

IChO 2007

Theorieaufgaben und Lösungen · Moskau, Russische Föderation · 8 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2007/

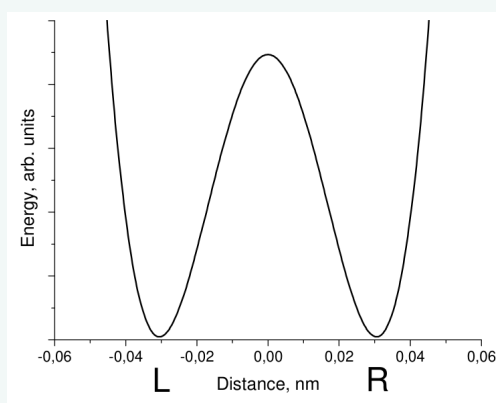
Aufgabe 1: Protonentunneln

Das Tunneln von Protonen durch Energiebarrieren ist ein wichtiger Effekt, der in vielen komplexen Spezies mit Wasserstoffbrückenbindungen (DNA, Proteine usw.) beobachtet werden kann. Propandial (Malonaldehyd) ist eines der einfachsten Moleküle, bei denen ein intramolekularer Protonentransfer auftreten kann.

1.1 Zeichnen Sie die Halbstrukturformel von Propandial und die Strukturen zweier seiner Isomere, die mit Propandial im Gleichgewicht vorliegen können.

1.2 In wässriger Lösung ist Propandial eine schwache Säure, deren Stärke mit der von Essigsäure vergleichbar ist. Geben Sie das saure Wasserstoffatom an. Erklären Sie seine Acidität (wählen Sie eine Antwortmöglichkeit auf dem Antwortbogen).

In der folgenden Abbildung ist ein Energieprofil des intramolekularen Protonentransfers dargestellt (die Abhängigkeit der Energie von der Strecke der Protonenbewegung (in nm)). Die Energiekurve hat die Form eines symmetrischen Doppelmuldenpotentials.

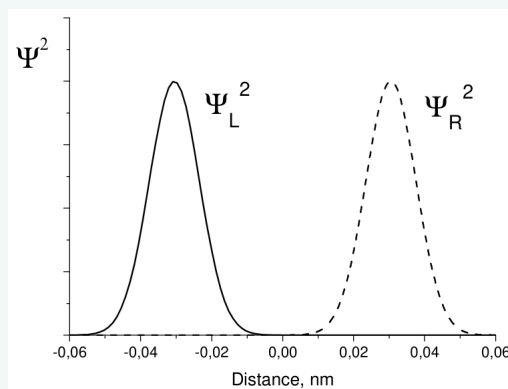


1.3 Zeichnen Sie die Strukturen, die den beiden Minima dieser Kurve entsprechen.

Ein Proton ist zwischen zwei Atomen delokalisiert und oszilliert zwischen zwei Minima L und R mit einer Kreisfrequenz von $\omega = 6.48 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Die Wahrscheinlichkeitsdichte für ein Proton hängt wie folgt von der Zeit ab:

$$\Psi^2(x, t) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) + (\Psi_L^2(x) - \Psi_R^2(x)) \cos(\omega t)],$$

wobei die Wellenfunktionen $\Psi_L(x)$ und $\Psi_R(x)$ ein in der linken bzw. rechten Potentialmulde lokalisiertes Proton beschreiben:



1.4 Geben Sie die Ausdrücke für die Wahrscheinlichkeitsdichte zu drei Zeitpunkten an: (a) $t = 0$, (b) $t = \pi/(2\omega)$, (c) $t = \pi/\omega$. Skizzieren Sie die Graphen dieser drei Funktionen.

1.5 Bestimmen Sie ohne Rechnung die Wahrscheinlichkeit, das Proton bei $t = \pi/(2\omega)$ in der linken Potentialmulde zu finden.

1.6 Wie viel Zeit benötigt ein Proton, um sich von einer Potentialmulde zur anderen zu bewegen? Wie groß ist die mittlere Geschwindigkeit des Protons während des Transfers?

1.7 Schätzen Sie anhand der Energiekurve die Ortsunschärfe des Protons ab, das Wasserstoffbrückenbindungen bildet. Schätzen Sie die minimale Geschwindigkeitsunschärfe des Protons ab. Vergleichen Sie diesen Wert mit dem in **1.6** erhaltenen Wert und ziehen Sie eine Schlussfolgerung zum Protonentunneln (wählen Sie eine der Antwortmöglichkeiten auf dem Antwortbogen).

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **1.1:** Propandial (Malonaldehyd), $\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{CHO}$, SMILES $\text{O}=\text{CCC}=\text{O}$. Seine beiden geometrischen Enolisomere sind **(Z)-3-Hydroxyprop-2-enal**, $\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{O}$, und **(E)-3-Hydroxyprop-2-enal**, $\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}/\text{O}$.
- **1.2:** Jedes der beiden äquivalenten Wasserstoffatome an der zentralen CH_2 -Gruppe kann bei der ersten Dissoziation abgespalten werden. In der Enolform befindet sich das entsprechende saure Wasserstoffatom an OH. Die konjugierte Base, das **Propandial-Enolat**, $\text{O}=\text{C}[\text{CH}-]\text{C}=\text{O}$, wird durch Delokalisierung der negativen Ladung über beide Carbonylgruppen stabilisiert.
- **1.3:** Die Minima sind zwei äquivalente Anordnungen von **(Z)-3-Hydroxyprop-2-enal** mit einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung: L, $\text{O}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{C}=\text{O}$, und R, $\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{O}$. Bei festgehaltenem Gerüst der schweren Atome ist das Proton in L an das linke und in R an das rechte Sauerstoffatom gebunden; die Doppelbindungen verschieben sich entsprechend.
- **1.4:**
 - (a) $\Psi^2(x, 0) = \Psi_L^2(x)$: der linke Peak.
 - (b) $\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{2\omega}\right) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x)]$: zwei gleich große Peaks, jeweils mit dem Faktor ein halb skaliert.
 - (c) $\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{\omega}\right) = \Psi_R^2(x)$: der rechte Peak.
- **1.5:** $P_L = 1/2 = 50\%$.
- **1.6:** $t_{\text{transfer}} = 4.85 \times 10^{-12} \text{ s} = 4.85 \text{ ps}$; die anhand des Graphen geschätzte mittlere Transfergeschwindigkeit beträgt $\bar{v} \approx 12 \text{ m s}^{-1}$.
- **1.7:** Verwendet man den gesamten Abstand als Maß für die Ortsunschärfe, $\Delta x \sim 0.060 \text{ nm}$, erhält man $\Delta v_{\text{min}} \sim 5.3 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}$, etwa das 40-Fache der mittleren Transfergeschwindigkeit. Eine strenge Abschätzung anhand der Standardabweichung für zwei schmale, gleich besetzte Peaks ergibt etwa $1.1 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$. Somit können eine scharf definierte klassische Geschwindigkeit und Bahn diesen Tunneltransfer nicht beschreiben.

Lösung

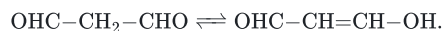
1.1 — Propandial und seine Enolisomere

Propandial enthält an jedem Ende einer Kette aus drei Kohlenstoffatomen eine Aldehydgruppe:



Sein Name ist **Propandial**, auch **Malonaldehyd** genannt, und sein SMILES lautet $\text{O}=\text{CCC}=\text{O}$.

Eine Aldehydgruppe kann unter Beteiligung eines Wasserstoffatoms am zentralen Kohlenstoffatom eine Keto-Enol-Tautomerisierung eingehen:



Das Produkt, **3-Hydroxyprop-2-enal**, besitzt an jedem Kohlenstoffatom seiner Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung zwei verschiedene Substituenten und hat daher zwei geometrische Isomere:

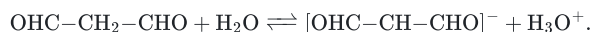
Isomer	SMILES	Geforderte Zeichnung
(Z)-3-Hydroxyprop-2-enal	$\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{O}$	Ordnen Sie die Substituenten CHO und OH auf derselben Seite der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung an.
(E)-3-Hydroxyprop-2-enal	$\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}/\text{O}$	Ordnen Sie die Substituenten CHO und OH auf entgegengesetzten Seiten der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung an.

Beide können durch Tautomerisierung in Propandial übergehen und umgekehrt. Eine Enolisierung an den entgegengesetzten Enden des symmetrischen Ausgangsmoleküls erzeugt keine weiteren unterschiedlichen Konstitutionsisomere.

1.2 — Saures Wasserstoffatom und Stabilisierung der konjugierten Base

Markieren Sie in der Dialdehydstruktur ein Wasserstoffatom am zentralen CH_2 -Kohlenstoffatom. Die beiden Wasserstoffatome sind vor der Dissoziation äquivalent; die Abspaltung eines beliebigen der beiden ergibt dieselbe konjugierte Base.

Die Dissoziation in wässriger Lösung lässt sich folgendermaßen darstellen:



Hier hat Wasser den SMILES O , das Oxoniumion den SMILES $[\text{OH}_3^+]$, und das Anion ist das **Propandial-Enolat**, dargestellt durch $\text{O}=\text{C}[\text{CH}-]\text{C}=\text{O}$.

Das Anion besitzt drei wesentliche mesomere Grenzstrukturen:

Ort der formalen negativen Ladung	SMILES der Grenzstruktur
Zentrales Kohlenstoffatom	$\text{O}=\text{C}[\text{CH}-]\text{C}=\text{O}$
Linkes Sauerstoffatom	$[\text{O}-]\text{C}=\text{CC}=\text{O}$
Rechtes Sauerstoffatom	$\text{O}=\text{CC}=\text{C}[\text{O}-]$

Dies sind Darstellungen **desselben delokalisierten Ions**, keine getrennten, miteinander im Gleichgewicht stehenden Spezies. Die negative Ladung ist über ein konjugiertes Gerüst verteilt, das beide Carbonylgruppen umfasst; wesentliche Beiträge stammen von Grenzstrukturen, in denen sie an elektronegativen Sauerstoffatomen sitzt. Dies stabilisiert die konjugierte Base und erklärt die Acidität.

Im Enolautomer führt die Abspaltung des Hydroxylwasserstoffatoms zur selben delokalisierten konjugierten Base. Die saure Stelle wird somit in der Dialdehydform als ein Wasserstoffatom am zentralen Kohlenstoffatom und in der Enolform als das Hydroxylwasserstoffatom beschrieben.

1.3 — Strukturen an den beiden Minima

Das Proton wird zwischen den beiden Sauerstoffatomen des **(Z)-3-Hydroxyprop-2-enals** mit seiner intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung übertragen.

Lesen Sie die folgenden Strukturen so, dass das Sauerstoff-Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kohlenstoff-Sauerstoff-Gerüst in derselben räumlichen Orientierung festgehalten wird:

Minimum	Halbstrukturformel	Name und SMILES
L	HO—CH=CH—CHO	(Z)-3-Hydroxyprop-2-enal , <chem>O/C=C\C=O</chem>
R	OHC—CH=CH—OH	(Z)-3-Hydroxyprop-2-enal , <chem>O=C/C=C\O</chem>

Krümmen Sie für die Zeichnung die annähernd ebene Kette so, dass die beiden Sauerstoffatome einander zugewandt sind und einen durch eine Wasserstoffbrückenbindung geschlossenen sechsgliedrigen Ring bilden, der das übertragene Wasserstoffatom einschließt.

- **L:** Zeichnen Sie eine kovalente Bindung vom linken Sauerstoffatom zum Wasserstoffatom und eine gepunktete Wasserstoffbrückenbindung zum rechten Sauerstoffatom: $\text{O}—\text{H} \cdots \text{O}$. Die linke Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung ist eine Einfachbindung, die rechte eine Doppelbindung.
- **R:** Zeichnen Sie das Wasserstoffatom kovalent an das rechte Sauerstoffatom gebunden, mit einer gepunkteten Bindung zum linken: $\text{O} \cdots \text{H}—\text{O}$. Die linke Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung ist eine Doppelbindung, die rechte eine Einfachbindung.

Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung verschiebt sich gleichzeitig. Die SMILES kodieren die Konnektivität und die Alkengeometrie, aber die nach innen gerichtete Konformation und die gepunktete Wasserstoffbrückenbindung müssen gesondert dargestellt werden.

Die beiden Anordnungen sind symmetrieäquivalent, was die gleiche Tiefe der Potentialmulden erklärt. Es handelt sich nicht um die E- und Z-Isomere aus Teil 1.1.

1.4 — Wahrscheinlichkeitsdichten und Skizzen

Schreiben Sie den gegebenen Ausdruck mithilfe der Halbwinkelformeln um:

$$\Psi^2(x, t) = \cos^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) \Psi_L^2(x) + \sin^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) \Psi_R^2(x).$$

(a) Bei $t = 0$:

$$\boxed{\Psi^2(x, 0) = \Psi_L^2(x)}.$$

Zeichnen Sie den vorgegebenen linken Peak mit seinem Zentrum bei etwa -0.030 nm und mit seiner ursprünglichen Form und Höhe.

(b) Bei $t = \pi/(2\omega)$:

Da $\cos(\omega t) = \cos(\pi/2) = 0$, gilt

$$\boxed{\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{2\omega}\right) = \frac{1}{2} \Psi_L^2(x) + \frac{1}{2} \Psi_R^2(x)}.$$

Zeichnen Sie zwei gleich große Peaks mit ihren Zentren bei etwa -0.030 und $+0.030 \text{ nm}$. Jede Komponente hat die ursprüngliche Breite, aber die Hälfte ihrer ursprünglichen Höhe und eine integrierte Fläche von $1/2$.

(c) Bei $t = \pi/\omega$:

Da $\cos(\omega t) = \cos \pi = -1$, gilt

$$\boxed{\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{\omega}\right) = \Psi_R^2(x)}.$$

Zeichnen Sie den vorgegebenen rechten Peak mit seinem Zentrum bei etwa $+0.030 \text{ nm}$ und mit seiner ursprünglichen Form und Höhe.

1.5 — Wahrscheinlichkeit in der linken Potentialmulde

Bei $t = \pi/(2\omega)$ ist die Dichte bezüglich der beiden Potentialmulden symmetrisch. Die Gesamtwahrscheinlichkeit beträgt eins, sodass für jede Potentialmulde folgende Wahrscheinlichkeit gilt:

$$\boxed{P_L = \frac{1}{2}}.$$

1.6 — Transferzeit und mittlere Geschwindigkeit

Das Proton startet bei $t = 0$ im links lokalisierten Zustand und erreicht den rechts lokalisierten Zustand erstmals, wenn $\omega t = \pi$. Daher gilt

$$t_{\text{transfer}} = \frac{\pi}{\omega} = \frac{\pi}{6.48 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}} = \boxed{4.85 \times 10^{-12} \text{ s}}.$$

Dies ist die Hälfte der Schwingungsdauer.

Dem Graphen zufolge liegen die Minima ungefähr bei -0.030 und $+0.030 \text{ nm}$, sodass ihr Abstand beträgt:

$$d = 0.060 \text{ nm} = 6.0 \times 10^{-11} \text{ m}.$$

Die geforderte Abschätzung als Quotient aus Strecke und Zeit ergibt

$$\bar{v} = \frac{d}{t_{\text{transfer}}} = \frac{6.0 \times 10^{-11} \text{ m}}{4.848 \times 10^{-12} \text{ s}} = 12.4 \text{ m s}^{-1} \approx \boxed{12 \text{ m s}^{-1}}.$$

Die Genauigkeit ist durch das Ablesen des Abstands aus dem Graphen begrenzt.

1.7 — Orts- und Geschwindigkeitsunschärfen

Der Graph liefert eine charakteristische Delokalisierungsstrecke des Protons von

$$\Delta x \sim d = 0.060 \text{ nm} = 6.0 \times 10^{-11} \text{ m}.$$

Verwenden Sie die Ort-Impuls-Unschärferelation,

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2},$$

und für ein nichtrelativistisches Proton $\Delta p_x = m_p \Delta v_x$. Daraus folgt

$$\Delta v_x \geq \frac{\hbar}{2m_p \Delta x}.$$

Mit den üblichen Konstanten

$$\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad m_p = 1.673 \times 10^{-27} \text{ kg},$$

ergibt die Abschätzung anhand des Graphen

$$\Delta v_{\min} \sim \frac{1.055 \times 10^{-34}}{2(1.673 \times 10^{-27})(6.0 \times 10^{-11})} = \boxed{5.3 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}}.$$

Im Vergleich mit Teil 1.6 gilt

$$\frac{\Delta v_{\min}}{\bar{v}} \approx \frac{525}{12.4} \approx 42.$$

Hier ist ein konventionsbedingter Faktor zwei zu beachten. In der exakten Unschärferelation bezeichnet Δx eine **Standardabweichung** und nicht eine gesamte räumliche Ausdehnung. Bei gleicher Besetzung haben zwei schmale Peaks mit ihren Zentren bei $\pm 0.030 \text{ nm}$ eine Ortsstandardabweichung von ungefähr 0.030 nm . Diese Abschätzung ergibt

$$\Delta v_{\min} \sim 1.1 \times 10^3 \text{ m s}^{-1},$$

was zur selben Schlussfolgerung führt.

Die Geschwindigkeitsunschärfe ist viel größer als die aus Strecke und Zeit ermittelte Geschwindigkeit. Teil 1.6 liefert somit eine charakteristische Transfargeschwindigkeit, legt aber keine klassische Bahn mit einer scharf definierten Geschwindigkeit durch die Barriere fest. Der Transfer erfordert eine quantenmechanische Beschreibung.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Nanochemie

Metalle der Eisengruppe sind wirksame Katalysatoren für die Hydrierung von CO (Fischer-Tropsch-Reaktion)



Der Katalysator (z. B. Cobalt) wird häufig in Form fester Nanopartikel mit kugelförmiger Struktur eingesetzt (Abb. 1). Eine Verringerung der Größe des Katalysators erhöht die katalytische Aktivität erheblich. Bei der unerwünschten Nebenreaktion wird jedoch der Katalysator oxidiert:



Im Reaktionsgefäß entsteht festes Cobaltoxid als Volumenphase. Dies führt zu einem irreversiblen Verlust an Katalysatormasse. Festes Cobaltoxid kann sich auch auf der Oberfläche von Co(s) ablagern. In diesem Fall bildet sich eine neue kugelförmige Schicht um die Oberfläche des Katalysators (siehe Abbildung 2), und die katalytische Aktivität nimmt ab.

