsmittel**.

Die molekularen Spezies sind Disauerstoff, O_2 , $\text{O}=\text{O}$, und Kohlenstoffdioxid, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

2. Reaktion (2) lautet



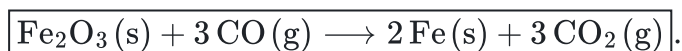
Die Oxidationszahl des ursprünglich als C(s) vorliegenden Kohlenstoffs ändert sich von 0 zu +2. Die Oxidationszahl des ursprünglich im Kohlenstoffdioxid vorliegenden Kohlenstoffs ändert sich von +4 zu +2. Somit ist **fester Kohlenstoff das Reduktionsmittel**.

Das Produkt ist Kohlenstoffmonoxid, CO , $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$.

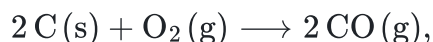
3. In Reaktion (3) ändert sich die Oxidationszahl des Kohlenstoffs im Kohlenstoffmonoxid von +2 zu +4, während sich die des Eisens im Eisen(III)-oxid von +3 zu 0 ändert. Somit ist **Kohlenstoffmonoxid das Reduktionsmittel**.

8.2 – Ausgeglichene Reaktionsgleichung und Gleichgewichtskonstante

Pro Formeleinheit Eisen(III)-oxid müssen zwei Eisenatome entstehen. Seine drei Sauerstoffatome wandeln drei Kohlenstoffmonoxidmoleküle in Kohlenstoffdioxid um:



Zunächst wird die Standardbildungsenthalpie von Kohlenstoffmonoxid bestimmt. Die Addition der Reaktionen (1) und (2) ergibt



mit der Enthalpie

$$-393.51 + 172.46 = -221.05 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Daher gilt

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO(g)}) = \frac{-221.05}{2} = -110.525 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Aus Reaktion (1) folgt außerdem

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393.51 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Mit einer Standardbildungsenthalpie von null für elementares Eisen erhält man

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= [2(0) + 3(-393.51)] - [-824.2 + 3(-110.525)] \\ &= -24.755 \text{ kJ mol}^{-1} \approx -24.8 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Die Standardreaktionsentropie beträgt

$$\begin{aligned}
\Delta_r S^\circ &= [2S^\circ(\text{Fe(s)}) + 3S^\circ(\text{CO}_2(\text{g}))] \\
&\quad - [S^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) + 3S^\circ(\text{CO}(\text{g}))] \\
&= 2(27.28) + 3(213.74) - 87.40 - 3(197.674) \\
&= 15.358 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.
\end{aligned}$$

Da keine Wärmekapazitäten oder Daten zu Phasenübergängen angegeben sind, werden diese Enthalpie- und Entropiewerte ohne Temperaturkorrekturen verwendet. Bei

$$T = 1200 + 273.15 = 1473.15 \text{ K},$$

beträgt die Änderung der Gibbs-Energie unter Standardbedingungen

$$\begin{aligned}
\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\
&= -24.755 - (1473.15)(0.015358) \\
&= -47.3796 \text{ kJ mol}^{-1}.
\end{aligned}$$

Da

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K,$$

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

$$\ln K = \frac{47379.6}{(8.314)(1473.15)} \approx 3.868,$$

und damit

$$K = e^{3.868} \approx 47.9.$$

Für reine feste Phasen und ideale Gase lautet die dimensionslose Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{(p_{\text{CO}_2}/p^\circ)^3}{(p_{\text{CO}}/p^\circ)^3} = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right)^3.$$

8.3 — Anzahl der verfügbaren Oktaederplätze

Das Oxidion ist O^{2-} , $[\text{O}^{2-}]$. Seine SMILES-Notation beschreibt das einzelne Ion; die kubisch flächenzentrierte Anordnung (fcc) ist eine Eigenschaft des ausgedehnten Kristalls.

Eine konventionelle Elementarzelle der kubisch flächenzentrierten Sauerstoffanordnung enthält

$$N_{\text{O}} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = 4$$

Oxidionen. Ihr Sauerstoffgehalt entspricht somit einer AB_2O_4 -Formeleinheit.

Oktaederplätze befinden sich im Zentrum der Zelle und in den zwölf Kantenmitten. Der Platz im Zellzentrum gehört vollständig zur Zelle, während jeder Platz in einer Kantenmitte von vier Zellen gemeinsam genutzt wird:

$$N_{\text{oct}} = 1 + 12 \left(\frac{1}{4} \right) = \boxed{4}.$$

Dies sind die **verfügbaren** Oktaederplätze; in beiden beschriebenen Spinellanordnungen sind nur zwei pro Formeleinheit besetzt.

8.4 — Anteil der besetzten Tetraederplätze

Die kubisch flächenzentrierte Sauerstoffzelle besitzt acht Tetraederplätze, die alle innerhalb der Zelle liegen und deren relative Koordinaten jeweils unabhängig voneinander $1/4$ oder $3/4$ betragen. Daher gibt es acht verfügbare Tetraederplätze pro vier Oxidionen beziehungsweise pro AB_2O_4 -Formeleinheit.

Pro Formeleinheit ist genau ein Tetraederplatz besetzt:

- Im normalen Spinell ist er durch Eisen(II), Fe^{2+} , $[\text{Fe}+2]$, besetzt.
- Im inversen Spinell ist er durch Eisen(III), Fe^{3+} , $[\text{Fe}+3]$, besetzt.

Folglich ist der prozentuale Anteil für beide Anordnungen gleich:

$$\frac{1 \text{ besetzter Tetraederplatz}}{8 \text{ verfügbare Tetraederplätze}} \times 100\% = 12.5\%.$$

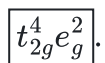
8.5 — Kristallfeldaufspaltung und Elektronenbesetzung

Im Magnetit mit inverser Spinellstruktur besetzt das zweiwertige Eisenion einen **Oktaederplatz**. Eisen(II), Fe^{2+} , besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^6$.

Ein oktaedrisches Kristallfeld spaltet die fünf d -Orbitale auf in:

- Drei energetisch tiefer liegende t_{2g} -Orbitale: d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} , jeweils bei $-\frac{2}{5}\Delta_o$ relativ zum Energieschwerpunkt.
- Zwei energetisch höher liegende e_g -Orbitale: d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$, jeweils bei $+\frac{3}{5}\Delta_o$.

Da die Paarungsenergie größer als Δ_o ist, liegt eine **High-Spin-Konfiguration** vor. Die ersten fünf Elektronen besetzen die fünf Orbitale einzeln mit parallelen Spins; das sechste bildet in einem der tiefer liegenden t_{2g} -Orbitale ein Paar:



In der geforderten Zeichnung soll die Energie nach oben zunehmen. Drei Orbitallinien auf gleicher Höhe liegen unterhalb von zwei Orbitallinien auf gleicher Höhe, mit einem Energieabstand von Δ_o . Tragen Sie in eines der unteren Orbitale einen Aufwärtspfeil und einen Abwärtspfeil ein und in jedes der übrigen vier Orbitale einen Aufwärtspfeil. Das Elektronenpaar kann sich in jedem der drei unteren Orbitale befinden.

Dies ergibt **ein Elektronenpaar und vier ungepaarte Elektronen**. Die ionische SMILES-Notation $[\text{Fe}+2]$ codiert weder die oktaedrische Koordinationsgeometrie noch diese Orbitalbesetzungen.

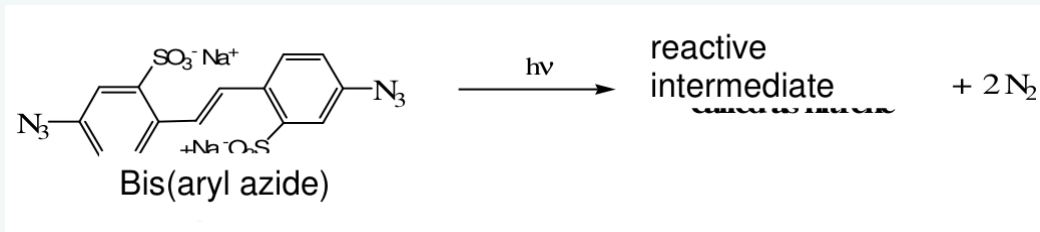
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 9: Photolithographisches Verfahren

Die Photolithographie ist ein Verfahren, das bei der Herstellung von Halbleiterbauelementen eingesetzt wird, um ein Muster von einer Photomaske auf die Oberfläche eines Substrats zu übertragen. Bei einem typischen photolithographischen Verfahren wird Licht durch eine Maske,

die eine bestimmte Schaltung vorgibt, auf einen Siliciumwafer projiziert, der mit einer dünnen Schicht Photolack beschichtet ist.

Die ersten Photolacke beruhten auf photochemischen Reaktionen, bei denen aus Bis(arylazid) reaktive Zwischenprodukte entstehen. Die Strukturierung wird durch die Vernetzungsreaktion der aus den Aziden erzeugten Nitrene ermöglicht.

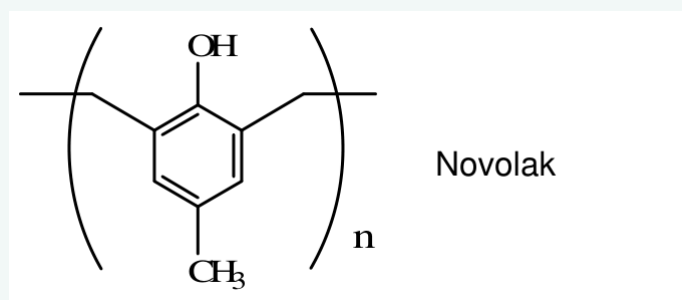


9.1 Zeichnen Sie zwei mögliche Lewis-Strukturen von CH_3-N_3 , der einfachsten Verbindung mit derselben reaktiven funktionellen Gruppe wie Bis(arylazid). Geben Sie die Formalladungen an.

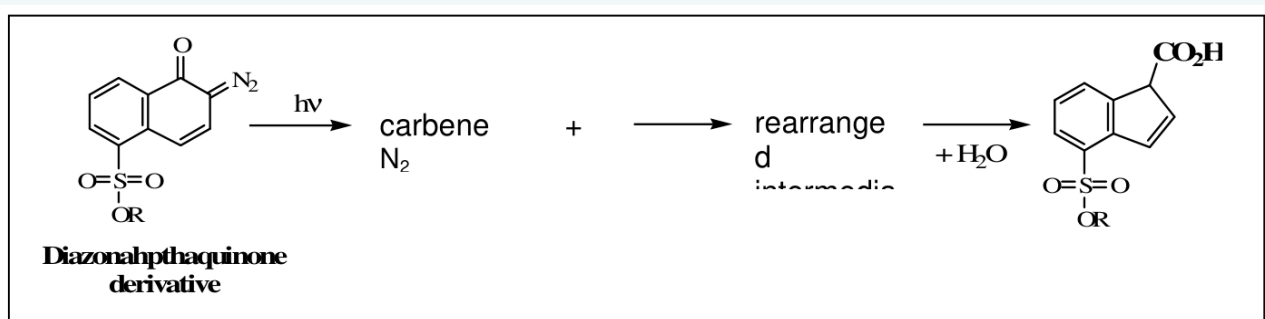
9.2 Zeichnen Sie die Lewis-Struktur des für CH_3-N erwarteten Nitrens.

