

IChO 2013

Theorieaufgaben und Lösungen · Moskau, Russland · 8 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2013/

Aufgabe 1: Die Clathrat-Kanone

Die einzige Kanone, die mit einem einzigen Schuss alle lebenden Menschen töten kann

Auf dem Grund der Ozeane und Meere gibt es gewaltige Methanvorkommen in Form von Clathratverbindungen, die als Methanhydrate bezeichnet werden. Diese Vorkommen können abgebaut werden und als Energiequelle oder als Rohstoffe für die organische Synthese dienen. Wissenschaftler sind jedoch ernsthaft besorgt über die Möglichkeit einer spontanen Zersetzung der Hydrate infolge steigender Meerestemperaturen. Man nimmt an, dass sich die Ozeane durch den Treibhauseffekt schneller erwärmen würden, wenn eine ausreichende Menge Methan in die Atmosphäre freigesetzt würde, wodurch die Zersetzung der Clathrate weiter beschleunigt würde. Durch die Explosion des entstehenden Methan-Luft-Gemisches und/oder Veränderungen der Zusammensetzung der Atmosphäre könnten alle Lebewesen aussterben. Dieses apokalyptische Szenario wird als Clathrat-Kanone bezeichnet.



Bei der Zersetzung von 1.00 g eines Methanhydrats mit fester Zusammensetzung bei 25 °C und Atmosphärendruck (101.3 kPa) werden 205 cm³ Methan freigesetzt.

1.1 Bestimmen Sie n (nicht notwendigerweise ganzzahlig) in der Formel des Methanhydrats, $\text{CH}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

Reales Methanhydrat hat eine nichtstöchiometrische Zusammensetzung, die näherungsweise $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ entspricht. Bei Atmosphärendruck zersetzt sich Methanhydrat bei -81°C . Unter hohen Drücken (z. B. auf dem Meeresgrund) ist es jedoch bei wesentlich höheren Temperaturen stabil.

Bei der Zersetzung von Methanhydrat entstehen gasförmiges Methan und, abhängig von der Temperatur, festes oder flüssiges Wasser.

1.2 Schreiben Sie die Gleichung für die Zersetzung von 1 mol $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ unter Bildung von festem Wasser (Eis) $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ auf.

Die Enthalpie dieses Vorgangs beträgt $17.47 \text{ kJ mol}^{-1}$. Nehmen Sie an, dass die Enthalpien nicht von Temperatur und Druck abhängen, die Volumenänderung bei der Zersetzung des Hydrats gleich dem Volumen des freigesetzten Methans ist und Methan ein ideales Gas ist.

1.3 Bei welchem äußeren Druck findet die Zersetzung von Methanhydrat in Methan und Eis bei -5°C statt?

1.4 Wie groß ist die kleinstmögliche Tiefe in reinem flüssigem Wasser, in der Methanhydrate stabil sein können?

Um diese Frage zu beantworten, sollten Sie zunächst herleiten, bei welcher Mindesttemperatur Methanhydrat mit flüssigem Wasser koexistieren kann. Wählen Sie die richtige Antwort aus.

☐ 272.9 K ☐ 273.15 K ☐ 273.4 K

Im Juli 2009 entdeckte die Besatzung des Tiefseetauchboots «Mir-2» große Methanhydratvorkommen auf dem Grund des Baikalsees, des größten Süßwassersees Russlands und der Welt. Beim Aufstieg aus einer Tiefe von 1400 m begannen Methanhydratproben in einer Tiefe von 372 m, sich zu zersetzen.

1.5 Bestimmen Sie die Temperatur im Baikalsee in einer Tiefe von 372 m. Die Schmelzenthalpie von Eis beträgt 6.01 kJ mol^{-1} .

Die Gesamtmenge an Methan in Hydraten auf der Erde beträgt mindestens $5 \cdot 10^{11}$ Tonnen.

1.6 Um wie viel Grad würde sich die Erdatmosphäre erwärmen, wenn diese Menge Methan durch Reaktion mit dem Sauerstoff der Atmosphäre verbrannt würde?

Die Verbrennungsenthalpie von Methan beträgt -889 kJ mol^{-1} , die gesamte Wärmekapazität der Erdatmosphäre beträgt etwa $4 \cdot 10^{21} \text{ J K}^{-1}$.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **1.1:** $n \approx 5.74$.
- **1.2:** $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
- **1.3:** $P \approx 2.25 \text{ MPa}$, absoluter Druck.
- **1.4:** Kreuzen Sie 272.9 K an. Die Mindesttiefe beträgt $h_{\min} \approx 252 \text{ m}$, also ungefähr 250 m.
- **1.5:** $T \approx 277.3 \text{ K} \approx 4.2^\circ\text{C}$.
- **1.6:** $\Delta T \approx 7 \text{ K}$, entsprechend einem Temperaturanstieg von ungefähr 7°C .

Lösung

Die im Folgenden verwendeten molekularen Spezies sind Methan C, Wasser O, Disauerstoff O=O und Kohlenstoffdioxid O=C=O. Methanhydrat bildet ein ausgedehntes Clathratgitter und liegt nicht als diskretes Molekül vor. Die SMILES-Zeichenfolge C.O.O.O.O.O.O mit unverbundenen Komponenten gibt seine ungefähre Zusammensetzung $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wieder, beschreibt jedoch weder die Wasserkäfige noch die Wasserstoffbrückenbindungen. SMILES unterscheidet auch nicht zwischen flüssigem Wasser und Eis.

Wir verwenden die üblichen Konstanten und Näherungen

$$R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad \rho_{\text{water}} = 1.00 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}, \quad g = 9.81 \text{ m s}^{-2},$$

mit den molaren Massen $M(\text{CH}_4) = 16.04 \text{ g mol}^{-1}$ und $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.015 \text{ g mol}^{-1}$. Alle nachfolgend angegebenen Drücke sind Absolutdrücke.

1.1

Die Stoffmenge des freigesetzten Methans ergibt sich aus der idealen Gasgleichung:

$$\nu_{\text{CH}_4} = \frac{PV}{RT} = \frac{(101.3 \times 10^3 \text{ Pa})(205 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 8.3771 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Jede Formeleinheit des Hydrats enthält ein Methanmolekül. Daher gilt für die Masse des Hydrats

$$1.00 \text{ g} = \nu_{\text{CH}_4} [M(\text{CH}_4) + nM(\text{H}_2\text{O})].$$

Damit ergibt sich

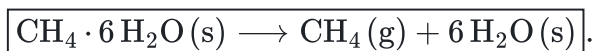
$$n = \frac{\frac{1.00}{8.3771 \times 10^{-3}} - 16.04}{18.015} = 5.7359,$$

also

$$\boxed{n = 5.74}.$$

1.2

Ein Mol Hydrat setzt ein Mol Methan und sechs Mol Wasser frei:



Für diese Zersetzung in Methan und Eis gilt

$$\Delta_r H_{\text{ice}} = +17.47 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

1.3

Entlang der Zersetzungsgleichgewichtskurve liefert die Clapeyron-Gleichung

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_r H}{T \Delta_r V}.$$

Pro Mol Hydrat wird ein Mol Methan freigesetzt. Mit der angegebenen Näherung für das Volumen gilt

$$\Delta_r V = \frac{RT}{P}.$$

Somit folgt

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta_r H}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

Die Integration bei konstanter Enthalpie ergibt

$$\boxed{\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}.$$

Der bekannte Gleichgewichtspunkt ist

$$T_0 = 273.15 - 81 = 192.15 \text{ K}, \quad P_0 = 101.3 \text{ kPa}.$$

Bei -5°C gilt $T = 268.15 \text{ K}$, sodass

$$P = (101.3 \text{ kPa}) \exp \left[\frac{17470}{8.31446} \left(\frac{1}{192.15} - \frac{1}{268.15} \right) \right].$$

Daraus folgt

$$P = 2.247 \times 10^3 \text{ kPa} \approx 2.25 \text{ MPa}.$$

Ein Druck oberhalb dieses Gleichgewichtswerts begünstigt das Hydrat, das ein wesentlich kleineres Volumen einnimmt als sein gasförmiges Zersetzungsprodukt.

1.4

Die Mindesttiefe liegt dort, wo die Zersetzungsgrenze des Hydrats auf die Schmelzgrenze zwischen Eis und flüssigem Wasser trifft. Bei niedrigeren Drücken wäre das Wasser bei den zur Stabilisierung des Hydrats erforderlichen Temperaturen gefroren.

Eis nimmt ein größeres Volumen ein als dieselbe Menge flüssigen Wassers. Folglich gilt

$$\Delta V_{\text{fus}} = V_{\text{liquid}} - V_{\text{ice}} < 0,$$

und die Steigung der Schmelzkurve ist

$$\frac{dT_m}{dP} = \frac{T_m \Delta V_{\text{fus}}}{\Delta H_{\text{fus}}} < 0.$$

Der Druck senkt die Schmelztemperatur daher unter 273.15 K. Die passende Antwort ist

$$T_m = 272.9 \text{ K}.$$

An dieser Grenze lässt sich der Gleichgewichtsdruck anhand der Zersetzung unter Bildung von Eis berechnen:

$$P_m = (101.3 \text{ kPa}) \exp \left[\frac{17470}{8.31446} \left(\frac{1}{192.15} - \frac{1}{272.9} \right) \right] = 2.5753 \times 10^6 \text{ Pa}.$$

Der hydrostatische Druck schließt den Atmosphärendruck an der Oberfläche ein:

$$P_m = P_{\text{atm}} + \rho g h_{\text{min}}.$$

Daher gilt

$$h_{\text{min}} = \frac{2.5753 \times 10^6 - 1.013 \times 10^5}{(1.00 \times 10^3)(9.81)} \text{ m} = 252.2 \text{ m}.$$

Somit ergibt sich

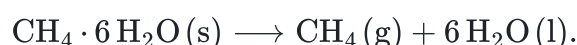
$$h_{\text{min}} \approx 252 \text{ m} \approx 250 \text{ m}.$$

1.5

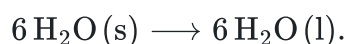
In 372 m Tiefe beträgt der äußere Druck

$$P_{372} = P_{\text{atm}} + \rho g h = 101300 + (1000)(9.81)(372) = 3.75062 \times 10^6 \text{ Pa}.$$

Hier enthalten die Zersetzungsprodukte flüssiges Wasser:



Um die zugehörige Enthalpie zu erhalten, wird das Schmelzen von sechs Mol Eis zur Reaktion in 1.2 addiert:



Nach dem Satz von Hess gilt pro Mol Hydrat

$$\Delta_r H_{\text{liquid}} = 17.47 + 6(6.01) = \boxed{53.53 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Die Kurvenzweige für die Zersetzung unter Bildung von Eis beziehungsweise flüssigem Wasser treffen an der in 1.4 verwendeten Grenze zusammen:

$$T_m = 272.9 \text{ K}, \quad P_m = 2.5753 \times 10^6 \text{ Pa}.$$

Die Integration entlang des Kurvenzweigs für flüssiges Wasser ergibt

$$\ln \frac{P_{372}}{P_m} = \frac{\Delta_r H_{\text{liquid}}}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right).$$

Auflösen nach T liefert

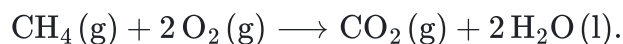
$$T = \left[\frac{1}{272.9} - \frac{8.31446}{53530} \ln \left(\frac{3.75062 \times 10^6}{2.5753 \times 10^6} \right) \right]^{-1} \approx 277.32 \text{ K}.$$

Daher gilt

$$\boxed{t = T - 273.15 \approx 4.17 \text{ }^\circ\text{C} \approx 4.2 \text{ }^\circ\text{C}}.$$

1.6

Die ausgeglichene Verbrennungsgleichung mit flüssigem Wasser als Produkt lautet



Die angegebene Methanmasse beträgt

$$m = 5 \times 10^{11} \text{ tons} = 5 \times 10^{17} \text{ g}.$$

Ihre Stoffmenge beträgt

$$\nu_{\text{CH}_4} = \frac{5 \times 10^{17} \text{ g}}{16.04 \text{ g mol}^{-1}} = 3.1172 \times 10^{16} \text{ mol}.$$

Die freigesetzte Wärme beträgt

$$Q = \nu_{\text{CH}_4} |\Delta_c H| = (3.1172 \times 10^{16})(889 \times 10^3) = 2.7712 \times 10^{22} \text{ J}.$$

Wird diese Wärme der Atmosphäre zugeführt, ergibt sich

$$\Delta T = \frac{Q}{C_{\text{atm}}} = \frac{2.7712 \times 10^{22} \text{ J}}{4 \times 10^{21} \text{ J K}^{-1}} = 6.93 \text{ K}.$$

Angesichts der nur näherungsweise bekannten Vorratsmenge und Wärmekapazität gilt

$$\boxed{\Delta T \approx 7 \text{ K}},$$

entsprechend einem Anstieg um ungefähr $7 \text{ }^\circ\text{C}$ für die angegebene Methanmenge.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Die Photosynthese aufschlüsseln – die Hill-Reaktion

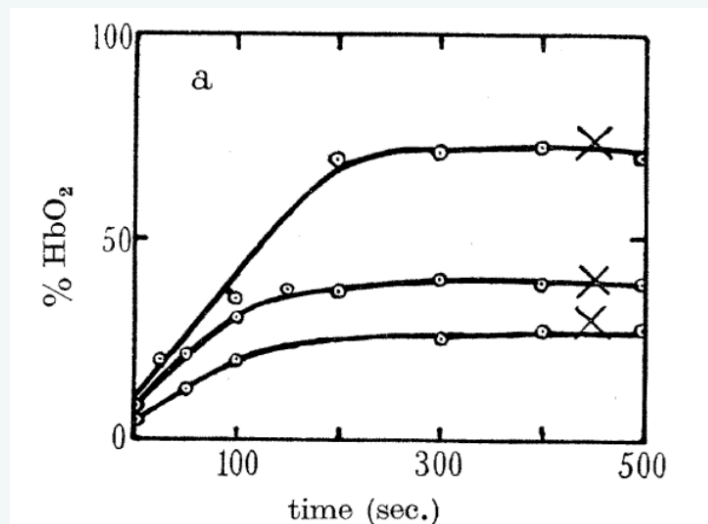
In der Geschichte der Photosyntheseforschung gab es einige bahnbrechende Experimente, die wesentlich zu unserem Wissen über diesen sehr komplexen Prozess beigetragen haben. Eines dieser Experimente führte der englische Biochemiker Robert Hill in den 1930er-Jahren durch. In dieser Aufgabe betrachten wir einige seiner Daten zusammen mit Daten aus neueren Experimenten.

2.1 In Pflanzen wird unter Beleuchtung Kohlenstoffdioxid zu Kohlenhydraten (bezeichnet als $\{\text{CH}_2\text{O}\}$) reduziert, und Sauerstoff entsteht. Geben Sie die Gesamtgleichung der Photosynthese in Pflanzen an.

Ein großer Teil der Photosynthese findet in Chloroplasten statt – Organellen, die in Pflanzenzellen vorkommen und Chlorophyll enthalten, die lichtabsorbierende Substanz. Hill isolierte Chloroplasten aus den Zellen, indem er die Blätter in Saccharoselösungen zerrieb. Die zellfreien Chloroplasten erzeugten unter Beleuchtung selbst in Gegenwart von CO_2 keinen Sauerstoff. Nach Zugabe von Kaliumferrioxalat $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (mit einem Überschuss an Kaliumoxalat) zur Chloroplastensuspension beobachtete Hill jedoch unter Beleuchtung eine Sauerstofffreisetzung, auch ohne CO_2 .

2.2 Hills Experiment ermöglichte es, die Quelle des Sauerstoffs bei der Photosynthese zu bestimmen. Geben Sie die Formeln des Oxidationsmittels und des Reduktionsmittels bei der Photosynthese innerhalb der Pflanzenzellen und in den zellfreien Chloroplasten (Hill-Reaktion) an.

Hill maß die Menge des entwickelten Sauerstoffs mithilfe von Muskelhämoglobin (von Hill als Hb bezeichnet), das den gesamten molekularen Sauerstoff im Verhältnis 1 : 1 unter Bildung von HbO_2 bindet. Die Anfangskonzentration von Hb betrug $0.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Kinetische Kurven für verschiedene Ferrioxalatkonzentrationen sind in der Abbildung dargestellt (die obere Kurve entspricht $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$).



Der Anteil des gebundenen Hämoglobins HbO_2 (bezogen auf die Anfangsmenge an Hb) als Funktion der Zeit. Kreuze kennzeichnen das Ende der Reaktion

(Abbildung 2a aus Hills Originalarbeit: R. Hill. Von isolierten Chloroplasten erzeugter Sauerstoff. – *Proc. R. Soc. B*, 1939, Bd. 127, S. 192-210.)

2.3 a. Schätzen Sie anhand der Abbildung das Stoffmengenverhältnis Fe / O_2 am Ende der Reaktion ab. Berücksichtigen Sie dabei nicht das Eisen aus Hb .

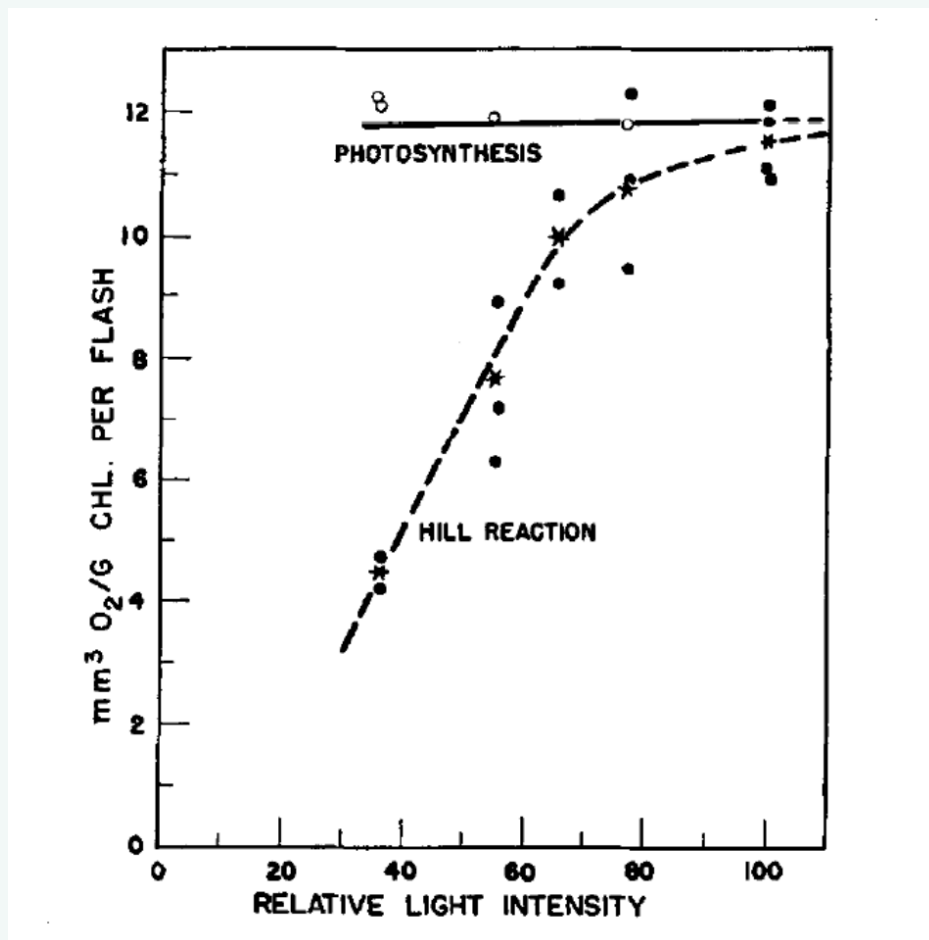
b. Geben Sie die Gleichung der Hill-Reaktion unter der Annahme an, dass sie mit hoher Ausbeute abläuft.

c. Bestimmen Sie mithilfe der Tabelle der Standardelektrodenpotentiale die Gibbs-Energie der Hill-Reaktion bei $T = 298 \text{ K}$, einem Sauerstoffdruck von 1 mm Hg , $\text{pH} = 8$ und Standardkonzentrationen der übrigen Spezies. Läuft diese Reaktion unter diesen Bedingungen spontan ab?