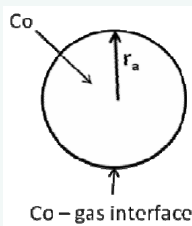


Abb. 1

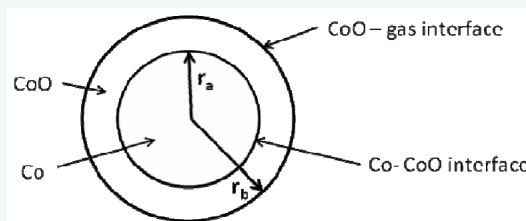


Abb. 2

Betrachten wir, wie sich die Bildung von Nanopartikeln auf das Gleichgewicht der Reaktion (1) auswirkt.

$$G^0(r) = G^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma}{r}V$$

2.1 Berechnen Sie die Standard-Gibbs-Energie $\Delta_r G^0(1)$ und die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion (1) bei $T = 500$ K.

2.2 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion (1), wenn der Cobaltkatalysator in Form kugelförmiger Partikel (Abb. 1) mit folgendem Radius dispergiert ist:

- (a) 10^{-8} m,
(b) 10^{-9} m.

Die Oberflächenspannung an der Co-Gas-Grenzfläche beträgt 0.16 J m^{-2} . CoO bildet eine Volumenphase.

Das Gemisch der an der Fischer-Tropsch-Reaktion beteiligten Gase (CO , CH_4 , H_2 , H_2O) wurde in ein Reaktionsgefäß mit dem Cobaltkatalysator eingebracht. Der Gesamtdruck beträgt $p = 1$ bar, die Temperatur beträgt $T = 500$ K. Der Stoffmengenanteil von Wasserstoff (%) im Gemisch beträgt 0.15 %.

2.3 Ab welchem minimalen Stoffmengenanteil von Wasser (%) im Gasgemisch wird die unerwünschte spontane Oxidation des Katalysators möglich, sodass festes CoO als Volumenphase im System auftreten kann? Nehmen Sie an, dass der Cobaltkatalysator in folgender Form vorliegt:

- (a) als Volumenphase
(b) als kugelförmige Nanopartikel mit $r_a = 1$ nm (Abb. 1).

2.4 Was würden Sie vorschlagen, um Co-Nanopartikel bei konstantem Verhältnis $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ und konstanter Temperatur vor spontaner Oxidation unter Bildung von CoO als Volumenphase zu schützen:

- (a) r_a vergrößern;
(b) r_a verkleinern;
(c) eine Änderung von r_a hat keinen Einfluss.

Nehmen Sie nun an, dass festes Cobaltoxid eine kugelförmige Schicht um ein Cobalt-Nanopartikel bildet. In diesem Fall enthält das Nanopartikel sowohl einen Reaktanten (Co) als auch ein Produkt (CoO) (Abb. 2).

Bezeichnen Sie in den folgenden Teilaufgaben die Oberflächenspannungen mit $\sigma_{\text{CoO-gas}}$, $\sigma_{\text{CoO-Co}}$, die Radien mit r_a , r_b und die molaren Volumina mit $V(\text{Co})$; $V(\text{CoO})$.

2.5 Geben Sie den Ausdruck für die molare Standard-Gibbs-Funktion von CoO an.

2.6 Geben Sie den Ausdruck für die molare Standard-Gibbs-Funktion von Co an.

Hinweis. Wenn zwei kugelförmige Grenzflächen ein Nanopartikel umgeben, ist der Überdruck in seinem Mittelpunkt durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$P_{\text{in}} - P_{\text{ex}} = \Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 = 2 \frac{\sigma_1}{r_1} + 2 \frac{\sigma_2}{r_2}$$

r_i und σ_i sind der Radius bzw. die Oberflächenspannung an der kugelförmigen Grenzfläche i .

2.7 Drücken Sie die Standard-Gibbs-Energie der Reaktion (1), $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b)$, durch $\sigma_{\text{CoO-gas}}$, $\sigma_{\text{CoO-Co}}$, r_a , r_b , $V(\text{Co})$; $V(\text{CoO})$ und $\Delta_r G^0(1)$ aus.

2.8 Wenn die spontane Oxidation von Co beginnt, sind die Radien der beiden Schichten im Nanopartikel (Abb. 2) nahezu gleich, $r_a = r_b = r_0$, und es gilt $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1, r_0)$. Nehmen Sie an, dass $\sigma_{\text{CoO-gas}} = 2\sigma_{\text{CoO-Co}}$ gilt. Welcher Graph auf dem Antwortbogen beschreibt die Abhängigkeit von $\Delta_r G^0(1, r_0)$ von r_0 korrekt?

2.9 Was würden Sie wählen, um Co-Nanopartikel bei konstantem Verhältnis $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ und konstanter Temperatur vor der spontanen Bildung einer äußeren Schicht aus CoO zu schützen:

- a) r_0 vergrößern
b) r_0 verkleinern
c) eine Änderung von r_0 hat keinen Einfluss.

Referenzdaten:

Stoff	ρ , g cm ⁻³	$\Delta_f G_{500}^0$, kJ mol ⁻¹
Co (s)	8.90	
CoO (s)	5.68	-198.4
H ₂ O (gasförmig)		-219.1

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Zur Abkürzung definieren wir

$$\sigma_o = \sigma_{\text{CoO-gas}}, \quad \sigma_i = \sigma_{\text{CoO-Co}}, \quad V_c = V(\text{Co}), \quad V_o = V(\text{CoO}).$$

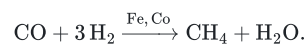
- 2.1:** $\Delta_r G^0(1) = +20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $K_{\text{bulk}} = 6.88 \times 10^{-3}$.
- 2.2:** (a) $K(10^{-8} \text{ m}) = 7.24 \times 10^{-3}$; (b) $K(10^{-9} \text{ m}) = 1.14 \times 10^{-2}$.

- **2.3:** Schwellenwerte für den Stoffmengenanteil von Wasser: (a) $\boxed{21.8\%}$; (b) $\boxed{13.1\%}$. Oberhalb des jeweiligen Schwellenwerts verläuft die Oxidation in Hinrichtung spontan.
- **2.4:** (a) Vergrößern von r_a .
- **2.5:** $G_{\text{CoO}}^0 = G_{\text{CoO}}^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma_o V_o}{r_b}$.
- **2.6:** $G_{\text{Co}}^0 = G_{\text{Co}}^0(\text{bulk}) + 2V_c \left(\frac{\sigma_o}{r_b} + \frac{\sigma_i}{r_a} \right)$.
- **2.7:** $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_o}{r_b} (V_o - V_c) - \frac{2\sigma_i V_c}{r_a}$.
- **2.8:** $\Delta_r G^0(1, r_0) = \Delta_r G^0(1) + A/r_0$, wobei $A = 2\sigma_i(2V_o - 3V_c) > 0$. Die Kurve fällt, ist nach oben gekrümmt und nähert sich mit zunehmendem r_0 dem Wert $+20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ von oben.
- **2.9:** (b) Verkleinern von r_0 , unter der Annahme über die Oberflächenspannungen aus 2.8.

Lösung

Die molekularen Spezies sind Kohlenstoffmonoxid, CO , $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$; Methan, CH_4 , C ; Wasserstoff, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$; und Wasser, H_2O , O . Cobalt ist ein metallischer Feststoff: $[\text{Co}]$ stellt ein einzelnes Atom dar, nicht sein Metallgitter. Cobalt(II)-oxid ist ein ionischer Feststoff: $[\text{Co}+2] \cdot [\text{O}-2]$ gibt die enthaltenen Ionen an, legt jedoch sein Kristallgitter nicht fest.

Die ausgeglichene katalytische Reaktion lautet



Das in der gesamten Aufgabe betrachtete Oxidationsgleichgewicht lautet



Für die Berechnungen verwenden wir

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad M(\text{Co}) = 58.93 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}.$$

2.1 – Gibbs-Reaktionsenergie und Gleichgewichtskonstante für Volumenphasen

Die Standard-Gibbs-Bildungsenergien von elementarem Cobalt und Wasserstoff in ihren Standardzuständen sind null. Daher gilt

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0(1) &= \Delta_f G^0(\text{CoO}) + \Delta_f G^0(\text{H}_2) - \Delta_f G^0(\text{Co}) - \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) \\ &= (-198.4) + 0 - 0 - (-219.1) \\ &= \boxed{+20.7 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Da $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$ gilt, folgt

$$K_{\text{bulk}} = \exp\left(-\frac{20700}{8.314 \times 500}\right) = \boxed{6.88 \times 10^{-3}}.$$

Für reine Feststoffe als Volumenphasen sind die Aktivitäten gleich eins. Bei idealem Verhalten der Gase gilt

$$K_{\text{bulk}} = \frac{p(\text{H}_2)/p^0}{p(\text{H}_2\text{O})/p^0} = \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}.$$

Somit ist K dimensionslos.

2.2 – Gleichgewichtskonstanten für Cobalt-Nanopartikel

Das molare Volumen von Cobalt beträgt

$$V_c = \frac{M(\text{Co})}{\rho(\text{Co})} = \frac{58.93}{8.90} = 6.621 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 6.621 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Die Oberflächenkorrektur erhöht die molare Gibbs-Energie des Reaktanten Cobalt:

$$G_{\text{Co}}^0(r_a) = G_{\text{Co}}^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V_c}{r_a}.$$

Da das Oxidprodukt weiterhin als Volumenphase vorliegt, gilt

$$\Delta_r G^0(1, r_a) = \Delta_r G^0(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V_c}{r_a}.$$

Folglich ist

$$K(r_a) = K_{\text{bulk}} \exp\left(\frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V_c}{r_a RT}\right).$$

Mit $\sigma_{\text{Co-gas}} = 0.16 \text{ J m}^{-2}$:

Teil	r_a, m	$2\sigma V_c/r_a, \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r G^0(1, r_a), \text{kJ mol}^{-1}$	$K(r_a)$
(a)	10^{-8}	0.2119	20.488	$\boxed{7.24 \times 10^{-3}}$
(b)	10^{-9}	2.1188	18.581	$\boxed{1.14 \times 10^{-2}}$

Kleinere Cobaltpartikel besitzen eine höhere molare Gibbs-Energie, wodurch ihre Oxidation zum Oxid als Volumenphase begünstigt wird.

2.3 — Minimaler Stoffmengenanteil von Wasser

Bei einer vorgegebenen Gaszusammensetzung gilt

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q, \quad Q = \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{x_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Der Gesamtdruck kürzt sich heraus, da bei der Reaktion gleich viele Gasmoleküle verbraucht und gebildet werden.

Die Oxidation in Hinrichtung ist begünstigt, wenn

$$\Delta_r G < 0 \iff Q < K \iff x_{\text{H}_2\text{O}} > \frac{x_{\text{H}_2}}{K}.$$

Die kritische Zusammensetzung ist daher

$$x_{\text{H}_2\text{O},\text{crit}} = \frac{x_{\text{H}_2}}{K}, \quad x_{\text{H}_2} = \frac{0.15}{100} = 0.0015.$$

Für **(a) Cobalt als Volumenphase** ergibt sich mit der ungerundeten Gleichgewichtskonstante

$$x_{\text{H}_2\text{O},\text{crit}} = \frac{0.0015}{0.00687714} = 0.2181,$$

also

$$x_{\text{H}_2\text{O},\text{crit}} = 21.8\%.$$

Für **(b) Cobaltpartikel mit $r_a = 1$ nm** gilt

$$x_{\text{H}_2\text{O},\text{crit}} = \frac{0.0015}{0.0114490} = 0.1310,$$

also

$$x_{\text{H}_2\text{O},\text{crit}} = 13.1\%.$$

An diesen Schwellenwerten gilt $\Delta_r G = 0$; eine streng spontane Oxidation in Hinrichtung erfordert bei dem angegebenen Stoffmengenanteil von Wasserstoff einen geringfügig höheren Stoffmengenanteil von Wasser.

2.4 — Schutz von Cobalt vor der Bildung von Oxid als Volumenphase

Bei konstanter Temperatur und konstantem Verhältnis der Gaspartialdrücke gilt

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V_c}{r_a} + RT \ln \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}.$$

Daraus folgt

$$\frac{\partial \Delta_r G}{\partial r_a} = \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V_c}{r_a^2} > 0.$$

Eine Vergrößerung des Partikelradius erhöht die Gibbs-Reaktionsenergie und unterdrückt die Oxidation:

$$\boxed{\text{Wählen Sie (a): Vergrößern von } r_a.}$$

2.5 — Molare Gibbs-Funktion der Oxidhülle

Bei der Geometrie in Abb. 2 liegt die Oxidhülle unterhalb der äußeren Grenzfläche mit dem Radius r_b . Ihr Druck übersteigt den äußeren Gasdruck um

$$P_{\text{CoO}} - P_{\text{gas}} = \frac{2\sigma_o}{r_b}.$$

Bei konstanter Temperatur gilt für eine näherungsweise inkompressible Phase $dG_m = V_m dP$. Daher ist

$$\boxed{G_{\text{CoO}}^0 = G_{\text{CoO}}^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma_o V_o}{r_b}}.$$

2.6 — Molare Gibbs-Funktion des Cobaltkerns

Auf den Cobaltkern wirken die Druckerhöhungen über beide Grenzflächen hinweg:

$$P_{\text{Co}} - P_{\text{gas}} = \frac{2\sigma_o}{r_b} + \frac{2\sigma_i}{r_a}.$$

Somit gilt

$$\boxed{G_{\text{Co}}^0 = G_{\text{Co}}^0(\text{bulk}) + 2V_c \left(\frac{\sigma_o}{r_b} + \frac{\sigma_i}{r_a} \right)}.$$

2.7 — Gibbs-Reaktionsenergie für ein Partikel mit Oxidhülle

Subtrahieren Sie die Cobaltkorrektur von der Oxidkorrektur. Die Beiträge der Gase bleiben unverändert:

$$\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_o V_o}{r_b} - \left(\frac{2\sigma_o V_c}{r_b} + \frac{2\sigma_i V_c}{r_a} \right).$$

Daher gilt

$$\boxed{\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_o}{r_b} (V_o - V_c) - \frac{2\sigma_i V_c}{r_a}}.$$

2.8 — Abhängigkeit vom Anfangsradius

Setzen Sie $r_a = r_b = r_0$ und $\sigma_o = 2\sigma_i$:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0(1, r_0) &= \Delta_r G^0(1) + \frac{4\sigma_i}{r_0}(V_o - V_c) - \frac{2\sigma_i V_c}{r_0} \\ &= \Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_i}{r_0}(2V_o - 3V_c).\end{aligned}$$

Das molare Volumen des Oxids beträgt

$$V_o = \frac{58.93 + 16.00}{5.68} = 13.192 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Folglich ist

$$2V_o - 3V_c = 2(13.192) - 3(6.621) = 6.520 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} > 0.$$

Wir definieren

$$A = 2\sigma_i(2V_o - 3V_c) > 0.$$

Die gesuchte Funktion lautet

$$\Delta_r G^0(1, r_0) = 20.7 \text{ kJ mol}^{-1} + \frac{A}{r_0},$$

wobei für A/r_0 konsistente Einheiten verwendet werden.

Ihre Ableitungen lauten

$$\frac{d\Delta_r G^0}{dr_0} = -\frac{A}{r_0^2} < 0, \quad \frac{d^2\Delta_r G^0}{dr_0^2} = \frac{2A}{r_0^3} > 0.$$

Im gesuchten Diagramm ist $r_0 > 0$ auf der horizontalen Achse und $\Delta_r G^0(1, r_0)$ auf der vertikalen Achse aufgetragen. Der Graph fällt bei kleinen Radien steil ab, ist nach oben gekrümmt und flacht bei Annäherung von oben an die horizontale Asymptote

$$\Delta_r G^0 = +20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ab. Innerhalb des gegebenen mathematischen Modells strebt er gegen $+\infty$, wenn $r_0 \rightarrow 0^+$.

2.9 — Schutz von Cobalt vor der Bildung einer Oxidhülle

Unter den Annahmen aus 2.8 gilt

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(1) + \frac{A}{r_0} + RT \ln \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}, \quad A > 0.$$

Bei konstanter Temperatur und konstantem Gasverhältnis erhöht eine Verringerung von r_0 den positiven Oberflächenbeitrag A/r_0 . Dadurch wird die Bildung einer Oxidhülle weniger begünstigt.

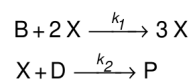
Wählen Sie (b): Verkleinern von r_0 .

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Instabile chemische Reaktionen

Viele chemische Reaktionen zeigen ein instabiles kinetisches Verhalten. Unter unterschiedlichen Bedingungen (Konzentrationen und Temperatur) können solche Reaktionen in verschiedenen Zuständen ablaufen: stabil, oszillierend oder chaotisch. Die meisten dieser Reaktionen enthalten autokatalytische Elementarschritte.

Betrachten Sie einen einfachen Reaktionsmechanismus mit einem autokatalytischen Schritt:



(B und D sind Edukte, X ist ein Zwischenprodukt und P ist ein Produkt).

3.1 Geben Sie die Gesamtreaktionsgleichung für diesen zweistufigen Mechanismus an. Stellen Sie die Geschwindigkeitsgleichung für X auf.

3.2 Leiten Sie mithilfe der Quasistationaritätsnäherung ein Geschwindigkeitsgesetz her. Bestimmen Sie die Ordnungen:

- (i) die Teilreaktionsordnung bezüglich B;
- (ii) die Teilreaktionsordnung bezüglich D;
- (iii) die Gesamtreaktionsordnung.

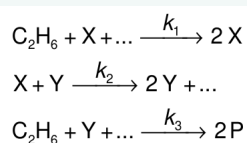
Die Reaktion soll in einem offenen System ablaufen, in dem die Edukte B und D dem Gemisch kontinuierlich zugeführt werden, sodass ihre Konzentrationen konstant und gleich gehalten werden: $[\text{B}] = [\text{D}] = \text{const.}$

3.3 Zeichnen Sie, ohne die kinetische Gleichung zu lösen, die Konzentrations-Zeit-Kurve $[\text{X}](t)$ für die Fälle:

$$1) \quad [\text{X}]_0 > \frac{k_2}{k_1}; \quad 2) \quad [\text{X}]_0 < \frac{k_2}{k_1}.$$

3.4 Zeichnen Sie, ohne die kinetische Gleichung zu lösen, die Konzentrations-Zeit-Kurve $[\text{X}](t)$ für den Fall, dass die Reaktion in einem geschlossenen Gefäß mit den Anfangskonzentrationen $[\text{B}]_0 = [\text{D}]_0$, $[\text{X}]_0 > \frac{k_2}{k_1}$ abläuft.

Bei Reaktionen mit mehreren Zwischenprodukten ist ein wesentlich komplexeres kinetisches Verhalten möglich. Betrachten Sie einen vereinfachten Reaktionsmechanismus für die kalte Verbrennung von Ethan in Sauerstoff:



Unter bestimmten Bedingungen zeigt diese Reaktion ein oszillierendes Verhalten:

Die Zwischenprodukte sind das Peroxid $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ und der Aldehyd $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, P ist ein stabiles Produkt.

