

IChO 2009

Theorieaufgaben und Lösungen · Cambridge, Vereinigtes Königreich · 6 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2009/

Aufgabe 1: Abschätzung der Avogadro-Konstante

Zur Bestimmung der Avogadro-Konstante wurden viele verschiedene Methoden verwendet. Drei verschiedene Methoden sind im Folgenden beschrieben.

Methode A – anhand von Röntgenbeugungsdaten (modern)

Die Elementarzelle ist die kleinste sich wiederholende Einheit einer Kristallstruktur. Mittels Röntgenbeugung wird festgestellt, dass die Elementarzelle eines Goldkristalls eine kubisch flächenzentrierte Struktur besitzt (d. h., der Mittelpunkt eines Atoms befindet sich an jeder Ecke eines Würfels und in der Mitte jeder Fläche). Die Kantenlänge der Elementarzelle beträgt 0.408 nm.

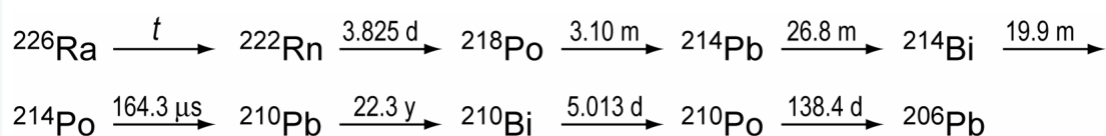
1.1 Skizzieren Sie die Elementarzelle und berechnen Sie, wie viele Au-Atome sie enthält.

1.2 Die Dichte von Au beträgt $1.93 \cdot 10^4 \text{ kg m}^{-3}$. Berechnen Sie das Volumen und die Masse der würfelförmigen Elementarzelle.

1.3 Berechnen Sie daraus die Masse eines Goldatoms und die Avogadro-Konstante, wenn die relative Atommasse von Au 196.97 beträgt.

Methode B – anhand des radioaktiven Zerfalls (Rutherford, 1911)

Die radioaktive Zerfallsreihe von ^{226}Ra lautet wie folgt:



Die angegebenen Zeiten sind Halbwertszeiten; die Einheiten sind y = Jahre, d = Tage, m = Minuten. Der erste Zerfall, oben mit t gekennzeichnet, hat eine wesentlich längere Halbwertszeit als die anderen.

1.4 Geben Sie in der folgenden Tabelle an, welche Umwandlungen α -Zerfälle und welche β -Zerfälle sind.

	α -Zerfall	β -Zerfall
$^{226}\text{Ra} \longrightarrow ^{222}\text{Rn}$		
$^{222}\text{Rn} \longrightarrow ^{218}\text{Po}$		
$^{218}\text{Po} \longrightarrow ^{214}\text{Pb}$		
$^{214}\text{Pb} \longrightarrow ^{214}\text{Bi}$		

	α -Zerfall	β -Zerfall
$^{214}\text{Bi} \longrightarrow ^{214}\text{Po}$		
$^{214}\text{Po} \longrightarrow ^{210}\text{Pb}$		
$^{210}\text{Pb} \longrightarrow ^{210}\text{Bi}$		
$^{210}\text{Bi} \longrightarrow ^{210}\text{Po}$		
$^{210}\text{Po} \longrightarrow ^{206}\text{Pb}$		

1.5 Eine Probe mit 192 mg ^{226}Ra wurde gereinigt und 40 Tage stehen gelassen. Geben Sie das erste Isotop in der Reihe (mit Ausnahme von Ra) an, das noch keinen stationären Zustand erreicht hat.

1.6 Anschließend wurde die gesamte α -Zerfallsrate der Probe durch Szintillationsmessung zu 27.7 GBq bestimmt (wobei $1 \text{ Bq} = 1 \text{ count s}^{-1}$). Danach wurde die Probe für 163 Tage dicht verschlossen. Berechnen Sie die Anzahl der erzeugten α -Teilchen.

1.7 Nach Ablauf der 163 Tage wurde festgestellt, dass die Probe $10.4 \text{ mm}^3 \text{ He}$ enthielt, gemessen bei 101325 Pa und 273 K. Berechnen Sie aus diesen Daten die Avogadro-Konstante.

1.8 Die mittels Massenspektrometrie gemessene relative Isotopenmasse von ^{226}Ra beträgt 226.25. Berechnen Sie mit dem Lehrbuchwert der Avogadro-Konstante ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) die Anzahl der ^{226}Ra -Atome in der ursprünglichen Probe, n_{Ra} , die Zerfallskonstante, λ , und die Halbwertszeit, t , von ^{226}Ra (in Jahren). Sie müssen nur die Zerfälle bis zu dem in 1.5 bestimmten Isotop berücksichtigen, jedoch nicht den Zerfall dieses Isotops selbst.

Methode C – Verteilung von Teilchen (Perrin, 1909)

Eine der ersten genauen Bestimmungen der Avogadro-Konstante erfolgte durch Untersuchung der vertikalen Verteilung von in Wasser suspendierten kolloidalen Teilchen unter dem Einfluss der Schwerkraft. In einem solchen Experiment wurden Teilchen mit einem Radius von $2.12 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ und einer Dichte von $1.206 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ in einem mit Wasser gefüllten Rohr bei 15°C suspendiert. Nachdem ausreichend Zeit zur Einstellung des Gleichgewichts verstrichen war, wurden in vier Höhen über dem Boden des Rohrs folgende mittlere Teilchenzahlen pro Volumeneinheit beobachtet:

Höhe / 10^{-6} m	5	35	65	95
mittlere Anzahl pro Volumeneinheit	4.00	1.88	0.90	0.48

1.9 Berechnen Sie unter der Annahme kugelförmiger Teilchen:

- i) die Masse, m , eines Teilchens;
- ii) die Masse, $m_{\text{H}_2\text{O}}$, des von ihm verdrängten Wassers;
- iii) die effektive Masse, m^* , des Teilchens in Wasser unter Berücksichtigung des Auftriebs (d. h. unter Berücksichtigung der durch das verdrängte Wasservolumen verursachten Auftriebskraft).

Nehmen Sie für die Dichte des Wassers 999 kg m^{-3} an.

Im Gleichgewicht lässt sich die Teilchenzahl pro Volumeneinheit in verschiedenen Höhen durch eine Boltzmann-Verteilung beschreiben:

$$\frac{n_h}{n_{h_0}} = \exp \left[-\frac{E_h - E_{h_0}}{RT} \right]$$

wobei

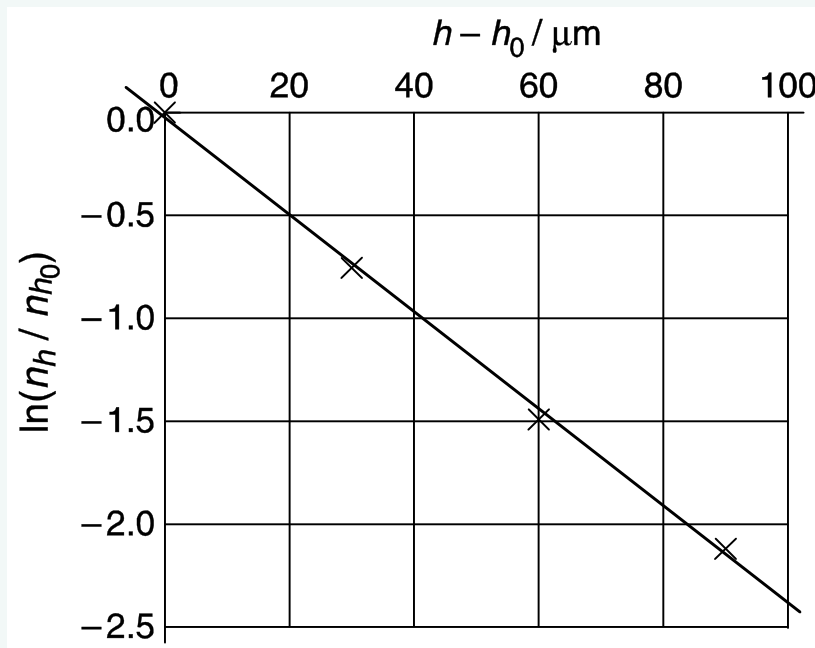
n_h die Teilchenzahl pro Volumeneinheit in der Höhe h ist,

n_{h_0} die Teilchenzahl pro Volumeneinheit in der Bezugshöhe h_0 ist,

E_h die potenzielle Energie im Schwerfeld pro Mol Teilchen in der Höhe h , bezogen auf die Teilchen am Boden des Rohrs, ist,

R die Gaskonstante ist, $8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Ein Diagramm von $\ln(n_h/n_{h_0})$ gegen $(h - h_0)$, das auf den Daten der obigen Tabelle beruht, ist unten dargestellt. Als Bezugshöhe werden $5 \mu\text{m}$ über dem Boden des Rohrs gewählt.



1.10 Leiten Sie einen Ausdruck für die Steigung des Graphen her.

1.11 Bestimmen Sie aus diesen Daten die Avogadro-Konstante.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **1.1:** Ein Würfel mit Atommittelpunkten an seinen acht Ecken und in seinen sechs Flächenmitten; **4 Atome pro Elementarzelle.**
- **1.2:** $V_{\text{cell}} = 6.79 \times 10^{-29} \text{ m}^3$; $m_{\text{cell}} = 1.31 \times 10^{-24} \text{ kg}$.
- **1.3:** $m_{\text{atom}} = 3.28 \times 10^{-25} \text{ kg}$; $N_A = 6.01 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- **1.4:** In der Reihenfolge der Tabelle: α , α , α , β^- , β^- , α , β^- , β^- , α .
- **1.5:** Blei-210, ^{210}Pb .
- **1.6:** 3.90×10^{17} α -Teilchen.
- **1.7:** $N_A = 8.40 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- **1.8:** $n_{\text{Ra}} = 5.11 \times 10^{20}$ Atome; $\lambda = 1.36 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$; $t = 1.62 \times 10^3$ years.

- **1.9:** i) $m = 4.81 \times 10^{-17} \text{ kg}$; ii) $m_{\text{H}_2\text{O}} = 3.99 \times 10^{-17} \text{ kg}$; iii) $m^* = 8.26 \times 10^{-18} \text{ kg}$.
- **1.10:** $s = -\frac{N_A m^* g}{RT}$, mit s in m^{-1} , wenn die Höhe in Metern gemessen wird.
- **1.11:** $N_A \approx 7.1 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Lösung

1.1

Skizzieren Sie einen Würfel mit einem Atommittelpunkt an jeder seiner acht Ecken und in der Mitte jeder seiner sechs Flächen. Im Würfelzentrum befindet sich kein Atom. Verdeckte Kanten und verdeckte Atompositionen können mit gestrichelten Linien dargestellt werden.

Jedes Eckatom gehört zu acht Elementarzellen, während jedes Atom in einer Flächenmitte zu zwei Elementarzellen gehört. Die Anzahl der Atome, die zu einer Elementarzelle gehören, beträgt somit

$$Z = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = \boxed{4}.$$

1.2

Die Würfelkante beträgt

$$a = 0.408 \text{ nm} = 4.08 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

Daher gilt

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (4.08 \times 10^{-10})^3 = 6.7917312 \times 10^{-29} \text{ m}^3 \approx \boxed{6.79 \times 10^{-29} \text{ m}^3}.$$

Mit der Dichte ergibt sich

$$m_{\text{cell}} = \rho V_{\text{cell}} = (1.93 \times 10^4)(6.7917312 \times 10^{-29}) \approx \boxed{1.31 \times 10^{-24} \text{ kg}}.$$

1.3

Die Elementarzelle enthält vier Goldatome, also gilt

$$m_{\text{atom}} = \frac{m_{\text{cell}}}{4} = 3.277010304 \times 10^{-25} \text{ kg} \approx \boxed{3.28 \times 10^{-25} \text{ kg}}.$$

Die molare Masse von Gold beträgt $196.97 \text{ g mol}^{-1} = 0.19697 \text{ kg mol}^{-1}$. Folglich gilt

$$N_A = \frac{M_{\text{Au}}}{m_{\text{atom}}} = \frac{0.19697}{3.277010304 \times 10^{-25}} = \boxed{6.01 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

1.4

Ein α -Teilchen ist ein Helium-4-Kern, ${}^4\text{He}^{2+}$, mit dem SMILES-Code `[4He+2]`. Seine Emission verringert die Massenzahl um 4 und die Ordnungszahl um 2.

Beim β^- -Zerfall bleibt die Massenzahl unverändert und die Ordnungszahl steigt um 1. Ein Elektron und ein Elektron-Antineutrino, $\bar{\nu}_e$, werden emittiert.

Die ausgeglichenen Kernreaktionsgleichungen lauten:

Ausgeglichene Kernreaktionsgleichung	Zerfall
${}^{226}_{88}\text{Ra} \longrightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^4_2\text{He}$	α
${}^{222}_{86}\text{Rn} \longrightarrow {}^{218}_{84}\text{Po} + {}^4_2\text{He}$	α

Ausgeglichene Kernreaktionsgleichung	Zerfall
${}^{218}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{214}_{82}\text{Pb} + {}^4_2\text{He}$	α
${}^{214}_{82}\text{Pb} \longrightarrow {}^{214}_{83}\text{Bi} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$	β^-
${}^{214}_{83}\text{Bi} \longrightarrow {}^{214}_{84}\text{Po} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$	β^-
${}^{214}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{210}_{82}\text{Pb} + {}^4_2\text{He}$	α
${}^{210}_{82}\text{Pb} \longrightarrow {}^{210}_{83}\text{Bi} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$	β^-
${}^{210}_{83}\text{Bi} \longrightarrow {}^{210}_{84}\text{Po} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$	β^-
${}^{210}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb} + {}^4_2\text{He}$	α

Somit folgt jede Zuordnung unmittelbar aus den Änderungen der Massenzahl und der Ordnungszahl.

1.5

Ein Tochterisotop erreicht näherungsweise einen stationären Zustand, wenn seine Bildungsrate gleich seiner Zerfallsrate ist. Bei nahezu konstanter Aktivität des Mutterisotops sind dafür mehrere Halbwertszeiten des Tochterisotops erforderlich.

Für ${}^{222}\text{Rn}$ entsprechen 40 Tage

$$\frac{40}{3.825} = 10.46$$

Halbwertszeiten. Seine Aktivität hat daher ungefähr den Anteil

$$1 - 2^{-10.46} = 0.99929$$

ihres Gleichgewichtswerts erreicht. Die nachfolgenden Isotope bis einschließlich ${}^{214}\text{Po}$ haben wesentlich kürzere Halbwertszeiten und erreichen ebenfalls näherungsweise einen stationären Zustand.

Das nächste Isotop, ${}^{210}\text{Pb}$, hat eine Halbwertszeit von 22.3 Jahren, die wesentlich länger als 40 Tage ist. Es reichert sich noch an. Das erste Isotop, das noch keinen stationären Zustand erreicht hat, ist daher

$$\boxed{{}^{210}\text{Pb, Blei-210}}.$$

1.6

Die gemessene gesamte α -Aktivität wird über den Sammelzeitraum als konstant betrachtet. Dabei wird die lange Halbwertszeit von Radium genutzt, und die kleinen Änderungen durch die sich langsam anreichernden späteren Tochterisotope werden vernachlässigt.

Die verstrichene Zeit beträgt

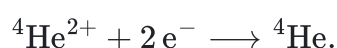
$$\Delta t = 163 \times 24 \times 60 \times 60 = 1.40832 \times 10^7 \text{ s.}$$

Somit gilt

$$N_\alpha = A_\alpha \Delta t = (27.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1})(1.40832 \times 10^7 \text{ s}) = \boxed{3.90 \times 10^{17} \text{ Teilchen}}.$$

1.7

Jedes α -Teilchen nimmt zwei Elektronen auf und wird dadurch zu einem Helium-4-Atom, ${}^4\text{He}$, SMILES [4He]:



Die Anzahl der gesammelten Heliumatome ist somit gleich der Anzahl der erzeugten α -Teilchen.

Das Gasvolumen beträgt

$$V = 10.4 \text{ mm}^3 = 1.04 \times 10^{-8} \text{ m}^3.$$

Aus der idealen Gasgleichung folgt

$$n_{\text{He}} = \frac{PV}{RT} = \frac{(101325)(1.04 \times 10^{-8})}{(8.3145)(273)} = 4.64249 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Daher gilt

$$N_A = \frac{N_\alpha}{n_{\text{He}}} = \frac{3.9010464 \times 10^{17}}{4.64249 \times 10^{-7}} = \boxed{8.40 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

1.8

Mit der angegebenen Isotopenmasse und dem Lehrbuchwert der Avogadro-Konstante ergibt sich für die anfängliche Anzahl der Radiumatome

$$n_{\text{Ra}} = \frac{0.192 \text{ g}}{226.25 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = \boxed{5.11 \times 10^{20} \text{ Atome}}.$$

Vor dem Zerfall von ^{210}Pb sind die vier α -emittierenden Nuklide

$$^{226}\text{Ra}, \quad ^{222}\text{Rn}, \quad ^{218}\text{Po}, \quad ^{214}\text{Po}.$$

Im stationären Zustand ist die Aktivität jedes dieser Tochterisotope gleich der Radiumaktivität. Die gesamte α -Aktivität ist daher viermal so groß wie die Radiumaktivität:

$$A_\alpha = 4A_{\text{Ra}} = 4\lambda n_{\text{Ra}}.$$

Somit gilt

$$A_{\text{Ra}} = \frac{27.7 \times 10^9}{4} = 6.925 \times 10^9 \text{ s}^{-1},$$

und

$$\lambda = \frac{6.925 \times 10^9}{5.1103823 \times 10^{20}} = \boxed{1.36 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}}.$$

Für einen radioaktiven Zerfall erster Ordnung gilt

$$t = \frac{\ln 2}{\lambda} = 5.115 \times 10^{10} \text{ s}.$$

Setzt man ein Jahr gleich 365 Tagen, ergibt sich

$$t = \frac{5.115 \times 10^{10}}{365 \times 86400} = \boxed{1.62 \times 10^3 \text{ years}}.$$

1.9

Das Volumen eines kugelförmigen Teilchens beträgt

$$V_p = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi (2.12 \times 10^{-7})^3 = 3.99113 \times 10^{-20} \text{ m}^3.$$

i) Die Teilchenmasse beträgt

$$m = \rho_p V_p = (1.206 \times 10^3)(3.99113 \times 10^{-20}) = \boxed{4.81 \times 10^{-17} \text{ kg}}.$$

ii) Das verdrängte Wasser, H_2O (SMILES o), nimmt dasselbe Volumen wie das Teilchen ein:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_w V_p = (999)(3.99113 \times 10^{-20}) = \boxed{3.99 \times 10^{-17} \text{ kg}}.$$

iii) Die nach oben gerichtete Auftriebskraft ist gleich der Gewichtskraft des verdrängten Wassers. Daher gilt

$$m^*g = mg - m_{\text{H}_2\text{O}}g,$$

also ergibt sich unter Beibehaltung ungerundeter Werte

$$m^* = (\rho_p - \rho_w)V_p = (1206 - 999)(3.99113 \times 10^{-20}) = \boxed{8.26 \times 10^{-18} \text{ kg}}.$$

1.10

Unter Berücksichtigung des Auftriebs beträgt die Zunahme der potenziellen Energie pro Teilchen zwischen h_0 und h genau $m^*g(h - h_0)$. Die entsprechende Zunahme pro Mol beträgt

$$E_h - E_{h_0} = N_A m^*g(h - h_0).$$

Einsetzen in die gegebene Boltzmann-Verteilung und anschließendes natürliches Logarithmieren ergibt

$$\ln\left(\frac{n_h}{n_{h_0}}\right) = -\frac{N_A m^*g}{RT}(h - h_0).$$

Somit beträgt die Steigung bezüglich der Höhe in Metern

$$s = -\frac{N_A m^*g}{RT} = -\frac{4\pi r^3(\rho_p - \rho_w)gN_A}{3RT}.$$

Ihre Einheit ist m^{-1} . Das negative Vorzeichen drückt die Abnahme der Teilchenkonzentration mit zunehmender Höhe aus.