Teilreaktion	E° , V
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 8\text{e} \longrightarrow \{\text{CH}_2\text{O}\} + \text{H}_2\text{O}$	-0.01
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.77
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} \longrightarrow \text{Fe}^0$	-0.04
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + \text{e} \longrightarrow [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$	+0.05
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-} + 2\text{e} \longrightarrow \text{Fe} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-0.59

Heute bezeichnet der Name „Hill-Reaktion“ die durch Pflanzenzellen oder isolierte Chloroplasten sensibilisierte photochemische Oxidation von Wasser durch ein beliebiges anderes Oxidationsmittel als Kohlenstoffdioxid.

In einem weiteren Experiment (1952) wurde Chinon in saurer Lösung als Oxidationsmittel bei der Hill-Reaktion eingesetzt, die durch Lichtblitze in *Chlorella*-Algen ausgelöst wurde. Die experimentellen Daten sind in der Abbildung dargestellt. Das Sauerstoffvolumen (in mm^3 , bei einer Temperatur von 10°C und einem Druck von 740 mm Hg) pro Gramm Chlorophyll und pro Lichtblitz wurde als Funktion der Lichtintensität für die natürliche Photosynthese und für isolierte Chloroplasten bestimmt. Es zeigte sich, dass die maximale Sauerstoffausbeute bei der natürlichen Photosynthese und bei der Hill-Reaktion gleich ist.



(Abbildung 1 aus: H. Ehrmantraut, E. Rabinovitch. Kinetik der Hill-Reaktion. – Archives of Biochemistry and Biophysics, 1952, Bd. 38, S. 67-84)

2.4 a. Bestimmen Sie die Reaktionsordnung einer photochemischen Hill-Reaktion bezüglich der Lichtintensität bei niedriger und bei hoher Intensität. Wählen Sie für jeden Fall einen der folgenden drei Werte: 0, 1 oder 2.

b. Wie viele Chlorophyllmoleküle sind im Sättigungsbereich der Hill-Reaktion an der Bildung eines Sauerstoffmoleküls beteiligt? (Die Molekülmasse von Chlorophyll beträgt etwa 900 Da).

Der Quantenbedarf der lichtgetriebenen Redoxreaktionen ist definiert als die durchschnittliche Anzahl von Lichtphotonen (nicht notwendigerweise ganzzahlig), die für die Übertragung eines Elektrons von einem Reduktionsmittel auf ein Oxidationsmittel benötigt wird. Die isolierten Chloroplasten wurden 2 Stunden lang mit monochromatischem Licht (Wellenlänge 672 nm) bei einer Energiezufuhr von 0.503 mJ s^{-1} bestrahlt, und das Gesamtvolumen des gebildeten Sauerstoffs betrug 47.6 mm^3 (unter denselben Bedingungen wie in Frage 4).

2.5 Berechnen Sie den Quantenbedarf der Hill-Reaktion.

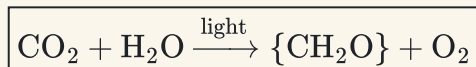
2.6 Versuchen Sie, aus den obigen Experimenten (Fragen 2.2 – 2.5) Schlussfolgerungen zu ziehen. Kreuzen Sie die entsprechenden Kästchen an.

	Ja	Nein
Bei der natürlichen Photosynthese sind die Oxidation von Wasser und die Reduktion von CO_2 räumlich voneinander getrennt.	☐	☐
In Chloroplasten wird O_2 aus CO_2 gebildet.	☐	☐
Die Oxidation von Wasser in Chloroplasten erfordert Beleuchtung.	☐	☐
Die meisten Chlorophyllmoleküle in Chloroplasten sind direkt an der photochemischen Bildung von O_2 beteiligt.	☐	☐
In isolierten Chloroplasten bewirkt jedes absorbierte Photon die Übertragung eines Elektrons.	☐	☐

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

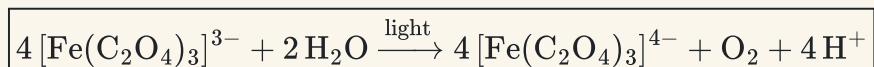
• 2.1



- **2.2** In Pflanzenzellen: Oxidationsmittel CO_2 , Reduktionsmittel H_2O . In Hills Experiment: Oxidationsmittel $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, Reduktionsmittel H_2O .

- **2.3(a)** Aus dem Diagramm ergibt sich näherungsweise $n(\text{Fe})/n(\text{O}_2) = 4.4$. Das ideale stöchiometrische Verhältnis beträgt 4 : 1.

• 2.3(b)



- **2.3(c)** $\Delta_r G \approx +256 \text{ kJ mol}^{-1}$, pro Mol der Reaktion in der angegebenen Form, bei der ein Mol O_2 entsteht. Die Reaktion läuft unter den angegebenen Bedingungen **thermodynamisch nicht spontan** ab.

- **2.4(a)** Niedrige Lichtintensität: . Hohe Lichtintensität: .
- **2.4(b)** Ungefähr Chlorophyllmoleküle pro Sauerstoffmolekül, das pro sättigendem Lichtblitz gebildet wird.
- **2.5** Photonen pro übertragenem Elektron, wenn die angegebene Energiezufuhr als absorbierte Lichtenergie interpretiert wird.
- **2.6** In der angegebenen Reihenfolge: , mit den unten genannten Einschränkungen der Interpretation.

Namen und SMILES der molekularen Spezies in diesen Antworten sind am Anfang der Lösung angegeben.

Lösung

Die relevanten Spezies sind:

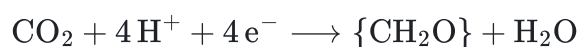
Formel	Name	SMILES
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	O=C=O
H ₂ O	Wasser	O
O ₂	Disauerstoff	O=O
H ⁺	Wasserstoffion oder Proton	[H+]
C ₂ O ₄ ²⁻	Oxalat-Ion	[O-]C(=O)C(=O)[O-]
[Fe(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻	Tris(oxalato)ferrat(III) oder Ferrioxalat	[Fe+3]123(<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->1)(<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->2)<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->3
[Fe(C ₂ O ₄) ₃] ⁴⁻	Tris(oxalato)ferrat(II)	[Fe+2]123(<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->1)(<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->2)<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->3

Die erweiterten SMILES für die Eisenkomplexe verwenden Pfeile für koordinative Bindungen vom Sauerstoff zum Eisen. Jeder Oxalatligand ist zweizählig, sodass sechs Sauerstoffdonoren in einer annähernd oktaedrischen Anordnung vorliegen. Weder eine bestimmte Δ - noch eine Λ -Konfiguration wird in der Aufgabe vorgegeben oder hier codiert. Diese Bindungspfeile stellen nicht den Elektronenfluss der Redoxreaktion dar.

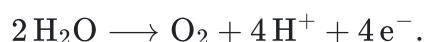
Die Schreibweise {CH₂O} bezeichnet eine Zusammensetzungseinheit eines Kohlenhydrats, kein eindeutig festgelegtes Molekül; daher gibt es dafür keinen eindeutigen SMILES. Ebenso legt das nicht näher spezifizierte Chlorophyll mit einer ungefähren Molekülmasse von 900 Da keine eindeutige Molekülstruktur fest.

2.1 — Gesamtgleichung der Photosynthese

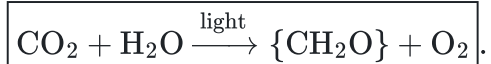
Kohlenstoffdioxid wird zu Kohlenhydrat reduziert, während Wasser zu Sauerstoff oxidiert wird. Die ausgeglichenen Teilreaktionen lauten



und



Durch Addition und Kürzen der Elektronen, Protonen und eines Wassermoleküls ergibt sich



Diese Gleichung ist pro Kohlenstoffatom angegeben, das in ein Kohlenhydrat eingebaut wird.

2.2 — Oxidationsmittel und Reduktionsmittel

Ein Oxidationsmittel nimmt Elektronen auf und wird reduziert; ein Reduktionsmittel gibt Elektronen ab und wird oxidiert.

System	Oxidationsmittel	Reduktionsmittel
Gesamte Photosynthese in Pflanzenzellen	CO_2	H_2O
Hill-Reaktion mit Ferrioxalat	$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	H_2O

Bei der Photosynthese sinkt die mittlere Oxidationszahl des Kohlenstoffs von +4 im Kohlenstoffdioxid auf 0 in der Zusammensetzungseinheit des Kohlenhydrats. Die Oxidationszahl des Sauerstoffs im Wasser steigt von -2 auf 0.

In Hills Experiment nimmt das Eisenzentrum im Ferrioxalat ein Elektron auf, wobei sich seine Oxidationszahl von +3 auf +2 ändert. Wasser liefert weiterhin die Elektronen und den freigesetzten Sauerstoff. Die Sauerstoffentwicklung ohne Kohlenstoffdioxid zeigt, dass Kohlenstoffdioxid nicht als Sauerstoffquelle erforderlich ist.

2.3(a) — Experimentelles Eisen-Sauerstoff-Verhältnis

Am Endpunkt zeigt die obere Kurve, dass ungefähr 75% des anfänglich vorhandenen Hämoglobins an Sauerstoff gebunden sind. Da die Bindung im Verhältnis 1 : 1 erfolgt, gilt

$$c(\text{O}_2) \approx 0.75 c_0(\text{Hb}) = 0.75(0.6 \times 10^{-4}) = 4.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Jedes Ferrioxalat-Ion enthält ein Eisenatom, daher beträgt die Anfangskonzentration des durch Ferrioxalat eingebrachten Eisens

$$c(\text{Fe}) = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Somit gilt

$$\frac{n(\text{Fe})}{n(\text{O}_2)} \approx \frac{2.0 \times 10^{-4}}{4.5 \times 10^{-5}} = 4.4.$$

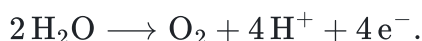
Das Diagramm stützt somit ein ideales Verhältnis von ungefähr vier Eisenzentren pro Sauerstoffmolekül.

Bei einer Stöchiometrie von 4 : 1 beträgt die theoretische Sauerstoffkonzentration

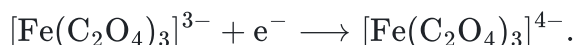
$5.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; das Diagramm entspricht etwa 90% dieser Menge.

2.3(b) — Ausgeglichene Hill-Reaktion

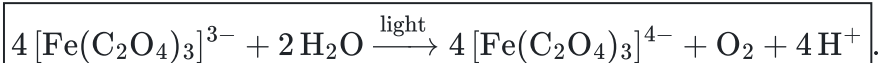
Bei der Bildung eines Sauerstoffmoleküls aus Wasser werden vier Elektronen freigesetzt:



Die aus dem Experiment erschlossenen vier Eisenzentren pro Sauerstoffmolekül nehmen daher jeweils ein Elektron auf:



Die Multiplikation dieser Reduktionshalbgleichung mit vier und die anschließende Addition ergeben



Beide Seiten haben die Gesamtladung -12 , und die Bilanz aller Atome ist ausgeglichen.

2.3(c) — Gibbs-Energie unter den angegebenen Bedingungen

Die relevanten Standardreduktionspotentiale sind

$$E_{\text{Ferrioxalat}}^{\circ} = +0.05 \text{ V}, \quad E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = +1.23 \text{ V}.$$

Für die mit der Wasseroxidation gekoppelte Ferrioxalatreduktion gilt

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.05 - 1.23 = -1.18 \text{ V}.$$

Pro Reaktion in der angegebenen Form werden vier Elektronen übertragen. Mit $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ergibt sich

$$\Delta_r G^{\circ} = -4FE_{\text{cell}}^{\circ} = +455.4 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Der Reaktionsquotient lautet

$$Q = \frac{a([\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-})^4 a(\text{H}^+)^4 (p_{\text{O}_2}/p^{\circ})}{a([\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-})^4 a(\text{H}_2\text{O})^2}.$$

Unter den angegebenen Bedingungen sind die Aktivitäten der Komplexe und des Wassers gleich eins, während

$$a(\text{H}^+) = 10^{-8}, \quad \frac{p_{\text{O}_2}}{p^{\circ}} = \frac{1}{760}$$

bei Verwendung von $p^{\circ} = 1 \text{ atm}$ gilt. Daher ist

$$Q = \frac{10^{-32}}{760}.$$

Mit $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G^{\circ} + RT \ln Q \\ &= 455.4 + \frac{8.314(298)}{1000} \ln \left(\frac{10^{-32}}{760} \right) \\ &= \boxed{+256.4 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Die positive Gibbs-Energie bedeutet, dass die chemische Reaktion unter diesen Bedingungen nicht spontan abläuft. Licht liefert die Energie, um sie anzutreiben.

2.4(a) — Abhängigkeit von der Lichtintensität

Bei Lichtblitzen fester Dauer zeigt die Sauerstoffausbeute, wie die photochemische Reaktion auf die Intensität I reagiert.

Bei niedriger Intensität ist der ansteigende Abschnitt der Kurve für die Hill-Reaktion annähernd linear:

$$Y_{\text{O}_2} \propto I,$$

also beträgt die scheinbare Reaktionsordnung **1**.

Bei hoher Intensität nähert sich die Kurve einem Plateau. Eine Erhöhung der Intensität führt praktisch zu keiner weiteren Zunahme der Sauerstoffausbeute:

$$Y_{\text{O}_2} \propto I^0,$$

also beträgt die scheinbare Reaktionsordnung **0**.

2.4(b) — Chlorophyllmoleküle pro Sauerstoffmolekül

Die Sättigungsausbeute beträgt ungefähr

$$V_{\text{O}_2} = 12 \text{ mm}^3$$

pro Gramm Chlorophyll und pro Lichtblitz.

Die experimentellen Bedingungen werden umgerechnet:

$$T = 283.15 \text{ K}, \quad p = \frac{740}{760}(101325) = 9.866 \times 10^4 \text{ Pa},$$
$$V_{\text{O}_2} = 12 \times 10^{-9} \text{ m}^3.$$

Die ideale Gasgleichung ergibt

$$n(\text{O}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{(9.866 \times 10^4)(12 \times 10^{-9})}{8.314(283.15)} = 5.03 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Ein Gramm Chlorophyll enthält ungefähr

$$n(\text{Chlorophyll}) = \frac{1 \text{ g}}{900 \text{ g mol}^{-1}} = 1.11 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Das Verhältnis der Molekülzahlen entspricht dem Stoffmengenverhältnis:

$$\frac{N(\text{Chlorophyll})}{N(\text{O}_2)} = \frac{1.11 \times 10^{-3}}{5.03 \times 10^{-7}} \approx \boxed{2.2 \times 10^3}.$$

Somit entfallen etwa 2200 Chlorophyllmoleküle auf die Bildung eines Sauerstoffmoleküls pro sättigendem Lichtblitz. Dies ist ein effektives Verhältnis von Pigmentmenge zu Produktausbeute; es bedeutet nicht, dass all diese Pigmente direkt die sauerstoffbildende Redoxreaktion durchführen.

2.5 — Quantenbedarf

Die insgesamt zugeführte Lichtenergie beträgt

$$E_{\text{light}} = (0.503 \times 10^{-3} \text{ J s}^{-1})(2 \times 3600 \text{ s}) = 3.6216 \text{ J}.$$

Mit

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

beträgt die Energie eines Photons mit einer Wellenlänge von 672 nm

$$\varepsilon_\gamma = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{672 \times 10^{-9}} = 2.956 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Die Stoffmenge der Photonen beträgt folglich

$$n_\gamma = \frac{E_{\text{light}}}{N_A \varepsilon_\gamma} = 2.034 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Bei demselben Druck und derselben Temperatur wie in 2.4 gilt

$$n(\text{O}_2) = \frac{(9.866 \times 10^4)(47.6 \times 10^{-9})}{8.314(283.15)} = 1.995 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Jedes Sauerstoffmolekül entspricht vier aus Wasser übertragenen Elektronen:

$$n_e = 4n(\text{O}_2) = 7.979 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Damit beträgt der Quantenbedarf

$$q = \frac{n_\gamma}{n_e} = \frac{2.034 \times 10^{-5}}{7.979 \times 10^{-6}} = \boxed{2.55 \text{ Photonen pro Elektron}}.$$

Gleichbedeutend damit werden ungefähr 10.2 Photonen pro gebildetem Sauerstoffmolekül benötigt. Die als Kehrwert erhaltene Elektronenausbeute beträgt etwa 0.392 netto übertragene Elektronen pro Photon.

2.6 — Schlussfolgerungen

Aussage	Anzukreuzendes Kästchen	Begründung
Bei der natürlichen Photosynthese sind die Oxidation von Wasser und die Reduktion von CO_2 räumlich voneinander getrennt.	Ja	Dies ist die beabsichtigte biologische Interpretation: Die Wasseroxidation findet an der Thylakoidmembran statt, während die Kohlenstofffixierung im Stroma erfolgt. Hills Experiment zeigt, dass die Sauerstoffentwicklung mit einem alternativen Elektronenakzeptor ablaufen kann.
In Chloroplasten wird O_2 aus CO_2 gebildet.	Nein	Die Sauerstoffentwicklung erfolgt ohne Kohlenstoffdioxid. Wasser ist die Sauerstoffquelle und der Elektronendonator.
Die Oxidation von Wasser in Chloroplasten erfordert Beleuchtung.	Ja	Der beobachtete Prozess ist photochemisch; die in 2.3(c) berechnete positive Gibbs-Energie steht im Einklang mit der erforderlichen Energiezufuhr.
Die meisten Chlorophyllmoleküle in Chloroplasten sind direkt an der photochemischen Bildung von O_2 beteiligt.	Nein	Das große Verhältnis von Pigmentmenge zu Sauerstoffmenge steht im Einklang damit, dass viele Chlorophyllmoleküle Anregungsenergie sammeln und an eine wesentlich kleinere Zahl von Reaktionszentren weiterleiten.
In isolierten Chloroplasten bewirkt jedes absorbierte Photon die Übertragung eines Elektrons.	Nein	Bei der Interpretation der Energie in 2.5 als absorbierte Energie werden ungefähr 2.55 Photonen pro netto übertragenem Elektron benötigt, was nur etwa 0.392 Elektronen pro Photon ergibt.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

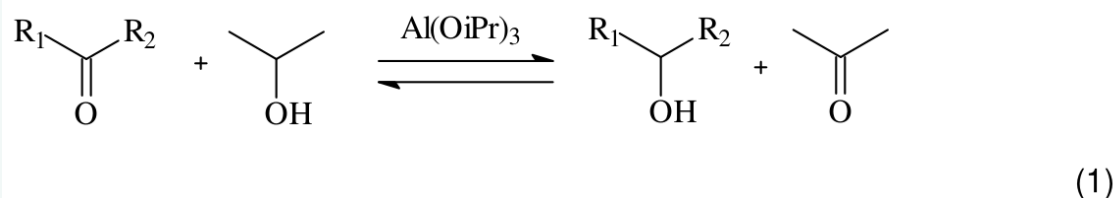
Aufgabe 3: Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley-Reaktion

In der Tabelle zu 3.3 sind A–F redaktionelle Bezeichnungen, die die sechs Strukturen in Lesereihenfolge kennzeichnen.