3.5 Identifizieren Sie X, Y und P. Ergänzen Sie die Lücken im Reaktionsmechanismus.

Das Verhalten instabiler Reaktionen wird häufig durch die Temperatur gesteuert, die die Geschwindigkeitskonstanten beeinflusst. Im obigen Oxidationsmechanismus sind Konzentrationsoszillationen nur möglich, wenn $k_1 \geq k_2$. Die Parameter der Arrhenius-Gleichungen wurden experimentell bestimmt:

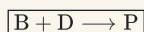
Schritt	$A, \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$E_A, \text{ kJ mol}^{-1}$
1	1.0×10^{11}	90
2	3.0×10^{12}	100

3.6 Wie hoch ist die höchste Temperatur, bei der ein oszillierender Reaktionsverlauf möglich ist? Zeigen Sie Ihre Berechnungen.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

• 3.1



$$\frac{d[\text{X}]}{dt} = k_1[\text{B}][\text{X}]^2 - k_2[\text{D}][\text{X}].$$

- **3.2** Auf dem stationären Lösungsweig mit einer von null verschiedenen Konzentration gilt

$$[\text{X}]_{\text{ss}} = \frac{k_2[\text{D}]}{k_1[\text{B}]}, \quad v = \frac{k_2^2}{k_1} \frac{[\text{D}]^2}{[\text{B}]}.$$

Die Ordnungen sind -1 bezüglich B, 2 bezüglich D und insgesamt 1.

- **3.3** Setzen wir $K = k_2/k_1$. 1. Für $[\text{X}]_0 > K$ steigt die Kurve stetig an, ist nach oben gekrümmt und wächst im idealisierten Modell innerhalb endlicher Zeit über alle Grenzen. 2. Für $0 < [\text{X}]_0 < K$ fällt die Kurve stetig gegen null. Liegt die Anfangskonzentration oberhalb von $K/2$, ist sie zunächst nach unten gekrümmt, durchläuft bei $K/2$ einen Wendepunkt und ist danach nach oben gekrümmt; liegt die Anfangskonzentration bei oder unterhalb von $K/2$, ist sie im weiteren Verlauf nach oben gekrümmt.
- **3.4** Die Kurve steigt ausgehend von $[\text{X}]_0$ an, erreicht ein einziges Maximum und fällt anschließend gegen die horizontale Asymptote

$$[\text{X}]_{\infty} = [\text{X}]_0.$$

- **3.5** Bei Strukturzuordnungen unter Erhaltung des Kohlenstoffgerüsts ergibt sich:

Spezies	Identität	Formel	SMILES
X	Ethylhydroperoxid	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$	CCOO
Y	Ethanal (Acetaldehyd)	CH_3CHO	CC=O
P	Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CCO

Die Lücken sind der Reihe nach mit **Sauerstoff** O_2 , $\text{O}=\text{O}$; **Wasser** H_2O , O ; und **Wasser** H_2O , O zu füllen. Der vervollständigte, ausgeglichene Mechanismus ist unten angegeben.

• 3.6

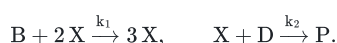
$$T_{\text{max}} = \frac{10\,000}{R \ln 30} \approx 354 \text{ K} \quad (\text{etwa } 81^\circ \text{C}).$$

Lösung

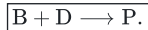
3.1

In diesem ersten Mechanismus sind B, D, X und P nicht näher spezifizierte Spezies, sodass ihnen keine Molekülnamen und SMILES zugeordnet werden können.

Die Schritte lauten



Durch Addition und Kürzen des Zwischenprodukts erhält man



Da es sich um Elementarschritte handelt, sind ihre Geschwindigkeiten

$$v_1 = k_1[\text{B}][\text{X}]^2, \quad v_2 = k_2[\text{X}][\text{D}].$$

Bei jedem Ablauf des ersten Schritts entsteht **netto ein X**, während beim zweiten eines verbraucht wird. Daher gilt

$$\boxed{\frac{d[\text{X}]}{dt} = (3 - 2)v_1 - v_2 = k_1[\text{B}][\text{X}]^2 - k_2[\text{D}][\text{X}].}$$

3.2

Die Quasistationaritätsnäherung setzt die Nettobildungsgeschwindigkeit des Zwischenprodukts näherungsweise gleich null:

$$0 \simeq [\text{X}] (k_1[\text{B}][\text{X}] - k_2[\text{D}]).$$

Neben der Lösung mit der Konzentration null ergibt sich die von null verschiedene stationäre Konzentration

$$[\text{X}]_{\text{ss}} = \frac{k_2[\text{D}]}{k_1[\text{B}]}.$$

Einsetzen in die Produktbildungsgeschwindigkeit liefert

$$v = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{D}][\text{X}]_{\text{ss}} = \boxed{\frac{k_2^2 [\text{D}]^2}{k_1 [\text{B}]}.$$

Somit gilt:

$$\boxed{n_{\text{B}} = -1, \quad n_{\text{D}} = 2, \quad n_{\text{overall}} = -1 + 2 = 1.}$$

Der andere stationäre Lösungsweig, $[\text{X}] = 0$, ergibt eine Reaktionsgeschwindigkeit von null. Der Zweig mit einer von null verschiedenen Konzentration liefert das gesuchte formale Geschwindigkeitsgesetz, obwohl er bei konstant gehaltenen Eduktkonzentrationen instabil ist, wie der nächste Teil zeigt.

3.3

Wir definieren

$$x = [\text{X}], \quad x_0 = [\text{X}]_0, \quad C = [\text{B}] = [\text{D}] > 0, \quad K = \frac{k_2}{k_1}.$$

Hier hat K die Einheit einer Konzentration. Die kinetische Gleichung lautet damit

$$\dot{x} = Ck_1x(x - K).$$

Die stationären Konzentrationen sind $x = 0$ und $x = K$. Das Vorzeichen von $\dot{x}$ bestimmt die Änderungsrichtung, ohne dass die Gleichung gelöst werden muss.

Tragen Sie in jeder Skizze die Zeit auf der horizontalen Achse und x auf der vertikalen Achse auf.

Fall 1: $x_0 > K$.

Beide Faktoren x und $x - K$ sind positiv, also nimmt x zu. Außerdem gilt

$$\ddot{x} = Ck_1(2x - K)\dot{x} > 0.$$

Die Kurve beginnt daher oberhalb von K , steigt stetig an und wird zunehmend steiler. Ihr unbeschränktes Wachstum erfolgt innerhalb endlicher Zeit: Wegen $x \geq x_0$ gilt

$$\dot{x} \geq Ck_1 \left(1 - \frac{K}{x_0}\right) x^2,$$

also nimmt $1/x$ mindestens mit einer festen positiven Rate ab, bis es null erreicht. Die idealisierte Skizze besitzt somit eine vertikale Asymptote bei einer endlichen Zeit.

Fall 2: $0 < x_0 < K$.

Nun gilt $\dot{x} < 0$, sodass die Konzentration abnimmt. Sie nähert sich asymptotisch null, wobei die Kurve zur Zeitachse hin abflacht.

Die Krümmung ergibt sich aus

$$\ddot{x} = Ck_1(2x - K)\dot{x}.$$

Da $\dot{x} < 0$ gilt:

- Für $K/2 < x < K$ ist die Kurve nach unten gekrümmt.
- Bei $x = K/2$ besitzt sie einen Wendepunkt.
- Für $0 < x < K/2$ ist sie nach oben gekrümmt.

Folglich ergibt eine Anfangskonzentration oberhalb von $K/2$ eine fallende Kurve mit einem Wendepunkt; bei einer Anfangskonzentration bei oder unterhalb von $K/2$ ist die Kurve im weiteren Verlauf nach oben gekrümmt.

Der Vollständigkeit halber: Bei $x_0 = 0$ bleibt die Konzentration null, und bei $x_0 = K$ bleibt sie genau K . Der letztere stationäre Zustand ist instabil: Eine kleine Abweichung nach oben wächst an, während eine kleine Abweichung nach unten zu einer Annäherung an null führt.

3.4

Für ein geschlossenes Gefäß setzen wir

$$b = [\text{B}], \quad d = [\text{D}], \quad x = [\text{X}], \quad b_0 = d_0 = C_0.$$

Die Gleichungen lauten

$$\dot{b} = -v_1, \quad \dot{d} = -v_2, \quad \dot{x} = v_1 - v_2.$$

Daraus folgt

$$\frac{d}{dt}(x + b - d) = 0.$$

Mit den gleichen Anfangskonzentrationen der Edukte ergibt sich

$$x + b - d = x_0, \quad x = x_0 + d - b.$$

Zu Beginn gilt

$$\dot{x}_0 = C_0 x_0 (k_1 x_0 - k_2) > 0,$$

also steigt die Konzentration an.

Sie kann anschließend nicht unter x_0 fallen: An jedem Punkt, an dem $x = x_0$ gilt, erfordert die Erhaltungsbeziehung $b = d$, und daher gilt

$$\dot{x} = b x_0 (k_1 x_0 - k_2) > 0$$

solange noch Edukte vorhanden sind.

Da $x \geq x_0 > 0$, werden beide Edukte kontinuierlich verbraucht, und ihre Konzentrationen streben gegen null. Beispielsweise gilt

$$\dot{b} \leq -k_1 x_0^2 b, \quad \dot{d} \leq -k_2 x_0 d.$$

Die Erhaltungsbeziehung ergibt dann

$$x_\infty = x_0.$$

Es gibt genau ein Maximum. An einem stationären Punkt gilt $v_1 = v_2 = v > 0$, und

$$\ddot{x} = -k_1 v x^2 + k_2 v x = v x (k_2 - k_1 x) < 0,$$

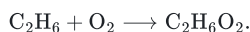
weil $x \geq x_0 > K$. Jeder stationäre Punkt ist daher ein striktes Maximum; ein dazwischenliegendes Minimum ist nicht möglich.

Die gesuchte Skizze beginnt bei x_0 , steigt zu einem einzigen Maximum mit horizontaler Tangente an, fällt danach ab und nähert sich unter Abflachung von oben an x_0 an. Ihre anfängliche Krümmung ist durch die angegebenen Bedingungen nicht festgelegt.

3.5

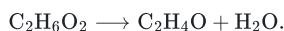
Ethan ist C_2H_6 , SMILES `CC`.

Im ersten Schritt wird ein Molekül Ethan in ein zusätzliches Molekül X umgewandelt. Durch Addition von Sauerstoff ergibt sich



Somit ist X das Peroxid. Unter Erhaltung des Kohlenstoffgerüsts von Ethan ergibt sich **Ethylhydroperoxid**, C_2H_5OOH , `ccoo`.

Im zweiten Schritt wird netto ein Peroxidmolekül verbraucht und netto ein Molekül des anderen Zwischenprodukts gebildet. Die Bilanz lautet



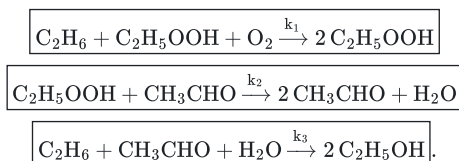
Daher ist Y der Aldehyd **Ethanal**, CH_3CHO , `CC=O`, und das fehlende Produkt ist Wasser.

Im dritten Schritt ergibt die Zugabe von Wasser zu Ethan und Ethanal die Gesamtzusammensetzung



die vier Kohlenstoff-, zwölf Wasserstoff- und zwei Sauerstoffatome enthält. Zwei Moleküle P haben folglich jeweils die Formel C_2H_6O . Das Produkt unter Erhaltung des Kohlenstoffgerüsts ist **Ethanol**, C_2H_5OH , `cco`.

Der vervollständigte Mechanismus lautet daher



In allen drei Gleichungen bleiben die Anzahlen der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatome erhalten. Bei der Addition kürzen sich beide Zwischenprodukte und Wasser heraus, sodass sich insgesamt die partielle Oxidation ergibt:



3.6

Die Arrhenius-Gleichung lautet

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{RT}\right).$$

Somit gilt

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} \exp\left(\frac{E_{A,2} - E_{A,1}}{RT}\right) = \frac{1}{30} \exp\left(\frac{10\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right).$$

Die angegebene Bedingung $k_1 \geq k_2$ erfordert

$$\frac{10\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT} \geq \ln 30.$$

Daher gilt

$$T \leq \frac{10\,000 \text{ J mol}^{-1}}{R \ln 30}.$$

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

$$T_{\max} = \frac{10\,000}{8.314 \ln 30} \text{ K} = 353.6 \text{ K}.$$

Damit ergibt sich

$$T_{\max} \approx 354 \text{ K} \approx 81^\circ \text{C}.$$

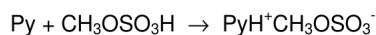
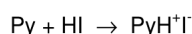
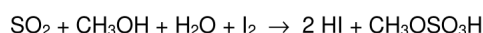
Dies ist die obere Temperaturgrenze, die durch die angegebene notwendige Bedingung zulässig ist; diese Bedingung allein garantiert keine Oszillationen bei jeder niedrigeren Temperatur.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Wasserbestimmung durch Fischer-Titration

Wasserbestimmung durch Fischer-Titration

Die Wasserbestimmung nach der klassischen Fischer-Methode erfolgt durch Titration einer Probenlösung (oder Suspension) in Methanol mit einer methanolischen Iodlösung, die außerdem einen Überschuss an SO_2 und Pyridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Py) enthält – dem Fischer-Reagenz. Während der Titration laufen folgende Reaktionen ab:



Der Iodgehalt wird üblicherweise in mg Wasser angegeben, die mit 1 cm^3 der Maßlösung reagieren (im Folgenden T , mg cm^{-3}); dies entspricht der Masse an Wasser (mg), die mit 1.00 cm^3 der Iodlösung reagiert. T wird experimentell durch Titration einer Probe mit bekanntem Wassergehalt bestimmt. Die Probe kann beispielsweise eine hydratisierte Verbindung oder eine Standardlösung von Wasser in Methanol sein. Im letzteren Fall ist zu berücksichtigen, dass Methanol selbst eine gewisse Menge Wasser enthalten kann.

Verwenden Sie bei allen Berechnungen die auf zwei Dezimalstellen angegebenen Atommassen.

4.1 Mitunter wird die Titration von Wasser in Pyridin ohne Methanol durchgeführt. Wie würde die Reaktion von I_2 mit SO_2 und H_2O in diesem Fall ablaufen? Geben Sie die ausgeglichene Reaktionsgleichung an.

Berechnen Sie die T -Werte der Iodlösung für jeden der folgenden Fälle:

4.2 Für die Titration von 1.352 g Natriumtartrat-Dihydrat $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurden 12.20 cm^3 Fischer-Reagenzlösung verbraucht.

4.3 Eine bekannte Menge Wasser (21.537 g) wurde in einen 1.000 dm^3 -Messkolben gegeben, der mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt wurde. Für die Titration von 10.00 cm^3 der erhaltenen Lösung wurden 22.70 cm^3 Fischer-Reagenzlösung benötigt, während für die Titration von 25.00 cm^3 Methanol 2.20 cm^3 Iodlösung verbraucht wurden.

4.4 5.624 g Wasser wurden mit Methanol auf ein Gesamtvolumen von 1.000 dm^3 verdünnt (Lösung **A**); 22.45 cm^3 dieser Lösung wurden für die Titration von 15.00 cm^3 eines Fischer-Reagenzes (Lösung **B**) verbraucht.

Anschließend wurden 25.00 cm^3 Methanol (aus derselben Charge wie das zur Herstellung von Lösung **A** verwendete Methanol) und 10.00 cm^3 der Lösung **B** gemischt und das Gemisch mit Lösung **A** titriert. Von letzterer Lösung wurden 10.79 cm^3 verbraucht.

4.5 Ein unerfahrener Analytiker versuchte, den Wassergehalt einer Probe von CaO mit Fischer-Reagenz zu bestimmen. Geben Sie die Reaktionsgleichung(en) an, die mögliche Fehlerquellen aufzeigen.

Für die Titration von 0.6387 g einer hydratisierten Verbindung $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ wurden 10.59 cm^3 Iodlösung ($T = 15.46 \text{ mg/cm}^3$) verbraucht.

4.6 Welche weitere(n) Reaktion(en) können neben den in der Aufgabenstellung angegebenen während der Titration ablaufen? Geben Sie die Gleichungen für zwei solche Vorgänge an.

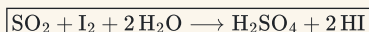
4.7 Geben Sie eine Gleichung für die Gesamtreaktion von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ mit dem Fischer-Reagenz an.

4.8 Berechnen Sie die Zusammensetzung des Hydrats $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x = \text{ganze Zahl}$).

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 4.1



Ein Mol Iod verbraucht zwei Mol Wasser.

- 4.2

$$T = 17.36 \text{ mg cm}^{-3}$$

- 4.3

$$T \approx 9.870 \text{ mg cm}^{-3}$$

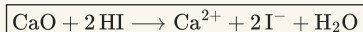
Hierbei wird die unten erläuterte Volumennäherung für verdünnte Lösungen verwendet.

• 4.4

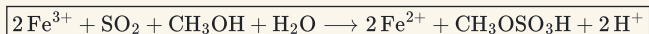
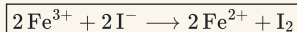
$$T \approx 10.11 \text{ mg cm}^{-3}$$

Hierbei wird dieselbe Volumennäherung verwendet.

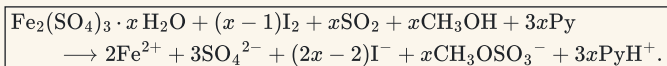
- 4.5 Durch die Neutralisation von Säure mit Calciumoxid entsteht zusätzliches Wasser, was zu einem fälschlich zu hohen Ergebnis führt. Beispielsweise gilt



- 4.6 Eisen(III) kann Iodid und Schwefeldioxid oxidieren:



- 4.7 Eine Gesamtgleichung, in der die Produkte als Ionen geschrieben sind, lautet



• 4.8

$$x = 9, \quad \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$$

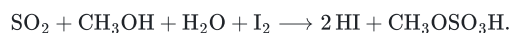
Die Verbindung ist **Eisen(III)-sulfat-Nonahydrat**.

Lösung

Die Namen und SMILES der in den Gleichungen verwendeten Spezies sind hier einmal zusammengestellt. SMILES mit getrennten Komponenten für ionische Verbindungen beschreiben die Zusammensetzung; sie legen weder eine Kristallstruktur noch eine Koordinationsgeometrie fest.