9.3 Zeichnen Sie die Strukturen zweier möglicher Produkte, die entstehen, wenn dieses Nitren aus CH_3-N_3 mit Ethylengas (CH_2CH_2) reagiert.

Bei Photolacken aus Novolak-Polymeren wird Säure eingesetzt, um ihre Löslichkeit zu verändern. Die Säurekomponente kann photochemisch aus Diazonaphthochinon erzeugt werden. Tatsächlich waren „Novolake“ die charakteristischen „Positiv“-Photolacke der modernen mikroelektronischen Revolution.

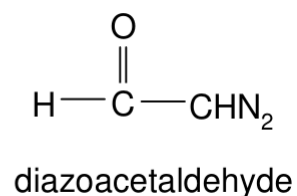


Bei Bestrahlung wird Diazonaphthochinon photochemisch zersetzt; anschließend findet eine Umlagerung statt, die schließlich zur Bildung einer Carbonsäure führt.

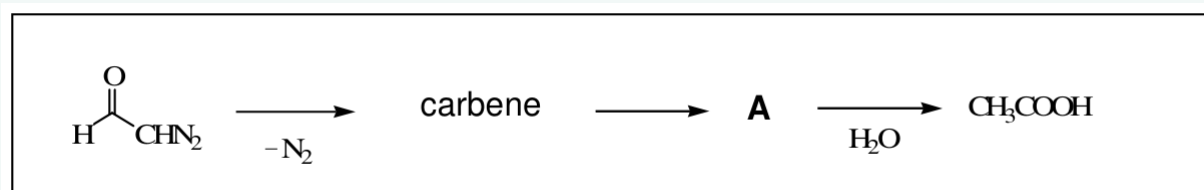


9.4 Zeichnen Sie drei Lewis-Strukturen von Diazoacetaldehyd (siehe unten), der einfachsten Verbindung mit derselben reaktiven funktionellen Gruppe wie Diazonaphthochinon. Geben Sie die Formalladungen an.

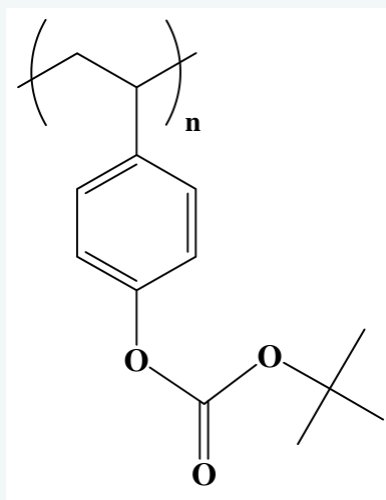
Diazonaphthaquinone
derivative



9.5 Zeichnen Sie eine Lewis-Struktur des umgelagerten Zwischenprodukts **A** (siehe unten), das nach Abspaltung von N_2 aus Diazoacetaldehyd entsteht. **A** erfüllt die Lewis'sche Oktettregel und reagiert mit Wasser zu Essigsäure, CH_3COOH .



1982 wurden weiterentwickelte Photolacke auf der Grundlage der chemischen Verstärkung erfunden. Die am häufigsten verwendete chemische Verstärkung bei Positivlacken beruht auf der säurekatalysierten Entschützung eines Poly(*p*-hydroxystyrol)-Harzes, das durch verschiedene säureempfindliche Schutzgruppen wie *t*-Butyloxycarbonyl (*t*-BOC) geschützt ist.



Die thermische Zersetzung des Kohlensäureesters selbst erfolgt normalerweise deutlich oberhalb von 150°C .

9.6 Für diese Zersetzungsreaktion mit relativ hoher Aktivierungsenergie wurden zwei plausible Mechanismen vorgeschlagen. Zeichnen Sie die erwarteten Zwischenprodukte und Produkte dieser Reaktion.

- **9.2. Methylnitren**, CH_3-N , $\text{c}[\text{N}]$: Das Stickstoffatom hat eine Einfachbindung und vier nichtbindende Elektronen, sodass es ein Elektronensextett und die Formalladung null besitzt. Die Singulett-Darstellung weist zwei freie Elektronenpaare auf; die Triplett-Darstellung weist ein freies Elektronenpaar und zwei ungepaarte Elektronen auf. SMILES legt diesen Spinunterschied nicht fest.
- **9.3. 1-Methylaziridin**, CN1CC1 , durch Addition an die Doppelbindung, und **N-Methylethenamin (N-Methylvinylamin)**, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}_3$, $\text{c}=\text{cnc}$, durch Insertion in eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung.
- **9.4.** Drei mesomere Grenzstrukturen von **Diazoacetaldehyd** sind $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{N}^+=\text{N}^-$, $\text{o}=\text{c}=[\text{N}^+]=[\text{N}^-]$; $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}^--\text{N}^+\equiv\text{N}$, $\text{o}=\text{c}[\text{CH}^-][\text{N}^+]\#\text{N}$; und $\text{O}^--\text{CH}=\text{CH}-\text{N}^+\equiv\text{N}$, $[\text{o}^-]\text{c}=\text{c}[\text{N}^+]\#\text{N}$.
- **9.5. A ist Keten (Ethenon)**, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$, $\text{c}=\text{c}=\text{o}$. Das Sauerstoffatom hat zwei freie Elektronenpaare; alle Formalladungen sind null.
- **9.6. B:** 2-Methylpropen (Isobuten), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{c}=\text{c}(\text{c})\text{c}$; **C:** Kohlenstoffdioxid, CO_2 , $\text{o}=\text{c}=\text{o}$; **D:** tert-Butyl-Kation, $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$, $\text{c}[\text{c}^+](\text{c})\text{c}$; **E:** Phenylcarbonat-Anion, $\text{PhO}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$, $\text{o}=\text{c}([\text{o}^-])\text{oc1ccccc1}$. Das im oberen Reaktionsweg neben Phenol gezeigte Gas muss trotz seiner gedruckten Kennzeichnung **B** als **C** bezeichnet werden.
- **9.7. F ist ein protoniertes Boc-Carbonat**, das üblicherweise mit Protonierung am Carbonylsauerstoff dargestellt wird: $\text{Ar}-\text{O}-\text{C}(=\text{OH}^+)-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$. Eine protonierte Wiederholungseinheit des Polymers wird durch $[\text{*}]\text{CC}([\text{*}])\text{c1ccc}(\text{OC}(=\text{[OH}^+])\text{OC}(\text{C})(\text{C})\text{C})\text{cc1}$ dargestellt, wobei $[\text{*}]$ die Fortsetzung der Polymerkette kennzeichnet. Die Alternative mit Protonierung am tert-Butoxy-Sauerstoff wird unten erörtert.

Lösung

Hier bezeichnet Ph Phenyl und Ar die polymergebundene, para-substituierte Phenylgruppe in 9.7. Im Folgenden verwendete kleine Spezies sind **Distickstoff**, $\text{N}\#\text{N}$; **Ethen (Ethylen)**, $\text{C}=\text{C}$; **Wasser**, O ; und das **Proton**, $[\text{H}^+]$.

9.1

Die Formalladung wird berechnet nach

$$q_{\text{formal}} = V - n_{\text{nonbonding}} - \frac{1}{2}n_{\text{bonding}},$$

wobei V die Anzahl der Valenzelektronen des freien Atoms ist.

Die beiden wichtigsten Lewis-Strukturen von Methylazid sind mesomere Grenzstrukturen:



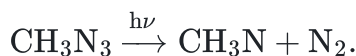
Nummerieren Sie die Stickstoffatome vom Methylende aus.

Grenzstruktur	Formalladungen an den drei Stickstoffatomen	Freie Elektronenpaare an den drei Stickstoffatomen
$\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$	0, +1, -1	1, 0, 2
$\text{CH}_3-\text{N}^--\text{N}^+\equiv\text{N}$	-1, +1, 0	2, 0, 1

Beide Strukturen enthalten 22 Valenzelektronen, erfüllen die Oktettregel und haben die Gesamtladung null. Sie unterscheiden sich nur in der Anordnung der Elektronen.

9.2

Bei der Photolyse wird Distickstoff abgespalten:



Die verbleibende Spezies ist Methylnitren, $\text{C}[\text{N}]$. Zeichnen Sie eine Methylgruppe, die durch eine Einfachbindung mit Stickstoff verbunden ist.

Am Stickstoff verbleiben vier nichtbindende Elektronen. In einer Singulett-Lewis-Darstellung bilden diese zwei freie Elektronenpaare; in der Triplett-Darstellung bestehen sie aus einem freien Elektronenpaar und zwei ungepaarten Elektronen. In beiden Fällen gilt

$$q_{\text{N}} = 5 - 4 - \frac{2}{2} = 0.$$

Das Stickstoffatom ist von nur sechs Elektronen umgeben: vier nichtbindenden Elektronen und den beiden Elektronen seiner Kohlenstoff–Stickstoff-Bindung. Dieser Elektronenmangel erklärt seine hohe Reaktivität. Die Verknüpfung der Atome im Molekül allein legt seinen Spinzustand nicht fest.

9.3

Zwei typische Reaktionen des Nitrens ergeben die gesuchten Produkte.

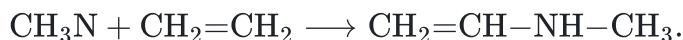
1. Die Addition an die Doppelbindung ergibt 1-Methylaziridin, CN1CC1 :



Zeichnen Sie einen dreigliedrigen Ring als Dreieck mit Stickstoff an einer Ecke und jeweils einer Methylengruppe an den beiden anderen Ecken. Binden Sie eine Methylgruppe an den Stickstoff. Das Stickstoffatom hat drei Einfachbindungen, ein freies Elektronenpaar und die Formalladung null.

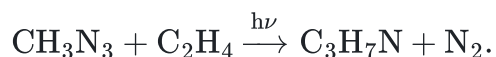
Die Ethen-Doppelbindung wird zu einer Einfachbindung, und Stickstoff bildet zu jedem Kohlenstoffatom eine Bindung.