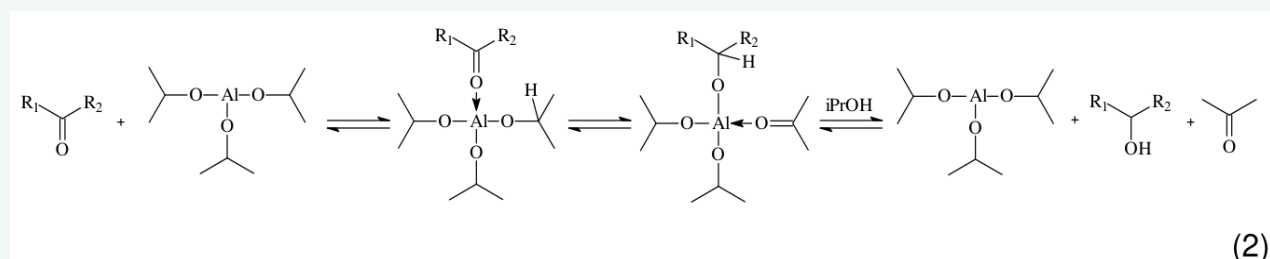
AUFGABE 3

Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley-Reaktion

Die Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley-Reaktion (MSPV-Reaktion) ist eine nützliche Methode zur Reduktion von Carbonylverbindungen zu Alkoholen. Bei dieser Reaktion werden Carbonylverbindungen durch niedermolekulare Alkohole in Gegenwart von Aluminiumalkoholaten oder Alkoholaten anderer Metalle reduziert:



Der Reaktionsmechanismus umfasst die Koordination der Carbonylverbindung an das Aluminiumalkoholat, die Hydridübertragung in der inneren Koordinationssphäre des Komplexes und die anschließende Umalkoxylierung. Er lässt sich wie folgt schematisch darstellen (die Umalkoxylierung ist der Kürze halber als einstufiger Prozess dargestellt):



Die Reaktion ist reversibel, und um das Gleichgewicht zum gewünschten Produkt zu verschieben, ist ein gewisser Überschuss des Reduktionsmittels erforderlich. In einigen Fällen (z. B. bei der Reduktion aromatischer Aldehyde und Ketone) ist die Gleichgewichtskonstante so groß, dass die Rückreaktion vernachlässigt werden kann.

Die folgende Tabelle enthält die Standardentropien und Standardbildungsenthalpien flüssiger Stoffe bei 298 K. Auch die Siedepunkte der Stoffe bei 1 bar sind angegeben.

Stoff	$\Delta_f H_{298}^\circ, \text{ kJ mol}^{-1}$	$S_{298}^\circ, \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$t_{\text{vap}}, ^\circ\text{C}$
Aceton	-248.4	200.4	56
Isopropanol	-318.1	180.6	82
Cyclohexanon	-271.2	229.0	156
Cyclohexanol	-348.2	203.4	161

3.1 a Berechnen Sie das minimale Massenverhältnis von Isopropanol zu Cyclohexanon, das erforderlich ist, um bei 298 K eine Reaktionsausbeute von 99 % zu erreichen. Nehmen Sie an, dass:

- das Reaktionsgemisch schließlich das Gleichgewicht erreicht,
- anfangs keine Produkte vorhanden sind.

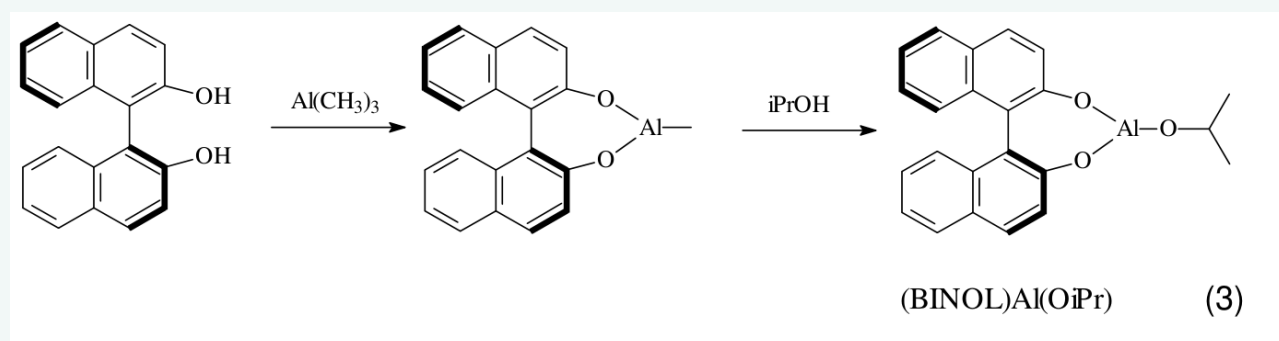
3.1 b Wählen Sie die geeignete(n) Möglichkeit(en) zur Erhöhung der Cyclohexanolausbeute aus. Kreuzen Sie die entsprechenden Kästchen an.

Die Temperatur unter Rückfluss auf 50 °C erhöhen	☐
Die Temperatur auf 60 °C erhöhen und dabei das Aceton verdampfen (abdestillieren)	☐
Dem Reaktionsgemisch etwas Ethanol zusetzen	☐
Dem Reaktionsgemisch etwas Ethanal zusetzen	☐

3.2 Häufig ist bei der MSPV-Reaktion die Hydridübertragung oder die Alkoholyse des Alkoholats nach der Hydridübertragung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Leiten Sie für diese beiden Fälle anhand des obigen Mechanismus (2) einen Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit als

Funktion der momentanen Konzentrationen einer Carbonylverbindung, von Isopropanol und eines Katalysators her. Bestimmen Sie in beiden Fällen die Reaktionsordnungen bezüglich der Reaktanten und des Katalysators. Nehmen Sie an, dass alle Reaktionsschritte vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt schnell und reversibel sind. Verwenden Sie gegebenenfalls die Gleichgewichtsnäherung. Verwenden Sie der Kürze halber folgende Bezeichnungen: **A** für die Carbonylverbindung, **B** für Isopropanol, **C** für den Katalysator. Die Zwischenprodukte können Sie beliebig bezeichnen.

Die MSPV-Reaktion kann zur Herstellung chiraler Alkohole verwendet werden, wenn ein chiraler Katalysator eingesetzt wird. Beispielsweise verwendeten Campbell et al. einen Katalysator auf der Grundlage des chiralen 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyls (BINOL), der *in situ* aus Binaphthol und Trimethylaluminium synthetisiert wird:

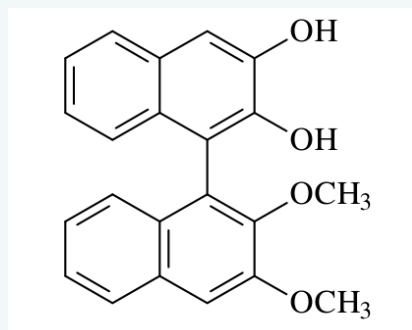


Die Chiralität von BINOL beruht auf der sterisch gehinderten Rotation um die C—C-Bindung. Obwohl BINOL bei Raumtemperatur völlig stabil ist, kann es beim Erhitzen racemisieren.

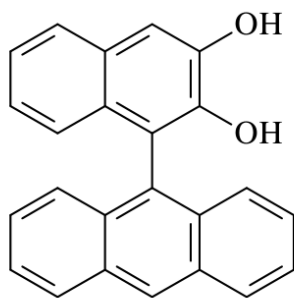
3.3 Welche der folgenden Phenole können (bei Raumtemperatur) stabile Enantiomere bilden, sodass sie auf die gleiche Weise zur Herstellung eines chiralen Katalysators verwendet werden können? Kreuzen Sie die entsprechenden Kästchen an.

Stoff	Kann verwendet werden	Stoff	Kann verwendet werden
A		B	
C		D	
E		F	

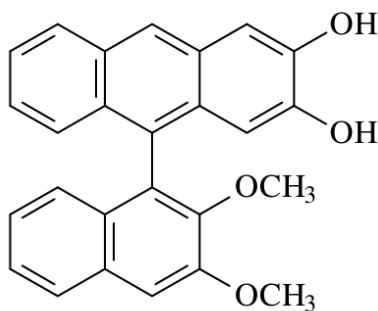
A:



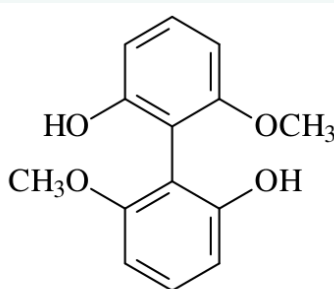
B:



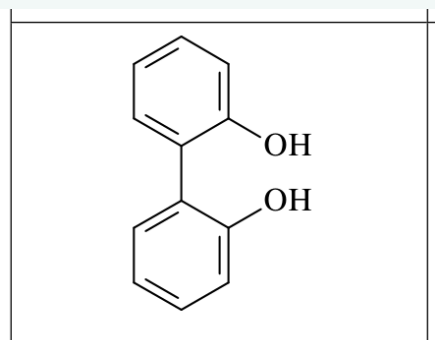
C:



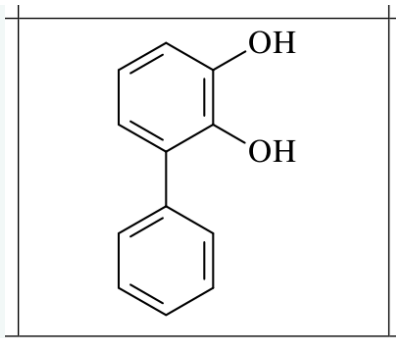
D:



E:



F:



Der *Enantiomerenüberschuss*, *ee*, dient zur Charakterisierung der Enantiomerenreinheit eines Stoffes. Diese Größe ist gleich dem Verhältnis der Differenz der Konzentrationen der Enantiomere *R* und *S* zu ihrer Summe:

$$ee = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]}$$

Der Enantiomerenüberschuss des reinen *R*-Isomers beträgt eins, der *ee* des racemischen Gemisches beträgt null.

3.4 Bei Verwendung von enantiomerenreinem (BINOL)Al(OiPr) als Katalysator zur Reduktion von α -Bromacetophenon beträgt der *ee* des Produkts 81 %. Wie groß ist der *ee* des Produkts, wenn der *ee* des Katalysators 50 % beträgt? Ergänzen Sie Ihre Berechnung durch eine Veranschaulichung oder Herleitung der endgültigen Formel.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1 a:** Das minimale anfängliche Massenverhältnis beträgt

$$\frac{m(\text{Isopropanol})}{m(\text{Cyclohexanon})} \approx 6.94 : 1.$$

- **3.1 b:** Kreuzen Sie **Abdestillieren von Aceton bei 60 °C** und **Zugabe von Ethanol** an. Lassen Sie die anderen beiden Kästchen frei.

- **3.2:** Wenn $[C]$ den freien Katalysator bezeichnet:

- Hydridübertragung geschwindigkeitsbestimmend:

$$v = k_H K_1 [A][C], \quad (n_A, n_B, n_C) = (1, 0, 1).$$

- Alkoholyse geschwindigkeitsbestimmend:

$$v = k_{\text{alc}} K_1 K_2 [A][B][C], \quad (n_A, n_B, n_C) = (1, 1, 1).$$

- **3.3:** Kreuzen Sie **A**, **C** und **D** an: die Strukturen **oben links**, **in der Mitte links** und **in der Mitte rechts**.

- **3.4:**

$$ee_{\text{product}} = 0.81(0.50) = 0.405 = 40.5\%.$$

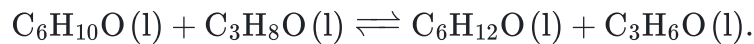
Lösung

3.1 a

Die an der Reaktion beteiligten Stoffe sind:

- Cyclohexanon: O=C1CCCCC1
- Isopropanol oder Propan-2-ol: CC(O)C
- Cyclohexanol: OC1CCCCC1
- Aceton oder Propan-2-on: CC(=O)C

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet



Aus den angegebenen Bildungsenthalpien folgt

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}H^{\circ} &= (-348.2 - 248.4) - (-271.2 - 318.1) \\ &= -7.3 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Entsprechend gilt

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}S^{\circ} &= (203.4 + 200.4) - (229.0 + 180.6) \\ &= -5.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

Folglich ergibt sich bei 298 K

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}G^{\circ} &= \Delta_{\text{r}}H^{\circ} - T\Delta_{\text{r}}S^{\circ} \\ &= -7.300 - 298(-0.0058) \\ &= -5.5716 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

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

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{r}}G^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{5571.6}{8.314(298)}\right) = 9.4765.$$

Es wird ideales Verhalten des flüssigen Gemisches angenommen, sodass die Aktivitäten durch Stoffmengenanteile dargestellt werden können. Da die Summe der stöchiometrischen Koeffizienten auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung gleich ist, kürzen sich die Faktoren für die Gesamtstoffmenge heraus.

Anfangs werden 1.000 mol Cyclohexanon und b mol Isopropanol eingesetzt. Bei 99 % Umsatz gilt:

Stoff	Anfängliche Stoffmenge / mol	Stoffmenge im Gleichgewicht / mol
Cyclohexanon	1.000	0.010
Isopropanol	b	$b - 0.990$
Cyclohexanol	0	0.990
Aceton	0	0.990

Somit gilt

$$K = \frac{(0.990)^2}{0.010(b - 0.990)}.$$

Auflösen ergibt

$$b = 0.990 + \frac{0.990^2}{0.010(9.4765)} = 11.3324.$$

Mit den molaren Massen 60.10 g mol^{-1} für Isopropanol und 98.15 g mol^{-1} für Cyclohexanon erhält man

$$\frac{m(\text{Isopropanol})}{m(\text{Cyclohexanon})} = \frac{11.3324(60.10)}{1.000(98.15)} = 6.939.$$

Daher gilt

$$m(\text{Isopropanol}) : m(\text{Cyclohexanon}) \approx 6.94 : 1.$$

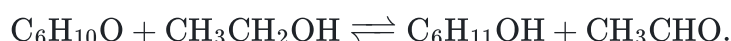
Dies ist das Minimum, da jede geringere anfänglich eingesetzte Isopropanolmenge zu einem Gleichgewichtsumsatz unter 99 % führt.

3.1 b

Vorgeschlagene Änderung	Ankreuzen?	Begründung
Unter Rückfluss auf 50 °C erhitzen	Nein	Die Hinreaktion ist exotherm, daher verringert Erhitzen ihre Gleichgewichtskonstante. Unter Rückfluss werden flüchtige Stoffe in das Gemisch zurückgeführt.
Auf 60 °C erhitzen und dabei Aceton abdestillieren	Ja	Das Entfernen von Aceton, einem Reaktionsprodukt, verschiebt die Reaktion in Richtung Cyclohexanol. Aceton hat mit 56 °C den niedrigsten der angegebenen Siedepunkte.
Ethanol zusetzen	Ja	Ethanol liefert einen zusätzlichen reduzierenden Alkohol und wird zu Ethanal oxidiert.
Ethanal zusetzen	Nein	Ethanal ist ein Wasserstoffakzeptor und begünstigt die Oxidation von Alkoholen, wirkt also der gewünschten Reduktion entgegen.

Die zusätzlichen Stoffe sind Ethanol CCO und Ethanal oder Acetaldehyd CC=O .

Die gekoppelte Transferhydrierung mit diesen Stoffen lautet



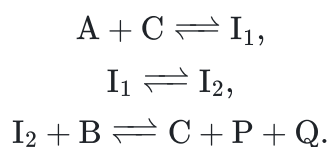
Die Zugabe von Ethanol begünstigt die Hinreaktion. Die Zugabe von Ethanal begünstigt die Rückreaktion, wobei Cyclohexanol verbraucht wird.

Für das alleinige Erhitzen folgt das Vorzeichen auch aus der van-'t-Hoff-Gleichung:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0.$$

3.2

Es bezeichne P den Produktalkohol und Q Aceton. Der Mechanismus lässt sich schematisch wie folgt schreiben:



Dabei gilt:

- A ist das Carbonylsubstrat, allgemeine SMILES: $[*:1]\text{C}(=\text{O})[*:2]$.
- B ist Isopropanol, $\text{CC}(\text{O})\text{C}$.

- C ist Aluminiumtriisopropanolat, CC(C)O[Al](OC(C)C)OC(C)C.
- P ist der entsprechende Alkohol, allgemeine SMILES: [*:1]C(O)[*:2].
- Q ist Aceton, CC(=O)C.
- I_1 ist der Carbonyl-Aluminium-Koordinationskomplex, schematisch dargestellt durch CC(C)O[Al](OC(C)C)(OC(C)C)<-O=C([*:1])[*:2].
- I_2 ist das gemischte Aluminiumalkoholat mit koordiniertem Aceton nach der Hydridübertragung, dargestellt durch CC(C)O[Al](OC(C)C)(OC([*:1])[*:2])<-O=C(C)C.

Die Platzhaltergruppen bezeichnen die Substituenten des Substrats. Diese SMILES beschreiben die in der Aufgabe verwendete monomere Konnektivität; $<-$ bezeichnet die Koordination von Sauerstoff an Aluminium. Sie zeigen nicht die cyclische Anordnung während der Hydridübertragung.

Bei dieser Übertragung gibt das koordinierte Isopropanolat seinen an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff an das Carbonylkohlenstoffatom des Substrats ab und wird dabei zu Aceton. Der Carbonylsauerstoff des Substrats wird zu einem Alkoholatsauerstoff. Dabei muss kein freies Hydrid freigesetzt werden.

Die Konstanten der vorgelagerten Gleichgewichte werden definiert als

$$K_1 = \frac{[I_1]}{[A][C]}, \quad K_2 = \frac{[I_2]}{[I_1]}.$$

Die Hydridübertragung ist geschwindigkeitsbestimmend.

Der erste Koordinationsschritt befindet sich im Gleichgewicht:

$$[I_1] = K_1[A][C].$$

Die Hydridübertragung erfolgt innerhalb von I_1 , daher beträgt die Geschwindigkeit der Hinreaktion

$$v = k_H[I_1] = k_H K_1[A][C].$$

Damit ergeben sich die Reaktionsordnungen

$$\boxed{n_A = 1, \quad n_B = 0, \quad n_C = 1}.$$

Freies Isopropanol ist an diesem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nicht beteiligt: Der Wasserstoffdonor ist bereits als Isopropanolatligand am Katalysator gebunden.

Die Alkoholyse ist geschwindigkeitsbestimmend.

Beide vorangehenden Schritte befinden sich im Gleichgewicht:

$$[I_2] = K_2[I_1] = K_1 K_2[A][C].$$

Am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt sind I_2 und ein Molekül Isopropanol beteiligt:

$$v = k_{\text{alc}}[I_2][B] = k_{\text{alc}} K_1 K_2[A][B][C].$$

Daher gilt

$$\boxed{n_A = 1, \quad n_B = 1, \quad n_C = 1}.$$

Diese Ausdrücke beziehen sich auf die **Konzentration des freien Katalysators** und auf die Geschwindigkeiten der Hinreaktion beziehungsweise auf die Nettogeschwindigkeiten, wenn die Rückreaktion vernachlässigbar ist.

Wenn mit der Katalysatorkonzentration stattdessen die gesamte eingesetzte Katalysatorkonzentration C_T gemeint ist, kann die Bindung zu einer Sättigung führen. Bei geschwindigkeitsbestimmender Hydridübertragung gilt unter Vernachlässigung des rasch verbrauchten nachfolgenden Zwischenprodukts

$$C_T \simeq [C] + [I_1], \quad v = \frac{k_H K_1 [A] C_T}{1 + K_1 [A]}.$$

Bei geschwindigkeitsbestimmender Alkoholyse gilt

$$C_T = [C] + [I_1] + [I_2], \quad v = \frac{k_{alc} K_1 K_2 [A][B] C_T}{1 + K_1 [A](1 + K_2)}.$$

Die Reaktion bleibt somit erster Ordnung bezüglich des gesamten Katalysators, während ihre scheinbare Reaktionsordnung bezüglich des Substrats mit zunehmender Sättigung der Bindung von eins gegen null abnehmen kann.

3.3

Stabile Biaryl-Enantiomere erfordern beides:

1. Eine stereogene Achse: Die beiden Wege entlang des aromatischen Gerüsts müssen an **jedem** Ende der Achse unterscheidbar sein.
2. Eine ausreichend gehinderte Rotation, um eine schnelle gegenseitige Umwandlung bei Raumtemperatur zu verhindern.