Für die dargestellte numerische horizontale Koordinate $x = (h - h_0)/(1 \mu\text{m})$ beträgt die Steigung

$$\frac{d}{dx} \ln\left(\frac{n_h}{n_{h_0}}\right) = -\frac{N_A m^*g(10^{-6} \text{ m})}{RT}.$$

1.11

Die eingezeichnete Gerade verläuft ungefähr durch $(0, 0)$ und $(100 \mu\text{m}, -2.4)$. Daher gilt

$$s \approx \frac{-2.4}{100 \times 10^{-6} \text{ m}} = -2.4 \times 10^4 \text{ m}^{-1}.$$

Durch Umstellen des Ausdrucks aus 1.10 erhält man

$$N_A = -\frac{sRT}{m^*g}.$$

Mit $T = 15 + 273.15 = 288.15 \text{ K}$ und $g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$ ergibt sich

$$N_A \approx \frac{(2.4 \times 10^4)(8.3145)(288.15)}{(8.26165 \times 10^{-18})(9.81)} = 7.09 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Mit der durch das Ablesen des Graphen gerechtfertigten Genauigkeit gilt

$$\boxed{N_A \approx 7.1 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Interstellare Bildung von H₂

Interstellare Bildung von H₂

Wenn zwei Atome im interstellaren Raum zusammenstoßen, ist die Energie des entstehenden Moleküls so groß, dass es rasch dissoziiert. Wasserstoffatome reagieren nur auf der Oberfläche von Staubteilchen zu stabilen H₂-Molekülen. Die Staubteilchen nehmen den größten Teil der überschüssigen Energie auf, und das neu gebildete H₂ desorbiert rasch. In dieser Aufgabe werden zwei kinetische Modelle für die Bildung von H₂ auf der Oberfläche eines Staubteilchens untersucht.

In beiden Modellen beträgt die Geschwindigkeitskonstante für die Adsorption von H-Atomen an der Oberfläche von Staubteilchen $k_a = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Die typische Teilchenzahldichte der H-Atome (Anzahl der H-Atome pro Volumeneinheit) im interstellaren Raum beträgt $[H] = 10 \text{ cm}^{-3}$.

[Hinweis: Im Folgenden dürfen Sie die Anzahlen der an der Oberfläche adsorbierten Atome und die Teilchenzahldichten der Atome in der Gasphase genauso behandeln, wie Sie normalerweise Konzentrationen in Geschwindigkeitsgleichungen verwenden würden. Daher können Ihnen die Einheiten der Geschwindigkeitskonstanten ungewohnt erscheinen. Reaktionsgeschwindigkeiten haben die Einheit Anzahl der Atome oder Moleküle pro Zeiteinheit.]

2.1 Berechnen Sie die Geschwindigkeit, mit der H-Atome an einem Staubteilchen adsorbieren. Sie dürfen durchgehend annehmen, dass diese Geschwindigkeit konstant ist.

Die Desorption von H-Atomen ist bezüglich der Anzahl der adsorbierten Atome erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante des Desorptionsschritts beträgt $k_d = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

2.2 Berechnen Sie unter der Annahme, dass nur Adsorption und Desorption stattfinden, die Anzahl N der H-Atome auf der Oberfläche eines Staubteilchens im stationären Zustand.

Die H-Atome sind auf der Oberfläche beweglich. Wenn sie aufeinandertreffen, reagieren sie zu H₂, das anschließend desorbiert. Die beiden betrachteten kinetischen Modelle unterscheiden sich in der Modellierung der Reaktion, verwenden jedoch dieselben unten angegebenen Geschwindigkeitskonstanten k_a , k_d und k_r für Adsorption, Desorption beziehungsweise bimolekulare Reaktion.

$$\begin{aligned}k_a &= 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \\k_d &= 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \\k_r &= 5.1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

Modell A

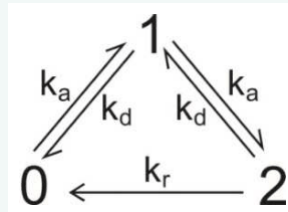
Es wird angenommen, dass die Reaktion zur Bildung von H₂ zweiter Ordnung ist. Auf einem Staubteilchen beträgt die Geschwindigkeit des Verbrauchs von H-Atomen durch die Reaktion $k_r N^2$.

2.3 Stellen Sie eine Gleichung für die zeitliche Änderung von N auf, die Adsorption, Desorption und Reaktion berücksichtigt. Bestimmen Sie den Wert von N unter der Annahme stationärer Bedingungen.

2.4 Berechnen Sie die Bildungsgeschwindigkeit von H₂ pro Staubteilchen in diesem Modell.

Modell B

Modell B versucht, die Wahrscheinlichkeit dafür zu analysieren, dass die Staubteilchen 0, 1 oder 2 H-Atome tragen. Die drei Zustände sind durch das folgende Reaktionsschema miteinander verknüpft. Es wird angenommen, dass höchstens 2 Atome gleichzeitig adsorbiert sein können.



x_0 , x_1 und x_2 sind die Anteile der Staubteilchen, die sich im Zustand 0, 1 beziehungsweise 2 befinden. Diese Anteile dürfen in der folgenden kinetischen Analyse genauso wie Konzentrationen behandelt werden. Für ein System im Zustand m mit dem Anteil x_m lauten die Geschwindigkeiten der drei möglichen Prozesse

Adsorption ($m \rightarrow m + 1$) : Geschwindigkeit = $k_a[\text{H}]x_m$

Desorption ($m \rightarrow m - 1$) : Geschwindigkeit = $k_d m x_m$

Reaktion ($m \rightarrow m - 2$) : Geschwindigkeit = $\frac{1}{2} k_r m(m - 1)x_m$

2.5 Stellen Sie Gleichungen für die zeitlichen Änderungen dx_m/dt der Anteile x_0 , x_1 und x_2 auf.

2.6 Leiten Sie unter der Annahme stationärer Bedingungen mithilfe der obigen Geschwindigkeitsgleichungen Ausdrücke für die Verhältnisse x_2/x_1 und x_1/x_0 her und berechnen Sie diese Verhältnisse.

2.7 Berechnen Sie die Anteile x_0 , x_1 und x_2 im stationären Zustand.

[Falls Sie die Verhältnisse in 2.6 nicht bestimmen konnten, verwenden Sie $x_2/x_1 = a$ und $x_1/x_0 = b$ und geben Sie das Ergebnis algebraisch an.]

2.8 Berechnen Sie die Bildungsgeschwindigkeit von H_2 pro Staubteilchen in diesem Modell.

2.9 Derzeit ist es nicht möglich, die Geschwindigkeit dieser Reaktion experimentell zu messen; die neuesten Computersimulationen der Geschwindigkeit ergeben jedoch einen Wert von $9.4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Welche der folgenden Aussagen treffen unter diesen Bedingungen auf das jeweilige Modell zu? Kreuzen Sie alle Kästchen an, die Sie für zutreffend halten.

Aussage	Modell A	Modell B	Keines der beiden Modelle
Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Adsorption von H-Atomen.			
Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Desorption von H_2 -Molekülen.			
Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die bimolekulare Reaktion von H-Atomen auf der Oberfläche.			
Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Adsorption des zweiten H-Atoms.			

Aussage	Modell A	Modell B	Keines der beiden Modelle
Die implizite Annahme, dass die Reaktion unabhängig von der Anzahl adsorbierter Atome stattfinden kann, führt zu einem erheblichen Fehler (mindestens um einen Faktor zwei).			
Die Begrenzung der Anzahl der am Teilchen adsorbierten Atome auf 2 führt zu einem erheblichen Fehler (mindestens um einen Faktor zwei).			

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Es sei $F = k_a[\text{H}]$. Das molekulare Produkt ist **Diwasserstoff**, H_2 , SMILES $[\text{H}][\text{H}]$. Alle nachstehenden Bildungsgeschwindigkeiten beziehen sich auf ein Staubteilchen.

- 2.1: $F = 1.4 \times 10^{-4} \text{ Atome s}^{-1}$.
- 2.2: $N = 7.4 \times 10^{-2}$ adsorbierte Atome im Mittel.
- 2.3: $\frac{dN}{dt} = F - k_d N - k_r N^2$, woraus sich $N = 5.2 \times 10^{-5}$ adsorbierte Atome im Mittel ergeben.
- 2.4: $R_A = \frac{1}{2} k_r N^2 = 7.0 \times 10^{-5} \text{ Moleküle s}^{-1}$.
- 2.5:

$$\begin{aligned} \frac{dx_0}{dt} &= -F x_0 + k_d x_1 + k_r x_2, \\ \frac{dx_1}{dt} &= F x_0 - (F + k_d) x_1 + 2k_d x_2, \\ \frac{dx_2}{dt} &= F x_1 - (2k_d + k_r) x_2. \end{aligned}$$

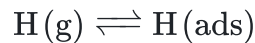
- 2.6:

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{F}{2k_d + k_r} = 2.7 \times 10^{-9}, \quad \frac{x_1}{x_0} = \frac{F(2k_d + k_r)}{k_d(2k_d + k_r) + k_r F} = 6.9 \times 10^{-2}.$$

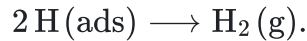
- 2.7: $x_0 \simeq 0.936, \quad x_1 \simeq 0.064, \quad x_2 \simeq 1.8 \times 10^{-10}$.
- 2.8: $R_B = k_r x_2 = 9.0 \times 10^{-6} \text{ Moleküle s}^{-1}$.
- 2.9: In der angegebenen Reihenfolge: **A; keines; keines; B; A; keines**, wobei zwischen der gesamten Zufuhr durch Adsorption und der Adsorption des zweiten Atoms unterschieden wird. Bei einer weiter gefassten Auslegung der ersten Aussage **kann dort auch B angekreuzt werden**, da die Adsorption des zweiten Atoms selbst die Adsorption eines H-Atoms ist.

Lösung

Atomarer Wasserstoff, H, hat den SMILES-Ausdruck [H]. Die ausgeglichenen Oberflächenprozesse lauten



und unter Einbeziehung der raschen Freisetzung des molekularen Produkts



Dabei bezeichnet „ads“ die Adsorption an Staub; die Bindung an die Oberfläche wird durch die SMILES-Ausdrücke nicht dargestellt.

2.1

Die Adsorptionsgeschwindigkeit pro Teilchen beträgt

$$F = k_a[\text{H}] = (1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}) (10 \text{ cm}^{-3}).$$

Somit gilt

$$F = 1.4 \times 10^{-4} \text{ H-Atome pro Teilchen und Sekunde.}$$

2.2

Wenn nur Adsorption und Desorption stattfinden, gilt

$$\frac{dN}{dt} = F - k_d N.$$

Im stationären Zustand gleichen sich Adsorption und Desorption aus:

$$N = \frac{F}{k_d} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{1.9 \times 10^{-3}} = 0.073684 \dots$$

Daher gilt

$$N = 7.4 \times 10^{-2} \text{ Atome pro Teilchen.}$$

Dies ist ein Mittelwert über die Teilchen oder über die Zeit; einzelne Teilchen tragen eine ganzzahlige Anzahl von Atomen.

2.3

In der Aufgabenstellung ist $k_r N^2$ als Geschwindigkeit des **Verbrauchs von Atomen** durch die Reaktion definiert. Daher gilt

$$\frac{dN}{dt} = F - k_d N - k_r N^2.$$

Die Bedingung für den stationären Zustand ergibt

$$k_r N^2 + k_d N - F = 0.$$

Nur die nichtnegative Wurzel ist physikalisch sinnvoll:

$$N = \frac{\sqrt{k_d^2 + 4k_r F} - k_d}{2k_r}.$$

Einsetzen ergibt

$$N = \frac{\sqrt{(1.9 \times 10^{-3})^2 + 4(5.1 \times 10^4)(1.4 \times 10^{-4})} - 1.9 \times 10^{-3}}{2(5.1 \times 10^4)} = 5.2375 \times 10^{-5}.$$

Somit gilt

$$N = 5.2 \times 10^{-5} \text{ Atome pro Teilchen.}$$

2.4

Für jedes Molekül werden zwei Atome verbraucht, sodass die Bildungsgeschwindigkeit der Moleküle halb so groß ist wie die Verbrauchsgeschwindigkeit der Atome:

$$R_A = \frac{1}{2} k_r N^2.$$

Mit dem ungerundeten Wert von N erhält man

$$R_A = \frac{1}{2} (5.1 \times 10^4) (5.2375 \times 10^{-5})^2 = 6.9950 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

Daher gilt

$$R_A = 7.0 \times 10^{-5} \text{ Moleküle pro Teilchen und Sekunde.}$$

Die Atombilanz im stationären Zustand bietet eine Kontrolle:

$$2R_A = F - k_d N.$$

2.5

Die Übergangsgeschwindigkeiten lauten

Übergang	Geschwindigkeit
$0 \rightarrow 1$, Adsorption	Fx_0
$1 \rightarrow 0$, Desorption	$k_d x_1$
$1 \rightarrow 2$, Adsorption	Fx_1
$2 \rightarrow 1$, Desorption	$2k_d x_2$
$2 \rightarrow 0$, Reaktion	$k_r x_2$

Der Faktor zwei bei der Desorption aus Zustand 2 ergibt sich daraus, dass jedes der beiden Atome desorbieren kann. Für die Reaktion im Zustand 2 gilt

$$\frac{1}{2} k_r m(m-1)x_m = \frac{1}{2} k_r (2)(1)x_2 = k_r x_2.$$

Adsorption ausgehend von Zustand 2 ist durch die vorgegebene Begrenzung auf zwei Atome ausgeschlossen. Die Differenz aus zu- und abfließendem Fluss für jeden Zustand ergibt

$$\begin{aligned} \frac{dx_0}{dt} &= -Fx_0 + k_d x_1 + k_r x_2, \\ \frac{dx_1}{dt} &= Fx_0 - k_d x_1 - Fx_1 + 2k_d x_2, \\ \frac{dx_2}{dt} &= Fx_1 - 2k_d x_2 - k_r x_2. \end{aligned}$$

Ihre Summe ist null, wie es die Erhaltung des Gesamtanteils erfordert:

$$\frac{d}{dt}(x_0 + x_1 + x_2) = 0.$$

2.6

Im stationären Zustand ergibt die Gleichung für x_2

$$Fx_1 = (2k_d + k_r)x_2.$$

Folglich gilt

$$a \equiv \frac{x_2}{x_1} = \frac{F}{2k_d + k_r} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{2(1.9 \times 10^{-3}) + 5.1 \times 10^4} = 2.74510 \times 10^{-9}.$$

Somit gilt

$$\boxed{\frac{x_2}{x_1} = 2.7 \times 10^{-9}.$$

Die Gleichung für x_0 im stationären Zustand ergibt

$$Fx_0 = k_d x_1 + k_r x_2 = (k_d + k_r a)x_1.$$

Daher gilt

$$b \equiv \frac{x_1}{x_0} = \frac{F}{k_d + k_r a} = \frac{F(2k_d + k_r)}{k_d(2k_d + k_r) + k_r F}.$$

Numerisch ergibt sich

$$b = 0.06862745 \dots,$$

also

$$\boxed{\frac{x_1}{x_0} = 6.9 \times 10^{-2}.$$

2.7

Die Anteile erfüllen

$$x_0 + x_1 + x_2 = 1, \quad x_1 = bx_0, \quad x_2 = abx_0.$$

Daraus folgt

$$\boxed{x_0 = \frac{1}{1 + b + ab}, \quad x_1 = \frac{b}{1 + b + ab}, \quad x_2 = \frac{ab}{1 + b + ab}.$$

Mit den ungerundeten Verhältnissen erhält man

$$x_0 = 0.935779816 \dots, \quad x_1 = 0.064220184 \dots, \quad x_2 = 1.7629069 \times 10^{-10}.$$

Damit gilt

$$\boxed{x_0 \simeq 0.936, \quad x_1 \simeq 0.064, \quad x_2 \simeq 1.8 \times 10^{-10}.$$

Der äußerst kleine Wert von x_2 spiegelt die sehr kurze Lebensdauer eines Teilchens wider, das zwei Atome trägt.