2. Die Insertion in eine vinyliche Kohlenstoff–Wasserstoff-Bindung ergibt N-Methylethenamin, $\text{C}=\text{CNC}$:



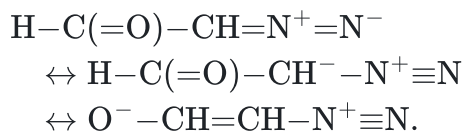
Stickstoff wird an beide Atome der ursprünglichen Kohlenstoff–Wasserstoff-Bindung gebunden. Die Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindung bleibt erhalten. Zeichnen Sie die offene Kette $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}_3$ mit einem freien Elektronenpaar am Stickstoff.

Für beide Produkte lautet die photochemische Gesamtgleichung



9.4

Die Diazogruppe ist mit der Carbonylgruppe konjugiert. Daher kann ihre negative Ladung am endständigen Stickstoffatom, am benachbarten Kohlenstoffatom oder am Sauerstoffatom dargestellt werden:



Dies sind drei mesomere Grenzstrukturen von Diazoacetaldehyd und keine drei verschiedenen Verbindungen.

Grenzstruktur	Von null verschiedene Formalladungen	Einzuzeichnende freie Elektronenpaare
$\text{O}=\text{C}=[\text{N}^+]=[\text{N}^-]$	Mittleres Stickstoffatom +1; endständiges Stickstoffatom -1	Zwei am Sauerstoffatom; zwei am endständigen Stickstoffatom
$\text{O}=\text{C}[\text{CH}^-][\text{N}^+\#\text{N}]$	Die Diazogruppe tragendes Kohlenstoffatom -1; mittleres Stickstoffatom +1	Zwei am Sauerstoffatom; eines am negativ geladenen Kohlenstoffatom; eines am endständigen Stickstoffatom
$[\text{O}^-]\text{C}=\text{C}[\text{N}^+\#\text{N}]$	Sauerstoffatom -1; mittleres Stickstoffatom +1	Drei am Sauerstoffatom; eines am endständigen Stickstoffatom

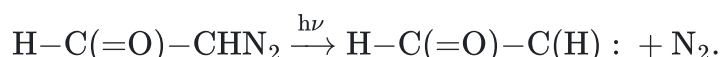
Das positiv geladene Stickstoffatom hat in keiner Grenzstruktur ein freies Elektronenpaar. Alle nicht gekennzeichneten Atome sind neutral.

Beim Übergang von der ersten zur zweiten Grenzstruktur entsteht eine Stickstoff–Stickstoff–Dreifachbindung, während das π -Elektronenpaar der Kohlenstoff–Stickstoff-Bindung auf das Kohlenstoffatom verschoben wird. Die Verschiebung dieses freien Elektronenpaars am Kohlenstoff in Richtung der Carbonylgruppe bei gleichzeitiger Verschiebung der Carbonyl- π -Elektronen auf das Sauerstoffatom ergibt die dritte Grenzstruktur.

Jede Struktur hat 26 Valenzelektronen, vollständige Oktette und die Gesamtladung null.

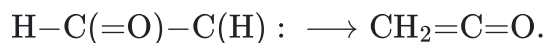
9.5

Die Abspaltung von Distickstoff ergibt zunächst **Formylcarben (2-Oxoethyliden)**, $\text{O}=\text{C}[\text{CH}]$:



Der Doppelpunkt kennzeichnet das Carben-Elektronenpaar in einer Singulett-Lewis-Darstellung; SMILES legt den Spin nicht fest.

Durch eine Wolff-Umlagerung wird anschließend der aldehydische Wasserstoff auf das Carben-Kohlenstoffatom übertragen, wobei eine Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindung entsteht:



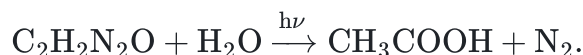
Somit ist **A Keten**, $\text{C}=\text{C}=\text{O}$.

Zeichnen Sie die Abfolge Kohlenstoff–Kohlenstoff–Sauerstoff mit zwei aufeinanderfolgenden Doppelbindungen. Das endständige Kohlenstoffatom trägt zwei Wasserstoffatome, und das Sauerstoffatom trägt zwei freie Elektronenpaare. Beide Kohlenstoffatome und das Sauerstoffatom erfüllen die Oktettregel; jede Formalladung ist null.

Die Hydratisierung ergibt **Essigsäure (Ethansäure)**, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$:



Formal wird Wasserstoff an das endständige Kohlenstoffatom und eine Hydroxygruppe an das mittlere Kohlenstoffatom addiert. Die vollständige Reaktion lautet



9.6

Das Modellsubstrat ist **tert-Butylphenylcarbonat**, CC(C)(C)OC(=O)Oc1ccccc1.

Im oberen Reaktionsweg wird über einen sechsgliedrigen cyclischen Übergangszustand ein Wasserstoffatom von einer Methylgruppe der tert-Butylgruppe auf den Carbonylsauerstoff übertragen. Die Bildung der Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindung, die Spaltung der tert-Butyl–Sauerstoff-Bindung und die Umverteilung der Bindungen in der Carbonatgruppe erfolgen gleichzeitig.

Dabei entstehen **B**, **Isobuten**, und **Phenylhydrogencarbonat**, O=C(O)Oc1ccccc1:

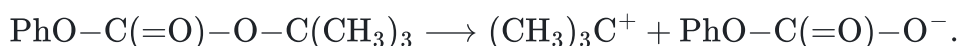


Phenylhydrogencarbonat spaltet anschließend **C**, **Kohlenstoffdioxid**, ab, wobei **Phenol**, Oc1ccccc1, entsteht:



Damit ist der offensichtliche Beschriftungsfehler im oberen Schema geklärt: Die neben Phenol freigesetzte Spezies ist Kohlenstoffdioxid, **C**.

Im unteren Reaktionsweg verbleibt bei der heterolytischen Spaltung der tert-Butyl–Sauerstoff-Bindung deren Elektronenpaar am Sauerstoff:



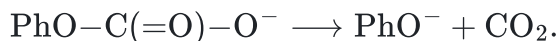
Daher gilt:

- **D ist das tert-Butyl-Kation**, C[CH+](C)C. Zeichnen Sie sein zentrales, positiv geladenes Kohlenstoffatom mit Bindungen zu drei Methylgruppen.
- **E ist das Phenylcarbonat-Anion**, O=C([O-])Oc1ccccc1. Zeichnen Sie die negative Ladung am einfach gebundenen endständigen Sauerstoffatom ein; sie ist über die beiden nicht zur Phenoxygruppe gehörenden Sauerstoffatome delokalisiert.

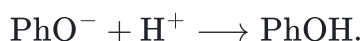
Die in der Aufgabe gezeigten anschließenden Schritte lauten



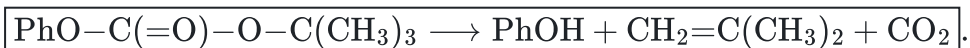
und



Das **Phenolat-Ion**, [O-]c1ccccc1, wird anschließend protoniert:



Beide Reaktionswege haben dieselbe ausgeglichene Gesamtreaktion:



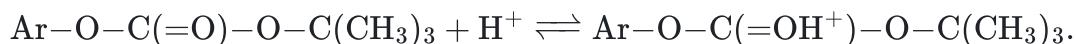
Somit entstehen aus einer Carbonatgruppe jeweils ein Molekül Phenol, Isobuten und Kohlenstoffdioxid.

9.7

Das Ausgangsmaterial ist **Boc-geschütztes Poly(p-hydroxystyrol)**. Eine Wiederholungseinheit kann als [*]CC([*])c1ccc(OC(=O)OC(C)(C)C)cc1 dargestellt werden; die Platzhalteratome kennzeichnen die Fortsetzung der Kette, und in der Aufgabenstellung wird keine Stereochemie des

Polymers festgelegt.

Ein üblicher erster Schritt ist die Protonierung des Carbonylsauerstoffs:



Dies ist **F**, das am Carbonylsauerstoff protonierte Carbonat, mit dem SMILES der Wiederholungseinheit [*]CC([*])c1ccc(OC(=[OH+])OC(C)(C)C)cc1.

Behalten Sie für die geforderte Zeichnung das Polymerrückgrat und den para-substituierten aromatischen Ring bei. Fügen Sie am Carbonylsauerstoff der Carbonatgruppe ein Wasserstoffatom hinzu und kennzeichnen Sie dieses Sauerstoffatom mit einer positiven Ladung. Es hat ein freies Elektronenpaar und eine Bindungsordnungssumme von drei.

Durch Spaltung wird das tert-Butyl-Kation freigesetzt:



Während dieser Spaltung kann der tert-Butoxy-Sauerstoff die neue Carbonyl- π -Bindung bilden, während die ursprünglichen Carbonyl- π -Elektronen auf das protonierte Sauerstoffatom verschoben werden. Letzteres wird somit zum Hydroxy-Sauerstoff des Kohlensäuremonoesters.

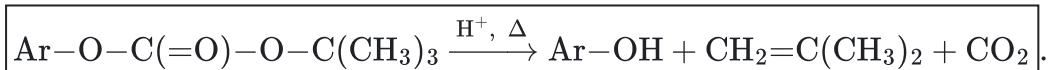
Das **polymergebundene Hydrogencarbonat** hat den SMILES der Wiederholungseinheit [*]CC([*])c1ccc(OC(=O)O)cc1. Es zerfällt in die Wiederholungseinheit des **entschützten Poly(p-hydroxystyrols)**, [*]CC([*])c1ccc(O)cc1, und Kohlenstoffdioxid:



Währenddessen spaltet D ein Proton ab und ergibt B:

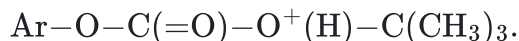


Die Gesamtreaktion lautet daher



Das Proton wird regeneriert. Ein einziges photochemisch erzeugtes Säuremolekül kann daher die Abspaltung vieler Schutzgruppen bewirken: Dies ist die chemische Verstärkung.