Die folgenden SMILES geben die Konnektivität an. Gewöhnliche SMILES unterscheiden diese axialen Konfigurationen von Biarylen nicht zuverlässig; die beiden stabilen Atropisomere müssen zusätzlich als (R_a) und (S_a) bezeichnet werden. Die ebenen Zeichnungen legen keines der beiden fest.

- **A — oben links: ankreuzen.**

2',3'-Dimethoxy-[1,1'-binaphthalin]-2,3-diol, c1(-

c2c(OC)c(OC)cc3ccccc23)c(O)c(O)cc2ccccc12.

An beiden Enden der Binaphthylachse sind die Ringwege unterscheidbar. Die sterisch überfüllten ortho- und peri-Umgebungen behindern die Rotation stark und ermöglichen dadurch stabile Atropisomere.

- **B — oben rechts: nicht ankreuzen.**

1-(Anthracen-9-yl)naphthalin-2,3-diol, c1(-c2c3ccccc3cc3ccccc23)c(O)c(O)cc2ccccc12.

Die beiden Wege durch die unsubstituierte Anthracen-9-yl-Gruppe sind symmetrieäquivalent.

Daher bildet die verbindende Bindung trotz ihrer sterisch überfüllten Umgebung keine stereogene Achse.

- **C — in der Mitte links: ankreuzen.**

9-(2,3-Dimethoxynaphthalin-1-yl)anthracen-2,3-diol, c1(-

c2c(OC)c(OC)cc3ccccc23)c2cc(O)c(O)cc2cc2ccccc12.

Anders als bei B trägt das Anthracenfragment nur an einem endständigen Ring

Hydroxylsubstituenten, wodurch seine beiden Wege unterschiedlich sind. Auch am Naphthalinende sind die Wege verschieden, und die Rotation ist stark gehindert.

- **D — in der Mitte rechts: ankreuzen.**

6,6'-Dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol, COc1cccc(O)c1-c1c(O)cccc1OC.

Jeder Ring hat unterschiedliche ortho-Substituenten, Hydroxyl und Methoxy, sodass die Achse

stereogen ist. Die Besetzung aller vier ortho-Positionen sorgt für die Rotationshinderung, die für stabile Enantiomere erforderlich ist.

- **E — unten links: nicht ankreuzen.**

[1,1'-Biphenyl]-2,2'-diol, Oc1ccccc1-c1ccccc1O.

Verdrillte Konformationen können chiral sein, aber die beiden Hydroxylgruppen allein behindern die Rotation nicht ausreichend. Die spiegelbildlichen Konformationen wandeln sich bei Raumtemperatur zu leicht ineinander um.

- **F — unten rechts: nicht ankreuzen.**

[1,1'-Biphenyl]-2,3-diol, c1(-c2ccccc2)c(O)c(O)ccc1.

Das unsubstituierte Phenylende besitzt äquivalente Ringwege, sodass die verbindende Bindung keine stereogene Achse ist.

Das ausgefüllte Antwortschema lautet daher

Zeile	Linkes Kästchen	Rechtes Kästchen
Oben	✓	
Mitte	✓	✓
Unten		

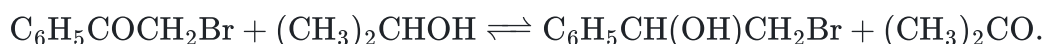
3.4

Das Substrat ist **2-Brom-1-phenylethan-1-on**, üblicherweise als α -Bromacetophenon oder Phenacylbromid bezeichnet: O=C(CBr)c1ccccc1.

Die Reduktion ergibt **2-Brom-1-phenylethan-1-ol**:

- (*R*)-Enantiomer: O[C@@H](CBr)c1ccccc1
- (*S*)-Enantiomer: O[C@H](CBr)c1ccccc1

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet



BINOL ist **[1,1'-Binaphthalin]-2,2'-diol**, Oc1ccc2ccccc2c1-c1c(O)ccc2ccccc12.

Der daraus gebildete Katalysator ist **durch Binaphthalin-2,2'-diolat chelatisiertes**

Aluminiumisopropanolat, dargestellt durch CC(C)O[Al]1Oc2ccc3ccccc3c2-c2c(O)ccc3ccccc23.

Seine axiale Konfiguration muss zusätzlich wie in 3.3 erläutert angegeben werden.

Es wird angenommen, dass die beiden Katalysatorenantiomere unabhängig voneinander wirken und die gleiche Gesamtaktivität besitzen. Sie ergeben dann gleich große und entgegengesetzte Produktselektivitäten.

Das Katalysatorenantiomer, das *R* bevorzugt, werde mit C_+ bezeichnet und sein Spiegelbild mit C_- . Mit reinem C_+ erfüllen die Produktanteile die Beziehungen

$$f_R + f_S = 1, \quad f_R - f_S = 0.81.$$

Daher gilt

$$f_R = \frac{1 + 0.81}{2} = 0.905, \quad f_S = \frac{1 - 0.81}{2} = 0.095.$$

Reines C_- ergibt die umgekehrten Anteile.

Ein ee des Katalysators von 50 % bedeutet

$$f_{C_+} = \frac{1 + 0.50}{2} = 0.75, \quad f_{C_-} = \frac{1 - 0.50}{2} = 0.25.$$

Die Produktanteile betragen folglich

$$\begin{aligned} f_R &= 0.75(0.905) + 0.25(0.095) = 0.7025, \\ f_S &= 0.75(0.095) + 0.25(0.905) = 0.2975. \end{aligned}$$

Somit gilt

$$ee_{\text{product}} = \frac{0.7025 - 0.2975}{0.7025 + 0.2975} = 0.405.$$

Allgemeiner gilt, wenn e_0 der mit reinem Katalysator erhaltene ee des Produkts und e_C der ee des Katalysators ist,

$$\begin{aligned} f_R &= \frac{1 + e_C}{2} \frac{1 + e_0}{2} + \frac{1 - e_C}{2} \frac{1 - e_0}{2} = \frac{1 + e_C e_0}{2}, \\ f_S &= \frac{1 - e_C e_0}{2}. \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$ee_{\text{product}} = e_C e_0 = 40.5\%.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Ein einfaches anorganisches Experiment

Die Verbindung **A**, die das Metall **X** enthält, ist ein farbloser kristalliner Feststoff und sehr gut wasserlöslich. Sie wird als Reagenz in der Analytik verwendet und bildet in alkalischem Milieu eine binäre Verbindung **B** mit einem Sauerstoff-Massenanteil von 6.9 %. Beim Erhitzen zersetzt sich **A** unter einem Massenverlust von 36.5 %.

4.1 Bestimmen Sie das Metall **X** und die Verbindungen **A** und **B**.

Bei Zugabe einer gewissen Menge Natriumthiosulfat zur Lösung von **A** färbt sich diese sofort rot, dann rotbraun, und nach einigen Minuten bildet sich ein dunkelbrauner Niederschlag **C** (Reaktion 1). Die darüberstehende Lösung ist farblos. Beim Erhitzen an der Luft auf 600 °C liefert **C** ein graues Pulver **X** (Reaktion 2), wobei aus 1.10 g **C** 0.90 g Rückstand erhalten werden können. Ein Gas, das beim Erhitzen von **C** im Vakuum entsteht (Reaktion 3), kann von einer Calciumhydroxid-Suspension absorbiert werden (Reaktion 4). Bei längerer Aufbewahrung unter einer gesättigten Lösung von Bariumperchlorat in HClO_4 ($c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$) wird die Farbe des Niederschlags heller, während die Verwendung von Magnesiumperchlorat keinen solchen Effekt hervorruft.

4.2 Was ist **C**? Geben Sie die Gleichungen der Reaktionen 1 – 4 an.

Wird die Verbindung **C** unter der Mutterlauge aufbewahrt, die einen Überschuss an **A** enthält, so färbt sie sich durch die Umwandlung in **D** gelb. Werden Bariumionen zur Suspension von **C** in der Mutterlauge gegeben, entsteht ein Gemisch aus **D** und einem weißen Niederschlag.

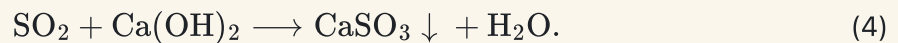
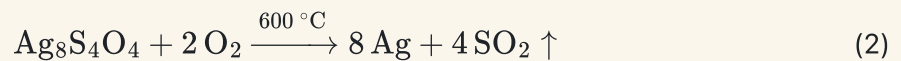
4.3 Schlagen Sie eine Formel für **D** vor und berücksichtigen Sie dabei, dass es 77.5 Massen-% **X** enthält. Geben Sie die Gleichung für die Bildung von **D** an.

Antworten

- **4.1:** **X** ist Silber, Ag; **A** ist Silber(I)-nitrat, AgNO₃; **B** ist Silber(I)-oxid, Ag₂O.
- **4.2:** **C** ist Silber(I)-sulfidsulfat,



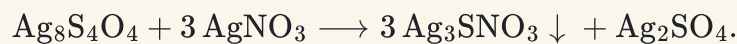
Die Reaktionen lauten:



- **4.3:** **D** ist Silber(I)-sulfidnitrat,



Seine Bildung lässt sich wie folgt beschreiben:



Lösung

4.1 — Identifizierung von X, A und B

Ein Oxid, das bei Zugabe von Alkali zu einem löslichen Metallsalz entsteht, ist mit den Angaben zu **B** vereinbar. Für das Oxid eines einwertigen Metalls, X₂O, ergibt sich aus dem Sauerstoff-Massenanteil

$$\frac{16.0}{2M(\text{X}) + 16.0} = 0.069,$$

und somit

$$M(\text{X}) = \frac{16.0}{2} \left(\frac{1}{0.069} - 1 \right) \approx 108 \text{ g mol}^{-1}.$$

Damit ist das Metall als Silber identifiziert. Sein Oxid, Ag₂O, enthält

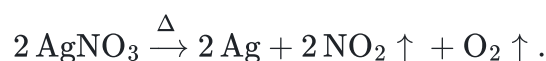
$$w(\text{O}) = \frac{16.0}{2(108) + 16.0} \times 100\% = 6.90\%,$$

in Übereinstimmung mit den angegebenen 6.9%.

Silbernitrat ist ein farbloses, wasserlösliches Reagenz für die Analytik. Seine Fällung mit Alkali erfolgt gemäß



Beim Erhitzen zersetzt sich Silbernitrat:



Mit den gerundeten molaren Atommassen 108, 14.0, 16.0 g mol⁻¹ für Silber, Stickstoff bzw. Sauerstoff ergibt sich

$$M(\text{AgNO}_3) = 170 \text{ g mol}^{-1}.$$

Der erwartete Massenverlust beträgt daher

$$\frac{170 - 108}{170} \times 100\% = 36.5\%,$$

womit **A** als AgNO₃ bestätigt wird.

4.2 – Identifizierung von **C** und Reaktionen 1–4

Der Silber-Massenanteil in **C** beträgt

$$w(\text{Ag}) = \frac{0.90 \text{ g}}{1.10 \text{ g}} \approx 0.818.$$

Reines Silbersulfid würde

$$\frac{216}{216 + 32.0} \times 100\% = 87.1\%$$

Silber enthalten, sodass **C** nicht einfach Ag₂S ist.

Der Versuch mit Barium weist auf einen Sulfatbestandteil hin: Barium kann Sulfat als weißes, schwer lösliches BaSO₄ entfernen, während Magnesiumsulfat in Lösung bleibt. Zusammen mit dem dunklen, sulfidhaltigen Niederschlag legt dies eine Verbindung nahe, die sowohl Ag₂S als auch Ag₂SO₄ enthält.

Auf eine Sulfat-Formeleinheit sollen r Sulfid-Formeleinheiten kommen. Mit $M(\text{S}) = 32.0 \text{ g mol}^{-1}$ gilt

$$M(\text{Ag}_2\text{S}) = 248 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 312 \text{ g mol}^{-1}.$$

Folglich gilt

$$\frac{216(r + 1)}{248r + 312} = \frac{0.90}{1.10},$$

woraus sich $r = 3$ ergibt. Somit ist

$$\boxed{\text{C} = \text{Ag}_8\text{S}_4\text{O}_4 = 3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_4}.$$

Der erwartete Silberrückstand beträgt

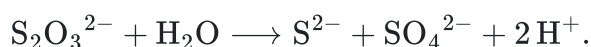
$$1.10 \text{ g} \times \frac{8(108)}{8(108) + 4(32.0) + 4(16.0)} = 0.90 \text{ g}.$$

Die Aufhellung beim Versuch mit Barium erklärt sich durch

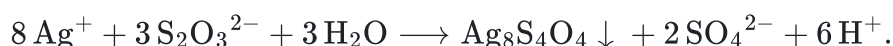


Neben dem verbleibenden dunklen Silbersulfid bildet sich weißes Bariumsulfat.

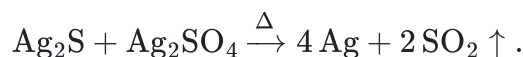
Bei **Reaktion 1** disproportioniert Thiosulfat. Die zugrunde liegende ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet



Drei solche Umsetzungen erzeugen drei Sulfidionen und drei Sulfationen. Bei der Fällung von acht Silberionen werden alle drei Sulfidionen und ein Sulfation in **C** eingebaut, während zwei Sulfationen in Lösung bleiben:



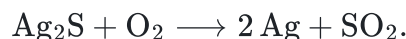
Bei **Reaktion 3** ermöglicht das Erhitzen im Vakuum eine interne Redoxreaktion zwischen dem Sulfatbestandteil und einem Sulfidbestandteil:



Die beiden anderen Sulfidbestandteile bleiben erhalten, sodass sich ergibt:



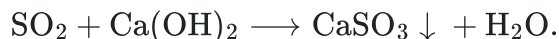
Bei **Reaktion 2** ermöglicht der Luftsauerstoff auch die Bildung von Silber aus dem verbleibenden Silbersulfid:



Die Addition dieser Reaktion mit dem Faktor zwei zur Zersetzung im Vakuum ergibt



Das entstehende Gas ist daher Schwefeldioxid. Bei seiner Absorption durch Calciumhydroxid entsteht Calciumsulfid, **Reaktion 4**:



4.3 – Identifizierung und Bildung von D

Die Mutterlauge enthält überschüssiges Silbernitrat. Das bei der Bildung von **D** freigesetzte Sulfat kann den zusätzlichen weißen Bariumsulfat-Niederschlag erklären. Ein naheliegender Kandidat ist daher eine Silbersulfid–Silbernitrat-Verbindung.

Ihre Zusammensetzung sei $\text{Ag}_2\text{S} \cdot x \text{AgNO}_3$. Ihr Silber-Massenanteil muss die folgende Gleichung erfüllen:

$$\frac{216 + 108x}{248 + 170x} = 0.775.$$

Die Auflösung ergibt

$$x = \frac{216 - 0.775(248)}{0.775(170) - 108} \approx 1.00.$$

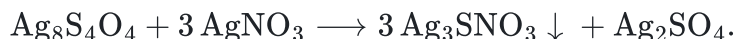
Somit ist

$$\boxed{\text{D} = \text{Ag}_3\text{SNO}_3 = \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{AgNO}_3}.$$

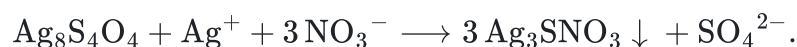
Ihr berechneter Silbergehalt beträgt

$$\frac{3(108)}{3(108) + 32.0 + 14.0 + 3(16.0)} \times 100\% = \frac{324}{418} \times 100\% = 77.5\%.$$

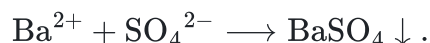
Die Bildung von **D** wird dargestellt durch



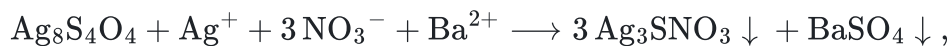
Schreibt man das gelöste Silbersulfat in Ionenform und kürzt die Silberionen, erhält man die Netto-Ionengleichung



Sind Bariumionen vorhanden, wird das freigesetzte Sulfat ausgefällt:



Die Gesamtreaktion lautet



womit das Gemisch aus gelbem **D** und weißem Bariumsulfat erklärt wird.

Namen und SMILES

Die identifizierten Verbindungen sind ionische Feststoffe mit ausgedehnten Gitterstrukturen. Ihre Formeln geben die Mengenverhältnisse der nachstehend aufgeführten beteiligten Ionen an; diese SMILES beschreiben weder ihre Kristallgitter noch ihre Koordinationsgeometrien.

Molekül oder Ion	SMILES
Silber(I)-Ion, Ag^+	[Ag+]
Oxidion, O^{2-}	[O-2]
Sulfidion, S^{2-}	[S-2]
Nitration, NO_3^-	[O-][N+](=O)[O-]
Sulfation, SO_4^{2-}	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Thiosulfation, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)[S-]
Sulfition, SO_3^{2-}	[O-]S(=O)[O-]
Hydroxidion, OH^-	[OH-]
Wasserstoffion (Proton), H^+	[H+]
Calciumion, Ca^{2+}	[Ca+2]
Bariumion, Ba^{2+}	[Ba+2]
Magnesiumion, Mg^{2+}	[Mg+2]
Wasser, H_2O	O
Schwefeldioxid, SO_2	O=S=O
Stickstoffdioxid, NO_2 , ein Radikal	[O-][N+]=O
Disauerstoff, O_2	O=O

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Einfache Abschätzungen der Eigenschaften von Graphen

Graphen ist ein zweidimensionales Kohlenstoffmaterial mit einer Dicke von einem Atom (Abb. 1 a). Viele übereinandergestapelte Graphenschichten bilden Graphit (Abb. 1 b).

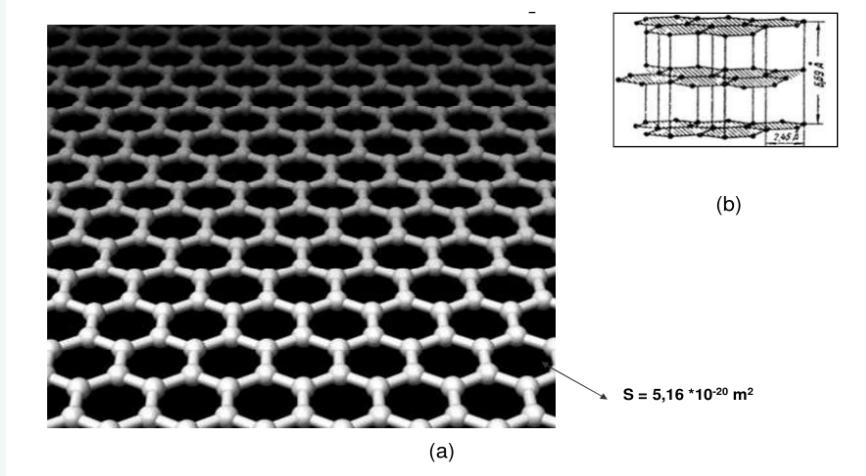


Abb. 1. (a) Die Struktur von Graphen. Die Kugeln stellen Kohlenstoffatome dar. Sie sind in Sechsecken angeordnet. Die Fläche eines Kohlenstoffsechsecks beträgt $5,16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$. (b) Kristallgitter von Graphit. Dargestellt sind drei Graphenebenen.

Eine solche atomare Struktur galt lange als instabil. Im Jahr 2004 berichteten Andrey Geim und Konstantin Novoselov jedoch über die Herstellung der ersten Proben dieses ungewöhnlichen Materials. Diese bahnbrechende Erfindung wurde 2010 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

Experimentelle Untersuchungen von Graphen sind noch immer eingeschränkt. Die Herstellung großer Mengen der neuen Substanz stellt nach wie vor eine anspruchsvolle Synthesaufgabe dar. Viele Eigenschaften von Graphen wurden abgeschätzt. In der Regel liegen nicht genügend Informationen für exakte Berechnungen vor, sodass wir Annahmen treffen und unwichtige Faktoren vernachlässigen müssen. In dieser Aufgabe werden Sie die Adsorptionseigenschaften von Graphen abschätzen.