2.8

Jede $2 \rightarrow 0$ -Reaktion erzeugt ein Molekül. Ihre Übergangsgeschwindigkeit zählt bereits die Bildungsereignisse von Molekülen, sodass gilt

$$R_B = k_r x_2.$$

Daher gilt

$$R_B = (5.1 \times 10^4)(1.7629069 \times 10^{-10}) = 8.990825 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1},$$

oder

$$R_B = 9.0 \times 10^{-6} \text{ Moleküle pro Teilchen und Sekunde.}$$

Die zugehörige Atombilanz lautet

$$F(x_0 + x_1) = k_d(x_1 + 2x_2) + 2R_B,$$

und wird von den berechneten Anteilen erfüllt.

2.9

Unterscheidet man zwischen der gesamten Zufuhr durch Adsorption und speziell dem Eintreffen eines zweiten Atoms, ergeben sich die folgenden Markierungen.

Aussage	Modell A	Modell B	Keines der beiden Modelle
Die Adsorption von H-Atomen ist geschwindigkeitsbestimmend.	✓		
Die Desorption von H ₂ -Molekülen ist geschwindigkeitsbestimmend.			✓
Die bimolekulare Oberflächenreaktion ist geschwindigkeitsbestimmend.			✓
Die Adsorption des zweiten H-Atoms ist geschwindigkeitsbestimmend.		✓	
Die Zulassung einer Reaktion unabhängig von der Anzahl adsorbierter Atome verursacht einen Fehler von mindestens einem Faktor zwei.	✓		
Die Begrenzung der Adsorption auf zwei Atome verursacht einen Fehler von mindestens einem Faktor zwei.			✓

Bei **Modell A** werden Atome durch Desorption nur mit einer Geschwindigkeit von

$$k_d N = (1.9 \times 10^{-3})(5.2375 \times 10^{-5}) = 9.95 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1},$$

entfernt, was gegenüber $F = 1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ vernachlässigbar ist. Daher wird im Modell fast jedes eintreffende Atom verbraucht:

$$R_A \simeq \frac{F}{2}.$$

Die Zufuhr durch Adsorption bestimmt die Bildungsgeschwindigkeit.

Bei **Modell B** verliert ein einfach besetztes Teilchen sein Atom meist, bevor ein weiteres eintrifft. Die relevanten mittleren Zeiten betragen

$$\tau_{\text{arrival}} = \frac{1}{F} \simeq 7.1 \times 10^3 \text{ s}, \quad \tau_{\text{desorption}} = \frac{1}{k_d} \simeq 5.3 \times 10^2 \text{ s}.$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das zweite Atom eintrifft, bevor das erste desorbiert, beträgt

$$\frac{F}{F + k_d} = 0.0686 \simeq 6.9\%.$$

Sobald zwei Atome vorhanden sind, verläuft ihre Reaktion äußerst schnell:

$$\tau_{\text{reaction}} = \frac{1}{k_r} \simeq 2.0 \times 10^{-5} \text{ s.}$$

Das entscheidende langsame Ereignis ist somit die Adsorption eines **zweiten Atoms, während das erste auf dem Teilchen verbleibt**. Da k_r sehr groß ist, gilt tatsächlich

$$R_B \simeq Fx_1 \simeq \frac{F^2}{k_d + 2F}.$$

Die Oberflächenreaktion ist in beiden Modellen schnell, und die Aufgabenstellung setzt ausdrücklich eine rasche Desorption des neu gebildeten Moleküls voraus. Keiner dieser Prozesse ist geschwindigkeitsbestimmend.

Schließlich ergibt der Vergleich mit der angegebenen Simulationsgeschwindigkeit

$$\frac{R_A}{R_{\text{sim}}} = \frac{6.9950 \times 10^{-5}}{9.4 \times 10^{-6}} = 7.44,$$

während

$$\frac{R_B}{R_{\text{sim}}} = \frac{8.9908 \times 10^{-6}}{9.4 \times 10^{-6}} = 0.956.$$

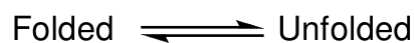
Modell A überschätzt die Bildungsgeschwindigkeit etwa um das **7.4-Fache**. Eine nichtganzzahlige mittlere Belegung ist zulässig, aber die Verwendung von N^2 bildet die Voraussetzung nicht ab, dass zwei Atome gleichzeitig auf demselben Teilchen vorhanden sein müssen. Modell B berücksichtigt diese Voraussetzung ausdrücklich.

Modell B liegt nur etwa **4.4% unter** dem Simulationswert. Seine Begrenzung auf zwei Atome führt daher unter diesen Bedingungen nicht zu einem Fehler, der auch nur annähernd einen Faktor zwei erreicht.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Proteinfaltung

Die Entfaltungsreaktion vieler kleiner Proteine lässt sich durch das folgende Gleichgewicht darstellen:



Sie dürfen annehmen, dass die Proteinfaltungsreaktion in einem einzigen Schritt abläuft. Die Lage dieses Gleichgewichts ändert sich mit der Temperatur; die Schmelztemperatur T_m ist als die Temperatur definiert, bei der die Hälfte der Moleküle entfaltet und die andere Hälfte gefaltet ist.

Die Intensität des Fluoreszenzsignals bei einer Wellenlänge von 356 nm einer $1.0 \mu\text{M}$ ($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$) Lösung des Proteins Chymotrypsin-Inhibitor 2 (CI2) wurde im Bereich von 58 bis 66 °C in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen:

Temperatur / °C	58	60	62	64	66
Fluoreszenzintensität (willkürliche Einheiten)	27	30	34	37	40

Eine $1.0 \mu\text{M}$ Lösung, in der alle Proteinmoleküle gefaltet sind, liefert bei 356 nm ein Fluoreszenzsignal von 21 Einheiten. Eine $1.0 \mu\text{M}$ Lösung, in der alle Proteinmoleküle entfaltet sind, liefert ein Fluoreszenzsignal von 43 Einheiten.

3.1 Berechnen Sie unter der Annahme, dass die Fluoreszenzintensität jeder Spezies direkt proportional zu ihrer Konzentration ist, den Anteil x der entfalteten Moleküle bei jeder Temperatur.

3.2 Geben Sie einen Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K in Abhängigkeit von x an und berechnen Sie damit den Wert von K bei jeder Temperatur.

3.3 Schätzen Sie den Wert von T_m für dieses Protein (auf 1°C gerundet).

Unter der Annahme, dass die Werte von ΔH° und ΔS° für die Proteinentfaltungsreaktion temperaturunabhängig sind, gilt:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C$$

wobei C eine Konstante ist.

3.4 Zeichnen Sie ein geeignetes Diagramm und bestimmen Sie daraus die Werte von ΔH° und ΔS° für die Proteinentfaltungsreaktion.

[Falls Sie keine Werte für ΔH° und ΔS° berechnen konnten, verwenden Sie für die folgenden Teilaufgaben die nachstehenden falschen Werte:

$$\Delta H^\circ = 130 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta S^\circ = 250 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.]$$

3.5 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der Entfaltungsreaktion bei 25°C .

[Falls Sie keinen Wert für K berechnen konnten, verwenden Sie für die folgenden Teilaufgaben den nachstehenden falschen Wert: $K = 3.6 \cdot 10^{-6}$]

Die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung der Faltungsreaktion des Proteins CI2 lässt sich bestimmen, indem man die Fluoreszenzintensität verfolgt, während sich eine Probe des entfalteten Proteins wieder faltet (üblicherweise wird dazu der pH-Wert der Lösung geändert). Bei der Rückfaltung einer $1.0 \mu\text{M}$ Lösung von entfaltetem CI2 wurde die Proteinkonzentration bei einer Temperatur von 25°C gemessen:

Zeit / ms	0	10	20	30	40
Konzentration / μM	1	0.64	0.36	0.23	0.14

3.6 Zeichnen Sie ein geeignetes Diagramm und bestimmen Sie daraus den Wert der Geschwindigkeitskonstante der Proteinfaltungsreaktion k_f bei 25°C .

[Falls Sie den Wert für k_f nicht berechnen konnten, verwenden Sie für die folgenden Teilaufgaben den nachstehenden falschen Wert: $k_f = 60 \text{ s}^{-1}$.]

3.7 Bestimmen Sie den Wert der Geschwindigkeitskonstante der Proteinentfaltungsreaktion k_u bei 25°C .

3.8 Bei 20°C beträgt die Geschwindigkeitskonstante der Proteinfaltungsreaktion 33 s^{-1} . Berechnen Sie die Aktivierungsenergie der Proteinfaltungsreaktion.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 3.1 Bei 58, 60, 62, 64, 66 °C gilt jeweils:

$$x = 0.273, 0.409, 0.591, 0.727, 0.864.$$

- 3.2

$$K = \frac{x}{1 - x}$$

Daraus ergibt sich in derselben Reihenfolge der Temperaturen:

$$K = 0.375, 0.692, 1.44, 2.67, 6.33.$$

- 3.3 $T_m \approx 61\text{ °C}$.

- 3.4 Tragen Sie $\ln K$ gegen $1/T$ auf:

$$\Delta H^\circ \approx +327\text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta S^\circ \approx +978\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}.$$

- 3.5 $K(25\text{ °C}) \approx 7.0 \times 10^{-7}$.

- 3.6 Tragen Sie $\ln([U]_t/[U]_0)$ gegen die Zeit auf:

$$k_f \approx 49.6\text{ s}^{-1} \approx 50\text{ s}^{-1}.$$

- 3.7 $k_u \approx 3.5 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$.

- 3.8 $E_a \approx 59\text{ kJ mol}^{-1}$, beziehungsweise etwa 60 kJ mol^{-1} bei Verwendung des aus dem Diagramm gerundeten Werts $k_f = 50\text{ s}^{-1}$.

Lösung

Mit F und U werden der gefaltete beziehungsweise entfaltete Chymotrypsin-Inhibitor 2 (CI2) bezeichnet. Dabei handelt es sich um Konformationszustände desselben Proteins. Seine Aminosäuresequenz ist nicht angegeben, daher lässt sich aus den Daten keine SMILES-Darstellung des Moleküls angeben; eine gewöhnliche SMILES-Darstellung würde den Unterschied zwischen seiner gefalteten und entfalteten Konformation nicht beschreiben.

Die folgenden numerischen Ergebnisse beruhen auf Ausgleichsgeraden nach der Methode der kleinsten Quadrate für jeweils alle fünf Messpunkte; für die anschließenden Berechnungen werden die ungerundeten Anpassungsparameter beibehalten. Wir verwenden $R = 8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$.

3.1 — Anteil entfalteter Moleküle

Wenn der entfaltete Anteil x beträgt, ist der gefaltete Anteil $1 - x$. Da die Fluoreszenzbeiträge proportional zur Konzentration und additiv sind, gilt für die gemessene Intensität I :

$$I = 21(1 - x) + 43x = 21 + 22x.$$

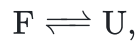
Somit gilt:

$$x = \frac{I - 21}{22}.$$

Temperatur / °C	I	x
58	27	$6/22 = 0.2727$
60	30	$9/22 = 0.4091$
62	34	$13/22 = 0.5909$
64	37	$16/22 = 0.7273$
66	40	$19/22 = 0.8636$

3.2 — Gleichgewichtskonstanten

Für das Entfaltungsgleichgewicht mit den oben definierten Zustandsbezeichnungen



lautet die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{[U]}{[F]}.$$

Bezeichnet man die gesamte Proteinkonzentration mit c_{tot} , gilt:

$$[U] = xc_{\text{tot}}, \quad [F] = (1 - x)c_{\text{tot}},$$

also

$$K = \frac{x}{1 - x} = \frac{I - 21}{43 - I}.$$

Temperatur / °C	K
58	$6/16 = 0.375$
60	$9/13 = 0.6923$
62	$13/9 = 1.4444$
64	$16/6 = 2.6667$
66	$19/3 = 6.3333$

Diese Gleichgewichtskonstanten sind dimensionslos.

3.3 — Schmelztemperatur

Bei der Schmelztemperatur gilt:

$$x = \frac{1}{2}, \quad K = 1.$$

Die zugehörige Fluoreszenzintensität beträgt:

$$I_m = \frac{21 + 43}{2} = 32.$$

Dieser Wert liegt zwischen den Intensitäten von 30 bei 60 °C und 34 bei 62 °C. Lineare Interpolation ergibt:

$$T_m = 60 + \frac{32 - 30}{34 - 30}(62 - 60) = 61 \text{ °C}.$$

Damit ergibt sich auf ganze Grad gerundet:

$$T_m = 61 \text{ °C}.$$

3.4 — Enthalpie und Entropie der Entfaltung

Die thermodynamischen Beziehungen

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

und

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

ergeben:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}.$$

Tragen Sie daher $\ln K$ **auf der vertikalen Achse gegen $1/T$ in K^{-1} auf der horizontalen Achse** auf und verwenden Sie dabei absolute Temperaturen.

T / K	$1/T / \text{K}^{-1}$	$\ln K$
331.15	0.00301978	-0.98083
333.15	0.00300165	-0.36772
335.15	0.00298374	0.36772
337.15	0.00296604	0.98083
339.15	0.00294855	1.84583

Die Punkte liegen näherungsweise auf einer fallenden Geraden. Eine Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate ergibt:

$$\ln K = - (3.93049 \times 10^4 \text{ K}) \frac{1}{T} + 117.65318.$$

Die Steigung beträgt $-\Delta H^\circ/R$, also gilt:

$$\Delta H^\circ = -R(\text{Steigung}) \approx (8.314)(3.93049 \times 10^4) \text{ J mol}^{-1}.$$

Daraus folgt:

$$\boxed{\Delta H^\circ \approx +327 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Der Achsenabschnitt beträgt $C = \Delta S^\circ/R$, woraus sich ergibt:

$$\Delta S^\circ = RC \approx (8.314)(117.65318) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

und somit

$$\boxed{\Delta S^\circ \approx +978 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.$$

Die Entfaltung ist endotherm und weist eine positive Standardentropieänderung auf. Zur Konsistenzprüfung liefert die Ausgleichsgerade:

$$T_m = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} \approx 334.07 \text{ K} = 60.92^\circ \text{C},$$

in Übereinstimmung mit Teilaufgabe 3.3.

3.5 — Gleichgewichtskonstante bei 25 °C

Bei 25 °C gilt:

$$T = 298.15 \text{ K}.$$

Die direkte Verwendung der angepassten Gleichung vermeidet Rundungsfehler bei der Extrapolation:

$$\ln K = -\frac{39304.939}{298.15} + 117.65318 = -14.1762.$$

Daher gilt:

$$K = e^{-14.1762} = 6.97 \times 10^{-7},$$

also

$$\boxed{K(25^\circ\text{C}) \approx 7.0 \times 10^{-7}}.$$

Das Gleichgewicht liegt stark auf der Seite des gefalteten Proteins.

3.6 — Geschwindigkeitskonstante der Faltung

Die abnehmenden Konzentrationen in der Tabelle mit den kinetischen Daten beziehen sich auf das entfaltete Protein. Da der Anteil des entfalteten Proteins im Gleichgewicht bei 25 °C nur

$$x_{\text{eq}} = \frac{K}{1 + K} \approx 7.0 \times 10^{-7},$$

beträgt, ist die Entfaltung als Rückreaktion während dieser Messungen vernachlässigbar. Die Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung für die Faltung lautet daher:

$$-\frac{d[U]}{dt} = k_f[U].$$

Integration ergibt:

$$[U]_t = [U]_0 e^{-k_f t},$$

oder

$$\ln\left(\frac{[U]_t}{[U]_0}\right) = -k_f t.$$

Tragen Sie $\ln([U]_t/[U]_0)$ **auf der vertikalen Achse gegen t in Sekunden auf der horizontalen Achse** auf.

t / s	$[U]_t/[U]_0$	$\ln([U]_t/[U]_0)$
0.000	1.00	0.00000
0.010	0.64	-0.44629
0.020	0.36	-1.02165
0.030	0.23	-1.46968
0.040	0.14	-1.96611

Der Graph ist näherungsweise eine Gerade durch den Ursprung mit negativer Steigung. Eine Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate ergibt:

$$\ln\left(\frac{[U]_t}{[U]_0}\right) = 0.01038 - (49.556 \text{ s}^{-1})t.$$

Folglich gilt:

$$\boxed{k_f = 49.6 \text{ s}^{-1} \approx 50 \text{ s}^{-1}}.$$

Bei einer exakten Behandlung als reversible Reaktion würde vor dem Logarithmieren die Gleichgewichtskonzentration abgezogen, und die Abklingkonstante wäre $k_f + k_u$. Bei der Genauigkeit dieser Daten ist die Korrektur vernachlässigbar.

3.7 — Geschwindigkeitskonstante der Entfaltung

Im Gleichgewicht sind die Geschwindigkeiten der Entfaltung und der Faltung gleich:

$$k_u[F]_{\text{eq}} = k_f[U]_{\text{eq}}.$$

Daher gilt:

$$\frac{k_u}{k_f} = \frac{[U]_{\text{eq}}}{[F]_{\text{eq}}} = K,$$

also

$$k_u = Kk_f.$$

Mit den ungerundeten Ergebnissen ergibt sich:

$$k_u = (6.9718 \times 10^{-7})(49.556 \text{ s}^{-1}) = 3.4549 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

Somit gilt:

$$\boxed{k_u \approx 3.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}.$$

3.8 — Aktivierungsenergie der Faltung

Die Arrhenius-Gleichung lautet:

$$k_f = Ae^{-E_a/(RT)}.$$

Unter der Annahme eines konstanten präexponentiellen Faktors in diesem Temperaturintervall gilt:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Hierbei sind:

$$\begin{aligned} T_1 &= 293.15 \text{ K}, & k_1 &= 33 \text{ s}^{-1}, \\ T_2 &= 298.15 \text{ K}, & k_2 &= 49.556 \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$E_a = \frac{R \ln(k_2/k_1)}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln(49.556/33)}{(1/293.15 - 1/298.15) \text{ K}^{-1}}.$$

Dies ergibt:

$$E_a \approx 5.91 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1},$$

oder

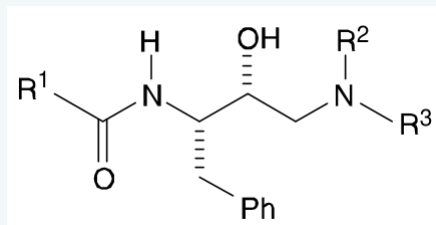
$$\boxed{E_a \approx 59 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Die Verwendung des aus dem Diagramm gerundeten Werts $k_f = 50 \text{ s}^{-1}$ ergibt etwa 60 kJ mol^{-1} , was mit der grafischen Genauigkeit vereinbar ist.