In einer alternativen Darstellung des durch Säure aktivierten Zwischenprodukts wird der **tert-Butoxy-Sauerstoff** protoniert:



Dieses **am tert-Butoxy-Sauerstoff protonierte Carbonat-Protomer** hat den SMILES der Wiederholungseinheit [*]CC([*])c1ccc(OC(=O)[OH+]C(C)(C)C)cc1. Die Spaltung seiner tert-Butyl-Sauerstoff-Bindung ergibt unmittelbar dasselbe Hydrogencarbonat und D. Die beiden Strukturen mit unterschiedlichen Protonierungsstellen sind verschiedene Protomere und keine mesomeren Grenzstrukturen.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 10: Naturstoffe - Strukturanalyse



Süßholz (Glycyrrhizia. Uralensis)

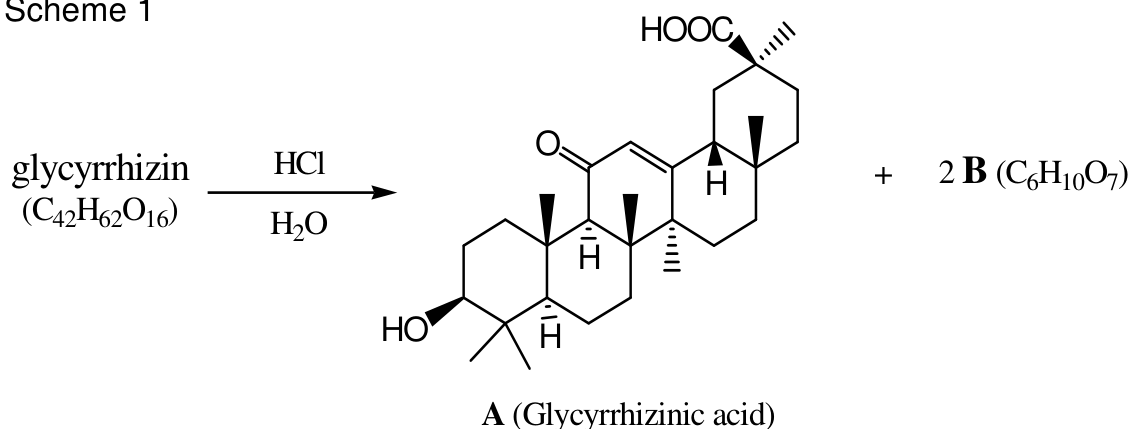


Süßholzwurzel

Der aus der Süßholzwurzel gewonnene Aromastoff ist 50 – 150 Mal süßer als Haushaltszucker. Die wichtigste und am häufigsten vorkommende Verbindung, die für die Süße und die medizinischen Wirkungen des Süßholzes verantwortlich ist, ist *Glycyrrhizin* ($C_{42}H_{62}O_{16}$).

Zur Neutralisation von *Glycyrrhizin* sind drei Äquivalente NaOH erforderlich. Bei der sauren Hydrolyse von *Glycyrrhizin* wurden *Glycyrrhizinsäure* (**A** ($C_{30}H_{46}O_4$)) und **B** ($C_6H_{10}O_7$) im Stoffmengenverhältnis 1:2 erhalten (Schema 1).

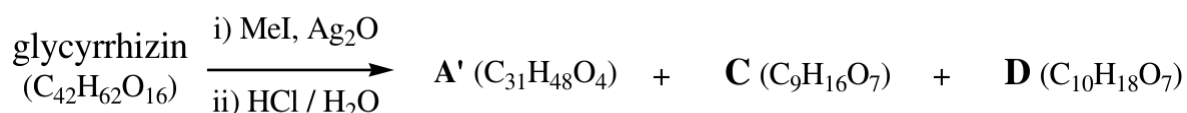
Scheme 1



Scheme 1

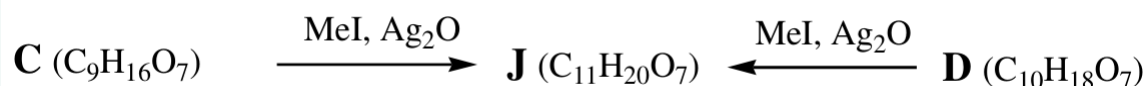
Wurde *Glycyrrhizin* vor der Hydrolyse an allen möglichen Stellen mit Methyljodid (MeI) methyliert, so entstanden bei der Hydrolyse **A'** (Methylglycyrrhizinat) sowie **C** und **D** (Schema 2).

B, **C** und **D** liegen als Anomerengemische vor.



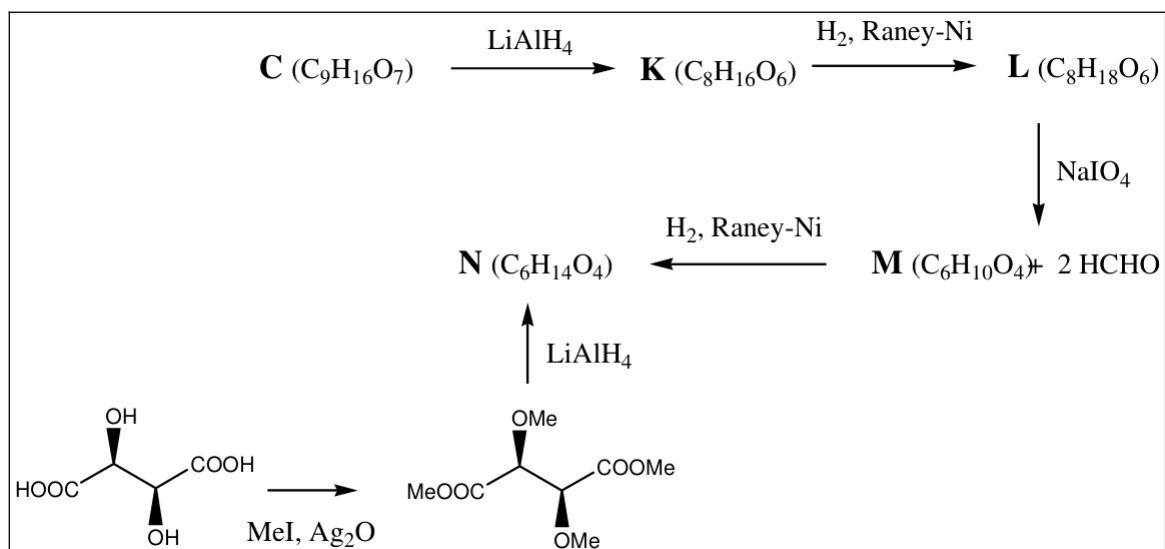
Scheme 2

Die Methylierung von **C** und **D** mit MeI ergab dasselbe Isomerengemisch von Verbindungen, **J** (Schema 3).



Scheme 3

C wurde mit $LiAlH_4$ zu **K** reduziert, und durch Reduktion von **K** wurde **L** erhalten. Die oxidative Spaltung der vicinalen Diolgruppen von **L** mit $NaIO_4$ ergab **M** und zwei Äquivalente Formaldehyd. Die Reduktion von **M** ergab **N**. Die Struktur und Stereochemie von **N** wurden durch die Synthese von **N** aus D-(-)-Weinsäure durch Methylierung mit anschließender Reduktion bestätigt (Schema 4). Ein ^1H -NMR-Spektrum von **L** zeigte zwei getrennte Signale für Methylgruppen. (In **L** liegt keine Symmetrie vor.)



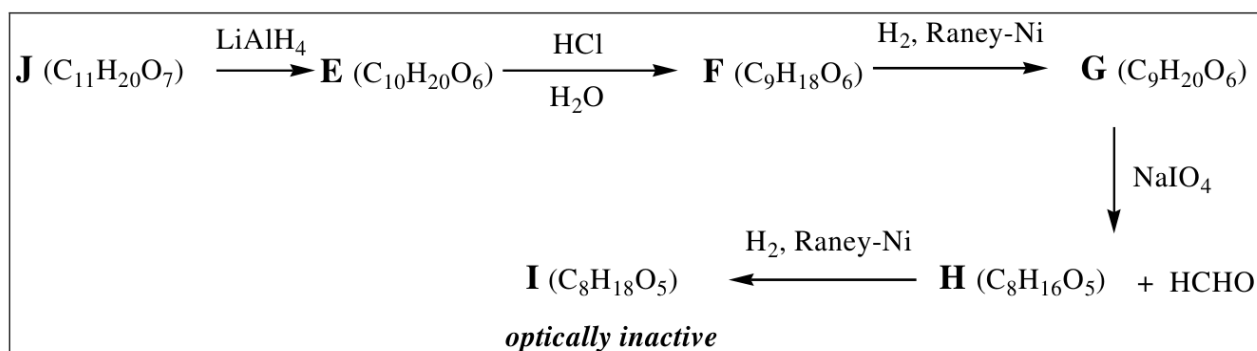
Schema 4

10.1 Vervollständigen Sie die Strukturen von **L**, **M**, und **N** auf dem Antwortbogen.

10.2 Wie viele Strukturen sind für **C** möglich? Vervollständigen Sie die möglichen Strukturen von **C**.

Um die richtige Struktur von **C** zu bestimmen, wurde die folgende Reaktionsfolge durchgeführt.

J wurde zu **E** reduziert, und die saure Hydrolyse von **E** ergab **F**. Die Reduktion von **F** lieferte **G**, und **G** wurde mit NaIO_4 unter Bildung eines Äquivalents Formaldehyd zu **H** oxidiert. **I** wurde durch Reduktion aus **H** erhalten. Von allen Verbindungen von **A** bis **I** war nur **I** optisch inaktiv (Schema 5).



Schema 5

10.3 Vervollständigen Sie die Strukturen von **G** und **I**.

10.4 Welche der von Ihnen in 10-2 gezeichneten Strukturen ist die richtige Struktur für **C**?

10.5 Vervollständigen Sie die Strukturen von **B**, **D**, und **J**.

10.6 Vervollständigen Sie die Struktur von Glycyrrhizin.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 10.1.

L: 3,4-Di-O-methyl-D-glucitol, $C_8H_{18}O_6$.

SMILES: OC[C@H](O)[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@H](O)CO

M: (2S,3S)-2,3-Dimethoxybutan-1,4-dial, $C_6H_{10}O_4$.

SMILES: O=C[C@@H](OC)[C@H](OC)C=O

N: (2R,3R)-2,3-Dimethoxybutan-1,4-diol, $C_6H_{14}O_4$.

SMILES: OC[C@@H](OC)[C@H](OC)CO

- 10.2. Es gibt **zwei mögliche Zuckerkonfigurationen, die jeweils als zwei Anomere auftreten**: somit **zwei Anomerenpaare oder vier einzelne cyclische Stereoisomere**.

Kandidat 1: Methyl-3,4-di-O-methyl-D-glucopyranuronat.

α : COC(=O)[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

β : COC(=O)[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

Kandidat 2: Methyl-3,4-di-O-methyl-L-gulopyranuronat.

α : COC(=O)[C@@H]1O[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

β : COC(=O)[C@@H]1O[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

- 10.3.

G: 2,3,4-Tri-O-methyl-D-glucitol, $C_9H_{20}O_6$.