5.1 Schätzen Sie die für die Adsorption zugängliche spezifische Oberfläche von Graphen in der Einheit $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ab. Gehen Sie davon aus, dass die Graphenebene von allen anderen festen oder flüssigen Substanzen getrennt ist.

Die auf der äußeren Oberfläche von Graphit adsorbierte Monoschicht aus Stickstoffmolekülen ist in Abb. 2 dargestellt. Nehmen Sie an, dass sich auf einer Graphenoberfläche die gleiche Anordnung von Stickstoffmolekülen bildet.

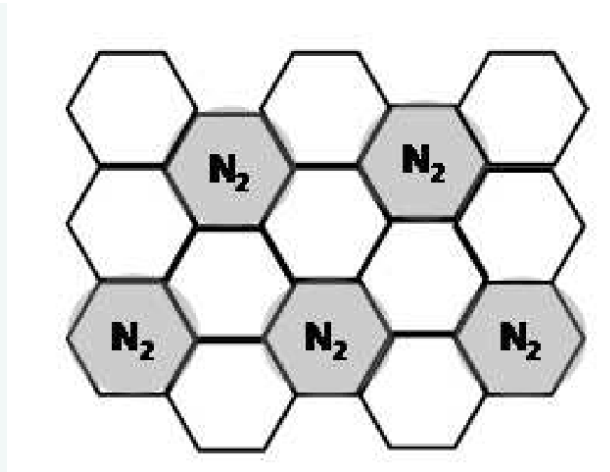


Abb. 2. Stickstoffmoleküle N_2 (graue Kreise) auf der äußeren Oberfläche von Graphit

5.2 Wie viele Gramm Stickstoff können an 1 Gramm Graphen adsorbiert werden, wenn die Graphenschicht auf der Oberfläche eines festen Trägers aufgebracht ist? Schätzen Sie das Volumen ab, das diese Stickstoffmoleküle nach der vollständigen Desorption von 1 g Graphen einnehmen (Druck 1 bar, Temperatur 298 K).

Betrachten wir die Adsorption als ein gewöhnliches chemisches Gleichgewicht



(A_{gas} bezeichnet Moleküle A im gasförmigen Zustand, A_{ads} dieselben Moleküle auf der Oberfläche) mit der Gleichgewichtskonstanten K :

$$K = \frac{n_{A_{\text{ads}}} (\text{mol m}^{-2})}{p_{A_{\text{gas}}} (\text{bar})}$$

(Diese Annahme gilt, wenn nur wenige Moleküle auf der Oberfläche adsorbiert sind.)

Die Adsorptionseigenschaften von Graphen lassen sich anhand der Daten für die Adsorption an gewöhnlichem dreidimensionalem Graphit abschätzen. Die Adsorptionseenthalpie (ΔH° der Reaktion (1)) eines beliebigen Moleküls A an Graphen ist im Mittel um 10 % weniger negativ als diejenige an Graphit. An Graphit ist das adsorbierte Molekül aufgrund der Wechselwirkung mit den darunterliegenden Graphenschichten im Gitter (Abb. 1 b) stärker gebunden, weshalb die Adsorptionseenthalpie negativer ist. Es wird angenommen, dass die Standardadsorptionsentropien an Graphen und Graphit gleich sind.

5.3 Wie viele Mol, n , CCl_4 werden bei $p(\text{CCl}_4) = 10^{-4}$ bar an 1 g Graphen adsorbiert, wenn $2.0 \cdot 10^{-7}$ mol CCl_4 an 1 m² Graphit bei $p(\text{CCl}_4) = 6.6 \cdot 10^{-5}$ bar adsorbiert werden? Nehmen Sie an, dass Graphen auf der Oberfläche eines festen Trägers aufgebracht ist und die Wechselwirkung von CCl_4 mit dem Träger die Adsorptionseenthalpie von CCl_4 an Graphen nicht verändert. Die Temperatur beträgt in beiden Fällen 293 K. ΔH° der Adsorption von CCl_4 an Graphit beträgt -35.1 kJ/mol.

Es wird erwartet, dass sich Graphenfilme als empfindliche Gasdetektoren eignen. Wenn 10^9 Teilchen eines Gases auf 1 cm² einer Graphenoberfläche adsorbiert werden, reicht dies aus, um eine Änderung des spezifischen elektrischen Widerstands der Graphenschicht zu messen und das Vorhandensein eines Gases in der Umgebung nachzuweisen.

5.4 Bestimmen Sie den minimalen Gehalt an Ethan, C_2H_6 , in der Luft (in Mol-%) bei Atmosphärendruck ($T = 293 \text{ K}$), bei dem ein Graphensensor dieses Gas nachweist. Die bekannten Daten zur Adsorption von Alkanen an Graphit sind in Abb. 3 dargestellt. Nehmen Sie an, dass Luft die Adsorptionseigenschaften von Ethan nicht beeinflusst.

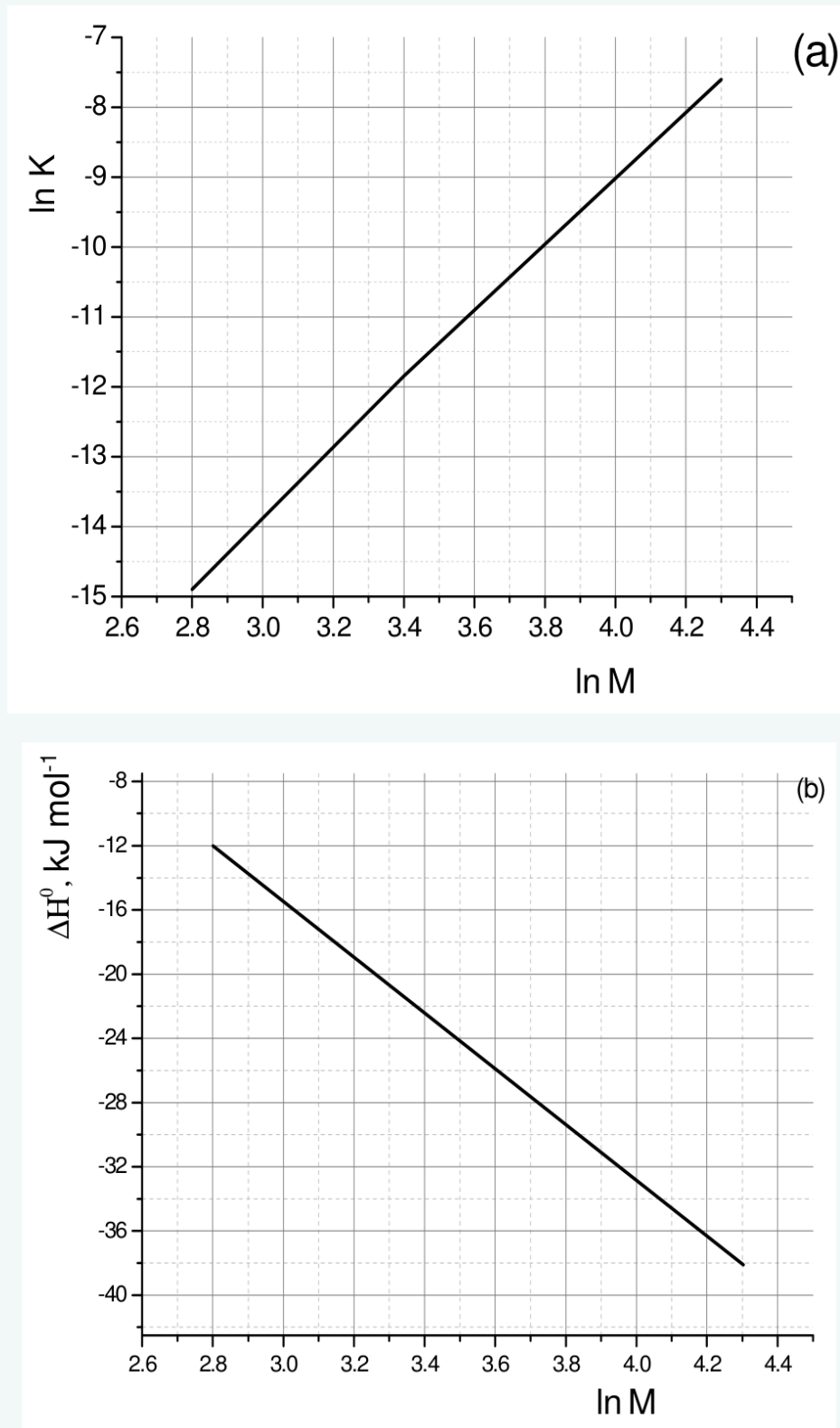


Abb. 3

Thermodynamische Eigenschaften der Adsorption von Alkanen auf einer Graphitoberfläche.
 (a) $\ln K$ [$\text{mol m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$] als Funktion von $\ln M$ (M – molare Masse des Alkans in g mol^{-1});

(b) ΔH° der Adsorption als Funktion von $\ln M$.

In beiden Fällen werden lineare Abhängigkeiten angenommen

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **5.1:** $2.59 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, unter Berücksichtigung beider frei zugänglicher Seiten.
- **5.2:** Stickstoff, N_2 , SMILES $\text{N}\#\text{N}$: 0.389 g werden pro Gramm Graphen auf einem Träger adsorbiert; nach der Desorption 0.344 L bei 1 bar und 298 K.
- **5.3:** Tetrachlormethan, CCl_4 , SMILES $\text{ClC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$: $9.3 \times 10^{-5} \text{ mol}$ werden adsorbiert.
- **5.4:** Ethan, C_2H_6 , SMILES CC : ungefähr $6.6 \times 10^{-4} \text{ mol. \%}$ oder etwa 7 ppm bezogen auf die Stoffmenge, abhängig von der Ablesegenauigkeit des Diagramms.

Lösung

Verwenden Sie $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und die näherungsweisen molaren Massen $M(\text{C}) = 12.0$, $M(\text{N}_2) = 28.0$ und $M(\text{C}_2\text{H}_6) = 30.0 \text{ g mol}^{-1}$.

5.1

Jedes Kohlenstoffsechseck hat sechs Eckpunkte, und jedes Kohlenstoffatom gehört zu drei benachbarten Sechsecken. Unter Vernachlässigung der Ränder der Schicht entfallen daher auf ein Sechseck

$$\frac{6}{3} = 2 \text{ Kohlenstoffatome.}$$

Die zugehörige Masse beträgt

$$m_{\text{hex}} = \frac{2M(\text{C})}{N_A}.$$

Beide Seiten der isolierten Graphenschicht sind zugänglich, sodass die einem Sechseck entsprechende Adsorptionsfläche $2S$ beträgt. Daher gilt

$$a_{\text{both}} = \frac{2S}{2M(\text{C})/N_A} = \frac{SN_A}{M(\text{C})}.$$

Einsetzen ergibt

$$a_{\text{both}} = \frac{(5.16 \times 10^{-20} \text{ m}^2)(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{12.0 \text{ g mol}^{-1}} = 2.59 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}.$$

Bei den folgenden Teilaufgaben mit einem festen Träger ist nur eine Seite zugänglich:

$$a_{\text{one}} = \frac{a_{\text{both}}}{2} = 1.295 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}.$$

5.2

In der sich wiederholenden Anordnung in Abb. 2 befindet sich über jeweils drei Kohlenstoffsechsecken ein Stickstoffmolekül. Da auf jedes Sechseck zwei Kohlenstoffatome entfallen, bedeutet dies

1 adsorbiertes N_2 -Molekül pro 6 Kohlenstoffatome.

Bei Graphen auf einem Träger ist nur die Oberseite zugänglich. Folglich gilt für 1 g Graphen

$$n(\text{N}_2) = \frac{1}{6} \frac{1.00 \text{ g}}{12.0 \text{ g mol}^{-1}} = 1.389 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Die Masse des adsorbierten Stickstoffs beträgt

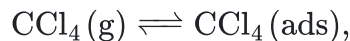
$$m(\text{N}_2) = n(\text{N}_2)M(\text{N}_2) = (1.389 \times 10^{-2})(28.0) = \boxed{0.389 \text{ g}}.$$

Nach vollständiger Desorption ergibt sich bei Behandlung des Stickstoffs als ideales Gas

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(1.389 \times 10^{-2} \text{ mol})(0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{1 \text{ bar}} = \boxed{0.344 \text{ L}}.$$

5.3

Für das Adsorptionsgleichgewicht



bezeichne Γ die adsorbierte Stoffmenge pro Flächeneinheit. Die gegebene Gleichgewichtsbeziehung lautet

$$\Gamma = Kp.$$

Aus den Daten für Graphit ergibt sich

$$K_{\text{graphite}} = \frac{2.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2}}{6.6 \times 10^{-5} \text{ bar}} = 3.03 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ bar}^{-1}.$$

Die Adsorptionsenthalpie an Graphen ist um 10 % weniger negativ:

$$\Delta H_{\text{graphene}}^{\circ} = 0.90(-35.1) = -31.59 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Da die Adsorptionsentropien gleich sind, gilt

$$\Delta G_{\text{graphene}}^{\circ} - \Delta G_{\text{graphite}}^{\circ} = \Delta H_{\text{graphene}}^{\circ} - \Delta H_{\text{graphite}}^{\circ} = +3.51 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Bei Verwendung einheitlicher Standardzustände für beide Oberflächen gilt

$$\ln \frac{K_{\text{graphene}}}{K_{\text{graphite}}} = -\frac{3510}{8.314 \times 293} = -1.441.$$

Somit ergibt sich

$$K_{\text{graphene}} = (3.03 \times 10^{-3})e^{-1.441} = 7.17 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ bar}^{-1}.$$

Die schwächere Adsorption an Graphen führt erwartungsgemäß zur kleineren Gleichgewichtskonstanten.

Bei dem angegebenen Druck gilt

$$\Gamma_{\text{graphene}} = (7.17 \times 10^{-4})(10^{-4}) = 7.17 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2}.$$

Ein Gramm Graphen auf einem Träger besitzt eine zugängliche Oberfläche von $1.295 \times 10^3 \text{ m}^2$, sodass

$$n = \Gamma_{\text{graphene}}A = (7.17 \times 10^{-8})(1.295 \times 10^3) = \boxed{9.3 \times 10^{-5} \text{ mol}}.$$

5.4

Für Ethan gilt

$$\ln M = \ln(30.0) = 3.40.$$

Das Ablesen von Abb. 3 bei diesem Abszissenwert ergibt näherungsweise

$$\ln K_{\text{graphite}} \approx -12.0, \quad \Delta H_{\text{graphite}}^{\circ} \approx -22 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Hier wird K in den im Diagramm angegebenen Einheiten ausgedrückt. Mit derselben Enthalpiekorrektur wie in 5.3 ergibt sich

$$\Delta H_{\text{graphene}}^{\circ} \approx 0.90(-22) = -19.8 \text{ kJ mol}^{-1},$$

und damit

$$\ln \frac{K_{\text{graphene}}}{K_{\text{graphite}}} = -\frac{2200}{8.314 \times 293} = -0.903.$$

Daher gilt

$$\begin{aligned} \ln K_{\text{graphene}} &\approx -12.903, \\ K_{\text{graphene}} &\approx 2.49 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ bar}^{-1}. \end{aligned}$$

Die Nachweisgrenze beträgt 10^9 Moleküle pro Quadratcentimeter. Da $1 \text{ cm}^2 = 10^{-4} \text{ m}^2$, gilt

$$\Gamma_{\min} = \frac{10^9}{(10^{-4} \text{ m}^2) N_A} = 1.66 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2}.$$

Mit $\Gamma = Kp$ ergibt sich für den minimalen Ethanpartialdruck

$$p_{\min} = \frac{1.66 \times 10^{-11}}{2.49 \times 10^{-6}} \approx 6.67 \times 10^{-6} \text{ bar}.$$

Bei einem idealen Gasgemisch ist der Stoffmengenanteil gleich dem Partialdruck dividiert durch den Gesamtdruck. Mit einem Atmosphärendruck von 1.01325 bar gilt

$$x_{\min} = \frac{p_{\min}}{P} \approx 6.58 \times 10^{-6}.$$

Somit beträgt der minimale prozentuale Stoffmengenanteil

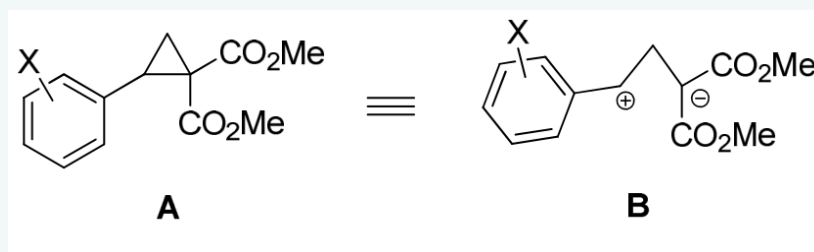
$$100x_{\min} \approx 6.6 \times 10^{-4} \text{ mol. \%},$$

was ungefähr 7 ppm bezogen auf die Stoffmenge entspricht.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Cyclopropane. So einfach. So raffiniert...

Cyclopropane mit Donor- und Akzeptorsubstituenten an benachbarten C-Atomen, beispielsweise **A**, zeigen eine hohe Reaktivität und verhalten sich ähnlich wie das 1,3-Zwitterion **B**.



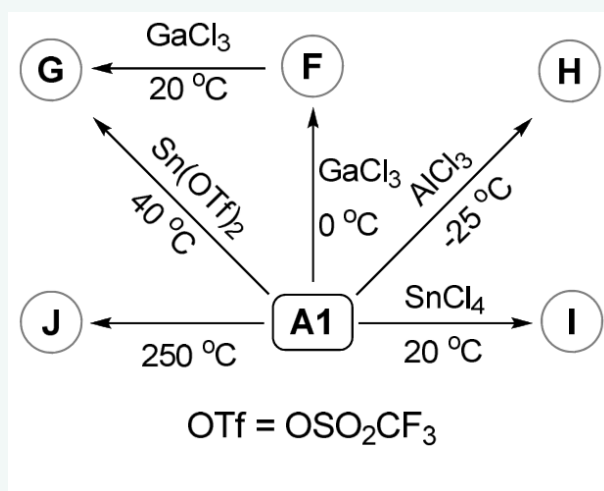
So wird bei **A1** ($X = 4\text{-OMe}$) in der Lewis-Säure-katalysierten Reaktion mit 1,3-Dimethoxybenzol als Nucleophil der Dreiring geöffnet, wobei das Produkt **C** entsteht.

6.1 Geben Sie die Strukturformel von **C** an.

A1 geht Cycloadditionen, Anellierungen, Oligomerisierungen und andere Reaktionen ein. So führt die [3+2]-Cycloaddition zwischen **A1** und 4-Methoxybenzaldehyd zu einem Fünfring in **D**. Die vollständige Decarboxylierung von **D** liefert **E** ($C_{18}H_{20}O_3$), dessen Molekül eine Symmetrieebene besitzt.

6.2 Geben Sie die Strukturformeln von **D** und **E** unter Angabe ihrer Stereochemie an.

A kann auch in Abwesenheit jeglicher Reaktionspartner außer Katalysatoren verschiedene Umwandlungen eingehen. Einige für **A1** typische Umwandlungen sind im nachstehenden Schema dargestellt.



Zur Bestimmung der Strukturen von **F – J** wurde eine Reihe physikalisch-chemischer Daten erhoben (einige Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt). Dabei wurde festgestellt:

- F** und **G** sind Konstitutionsisomere von **A1**;
- G** entsteht als das stabilste Stereoisomer;
- H** und **I** sind Konstitutionsisomere;
- H** entsteht als einziges Diastereomer mit einer C_2 -Symmetrieachse (nach einer Drehung um 180° sieht das Molekül genauso aus);
- I** entsteht als Gemisch zweier Diastereomere;
- J** ist ein Naphthalinderivat.