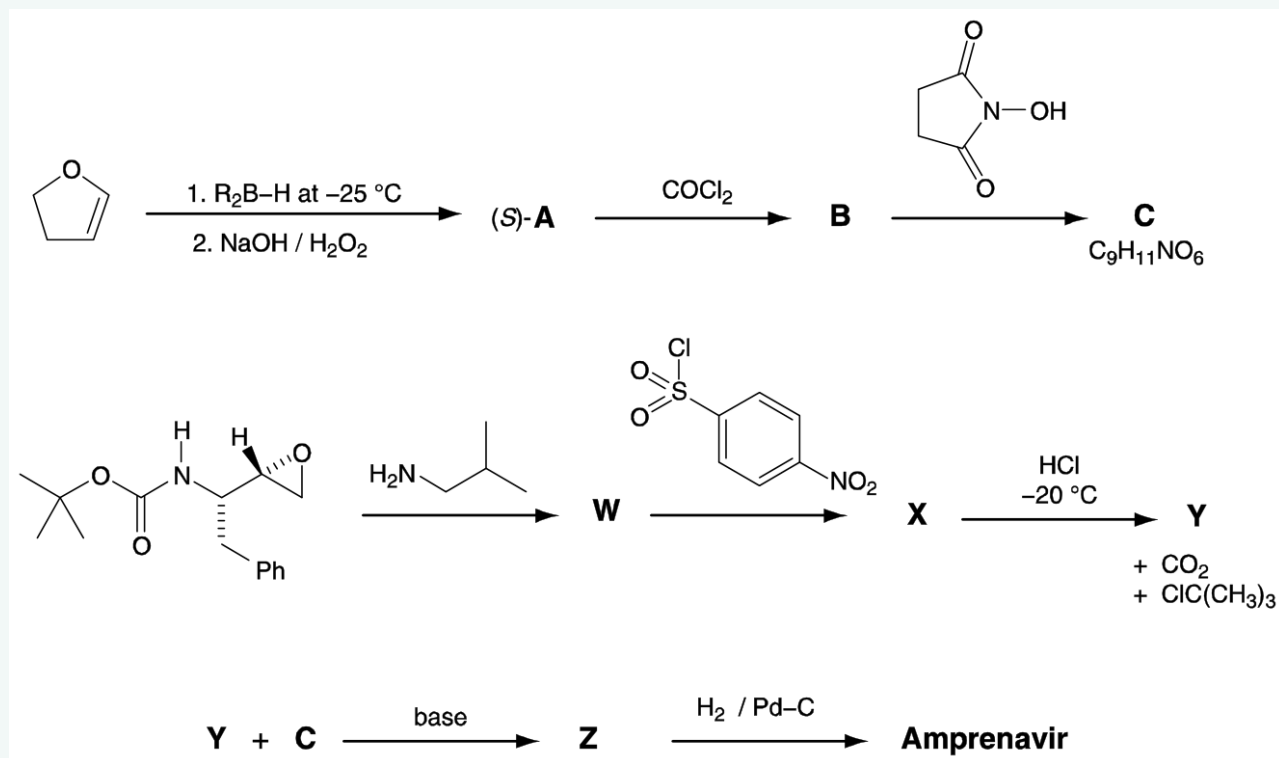
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Synthese von Amprenavir

Eine Klasse von Arzneistoffen gegen HIV, die als *Proteaseinhibitoren* bezeichnet werden, wirkt durch Blockierung des aktiven Zentrums eines der Enzyme, die am Zusammenbau der Viren innerhalb der Wirtszelle beteiligt sind. Zwei erfolgreiche Arzneistoffe, *Saquinavir* und *Amprenavir*, enthalten die unten gezeigte Struktureinheit, die den Übergangszustand im Enzym nachahmt. In der Struktur können R^1 , R^2 und R^3 für beliebige Atome oder Gruppen außer Wasserstoff stehen.



Amprenavir lässt sich nach dem unten gezeigten konvergenten Syntheschema herstellen.



Das im ersten Schritt verwendete Reagenz R_2B-H ist chiral.

Produkt **A** entsteht als (*S*)-Enantiomer.

Drei der Signale im ^1H -NMR-Spektrum von Amprenavir verschwinden beim Schütteln mit D_2O : δ 4.2 (2H), δ 4.9 (1H) und δ 5.1 (1H).

4.1 Schlagen Sie Strukturen vor für:

- die Zwischenprodukte **A**, **B**, **C**, **W**, **X**, **Y** und **Z**,
- Amprenavir*.

Ihre Antworten sollen die Stereochemie an jedem Zentrum eindeutig zeigen.

Antworten

- **4.1(a), A — (3*S*)-Tetrahydrofuran-3-ol.**
O[C@@H]1COCC1
- **4.1(a), B — Chlorameisensäure-(3*S*)-tetrahydrofuran-3-ylester.**
O=C(Cl)O[C@@H]1COCC1
- **4.1(a), C — N-Succinimidyl-(3*S*)-tetrahydrofuran-3-ylcarbonat**, das aktivierte Carbonat von A.
O=C(ON1C(=O)CCC1=O)O[C@@H]1COCC1
- **4.1(a), W — tert-Butyl-[(2*S*,3*R*)-3-hydroxy-4-[(2-methylpropyl)amino]-1-phenylbutan-2-yl]carbamat.**
CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](Cc1ccccc1)[C@H](O)CNCC(C)C
- **4.1(a), X — tert-Butyl-[(2*S*,3*R*)-3-hydroxy-4-[(2-methylpropyl)(4-nitrobenzolsulfonyl)amino]-1-phenylbutan-2-yl]carbamat.**
CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](Cc1ccccc1)[C@H](O)CN(CC(C)C)S(=O)(=O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1
- **4.1(a), Y — N-[(2*R*,3*S*)-3-Amino-2-hydroxy-4-phenylbutyl]-N-(2-methylpropyl)-4-nitrobenzolsulfonamid**, dargestellt als freie Base.
N[C@@H](Cc1ccccc1)[C@H](O)CN(CC(C)C)S(=O)(=O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1
- **4.1(a), Z — (3*S*)-Tetrahydrofuran-3-yl-[(2*S*,3*R*)-3-hydroxy-4-[(2-methylpropyl)(4-nitrobenzolsulfonyl)amino]-1-phenylbutan-2-yl]carbamat.**
O=C(O[C@@H]1COCC1)N[C@@H](Cc1ccccc1)[C@H](O)CN(CC(C)C)S(=O)(=O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1
- **4.1(b), Amprenavir — das 4-Amino-Analogon von Z.** Sein Tetrahydrofuran-Zentrum besitzt die Konfiguration (3*S*), und seine Aminoalkohol-Kette hat bei Nummerierung von der phenyltragenden Methylengruppe aus die Konfiguration (2*S*, 3*R*).
O=C(O[C@@H]1COCC1)N[C@@H](Cc1ccccc1)[C@H](O)CN(CC(C)C)S(=O)(=O)c1ccc(N)cc1

Lösung

4.1(a): Identifizierung der Zwischenprodukte

A: asymmetrische Hydroborierung–Oxidation.

Das als Ausgangsstoff eingesetzte Alken ist **2,3-Dihydrofuran**, C1COC=C1. Bei der Hydroborierung wird Bor an das vom Ringsauerstoff weiter entfernte Alken-Kohlenstoffatom und Wasserstoff an das diesem Sauerstoff benachbarte Kohlenstoffatom addiert. Die Oxidation ersetzt die Kohlenstoff–Bor-Bindung unter Erhaltung der Konfiguration durch eine Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindung.

Das Produkt ist daher Tetrahydrofuran-3-ol. Die Aufgabenstellung gibt die Bildung des (*S*)-Enantiomers vor, womit **A** als (*3S*)-**Tetrahydrofuran-3-ol** feststeht.

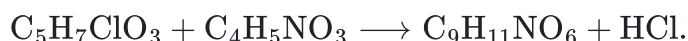
B und C: Bildung eines aktivierten Carbonats.

Der Alkoholsauerstoff von **A** greift **Phosgen**, $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{Cl}$, an, wobei Chlorid verdrängt wird und Chlorameisensäureester **B** entsteht:

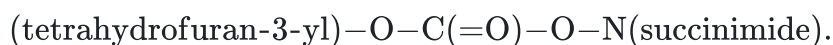


Hier hat Chlorwasserstoff den SMILES-Code `Cl`. Das stereogene Kohlenstoffatom bleibt unverändert, sodass **B** die (*3S*)-Konfiguration beibehält.

Das nächste Reagenz ist **N-Hydroxysuccinimid**, $\text{ON}1\text{C}(=\text{O})\text{CCC}1=\text{O}$. Sein Hydroxylsauerstoff ersetzt das verbleibende Chlorid von **B**, wobei das aktivierte Carbonat **C** entsteht:



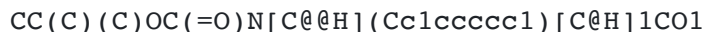
Somit enthält **C** die Verknüpfung



Seine Summenformel entspricht genau der angegebenen Formel $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_6$. Auch hier findet die Reaktion am Carbonylkohlenstoff statt, sodass das Stereozentrum im Tetrahydrofuran die Konfiguration (*3S*) beibehält.

W: regioselektive Epoxidöffnung.

Das als Ausgangsstoff eingesetzte Epoxid ist **tert-Butyl-[(1*S*)-1-[(2*S*)-oxiran-2-yl]-2-phenylethyl]carbamat**:



Das Nukleophil ist **2-Methylpropan-1-amin (Isobutylamin)**, $\text{CC}(\text{C})\text{CN}$. Sein Stickstoff greift das sterisch weniger gehinderte, endständige Epoxid-Kohlenstoffatom an. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung an diesem Kohlenstoffatom wird gespalten; eine anschließende Protonenübertragung liefert den Alkohol und das sekundäre Amin in **W**:



Die gemeinsame Kette aus vier Kohlenstoffatomen wird von der phenyltragenden Methylengruppe aus nummeriert: C2 trägt die geschützte Aminogruppe, und C3 trägt die neu gebildete Hydroxylgruppe.

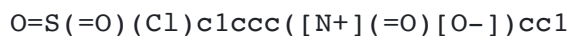
An keinem der vorhandenen Stereozentren erfolgt eine geometrische Inversion. Dennoch ändert sich der Deskriptor des substituierten Epoxid-Kohlenstoffatoms von *S* zu *R*, da sich seine CIP-Prioritäten ändern:

Am substituierten Epoxid-Kohlenstoffatom	Nach der Öffnung am Alkohol-Kohlenstoffatom
1 : Sauerstoff	1 : Hydroxylsauerstoff
2 : endständiges Epoxid-Kohlenstoffatom, dessen nächste Atome O, H, H sind	2 : benachbartes aminotragendes Kohlenstoffatom, dessen nächste Atome N, C, H sind
3 : benachbartes aminotragendes Kohlenstoffatom, dessen nächste Atome N, C, H sind	3 : endständiges Aminomethyl-Kohlenstoffatom, dessen nächste Atome N, H, H sind
4 : Wasserstoff	4 : Wasserstoff

Die Vertauschung der Prioritäten 2 und 3 ändert den Deskriptor, ohne die Geometrie zu verändern. Folglich besitzt **W** die erforderliche (2*S*, 3*R*)-Konfiguration.

X: Sulfonamidbildung.

Das Reagenz ist **4-Nitrobenzolsulfonylchlorid**:



Das sekundäre aliphatische Amin von **W** greift den Schwefel an und verdrängt Chlorid. Dieser Stickstoff ist nukleophiler als der Carbamatstickstoff oder der Alkoholsauerstoff. Sein N–H-Wasserstoff wird durch die 4-Nitrobenzolsulfonylgruppe ersetzt, wodurch das tertiäre Sulfonamid **X** entsteht:

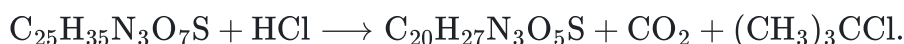


Die Hydroxylgruppe und die Konfigurationen beider Kohlenstoffatome bleiben erhalten.

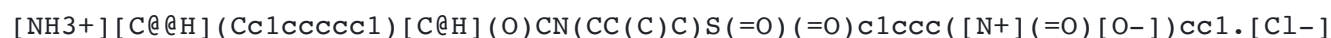
Y: Abspaltung der Boc-Schutzgruppe.

Chlorwasserstoff spaltet die tert-Butoxycarbonylgruppe (Boc-Gruppe) ab und setzt dadurch das primäre Amin frei. Die angegebenen Nebenprodukte sind **Kohlenstoffdioxid**, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, und **2-Chlor-2-methylpropan (tert-Butylchlorid)**, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{Cl}$.

Wird **Y** als neutrale freie Base geschrieben, ergibt sich die ausgeglichene Gleichung:



Bei einem Überschuss an Chlorwasserstoff wird die primäre Aminogruppe protoniert. Das entsprechende **Hydrochlorid von Y** ist:



Die Base im folgenden Schritt macht das Amin für die Kupplung verfügbar. Keines der Stereozentren verändert sich. Die Deskriptoren (2*R*, 3*S*) im Sulfonamidnamen von **Y** ergeben sich ausschließlich daraus, dass seine Seitenkette vom entgegengesetzten Ende aus nummeriert wird.

Z: Kupplung der beiden Synthesefragmente.

Das primäre Amin von **Y** greift die Carbonylgruppe des Carbonats **C** an. Beim Zerfall des tetraedrischen Zwischenprodukts wird die von N-Hydroxysuccinimid abgeleitete Abgangsgruppe abgespalten, wobei das Carbamat **Z** entsteht:

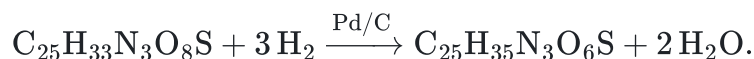


Die Aminogruppe wird bevorzugt gegenüber der Alkoholgruppe acyliert. Das Produkt behält daher eine freie Hydroxylgruppe und erhält die Verknüpfung, die die Aminoalkohol-Kette mit dem (3*S*)-Tetrahydrofuran-Fragment verbindet.

Alle drei Stereozentren behalten ihre Konfigurationen bei: (2*S*, 3*R*) in der Aminoalkohol-Kette und (3*S*) im Tetrahydrofuranring.

4.1(b): Bildung und Identifizierung von Amprenavir

Durch katalytische Hydrierung wird die para-Nitrogruppe von **Z** zu einer Aminogruppe reduziert:



Wasserstoff hat den SMILES-Code $[\text{H}][\text{H}]$, Wasser den SMILES-Code O . Kein stereogenes Kohlenstoffatom wird verändert, sodass die oben angegebene Struktur von Amprenavir entsteht.

Das Produkt enthält genau vier austauschbare Wasserstoffatome:

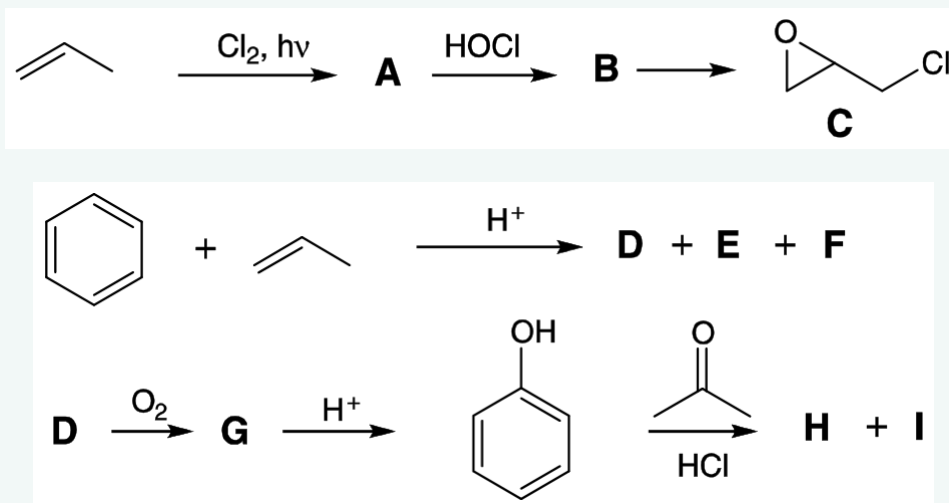
- Die aromatische NH_2 -Gruppe ist für das **2H-Signal bei $\delta 4.2$** verantwortlich.
- Die Alkoholgruppe OH und die Carbamatgruppe NH sind für die **beiden 1H-Signale bei $\delta 4.9$ und $\delta 5.1$** verantwortlich.
- Der Sulfonamidstickstoff trägt keinen Wasserstoff.

Die beiden Einprotonensignale müssen zur Bestimmung der Struktur nicht einzeln zugeordnet werden; das beschriebene Austauschexperiment identifiziert sie gemeinsam als OH und NH . Ihr Verschwinden bei Behandlung mit D_2O stimmt mit dem vorgeschlagenen Produkt überein.

Die Ergebnisse wurden mit den von den Veranstaltern veröffentlichten offiziellen Ergebnissen abgeglichen.

Aufgabe 5: Epoxidharze

Die Synthese von Epoxidharzen ist weltweit ein Industriezweig mit Milliardenumsätzen in US-Dollar. Epoxidharze sind Hochleistungsklebstoffe, die durch die Reaktion eines Bisepoxids mit einem Diamin hergestellt werden. Das Bisepoxid wird aus **H** und Epichlorhydrin, **C**, hergestellt. Die Verbindungen **C** und **H** können nach den folgenden Schemata synthetisiert werden.



Die Synthese von Epichlorhydrin **C** beginnt mit der Reaktion von Propen mit Chlor unter Lichteinwirkung.