SMILES: OC[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@H](O)CO

I: meso-2,3,4-Tri-O-methylxylitol, $C_8H_{18}O_5$.

SMILES: OC[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H](OC)CO

- 10.4. **Kandidat 1 ist richtig: C** ist Methyl-3,4-di-O-methyl-D-glucopyranuronat in Form des in 10.2 angegebenen α/β -Paares.

- 10.5.

B: D-Glucopyranuronsäure, $C_6H_{10}O_7$.

α : O=C(O)[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O

β : O=C(O)[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O

D: Methyl-2,3,4-tri-O-methyl-D-glucopyranuronat, $C_{10}H_{18}O_7$.

α : COC(=O)[C@H]1O[C@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

β : COC(=O)[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

J: Methyl-1,2,3,4-tetra-O-methyl-D-glucopyranuronat, $C_{11}H_{20}O_7$; gleichbedeutend damit ist der Methylester mit einer Methylglycosidgruppe an C1 und Methoxygruppen an C2, C3 und C4.

α : COC(=O)[C@H]1O[C@H](OC)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

β : COC(=O)[C@H]1O[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

- **10.6.** Die ermittelte Verknüpfung ist **A-3-O-[D-glucopyranuronosyl-(1→2)-D-glucopyranuronosid]**, wobei alle drei Carboxylgruppen frei sind.

Die übliche **β,β -Struktur von Glycyrrhizin**, $C_{42}H_{62}O_{16}$, lautet:

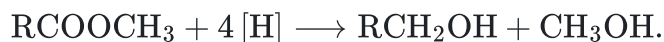
CC1(C)[C@@H](O[C@@H]6O[C@H](C(=O)O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]6O[C@@H]7O[C@H](C(=O)O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]7O)CC[C@]2(C)[C@H]3C(=O)C=C4[C@@H]5C[C@@](C)(C(=O)O)CC[C@]5(C)CC[C@@]4(C)[C@]3(C)CC[C@@H]12

Einschränkung: Die angegebenen Abbauxperimente bestimmen die Verknüpfung und die Zuckerkonfigurationen, belegen jedoch nicht unabhängig die beiden ursprünglichen β -Konfigurationen an den anomeren Zentren.

Lösung

In den nachfolgend beschriebenen Fischer-Projektionen verläuft die Kohlenstoffkette senkrecht, waagerechte Bindungen zeigen zum Betrachter, und Wasserstoff nimmt die Position gegenüber dem jeweils angegebenen Sauerstoffs substituenten ein. Die Positionsangaben für die Zucker beziehen sich auf die ursprüngliche Kette aus sechs Kohlenstoffatomen.

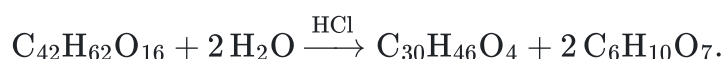
In den Reduktionsbilanzen bezeichnet $[H]$ ein formales reduzierendes Wasserstoffäquivalent. Die Esterreduktion wird wie folgt geschrieben:



Dies beschreibt die Nettoumwandlung der organischen Verbindungen nach der Aufarbeitung.

10.1. Strukturen von L, M und N

Die ausgeglichene stöchiometrische Gleichung der Hydrolyse lautet

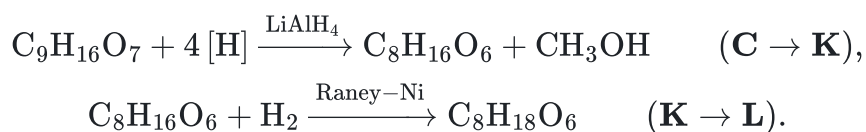


Das Aglycon enthält eine Carboxylgruppe. Da Glycyrrhizin drei Äquivalente Base verbraucht und zwei identische Moleküle **B** liefert, trägt jedes **B** eine weitere Carboxylgruppe bei.

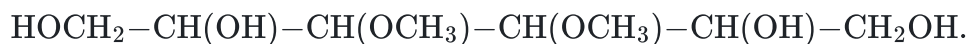
Wird ein O–H-Wasserstoff durch Methyl ersetzt, kommt CH_2 hinzu. Gegenüber **B** enthält **C** drei solche zusätzlichen Einheiten:



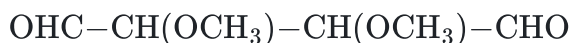
Eine Methylgruppe bildet den Carbonsäuremethylester; die anderen beiden bilden Methylether. Bei der Esterreduktion wird der Kohlenstoff der Estermethylestergruppe als Methanol aus dem isolierten Kohlenhydratprodukt entfernt, wobei **K** entsteht, gefolgt von der Reduktion zum Alditol **L**:



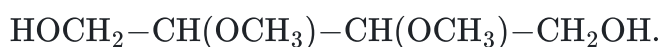
Die Bildung von **zwei Äquivalenten Formaldehyd** erfordert an jedem Ende von **L** eine endständige vicinale Diolgruppe. Seine Konstitution muss daher wie folgt sein:



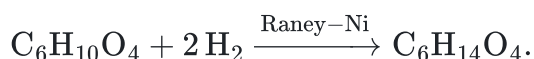
Periodat spaltet die Bindungen C1–C2 und C5–C6, wobei



als **M** zurückbleibt. Die Reduktion seiner beiden Aldehydgruppen ergibt **N**:



Die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen lauten



Das Experiment mit Weinsäure legt die absoluten Konfigurationen der beiden mittleren Kohlenstoffatome fest.

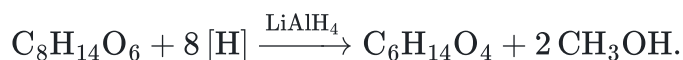
D-(–)-Weinsäure ist **(2S,3S)-2,3-Dihydroxybutandisäure**, SMILES

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

Ihr vollständig methyliertes Derivat ist **Dimethyl-(2S,3S)-2,3-dimethoxybutandioat**, SMILES

COC(=O)[C@H](OC)[C@H](OC)C(=O)OC.

Die Bilanzen lauten



Keine der beiden Umwandlungen verändert die räumliche Konfiguration an den beiden vorhandenen Stereozentren. In den Fischer-Projektionen von **M** und **N**, mit identischen endständigen Gruppen oben und unten, stehen die Methoxygruppen daher **zuerst links, dann rechts**.

Somit ist **M** (2*S*, 3*S*), während **N** (2*R*, 3*R*) ist. Diese Änderung der Deskriptoren ergibt sich aus den bei der Reduktion veränderten CIP-Prioritäten; sie bedeutet keine Inversion.

Bei **L** stehen die mittleren Methoxygruppen ebenfalls an C3 links und an C4 rechts. Die verbleibenden Möglichkeiten betreffen die Hydroxylgruppen an C2 und C5:

Hydroxylgruppe an C2	Hydroxylgruppe an C5	Konsequenz
Rechts	Links	Die Symmetrie beim Vertauschen der Enden macht die Methoxygruppen äquivalent
Links	Rechts	Die Symmetrie beim Vertauschen der Enden macht die Methoxygruppen äquivalent
Rechts	Rechts	Die Methoxygruppen sind nicht äquivalent
Links	Links	Dasselbe Alditol wie in der vorhergehenden Zeile nach Drehung der Fischer-Projektion um 180°

Die beiden unterschiedlichen Methylresonanzen legen daher das einzige asymmetrische Alditol **L** fest, das unter Antworten angegeben ist.

Um es zu zeichnen, setzen Sie CH_2OH an beide Enden und ordnen Sie die Sauerstoffs substituenten von C2 bis C5 wie folgt an:

OH rechts;\ OMe links;\ OMe rechts;\ OH rechts.

10.2. Mögliche Strukturen von C

Durch die Reduktion zu **L** werden beide Enden des ursprünglichen Zuckers zu CH_2OH . Dadurch geht die Unterscheidung zwischen dem ursprünglichen reduzierenden Ende und dem ursprünglichen Carboxylende verloren.

Die Zuordnung dieser Enden auf die beiden möglichen Arten ergibt die folgenden Fischer-Konfigurationen. Oben liegt die ursprüngliche C1-Aldehydposition und unten der C6-Methylester.

Kandidat für C	C2–OH	C3–OMe	C4–OMe	C5–OH
D-Glucuronsäure-Konfiguration	Rechts	Links	Rechts	Rechts
L-Guluronsäure-Konfiguration	Links	Links	Rechts	Links

In den cyclischen Strukturen bildet der Sauerstoff an C5 den Pyranosering, und C1 ist ein Halbacetal mit einer freien Hydroxylgruppe. Jede Konfiguration ergibt daher ein α - und ein β -Anomer.

Es gibt folglich **zwei Konfigurationskandidaten, die durch vier einzelne Anomere repräsentiert werden.**

Für eine übliche Haworth-Darstellung mit dem Ringsauerstoff oben rechts gilt:

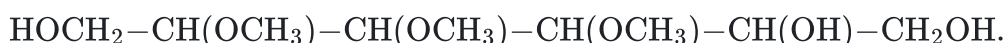
- **D-Glucuronsäure-Kandidat:** C5– COOCH_3 oben, C2–OH unten, C3–OMe oben, C4–OMe unten; C1–OH bei α unten und bei β oben.
- **L-Guluronsäure-Kandidat:** C5– COOCH_3 unten, C2–OH oben, C3–OMe oben, C4–OMe unten; C1–OH bei α oben und bei β unten.

Dies sind die Strukturen, die durch die vier SMILES in 10.2 codiert werden.

10.3. Strukturen von G und I

Vollständige Methylierung ergibt **J** mit Methylgruppen am Carboxylsauerstoff sowie an O1, O2, O3 und O4.

Die Reduktion des Esters erzeugt einen primären Alkohol an C6. Die anschließende saure Hydrolyse entfernt die anomere Methylgruppe, während die gewöhnlichen Methylether an C2, C3 und C4 erhalten bleiben. Die Reduktion des reduzierenden Zuckers ergibt daher ein Alditol mit der Konstitution



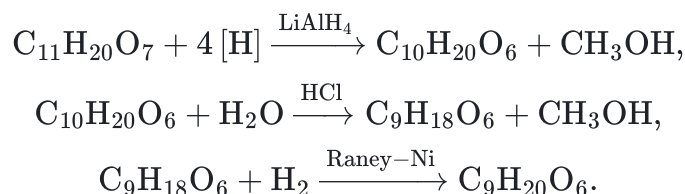
Für den D-Glucuronsäure-Kandidaten ist dies **G**, 2,3,4-Tri-O-methyl-D-glucitol. Die Abfolge seiner Sauerstoffsubstituenten in der Fischer-Projektion lautet

OMe rechts;\ OMe links;\ OMe rechts;\ OH rechts.