Bei der Bildung von **I** zeigt ein Molekül **A1** die oben beschriebene übliche Reaktivität (analog zu der von **B**). Das andere Molekül **A1** verhält sich anders. Dieses abweichende Verhalten zeigt auch das Cyclopropan **A2** (Dimethyl-2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)cyclopropan-1,1-dicarboxylat) bei Behandlung mit $SnCl_4$ in CH_3NO_2 , wobei **K** als Gemisch zweier Diastereomere entsteht. Das Hauptisomer besitzt ein Symmetriezentrum. Eine ähnliche Reaktivität zeigt **A2** bei der $Sn(OTf)_2$ -katalysierten Reaktion mit **G**, die **L** liefert.

6.3 Geben Sie die Strukturformeln von **F – J** sowie die von **L** und dem Hauptisomer von **K** an.

Verhältnis der Anzahlen wasserstoffhaltiger Gruppen

	Nichtaromatische CH	Nichtaromatische CH ₂	Nichtaromatische CH ₃	Nichtaromatische OH	Aromatisch	Zusammensetzung
F	1	1	1+1+1	0	insgesamt 4	C 63.62%, H 6.11%
G	1+1+1	0	2+1	0	insgesamt 4	C 63.62%, H 6.11%

	Nichtaromatische CH	Nichtaromatische CH ₂	Nichtaromatische CH ₃	Nichtaromatische OH	Aromatisch	Zusammensetzung
H	1	1	1+1+1	0	insgesamt 4	C 63.62%, H 6.11%
I	1+1+1	1+1	2+1+1+1+1	0	insgesamt 7	C 63.62%, H 6.11%
J	0	0	1+1	1	insgesamt 5	C 67.22%, H 5.22%
K	1+1	1	2+1+1+1	0	1	C 59.24%, H 6.23%
L	1+1+1+1+1	1	2+2+1+1+1+1	0	insgesamt 5	C 61.21%, H 6.18%

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Für **D** und **H** ist jeweils ein Enantiomer explizit dargestellt; sein Spiegelbild ist ebenso mit der Aufgabenstellung vereinbar. **E** und das Hauptisomer von **K** sind meso-Verbindungen.

- **6.1 — C:** Dimethyl-2-[2-(2,4-dimethoxyphenyl)-2-(4-methoxyphenyl)ethyl]propandioat.

COC(=O)C(CC(c1ccc(OC)cc1)c1ccc(OC)cc1OC)C(=O)OC

- **6.2 — D:** Dimethyl-**cis**-2,5-bis(4-methoxyphenyl)oxolan-3,3-dicarboxylat. Beide Arylgruppen liegen auf derselben Seite des Fünfrings.

COC1CCC([C@H]2CC(C(=O)OC)(C(=O)OC)[C@@H](C3CCC(OC)CC3)O2)CC1

E: **cis**-2,5-Bis(4-methoxyphenyl)oxolan, das meso-(2*R*, 5*S*)-Stereoisomer.

COC1CCC([C@H]2CC[C@@H](C3CCC(OC)CC3)O2)CC1

- **6.3 — F:** Dimethyl-2-[2-(4-methoxyphenyl)ethyliden]propandioat.

COC(=O)C(=CCc1ccc(OC)cc1)C(=O)OC

G: Dimethyl-2-[(*E*)-2-(4-methoxyphenyl)ethenyl]propandioat.

COC(=O)C(/C=C/c1ccc(OC)cc1)C(=O)OC

H: Tetramethyl-**cis**-2,5-bis(4-methoxyphenyl)cyclohexan-1,1,4,4-tetracarboxylat. Beide Arylgruppen liegen auf derselben Seite; die Konfigurationen sind (2*R*, 5*R*) oder (2*S*, 5*S*).

COC1CCC([C@H]2CC(C(=O)OC)(C(=O)OC)[C@@H](C3CCC(OC)CC3)CC2(C(=O)OC)C(=O)OC)CC1

I: Dimethyl-1-[2,2-bis(methoxycarbonyl)ethyl]-6-methoxy-4-(4-methoxyphenyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,2-dicarboxylat, als zwei Diastereomere. Je ein Vertreter ist:

COC(=O)C(C[C@H]1c2ccc(OC)cc2[C@H](c2ccc(OC)cc2)CC1(C(=O)OC)C(=O)OC)C(=O)OC

COC(=O)C(C[C@H]1c2ccc(OC)cc2[C@@H](c2ccc(OC)cc2)CC1(C(=O)OC)C(=O)OC)C(=O)OC

Diese stellen die Konfigurationen (1*S*, 4*S*) und (1*S*, 4*R*) dar; ihre jeweiligen Spiegelbilder sind ebenfalls möglich.

J: Methyl-1-hydroxy-7-methoxynaphthalin-2-carboxylat.

COC(=O)c1ccc2ccc(OC)cc2c1O

L: Dimethyl-2-{1-[2,2-bis(methoxycarbonyl)ethyl]-4,5,6-trimethoxy-3-(4-methoxyphenyl)indan-2-yl}propandioat. Seine relative Stereochemie ist durch die angegebenen Daten nicht festgelegt.

COC(=O)C(CC1c2cc(OC)c(OC)c(OC)c2C(c2ccc(OC)cc2)C1C(C(=O)OC)C(=O)OC)C(=O)OC

Hauptisomer von K: *trans*-9,10-Bis[2,2-bis(methoxycarbonyl)ethyl]-1,2,3,5,6,7-hexamethoxy-9,10-dihydroanthracen, das zentrosymmetrische meso-Isomer. Die beiden Seitenketten liegen auf entgegengesetzten Seiten des mittleren Rings.

COC(=O)C(C[C@H]1c2cc(OC)c(OC)c(OC)c2[C@H]1(CC(C(=O)OC)C(=O)OC)c2cc(OC)c(OC)c(OC)c21)C(=O)OC

Lösung

Die Ausgangsverbindungen sind:

Verbindung	Name	SMILES
A1	Dimethyl-2-(4-methoxyphenyl)cyclopropan-1,1-dicarboxylat	<chem>COC(=O)C1(C(=O)OC)CC1c1ccc(OC)cc1</chem>
A2	Dimethyl-2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)cyclopropan-1,1-dicarboxylat	<chem>COC(=O)C1(C(=O)OC)CC1c1cc(OC)c(OC)c(OC)c1</chem>

Ihre Summenformeln sind $C_{14}H_{16}O_5$ beziehungsweise $C_{16}H_{20}O_7$.

Um die Verknüpfung der Atome nachzuverfolgen, werden die Cyclopropan-Kohlenstoffatome wie folgt bezeichnet:

- *a*: das Kohlenstoffatom, das beide Estergruppen trägt;
- *b*: das Methylen-Kohlenstoffatom;
- *c*: das arylsubstituierte Methin-Kohlenstoffatom.

Die Spaltung der *a* – *c*-Bindung ergibt die durch **B** dargestellte formale Reaktivität: nucleophiler Charakter an *a*, stabilisiert durch die beiden Estergruppen, und elektrophiler Charakter am benzyllischen Kohlenstoffatom *c*.

Für **A1** lässt sich dieses formale ringgeöffnete Benzylkation/Malonatanion-Äquivalent wie folgt schreiben:

COC(=O)[C-](C[CH+]c1ccc(OC)cc1)C(=O)OC

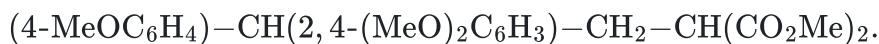
Dies ist eine Beschreibung der Reaktivität; sie setzt kein eigenständig existierendes, frei solvatisiertes Zwitterion voraus.

6.1 — Bildung von C

Der aromatische Reaktionspartner ist 1,3-Dimethoxybenzol, COc1cc(OC)ccc1.

Seine Positionen 4 und 6 sind äquivalent und durch beide Methoxygruppen aktiviert: Jede liegt ortho zu einer Methoxygruppe und para zur anderen. Ein Angriff an diesen Positionen vermeidet zudem die sterisch stärker gehinderte Position zwischen den beiden Methoxygruppen.

Der aromatische Ring greift das elektrophile Kohlenstoffatom *c* an. Rearomatisierung und Protonierung des Kohlenstoffatoms *a* ergeben **C**, dessen Kohlenstoffkette wie folgt lautet:



Das neu eintretende aromatische Fragment ist somit **2,4-Dimethoxyphenyl, wenn vom neuen Verknüpfungspunkt aus nummeriert wird**.

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet



Das aromatische Wasserstoffatom, das bei der Bildung der neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung verdrängt wird, liefert letztlich das Wasserstoffatom, das das Malonat-Kohlenstoffatom aufnimmt. Es ist kein niedermolekulares Nebenprodukt erforderlich.

6.2 – Bildung und Stereochemie von D und E

Der Aldehyd ist 4-Methoxybenzaldehyd, COC1CCC(C=O)CC1.

Bei der formalen [3+2]-Cycloaddition:

1. Das Kohlenstoffatom *a* bildet eine Bindung zum Carbonyl-Kohlenstoffatom des Aldehyds.
2. Das Sauerstoffatom des Aldehyds bildet eine Bindung zum benzylichen Kohlenstoffatom *c*.

Der entstehende Fünfring weist die folgende Abfolge auf:

Sauerstoff – *c* – *b* – *a* – ehemaliges Aldehyd-Kohlenstoffatom.

Die Nummerierung des Oxolanrings vom Sauerstoff aus ergibt Arylsubstituenten an den Positionen 2 und 5 und die beiden Estergruppen an Position 3. Daher ist **D** das in den Antworten angegebene Oxolan-3,3-dicarboxylat.

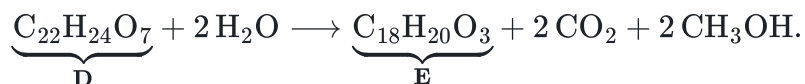
Die ausgeglichene Additionsreaktion lautet



Die vollständige Entfernung beider aus den Estern hervorgegangenen Carboxylgruppen ergibt ein 2,5-Diaryloxolan. Die angegebene Symmetrieebene legt das **cis, meso**-Stereoisomer **E** fest. In einer symmetrischen Konformation verläuft die Ebene durch das Ringsauerstoffatom und den Mittelpunkt der gegenüberliegenden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung und vertauscht die Positionen 2 und 5.

Folglich müssen die beiden Arylsubstituenten in **D** ebenfalls **cis** zueinander stehen. In einer Ringzeichnung sind beide Arylbindungen als ausgefüllte Keile oder beide als gestrichelte Bindungen darzustellen.

Schreibt man die Umwandlung als Esterhydrolyse mit anschließender vollständiger Decarboxylierung, ergibt sich die ausgeglichene Nettogleichung



Dabei ist Wasser H_2O , Kohlenstoffdioxid $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ und Methanol CH_3OH .

Die Summenformel von **E** ist genau die angegebene Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Seine beiden esterfreien Ringmethylengruppen unterscheiden es ebenfalls von **D**.

Obwohl der repräsentative SMILES für **D** die Konfigurationen *R, R* aufweist und **E** *R, S* ist, bedeutet dies **keine** Inversion während der Decarboxylierung: Die Entfernung der Estersubstituenten verändert die CIP-Prioritätenfolge.

6.3 – Überprüfung der Zusammensetzung und der Wasserstoffzahlen

Die Elementaranalyse legt die empirische Zusammensetzung fest, kann aber allein eine Verbindung nicht von einem unter Erhaltung aller Atome gebildeten Dimer unterscheiden. Diese Information liefern die Gruppenanzahlen und die Symmetrie.

Mit den gerundeten molaren Atommassen 12.01 , 1.01 und 16.00 g mol^{-1} für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff lassen sich die angegebenen Prozentwerte reproduzieren. Zum Beispiel:

$$M(\mathbf{A1}) = 14(12.01) + 16(1.01) + 5(16.00) = 264.30 \text{ g mol}^{-1},$$

$$w_{\text{C}} = \frac{14(12.01)}{264.30} \times 100\% = 63.62\%, \quad w_{\text{H}} = \frac{16(1.01)}{264.30} \times 100\% = 6.11\%.$$

Die vollständigen Überprüfungen ergeben:

Produkt	Summenformel	$M, \text{ g mol}^{-1}$	Berechneter C-Anteil	Berechneter H-Anteil
F, G	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$	264.30	63.62%	6.11%
H, I	$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$	528.60	63.62%	6.11%
J	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$	232.25	67.22%	5.22%
K	$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_{14}$	648.72	59.24%	6.23%
L	$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}_{12}$	588.66	61.21%	6.18%

Die tatsächlichen Gesamtanzahlen der Gruppen in den vorgeschlagenen Molekülen sind:

Produkt	Nichtaromatische CH	CH_2	CH_3	Aromatische H	OH
F	1	1	3	4	0
G	3	0	3	4	0
H	2	2	6	8	0
I	3	2	6	7	0
J	0	0	2	5	1
K	4	2	10	2	0
L	5	1	8	5	0

Für die symmetrischen Dimere **H** und **K** entsprechen die in der Aufgabe tabellierten Verhältnisse der Hälfte dieser molekularen Gesamtanzahlen.

F und G: Ringöffnung und Alkenisomerisierung

Die eine Methin- und die eine Methylengruppe von **F** passen zu

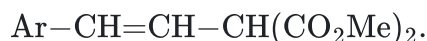


wobei Ar für 4-Methoxyphenyl steht.

Bezogen auf die ursprüngliche Kohlenstoffabfolge $c - b - a$ wird bei der Nettoumwandlung ein Wasserstoffatom von b auf c übertragen und die Doppelbindung $b = a$ gebildet.

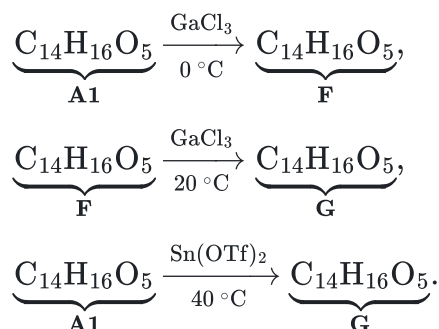
Die beiden Estergruppen nehmen relativ zum Wasserstoffatom und zum Benzylsubstituenten des Alkens unterschiedliche Positionen ein. Dies erklärt die zwei getrennten Einträge für Estermethylgruppen zusätzlich zur aromatischen Methoxygruppe.

Die Wanderung der Doppelbindung ergibt **G**:



Diese Struktur besitzt drei Methingruppen und keine Methylengruppe. Ihre Alkendoppelbindung ist mit dem aromatischen Ring konjugiert. Das stabilere geometrische Isomer ist *E*, bei dem der Aryl- und der Malonatsubstituent auf entgegengesetzten Seiten der Doppelbindung liegen.

Alle drei Umwandlungen sind Isomerisierungen unter Erhaltung sämtlicher Atome:



H: Kupplung zweier gewöhnlicher Drei-Kohlenstoff-Einheiten

Zwei Moleküle **A1** können sich über ihre normale Donor-Akzeptor-Reaktivität verbinden. Die neuen Bindungen verknüpfen *a* jedes Moleküls mit *c* des jeweils anderen:

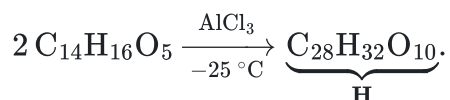


Der entstehende Sechsring besitzt die Abfolge



Er enthält daher zwei Kohlenstoffatome mit jeweils zwei geminalen Estergruppen, zwei Methylen-Kohlenstoffatome und zwei arylsubstituierte Methin-Kohlenstoffatome: genau die Cyclohexanstruktur **H**.

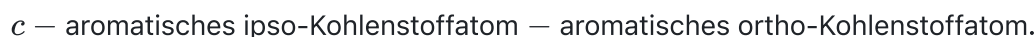
Der Hinweis auf die C_2 -Symmetrie legt die **cis**-Anordnung der beiden Arylgruppen fest, die dem Enantiomerenpaar *R*, *R*/*S*, *S* entspricht. In einer ebenen Ringzeichnung sollten beide Arylbindungen als ausgefüllte Keile oder beide als gestrichelte Bindungen dargestellt werden. Dies legt die relative Konfiguration fest, nicht eine eindeutige Cyclohexankonformation.



I: Beteiligung des aromatischen Rings eines Cyclopropans

An der alternativen Reaktivität ist das aromatische Kohlenstoffatom **ortho** zum **Cyclopropylsubstituenten** beteiligt. Anstelle des Malonat-Kohlenstoffatoms als zweitem bindungsbildendem Ende nutzt das Molekül dieses aromatische Kohlenstoffatom.

Die beteiligte Drei-Kohlenstoff-Abfolge lautet nun



Die aromatische Substitution liefert ein Proton, das das estertragende Ende letztlich in $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ umwandelt. Somit behält das benzyliche Kohlenstoffatom eine $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ -Seitenkette.

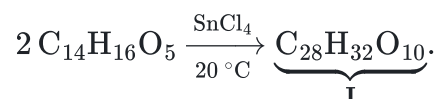
Bei **I** nutzt ein Molekül seine gewöhnliche $c - b - a$ -Einheit und das andere diese aromatische Drei-Kohlenstoff-Einheit. Ihre Vereinigung erzeugt einen Sechsring, der an den Benzolring des letzteren Moleküls anelliert ist: ein **Tetralin**-Gerüst.

Die Nummerierung dieses Tetralinrings ergibt:

- Position 1: $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$;
- Position 2: zwei Methoxycarbonylgruppen;
- Position 4: 4-Methoxyphenyl;
- Position 6: Methoxy.

Ein aromatisches Wasserstoffatom wird ersetzt, wodurch sich die Gesamtzahl der aromatischen Wasserstoffatome von acht auf sieben verringert. Das Produkt besitzt drei nichtaromatische Methin- und zwei Methylengruppen, in Übereinstimmung mit der Tabelle.

Die Positionen 1 und 4 sind stereogen, sodass die beiden angegebenen relativen Konfigurationen möglich sind.



J: Cyclisierung zu einem Naphthol

Die Zusammensetzung und die Wasserstoffzahlen erfordern:

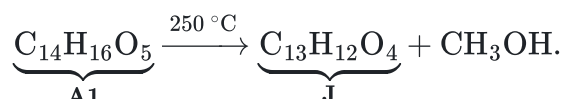
- einen Naphthalinkern;
- eine aromatische Methoxygruppe;
- einen Methylester;
- eine phenolische Hydroxygruppe.

Die entsprechende Summenformel ist $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Im Vergleich zu **A1** entspricht die Differenz genau Methanol:



Die Verknüpfung der Atome lässt sich ausgehend vom offenkettigen Gerüst von **G** nachvollziehen. Ein aromatisches ortho-Kohlenstoffatom bildet eine Bindung zu einem Ester-Carbonyl-Kohlenstoffatom und schließt dadurch einen Sechsring. Methanolabspaltung und aromatisierende Protonenübertragung ergeben das Naphthol.

Verfolgt man die Atome, liegt die Hydroxygruppe an Position 1, der verbleibende Ester an Position 2 und der ursprüngliche para-Methoxysubstituent an Position 7.



Die resultierende Struktur besitzt fünf aromatische Wasserstoffatome, zwei Methylgruppen, eine Hydroxygruppe und keine nichtaromatischen Methin- oder Methylengruppen.

L: Anellierung von A2 mit G

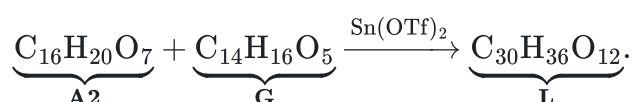
Hier liefert **A2** die für **I** beschriebene aromatische Drei-Kohlenstoff-Einheit, während **G** seine beiden Alken-Kohlenstoffatome beisteuert. Ihre Kombination bildet daher einen Fünfring, der an den trimethoxysubstituierten Benzolring anelliert ist: ein **Indan**.