5.1 Zeichnen Sie die Strukturen von **A** und **B**.

5.2 Geben Sie die Formel eines geeigneten Reagenzes für die Umwandlung von **B** in Epichlorhydrin **C** an.

Die Synthese von **H** beginnt mit der Reaktion von Benzol mit Propen in Gegenwart eines Säurekatalysators, wobei **D** als Hauptprodukt und **E** und **F** als Nebenprodukte entstehen.

5.3 Zeichnen Sie anhand der folgenden Daten die Strukturen von **D**, **E** und **F**:

D: Elementarzusammensetzung: C 89.94 %, H 10.06 %; 6 Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum.

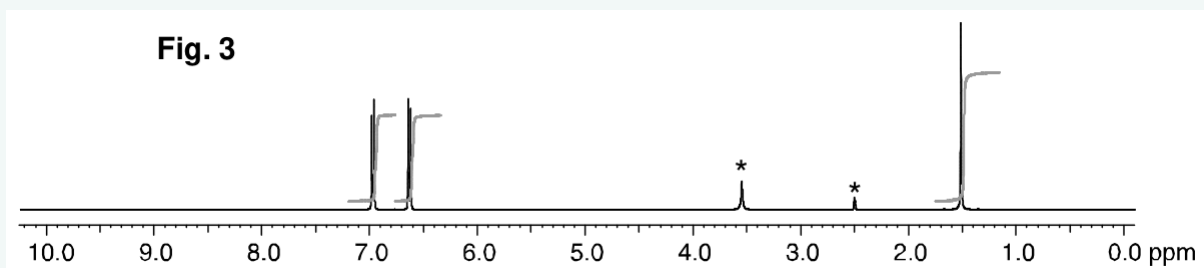
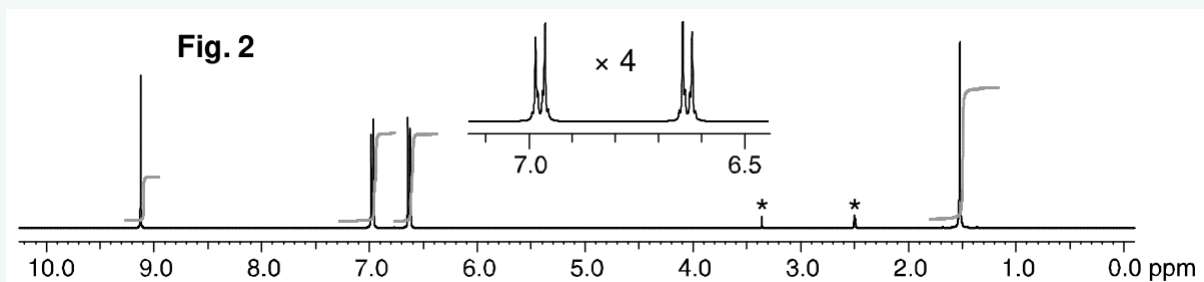
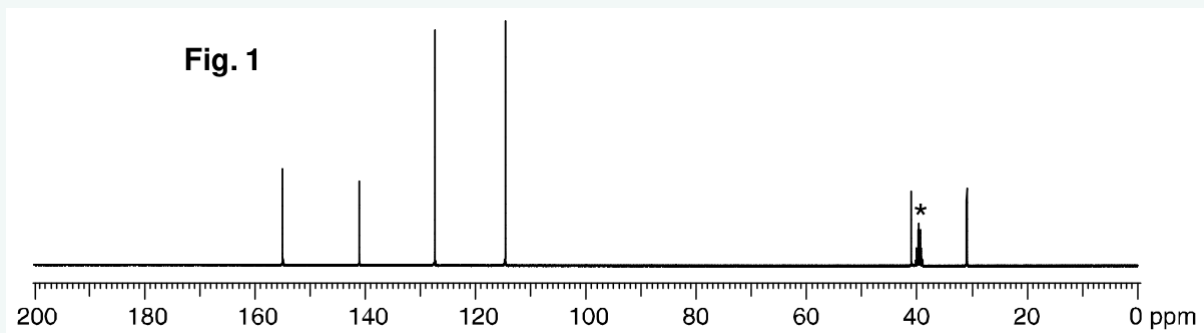
E: Elementarzusammensetzung: C 88.82 %, H 11.18 %; 4 Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum.

F: Elementarzusammensetzung: C 88.82 %, H 11.18 %; 5 Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum.

Beim Durchleiten von Sauerstoff durch eine heiße Lösung von **D** entsteht **G**, das unter Säureeinwirkung Phenol (Hydroxybenzol) und Aceton (Propanon) ergibt. **G** färbt weißes Iodidstärkepapier dunkelblau. **G** weist 6 Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum und die folgenden Signale im ^1H -NMR-Spektrum auf: δ 7.78 (1H, s), 7.45 – 7.22 (5H, m), 1.56 (6H, s); die Zugabe von D_2O führt zum Verschwinden des Signals bei $\delta = 7.78$.

5.4 Zeichnen Sie die Struktur von **G**.

Die Einwirkung von Salzsäure auf Phenol und Aceton ergibt die Verbindung **H**. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **H** ist in Abb. 1 dargestellt. Das ^1H -NMR-Spektrum ist in Abb. 2 zusammen mit einer vierfachen Vergrößerung des Bereichs 6.5 – 7.1 ppm dargestellt. Das ^1H -NMR-Spektrum nach Zugabe eines Tropfens D_2O ist in Abb. 3 dargestellt. Die vom Lösungsmittel verursachten Peaks sind mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet.



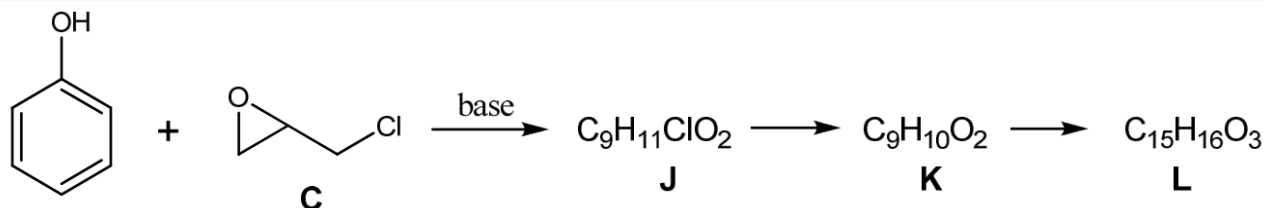
5.5 Zeichnen Sie die Struktur von **H**.

5.6 Zeichnen Sie eine mesomere Grenzstruktur von Phenol, die die regioselective Bildung von **H** erklärt.

Bei der Reaktion von Phenol mit Aceton entsteht auch eine zweite Verbindung, **I**. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **I** weist 12 Signale auf. Das ^1H -NMR-Spektrum weist die folgenden Signale auf: δ 7.50 – 6.51 (8H, m), 5.19 (1H, s), 4.45 (1H, s), 1.67 (6H, s); die Zugabe von D_2O führt zum Verschwinden der Signale bei $\delta = 5.19$ und 4.45

5.7 Zeichnen Sie eine Struktur für **I**.

Überschüssiges Phenol reagiert mit Epichlorhydrin **C** in Gegenwart einer Base zur Verbindung **L**, die 6 Signale in ihrem ^{13}C -NMR-Spektrum aufweist. Wird die Reaktion vor ihrem vollständigen Ablauf abgebrochen, können auch die Verbindungen **J** und **K** isoliert werden. Verbindung **L** entsteht aus Verbindung **K**, und Verbindung **K** entsteht aus Verbindung **J**.



5.8 Zeichnen Sie die Strukturen von **J**, **K** und **L**.

Die Umsetzung von **H** mit einem großen Überschuss an Epichlorhydrin **C** und einer Base ergibt ein monomeres Bisepoxid **M**. **M** enthält weder Chloratome noch OH-Gruppen.

5.9 Zeichnen Sie die Struktur von **M**.

Die Umsetzung von **H** mit einem geringen Überschuss an Epichlorhydrin und einer Base ergibt **N**. **N** hat die Form: Endgruppe 1-[Wiederholungseinheit]_n-Endgruppe 2, wobei *n* ungefähr 10 – 15 beträgt. **N** enthält keine Chloratome und enthält eine OH-Gruppe pro Wiederholungseinheit.

5.10 Zeichnen Sie die Struktur von **N** in der oben angegebenen Form:

(Endgruppe 1-[Wiederholungseinheit]_n-Endgruppe 2).

5.11 Zeichnen Sie die Wiederholungseinheit des polymeren Epoxidharzes **O**, das bei der Reaktion des Bisepoxids **M** mit Ethan-1,2-diamin entsteht.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

In den folgenden Polymerstrukturen bezeichnet [*] eine Verknüpfungsstelle, kein tatsächliches Atom. Es seien definiert:

- **Q**: die **4,4'-Isopropylidendiphenylen-Gruppe**, [*]c1ccc(C(C)(C)c2ccc([*])cc2)cc1. Jede äußere Verknüpfungsstelle befindet sich para zur zentralen C(CH₃)₂-Gruppe.
- **g**: die **Glycidylgruppe (Oxiran-2-ylmethylgruppe)**, [*]CC1CO1, die über ihr exocyclisches Methylen-Kohlenstoffatom gebunden ist.

Die Bedingungen legen keine absolute Stereochemie fest. In den SMILES chiraler Produkte bleibt die Konfiguration daher unbestimmt; gemeint sind racemische Produkte oder Stereoisomerengemische.

- **5.1 — A**: Allylchlorid, **3-Chlorprop-1-en**, C=CCC1. **B**: **1,3-Dichlorpropan-2-ol**, OC(CC1)CC1.
- **5.2 —** Ein geeignetes Reagenz ist **Natriumhydroxid**, NaOH, [Na+] . [OH-].

- **5.3 — D: Cumol (Propan-2-ylbenzol)**, CC(C)c1ccccc1. **E: 1,4-Diisopropylbenzol**, CC(C)c1ccc(C(C)C)cc1. **F: 1,2-Diisopropylbenzol**, CC(C)c1ccccc1C(C)C.
- **5.4 — G: Cumolhydroperoxid**, CC(C)(OO)c1ccccc1.
- **5.5 — H: Bisphenol A, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan**, CC(C)(c1ccc(O)cc1)c1ccc(O)cc1.
- **5.6 — Die mesomere Oxonium-Grenzstruktur von Phenol mit einem Carbanion in para-Stellung**, $[OH^+]=C1C=C[CH^-]C=C1$: Der Sauerstoff trägt eine positive Ladung, und das Kohlenstoffatom para zum Sauerstoff trägt eine negative Ladung.
- **5.7 — I: 2-(2-Hydroxyphenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)propan**, das ortho/para-Isomer von Bisphenol A, CC(C)(c1ccccc1O)c1ccc(O)cc1.
- **5.8 — J: 1-Chlor-3-phenoxypropan-2-ol**, OC(CC1)COc1ccccc1. **K: Phenylglycidylether, 2-(Phenoxymethyl)oxiran**, c1ccc(OCC2CO2)cc1. **L: 1,3-Diphenoxypropan-2-ol**, OC(COc1ccccc1)COc1ccccc1.
- **5.9 — M: Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA)**, CC(C)(c1ccc(OCC2CO2)cc1)c1ccc(OCC2CO2)cc1.
- **5.10 — N: das Bisphenol-A-Epichlorhydrin-Oligomer mit Glycidyl-Endgruppen**,

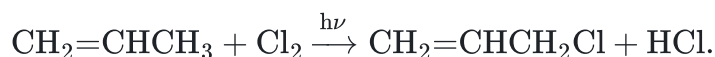
$$\underbrace{g-O-Q-O-}_{\text{Endgruppe 1}} \left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}^-Q-\text{O}- \right]_n \underbrace{g}_{\text{Endgruppe 2}} .$$

 Der SMILES des Wiederholungsfragments lautet [*]CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(O[*])cc2)cc1.
- **5.11 — O: das mit Ethan-1,2-diamin gehärtete DGEBA-Harz**. Seine DGEBA-Brücke mit geöffneten Epoxidringen ist [*]CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*])cc2)cc1. Vollständig umgesetzte Diamin-Verknüpfungsstellen sind [*]N([*])CCN([*])[*], wobei jeder Stickstoff an zwei solcher Brücken gebunden ist. Die anfängliche lineare Wiederholungseinheit vor der weiteren Reaktion der verbleibenden N-H-Bindungen lautet [*]NCCNCC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*])cc2)cc1.

Lösung

5.1 — Allylische Chlorierung und Chlorhydrinbildung

Propen, C=CC, geht unter den im Schema vorgesehenen photochemischen Bedingungen mit Chlor, Cl2, eine allylische Substitution ein. Der Ersatz eines allylischen Wasserstoffatoms ergibt **A**, Allylchlorid:



Das Koppelprodukt ist Chlorwasserstoff, Cl.

Anschließend addiert sich hypochlorige Säure, OCl, an die Doppelbindung. Beim erwarteten Hauptprodukt, einem Chlorhydrin, befindet sich die Hydroxygruppe am höher substituierten Alken-Kohlenstoffatom:



Somit besitzt **B** ein zentrales Kohlenstoffatom mit einer Hydroxygruppe und zwei identische Chlormethylgruppen.

5.2 — Bildung von Epichlorhydrin

Natriumhydroxid überführt **B** in sein Alkoholat, **1,3-Dichlorpropan-2-olat**, $[\text{O}-]\text{C}(\text{CCl})\text{CCl}$. Der Sauerstoff greift intramolekular eines der benachbarten Chlormethyl-Kohlenstoffatome an, wobei Chlorid, $[\text{Cl}-]$, verdrängt wird und der dreigliedrige Epoxidring entsteht.

Das Produkt **C** ist **Epichlorhydrin, 2-(Chlormethyl)oxiran**, ClCC1CO1 . Die ausgeglichene Gesamtgleichung lautet



Die weiteren Produkte sind Natriumchlorid, $[\text{Na}+] \cdot [\text{Cl}-]$, und Wasser, o. Die beiden äquivalenten Chlormethylgruppen von **B** führen zu racemischem **C**.

5.3 — Identifizierung der Alkylbenzole

Mit den üblichen molaren Atommassen von 12.01 g mol^{-1} für Kohlenstoff und 1.008 g mol^{-1} für Wasserstoff ergibt sich für eine Probe von 100.00 g:

Verbindung	Stoffmenge der Kohlenstoffatome	Stoffmenge der Wasserstoffatome	H:C-Atomverhältnis
D	$89.94/12.01 = 7.489 \text{ mol}$	$10.06/1.008 = 9.980 \text{ mol}$	1.333
E, F	$88.82/12.01 = 7.396 \text{ mol}$	$11.18/1.008 = 11.09 \text{ mol}$	1.500

Die Alkylierung von Benzol, c1ccccc1 , mit k Molekülen Propen ergibt die Summenformel

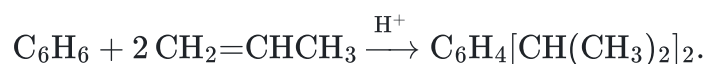
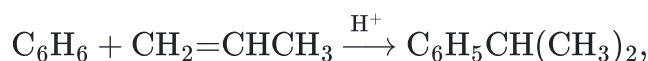


Folglich gilt

$$\frac{6+6k}{6+3k} = \begin{cases} 4/3 & \Rightarrow k = 1, \\ 3/2 & \Rightarrow k = 2. \end{cases}$$

Somit hat **D** die Summenformel C_9H_{12} , während **E** und **F** die Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ haben.

Der Säurekatalysator wird durch ein Wasserstoffion, $[\text{H}+]$, dargestellt. Die Protonierung von Propen erzeugt ein sekundäres Isopropyl-Elektrophil, dargestellt als **Propan-2-yl-Kation**, $\text{C}[\text{CH}+]\text{C}$. Durch elektrophile aromatische Substitution werden daher Isopropylgruppen eingeführt:



Die zweite Gleichung gilt jeweils für das ortho- und das para-Produkt.

Die Äquivalenzen ihrer Kohlenstoffatome ermöglichen die Identifizierung der Strukturen:

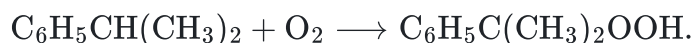
Verbindung	Aromatische Kohlenstoffumgebungen	Kohlenstoffumgebungen der Seitenketten	Insgesamt
D: Cumol	4: ipso, ortho, meta, para	2: Methin und äquivalente Methylgruppen	6

Verbindung	Aromatische Kohlenstoffumgebungen	Kohlenstoffumgebungen der Seitenketten	Insgesamt
E: para-Diisopropylbenzol	2: substituierte und protonentragende Kohlenstoffatome	2	4
F: ortho-Diisopropylbenzol	3: drei Paare äquivalenter Atome	2	5

Das meta-Isomer hätte vier aromatische Umgebungen und insgesamt sechs Kohlenstoffsignale und passt daher weder zu **E** noch zu **F**. Die Formeln ergeben außerdem die angegebenen prozentualen Elementgehalte mit der angegebenen Genauigkeit.

5.4 – Cumolhydroperoxid

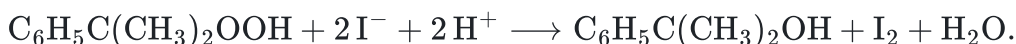
Die Oxidation der benzyllischen Position von Cumol durch molekularen Sauerstoff, $O=O$, ergibt **G**:



Die Daten sprechen für ein Hydroperoxid:

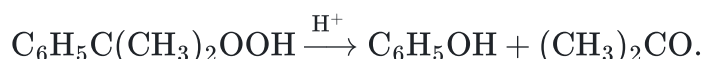
- Die fünf aromatischen Protonen kennzeichnen eine monosubstituierte Phenylgruppe.
- Das 6H-Singulett bei $\delta = 1.56$ entspricht zwei äquivalenten Methylgruppen, die an ein Kohlenstoffatom ohne Wasserstoffatom gebunden sind.
- Das austauschbare 1H-Singulett bei $\delta = 7.78$ stammt vom Hydroperoxidproton.
- Vier aromatische Kohlenstoffumgebungen, ein zentrales Kohlenstoffatom und eine Methylumgebung ergeben sechs ^{13}C -Signale.