Die Zwischenprodukte für diesen Kandidaten haben folgende Strukturen:

Verbindung	Identifizierung	Repräsentativer SMILES des β -Anomers
E	Methyl-2,3,4-tri-O-methyl-D-glucopyranosid	<chem>OC[C@H]1O[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC</chem>
F	2,3,4-Tri-O-methyl-D-glucopyranose	<chem>OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC</chem>

Die entsprechenden α -Formen unterscheiden sich nur an C1. Die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen der Umwandlungen lauten



Nur C5–C6 bildet in **G** eine freie vicinale Diolgruppe. Ihre Spaltung erzeugt ein Molekül Formaldehyd und den Aldehyd **H**:



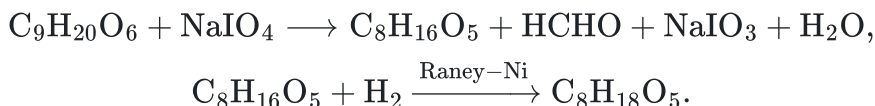
H ist offenkettige 2,3,4-Tri-O-methyl-L-xylose, SMILES

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

Die Reduktion ergibt **I**, mit CH_2OH an beiden Enden und der Methoxyabfolge **rechts–links–rechts** in der Fischer-Projektion:



Die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen lauten



Die beiden Enden von **I** sind identisch. Seine innere Spiegelsymmetrie vertauscht C2 und C4, wodurch es eine **meso-Verbindung** und daher optisch inaktiv ist. Damit ergibt sich die gesuchte Struktur von **I**.

10.4. Auswahl von C

Der L-Guluronsäure-Kandidat würde stattdessen ein Pentitol mit der Methoxyabfolge **links–links–rechts** in der Fischer-Projektion ergeben.

Diese Alternative ist **2,3,4-Tri-O-methyl-D-lyxitol**, SMILES

OC[C@@H](OC)[C@@H](OC)[C@H](OC)CO.

Sie ist chiral und würde optisch aktiv bleiben. Die angegebene optische Inaktivität von **I** legt daher den **D-Glucuronsäure-Kandidaten** fest:

C = Methyl-3,4-di-O-methyl-D-glucopyranuronat.

Die Reduktion der endständigen Aldehydgruppe erzeugt kein neues Stereozentrum, sodass die optische Inaktivität durch die meso-Struktur erklärt wird, ohne eine Racemisierung anzunehmen.

Mit dieser Auswahl ist **K 3,4-Di-O-methyl-D-glucopyranose**; ein repräsentativer SMILES des β -Anomers lautet

OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC.

10.5. Strukturen von B, D und J

Das Entfernen der Methylgruppen aus dem identifizierten **C** ergibt **B**, D-Glucuronsäure.

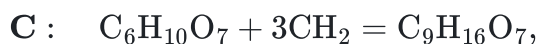
Die Substitutionsmuster lauten:

Verbindung	C1-Substituent	C2-Substituent	C3-Substituent	C4-Substituent	C6-Gruppe
B	OH	OH	OH	OH	COOH
C	OH	OH	OCH ₃	OCH ₃	COOCH ₃
D	OH	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	COOCH ₃

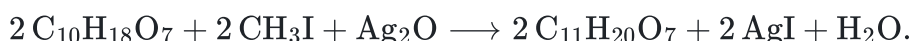
Verbindung	C1-Substituent	C2-Substituent	C3-Substituent	C4-Substituent	C6-Gruppe
J	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	COOCH ₃

Alle behalten die D-gluco-Konfiguration an C2–C5 bei.

Die Unterschiede der Summenformeln bestätigen diese Zuordnungen:



Um **J** zu erhalten, müssen bei **C** O1 und O2 methyliert werden, bei **D** dagegen nur O1:



Somit liefern beide wie gefordert dasselbe Paar von Methylglycosid-Anomeren von **J**.

10.6. Struktur von Glycyrrhizin

Die Methylierungsanalyse identifiziert die ursprünglichen glycosidischen Verknüpfungsstellen:

Hydroxylgruppen, die erst durch Hydrolyse freigelegt wurden, standen im intakten Glycyrrhizin nicht für die Methylierung zur Verfügung.

Verknüpfung mit dem Aglycon. Das dargestellte Aglycon **A** wird gewöhnlich als **Glycyrrhetinsäure** bezeichnet, obwohl es in der Aufgabe „Glycyrrhizinsäure“ genannt wird. Sein stereochemischer SMILES lautet

```
CC1(C)[C@@H](O)CC[C@]2(C)[C@H]3C(=O)C=C4[C@@H]5C[C@@](C)
(C(=O)O)CC[C@]5(C)CC[C@@]4(C)[C@]3(C)CC[C@@H]12
```

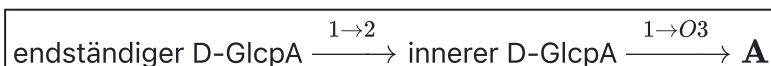
Nach Methylierung und Hydrolyse enthält **A'** nur eine zusätzlich eingeführte Methylgruppe. Es handelt sich um **Methylglycyrrhetinat**, SMILES

```
CC1(C)[C@@H](O)CC[C@]2(C)[C@H]3C(=O)C=C4[C@@H]5C[C@@](C)
(C(=O)OC)CC[C@]5(C)CC[C@@]4(C)[C@]3(C)CC[C@@H]12
```

Seine Carboxylgruppe wurde methyliert, während seine C3-Hydroxylgruppe während der Methylierung durch eine glycosidische Bindung geschützt war. Die Hydrolyse stellt diese Hydroxylgruppe wieder her. Folglich ist die Zuckerkette über **den C3-Sauerstoff des Aglycons** gebunden.

Verknüpfung zwischen den Zuckern. Der innere Zucker ergibt **C**, das nach der Hydrolyse an C2 eine unmethylierte Hydroxylgruppe aufweist. Sein O2 muss daher an der glycosidischen Bindung zwischen den Zuckern beteiligt gewesen sein. Der endständige Zucker ergibt **D**, das an allen drei nichtanomeren Hydroxylpositionen methyliert ist.

Die Verknüpfung ist daher



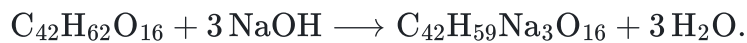
wobei GlcpA einen Glucopyranuronsäurerest bezeichnet.

Übernehmen Sie für die Zeichnung das Aglycon aus Schema 1 und gehen Sie wie folgt vor:

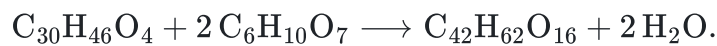
1. Ersetzen Sie den Wasserstoff seiner C3-Hydroxylgruppe durch das anomere Kohlenstoffatom des inneren D-Glucopyranuronsäurerests.

2. Binden Sie das anomere Kohlenstoffatom des endständigen Rests über O2 des inneren Rests an.
3. Belassen Sie die Carboxylgruppe am Aglycon und die C6-Carboxylgruppe jedes Zuckers als freie Säuren.
4. Zeichnen Sie für die übliche β,β -Struktur von Glycyrrhizin beide anomeren glycosidischen Substituenten auf derselben Seite wie den jeweils zugehörigen C5-Carboxylsubstituenten.

Die drei freien Carboxylgruppen erklären die Neutralisation:



Die Zusammensetzung stimmt auch mit der Kondensation von **A** und zwei Molekülen **B** überein:



Glycyrrhizin enthält fünf freie alkoholische Hydroxylgruppen und drei freie Carboxylgruppen, sodass acht Methylierungen erfolgen. Die Gesamtbilanz für die vollständige Methylierung mit anschließender Hydrolyse lautet



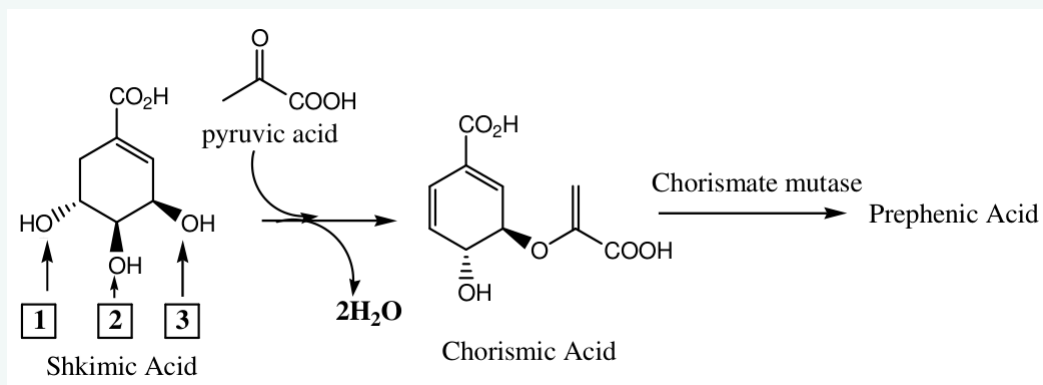
wobei die organischen Produkte der Reihe nach **A'**, **C** und **D** sind.

Der Vollständigkeit halber haben die in diesen Bilanzen verwendeten kleinen Spezies folgende SMILES: Formaldehyd C=O; Methanol CO; Wasser O; Wasserstoff [H][H]; Methyljodid CI; Chlorwasserstoff Cl; Lithiumaluminiumhydrid [Li+].[AlH4-]; Silber(I)-oxid [Ag+].[Ag+].[O-2]; Silberjodid [Ag+].[I-]; Natriumperiodat [Na+].[O-]I(=O)(=O)=O; Natriumiodat [Na+].[O-]I(=O)=O; Natriumhydroxid [Na+].[OH-]. Raney-Nickel ist ein poröser Feststoffkatalysator, für den [Ni] das Element, jedoch nicht die Morphologie des Katalysators darstellt.

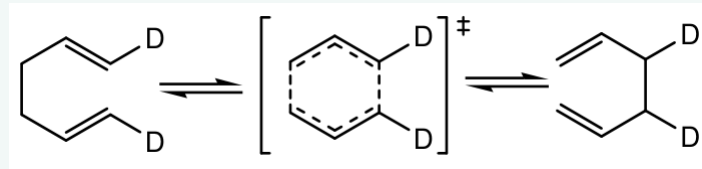
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 11: Enzymreaktion

Die Shikimisäurebiosynthese ist ein wichtiger Stoffwechselweg zur Bildung von Aminosäuren, Alkaloiden und heterocyclischen Naturstoffen. In der Natur wird Shikimisäure durch eine Kaskade enzymatischer Reaktionen in Chorisminsäure umgewandelt. Anschließend katalysiert die Chorismatmutase die Umwandlung von Chorisminsäure in Prephenensäure am Verzweigungspunkt der Biosynthese aromatischer Aminosäuren wie Tyrosin und Phenylalanin.