Die Regioselektivität ergibt sich aus der benzyllischen Stabilisierung. Die Bindungsbildung zwischen dem benzyllischen elektrophilen Kohlenstoffatom des geöffneten **A2** und dem Alken-Kohlenstoffatom von **G**, das dessen Malonatgruppe benachbart ist, hinterlässt positiven Ladungscharakter am arylsubstituierten Alken-Kohlenstoffatom. Ein intramolekularer aromatischer Angriff schließt anschließend den Ring.

Die Indansubstituenten sind folglich:

- Position 1: $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$, aus **A2**;
- Position 2: $-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$, aus **G**;
- Position 3: 4-Methoxyphenyl, aus **G**;
- Positionen 4, 5 und 6: Methoxygruppen, aus **A2**.

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet



Die drei gesättigten Indan-Kohlenstoffatome und die beiden Malonat-Methingruppen erklären sämtliche fünf nichtaromatischen CH-Gruppen. Nur die Seitenkette an Position 1 enthält eine Methylengruppe. Nach der aromatischen Substitution verbleiben fünf aromatische Wasserstoffatome.

Hauptisomer von K: aromatische Beteiligung beider Moleküle

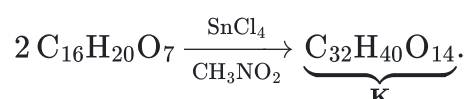
Wenn zwei Moleküle **A2** beide ihre aromatischen Drei-Kohlenstoff-Einheiten nutzen, bildet jedes benzyllische Kohlenstoffatom eine Bindung zu einem ortho-Kohlenstoffatom des jeweils anderen aromatischen Rings.

Dadurch wird der mittlere Sechsring eines **9,10-Dihydroanthracens** geschlossen. Beide ursprünglichen malonattragenden Fragmente bleiben als $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ -Seitenketten an den Positionen 9 und 10 erhalten.

Jeder aromatische Ring verliert durch Substitution ein Wasserstoffatom. Das Produkt besitzt daher:

- insgesamt zwei aromatische Wasserstoffatome;
- zwei Methingruppen im mittleren Ring;
- zwei Malonat-Methingruppen;
- zwei Methylengruppen in den Seitenketten;
- zehn Methylgruppen.

Das angegebene Symmetriezentrum legt die **trans**-Anordnung der beiden Seitenketten fest. In einer üblichen Zeichnung wird eine Seitenkettenbindung als ausgefüllter Keil und die andere als gestrichelte Bindung dargestellt. Die Inversion am Zentrum vertauscht die Positionen 9 und 10 sowie die beiden substituierten aromatischen Ringe. Dies ist das in der Antwort codierte meso-Stereoisomer.



Der Vollständigkeit halber sind die Reaktionshilfsstoffe Gallium(III)-chlorid, $\text{Cl}[\text{Ga}](\text{Cl})\text{Cl}$; Aluminium(III)-chlorid, $\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})\text{Cl}$; Zinn(IV)-chlorid, $\text{Cl}[\text{Sn}](\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$; Zinn(II)-triflat, $[\text{Sn}+2]\cdot\text{O}=\text{S}(=\text{O})([\text{O}-])\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}\cdot\text{O}=\text{S}(=\text{O})([\text{O}-])\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$; und Nitromethan, $\text{C}[\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$. Diese SMILES legen ihre Koordinationsstrukturen in Lösung nicht fest.

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

Aufgabe 7: Vielseitige Permanganometrie

Die Menge vieler Reduktionsmittel lässt sich durch permanganometrische Titration in alkalischem Medium bestimmen, wobei Permanganationen zu Manganat reduziert werden.

7.1 Stellen Sie die Ionengleichung für die Titration von Formiat mit Permanganat in einer wässrigen NaOH-Lösung mit einer Konzentration von $\sim 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ auf.

Bei der Titration mit Permanganat in alkalischem Medium wird häufig zusätzlich ein Bariumsalz zugegeben, wodurch Manganat als BaMnO_4 ausgefällt wird.

7.2 Welche Redox-Nebenreaktionen unter Beteiligung von Manganat werden durch das Bariumsalz unterdrückt? Geben Sie als Beispiel eine Gleichung für die entsprechende Reaktion an.

In die Kolben **A**, **B** und **C** wurden jeweils 10.00 cm^3 (V_{Mn}) einer KMnO_4 -Lösung mit einer Konzentration von $0.0400 \text{ mol dm}^{-3}$ (c_{Mn}) gegeben, und in jedem Kolben wurden unterschiedliche Reaktionen durchgeführt.

Eine Probelösung mit Crotonsäure (CA) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$, eine Lauge und Bariumnitrat (beide im Überschuss) wurden in Kolben **A** gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 45 min lang inkubiert. Es ist bekannt, dass Crotonsäure unter den Versuchsbedingungen 10 Elektronen abgibt.

7.3 a Stellen Sie die gesamte Ionengleichung der Reaktion auf.

Anschließend wurden 8.00 cm^3 (V_{CN}) einer Kaliumcyanidlösung ($c_{\text{CN}} = 0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$) zum inkubierten Gemisch gegeben. Dabei lief die folgende Reaktion vollständig ab:



Der BaMnO_4 -Niederschlag wurde anschließend abfiltriert, und das überschüssige Cyanid im Filtrat wurde mit einer AgNO_3 -Lösung ($c_{\text{Ag}} = 0.0050 \text{ mol dm}^{-3}$) titriert, bis eine erkennbare Fällung auftrat. Beachten Sie, dass sowohl CN^- als auch CNO^- Analoga der Halogenidionen sind, CNO^- jedoch ein lösliches Silbersalz bildet.

7.3 b Geben Sie die Formel des Komplexes an, der sich bei der anfänglichen Zugabe von Ag^+ -Ionen zur Cyanidlösung bildete (bis zur Bildung des Niederschlags).

7.3 c Geben Sie die Formel des gebildeten Niederschlags an.

7.3 d Leiten Sie die Formel zur Berechnung der Stoffmenge an Crotonsäure in der Probelösung her. Berechnen Sie die Masse der Crotonsäure (in mg), wenn bei der Titration bis zum Endpunkt 5.40 cm^3 (V_{Ag}) der Silbersalzlösung verbraucht wurden.

Eine weitere Probe von Crotonsäure und eine Lauge (im Überschuss) wurden in Kolben **B** gegeben; dieses Gemisch enthielt kein Bariumsalz. Als Reduktionsmittel wurde ein Überschuss an **KI** (anstelle von Cyanid) zugegeben. Das Gemisch wurde anschließend angesäuert, und das freigesetzte Iod wurde mit einer Thiosulfatlösung ($c_S = 0.1000 \text{ mol dm}^{-3}$) titriert. Bis zum Erreichen des Endpunkts wurden 4.90 cm^3 (V_{S1}) der Maßlösung verbraucht.

7.4 Leiten Sie die Formel zur Berechnung der Stoffmenge an Crotonsäure in diesem Versuch her. Berechnen Sie die Masse der Crotonsäure (in mg).

Eine zinn(II)haltige Probe wurde in Kolben **C** gegeben, und das Medium wurde schwach alkalisch eingestellt. Zinn(II) wurde quantitativ zu $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ oxidiert, während sich infolge der Permanganatreduktion ein Niederschlag bildete. Der Niederschlag wurde abgetrennt, gewaschen, bei 250°C getrocknet, gewogen (die Masse des wasserfreien Niederschlags (m_{prec}), einer binären Verbindung, betrug 28.6 mg) und in Gegenwart eines Überschusses an Kaliumiodid in H_2SO_4 gelöst. Das freigesetzte Iod wurde mit einer 0.1000 M Thiosulfatlösung titriert. Bis zum Erreichen des Endpunkts wurden davon 2.5 cm^3 (V_{S2}) verbraucht.

7.5 a Stellen Sie die Fällungsreaktion auf. Bestätigen Sie diese durch Berechnungen.

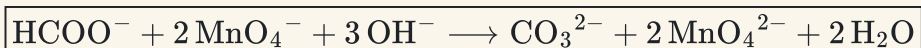
7.5 b Berechnen Sie die auf das Metall bezogene Masse an Zinn in der Probe (in mg).

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Die Namen der Spezies und ihre SMILES sind in der Lösung zusammengestellt. In den folgenden Berechnungsformeln sind die Volumina in dm^3 angegeben.

- 7.1**



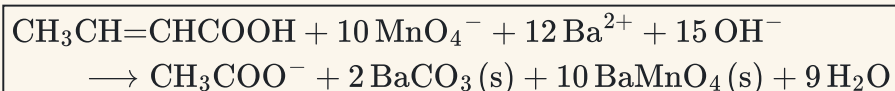
- 7.2** Die Fällung unterdrückt Folgereaktionen des gelösten Manganats: weitere Reduktion und Disproportionierung. Beispiele sind



und



- 7.3 a**



- 7.3 b** Dicyanidoargentat(I), $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, ein linearer Komplex.
- 7.3 c** Silbercyanid, $\text{AgCN}(\text{s})$. Der Niederschlag am Endpunkt kann gleichwertig als $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ geschrieben werden; seine Zusammensetzung entspricht zwei Formeleinheiten von AgCN .

• 7.3 d

$$n_{\text{CA,A}} = \frac{c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}} - 2c_{\text{CN}} V_{\text{CN}} + 4c_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}}}{10}$$

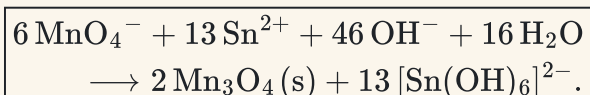
$$n_{\text{CA,A}} = 3.48 \times 10^{-5} \text{ mol}, \quad m_{\text{CA,A}} = 3.00 \text{ mg}$$

• 7.4

$$n_{\text{CA,B}} = \frac{5c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}} - c_{\text{S}} V_{\text{S1}}}{10}$$

$$n_{\text{CA,B}} = 1.51 \times 10^{-4} \text{ mol}, \quad m_{\text{CA,B}} = 13.0 \text{ mg}$$

• 7.5 a Der Niederschlag ist Mangan(II,III)-oxid, Mn_3O_4 :



• 7.5 b

$$m_{\text{Sn}} = 96.4 \text{ mg}$$

unter Verwendung der Niederschlagsmasse nach Bestimmung seiner Zusammensetzung.

Lösung

Für die Umrechnung in Massen werden die üblichen molaren Massen verwendet:

$$M_{\text{CA}} = 86.09 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{\text{Mn}} = 54.94 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{\text{O}} = 16.00 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{\text{Sn}} = 118.71 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die im Folgenden verwendeten Spezies haben die nachstehenden Namen und SMILES. Bei ausgedehnten Festkörperstrukturen geben die unverbundenen SMILES die Zusammensetzung einer Formeleinheit wieder, nicht das Kristallgitter. In Koordinations-SMILES kennzeichnen Pfeile die Donator-Metall-Bindungen; sie legen keine Geometrie fest.

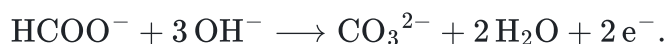
Spezies	Name	SMILES
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$	Crotonsäure, üblicherweise (<i>E</i>)-But-2-ensäure	<chem>C/C=C/C(=O)O</chem>
HCOO^-	Formiat	<chem>[H]C(=O)[O-]</chem>
CH_3COO^-	Acetat	<chem>CC(=O)[O-]</chem>
CO_3^{2-}	Carbonat	<chem>[O-]C(=O)[O-]</chem>
MnO_4^-	Permanganat	<chem>[O-][Mn](=O)(=O)=O</chem>
MnO_4^{2-}	Manganat(VI)	<chem>[O-][Mn](=O)(=O)[O-]</chem>
OH^-	Hydroxid	<chem>[OH-]</chem>
H_2O	Wasser	<chem>O</chem>
Ba^{2+}	Bariumion	<chem>[Ba+2]</chem>
BaMnO_4	Bariummanganat(VI)	<chem>[Ba+2].[O-][Mn](=O)(=O)[O-]</chem>
BaCO_3	Bariumcarbonat	<chem>[Ba+2].[O-]C(=O)[O-]</chem>
MnO_2	Mangan(IV)-oxid	<chem>[Mn+4].[O-2].[O-2]</chem>

Spezies	Name	SMILES
CN^-	Cyanid	<chem>[C-]#N</chem>
CNO^-	Cyanat	<chem>N#C[O-]</chem>
Ag^+	Silber(I)-Ion	<chem>[Ag+]</chem>
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	Dicyanidoargentat(I)	<chem>N#[C-]>[Ag+]<[C-]#N</chem>
AgCN	Silbercyanid	<chem>[Ag+] \cdot [C-]#N</chem>
H^+	Wasserstoffion	<chem>[H+]</chem>
I^-	Iodid	<chem>[I-]</chem>
I_2	Iod	<chem>II</chem>
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Thiosulfat	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Tetrathionat	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>
Mn^{2+}	Mangan(II)-Ion	<chem>[Mn+2]</chem>
Sn^{2+}	Zinn(II)-Ion	<chem>[Sn+2]</chem>
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$	Hexahydroxidostannat(IV)	<chem>[Sn+4](<[OH-])(<[OH-])(<[OH-])(<[OH-])(<[OH-])(<[OH-])</chem>
Mn_3O_4	Mangan(II,III)-oxid	<chem>[Mn+2] \cdot [Mn+3] \cdot [Mn+3] \cdot [O-2] \cdot [O-2] \cdot [O-2] \cdot [O-2]</chem>

Der Silberkomplex weist eine lineare Kohlenstoff–Silber–Kohlenstoff-Koordination auf. Im Zinn(IV)-Komplex erfolgt die Koordination oktaedrisch durch sechs Hydroxidliganden. Die angegebene Halbstrukturformel der Crotonsäure legt die Geometrie an der Doppelbindung nicht fest; diese Geometrie hat keinen Einfluss auf die hier durchgeführten Berechnungen.

7.1

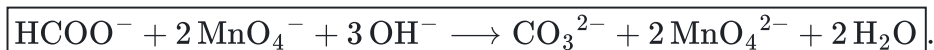
Kohlenstoff wird von +2 im Formiat zu +4 im Carbonat oxidiert und gibt dabei zwei Elektronen ab:



Jedes Permanganation nimmt ein Elektron auf:

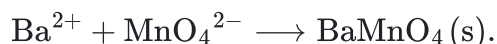


Durch Multiplikation der zweiten Teilreaktion mit zwei und Addition ergibt sich



7.2

Barium entfernt gelöstes Manganat durch Fällung:



Dadurch wird die weitere Reduktion von Mangan(VI), beispielsweise durch Formiat, unterdrückt:



Außerdem wird die Disproportionierung von Manganat zu Mangan(VII) und Mangan(IV) unterdrückt:



Diese Folgereaktionen würden andernfalls die beabsichtigte Einelektronenreduktion von Permanganat zu Manganat stören.

7.3 a

Bei der oxidativen Spaltung von Crotonsäure bleibt das methylgruppenhaltige Fragment mit zwei Kohlenstoffatomen als Acetat erhalten. Die beiden anderen Kohlenstoffatome werden zu Carbonat oxidiert.

Vom Methylende aus gelesen ändern sich die Oxidationszahlen der Kohlenstoffatome wie folgt:

$$(-3, -1, -1, +3) \longrightarrow (-3, +3, +4, +4).$$

Die gesamte Zunahme beträgt

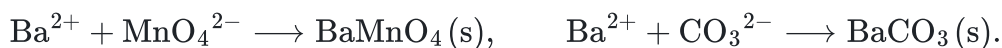
$$0 + 4 + 5 + 1 = 10,$$

in Übereinstimmung mit der angegebenen Oxidation unter Abgabe von zehn Elektronen.

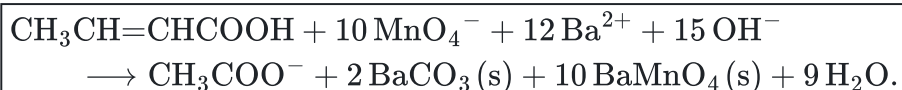
Die Oxidationsteilreaktion lautet



Zehn Permanganationen nehmen diese zehn Elektronen auf. Überschüssiges Barium fällt sowohl Manganat als auch Carbonat aus:

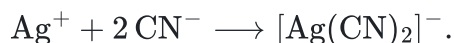


Somit lautet die gesamte Ionengleichung



7.3 b

Anfangs hält überschüssiges Cyanid das zugegebene Silber im löslichen Komplex:



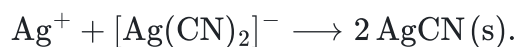
Der Komplex ist daher



mit zwei über Kohlenstoff gebundenen Cyanidliganden und linearer Koordination.

7.3 c

Sobald das freie Cyanid durch Komplexbildung verbraucht ist, bildet weiteres Silber Silbercyanid:



Damit ergibt sich



Die Schreibweise $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ für den Niederschlag am Endpunkt ergibt dieselbe Gesamtzusammensetzung. Cyanat bildet den Niederschlag am Endpunkt nicht, da sein Silbersalz, wie angegeben, löslich ist.

7.3 d

Die anfangs zugegebenen Stoffmengen seien definiert als:

$$n_{\text{Mn},0} = c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}}, \quad n_{\text{CN},0} = c_{\text{CN}} V_{\text{CN}}.$$

Mit der Silbertitration wird das verbleibende Cyanid bestimmt. Aus dem Silber-zu-Cyanid-Verhältnis von 1 : 2 bei der Komplexbildung folgt

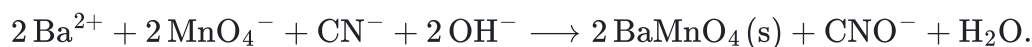
--

$$n_{\text{CN,remaining}} = 2c_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}}.$$

Die durch restliches Permanganat verbrauchte Cyanidmenge beträgt daher

$$n_{\text{CN,reacted}} = c_{\text{CN}}V_{\text{CN}} - 2c_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}}.$$

Die angegebene Reaktion lautet



Somit verbrauchen zwei Mol des restlichen Permanganats ein Mol Cyanid:

$$n_{\text{Mn,residual}} = 2(c_{\text{CN}}V_{\text{CN}} - 2c_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}}).$$

Crotonsäure verbraucht zehn Mol Permanganat pro Mol, woraus sich ergibt:

$$n_{\text{CA,A}} = \frac{c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} - 2c_{\text{CN}}V_{\text{CN}} + 4c_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}}}{10}.$$

Mit den Zahlenwerten ergibt sich

$$n_{\text{Mn},0} = 0.0400(0.01000) = 4.00 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

$$n_{\text{CN},0} = 0.0100(0.00800) = 8.00 \times 10^{-5} \text{ mol},$$

$$n_{\text{Ag}} = 0.0050(0.00540) = 2.70 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Folglich gilt

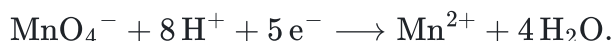
$$n_{\text{CA,A}} = \frac{4.00 \times 10^{-4} - 2(8.00 \times 10^{-5}) + 4(2.70 \times 10^{-5})}{10} = 3.48 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Die Masse beträgt

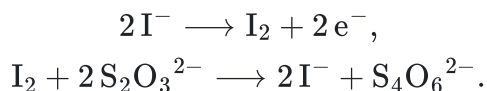
$$m_{\text{CA,A}} = (3.48 \times 10^{-5})(86.09) \text{ g} = \boxed{3.00 \text{ mg}}.$$

7.4

Nach dem Ansäuern in Gegenwart von überschüssigem Iodid wird Mangan zu Mangan(II) reduziert. Bezogen auf diesen Endzustand besitzt jedes anfangs vorhandene Permanganation eine Oxidationskapazität von fünf Elektronen:



Crotonsäure hat bereits zehn Elektronen pro Molekül geliefert. Die verbleibende Oxidationskapazität wird iodometrisch bestimmt:



Somit entspricht ein Mol Thiosulfat einem Mol Elektronen, die von Iodid auf die verbleibenden manganhaltigen Oxidationsmittel übertragen werden.