Spezies	Name	SMILES
H ₂ O	Wasser	O
CH ₃ OH	Methanol	CO
SO ₂	Schwefeldioxid	O=S=O
I ₂	Iod	II
Py	Pyridin	n1ccccc1
HI	Iodwasserstoff	[H]I
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure	OS(=O)(=O)O
CH ₃ OSO ₃ H	Methylhydrogensulfat	COS(=O)(=O)O
H ⁺	Wasserstoffion oder Proton	[H+]
I ⁻	Iodidion	[I-]
PyH ⁺	Pyridiniumion	[nH+]1ccccc1
CH ₃ OSO ₃ ⁻	Methylsulfation	COS(=O)(=O)[O-]
SO ₄ ²⁻	Sulfation	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Fe ³⁺	Eisen(III)-Ion	[Fe+3]
Fe ²⁺	Eisen(II)-Ion	[Fe+2]
Ca ²⁺	Calciumion	[Ca+2]
CaO	Calciumoxid	[Ca+2].[O-2]

Die angegebene Reaktion in Methanol lautet



Somit gilt bei Abwesenheit störender Reaktionen

$$n(\text{I}_2) = n(\text{H}_2\text{O}), \quad T = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{V_{\text{Reagenz}}}.$$

Die verwendeten Atommassen sind

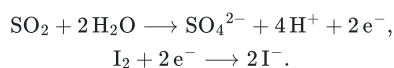
$$A_r(\text{H}) = 1.01, \quad A_r(\text{C}) = 12.01, \quad A_r(\text{O}) = 16.00, \\ A_r(\text{Na}) = 22.99, \quad A_r(\text{S}) = 32.07, \quad A_r(\text{Fe}) = 55.85.$$

Daraus folgt

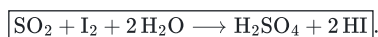
$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18.02 \text{ g mol}^{-1}.$$

4.1

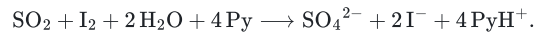
Ohne Methanol entsteht bei der Oxidation von Schwefeldioxid Sulfat. Die ausgeglichenen Teilgleichungen für Oxidation und Reduktion lauten



Ihre Summe lässt sich in molekularer Form schreiben als



Unter Einbeziehung der Neutralisation durch überschüssiges Pyridin ergibt sich



Zwei Wassermoleküle liefern die beiden zusätzlichen Sauerstoffatome, die zur Umwandlung von Schwefeldioxid in Sulfat benötigt werden. Bei der Reaktion in Methanol liefert Methanol eines dieser Sauerstoffatome, sodass pro Iodmolekül nur ein Wassermolekül verbraucht wird.

4.2

Für Natriumtartrat-Dihydrat lautet der SMILES, der nur die Zusammensetzung beschreibt:

[Na+] . [Na+] . [O-]C(=O)C(O)C(O)C(=O)[O-] . O . O.

Die Aufgabenstellung legt die Stereochemie des Tartrats nicht fest, daher wird auch im SMILES keine angegeben.

Seine molare Masse beträgt

$$\begin{aligned} M(\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) &= 2(22.99) + 4(12.01) + 4(1.01) + 6(16.00) + 2(18.02) \\ &= 230.10 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Die Masse des Kristallwassers in der Probe beträgt

$$m_w = (1.352 \text{ g}) \frac{2(18.02)}{230.10} = 0.2117605 \text{ g} = 211.7605 \text{ mg}.$$

Daher gilt

$$T = \frac{211.7605 \text{ mg}}{12.20 \text{ cm}^3} = 17.36 \text{ mg cm}^{-3}.$$

4.3

Für diesen Teil und 4.4 wird die übliche Näherung für verdünnte Lösungen verwendet, nach der der Wasserbeitrag des Methanols bei einem Ansatz von 1.000 dm^3 ungefähr der in 1.000 dm^3 des ursprünglichen Methanols enthaltenen Wassermenge entspricht.

Die gezielt zugesetzte Wassermenge im Aliquot beträgt

$$m_{\text{added}} = (21.537 \text{ g}) \frac{10.00}{1000} = 0.21537 \text{ g} = 215.37 \text{ mg}.$$

Der dem Aliquot entsprechende Methanolblindwert erfordert

$$V_{\text{blank}} = (2.20 \text{ cm}^3) \frac{10.00}{25.00} = 0.880 \text{ cm}^3$$

Reagenz.

Das auf das gezielt zugesetzte Wasser entfallende Reagenzvolumen beträgt folglich

$$V_{\text{corrected}} = 22.70 - 0.880 = 21.82 \text{ cm}^3.$$

Somit gilt

$$T = \frac{215.37 \text{ mg}}{21.82 \text{ cm}^3} \approx 9.870 \text{ mg cm}^{-3}.$$

4.4

Es sei c_m die Wasserkonzentration im ursprünglichen Methanol und c_A die gesamte Wasserkonzentration in Lösung A, jeweils in mg cm^{-3} .

Unter der angegebenen Volumennäherung gilt

$$c_A = \frac{5624 \text{ mg}}{1000 \text{ cm}^3} + c_m = 5.624 \text{ mg cm}^{-3} + c_m.$$

Die erste Titration ergibt

$$(15.00 \text{ cm}^3)T = (22.45 \text{ cm}^3)c_A.$$

Im zweiten Versuch verbraucht das Wasser aus dem zugesetzten Methanol einen Teil des ursprünglich in Lösung B vorhandenen Iods. Lösung A verbraucht den Rest:

$$(10.00 \text{ cm}^3)T = (25.00 \text{ cm}^3)c_m + (10.79 \text{ cm}^3)c_A.$$

Durch Eliminieren von T erhält man

$$c_m = \frac{10.00(22.45/15.00) - 10.79}{25.00} c_A = 0.1670667 c_A.$$

Somit gilt

$$c_A = \frac{5.624}{1 - 0.1670667} = 6.752041 \text{ mg cm}^{-3},$$

und

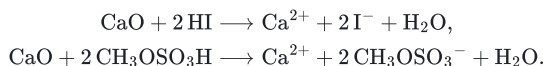
$$c_m = 1.128041 \text{ mg cm}^{-3}.$$

Schließlich ergibt sich

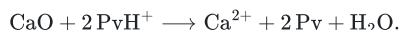
$$T = \frac{22.45}{15.00} c_A = 10.10555 \text{ mg cm}^{-3} \approx 10.11 \text{ mg cm}^{-3}.$$

4.5

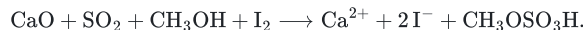
Calciumoxid ist ein basisches Oxid. Es reagiert mit sauren Bestandteilen des Reagenzsystems und bildet dabei Wasser. Zwei Beispiele, bei denen die Calciumsalze als Ionen geschrieben sind, lauten



Die entsprechende Reaktion mit protoniertem Pyridin lautet



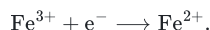
Das neu gebildete Wasser verbraucht zusätzliches Iod. Die Kombination der ersten Gleichung mit der Fischer-Reaktion macht die Störung deutlich:



Somit kann selbst wasserfreies Calciumoxid Iod verbrauchen. Jedes Mol Calciumoxid, das auf diesem Weg reagiert, ergibt ein Mol scheinbar vorhandenes Wasser und führt damit zu einem fälschlich zu hohen Ergebnis der Wasserbestimmung.

4.6

Eisen(III) ist ein zusätzliches Oxidationsmittel in der Probe. Seine Reduktion lautet



Es kann Elektronen von Iodid aufnehmen:



Dadurch wird aus dem während der Fischer-Reaktion gebildeten Iodid wieder Iod erzeugt.

Eisen(III) kann Elektronen auch direkt von Schwefeldioxid aufnehmen. In Übereinstimmung mit dem für das methanolische Medium angegebenen Produkt Methylhydrogensulfat geschrieben, lautet die Gleichung

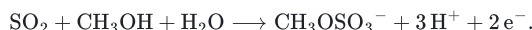


Hier wird Schwefel von +4 zu +6 oxidiert und gibt dabei zwei Elektronen ab, während zwei Eisen(III)-Ionen jeweils ein Elektron aufnehmen.

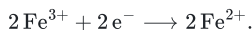
Dies sind alternative Wege zur Reduktion desselben Eisen(III): Jede Formeleinheit des Hydrats nimmt über ihre beiden Eisenionen insgesamt zwei Elektronen auf.

4.7

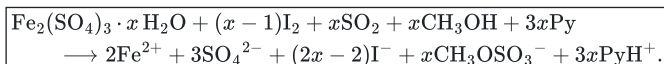
Unter Einbeziehung der Dissoziation von Methylhydrogensulfat lautet die Teilgleichung für die Oxidation des Schwefels



Für x Kristallwassermoleküle werden bei diesem Vorgang $2x$ Elektronen freigesetzt. Die Reduktion der beiden Eisen(III)-Ionen verbraucht zwei Elektronen:



Die verbleibenden $2x - 2$ Elektronen reduzieren $x - 1$ Iodmoleküle. Pyridin bindet die gebildeten $3x$ Protonen. Daher gilt



Die drei ursprünglich im Hydrat vorhandenen Sulfationen bleiben erhalten. Sowohl die Atombilanz als auch die Ladungsbilanz sind ausgeglichen; die Gesamtladung der Produkte beträgt

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

Für die Analyse folgt daraus

$$n(\text{I}_2) = (x-1)n(\text{Hydrat}).$$

4.8

Für die Formeleinheit des wasserfreien Eisen(III)-sulfats lautet der SMILES, der nur die Zusammensetzung beschreibt:

[Fe+3] . [Fe+3] . [O-]S(=O)(=O)[O-] . [O-]S(=O)(=O)[O-] . [O-]S(=O)(=O)[O-] . [O-]S(=O)(=O)[O-].

Seine molare Masse beträgt

$$M_0 = 2(55.85) + 3[32.07 + 4(16.00)] = 399.91 \text{ g mol}^{-1}.$$

Das verbrauchte Iod entspricht einer scheinbaren Wassermasse von

$$m_{\text{equiv}} = (15.46 \text{ mg cm}^{-3})(10.59 \text{ cm}^3) = 163.7214 \text{ mg}.$$

Da der Titer des Reagenzes auf der gewöhnlichen 1 : 1-Reaktion zwischen Iod und Wasser beruht, gilt

$$n(\text{I}_2) = \frac{0.1637214 \text{ g}}{18.02 \text{ g mol}^{-1}} = 0.009085538 \text{ mol}.$$

Zugleich gilt

$$n(\text{Hydrat}) = \frac{0.6387 \text{ g}}{(399.91 + 18.02x) \text{ g mol}^{-1}}.$$

Mit der in 4.7 hergeleiteten Stöchiometrie ergibt sich

$$0.009085538 = \frac{0.6387(x-1)}{399.91 + 18.02x}.$$

Auflösen ergibt

$$x = \frac{0.6387 + (0.009085538)(399.91)}{0.6387 - (0.009085538)(18.02)} = 8.9943.$$

Da x eine ganze Zahl sein muss, gilt

$$x = 9, \quad \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}.$$

Die Verbindung ist **Eisen(III)-sulfat-Nonahydrat**, mit dem folgenden SMILES, der nur die Zusammensetzung beschreibt:

[Fe+3].[Fe+3].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].O.O.O.O.O.O.O.O.

Die Formel und dieser SMILES geben neun Wassermoleküle pro Formeleinheit an. Sie legen weder fest, welche Wassermoleküle an Eisen koordinieren, noch bestimmen sie die Kristallgeometrie des Hydrats.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Ein geheimnisvolles Gemisch (organisches Versteckspiel)

Ein äquimolares Gemisch **X** aus drei farblosen organischen Flüssigkeiten **A**, **B**, **C** wurde unter Erwärmen mit Wasser behandelt, das einen Tropfen Salzsäure enthielt. Dabei entstand (nach Abtrennung vom Wasser) ein Gemisch aus Essigsäure und Ethanol im Molverhältnis 1 : 2 ohne weitere Bestandteile. Nach der Hydrolyse wurde dem Gemisch eine katalytische Menge (ein bis zwei Tropfen) konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt. Nach längerem Erhitzen unter Rückfluss (Sieden mit Rückflusskühler) bildete sich mit einer Ausbeute von 85% eine Verbindung **D**, eine flüchtige Flüssigkeit mit angenehmem Geruch. Die Verbindung **D** ist mit keiner der Verbindungen **A**, **B**, **C** identisch.

5.1 Zeichnen Sie die Struktur der Verbindung **D**.

5.2 Zu welcher Klasse organischer Verbindungen gehört **D**? Wählen Sie die passende Antwort aus den auf dem Antwortbogen angegebenen Möglichkeiten aus.

5.3 Selbst wenn das Erhitzen unter Rückfluss doppelt so lange fortgesetzt wird, würde die Ausbeute an **D** 85% nicht überschreiten. Berechnen Sie die zu erwartende Ausbeute an **D**, wenn ein Gemisch aus Ethanol und Essigsäure im Molverhältnis 1 : 1 eingesetzt wird. Nehmen Sie an, dass: a) sich die Volumina während der Reaktionen nicht ändern; b) alle Begleiteneinflüsse, wie Lösungsmittelleffekte, Nichtadditivität der Volumina, Temperaturänderungen usw., vernachlässigbar sind. Falls Sie keine quantitative Abschätzung vornehmen können, geben Sie bitte an, ob die Ausbeute: a) gleich (85 %); b) höher als 85 %; c) niedriger als 85 % sein wird.

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **A**, **B**, **C** sehen sehr ähnlich aus und zeigen jeweils ein Singulett, ein Triplett und ein Quartett mit einem Verhältnis der integralen Intensitäten von 1 : 3 : 2.

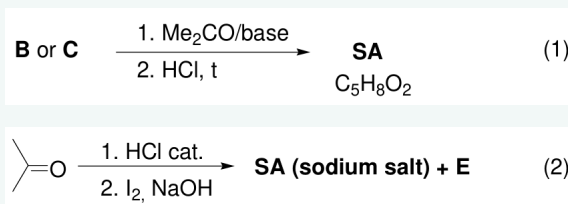
Dasselbe Gemisch **X** wurde einer alkalischen Hydrolyse unterzogen. **A** blieb unverändert und wurde abgetrennt. Nach Ansäuern und kurzem Aufkochen lieferte die verbleibende Lösung unter Gasentwicklung ein Gemisch aus Essigsäure und Ethanol im Molverhältnis 2 : 3.

Das Gemisch **X** (3.92 g) wurde in Diethylether gelöst und in Gegenwart von Pd auf Aktivkohle als Katalysator hydriert. Dabei wurden 0.448 dm^3 Wasserstoff (unter Normbedingungen) aufgenommen. Nach der Reaktion wurden jedoch **A** und **C** unverändert isoliert (3.22 g des Gemisches wurden zurückgewonnen), während nach der Hydrierung weder **B** noch andere organische Verbindungen außer Diethylether nachgewiesen werden konnten.

5.4 Bestimmen und zeichnen Sie die Strukturen von **A**, **B**, und **C**.

5.5 Welche Zwischenverbindungen entstehen bei der sauren Hydrolyse von **C** und der basischen Hydrolyse von **B**?

Die Reaktion von **B** oder **C** mit Aceton (in Gegenwart einer Base) und anschließendem Ansäuern mit verdünnter HCl unter vorsichtigem Erwärmen ergibt dasselbe Produkt, Seneciosäure (**SA**), eine in der Natur weitverbreitete Verbindung. Alternativ lässt sich Seneciosäure aus Aceton durch Behandlung mit konzentrierter HCl und anschließende Oxidation des Zwischenprodukts mit Iod in alkalischer Lösung gewinnen. Die letztgenannte Reaktion liefert neben dem Natriumsalz der Seneciosäure einen schweren gelben Niederschlag **E** (siehe Schema 2).



5.6 Bestimmen Sie die Struktur der Seneciosäure und zeichnen Sie das Reaktionsschema, das von Aceton zur Seneciosäure führt.

5.7 Geben Sie die Struktur von **E** an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

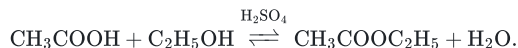
- 5.1:** **D** ist **Essigsäureethylester (Ethylethanoat)**, $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, SMILES CCOC(=O)C.
- 5.2:** **D** ist ein **Carbonsäureester**.
- 5.3:** Die zu erwartende Gleichgewichtsausbeute beträgt etwa **67%** (berechneter Umsatz 0.6718); daher ist **c**, **niedriger als 85%** zu wählen.
- 5.4:** **A** ist **Orthoessigsäuretriethylester**, $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, CC(OC) (OC) OC; **B** ist **Ethoxyethin (Ethylethynylether)**, $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$, CCOC\#C; **C** ist **Malonsäurediethylester**, $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, CCOC(=O)CC(=O)OC.
- 5.5:** **C** liefert vor der Decarboxylierung **Malonsäure**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$. Bei **B** entsteht durch Hydratisierung **Essigsäureethylester**, CCOC(=O)C, der vor dem Ansäuern zum **Acetat-Ion**, CC(=O) [O-], verseift wird.

- **5.6: SA** ist **3-Methylbut-2-ensäure (Seneciosäure)**, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOOH}$, $\text{CC}(\text{C})=\text{CC}(=\text{O})\text{O}$. Aceton wird durch Aldolkondensation zu **Mesityloxid**, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$, umgesetzt; die Haloformspaltung liefert **Natriumsenecioat**, $\text{CC}(\text{C})=\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$, worauf das Ansäuern folgt.
- **5.7: E** ist **Iodoform (Triiodmethan)**, CHI_3 , SMILES $\text{IC}(\text{I})\text{I}$.

Lösung

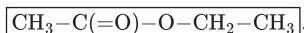
5.1 — Identifizierung und Struktur von D

Essigsäure, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, und Ethanol, CCO , reagieren in einer säurekatalysierten Fischer-Veresterung:



Somit ist **D Essigsäureethylester**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}$, eine flüchtige Flüssigkeit mit angenehmem Geruch. Wasser hat den SMILES-Code o.

Zeichnen Sie für die geforderte Strukturzeichnung ein Carbonyl-Kohlenstoffatom, das an eine Methylgruppe und ein Sauerstoffatom gebunden ist; dieses Sauerstoffatom ist an eine Ethylgruppe gebunden:



5.2 — Stoffklasse

Die charakteristische Verknüpfung ist $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, mit Kohlenstoffresten auf beiden Seiten. Daher ist **D ein Carbonsäureester**.

5.3 — Gleichgewichtsausbeute bei äquimolaren Edukten

Die Ausbeute steigt nicht weiter an, weil die Veresterung das Gleichgewicht erreicht. Der Katalysator beschleunigt die Einstellung des Gleichgewichts, verändert aber dessen Lage nicht.

Als Anfangsstoffmengen werden 1.00 mol Essigsäure und 2.00 mol Ethanol angesetzt, wobei nach der angegebenen Abtrennung anfangs weder Ester noch Wasser vorhanden sind. Eine Ausbeute von 85% entspricht einem Reaktionsfortschritt von 0.85 mol.