11.2 Die Chorismatmutase lagert Chorismsäure in Prephensäure um, ohne die Summenformel zu verändern. Chorismsäure wird durch eine Claisen-Umlagerung zu Prephensäure; dabei handelt es sich um einen konzertierten pericyclischen Prozess wie bei der unten gezeigten Cope-Umlagerung:

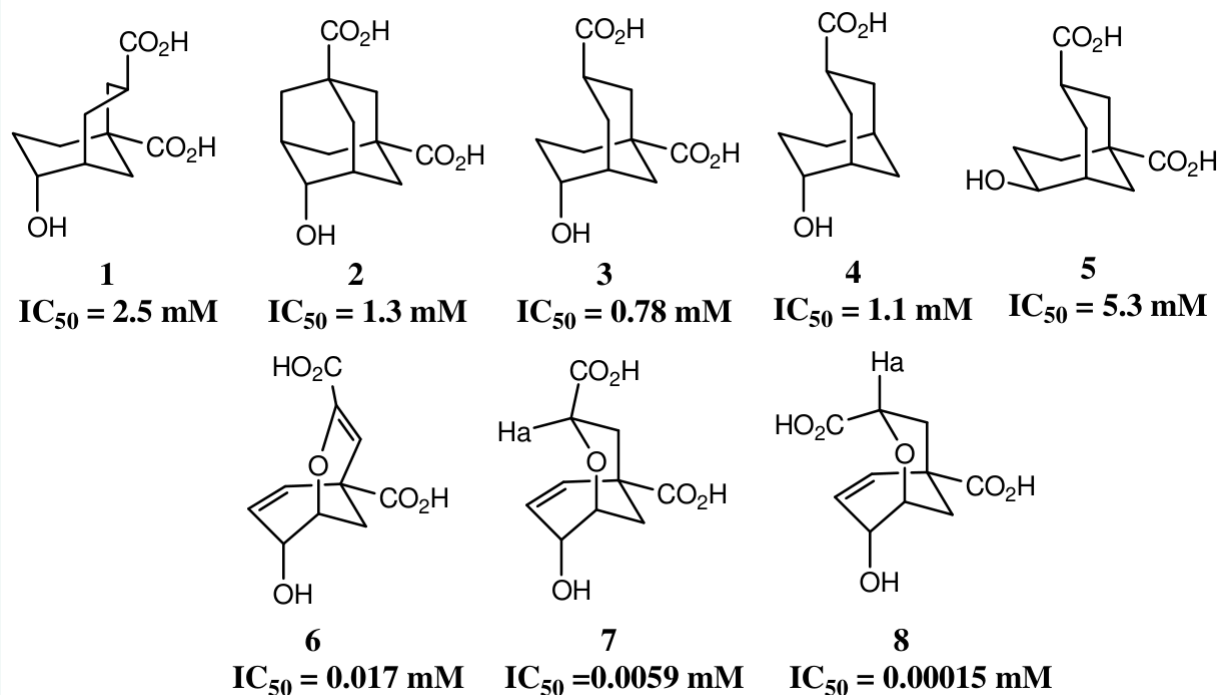


¹H-NMR (D₂O, 250 MHz): δ 6.01 (2H, d, J = 10.4 Hz), 5.92 (2H, dd J = 10.4, 3.1 Hz), 4.50 (1H, t, J = 3.1 Hz), 3.12 (2H, s). Beachten Sie, dass in der Prephensäure drei Protonen durch D₂O sehr schnell ausgetauscht werden und zwei Protonen bei δ 3.12 langsam ausgetauscht werden. ¹³C-NMR (D₂O, 75 MHz): δ 203, 178, 173, 132 (für zwei äquivalente Kohlenstoffatome), 127 (für zwei äquivalente Kohlenstoffatome), 65, 49, 48.

^1H NMR Approximate Chemical Shift Ranges

Chemical Shift Range (ppm)	Functional Groups
0.5 - 2.0	Alkyl groups: $3^\circ, 2^\circ, 1^\circ$ $-\text{CH}$
1.5 - 2.5	Alkenes: $-\text{C}=\text{C}-\text{CH}$
2.5 - 3.5	Aromatic rings: $\text{Ar}-\text{CH}$
2.0 - 3.0	Alkynes: $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
3.0 - 4.5	Alcohols and amines: $-\text{C}-\text{OH}, \text{NH}_n$
4.5 - 6.5	Alkenes: $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$
6.0 - 8.5	Aromatic protons: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}$
9.0 - 10.0	Aldehydes: $-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$
10.0 - 12.0	Carboxylic acids: $-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$

52 / 58



11.3 Wählen Sie anhand der Strukturen und der IC_{50} -Werte der oben gezeigten Inhibitoren alle richtigen Aussagen aus. Eine Erhöhung um den Faktor 5 wird als bedeutsam angesehen.

- (a) Die Konfiguration der Hydroxygruppe spielt im TS und bei der Entwicklung von Inhibitoren eine wichtige Rolle.
- (b) Das Vorhandensein beider Carboxygruppen ist im TS und bei der Entwicklung von Inhibitoren wichtig.
- (c) Der Übergangszustand der Reaktion enthält zwei sechsgliedrige Ringe, einen in Sesselkonformation und einen in Twist-Wannen-Konformation.
- (d) **7** und **8** lassen sich anhand des ^1H -NMR-Signals von H_a unterscheiden.

11.4 Zeichnen Sie anhand der TSA-Strukturen und ihrer IC_{50} -Werte den Übergangszustand der Umwandlung von Chorisminsäure in Prephensäure.

11.5 Im Vergleich zur unkatalysierten thermischen Umwandlung beschleunigt die Chorismatmutase die Umwandlung von Chorisminsäure in Prephensäure bei 25 °C um das 1.0×10^6 -Fache, indem sie die Aktivierungsenergie der Reaktion senkt. Berechnen Sie die durch die Chorismatmutase bewirkte Absenkung der Aktivierungsenergie bei 25 °C.

$\Delta H_{\text{uncat}}^\ddagger$ beträgt für die thermische Umwandlung von Chorisminsäure in Prephensäure 86,900 J mol^{-1} . Bei welcher Temperatur ist die Geschwindigkeit der *unkatalysierten* thermischen Umwandlung gleich der Geschwindigkeit der *enzymkatalysierten* Umwandlung bei 25 °C, wenn $E_a = \Delta H^\ddagger$ angenommen wird?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **11.1:** Hydroxygruppe **3**.

- **11.2: Prephensäure**, O=C(O)[C@]1(CC(=O)C(=O)O)C=C[C@H](O)C=C1. Ihre Ringhydroxygruppe und ihre ringgebundene Carboxygruppe stehen **cis** zueinander.
- **11.3: (a), (c) und (d).**
- **11.4:** Ein konzertierter [3, 3]-Claisen-Übergangszustand, der dem Inhibitor **8** ähnelt, mit einem **sesselartigen pericyclischen Ring** und einem **carbocyclischen Ring in Twist-Wannen-Konformation**. Die Bindung zwischen Ring und Sauerstoff wird gespalten, während sich zwischen dem carboxygruppentragenden Ringkohlenstoffatom und dem endständigen Methylenkohlenstoffatom der Seitenkette eine Bindung bildet.
- **11.5:** Absenkung der Aktivierungsenergie: 34.2 kJ mol^{-1} . Temperatur für die gleiche Geschwindigkeit ohne Katalyse: 492 K, **ungefähr** 219 °C.

Lösung

11.1 — Bestimmung der abgespaltenen Hydroxygruppe

Die Strukturen der Gesamtumwandlung sind:

Name	SMILES
Shikimisäure	<chem>O=C(O)C1=C[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)C1</chem>
Brenztraubensäure	<chem>CC(=O)C(=O)O</chem>
Chorisminsäure	<chem>O=C(O)C1=C[C@@H](OC(=C)C(=O)O)[C@H](O)C=C1</chem>
Wasser	<chem>O</chem>

Die ausgeglichene Gesamtgleichung, die durch das vorgegebene Schema dargestellt wird, lautet



Entscheidend ist die **relative Stereochemie**, nicht die Position der Gruppen auf dem Blatt:

- In der Shikimisäure stehen die Hydroxygruppen **1 und 2 trans**, während **2 und 3 cis** zueinander stehen.
- In der Chorisminsäure stehen die verbleibende Ringhydroxygruppe und das Sauerstoffatom, das die Enolpyruvyl-Seitenkette trägt, **trans** zueinander.

Somit bleibt die Hydroxygruppe **2** als Alkoholgruppe erhalten, und das Sauerstoffatom der Hydroxygruppe **1** wird zum Ethersauerstoffatom. Die Hydroxygruppe **3** wird abgespalten.

Um das Kohlenstoffgerüst ausdrücklich nachzuverfolgen, nummerieren wir den ursprünglichen Shikimatring ausgehend von seinem carboxygruppentragenden Kohlenstoffatom im Uhrzeigersinn als $S_1, \dots, S_6$. Die Hydroxygruppen 3, 2 und 1 befinden sich dann an S_3, S_4, S_5 . Die abschließenden Doppelbindungen sind $S_2 = S_3$ und $S_6 = S_1$, und die Seitenkette ist über das Sauerstoffatom an S_5 gebunden. Liest man diesen Produktring in der entgegengesetzten Richtung, ergibt sich die Orientierung der vorgegebenen Chorisminsäurezeichnung. Eine Inversion an einem der beiden erhaltenen sauerstofftragenden Stereozentren ist nicht erforderlich.

11.2 — Identifizierung der Prephensäure

Chorisminsäure hat die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$, die bei der Umlagerung erhalten bleibt. Ihr Doppelbindungsäquivalent beträgt

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 - 10}{2} = 6.$$

Das Kohlenstoffspektrum erklärt diese sechs Einheiten durch einen Ring, zwei Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindungen und drei Carbonylgruppen:

δ_{C} , ppm	Zuordnung
203	Ketoncarbonylgruppe
178, 173	Zwei Carboxylcarbonylgruppen
132, 127, jeweils für zwei Kohlenstoffatome	Vier Alkenkohlenstoffatome in zwei äquivalenten Paaren
65	Alkoholgruppentragendes Methinkohlenstoffatom
49, 48	Quartäres Ringkohlenstoffatom und Methylenkohlenstoffatom der Seitenkette

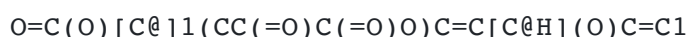
Diese Merkmale erfordern einen symmetrischen Cyclohexa-2,5-dien-Ring, der an C1 sowohl eine Carboxygruppe als auch eine $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CO}_2\text{H}$ -Seitenkette und an C4 eine Alkoholgruppe trägt.