Ein Hydroperoxid oxidiert Iodid zu Iod und erzeugt dadurch die dunkelblaue Stärke-Iod-Reaktion. Eine ausgeglichene Gleichung lautet



Hier ist Iodid $[I^-]$, Iod ist I_2 , und das organische Reduktionsprodukt ist **Cumylalkohol, 2-Phenylpropan-2-ol**, CC(C)(O)c1ccccc1.

Die säurekatalysierte Hock-Umlagerung von **G** ergibt **Phenol**, Oc1ccccc1, und **Aceton**, CC(=O)C:



5.5 – Bisphenol A

Zwei Phenolmoleküle kondensieren mit einem Acetonmolekül unter Abspaltung eines Wassermoleküls:



In **H** befindet sich jede Hydroxygruppe **para** zur zentralen Isopropylidengruppe.

Die Spektren belegen die Symmetrie und das Substitutionsmuster:

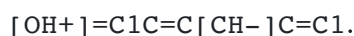
Ungefähre ^1H -Verschiebung	Integral	Zuordnung
9.1 ppm	2H	Zwei äquivalente phenolische OH-Gruppen
7.0 ppm	4H	Eine Gruppe aromatischer Protonen
6.65 ppm	4H	Die andere Gruppe aromatischer Protonen
1.55 ppm	6H	Zwei äquivalente Methylgruppen

Die beiden Gruppen aromatischer Protonen ergeben das charakteristische Muster äquivalenter para-disstituierter Ringe. Die Zugabe von **Deuteriumoxid**, $[2\text{H}]\text{O}[2\text{H}]$, lässt die OH-Resonanz durch Wasserstoff-Deuterium-Austausch verschwinden.

Ohne die mit Sternchen markierten Lösungsmittelpeaks enthält das ^{13}C -Spektrum sechs Signale: vier aromatische Umgebungen, das zentrale quartäre Kohlenstoffatom und die äquivalenten Methyl-Kohlenstoffatome. Damit ist **Bisphenol A** identifiziert.

5.6 — Mesomerie und Regioselektivität

Verwenden Sie die Grenzstruktur



Um sie genau zu zeichnen, nummerieren Sie das hydroxygruppentragende Ring-Kohlenstoffatom mit 1:

- Zeichnen Sie eine Doppelbindung von Kohlenstoffatom 1 zum Sauerstoff; der Sauerstoff behält sein Wasserstoffatom und trägt eine positive Ladung.
- Zeichnen Sie Doppelbindungen im Ring zwischen den Kohlenstoffatomen 2–3 und 5–6.
- Setzen Sie eine negative Ladung an Kohlenstoffatom 4, para zum Sauerstoff; dieses Kohlenstoffatom behält sein Wasserstoffatom.

Die Elektronenverschiebung besteht in der Abgabe eines freien Elektronenpaares des Sauerstoffs in die Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung, begleitet von einer Verschiebung der π -Elektronen des Rings zum para-Kohlenstoffatom. Dies ist eine mesomere Grenzstruktur von Phenol, kein eigenständiges Reaktionsprodukt.

Sie zeigt eine erhöhte Elektronendichte an der para-Position. Entsprechende Grenzstrukturen erhöhen die Elektronendichte an den ortho-Positionen. Phenol dirigiert die elektrophile Substitution daher in ortho- und para-Stellung; die sterisch weniger gehinderten para-Positionen begünstigen die Bildung von **H**.

5.7 — Das ortho/para-Bisphenol-Isomer

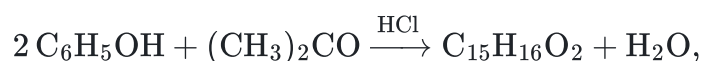
Verbindung **I** besitzt zwei nicht äquivalente phenolische OH-Gruppen: Ihre getrennten 1H -Singulets verschwinden nach Zugabe von Deuteriumoxid. Ihre acht aromatischen Protonen und sechs äquivalenten Methylprotonen passen zu einem weiteren Bisphenol-A-Isomer.

Die Anzahl der Kohlenstoffsignale kennzeichnet die ortho/para-Struktur:

$$\underbrace{6}_{\text{ortho-disstituierter Ring}} + \underbrace{4}_{\text{para-disstituierter Ring}} + \underbrace{1}_{\text{zentrales Kohlenstoffatom}} + \underbrace{1}_{\text{äquivalente Methylgruppen}} = 12.$$

Zeichnen Sie daher eine Hydroxygruppe **ortho** zum zentralen Kohlenstoffsubstituenten und die andere **para** dazu.

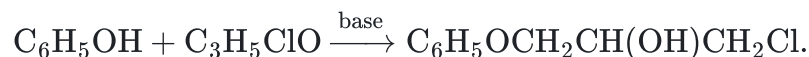
Die ausgeglichene Kondensationsgleichung lautet



wobei das Produkt $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ die für **I** angegebene Atomverknüpfung aufweist.

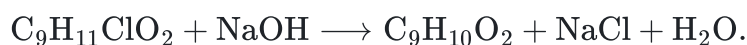
5.8 — Chlorhydrin, Glycidylether und Diether

Eine Base erzeugt das **Phenolat-Ion**, $[\text{O}^-]\text{c}1\text{ccccc}1$, das das weniger substituierte Kohlenstoffatom des Epoxidrings von **C** angreift. Ringöffnung und Protonenübertragung ergeben **J**:



Dieses Produkt hat wie gefordert die Summenformel $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClO}_2$.

Anschließend fördert die Base die intramolekulare Verdrängung von Chlorid, wobei das Epoxid **K** entsteht:



Ein weiterer Angriff von Phenolat öffnet **K** an seinem terminalen Epoxid-Kohlenstoffatom:



Das entstehende **L** hat die Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Seine beiden Enden sind identisch, sodass sich seine sechs Kohlenstoffsignale wie folgt zusammensetzen:

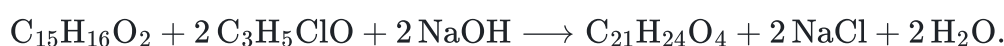
4 Phenylumgebungen + 1 Umgebung äquivalenter Methylengruppen + 1 Umgebung der zentralen Hydroxymethingruppe.

5.9 — Das monomere Bisepoxid

Jede phenolische Gruppe von **H** durchläuft die in 5.8 erläuterte Abfolge aus Chlorhydrinbildung und Ringschluss. Bei einem großen Überschuss an Epichlorhydrin werden beide Enden zu Glycidylethern, wodurch **M** entsteht.

Zeichnen Sie ein Bisphenol-A-Gerüst, das an jeder para-Position eine $-\text{O}-\text{CH}_2^-$ -Verknüpfung zu einem Oxiranring trägt. Der Oxiransauerstoff überbrückt die benachbarten Methin- und terminalen Methyl-Kohlenstoffatome.

Die ausgeglichene Gesamtreaktion lautet



Die vier Sauerstoffatome in **M** sind zwei Arylether-Sauerstoffatome und zwei Epoxid-Sauerstoffatome. Es sind keine OH-Gruppen oder Chloratome vorhanden.

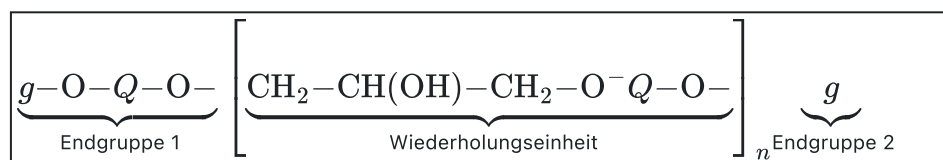
5.10 — Das Oligomer und seine Endgruppen

Bei einem geringeren Überschuss an Epichlorhydrin öffnen phenolische Gruppen auch Glycidyl-Epoxidgruppen an anderen Molekülen. Jeder solche Kettenverlängerungsschritt erzeugt die Verknüpfung



die genau eine sekundäre Alkoholgruppe enthält.

Die gesuchte Struktur lautet



Die Fragment-SMILES mit Verknüpfungsstellen lauten:

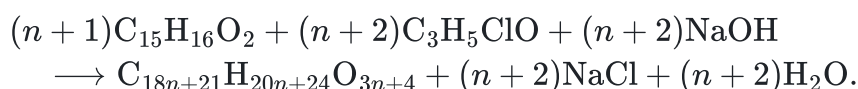
Fragment	SMILES
Endgruppe 1: glycidyliertes Bisphenol-A-Etherende	<chem>CC(C)(c1ccc(OCC2C02)cc1)c1ccc(O[*])cc1</chem>
Wiederholungseinheit	<chem>[*]CC(O)C0c1ccc(C(C)(C)c2ccc(O[*])cc2)cc1</chem>
Endgruppe 2: Glycidylgruppe	<chem>[*]CC1C01</chem>

Verbinden Sie die Atome neben den zusammengehörigen Verknüpfungsstellen und entfernen Sie dabei die Platzhalteratome. Beide Enden sind Epoxide. Jede Wiederholungseinheit trägt eine OH-Gruppe bei, und es verbleibt kein Chlor. Setzt man $n = 0$, erhält man wieder **M**, wodurch die Zuordnung der Endgruppen überprüft wird.

Die Summenformel der Wiederholungseinheit lautet $C_{18}H_{20}O_3$, und die Summenformel des vollständigen Oligomers lautet

$$C_{18n+21}H_{20n+24}O_{3n+4}.$$

Seine Herstellung lässt sich durch die folgende ausgeglichene Gleichung beschreiben:



Für $n = 10$ – 15 beträgt das ideale Verhältnis der eingebauten Mengen von Epichlorhydrin zu Bisphenol A

$$\frac{n+2}{n+1} = 1.063\text{--}1.091 \text{ mol mol}^{-1},$$

was mit einem geringen molaren Überschuss an Epichlorhydrin übereinstimmt.

5.11 — Ringöffnung durch Amin und Vernetzung

Ethan-1,2-diamin, $NCCN$, greift das weniger substituierte Kohlenstoffatom jedes Epoxids an. Der Epoxidsauerstoff wird zu einer OH-Gruppe, während das angegriffene terminale Kohlenstoffatom eine Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung bildet. Es wird kein kleines Molekül abgespalten.

Die **M**-Brücke P mit zwei geöffneten Epoxidringen sei definiert als



mit dem Fragment-SMILES

[*]CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*])cc2)cc1.

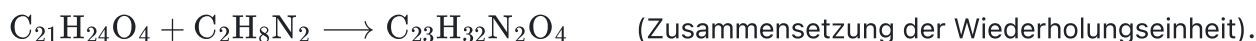
Wenn jedes Amino-Stickstoffatom einmal reagiert, lautet die lineare Wiederholungseinheit der Addition



Ihr Fragment-SMILES lautet

[*]NCCNCC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*])cc2)cc1.

Die entsprechende Zusammensetzung der Wiederholungseinheit ergibt sich durch direkte Addition:



Jedes Stickstoffatom besitzt noch eine N–H-Bindung. Diese sekundären Amine können weitere Epoxidringe öffnen und dadurch Vernetzungen erzeugen. Im vollständig umgesetzten Harz besitzt jedes Stickstoffatom drei Bindungen zu Kohlenstoffatomen: eine zur Ethylenbrücke und zwei zu Methylengruppen geöffneter Epoxide.

Um dieses Netzwerk-Strukturmotiv genau zu zeichnen:

1. Zeichnen Sie zwei Stickstoffatome, die durch $-CH_2-CH_2^-$ verbunden sind.
2. Geben Sie jedem Stickstoffatom zwei zusätzliche Bindungen zu $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O^-$ -Armen.

3. Führen Sie jeden Arm über Q und anschließend über einen weiteren $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ -Arm zu einem Stickstoffatom an anderer Stelle im Harz weiter.

Eine repräsentative Strukturzeile mit vier Verknüpfungsstellen lautet

```
[*:1]N(CCN([*:2])CC(O)COc1ccc(C(C)
(C)c2ccc(OCC(O)C[*:3])cc2)cc1)CC(O)COc3ccc(C(C)(C)c4ccc(OCC(O)C[*:4])cc4)cc3.
```

Die Verknüpfungsstellen 1 und 2 enden an Stickstoffatomen; die Verknüpfungsstellen 3 und 4 enden an Methylen-Kohlenstoffatomen. Verbinden Sie Stickstoffenden mit Methylenenden anderer Zellen. Dadurch wird die lokale kovalente Verknüpfung festgelegt; die weitreichende Anordnung der Vernetzungen muss nicht periodisch sein.

Eine vollständig umgesetzte Zelle enthält zwei **M**-Moleküle pro Diamin, da ein Diamin vier reaktive N-H-Bindungen bereitstellt:

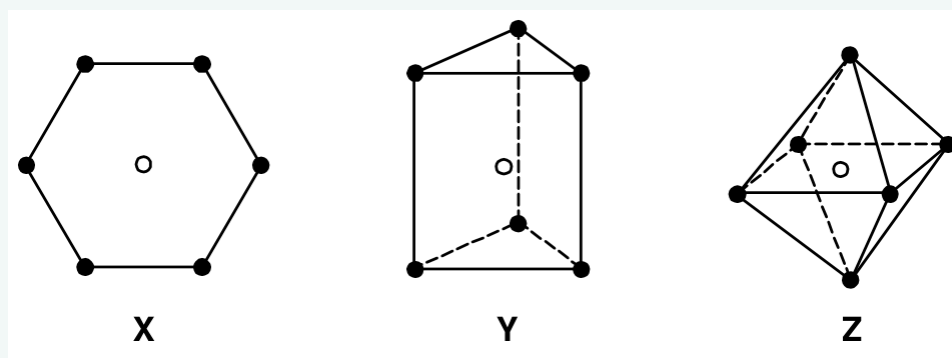


Sie enthält vier neu gebildete OH-Gruppen und keine verbleibenden N-H-Bindungen.

Die Ergebnisse wurden mit den von den Veranstaltern veröffentlichten offiziellen Ergebnissen abgeglichen.

Aufgabe 6: Übergangsmetallkomplexe

Alfred Werner nutzte die Methode der „Isomerenzählung“, um die Struktur von Metallkomplexen mit der Koordinationszahl sechs abzuleiten. Drei der von ihm betrachteten Geometrien sind unten dargestellt.



In jeder Struktur zeigt der leere Kreis die Position des zentralen Metallatoms und die ausgefüllten Kreise zeigen die Positionen der Liganden. Struktur **X** ist hexagonal-planar, Struktur **Y** trigonal-prismatisch und Struktur **Z** oktaedrisch.

Für jede der drei Geometrien gibt es nur eine Struktur, wenn alle Liganden gleich sind, d. h., wenn der Komplex die allgemeine Formel MA_6 hat, wobei A der Ligand ist. Werden jedoch achirale Liganden A durch einen oder mehrere achirale Liganden ersetzt, kann jede Struktur möglicherweise geometrische Isomere bilden. Außerdem können eines oder mehrere der geometrischen Isomere optisch aktiv sein und als Enantiomerenpaare vorliegen.

6.1 Tragen Sie in die folgende Tabelle ein, wie viele geometrische Isomere für jede der Strukturen **X**, **Y** und **Z** entstehen können, wenn die einzähnigen Liganden A durch einzähnige Liganden B oder durch symmetrische zweizähnige Liganden, bezeichnet als C-C, ersetzt werden. Der

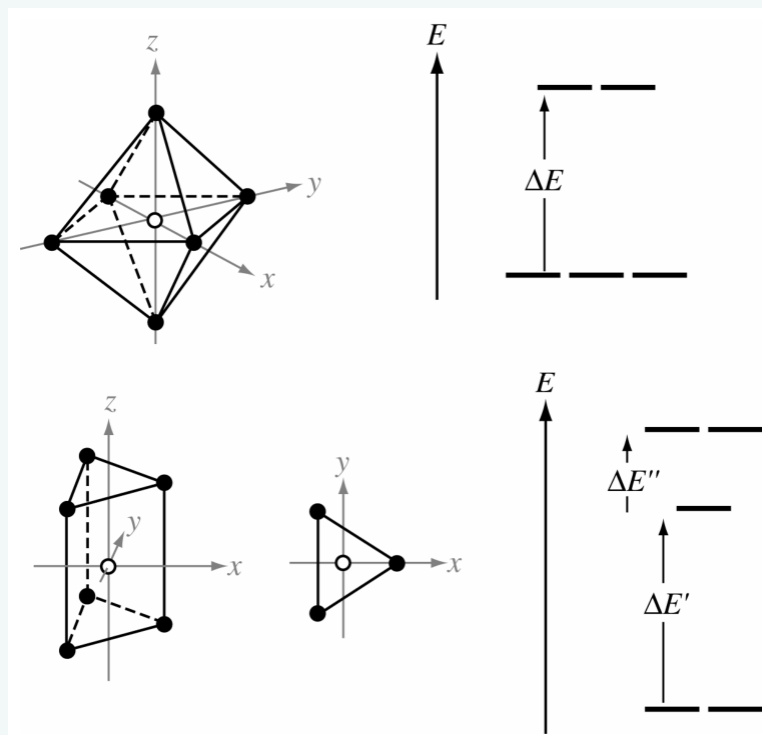
zweizählige Ligand C–C kann nur zwei Atome an benachbarten Positionen miteinander verbinden, d. h. an Positionen, die in den Strukturen **X**, **Y** und **Z** durch eine Linie verbunden sind.