Stoff	Anfangsstoffmenge / mol	Gleichgewichtsstoffmenge / mol
Essigsäure	1.00	0.15
Ethanol	2.00	1.15
Essigsäureethylester	0	0.85
Wasser	0	0.85

Unter den angegebenen Annahmen gilt:

$$K_c = \frac{[\text{Essigsäureethylester}][\text{Wasser}]}{[\text{Essigsäure}][\text{Ethanol}]}.$$

Die Volumenfaktoren kürzen sich heraus, sodass sich ergibt:

$$K_c = \frac{0.85^2}{(1 - 0.85)(2 - 0.85)} = \frac{0.7225}{0.1725} = 4.1884.$$

Nun wird von jeweils 1.00 mol der beiden Edukte ausgegangen. Es sei y der umgesetzte Anteil:

$$K_c = \frac{y^2}{(1 - y)^2}.$$

Daraus folgt:

$$\frac{y}{1 - y} = \sqrt{K_c}, \quad y = \frac{\sqrt{K_c}}{1 + \sqrt{K_c}} = 0.6718.$$

Somit gilt:

$$\boxed{\text{Ausbeute} \approx 67\%}.$$

Der Wegfall des anfänglichen Ethanolüberschusses verringert den Gleichgewichtsumsatz. Die zutreffende qualitative Antwort ist **c**).

5.4 — Identifizierung von A, B und C

Die Strukturen sind:

Verbindung	Name und SMILES	Beschreibung der geforderten Strukturzeichnung
A	Orthoessigsäuretriethylester, $\text{CC}(\text{OCC})(\text{OCC})\text{OCC}$	Ein tetraedrisches zentrales Kohlenstoffatom, das an eine Methylgruppe und über Sauerstoff an drei Ethoxygruppen gebunden ist: $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.
B	Ethoxyethin, $\text{CCOC}\equiv\text{C}$	Eine endständige Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung, die an das Sauerstoffatom einer Ethoxygruppe gebunden ist: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$.
C	Malonsäurediethylester, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$	Eine Methylengruppe zwischen zwei Ester-Carbonylgruppen, wobei jede Estergruppe eine Ethylgruppe trägt.

Diese Zuordnungen erfüllen alle voneinander unabhängigen Beobachtungen.

Die Hydrierung identifiziert **B**.

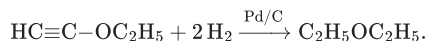
Die Masse von **B** in der Probe beträgt:

$$m_B = 3.92 - 3.22 = 0.70 \text{ g}.$$

Mit dem üblichen molaren Gasvolumen unter Normbedingungen ergibt sich:

$$n(\text{H}_2) = \frac{0.448 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.0200 \text{ mol}.$$

Diethylether, CCOCC, ist das einzige organische Produkt, das im Lösungsmittel verborgen bleiben könnte. Ethoxyethin liefert bei vollständiger Hydrierung genau dieses Produkt:



Wasserstoff hat den SMILES-Code [H][H]. Folglich gilt:

$$n_B = \frac{0.0200}{2} = 0.0100 \text{ mol},$$

und

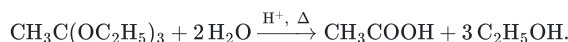
$$M_B = \frac{0.70 \text{ g}}{0.0100 \text{ mol}} = 70 \text{ g mol}^{-1}.$$

Dies stimmt mit Ethoxyethin, C4H6O, überein:

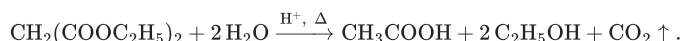
$$M(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}) = 4(12) + 6(1) + 16 = 70 \text{ g mol}^{-1}.$$

Das Verhalten gegenüber Säuren und Basen identifiziert A und C.

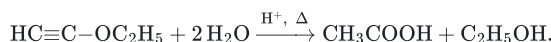
Ein Orthoester wird durch wässrige Säure hydrolysiert, übersteht jedoch eine alkalische Behandlung. Der Orthoester, der Essigsäure und Ethanol liefert, ist **Orthoessigsäuretriethylster, A**:



Bei **C** deuten zwei äquivalente Ethoxygruppen und ein Methylen-Singulett auf einen Malonsäureester hin. Hydrolyse mit anschließender Decarboxylierung liefert Essigsäure, Ethanol und Kohlenstoffdioxid, O=C=O:



Für **B** lautet die Gesamtgleichung der sauren Hydrolyse:



Somit liefert jeweils ein Mol jeder Ausgangsverbindung:

Ausgangsverbindung	Essigsäure / mol	Ethanol / mol
A	1	3
B	1	1
C	1	2
Gesamt	3	6

Das Verhältnis beträgt daher wie gefordert $3 : 6 = 1 : 2$. Kohlenstoffdioxid entweicht und ist kein zusätzlicher Bestandteil des zurückgewonnenen Flüssigkeitsgemisches.

Beim alkalischen Versuch bleibt **A** unverändert. Nach Ansäuern und Erhitzen liefern **B** und **C** zusammen:

$$n(\text{Essigsäure}) : n(\text{Ethanol}) = (1 + 1) : (1 + 2) = 2 : 3,$$

wobei aus dem Zwischenprodukt Malonsäure Kohlenstoffdioxid freigesetzt wird.

Die NMR-Integrale stimmen überein.

Verbindung	Singulett	Triplett	Quartett	Integralverhältnis
A	Methylgruppe am zentralen Kohlenstoffatom: 3H	Drei Methylgruppen der Ethylgruppen: 9H	Drei Methylengruppen der Ethoxygruppen: 6H	$3 : 9 : 6 = 1 : 3 : 2$
B	Endständiges acetylenisches Proton: 1H	Methylgruppe der Ethylgruppe: 3H	Methylengruppe der Ethoxygruppe: 2H	$1 : 3 : 2$
C	Methylengruppe zwischen Carbonylgruppen: 2H	Zwei Methylgruppen der Ethylgruppen: 6H	Zwei Methylengruppen der Ethoxygruppen: 4H	$2 : 6 : 4 = 1 : 3 : 2$

Die Ethylgruppen liefern das übliche Triplett und Quartett. Die übrigen Protonen haben kein benachbartes protonenträgendes Kohlenstoffatom, das eine gewöhnliche vicinale Aufspaltung hervorrufen würde.

Die verbleibenden Massen stimmen überein.

Da das Gemisch äquimolar ist, gilt:

$$n_A = n_C = n_B = 0.0100 \text{ mol}.$$

Für **A**, C8H18O3, gilt $M_A = 162 \text{ g mol}^{-1}$; für **C**, C7H12O4, gilt $M_C = 160 \text{ g mol}^{-1}$. Daher ergibt sich:

$$m_A + m_C = 0.0100(162 + 160) = 3.22 \text{ g},$$

und

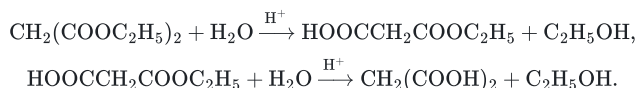
$$m_X = 0.0100(162 + 70 + 160) = 3.92 \text{ g}.$$

Beide Ergebnisse geben die gemessenen Massen wieder.

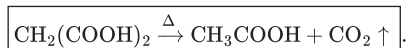
5.5 — Zwischenprodukte der Hydrolyse

Bei **C** ist das wichtige Zwischenprodukt vor der Decarboxylierung **Malonsäure (Propandisäure)**, O=C(O)CC(=O)O.

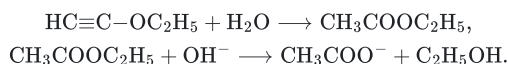
Die schrittweise Esterhydrolyse kann zunächst **Malonsäuremonoethylester**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, liefern:



Anschließend decarboxyliert die Malonsäure:



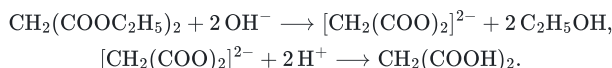
Bei **B** liefert die Hydratisierung **Essigsäureethylester**, **D**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}$, gefolgt von der Verseifung zum **Acetat-Ion**, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$. Die Stöchiometrie der einzelnen Schritte lautet:



Hier hat das Hydroxid-Ion den SMILES-Code $[\text{OH}^-]$. Anschließendes Ansäuern ergibt:



Der Vollständigkeit halber: **C** liefert unter alkalischen Bedingungen zunächst das **Malonat-Ion**, $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$:



Die entstandene Malonsäure durchläuft die oben gezeigte Decarboxylierung.

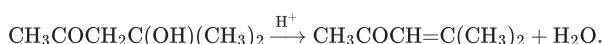
5.6 — Seneciosäure und ihre Synthese aus Aceton

Der mit Iod und Alkali gebildete gelbe Niederschlag weist auf eine **Haloformreaktion** hin. Ein Methylketon wird zu einem Carboxylat und Iodoform gespalten.

Aceton, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$, reagiert zunächst durch säurekatalysierte Selbstaldoladdition zu **Diacetonalkohol (4-Hydroxy-4-methylpentan-2-on)**, $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{O}$:



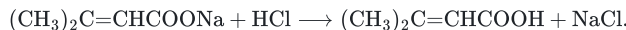
Durch Dehydratisierung entsteht **Mesityloxid (4-Methylpent-3-en-2-on)**, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$:



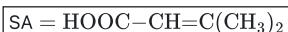
Seine Methylketongruppe wird durch eine Haloformreaktion gespalten:



Das Carboxylatprodukt ist **Natrium-3-methylbut-2-enoat**, $\text{CC}(\text{C})=\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$. Ansäuern liefert Seneciosäure:



Somit ist

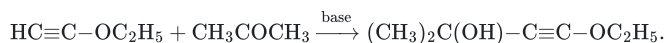


3-Methylbut-2-ensäure, $\text{CC}(\text{C})=\text{CC}(=\text{O})\text{O}$.

Platzieren Sie für die geforderte Strukturzeichnung eine Carboxylgruppe an einem Ende eines Alkens: Das ihr benachbarte Alken-Kohlenstoffatom trägt ein Wasserstoffatom, während das andere Alken-Kohlenstoffatom zwei Methylgruppen trägt. Es gibt **keine E/Z-Stereochemie**, weil ein Alken-Kohlenstoffatom zwei identische Methylsubstituenten besitzt.

Die Reaktionen von **B** und **C** stützen diese Struktur unabhängig voneinander.

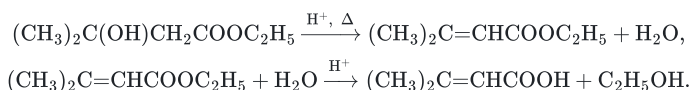
Bei **B** liefert die basenvermittelte Addition an Aceton **4-Ethoxy-2-methylbut-3-in-2-ol**, $\text{CCOC}\equiv\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{O}$:



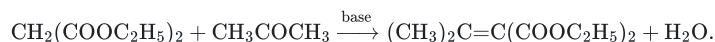
Die Hydratisierung des Ethoxyalkins ergibt **3-Hydroxy-3-methylbutansäureethylester**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{O}$:



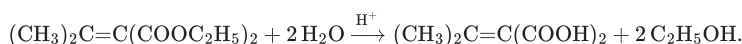
Dehydratisierung liefert **Seneciosäureethylester**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$, der zu SA hydrolysiert:



Bei **C** liefert die Knoevenagel-Kondensation mit Aceton **2-(Propan-2-yliden)malonsäurediethylester**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}(=\text{C}(\text{C})\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$:



Die Hydrolyse ergibt **2-(Propan-2-yliden)malonsäure**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{C}(\text{C})\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}$:



Die Decarboxylierung liefert dieselbe Säure:



5.7 — Identifizierung und Struktur von E

Der schwere gelbe Niederschlag ist **Iodoform (Triiodmethan)**:



Zeichnen Sie ein tetraedrisches Kohlenstoffatom mit drei Einfachbindungen zu Iodatomen und einer Einfachbindung zu Wasserstoff. Es ist das Haloformprodukt der ausgeglichenen Reaktionsgleichung in 5.6.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Silicate als Grundlage der Erdkruste

Siliciumdioxid und die davon abgeleiteten Verbindungen, die Silicate, machen etwa 90 % der Stoffe der Erdkruste aus. Aus Siliciumdioxid entsteht ein wunderschönes Material – Glas. Niemand weiß genau, wie Glas entdeckt wurde. Eine beliebte Geschichte handelt von phönizischen Seefahrern, die zufällig Meeressand und Soda zusammenschmolzen. Wahrscheinlich entdeckten sie das Geheimnis des „Wasserglases“ (LGL) – des wasserlöslichen Natriummetasilicats (Na_2SiO_3).

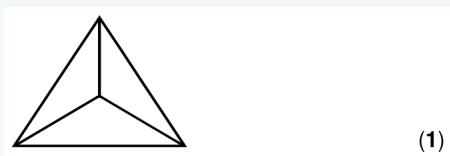
6.1 Die LGL-Lösung wurde früher als Büroklebstoff verwendet. Geben Sie die Netto-Ionengleichung an, die erklärt, warum LGL an der Luft aushärtet.

Durch Hydrolyse von LGL in Wasser lässt sich eine kolloidale Lösung von Kieselsäure erhalten.

6.2 Vervollständigen Sie die Tabelle im Antwortbogen. Geben Sie die Netto-Ionengleichungen für die in der Tabelle aufgeführten Vorgänge an.

Kreuzen Sie für jeden Vorgang das Kästchen „Ja“ an, wenn er zu einer Änderung des pH-Werts führt. Andernfalls kreuzen Sie das Kästchen „Nein“ an.

Die Struktur der in wässrigen Silicatlösungen vorkommenden Spezies ist recht komplex. Dennoch lässt sich der grundlegende Baustein aller Spezies erkennen – das Orthosilicat-Tetraeder (SiO_4^{4-} , **1**):



Für das in wässrigen Silicatlösungen vorkommende $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{n-}$ -Ion:

6.3 Bestimmen Sie die Ladung (n).

6.4 Bestimmen Sie die Anzahl der Sauerstoffatome, die benachbarte Tetraeder miteinander verbrücken.

6.5 Stellen Sie seine Struktur dar, indem Sie mehrere Tetraeder (1) miteinander verbinden. Berücksichtigen Sie dabei, dass benachbarte Tetraeder jeweils eine gemeinsame Ecke besitzen.

Geladene Einzelschichten mit der Zusammensetzung $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{m-}$ kommen in Kaolinit (Ton) vor.

6.6 Stellen Sie mit derselben Vorgehensweise wie in 6.3 - 6.5 einen Ausschnitt der Schichtstruktur dar, indem Sie 16 Tetraeder (1) miteinander verbinden. Beachten Sie, dass 10 Tetraeder mit jeweils 2 Nachbarn gemeinsame Ecken besitzen und die übrigen 6 mit jeweils 3 Nachbarn.

Werden Salze von Übergangsmetallen in die LGL-Lösung gegeben, entstehen fantasievolle „Bäume“, deren Färbung der Farbe des Salzes des jeweiligen Übergangsmetalls entspricht. Kristalle von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ erzeugen blaue „Bäume“, während Kristalle von $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ grüne „Bäume“ bilden.

6.7 Bestimmen Sie den pH-Wert einer 0.1 M wässrigen Kupfersulfatlösung bei 25 °C unter der Annahme, dass die Hydrolyse nur in geringem Umfang stattfindet. Verwenden Sie für die erste Säurekonstante von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ den Wert $K_a^I = 1 \times 10^{-7}$.

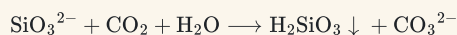
6.8 Geben Sie die Gleichung einer Reaktion zwischen wässrigen Lösungen von CuSO_4 und Natriummetasilicat (LGL) an. Berücksichtigen Sie dabei die pH-Werte der wässrigen Lösungen der Salze.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Namen und SMILES-Darstellungen sind zusammen mit den entsprechenden Erläuterungen in der Lösung angegeben.

• 6.1



Dabei bezeichnet H_2SiO_3 hydratisiertes Kieselgel.

• 6.2

Vorgang	Netto-Ionengleichung	Ändert sich der pH-Wert?
(a) Protonierung	$\text{SiO}_4^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSiO}_4^{3-} + \text{OH}^-$	Ja
(b) Hydratation	$\text{SiO}_4^{4-} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$	Nein
(c) Polykondensation	$2 \text{SiO}_4^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Si}_2\text{O}_7^{6-} + 2 \text{OH}^-$	Ja

• 6.3 $n = 6$; das Ion ist $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$.

• 6.4 Drei verbrückende Sauerstoffatome.

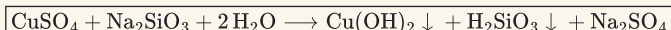
• 6.5 Ein geschlossener Ring aus drei eckenverknüpften Tetraedern, der einen alternierenden sechsgliedrigen Si–O–Si–O–Si–O–Ring enthält.

- 6.6 $m = 4$. Zeichnen Sie einen Ausschnitt aus **vier anellierten Sechsringen mit 16 Tetraedern** und **19 gemeinsamen Sauerstoffecken**. Zehn Tetraeder haben zwei Nachbarn und sechs haben drei; eine genaue Zeichenanleitung folgt weiter unten.

- 6.7

$$\text{pH} \approx 4.0$$

- 6.8



Lösung

6.1 — Aushärten von Wasserglas an der Luft

Atmosphärisches Kohlenstoffdioxid säuert die alkalische Silicatlösung an. Die Protonierung des Silicats erzeugt hydratisiertes Siliciumdioxid, das ein Gel bildet und beim Verlust von Wasser aushärtet:



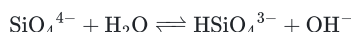
In der Gleichung sind sowohl die Atome als auch die Ladung ausgeglichen: Jede Seite hat die Gesamtladung -2 .

Die Spezies sind Kohlenstoffdioxid $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, Wasser O , das Carbonat-Ion $[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$ und das Metasilicat-Ion, formal $[\text{O}-][\text{Si}](=\text{O})[\text{O}-]$.

Hier ist **Metakieselsäure**, H_2SiO_3 , mit der formalen SMILES-Darstellung der Formeleinheit $\text{O}=[\text{Si}](\text{O})\text{O}$ eine übliche Kurzschreibweise für hydratisiertes, polymeres Siliciumdioxid. Das tatsächliche Gel enthält ein ausgedehntes Netzwerk aus $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Bindungen und besitzt keine eindeutige molekulare SMILES-Darstellung.

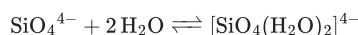
6.2 — Protonierung, Hydratation und Polykondensation

(a) Protonierung. Ein Sauerstoffatom des Orthosilicats nimmt ein Proton von Wasser auf, wobei eine $\text{Si}-\text{OH}$ -Gruppe entsteht:



Es entstehen Hydroxid-Ionen, daher gilt für diesen Vorgang **Ändert sich der pH-Wert: Ja**; er steigt.

(b) Hydratation. Zwei Wassermoleküle koordinieren an Silicium:



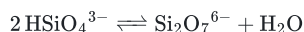
Bei diesem Hydratationsschritt werden weder Protonen noch Hydroxid-Ionen freigesetzt oder verbraucht. Für den Vorgang in der angegebenen Form gilt somit **Ändert sich der pH-Wert: Nein**.