Das Protonenspektrum stützt diese Konnektivität:

Signal	Zuordnung und Erklärung
$\delta 6.01$, 2H, d, $J = 10.4$ Hz	H2 und H6; jedes koppelt hauptsächlich mit dem anderen Proton an seiner Doppelbindung. C1 trägt kein Wasserstoffatom.
$\delta 5.92$, 2H, dd, $J = 10.4, 3.1$ Hz	H3 und H5; jedes koppelt mit seinem Alkennachbarn und mit H4.
$\delta 4.50$, 1H, t, $J = 3.1$ Hz	H4 am alkoholgruppentragenden Kohlenstoffatom, mit gleicher Kopplung zu H3 und H5.
$\delta 3.12$, 2H, s	Die Methylengruppe der Seitenkette zwischen einem quartären Kohlenstoffatom und einer Ketoncarbonylgruppe; keines der benachbarten Kohlenstoffatome trägt ein Wasserstoffatom.

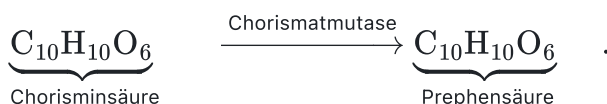
Die drei schnell ausgetauschten Wasserstoffatome gehören zu zwei Carboxygruppen und einer Alkoholgruppe. Die Methylenwasserstoffatome werden durch Enolisierung neben der Ketongruppe langsamer mit schwerem Wasser, $[2\text{H}]\text{O}[2\text{H}]$, ausgetauscht.

Das Produkt ist daher **Prephensäure**:



Ihre Ringhydroxygruppe steht **cis** zur ringgebundenen Carboxygruppe und **trans** zur Kohlenstoffseitenkette. Die NMR-Daten belegen die Konnektivität und Symmetrie; diese relative Konfiguration folgt aus der vorgegebenen Stereochemie des Edukts und der konzertierten Umlagerung.

Die ausgeglichene Isomerisierung lautet



11.3 — Bewertung der Aussagen

Zur eindeutigen strukturellen Identifizierung lassen sich die in den Vergleichen verwendeten nummerierten Inhibitoren wie folgt darstellen. Ihre Sessel- und Twist-Wannen-Konformationen müssen getrennt von ihren SMILES beschrieben werden.

Bezeichnung in der Aufgabe	SMILES
Carbocyclischer Inhibitor 3	<chem>O=C(O)[C@]12C[C@@H]([C@H](O)CC1)C[C@@H](C(=O)O)C2</chem>
Monocarboxylischer Inhibitor 4	<chem>[C@H]12C[C@H]([C@H](O)CC1)C[C@@H](C(=O)O)C2</chem>
Hydroxyepimer 5	<chem>O=C(O)[C@]12C[C@H]([C@@H](O)CC1)C[C@@H](C(=O)O)C2</chem>
Oxabicyclischer Inhibitor 7	<chem>O=C(O)[C@]12C[C@H]([C@H](O)C=C1)O[C@@H](C(=O)O)C2</chem>
Oxabicyclischer Inhibitor 8	<chem>O=C(O)[C@]12C[C@H]([C@H](O)C=C1)O[C@H](C(=O)O)C2</chem>

(a) Richtig. Wir vergleichen die Hydroxyepimere **3** und **5**:

$$\frac{IC_{50}(5)}{IC_{50}(3)} = \frac{5.3}{0.78} = 6.8.$$

Eine Änderung der Hydroxygruppenkonfiguration vermindert die Hemmwirkung um mehr als den vorgegebenen Faktor fünf.

(b) Falsch. Wir vergleichen den dicarboxylischen Inhibitor **3** mit dem monocarboxylischen Inhibitor **4**:

$$\frac{IC_{50}(4)}{IC_{50}(3)} = \frac{1.1}{0.78} = 1.4.$$

Das Entfernen dieser Carboxygruppe verändert die Hemmwirkung um weniger als das Fünffache. Somit stützen die Daten unter dem angegebenen Kriterium nicht die Aussage, dass das Vorhandensein **beider** Carboxygruppen wichtig ist.

(c) Richtig. Die Anordnung im Übergangszustand enthält zwei unterschiedliche sechsgliedrige Ringe. Der aus sechs Atomen bestehende Ring, der an der Elektronenumverteilung der Claisen-Umlagerung beteiligt ist, ist **sesselartig**, während der ursprüngliche carbocyclische Ring eine **Twist-Wannen-Konformation** einnimmt. Die durch das wirksame bicyclische Analogon **8** dargestellte Geometrie ermöglicht beides. Eine Beschreibung allein des sesselartigen, sich umlagernden Rings würde den zweiten Ring auslassen.

(d) Richtig. Die Verbindungen **7** und **8** sind Diastereomere am Kohlenstoffatom, das H_a trägt. Im dargestellten Sesselgerüst ist H_a in **7** annähernd axial und in **8** äquatorial angeordnet. Daher unterscheiden sich ihre vicinalen Kopplungsmuster: Das axiale Proton kann eine große, annähernd antiperiplanare Kopplung mit einem benachbarten axialen Methylenwasserstoffatom aufweisen, während das äquatoriale Proton kleinere entsprechende Kopplungen zeigt. Ihre H_a -Resonanzen ermöglichen daher ihre Unterscheidung.

Die richtige Auswahl ist **(a), (c) und (d)**.

11.4 — Beschreibung der Zeichnung des Übergangszustands

Wir nummerieren den Chorisminsäurering ausgehend von seinem carboxygruppentragenden Kohlenstoffatom im Uhrzeigersinn:

- C1 trägt die Ringcarboxygruppe.

- Die anfänglichen Ringdoppelbindungen sind $C_1=C_2$ und $C_5=C_6$.
- C_3 trägt das Ethersauerstoffatom O_e .
- C_4 trägt die Alkoholgruppe.
- In der Seitenkette bezeichnen wir das substituierte Alkenkohlenstoffatom als C_α und das endständige Methylenkohlenstoffatom als C_β . Somit lautet die Seitenkette $O_e - C_\alpha(=C_\beta) - CO_2H$.

Der pericyclische Ring aus sechs Atomen ist



Zeichnen Sie diesen Ring entsprechend Inhibitor **8** in einer **sesselartigen Konformation**, wobei der ursprüngliche carbocyclische Ring eine **Twist-Wannen-Konformation** einnimmt. Seine Hemmwirkung relativ zu **7** beträgt

$$\frac{IC_{50}(7)}{IC_{50}(8)} = \frac{0.0059}{0.00015} \approx 39,$$

was die durch **8** dargestellte Orientierung der Substituenten stützt.

Die Zeichnung sollte diese gleichzeitigen Bindungsänderungen zeigen:

Bindung	Änderung während der Umlagerung
C_3-O_e	Wird gespalten
$C_\beta-C_1$	Wird gebildet
$C_1=C_2$	Doppelbindung wird zur Einfachbindung
C_2-C_3	Einfachbindung wird zur Doppelbindung
O_e-C_α	Einfachbindung wird zur Carbonyl-Doppelbindung
$C_\alpha = C_\beta$	Doppelbindung wird zur Einfachbindung

Die drei konzertierten Elektronenpaarverschiebungen sind:

1. Die π -Elektronen von $C_1=C_2$ bilden die π -Bindung $C_2=C_3$.
2. Die σ -Elektronen von C_3-O_e bilden die Carbonyl- π -Bindung $O_e = C_\alpha$.
3. Die π -Elektronen von $C_\alpha = C_\beta$ bilden die neue σ -Bindung $C_\beta-C_1$.

Stellen Sie die sich bildenden und die sich lösenden Bindungen als gestrichelte partielle Bindungen dar, kennzeichnen Sie die partielle Umverteilung der π -Bindungen entlang der übrigen vier Kanten und setzen Sie die Anordnung in eckige Klammern mit einem hochgestellten ‡.

Die Seitenkette nähert sich dem Ring von derselben Seite wie die sich lösende C_3 -Sauerstoff-Bindung. Die Hydroxygruppe an C_4 liegt auf der gegenüberliegenden Seite. Ordnen Sie die Carboxygruppe der Seitenkette in der durch **8** modellierten Orientierung an. Daraus ergibt sich in der Prephensäure die cis-Beziehung zwischen der Ringhydroxygruppe und der ringgebundenen Carboxygruppe.

Gewöhnliche SMILES können weder Bindungen mit gebrochenen Bindungsordnungen im Übergangszustand noch diese Konformationen kodieren; die SMILES der Ausgangs- und Endstrukturen sowie die angegebenen Bindungsänderungen legen die geforderte Zeichnung fest.

11.5 — Absenkung der Aktivierungsenergie und äquivalente Temperatur

Wir verwenden das Arrhenius-Modell

$$k = Ae^{-E_a/(RT)},$$

mit der Annahme eines unveränderten präexponentiellen Faktors, die implizit zugrunde liegt, wenn die Beschleunigung einer Absenkung der Aktivierungsenergie zugeschrieben wird.

Bei $T_0 = 298.15 \text{ K}$ gilt

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} = \exp\left(\frac{E_{a,\text{uncat}} - E_{a,\text{cat}}}{RT_0}\right) = 10^6.$$

Daher gilt

$$\begin{aligned}\Delta E_a &= RT_0 \ln(10^6) \\ &= (8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1})(298.15 \text{ K})(13.8155) \\ &= 3.4246 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Somit beträgt die Absenkung der Aktivierungsenergie

$$\boxed{\Delta E_a = 34.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Mit $E_{a,\text{uncat}} = 86.900 \text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt die entsprechende Barriere der katalysierten Reaktion in diesem Modell ungefähr 52.7 kJ mol^{-1} .

Damit die unkatalysierte Reaktion die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion bei 298.15 K erreicht, muss ihre Geschwindigkeit um den Faktor 10^6 steigen:

$$\ln(10^6) = \frac{E_{a,\text{uncat}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right).$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned}T &= \left[\frac{1}{298.15 \text{ K}} - \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}}{86\,900 \text{ J mol}^{-1}} \ln(10^6) \right]^{-1} \\ &= 492.07 \text{ K}.\end{aligned}$$

Damit ergibt sich

$$\boxed{T \approx 492 \text{ K} \approx 219^\circ \text{C}}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.