Schreiben Sie jeweils die Anzahl der geometrischen Isomere in das dafür vorgesehene Feld. Wenn eines der Isomere als Enantiomerenpaar vorliegt, fügen Sie im Feld ein Sternchen, *, hinzu. Wenn zwei als zwei Enantiomerenpaare vorliegen, fügen Sie zwei Sternchen hinzu und so weiter. Wenn Sie beispielsweise annehmen, dass es fünf geometrische Isomere einer bestimmten Struktur gibt, von denen drei als Enantiomerenpaare vorliegen, schreiben Sie 5 ***

Anzahl der vorhergesagten geometrischen Isomere

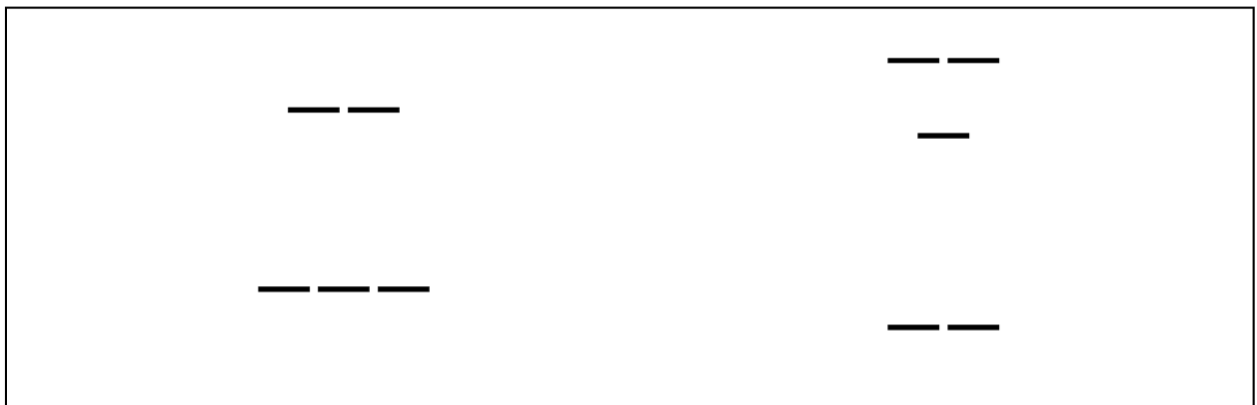
	Hexagonal-planar X	Trigonal-prismatisch Y	Oktaedrisch Z
MA ₆	1	1	1
MA ₅ B			
MA ₄ B ₂			
MA ₃ B ₃			
MA ₄ (C–C)			
MA ₂ (C–C) ₂			
M(C–C) ₃			

Es sind keine Komplexe bekannt, die die hexagonal-planare Geometrie **X** annehmen; es sind jedoch Strukturen sowohl mit der trigonal-prismatischen Geometrie **Y** als auch mit der oktaedrischen Geometrie **Z** bekannt. In diesen Komplexen haben die von den d-Orbitalen des Metalls abgeleiteten Orbitale je nach Geometrie des Komplexes unterschiedliche Energien. Die Aufspaltungsmuster für die trigonal-prismatische und die oktaedrische Geometrie sind unten dargestellt.



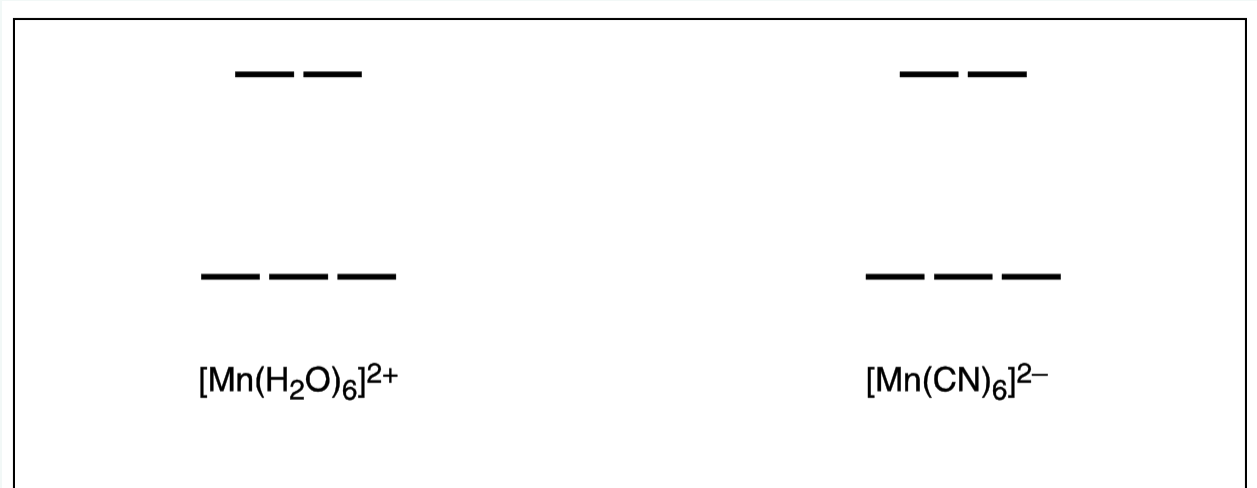
Die Energieabstände ΔE , $\Delta E'$ und $\Delta E''$ hängen vom jeweiligen Komplex ab.

6.2 Beschriften Sie für jedes der unten dargestellten Aufspaltungsmuster die Niveaus mit den zugehörigen d-Orbitalen.

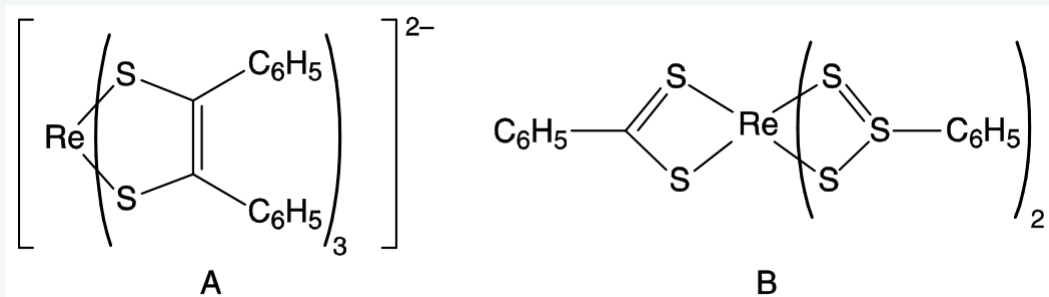


Die beiden Komplexe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ sind beide oktaedrisch. Einer hat ein magnetisches Moment von 5.9 BM, der andere ein magnetisches Moment von 3.8 BM. Sie müssen entscheiden, welcher Wert zu welchem Komplex gehört.

6.3 Zeichnen Sie im folgenden Diagramm die Elektronenbesetzung für jeden der Komplexe ein.



Die magnetischen Momente der unten dargestellten Komplexe **A** und **B** wurden gemessen und betragen 1.9 und 2.7 BM. Sie müssen entscheiden, welcher Wert zu welchem Komplex gehört.



6.4 Zeichnen Sie die Orbitalaufspaltungsdiagramme für die beiden Komplexe einschließlich der Elektronenbesetzung.

Oktaedrische Komplexe sind weitaus häufiger als trigonal-prismatische. Werner isolierte fünf Verbindungen **C – G**, die ausschließlich Co(III), Cl und NH_3 enthielten und jeweils einen oktaedrischen Komplex aufwiesen. (Tatsächlich gibt es eine sechste Verbindung, doch Werner konnte sie nicht isolieren.) Werners fünf Verbindungen hatten die unten angegebenen molaren Leitfähigkeiten. Die Leitfähigkeiten sind auf unendliche Verdünnung extrapoliert und in willkürlichen Einheiten angegeben. Verbindung **G** reagiert nicht mit wässrigem AgNO_3 ; die Verbindungen **C**, **D** und **E** reagieren in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen mit wässrigem AgNO_3 ; **E** und **F** reagieren im gleichen stöchiometrischen Verhältnis mit wässrigem AgNO_3 .

	C	D	E	F	G
Molare Leitfähigkeit	510	372	249	249	~ 0

6.5 Schlagen Sie, soweit möglich, für jede der Verbindungen **C – G** eine Struktur vor.

Werner war außerdem der Erste, der die Enantiomere einer oktaedrischen Verbindung **H** trennte, die keine Kohlenstoffatome enthielt. Die Verbindung **H** besteht nur aus Cobalt, Ammoniak, Chlorid und einer Sauerstoffspezies, bei der es sich um H_2O , HO^- oder O^{2-} handeln könnte. Die Verbindung enthält oktaedrisch koordinierte Cobaltionen. Das gesamte Chlorid lässt sich durch Titration mit wässriger Silbernitratlösung leicht aus der Verbindung entfernen. Eine 0.2872 g schwere Probe von **H** (ohne Kristallwasser) benötigte 22.8 cm^3 einer Silbernitratlösung ($c = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$), um das gesamte Chlorid auszutauschen.

6.6 Berechnen Sie den Massenanteil von Chlorid in **H** in Prozent.

H ist gegenüber Säuren stabil, wird aber in alkalischer Lösung hydrolysiert. Eine 0.7934 g schwere Probe von **H** (ohne Kristallwasser) wurde mit überschüssiger wässriger Natriumhydroxidlösung erhitzt. Dabei bildete sich Cobalt(III)-oxid und gasförmiges Ammoniak wurde freigesetzt. Das entstandene Ammoniak wurde abdestilliert und in 50.0 cm^3 wässriger HCl ($c_{\text{HCl}} = 0.500 \text{ mol dm}^{-3}$) absorbiert. Zur Neutralisation der verbleibenden HCl wurden 24.8 cm^3 einer wässrigen KOH -Lösung ($c_{\text{KOH}} = 0.500 \text{ mol dm}^{-3}$) benötigt.

Die verbleibende Suspension von Cobalt(III)-oxid wurde abkühlen gelassen, etwa 1 g Kaliumiodid wurde zugegeben, und anschließend wurde das Gemisch mit wässriger HCl angesäuert. Das freigesetzte Iod wurde anschließend mit einer wässrigen Natriumthiosulfatlösung ($c = 0.200 \text{ mol dm}^{-3}$) titriert; für die vollständige Reaktion wurden 21.0 cm^3 benötigt.

6.7 Berechnen Sie den Massenanteil von Ammoniak in **H** in Prozent.

6.8 Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Cobalt(III)-oxid mit Kaliumiodid in wässriger Säure an.

6.9 Berechnen Sie den Massenanteil von Cobalt in **H** in Prozent.

6.10 Bestimmen Sie rechnerisch die Identität der in **H** enthaltenen Sauerstoffspezies. Geben Sie Ihren Rechenweg an.

6.11 Geben Sie die Verhältnisformel von **H** an.

6.12 Schlagen Sie eine Struktur für die chirale Verbindung **H** vor.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Molekülnamen und Koordinations-SMILES sind in den entsprechenden Lösungsteilen angegeben.

- **6.1.** Jedes Sternchen bezeichnet ein geometrisches Isomer, das als Enantiomerenpaar vorliegt.

Formel	Hexagonal-planar X	Trigonal-prismatisch Y	Oktaedrisch Z
MA ₆	1	1	1
MA ₅ B	1	1	1
MA ₄ B ₂	3	3*	2
MA ₃ B ₃	3	3*	2
MA ₄ (C–C)	1	2	1
MA ₂ (C–C) ₂	2	4*	2*
M(C–C) ₃	1	2	1*

- **6.2.** Von der niedrigsten zur höchsten Energie:
 - Oktaedrisch: $(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) < (d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$.
 - Trigonal-prismatisch, für das vorgegebene Muster: $(d_{xy}, d_{x^2-y^2}) < d_{z^2} < (d_{xz}, d_{yz})$.
- **6.3.**
 - [Mn(H₂O)₆]²⁺: High-Spin- d^5 , $t_{2g}^3 e_g^2$, fünf ungepaarte Elektronen, **5.9 BM**.
 - [Mn(CN)₆]²⁻: d^3 , t_{2g}^3 , drei ungepaarte Elektronen, **3.8 BM**.
- **6.4.**
 - **A:** Re(IV), d^3 , trigonal-prismatisch; drei Elektronen im niedrigsten Dublett, eines ungepaart; **1.9 BM**.
 - **B:** Re(III), d^4 , oktaedrisch mit Low-Spin-Konfiguration bei der vorgesehenen Behandlung im starken Ligandenfeld; t_{2g}^4 , zwei ungepaarte Elektronen; **2.7 BM**.
- **6.5.**
 - **C:** [Co(NH₃)₆]Cl₃.
 - **D:** [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂.
 - **E, F:** cis- und trans-[Co(NH₃)₄Cl₂]Cl, in unbestimmter Zuordnung.
 - **G:** [Co(NH₃)₃Cl₃], entweder fac oder mer; die Daten erlauben keine Unterscheidung.
- **6.6.** Chlorid: **28.1 Massen-%**.
- **6.7.** Ammoniak: **27.0 Massen-%**.
- **6.8.** $\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{I}^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Co}^{2+} + \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.
- **6.9.** Cobalt: **31.2 Massen-%**.
- **6.10.** Die Sauerstoffspezies ist Hydroxid, OH⁻, SMILES [OH-].
- **6.11.** Verhältnisformel: Co₂(NH₃)₆(OH)₃Cl₃, gleichwertig mit Co₂Cl₃H₂₁N₆O₃.

- **6.12.** Eine geeignete Struktur ist **Hexolchlorid**, $[\text{Co}_4(\text{NH}_3)_{12}(\text{OH})_6]\text{Cl}_6$: ein zentrales oktaedrisches Cobaltion, das über drei Paare von Hydroxidbrücken mit drei peripheren Tetraammincobalt-Zentren verbunden ist. Seine zentrale Trischelat-Anordnung führt zu Δ - und Λ -Enantiomeren.

Lösung

Die folgenden Koordinations-SMILES verwenden koordinative Bindungen, $\rightarrow$, und gegebenenfalls oktaedrische Stereodeskriptoren, @OH. Ein @OH-Deskriptor kann die geometrische Konfiguration auch dann angeben, wenn der Komplex achiral ist. Die trigonal-prismatische Geometrie wird in Worten beschrieben, da diese oktaedrischen Deskriptoren sie nicht codieren.

6.1 — Geometrische und optische Isomere

Ein Enantiomerenpaar zählt als **ein geometrisches Isomer**, das mit einem Sternchen gekennzeichnet wird. Die Liganden A, B und C–C sind nicht näher bestimmte Platzhalter und haben daher keine eindeutigen Molekülnamen oder molekularen SMILES.

Nummerieren Sie für **X** die sechs Positionen entlang des Sechsecks fortlaufend.

- Bei einem B-Liganden sind alle Positionen gleichwertig.
- Bei zwei B-Liganden kann ihr Abstand eine, zwei oder drei Kanten betragen: drei Isomere.
- Bei drei B-Liganden sind repräsentative Mengen besetzter Positionen 123, 124 und 135: drei Isomere.
- Ein Chelat kann jede beliebige Kante besetzen: ein Isomer.
- Für zwei Chelate sind (12)(34) und (12)(45) repräsentative Anordnungen: zwei Isomere.
- Drei Chelate ergeben bis auf Symmetrie die einzige Anordnung (12)(34)(56).

Im idealisierten ebenen Modell aus Positionen und Verbindungen dieser Aufgabe sind alle achiral: Die Spiegelung an der Molekülebene lässt jede Anordnung unverändert.

Bezeichnen Sie für **Y** das obere Dreieck mit u_1, u_2, u_3 und das untere Dreieck mit l_1, l_2, l_3 , mit vertikalen Kanten $u_i l_i$. Die folgenden repräsentativen Anordnungen decken alle Möglichkeiten ab:

Substitution	Repräsentative Anordnungen	Chiralität
Ein B	u_1	Achiral
Zwei B	$u_1 u_2, u_1 l_1, u_1 l_2$	Nur $u_1 l_2$ ist chiral
Drei B	$u_1 u_2 u_3, u_1 u_2 l_1, u_1 u_2 l_3$	Nur $u_1 u_2 l_1$ ist chiral
Ein Chelat	$(u_1 u_2), (u_1 l_1)$	Beide achiral
Zwei Chelate	$(u_1 l_1)(u_2 l_2); (u_1 u_2)(u_3 l_3); (u_1 u_2)(l_1 l_2); (u_1 u_2)(l_1 l_3)$	Nur die letzte Anordnung ist chiral
Drei Chelate	$(u_1 l_1)(u_2 l_2)(u_3 l_3); (u_1 u_2)(l_1 l_2)(u_3 l_3)$	Beide achiral

Beispielsweise besetzen die beiden B-Liganden in $u_1 l_2$ die gegenüberliegenden Enden einer Diagonalen einer rechteckigen Seitenfläche. Ihr Spiegelbild lässt sich durch eine eigentliche Drehung nicht zur Deckung bringen. Dasselbe Kriterium ergibt die beiden anderen mit einem Sternchen gekennzeichneten Prismen-Anordnungen.

Für **Z** gilt:

- MA_5B hat eine Anordnung.
- MA_4B_2 hat cis- und trans-Anordnungen.
- MA_3B_3 hat fac- und mer-Anordnungen.
- Ein Chelat kann jede beliebige Oktaederkante besetzen: eine Anordnung.
- Zwei Chelate lassen die beiden A-Liganden entweder cis oder trans zueinander stehen. Die cis-Anordnung besitzt Δ/Λ -Enantiomere; die trans-Anordnung ist achiral.
- Drei Chelate ergeben eine geometrische Anordnung mit Δ/Λ -Enantiomeren.

Diese Ergebnisse liefern die ausgefüllte Tabelle unter **Antworten**.

6.2 — Zuordnung der d-Orbitale

In einem oktaedrischen Komplex liegen die Liganden auf den Koordinatenachsen. Die entlang dieser Achsen ausgerichteten Orbitale erfahren eine stärkere Abstoßung durch die Liganden:

$$\underbrace{d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}}_{\text{untere } t_{2g}} < \underbrace{d_{z^2}, d_{x^2-y^2}}_{\text{obere } e_g}.$$

Schreiben Sie daher d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} an die unteren drei Linien und $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ an die oberen zwei Linien, innerhalb jeder entarteten Gruppe in beliebiger Reihenfolge.

Für das vorgegebene trigonal-prismatische Muster, bei dem z entlang der Prismenachse verläuft:

$$\underbrace{d_{xy}, d_{x^2-y^2}}_{\text{niedrigstes Dublett}} < \underbrace{d_{z^2}}_{\text{mittleres Singulett}} < \underbrace{d_{xz}, d_{yz}}_{\text{höchstes Dublett}}.$$

Das einzige Singulett ist d_{z^2} . Die übrigen vier Orbitale bilden die beiden angegebenen, jeweils durch Symmetrie verknüpften Paare.