(c) Polykondensation. Das einfachste Kondensationsprodukt ist das Disilicat-Ion, das ein verbrückendes Sauerstoffatom enthält:



Folglich gilt **Ändert sich der pH-Wert: Ja**; er steigt.

Die Bildung von Hydroxid-Ionen ergibt sich ausdrücklich durch Kombination der doppelten Protonierungsreaktion aus (a) mit der Kondensation der entstandenen Silanolgruppen:



Obwohl diese letzte Gleichung der Silanolkondensation nur Wasser freisetzt, werden beim **Gesamtvorgang ausgehend von Orthosilicat-Ionen** zwei Hydroxid-Ionen freigesetzt.

Die relevanten Strukturdarstellungen sind:

Spezies	Name	SMILES
SiO_4^{4-}	Orthosilicat-Ion	$[\text{O}-][\text{Si}](\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)$
HSiO_4^{3-}	Hydrogenorthosilicat-Ion	$\text{O}[\text{Si}](\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)$
$[\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$	Hydratisiertes Orthosilicat-Ion	$[\text{OH}2+][\text{Si}-2](\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)[\text{OH}2+]$
$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	Disilicat- oder Pyrosilicat-Ion	$[\text{O}-][\text{Si}](\text{O}-)(\text{O}-)\text{O}[\text{Si}](\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)$
OH^-	Hydroxid-Ion	$[\text{OH}-]$

Die SMILES-Darstellung des Hydrats verwendet Einfachbindungen mit formaler Ladungstrennung, um die beiden Donorbindungen vom Wasser zum Silicium darzustellen; seine Gesamtladung beträgt -4 . Sein sechsfach koordiniertes Silicium besitzt eine idealisierte oktaedrische Umgebung. Die anderen Siliciumzentren in dieser Tabelle sind tetraedrisch. Diese Geometrien werden durch die SMILES-Darstellungen nicht codiert.

6.3 — Ladung des Trisilicat-Ions

Silicium hat die Oxidationszahl $+4$, Sauerstoff die Oxidationszahl -2 . Daher gilt:

$$q = 3(+4) + 9(-2) = -6.$$

Somit gilt:

$$n = 6, \quad [\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}.$$

6.4 — Anzahl der verbrückenden Sauerstoffatome

Es sei B die Anzahl der verbrückenden und T die Anzahl der nicht verbrückenden Sauerstoffatome.

Es gibt neun verschiedene Sauerstoffatome:

$$B + T = 9.$$

Drei Tetraeder weisen insgesamt $3 \times 4 = 12$ Zuordnungen von Sauerstoffatomen zu Tetraederecken auf. Jedes verbrückende Sauerstoffatom gehört zu zwei Tetraedern, also gilt:

$$2B + T = 12.$$

Subtraktion ergibt:

$$\boxed{B = 3}, \quad T = 6.$$

6.5 — Struktur des Trisilicat-Ions

Es gibt drei Tetraeder und drei gemeinsame Ecken. Da jedes Paar benachbarter Tetraeder nur eine gemeinsame Ecke besitzt, bilden die Tetraeder eine geschlossene dreieckige Anordnung.

Zeichenanleitung:

1. Ordnen Sie drei Tetraeder um eine zentrale Öffnung an.
2. Lassen Sie jedes Tetraeder mit jedem der beiden anderen jeweils eine andere Sauerstoffecke teilen.
3. Lassen Sie die beiden übrigen Sauerstoffecken jedes Tetraeders unverknüpft.

Das entstehende **Cyclotrisilicat-Ion**, $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, hat die SMILES-Darstellung:

[O-][Si]1([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])([O-])O1

In seinem Ringgerüst wechseln sich drei Siliciumatome und drei verbrückende Sauerstoffatome ab. Sechs zusätzliche, nicht verbrückende Sauerstoffatome tragen die formalen negativen Ladungen. Jedes Silicium bleibt tetraedrisch koordiniert; die SMILES-Darstellung legt die Ringkonformation nicht fest.

6.6 — Die Silicatschicht und ihr Fragment aus 16 Tetraedern

Zunächst beträgt die Ladung pro angegebener Zusammensetzungseinheit

$$q = 4(+4) + 10(-2) = -4,$$

also gilt:

$$\boxed{m = 4}.$$

In der ausgedehnten Schicht teilt jedes Tetraeder drei Sauerstoffecken mit drei benachbarten Tetraedern. Seine vierte Ecke wird mit keinem anderen Siliciumtetraeder geteilt. Daher beträgt die Anzahl verschiedener Sauerstoffatome pro Siliciumatom

$$\frac{3}{2} + 1 = \frac{5}{2},$$

woraus sich die Zusammensetzung $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ ergibt. Auf vier Siliciumatome kommen sechs verbrückende Sauerstoffatome und vier Sauerstoffatome, die mit keinen anderen Siliciumtetraedern geteilt werden.

Ein geeigneter endlicher Ausschnitt besteht aus **vier anellierten Sechsringen**. Die folgende Anleitung legt die Zeichnung genau fest:

- Zeichnen Sie einen äußeren Ring aus 14 Tetraedern, die fortlaufend mit 1, 2, ..., 14 beschriftet werden, wobei 14 wieder mit 1 verbunden wird.
- Platzieren Sie die Tetraeder 15 und 16 innerhalb dieser Begrenzung.
- Ergänzen Sie die fünf Verbindungen 3–15, 13–15, 15–16, 6–16 und 10–16.
- Stellen Sie jede Verbindung durch **eine gemeinsame Sauerstoffecke** dar.

Die vier Sechsringe haben dann die Knotenfolgen

$$\begin{aligned} 1 - 2 - 3 - 15 - 13 - 14 - 1, \\ 3 - 4 - 5 - 6 - 16 - 15 - 3, \\ 6 - 7 - 8 - 9 - 10 - 16 - 6, \\ 10 - 11 - 12 - 13 - 15 - 16 - 10. \end{aligned}$$

Die Tetraeder 3, 6, 10, 13, 15, 16 haben jeweils drei Nachbarn; die übrigen zehn haben jeweils zwei. Die Anzahl gemeinsamer Sauerstoffatome beträgt folglich

$$\boxed{B = \frac{10(2) + 6(3)}{2} = 19}.$$

Lassen Sie in der Polyederzeichnung die drei potenziell gemeinsamen Ecken jedes Tetraeders in der Basalebene liegen, wobei seine vierte Ecke jeweils zur selben Seite der Schicht zeigt.

Eine unendliche Schicht besitzt keine einzelne endliche molekulare SMILES-Darstellung. Das soeben festgelegte **vollständig deprotonierte Silicatschichtfragment aus 16 Tetraedern** kann jedoch wie folgt dargestellt werden:

[O-][Si]1([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]2([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]3([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]4([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])(O[Si]([O-])(O2)O[Si]([O-])(O3)O4)O[Si]([O-])([O-])O1

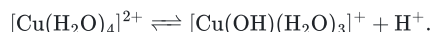
Als isoliertes Fragment besitzt es 19 verbrückende und 26 nicht verbrückende Sauerstoffatome:

$$N_{\text{O}} = 16(4) - 19 = 45, \quad q = 16(4) - 45(2) = -26.$$

Seine isolierte Formel lautet somit $[\text{Si}_{16}\text{O}_{45}]^{26-}$. Die Sauerstoffatome am Rand erklären den Unterschied zwischen der Zusammensetzung dieses endlichen Fragments und der Zusammensetzung der periodischen Schicht.

6.7 — pH-Wert der Kupfer(II)-sulfatlösung

Im angegebenen Modell durchläuft das **Tetraaquakupfer(II)-Ion**, $\text{O} \rightarrow [\text{Cu}+2](<-\text{O})(<-\text{O})<-\text{O}$, seine erste Säuredissoziation:



Das Produkt ist das **Triaquahydroxidokupfer(II)-Ion**, $[\text{OH}^-] \rightarrow [\text{Cu}+2](<-O)(<-O)(<-O)$. Das Proton wird formal durch $[\text{H}+]$ dargestellt. Diese SMILES-Darstellungen mit koordinativen Bindungen geben die Verknüpfung durch Koordination von Sauerstoff an Kupfer an, ohne die Koordinationsgeometrie oder die Struktur des umgebenden Lösungsmittels festzulegen.

Die anfängliche Kupferkonzentration sei

$$c_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1},$$

und die Konzentration der gebildeten Wasserstoff-Ionen sei x . Bei der üblichen idealen Betrachtung mit einem einzigen Gleichgewicht gilt:

$$K_a^I = \frac{x^2}{c_0 - x}.$$

Da die Hydrolyse gering ist, gilt $c_0 - x \approx c_0$. Unter Verwendung molarer Konzentrationen ergibt sich:

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a^I c_0} = \sqrt{(1 \times 10^{-7})(0.1)} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Daher gilt:

$$\text{pH} = -\log_{10} \left(\frac{[\text{H}^+]}{1 \text{ mol L}^{-1}} \right) = 4.0.$$

Der hydrolysierte Anteil beträgt

$$\frac{x}{c_0} = \frac{10^{-4}}{0.1} = 10^{-3} = 0.1\%,$$

womit der angenommene geringe Hydrolysegrad bestätigt wird.

6.8 — Reaktion von Kupfer(II)-sulfat mit Wasserglas

Die Kupfer(II)-Lösung ist aufgrund der Kationenhydrolyse sauer, während die Metasilicatlösung aufgrund der Anionenhydrolyse alkalisch ist. Beim Mischen wird die wechselseitige Hydrolyse begünstigt, wobei Kupfer(II)-hydroxid und hydratisiertes Siliciumdioxid entstehen.

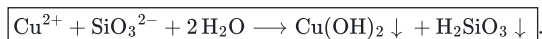
Eine Möglichkeit, die gekoppelten Vorgänge auszudrücken, ist



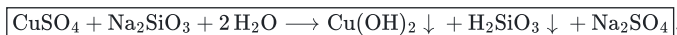
und



Die gesamte Netto-Ionengleichung lautet:



Unter Einbeziehung der Zuschauerionen ergibt sich:



Kupfer(II)-hydroxid ist der blaue Niederschlag, und H_2SiO_3 bezeichnet das in 6.1 besprochene hydratisierte Kieselgel.

Das Kupfer(II)-Ion ist $[\text{Cu}+2]$; die Zuschauerionen sind Natrium $[\text{Na}+]$ und Sulfat $[\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$. SMILES-Darstellungen der Zusammensetzung der ionischen Stoffe sind:

Stoff	SMILES
Kupfer(II)-sulfat	$[\text{Cu}+2] \cdot [\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$
Natriummetasilicat	$[\text{Na}+] \cdot [\text{Na}+] \cdot [\text{O-}][\text{Si}](=\text{O})[\text{O-}]$
Kupfer(II)-hydroxid	$[\text{Cu}+2] \cdot [\text{OH-}] \cdot [\text{OH-}]$
Natriumsulfat	$[\text{Na}+] \cdot [\text{Na}+] \cdot [\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$

Diese SMILES-Darstellungen mit unverbundenen Ionen geben die Zusammensetzung an; sie beschreiben keine Koordinationsnetzwerke im Festkörper.

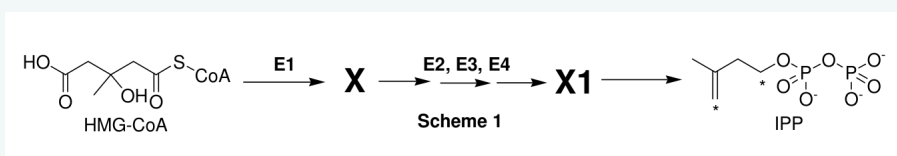
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 7: Atherosklerose und Zwischenprodukte der Cholesterinbiosynthese

Cholesterin ist ein in der belebten Natur weitverbreitetes Lipid. Störungen seines Stoffwechsels führen zu Atherosklerose und damit verbundenen, potenziell tödlichen Erkrankungen.

Die Substanzen **X** und **Y** sind zwei zentrale Zwischenprodukte der Cholesterinbiosynthese bei Tieren.

X ist eine optisch aktive Monocarbonsäure, die aus Atomen von nur drei Elementen besteht. Sie wird in Organismen aus (S)-3-Hydroxy-3-methylpentandioyl-Coenzym A (HMG-CoA) gebildet. Diese Reaktion wird durch das Enzym **E1** katalysiert (das zwei Reaktionstypen katalysiert) und benötigt kein Wasser als Substrat. **X** wird anschließend in einem dreistufigen Prozess zu **X1** verstoffwechselt. Dafür werden die Enzyme **E2**, **E3**, **E4** benötigt, die Reaktionen ein und desselben (und nur eines) Typs katalysieren. Schließlich zerfällt **X1** spontan (nichtenzymatisch) unter Bildung von Isopentenylpyrophosphat (3-Methylbut-3-enyldiphosphat, IPP) und anorganischen Produkten:

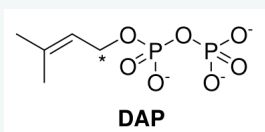


Schema 1

7.1 Wählen Sie im Antwortbogen den bzw. die Reaktionstypen für **E1** und **E3** aus.

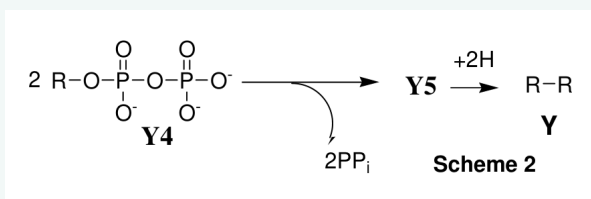
7.2 Zeichnen Sie die Struktur von **X** mit stereochemischen Details und geben Sie die absolute Konfiguration (R oder S) des Stereozentrums an.

Y ist ein ungesättigter acyclischer Kohlenwasserstoff. Seine reduktive Ozonolyse führt zu einem Gemisch aus nur drei organischen Substanzen **Y1**, **Y2** und **Y3** im Stoffmengenverhältnis 2:4:1. **Y** entsteht durch eine Reihe aufeinanderfolgender Kupplungsreaktionen zweier isomerer Substanzen: IPP und Dimethylallylpyrophosphat (3-Methylbut-2-enyldiphosphat, DAP), gefolgt von der Reduktion einer Doppelbindung im letzten Kupplungsprodukt **Y5**. Die Kohlenstoffatome von IPP und DAP, die bei der Biosynthese von **Y** an der Bildung von C-C-Bindungen beteiligt sind, sind mit Sternchen markiert.



7.3 Geben Sie die Gesamtreaktionsgleichung für die reduktive Ozonolyse von DAP an, wenn Dimethylsulfid als Reduktionsmittel verwendet wird.

Das Produkt der letzten Kupplungsreaktion (der Kohlenwasserstoff **Y5**) entsteht durch die Verknüpfung zweier Kohlenwasserstoffreste (R) des Zwischenprodukts **Y4**:



Schema 2

Bei jedem Kupplungsschritt außer dem in Schema 2 gezeigten wird Pyrophosphat im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 zum Kupplungsprodukt freigesetzt.

7.4 Bestimmen Sie die Summenformel von **Y**, wenn bekannt ist, dass **Y2** und **Y3** 5 bzw. 4 Kohlenstoffatome enthalten.

7.5 Berechnen Sie die Anzahl der IPP- und DAP-Moleküle, die zur Bildung von **Y5** benötigt werden, wenn bekannt ist, dass alle Kohlenstoffatome der isomeren Pyrophosphate in **Y** eingebaut werden.

7.6 Zeichnen Sie das Produkt der Kupplungsreaktion eines IPP-Moleküls mit einem DAP-Molekül (eine C-C-Bindung kann nur zwischen den mit Sternchen markierten Kohlenstoffatomen gebildet werden), wenn bekannt ist, dass die anschließende reduktive Ozonolyse des Kupplungsprodukts **Y1**, **Y2** und ein weiteres Produkt liefert, wobei Letzteres Phosphor enthält.

Die einzige Doppelbindung, die bei der Verstoffwechselung von **Y5** zu **Y** reduziert wird, wurde in der in Schema 2 beschriebenen Reaktion gebildet. Alle Doppelbindungen in **Y** und **Y4** liegen in trans-Konfiguration vor.

7.7 Zeichnen Sie die Strukturen von **Y** und **Y4** mit stereochemischen Details.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

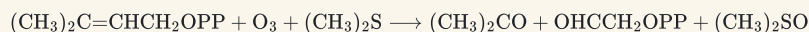
Antworten

In den folgenden Halbstrukturformeln bezeichnet --OPP die Diphosphatestergruppe $\text{--O--P(=O)(O}^-\text{)--O--P(=O)(O}^-\text{)O}^-$. Ihre Ladung ist implizit berücksichtigt.

- 7.1 **E1**: Reduktion und Eliminierung des CoA-Thiolfragments — nichthydrolytische Spaltung der C—S-Bindung des Thioesters. **E3**: Phosphorylierung.

- 7.2 **X** ist (**R**)-Mevalonsäure oder (**3R**)-3,5-Dihydroxy-3-methylpentansäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$.
SMILES: C[C@@](O)(CCO)CC(=O)O

- 7.3



Die Produkte sind **Aceton**, **2-Oxoethyldiphosphat** und **Dimethylsulfoxid**.

- 7.4 $\text{Y} = \text{C}_{30}\text{H}_{50}$.
- 7.5 Für jedes Molekül **Y5** werden 4 IPP-Moleküle + 2 DAP-Moleküle benötigt.
- 7.6 Das Produkt ist **Geranyldiphosphat**, (**2E**)-3,7-Dimethylocta-2,6-dien-1-ylidiphosphat:
$$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OPP}$$

SMILES: CC(C)=CCC/C(C)=C/COP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-]
- 7.7 **Y** ist **all-trans-Squalen**, mit *E*-Konfigurationen an den Positionen 6, 10, 14, 18.
SMILES: CC(C)=CCC/C(C)=C/CC/C(C)=C/CC/C=C(C)/CC/C=C(C)/CCC=C(C)C

Y4 ist (**2E,6E**)-Farnesyldiphosphat oder (**2E,6E**)-3,7,11-Trimethyldodeca-2,6,10-trien-1-ylidiphosphat.
SMILES: CC(C)=CCC/C(C)=C/CC/C(C)=C/COP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-]

Lösung

7.1 – Reaktionstypen

Das Thioesterende von HMG-CoA wird in einen primären Alkohol umgewandelt. Die Bilanz der funktionellen Gruppen lautet



wobei A für den unveränderten Rest des Substrats steht und $[H]$ formale Wasserstoffäquivalente bezeichnet.

Diese Umwandlung umfasst die Reduktion des Acylkohlenstoffatoms und die Spaltung seiner Bindung zum Schwefel. Mechanistisch entsteht bei der Reduktion des Thioesters unter Eliminierung des CoA-Thiolfragments ein Aldehyd; die weitere Reduktion liefert den primären Alkohol. Insgesamt handelt es sich bei der Thioesterspaltung um eine Hydrogenolyse, und es wird kein Wasser verbraucht.