6.3 — Elektronenbesetzung der Mangankomplexe

Das magnetische Moment bei ausschließlicher Berücksichtigung des Spins beträgt näherungsweise

$$\mu_{\text{so}} = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM},$$

wobei n die Anzahl ungepaarter Elektronen ist.

Das **Hexaaquamangan(II)-Ion**, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, hat die Koordinations-SMILES:

`[Mn+2](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])<-[OH2]`

Wasser ist neutral, daher liegt Mangan in der Oxidationsstufe +2 vor. Mangan ist ein Element der Gruppe 7; Mn(II) hat daher die Konfiguration d^5 . Mit den schwachen Feldliganden Wasser liegt eine High-Spin-Konfiguration vor:

$$t_{2g} : [\uparrow] [\uparrow] [\uparrow], \quad e_g : [\uparrow] [\uparrow].$$

Es gibt fünf ungepaarte Elektronen:

$$\mu_{\text{so}} = \sqrt{5(5+2)} = \sqrt{35} = 5.92 \text{ BM}.$$

Damit besitzt es das gemessene Moment von **5.9 BM**.

Das **Hexacyanidomanganat(IV)-Ion**, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$, hat die Koordinations-SMILES:

`[Mn+4](<-[C-]\#N)(<-[C-]\#N)(<-[C-]\#N)(<-[C-]\#N)(<-[C-]\#N)(<-[C-]\#N)`

Jeder Cyanido-Ligand hat die Ladung -1 , also gilt

$$x + 6(-1) = -2 \implies x = +4.$$

Mn(IV) hat die Konfiguration d^3 , woraus sich ergibt:

$$t_{2g} : [\uparrow] [\uparrow] [\uparrow], \quad e_g : [] [].$$

Somit gilt

$$\mu_{so} = \sqrt{3(3+2)} = \sqrt{15} = 3.87 \text{ BM},$$

entsprechend dem gemessenen Wert von **3.8 BM**. Beide Komplexe sind oktaedrisch; der Unterschied in der Elektronenzahl ist entscheidend.

6.4 – Elektronenbesetzung der Rheniumkomplexe

In **A** ist jeder Endithiolat-Ligand zweifach negativ geladen. Folglich gilt

$$x + 3(-2) = -2 \implies x = +4.$$

Rhenium ist ein Element der Gruppe 7, daher hat Re(IV) die Konfiguration d^3 .

A ist das **Tris[(Z)-1,2-diphenylethen-1,2-dithiolato]rhenat(IV)-Ion**, dargestellt durch die Konnektivitäts-SMILES:

[Re+4]123(<-[S-]/C(c4ccccc4)=C(\[S-]->1)c4ccccc4)(<-[S-]/C(c4ccccc4)=C(\[S-]->2)c4ccccc4)<-[S-]/C(c4ccccc4)=C(\[S-]->3)c4ccccc4

Ein oktaedrisches d^3 -Ion hätte drei ungepaarte Elektronen. Das kleinere magnetische Moment entspricht dagegen einem ungepaarten Elektron, das sich bei der vorgegebenen trigonal-prismatischen Aufspaltung ergibt:

Niveau in A, höchstes zuerst	Besetzung
d_{xz}, d_{yz}	$[\uparrow] [\uparrow]$
d_{z^2}	$[\uparrow]$
$d_{xy}, d_{x^2-y^2}$	$[\uparrow\downarrow] [\uparrow]$

Welches der beiden Orbitale des niedrigsten Dubletts das Elektronenpaar enthält, ist beliebig. Bei einem ungepaarten Elektron gilt

$$\mu_{so} = \sqrt{3} = 1.73 \text{ BM},$$

was mit der Zuordnung des beobachteten Wertes von **1.9 BM** zu A vereinbar ist. Seine Koordinationsgeometrie ist **trigonal-prismatisch**; dies wird durch die Konnektivitäts-SMILES selbst nicht angegeben.

In **B** ist jeder Schwefel-Chelatligand einfach negativ geladen. Da der Komplex neutral ist, gilt

$$x + 3(-1) = 0 \implies x = +3,$$

also hat Re(III) die Konfiguration d^4 .

Wenn man das zentrale **S** im rechts dargestellten, wiederholten Liganden wörtlich nimmt, ist B **Bis(benzoldithiosulfinato)(dithiobenzoato)rhenium(III)** mit der Konnektivitäts-SMILES:

[Re+3]123(<-S=C(c4ccccc4)[S-]->1)(<-S=S(c4ccccc4)[S-]->2)<-S=S(c4ccccc4)[S-]->3

Bei der für diese 5d-Komplexe vorgesehenen Behandlung im starken Ligandenfeld hat B die oktaedrische Low-Spin-Anordnung:

Niveau in B, höchstes zuerst	Besetzung
$e_g : d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	$\begin{bmatrix} \uparrow \downarrow \\ \uparrow \downarrow \end{bmatrix}$
$t_{2g} : d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$	$\begin{bmatrix} \uparrow \downarrow & \uparrow & \uparrow \end{bmatrix}$

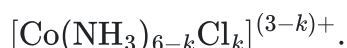
Es gibt zwei ungepaarte Elektronen:

$$\mu_{\text{so}} = \sqrt{8} = 2.83 \text{ BM},$$

entsprechend **2.7 BM**. Die dargestellte Konnektivität lässt die Händigkeit offen, ebenso wie die Zeichnung in der Aufgabenstellung.

6.5 — Werners Cobaltverbindungen

Co(III) hat die Koordinationszahl sechs. Ammoniak ist neutral, während jeder koordinierte Chlorido-Ligand die Komplexladung um eins verringert:



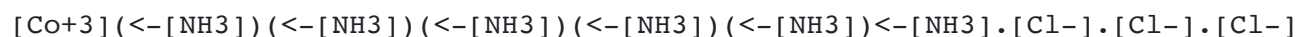
Die übrigen Chloridionen sind Gegenionen. Diese werden mit Silberionen gefällt, während koordiniertes Chlorid beim angegebenen Nachweis nicht sofort entfernt wird.

Die Reihenfolge der Leitfähigkeiten ist mit vier, drei, zwei, zwei und null Ionen pro Formeleinheit vereinbar:

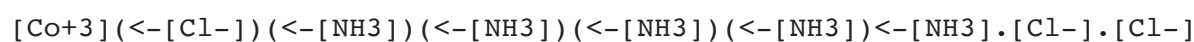
Verbindung	Struktur	Chlorid-Gegenionen	Gelöste Ionen pro Formeleinheit
C	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	3	4
D	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	2	3
E	Ein Isomer von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	1	2
F	Das andere Isomer von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	1	2
G	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	0	0

Die Strukturen, Namen und SMILES lauten:

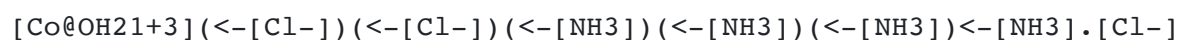
- **C: Hexaammincobalt(III)-chlorid**



- **D: Pentaamminchloridocobalt(III)-chlorid**



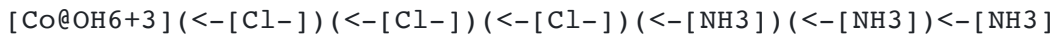
- **Eine der Verbindungen E/F: cis-Tetraammindichloridocobalt(III)-chlorid**, mit benachbarten Chlorido-Liganden im Winkel von 90° :



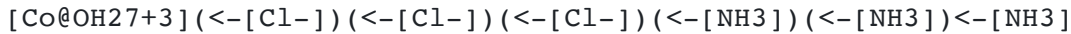
- **Die andere der Verbindungen E/F: trans-Tetraammindichloridocobalt(III)-chlorid**, mit gegenüberliegenden Chlorido-Liganden im Winkel von 180° :



- **G kann fac-Triammintrichloridocobalt(III) sein**, bei dem alle drei Chlorido-Liganden auf einer Dreiecksfläche paarweise cis zueinander stehen:



- **Alternativ kann G mer-Triammintrichloridocobalt(III) sein**, bei dem zwei Chlorido-Liganden trans zueinander und der dritte cis zu beiden steht:



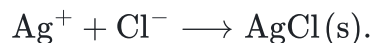
Weder die Leitfähigkeit noch das Ergebnis der Chloridfällung unterscheidet E von F oder fac-G von mer-G. Das andere geometrische Isomer von G ist die in der Aufgabe erwähnte sechste Verbindung.

6.6 — Massenanteil von Chlorid in Prozent

Für die numerischen Berechnungen werden die üblichen molaren Massen verwendet:

$$M(\text{Cl}) = 35.45, \quad M(\text{NH}_3) = 17.03, \quad M(\text{Co}) = 58.93 \text{ g mol}^{-1}.$$

Chloridionen, $[\text{Cl--}]$, werden mit Silber(I)-Ionen, $[\text{Ag+}]$, im Verhältnis 1:1 gefällt:



Silberchlorid hat die stöchiometrische ionische SMILES $[\text{Ag+}] \cdot [\text{Cl--}]$; diese beschreibt nicht sein Kristallgitter.

$$n(\text{Cl}^-) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(22.8 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 2.28 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Damit gilt

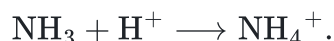
$$m(\text{Cl}^-) = (2.28 \times 10^{-3})(35.45) = 0.080826 \text{ g},$$

und

$$w(\text{Cl}^-) = \frac{0.080826}{0.2872} \times 100 = 28.1\%.$$

6.7 — Massenanteil von Ammoniak in Prozent

Ammoniak, N , verbraucht ein Äquivalent Säure und bildet dabei ein Ammoniumion, $[\text{NH}_4^+]$:



Die verbleibende Säure wird durch folgende Reaktion bestimmt:



Hier haben das Hydron, das Hydroxidion und Wasser die SMILES $[\text{H+}]$, $[\text{OH-}]$ bzw. O .

Anfangs gilt

$$n_0(\text{H}^+) = (0.500)(50.0 \times 10^{-3}) = 0.0250 \text{ mol}.$$

Die verbleibende Säuremenge beträgt

$$n_{\text{res}}(\text{H}^+) = (0.500)(24.8 \times 10^{-3}) = 0.0124 \text{ mol}.$$

Daraus folgt

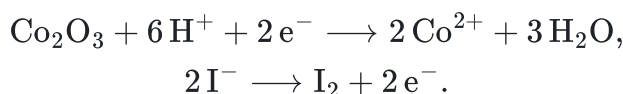
$$\begin{aligned} n(\text{NH}_3) &= 0.0250 - 0.0124 = 0.0126 \text{ mol}, \\ m(\text{NH}_3) &= (0.0126)(17.03) = 0.2146 \text{ g}, \end{aligned}$$

und

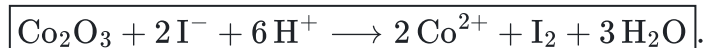
$$w(\text{NH}_3) = \frac{0.2146}{0.7934} \times 100 = 27.0\%.$$

6.8 — Reaktion von Cobalt(III)-oxid mit Iodid

Cobalt(III) wird zu Cobalt(II) reduziert, während Iodid zu Iod oxidiert wird:



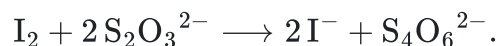
Durch Addition ergibt sich



Die beteiligten Spezies sind Cobalt(III)-oxid, stöchiometrische ionische SMILES $[\text{Co}+3] \cdot [\text{Co}+3] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2]$; das Iodidion, $[\text{I}-]$; das Cobalt(II)-Ion, $[\text{Co}+2]$; und Iod, I_2 . Cobalt(III)-oxid ist ein ausgedehnter Festkörper, daher gibt seine ionische SMILES die Zusammensetzung und nicht die Gitterstruktur an.

6.9 — Massenanteil von Cobalt in Prozent

Iod reagiert mit Thiosulfat gemäß



Die Ionen sind **Thiosulfat**, $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{S}-]$, und **Tetrathionat**, $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{SSS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$.

Somit gilt

$$\begin{aligned}n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= (0.200)(21.0 \times 10^{-3}) = 4.20 \times 10^{-3} \text{ mol}, \\ n(\text{I}_2) &= \frac{4.20 \times 10^{-3}}{2} = 2.10 \times 10^{-3} \text{ mol}.\end{aligned}$$

Nach der Gleichung in 6.8 entsprechen zwei Cobaltatome einem Iodmolekül:

$$n(\text{Co}) = 2n(\text{I}_2) = 4.20 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Folglich gilt

$$m(\text{Co}) = (4.20 \times 10^{-3})(58.93) = 0.2475 \text{ g},$$

$$\boxed{w(\text{Co}) = \frac{0.2475}{0.7934} \times 100 = 31.2\%}.$$

6.10 — Identifizierung der Sauerstoffspezies

Der noch nicht zugeordnete Massenanteil beträgt näherungsweise

$$100 - 28.14 - 27.05 - 31.20 = 13.61\%.$$

Dieser umfasst sowohl Sauerstoff als auch etwaigen Wasserstoff, der zu seiner Spezies gehört.

Für die 0.7934 g schwere Probe ergibt sich aus 6.6 der Chloridgehalt

$$n(\text{Cl}^-) = (2.280 \times 10^{-3}) \frac{0.7934}{0.2872} \approx 6.30 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Die Stoffmengen von Cobalt und Ammoniak ergeben daher

$$\text{Co} : \text{NH}_3 : \text{Cl}^- = 0.00420 : 0.0126 : 0.00630 = 1 : 3 : 1.5.$$

Da Cobalt in der Oxidationsstufe +3 vorliegt und Ammoniak neutral ist, muss die Sauerstoffspezies

$$3 - 1.5 = 1.5$$

negative Ladungseinheiten pro Cobaltatom liefern.

Die verbleibende Masse pro Mol Cobalt beträgt näherungsweise

$$\frac{0.1361(0.7934 \text{ g})}{0.00420 \text{ mol}} = 25.7 \text{ g mol}^{-1}$$

pro Mol Cobalt. Vergleichen wir die möglichen Spezies:

Mögliche Spezies	Für den Ladungsausgleich erforderliche Menge pro Cobalt	Vorhergesagte verbleibende Masse pro Mol Cobalt
Wasser, H_2O , 0	Kann keine negative Ladung liefern	Nicht vereinbar
Hydroxid, OH^- , [OH-]	1.5 mol	$1.5(17.01) = 25.5 \text{ g}$
Oxid, O^{2-} , [O-2]	0.75 mol	$0.75(16.00) = 12.0 \text{ g}$

Die gemessene Restmasse stimmt mit Hydroxid überein:

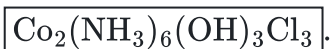
Die Sauerstoffspezies ist OH^- .

6.11 — Verhältnisformel

Das Verhältnis der Bestandteile lautet

$$\text{Co} : \text{NH}_3 : \text{OH}^- : \text{Cl}^- = 1 : 3 : 1.5 : 1.5.$$

Multiplikation mit zwei ergibt das kleinste ganzzahlige Verhältnis:



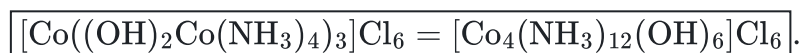
Auf die Elemente bezogen lautet dies



Eine Verhältnisformel gibt ein Verhältnis an, keinen eindeutigen Molekülgraphen. Die für H vorgeschlagene Molekülstruktur und SMILES folgen in 6.12.

6.12 — Struktur und Chiralität von H

Eine geeignete Struktur ist **Hexolchlorid**, auch als **Dodecaamminhexa- μ -hydroxidotetracobalt(III)-chlorid** bezeichnet:



Die Zeichnung lässt sich folgendermaßen beschreiben:

1. Platzieren Sie ein Cobalt(III)-Ion im Zentrum eines Oktaeders.
2. Setzen Sie sechs Sauerstoff-Donoratome von Hydroxidionen an seine sechs Ecken.
3. Teilen Sie diese Donoratome in drei benachbarte Paare auf.
4. Verbinden Sie jedes Paar mit einem peripheren Cobalt(III)-Ion, sodass jedes Hydroxidion das zentrale und ein peripheres Cobaltatom verbrückt.
5. Vervollständigen Sie das Oktaeder jedes peripheren Cobaltatoms mit vier Ammoniakliganden. Seine beiden verbrückenden Sauerstoff-Donoratome stehen cis zueinander.
6. Platzieren Sie sechs Chlorid-Gegenionen außerhalb der Koordinationssphäre.

Jedes Cobaltatom ist sechsfach koordiniert:

- Das zentrale Cobaltatom bindet sechs Hydroxid-Donoratome.
- Jedes periphere Cobaltatom bindet zwei Hydroxid-Donoratome und vier Ammoniakliganden.

Die Ladung des Komplexions beträgt

$$4(+3) + 6(-1) = +6,$$

weshalb sechs Chlorid-Gegenionen erforderlich sind. Seine Zusammensetzung entspricht dem Doppelten der in 6.11 erhaltenen Verhältnisformel.

Für eine genaue stereochemische Skizze setzen Sie die zentralen Donoratome auf die Achsen $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$ und bilden die Paare

$$(+x, +y), \quad (-x, +z), \quad (-y, -z).$$

Jedes Paar ist mit einem anderen peripheren Cobaltatom verbunden. Die Spiegelung dieser Anordnung ergibt die entgegengesetzte Händigkeit. Die drei Brückenpaare wirken als drei zweizählige Liganden um das zentrale Cobaltatom und erzeugen die bekannten Δ/Λ -**Trischelat-Enantiomere**.

Die beiden Enantiomere von Hexolchlorid lassen sich durch die folgenden Koordinations-SMILES darstellen:

```
[Co@OH8+3]123(<-[OH-]->[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]->1)(<-[OH-]->[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]->2)<-[OH-]->[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]->3.[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-])
```

```
[Co@OH10+3]123(<-[OH-]->[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]->1)(<-[OH-]->[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]->2)<-[OH-]->[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]->3.[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-])
```

Die Indizes @OH8 und @OH10 geben für diese spezielle Atomreihenfolge in den SMILES entgegengesetzte Konfigurationen an; sie sind keine Vorzeichen der optischen Drehung. Die periphere cis-Koordination und die oktaedrischen Geometrien entsprechen der obigen Beschreibung.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.