Somit **bewirkt E1 eine Reduktion und eine Eliminierung/nichthydrolytische C–S-Spaltung**.

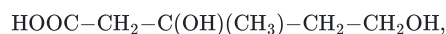
Die drei anschließenden Schritte sind Phosphorylierungen:

1. **E2** phosphoryliert den endständigen primären Alkohol.
2. **E3** fügt eine zweite Phosphorylgruppe hinzu, sodass der Diphosphatester entsteht.
3. **E4** phosphoryliert die tertiäre Hydroxygruppe.

Durch die letzte Phosphorylierung wird dieser Sauerstoffs substituent zu einer geeigneten Abgangsgruppe. Die anschließende Abspaltung von Phosphat und Decarboxylierung liefert IPP. Daher **katalysiert E3 eine Phosphorylierung**.

7.2 – Identifizierung und absolute Konfiguration von X

Die Reduktion der Thioestergruppe ergibt



also **Mevalonsäure**. Ihr Stereozentrum ist C3.

Die CIP-Prioritäten im Produkt sind



Im Ausgangsstoff HMG-CoA hat die thioesterhaltige Seitenkette eine höhere Priorität als die carbonsäurehaltige Seitenkette: Beim Vergleich ist letztlich Schwefel gegenüber Sauerstoff ausschlaggebend. Nach der Reduktion hat die carbonsäurehaltige Kette eine höhere Priorität als die Hydroxyethylkette.

Folglich vertauschen die Prioritäten 2 und 3 ihre Plätze, während die räumliche Anordnung an C3 erhalten bleibt. Der ursprüngliche Deskriptor S wird daher zu R .

Die geforderte Zeichnung zeigt **(R)-Mevalonsäure**, SMILES C[C@@H](O)(CCO)CC(=O)O. Eine eindeutige Fischer-Projektion hat:

- CH_2COOH oberhalb des Stereozentrums;
- CH_2CH_2OH unterhalb;
- CH_3 links;
- OH rechts.

Wie bei einer Fischer-Projektion üblich, zeigen die horizontalen Bindungen zum Betrachter hin und die vertikalen Bindungen von ihm weg.

7.3 – Reduktive Ozonolyse von DAP

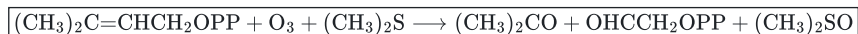
DAP ist **3-Methylbut-2-en-1-ylidiphosphat**:



Seine Alkenfunktion trägt an einem Kohlenstoffatom zwei Methylgruppen und am anderen ein Wasserstoffatom sowie eine diphosphattragende Seitenkette:



Die reduktive Spaltung liefert daher am dimethylsubstituierten Kohlenstoffatom ein Keton und am anderen Kohlenstoffatom einen Aldehyd. Dimethylsulfid nimmt das verbleibende Sauerstoffatom des Ozons auf:



Die genannten Spezies und ihre SMILES sind:

Spezies	Name	SMILES
O_3	Ozon	<chem>[O-][O+]=O</chem>
$(CH_3)_2S$	Dimethylsulfid	<chem>CSC</chem>
$(CH_3)_2CO$	Aceton oder Propanon	<chem>CC(=O)C</chem>
$OHCH_2OPP$	2-Oxoethylidiphosphat	<chem>O=CCOP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-]</chem>
$(CH_3)_2SO$	Dimethylsulfoxid	<chem>CS(=O)C</chem>

Die Gleichung erhält jedes Atom und die Ladung des Diphosphatesters. Jede Alkenfunktion verbraucht jeweils ein Molekül Ozon und Dimethylsulfid.

7.4 – Summenformel von Y

Die aus DAP stammenden endständigen $(CH_3)_2C=$ -Gruppen liefern bei der Ozonolyse Aceton. Somit **ist Y1 Aceton** und enthält drei Kohlenstoffatome.

Die letzte Kupplung verknüpft zwei Prenylketten, die jeweils eine solche endständige Gruppe besitzen. Ein Molekül **Y** ergibt daher zwei Acetonmoleküle, sodass das angegebene Verhältnis



pro Molekül **Y** entspricht.

Da bei der reduktiven Ozonolyse die Kohlenstoffatome in diesen organischen Fragmenten erhalten bleiben, gilt

$$N_C = 2(3) + 4(5) + 1(4) = 30.$$

Es gibt sieben Fragmente. Die Spaltung jeder Doppelbindung in einem acyclischen Kohlenstoffgerüst erhöht die Anzahl der getrennten Fragmente um eins, daher gilt

$$N_{\text{Doppelbindungen}} = 7 - 1 = 6.$$

Ein acyclischer Kohlenwasserstoff mit 30 Kohlenstoffatomen und sechs Doppelbindungen hat

$$N_H = 2(30) + 2 - 2(6) = 50.$$

Somit gilt

$$\boxed{Y = C_{30}H_{50}}.$$

7.5 — Anzahl der IPP- und DAP-Moleküle

Sowohl IPP als auch DAP enthalten fünf Kohlenstoffatome. Beim Aufbau geht kein Kohlenstoff verloren, und die abschließende Reduktion verändert nur die Anzahl der Wasserstoffatome. Daher werden sechs Bausteine mit je fünf Kohlenstoffatomen benötigt:

$$N_{\text{IPP}} + N_{\text{DAP}} = \frac{30}{5} = 6.$$

Die beiden identischen Reste in Schema 2 enthalten jeweils 15 Kohlenstoffatome, also drei Einheiten mit je fünf Kohlenstoffatomen.

Jeder Rest besitzt eine aus DAP stammende endständige dimethylsubstituierte Alkenfunktion. Die beiden übrigen Einheiten verlängern diese Kette und stammen aus IPP. Somit besteht jedes **Y4** aus

$$1 \text{ DAP} + 2 \text{ IPP}.$$

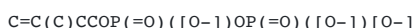
Für zwei Moleküle **Y4** gilt

$$\boxed{N_{\text{DAP}} = 2, \quad N_{\text{IPP}} = 4}.$$

Dies erfüllt auch die Diphosphatbilanz: Vier gewöhnliche Kupplungsschritte setzen vier Diphosphate frei, und die letzte Kupplung setzt zwei weitere frei, womit alle sechs ursprünglichen Diphosphatgruppen erfasst sind.

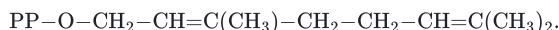
7.6 — Kupplung eines IPP mit einem DAP

IPP ist **3-Methylbut-3-en-1-ylidiphosphat**:



Bei Nummerierung ab dem Kohlenstoffatom, das den Diphosphatester trägt, verknüpft die erforderliche neue Bindung **C1 von DAP mit C4 von IPP**, dem endständigen Methylenkohlenstoffatom.

Die Diphosphatgruppe von DAP wird abgespalten, während die Diphosphatgruppe von IPP erhalten bleibt. Durch die Bildung der neuen Bindung und die Abspaltung eines Protons wird die Doppelbindung von IPP von C3–C4 nach C2–C3 verlagert. Das Produkt ist



Dies ist **Geranyldiphosphat**, dessen stereochemischer SMILES im Abschnitt Antworten angegeben ist.

Seine reduktive Ozonolyse ergibt



Die drei organischen Fragmente sind:

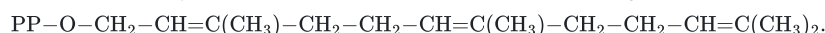
- **Y1:** Aceton, $CC(=O)C$;
- **Y2:** 4-Oxopentanal, $CH_3COCH_2CH_2CHO$, $CC(=O)CCC=O$;
- **2-Oxoethylidiphosphat**, $O=CCOP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-]$.

Ihre Kohlenstoffzahlen ergeben wie gefordert $3 + 5 + 2 = 10$.

Die Ozonolyse bestimmt die Konnektivität, unterscheidet jedoch nicht zwischen den Doppelbindungsgeometrien. Die spätere Forderung nach trans-Konfiguration für **Y4**, dessen bereits vorhandene Doppelbindungen bei der Kettenverlängerung erhalten bleiben, legt die *2E*-Geranylstruktur fest.

7.7 — Strukturen und Stereochemie von Y und Y4

Durch Anfügen einer zweiten IPP-Einheit an Geranyldiphosphat entsteht das Zwischenprodukt **Farnesyldiphosphat, Y4**, mit 15 Kohlenstoffatomen:



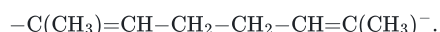
Zeichnen Sie für die geforderte Struktur die Doppelbindungen C2–C3 und C6–C7 in der *E*-Konfiguration. Die endständige Doppelbindung C10–C11 trägt an C11 zwei identische Methylsubstituenten und hat daher keine *E/Z*-Bezeichnung.

Somit ist **Y4 (2E,6E)-Farnesyldiphosphat**:



In Schema 2 verknüpfen sich die beiden Farnesylreste über die Kohlenstoffatome, die ursprünglich Diphosphat trugen. Die neu gebildete Doppelbindung wird anschließend reduziert. Um **Y** zu zeichnen, ersetzen Sie daher die beiden endständigen C_1-O -Bindungen zweier **Y4**-Moleküle durch eine **C1–C1'-Einfachbindung**, wobei alle bereits vorhandenen Doppelbindungskonfigurationen erhalten bleiben.

Der zentrale Abschnitt ist folglich



Der resultierende Kohlenwasserstoff ist **Squalen**, genauer

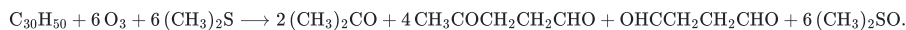
(6E,10E,14E,18E)-2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracos-2,6,10,14,18,22-hexaen:

CC(C)=CCC/C(C)=C/CC/C(C)=C/CC/C=C(C)/CC/C=C(C)/CCC=C(C)C

Seine Ozonolyse ermöglicht eine direkte Überprüfung der Struktur:

Produkt	Herkunft im Squalen	Moleküle pro Molekül Y	SMILES
Y1: Aceton	Zwei endständige dimethylsubstituierte Alkenkohlenstoffatome	2	CC(=O)C
Y2: 4-Oxopentanal	Vier dazwischenliegende Abschnitte mit je fünf Kohlenstoffatomen	4	CC(=O)CCC=O
Y3: Butan-1,4-dial oder Succinaldehyd	Zentraler Abschnitt mit vier Kohlenstoffatomen	1	O=CCCC=O

Die ausgeglichene Gesamtgleichung zur Überprüfung lautet

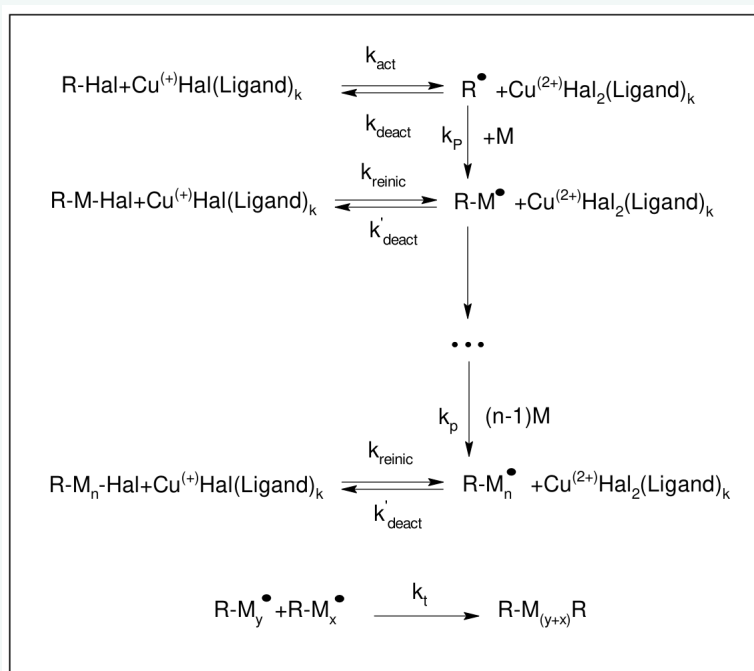


Damit werden das geforderte Verhältnis 2 : 4 : 1 und die angegebenen Kohlenstoffzahlen reproduziert.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 8: ATRP ermöglicht neue Polymere

Die ATRP (radikalische Atomtransferpolymerisation) ist einer der vielversprechendsten neuartigen Ansätze zur Polymersynthese. Diese Modifikation der radikalischen Polymerisation beruht auf einer Redoxreaktion organischer Halogenide mit Komplexen von Übergangsmetallen, insbesondere Cu (I). Der Prozess lässt sich durch das folgende Schema beschreiben (M – Monomer, Hal – Halogen):



Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen sind:

k_{act} – alle Aktivierungsreaktionen, k_{deact} – alle reversiblen Deaktivierungsreaktionen, k_p – Kettenwachstum und k_t – irreversibler Kettenabbruch.

8.1 Geben Sie Ausdrücke für die Geschwindigkeiten der Elementarschritte der ATRP an: Aktivierung (v_{act}), Deaktivierung (v_{deact}), Kettenwachstum (v_p) und Kettenabbruch (v_t). Geben Sie eine verallgemeinerte Gleichung an, wobei Sie nur eine reagierende Spezies $R'X$ annehmen.

Gehen Sie davon aus, dass die Gesamtzahl der Polymerketten gleich der Anzahl der Initiator-moleküle ist. Nehmen Sie an, dass zu jedem Zeitpunkt während der Polymerisation alle Ketten gleich lang sind.

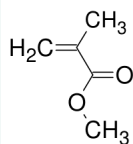
8.2 Vergleichen Sie die Deaktivierungsgeschwindigkeit mit den Geschwindigkeiten der Elementarschritte der ATRP.

Die Abhängigkeit der Monomerkonzentration ($[M]$) von der Reaktionszeit (t) bei der ATRP lautet:

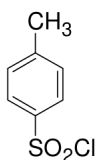
$$\ln \left(\frac{[M]}{[M]_0} \right) = -k_p [R^{\bullet}] t,$$

$[M]_0$ – anfängliche Monomerkonzentration, k_p – Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums, $[R^{\bullet}]$ – Konzentration der aktiven Radikale.

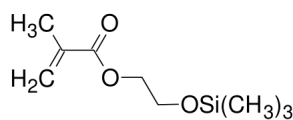
Zur Herstellung einer Polymerprobe mittels ATRP wurden katalytische Mengen an $CuCl$, einem organischen Liganden (L) und 31.0 mmol Monomer (Methylmethacrylat, kurz MMA) gemischt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 0.12 mmol Tosylchlorid (TsCl) initiiert. Die Polymerisation wurde 1400 s lang durchgeführt. k_p beträgt $1616 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, und die stationäre Radikalkonzentration beträgt $1.76 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$.



MMA



TsCl



HEMA-TMS

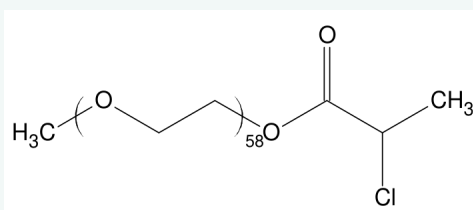
8.3 Berechnen Sie die Masse (m) des erhaltenen Polymers.

In einem weiteren Versuch wurde die Dauer der MMA-Polymerisation geändert, während alle übrigen Reaktionsbedingungen gleich blieben. Die Masse des erhaltenen Polymers betrug 0.73 g. Anschließend wurde dem Gemisch 2-(Trimethylsilyloxy)ethylmethacrylat, HEMA-TMS (23.7 mmol), zugesetzt und die Polymerisation weitere 1295 s fortgesetzt. MMA und HEMA-TMS besitzen unter den Reaktionsbedingungen die gleiche Reaktivität.

8.4 Berechnen Sie den Polymerisationsgrad (DP) des erhaltenen Polymers.

8.5 Stellen Sie die Struktur des erhaltenen Polymers (einschließlich der Endgruppen) dar und bezeichnen Sie die MMA- bzw. HEMA-TMS-Einheiten mit A bzw. B. Verwenden Sie gegebenenfalls die folgenden Symbole zur Darstellung der Copolymerstruktur: block (Block), stat (statistisch), alt (alternierend), grad (Gradient), graft (gepfropft). Beispielsweise bedeutet (A₆₅-graft-C₁₀₀)-stat-B₃₄, dass Ketten des Polymers C auf die Einheiten A im statistischen Copolymer aus A und B aufgepfropft sind.

Mittels ATRP wurden zwei Blockcopolymeren, P_1 und P_2 , synthetisiert. Ein Block war in beiden Blockcopolymeren gleich und wurde aus Mono-(2-chlorpropionyl)-polyethylenoxid synthetisiert, das als Makroinitiator verwendet wurde:



Der andere Block bestand in P_1 aus Styrol-Einheiten (C) und in P_2 aus p-Chlormethylstyrol-Einheiten (D).

Die ^1H -NMR-Spektren des Makroinitiators, von P_1 und von P_2 sind unten angegeben. Die Integralintensitäten charakteristischer Signale sind der Tabelle zu entnehmen.

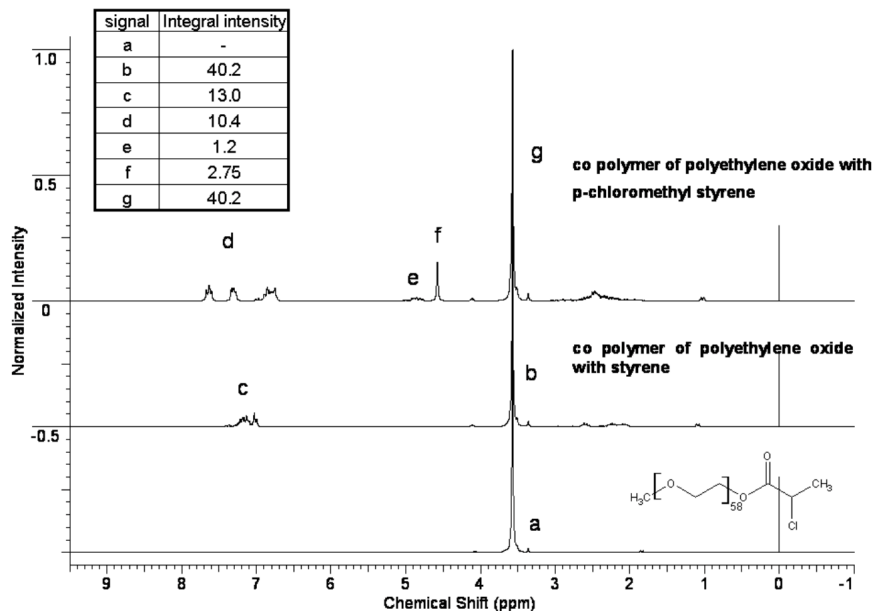
8.6 Ordnen Sie die ^1H -NMR-Signale den im Antwortbogen angegebenen Teilstrukturen zu.

8.7 Bestimmen Sie die Stoffmengenanteile der Einheiten C und D sowie die molaren Massen von P_1 und P_2 .

8.8 Geben Sie alle möglichen Aktivierungsreaktionen an, die bei der Synthese von P_1 und P_2 auftreten. Sie dürfen das Symbol R zur Darstellung eines beliebigen unveränderten Teils des Makromoleküls verwenden, müssen aber angeben, für welche Teilstruktur es steht.

8.9 Zeichnen Sie die Struktur von P_1 und eine der möglichen Strukturen von P_2 . Stellen Sie dabei die Polyethylenoxidentkette durch eine Wellenlinie dar und bezeichnen Sie die Einheiten der Comonomere mit C bzw. D.

Signal	Integralintensität
a	-
b	40.2
c	13.0
d	10.4
e	1.2
f	2.75
g	40.2



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

• 8.1

$$\begin{aligned}
 v_{\text{act}} &= k_{\text{act}}[\text{R}'\text{X}][\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}(\text{L})_k], \\
 v_{\text{deact}} &= k_{\text{deact}}[\text{R}'\bullet][\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{L})_k], \\
 v_p &= k_p[\text{R}'\bullet][\text{M}], \\
 v_t &= k_t[\text{R}'\bullet]^2.
 \end{aligned}$$

Hier zählt v_t die Abbruchereignisse; der Radikalverbrauch durch Kettenabbruch beträgt $2v_t$. Die Aktivierungs-Deaktivierungs-Gleichung lautet



• 8.2

$$v_{\text{deact}} \simeq v_{\text{act}}, \quad v_{\text{deact}} \gg v_p, \quad v_{\text{deact}} \gg v_t.$$

• 8.3 Unter Einbeziehung der erhalten bleibenden, vom Initiator stammenden Endgruppen ergibt sich

$$m = 1.04 \text{ g.}$$

Bei Vernachlässigung ihrer Masse erhält man 1.02 g.

• 8.4 Bei konsequenter Berücksichtigung der Endgruppenmasse gilt

$$\text{DP} \approx 181.$$

Die Näherung unter Vernachlässigung der Endgruppenmasse ergibt ungefähr 183.

• 8.5

$$\text{Ts} - \text{A}_{59}\text{-block} - (\text{A}_{61}\text{-stat-B}_{61}) - \text{Cl}.$$

Die Indizes sind gerundete mittlere Anzahlen von Einheiten. Das initiiierende Ende ist eine Tosylgruppe; das ruhende Wachstumsende trägt Chlor.

• 8.6 a, b, g: PEO-Methylenprotonen; c: aromatische Protonen des Styrols; d: aromatische Protonen des p-Chlormethylstyrols; e: endständige benzyllische $-\text{CH}(\text{Cl})^-$ -Protonen; f: benzyllische $-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Protonen der Seitengruppen.

• 8.7

$$n_C \simeq n_D \simeq 15, \quad x_C = x_D \simeq 0.205$$

und

$$M(P_1) \simeq 4.24 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(P_2) \simeq 4.97 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}.$$

• 8.8 Bei beiden Synthesen können der α -Chloresther des Makroinitiators und die ruhenden benzyllischen Kettenenden aktiviert werden. Bei P_2 ist zusätzlich die Aktivierung der Benzylchloridgruppe im freien D und in eingebauten D-Einheiten möglich. Die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen sind unten angegeben.

- **8.9** P_1 ist ein lineares PEO–Polystyrol-Blockcopolymer mit ungefähr 58 EO- und 15 C-Einheiten. P_2 kann einen verzweigten, aus ungefähr 15 D-Einheiten bestehenden Teil enthalten, der an PEO gebunden ist, da die seitlichen Chlormethylgruppen zusätzliche Arme initiieren können. Ein konkretes idealisiertes Beispiel wird unten beschrieben.

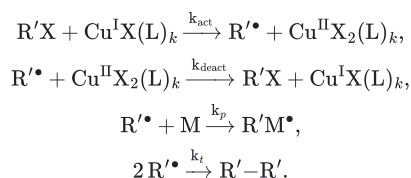
Lösung

SMILES, die * enthalten, beschreiben Fragmente, wobei * die Bindungsstelle zum Rest eines Moleküls kennzeichnet. Ein statistisches Polymer besitzt keine einzige eindeutige endliche SMILES-Darstellung; seine Wiederholungseinheiten und Endgruppen müssen daher getrennt angegeben werden. Stereochemische Konfigurationen und die Taktizität des Polymers werden durch die Aufgabe nicht festgelegt.

8.1 — Elementarreaktionen und Geschwindigkeitsgesetze

$R'X$ bezeichne einen beliebigen ruhenden Initiator oder eine ruhende Polymerkette und $R'^\bullet$ das zugehörige aktive Radikal.

Die Elementarreaktionen lauten



Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt

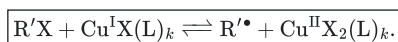
$$\begin{aligned} v_{act} &= k_{act} [R'X] [Cu^I X(L)_k], \\ v_{deact} &= k_{deact} [R'^\bullet] [Cu^{II} X_2(L)_k], \\ v_p &= k_p [R'^\bullet] [M], \\ v_t &= k_t [R'^\bullet]^2. \end{aligned}$$

Diese Geschwindigkeiten haben die Einheit $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$. Wird v_t als Anzahl der Rekombinationsereignisse pro Volumen- und Zeiteinheit definiert, so lautet die Bilanz für die Gesamtkonzentration aktiver Radikale

$$\frac{d[R'^\bullet]}{dt} = v_{act} - v_{deact} - 2v_t.$$

Das Kettenwachstum erscheint in dieser Bilanz nicht, da bei jedem Wachstumsschritt ein Radikal eingesetzt wird und ein Radikal entsteht.

Die verallgemeinerte Gleichung der reversiblen Aktivierung lautet



Unter Vernachlässigung des Kettenabbruchs lautet die Gesamtgleichung des Kettenwachstums



Für das Chlorsystem lautet die ionische SMILES-Darstellung von Kupfer(I)-chlorid $[Cu^+] \cdot [Cl^-]$ und die von Kupfer(II)-chlorid $[Cu^{+2}] \cdot [Cl^-] \cdot [Cl^-]$. Diese geben die Zusammensetzung wieder, nicht die tatsächlichen Strukturen der an Liganden gebundenen Katalysatoren. Da L nicht näher angegeben ist, lassen sich weder eine vollständige SMILES-Darstellung des Katalysators noch seine Koordinationsgeometrie bestimmen.

8.2 — Erforderliche relative Geschwindigkeiten

Bei stationärer Radikalkonzentration gilt

$$v_{act} = v_{deact} + 2v_t.$$

Die Annahme, dass die Anzahl der Polymermoleküle gleich der Anzahl der Initiatormoleküle bleibt, erfordert einen vernachlässigbaren Kettenabbruch durch Rekombination. Daher gilt

$$v_t \ll v_{deact}, \quad v_{act} \simeq v_{deact}.$$

Damit alle Ketten nahezu gleichmäßig wachsen, sollte eine aktivierte Kette gewöhnlich deaktiviert werden, bevor sie viele Monomere addiert. Häufige Aktivierungs-Deaktivierungs-Zyklen verteilen das Wachstum auf die Ketten. Somit gilt

$$v_{deact} \gg v_p.$$

Zusammen ergibt sich

$$v_{deact} \simeq v_{act}, \quad v_{deact} \gg v_p, \quad v_{deact} \gg v_t.$$

Hier werden Reaktionsgeschwindigkeiten verglichen, nicht lediglich die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten.

8.3 — Masse des ersten Polymers

Die relevanten Moleküle sind:

Molekül	Formel	SMILES	Ungefähre molare Masse
Methylmethacrylat, MMA; Methyl-2-methylprop-2-enoat	$C_5H_8O_2$	<chem>C=C(C)C(=O)OC</chem>	$100.114 \text{ g mol}^{-1}$
Tosylchlorid; 4-Methylbenzolsulfonylchlorid	$C_7H_7ClO_2S$	<chem>Cc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1</chem>	$190.636 \text{ g mol}^{-1}$

Die effektive Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung beträgt

$$k_{obs} = k_p [R'^\bullet] = (1616)(1.76 \times 10^{-7}) = 2.84416 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

Nach 1400 s beträgt der umgesetzte Anteil des MMA

$$f_1 = 1 - e^{-k_{obs}t} = 1 - e^{-0.3981824} = 0.328460.$$

Daher gilt

$$n_{\text{MMA,consumed}} = (31.0 \text{ mmol})(0.328460) = 10.1823 \text{ mmol.}$$

Der Massenbeitrag der Wiederholungseinheiten beträgt

$$m_{\text{repeat}} = (10.1823 \times 10^{-3})(100.114) = 1.01939 \text{ g.}$$

Im angegebenen Mechanismus bleiben die initiiierende organische Gruppe und das endständige Chlor im Polymer erhalten. Ihre gemeinsame Masse pro Kette entspricht der Masse eines TsCl-Moleküls. Somit gilt

$$m_{\text{ends}} = (0.120 \times 10^{-3})(190.636) = 0.022876 \text{ g,}$$

und

$$m = 1.01939 + 0.022876 = 1.04226 \text{ g} \approx 1.04 \text{ g.}$$

Wird die Endgruppenmasse vernachlässigt, ergibt sich stattdessen 1.02 g.

8.4 — Polymerisationsgrad nach der zweiten Monomerzugabe

Das zweite Monomer ist **2-(Trimethylsilyloxy)ethylmethacrylat**, HEMA-TMS, mit der SMILES-Darstellung C=C(C)C(=O)OCCO[Si](C)(C)C.

Die Polymermasse nach der ersten Stufe beträgt in diesem Versuch 0.73 g. Nach Abzug des Endgruppenbeitrags ergibt sich die Stoffmenge des bereits eingebauten MMA:

$$n_{A,1} = \frac{0.730 - 0.022876}{100.114} = 7.06318 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Damit beträgt die verbleibende MMA-Stoffmenge

$$n_{A,\text{remaining}} = 31.0 - 7.06318 = 23.9368 \text{ mmol.}$$

Die neu zugesetzte Stoffmenge von B beträgt 23.7 mmol.

Da die Monomere die gleiche Reaktivität besitzen, wird während der zusätzlichen 1295 s von beiden derselbe Anteil umgesetzt:

$$f_2 = 1 - e^{-(2.84416 \times 10^{-4})(1295)} = 1 - e^{-0.36831872} = 0.308103.$$

Folglich gilt

$$\Delta n_A = (23.9368)(0.308103) = 7.37501 \text{ mmol,}$$

$$\Delta n_B = (23.7)(0.308103) = 7.30205 \text{ mmol.}$$

Die Gesamtzahl der eingebauten Monomereinheiten, ausgedrückt als Stoffmenge, beträgt

$$n_{\text{units}} = 7.06318 + 7.37501 + 7.30205 = 21.7402 \text{ mmol.}$$

Es liegen 0.120 mmol Polymerketten vor, daher gilt

$$\text{DP} = \frac{21.7402}{0.120} = 181.17 \approx 181.$$

Zum Vergleich erhält man bei Vernachlässigung der Endgruppenmasse und mit $M_{\text{MMA}} \approx 100 \text{ g mol}^{-1}$

$$n_{A,1} = 7.30 \text{ mmol,} \quad n_{A,\text{remaining}} = 23.7 \text{ mmol,}$$

und

$$\text{DP} = \frac{7.30 + 2(23.7)(0.308103)}{0.120} = 182.53 \approx 183.$$

8.5 — Sequenz und Endgruppen

Die mittleren Anzahlen der pro Kette eingebauten Einheiten betragen

$$N_{A,1} = \frac{7.06318}{0.120} = 58.86,$$

$$N_{A,2} = \frac{7.37501}{0.120} = 61.46, \quad N_{B,2} = \frac{7.30205}{0.120} = 60.85.$$

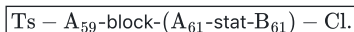
Das erste Segment enthält nur A. Bei der Zugabe von B ist weiterhin MMA vorhanden, sodass das zweite Segment beide Monomere enthält.

Gleiche Reaktivitäten bedeuten, dass keines der Monomere bevorzugt verbraucht wird. Ihr Verhältnis bleibt während dieser Stufe konstant, wodurch ein statistisches Segment entsteht, das A und B in ungefähr äquimolaren Anteilen enthält.

Das Polymer ist daher **tosylinitiiertes, chlorterminiertes Poly(methylmethacrylat)-block-poly(methylmethacrylat-stat-HEMA-TMS)**:



Mit gerundeten Indizes ergibt sich



Die zum Zeichnen benötigten Strukturen sind:

Bestandteil	Struktur oder Bedeutung	SMILES-Fragment
A, eine MMA-Wiederholungseinheit	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3)-$	<chem>*CC(C)(C(=O)OC)*</chem>
B, eine HEMA-TMS-Wiederholungseinheit	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)-$	<chem>*CC(C)(C(=O)OCCO[Si](C)(C)C)*</chem>
Initiierendes Tosylende	4-Methylbenzolsulfonylgruppe, über Schwefel gebunden	<chem>Cc1ccc(S(=O)(=O)*)cc1</chem>
Mit Chlor abgeschlossene endständige A-Einheit	Chlor ist an das substituierte Kohlenstoffatom der Hauptkette gebunden	<chem>*CC(C)(Cl)C(=O)OC</chem>
Mit Chlor abgeschlossene endständige B-Einheit	Gleiche Anordnung am Kettenende, mit dem Estersubstituenten von B	<chem>*CC(C)(Cl)C(=O)OCCO[Si](C)(C)C</chem>

Bei Vernachlässigung der Endgruppenmasse lautet die entsprechende gerundete Schreibweise $T_s - A_{61}\text{-block-(}A_{61}\text{-stat-B}_{61}\text{)} - Cl.$

Die Monomere in diesem Teil sind:

- **Styrol**, Ethenylbenzol: C=Cc1ccccc1.
- **p-Chlormethylstyrol**, 1-(Chlormethyl)-4-ethenylbenzol: C=Cc1ccc(CCl)cc1.

Die Fragmente ihrer polymerisierten Wiederholungseinheiten sind:

- C, eine Styroleinheit: *CC(c1ccccc1)*.
- D, eine p-Chlormethylstyroleinheit mit einer nicht aktivierten Seitengruppe: *CC(c1ccc(cc1)CCl)cc1*.

Die Zuordnungen lauten:

Signal	Ungefähre Verschiebung	Zuordnung und Begründung
a	3.6 ppm	PEO—OCH ₂ CH ₂ —-Protonen im Makroinitiator
b	3.6 ppm	Dieselben PEO-Protonen in <i>P</i> ₁
c	Um 7 ppm	Die fünf aromatischen Protonen pro C-Einheit
d	Um 7 ppm	Die vier aromatischen Protonen pro para-disubstituiertem D-Ring
e	Etwa 4.9 ppm	Benzylische endständige Methingruppe, —CH ₂ —CH(Cl)—Ar, ein Proton pro derartigem Ende
f	Etwa 4.6 ppm	Seitliche Benzylchloridgruppe, Ar—CH ₂ Cl, zwei Protonen pro nicht aktivierter Gruppe
g	3.6 ppm	PEO-Protonen in <i>P</i> ₂

Das PEO-Wiederholungsfragment lautet *OCC*. Ein repräsentatives, von D abgeleitetes endständiges Chlormethinfragment lautet *CC(C1)C1CCC(CC1)CC1; die seitliche Benzylchlorid-Teilstruktur lautet *C1CCCC(CC1)CC1.

Sauerstoff verschiebt die PEO-Methylensignale gegenüber gewöhnlichen aliphatischen Protonen zu tieferem Feld. Aromatische Protonen erscheinen bei etwa 7 ppm. Kohlenstoffatome, die sowohl an Chlor als auch an einen aromatischen Ring gebunden sind, ergeben die charakteristischen benzyllischen Signale e und f.

Jede EO-Wiederholungseinheit trägt vier Protonen zum PEO-Signal bei. Jede C-Einheit liefert fünf aromatische Protonen, jede D-Einheit vier.

Für P_1 gilt

$$\frac{N_C}{58} = \frac{I_c/5}{I_b/4},$$

also

$$N_C = 58 \frac{13.0/5}{40.2/4} = 15.005 \approx 15.$$

Für P_2 gilt

$$\frac{N_D}{58} = \frac{I_d/4}{I_a/4},$$

woraus folgt

$$N_D = 58 \frac{10.4/4}{40.2/4} = 15.005 \approx 15.$$

Daher gilt

$$x_C = \frac{15}{58+15} = 0.2055, \quad x_D = \frac{15}{58+15} = 0.2055.$$

Beide Copolymere enthalten bezogen auf die Stoffmenge ungefähr 20.5% von Styrol abgeleitete Wiederholungseinheiten.

Der Makroinitiator ist **Monomethylpolyethylenglykol-2-chlorpropanoat** mit der Struktur



Seine Summenformel lautet $C_{120}H_{239}ClO_{60}$, und seine SMILES-Darstellung lautet:

[illegible]

Seine molare Masse beträgt ungefähr

$$M_{\text{macro}} = 2677.6 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bei der Additionspolymerisation bleiben die Atome der Monomere erhalten, sodass gilt:

$$M(P_1) = M_{\text{macro}} + 15M(\text{C}_8\text{H}_8) = 2677.6 + 15(104.14),$$

$$M(P_1) \approx 4.24 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}.$$

Entsprechend gilt

$$M(P_2) = M_{\text{macro}} + 15M(\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}) = 2677.6 + 15(152.61),$$

1. Zeichnen Sie acht D-Einheiten entlang der an E gebundenen Hauptkette.
2. Lassen Sie vom para-Chlormethyl-Kohlenstoffatom jeder der ersten sieben D-Einheiten der Hauptkette einen Seitenast wachsen, der eine zusätzliche D-Einheit enthält.
3. Schließen Sie das Wachstumsende der Hauptkette und alle sieben Seitenastenden mit Chlor ab.
4. Behalten Sie die seitlichen CH_2Cl -Gruppen an den sieben D-Einheiten der Seitenäste und an der achten D-Einheit der Hauptkette bei.

Dies ergibt $8 + 7 = 15$ D-Einheiten. Jede einen Seitenast tragende Hauptketteneinheit hat die Fragment-SMILES-Darstellung

CC(c1ccc(CCC(Cl)c2ccc(CCl)cc2)cc1).

Das vollständige repräsentative kammförmige Molekül hat die SMILES-Darstellung:

[illegible]

Dies ist ein veranschaulichendes Beispiel für eine zulässige Verknüpfung. Das Spektrum legt die Anordnung der Seitenäste nicht eindeutig fest.

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