Aus der Erhaltung der Elektronenäquivalente folgt

$$5c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} = 10n_{\text{CA,B}} + c_{\text{S}}V_{\text{S1}}.$$

Daraus ergibt sich

$$n_{\text{CA,B}} = \frac{5c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} - c_{\text{S}}V_{\text{S1}}}{10}.$$

Diese Bilanz bleibt gültig, wenn Mangan zwischenzeitlich Reduktionen oder Disproportionierungen eingeht, da diese seine Oxidationsstufen umverteilen, ohne die gesamte Elektronenbilanz zu ändern.

Einsetzen ergibt

$$n_{\text{CA,B}} = \frac{5(0.0400)(0.01000) - (0.1000)(0.00490)}{10} = 1.51 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Damit gilt

$$m_{\text{CA,B}} = (1.51 \times 10^{-4})(86.09) \text{ g} = \boxed{13.0 \text{ mg}}.$$

7.5 a

Der getrocknete binäre Niederschlag ist ein Manganoxid. Seine Zusammensetzung muss sowohl aus seiner Masse als auch aus seiner Oxidationskapazität bestimmt werden.

Mit n_{Mn} und n_{O} seien die Stoffmengen der Mangan- und Sauerstoffatome im Niederschlag bezeichnet. Sauerstoff hat die Oxidationszahl -2 ; daher werden zur Reduktion des gesamten Mangans auf $+2$

$$2n_{\text{O}} - 2n_{\text{Mn}}$$

Mol Elektronen benötigt.

Die Thiosulfatstoffmenge beträgt

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3} = (0.1000)(0.0025) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Da jedes Mol Thiosulfat einem Elektronenäquivalent entspricht, gilt

$$2(n_{\text{O}} - n_{\text{Mn}}) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol,}$$

oder

$$n_{\text{O}} = n_{\text{Mn}} + 1.25 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Aus der Niederschlagsmasse folgt

$$54.94n_{\text{Mn}} + 16.00n_{\text{O}} = 0.0286,$$

wobei die Stoffmengen in mol und die Masse in g angegeben sind. Einsetzen liefert

$$n_{\text{Mn}} = \frac{0.0286 - 16.00(1.25 \times 10^{-4})}{54.94 + 16.00} = 3.7496 \times 10^{-4} \text{ mol,}$$
$$n_{\text{O}} = 4.9996 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Somit gilt

$$\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{Mn}}} \approx \frac{4}{3},$$

wodurch der Niederschlag als



identifiziert wird.

Er enthält pro Formeleinheit ein Mangan(II)- und zwei Mangan(III)-Ionen. Seine iodometrische Auflösung lautet



Jedes Mol Oxid setzt daher ein Mol Iod frei und verbraucht zwei Mol Thiosulfat. Mit

$$M(\text{Mn}_3\text{O}_4) = 3(54.94) + 4(16.00) = 228.82 \text{ g mol}^{-1},$$

entspricht die gemessene Masse

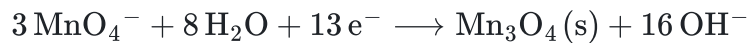
$$n(\text{Mn}_3\text{O}_4) = \frac{0.0286}{228.82} = 1.24989 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Das vorhergesagte Thiosulfatvolumen beträgt

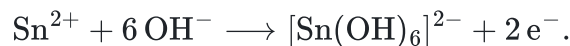
$$V_{\text{S}_2} = \frac{2(1.24989 \times 10^{-4})}{0.1000} = 2.4998 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \approx 2.5 \text{ cm}^3,$$

in Übereinstimmung mit der Beobachtung.

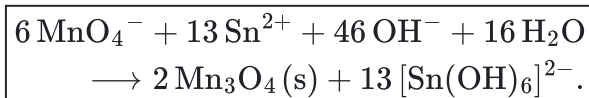
Für die Fällung lauten die Teilreaktionen



und



Durch Multiplikation dieser Gleichungen mit zwei beziehungsweise dreizehn ergibt sich



Hier steht Sn^{2+} in der Netto-Ionenbilanz für das analytisch eingesetzte Zinn(II); seine Hydrolyse in alkalischer Lösung ändert die Elektronenstöchiometrie nicht.

7.5 b

Aus der Fällungsgleichung folgt

$$n(\text{Sn}) = \frac{13}{2} n(\text{Mn}_3\text{O}_4).$$

Unter Verwendung der gemessenen Niederschlagsmasse ergibt sich

$$n(\text{Sn}) = \frac{13}{2} \frac{0.0286}{228.82} = 8.12429 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Damit gilt

$$m(\text{Sn}) = (8.12429 \times 10^{-4})(118.71) \text{ g} = \boxed{96.4 \text{ mg}}.$$

Zur Konsistenzprüfung: Der Niederschlag enthält

$$3n(\text{Mn}_3\text{O}_4) \approx 0.375 \text{ mmol}$$

Mangan, während anfangs 0.400 mmol Permanganat zugegeben wurden. Somit verbleiben etwa 0.0250 mmol Permanganat im Überschuss.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 8: Das einzigartige Leben der Archaeen

Archaeen (oder Archaeobakterien) sind einzellige Mikroorganismen. Auf molekularer Ebene unterscheiden sie sich erheblich von Bakterien und Eukaryoten.

Die enzymatische Reaktion von Methylamin mit Wasser ist für einige Archaeen die wichtigste Energiequelle. In einem bestimmten Experiment wurde ein Archaeenstamm bei pH 7 unter anaeroben (sauerstofffreien) Bedingungen in einem Nährmedium kultiviert, das $^{13}\text{CH}_3\text{NH}_2$ als einzige Energiequelle enthielt. Nach einer gewissen Inkubationszeit wurde eine Probe des Gases

über der Archaeenkultur entnommen und analysiert. Dabei wurde festgestellt, dass das Gas zwei Stoffe, **A** und **B**, im Stoffmengenverhältnis 1 : 3 enthält (die Dichte der Probe relativ zu H_2 beträgt 12.0).

8.1 Berechnen Sie die Volumenanteile (in %) von **A** und **B** im Gemisch.

8.2 Bestimmen Sie **A** und **B**, wenn das aufgefangene Gas keine Stickstoffatome enthält.

8.3 Geben Sie die Gleichung der im obigen Experiment beschriebenen enzymatischen Reaktion von Methylamin mit Wasser an und verwenden Sie dabei die jeweils vorherrschende Form jeder Spezies.

Enzyme, die den Rest der α -Aminosäure **X** enthalten, kommen in vielen Archaeen vor, die Methylamin verwerten können. Über **X** ist bekannt:

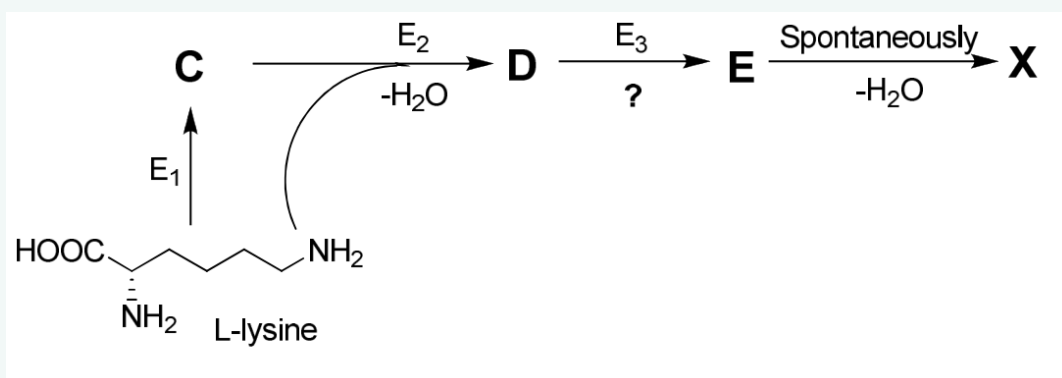
- Es besteht aus Atomen von 4 Elementen;
- es enthält 18.8 Massen-% Sauerstoff;
- es besitzt eine einzige eigene tRNA und wird während der Translation in Proteine der Archaeen eingebaut.

Die Aminosäure *L*-Lysin (siehe die Struktur im untenstehenden Schema) wurde als Vorstufe von **X** in Archaeen identifiziert. Alle in **X** enthaltenen Kohlenstoff- und Stickstoffatome stammen aus zwei ursprünglichen Lysinmolekülen. Verschiedene isotoopenmarkierte *L*-Lysine wurden in ein Modellsystem eingebracht, um die Biosynthesewege von **X** aufzuklären. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefasst.

Isotopenzusammensetzung von <i>L</i> -Lysin	Molare Masse (auf eine ganze Zahl gerundet) des an tRNA gebundenen X -Restes $[\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{CO}]$, (g mol^{-1})
Normal	238
Alle Kohlenstoffatome ^{13}C , alle Stickstoffatome ^{15}N	253
ϵ -Aminogruppe mit ^{15}N	239

8.4 Bestimmen Sie die Summenformel von **X**.

X wird in Archaeen nach dem folgenden Schema biosynthetisiert (E_1 , E_2 und E_3 – Enzyme):



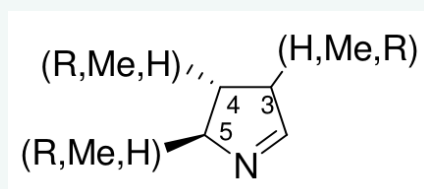
Im ersten Schritt wird Lysin in sein Strukturisomer (α -Aminosäure, **C**) umgewandelt, während **D** eine Peptidbindung und **E** eine Formylgruppe $-\text{CHO}$ enthält. Alle Reaktionskoeffizienten im obigen Schema sind gleich 1.

8.5 i) Geben Sie die chemischen Formeln von **C**, **D** und **E** an.

ii) Wählen Sie aus den unten aufgeführten Reaktionstypen **nur einen** aus, der der durch das Enzym E_3 katalysierten Reaktion entspricht, und kreuzen Sie ihn an.

- ☐ Oxidative Desaminierung
- ☐ Decarboxylierung
- ☐ Intermolekulare Desaminierung
- ☐ Hydroxylierung
- ☐ Hydrolyse einer Peptidbindung

X enthält das folgende Fragment:

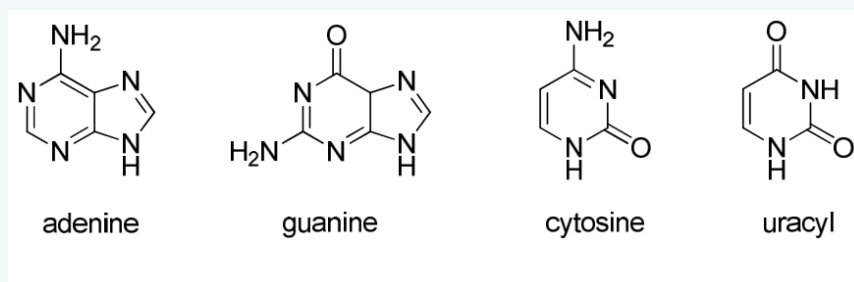


R ist ein Substituent mit großer Masse ($M > 100 \text{ g mol}^{-1}$). Das 3. Kohlenstoffatom ist nicht asymmetrisch. Das 4. und das 5. Kohlenstoffatom sind stereogene Zentren. Alle Kohlenstoffatome im Ring sind an mindestens ein Wasserstoffatom gebunden. Jeder Substituent (H, Me und R) kommt nur einmal vor.

8.6 Bestimmen Sie die Positionen der Substituenten H, Me und R.

8.7 Zeichnen Sie die Strukturformeln von **C** und **X** mit stereochemischen Angaben. Kennzeichnen Sie jedes Stereozentrum von **X** mit *R* oder *S*.

Nur ein Codon ist für den Einbau von **X**-Resten in Proteine der Archaeen verantwortlich. Die Stickstoffbasen, aus denen dieses Codon besteht, enthalten insgesamt zwei exocyclische Aminogruppen und drei exocyclische Sauerstoffatome.



8.8 Bestimmen Sie die Nukleotidzusammensetzung des Codons, indem Sie die untenstehende Tabelle ausfüllen. Geben Sie die Anzahl jeder Stickstoffbase im Codon an, das **X** codiert. Kreuzen Sie in jeder Zeile nur **ein** Kästchen an.

Die Anzahl der Basen im Codon

Stickstoffbase	1	2	3	0 oder 1	1 oder 2
A					
C					
G					
U					

Das unten angegebene Fragment einer codierenden mRNA-Sequenz enthält die Codons, die den Einbau von **X**-Resten in ein Enzym der Archaeen codieren:

5' ... AAUAGAAUUAGCGGAACAGAGGGUGAC ... 3'

8.9 a Entscheiden Sie mithilfe der Tabelle des genetischen Codes, wie viele Aminosäurereste durch die Translation dieses Fragments in die Enzymkette eingebaut werden.

8.9 b Geben Sie die aus diesem Fragment translatierte Aminosäuresequenz an. Beachten Sie, dass das Fragment **mehr als einen X-Rest** enthält.

Tragen Sie die Aminosäureabkürzungen in die untenstehenden Kästchen ein (vom N- zum C-Terminus).

Beachten Sie, dass mehr Kästchen als nötig vorhanden sind. Wenn es mehr als eine Möglichkeit gibt, geben Sie alle durch „/“ getrennt an. Wenn die Translation an einer bestimmten Position abgebrochen wird, schreiben Sie „STOP“ und lassen Sie alle Kästchen rechts davon leer.

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

(a) RNA-Codons für die zwanzig Aminosäuren

Zweite Base

Erste Base	U	C	A	G	Dritte Base
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	U
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	C
U	Leu	Ser	STOP	STOP	A
U	Leu	Ser	STOP	Trp	G
C	Leu	Pro	His	Arg	U
C	Leu	Pro	His	Arg	C
C	Leu	Pro	Gln	Arg	A
C	Leu	Pro	Gln	Arg	G
A	Ile	Thr	Asn	Ser	U
A	Ile	Thr	Asn	Ser	C
A	Ile	Thr	Lys	Arg	A
A	Met (Start)	Thr	Lys	Arg	G
G	Val	Ala	Asp	Gly	U
G	Val	Ala	Asp	Gly	C
G	Val	Ala	Glu	Gly	A
G	Val	Ala	Glu	Gly	G

Aminosäureabkürzungen:

Ala = Alanin

Arg = Arginin

Asp = Asparaginsäure

Asn = Asparagin

Aminosäureabkürzungen:

Cys = Cystein

Glu = Glutaminsäure

Gln = Glutamin

Gly = Glycin

His = Histidin

Ile = Isoleucin

Leu = Leucin

Lys = Lysin

Met = Methionin

Phe = Phenylalanin

Pro = Prolin

Ser = Serin

Thr = Threonin

Trp = Tryptophan

Tyr = Tyrosin

Val = Valin

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **8.1:** $A = 25\%$, $B = 75\%$ nach Volumen.
- **8.2:** **A** ist Kohlenstoffdioxid- ^{13}C , $^{13}\text{CO}_2$, $\text{O}=[^{13}\text{C}]=\text{O}$; **B** ist Methan- ^{13}C , $^{13}\text{CH}_4$, $[^{13}\text{CH}_4]$.
- **8.3:**



- **8.4:** $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$. **X** ist Pyrrolysin, $\text{N}[\text{C}@\text{H}] (\text{CCCCNC}(=\text{O})[\text{C}@\text{H}])\text{N}=\text{CC}[\text{C}@\text{H}]\text{C}(=\text{O})\text{O}$.
- **8.5 i:** $\text{C} : \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$; $\text{D} : \text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$; $\text{E} : \text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$. Ihre Namen und strukturellen SMILES sind in der Lösung angegeben.
- **8.5 ii: Oxidative Desaminierung.**
- **8.6:** $3 : \text{H}$; $4 : \text{Me}$; $5 : \text{R}$.
- **8.7:** **C** ist (2*R*, 3*R*)-2,5-Diamino-3-methylpentansäure, $\text{N}[\text{C}@\text{H}] ([\text{C}@\text{H}] (\text{C})\text{CCN})\text{C}(=\text{O})\text{O}$. **X** besitzt drei Stereozentren: Das α -Kohlenstoffatom des Lysins hat die Konfiguration *S*, und die Ringpositionen 4 und 5 haben beide die Konfiguration *R*.
- **8.8:** Kreuzen Sie **1** für A, **0 oder 1** für C, **0 oder 1** für G und **1** für U an. Genau eine der beiden Basen C und G ist vorhanden.

- **8.9 a:** 8 Aminosäurereste, wobei UGA in diesem enzymcodierenden Fragment als Selenocystein gelesen wird.
- **8.9 b:** Vom N- zum C-Terminus:



Hier ist X Pyrrolysin und Sec Selenocystein. Füllen Sie acht Kästchen aus und lassen Sie die übrigen zwei leer.

Lösung

8.1

Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck sind Gasvolumina proportional zu den Stoffmengen in Mol. Somit gilt

$$\phi_A = \frac{1}{1+3} \times 100\% = 25\%, \quad \phi_B = \frac{3}{1+3} \times 100\% = 75\%.$$

8.2

Das Referenzgas ist molekularer Wasserstoff, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$. Mit den zu den angegebenen Daten passenden ganzzahligen Atommassen ergibt sich

$$\overline{M} = D_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2} = 12.0 \times 2.00 = 24.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Da $n_A : n_B = 1 : 3$, gilt

$$\frac{M_A + 3M_B}{4} = 24.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Das Substrat ist Methylamin- ^{13}C , $[^{13}\text{CH}_3]\text{N}$. Sein Kohlenstoffatom hat die Oxidationszahl -2 . Durch Disproportionierung kann ein Kohlenstoffatom zu $+4$ im Kohlenstoffdioxid oxidiert werden, während drei Kohlenstoffatome zu -4 im Methan reduziert werden: Das erste gibt sechs Elektronen ab, während die anderen drei jeweils zwei Elektronen aufnehmen.

Für die markierten Produkte gilt

$$\begin{aligned} M(^{13}\text{CO}_2) &= 13 + 2(16) = 45 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(^{13}\text{CH}_4) &= 13 + 4(1) = 17 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Ihre mittlere molare Masse beträgt

$$\frac{45 + 3(17)}{4} = 24.0 \text{ g mol}^{-1},$$

was mit der gemessenen Dichte übereinstimmt. Daher ist **A** markiertes Kohlenstoffdioxid und **B** markiertes Methan; ihre Identitäten und SMILES sind oben angegeben.

8.3

Bei pH 7 sind die vorherrschenden Formen in wässriger Lösung Methylammonium anstelle von Methylamin, Ammonium anstelle von Ammoniak und Hydrogencarbonat anstelle von gelöstem Kohlenstoffdioxid.

Die zusätzlichen Spezies in der Gleichung sind:

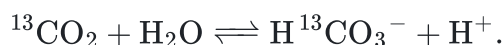
Spezies	Name	SMILES
$^{13}\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	Methylammonium- ^{13}C	[13CH3] [NH3+]
H_2O	Wasser	O
$\text{H}^{13}\text{CO}_3^-$	Hydrogencarbonat- ^{13}C	O [13C] (=O) [O-]
NH_4^+	Ammonium	[NH4+]
H^+	Wasserstoffion, das vereinbarungsgemäß ein solvatisiertes Proton darstellt	[H+]

Die ausgeglichene Gleichung lautet



Beide Seiten enthalten vier Kohlenstoffatome, dreißig Wasserstoffatome, vier Stickstoffatome und drei Sauerstoffatome; beide haben die Gesamtladung +4.

Das gasförmige oxidierte Produkt bleibt Kohlenstoffdioxid. Sein Zusammenhang mit der vorherrschenden gelösten Form ist



8.4

Der angegebene tRNA-gebundene Rest ist die Acylgruppe $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{CO}$. Zur Rückgewinnung der freien Aminosäure wird eine OH-Gruppe mit der molaren Masse $17\ \text{g mol}^{-1}$ hinzugefügt. Daher gilt

$$M_X = 238 + 17 = 255\ \text{g mol}^{-1}.$$

Eine α -Aminosäure enthält bereits C, H, N und O; dies sind also ihre vier Elemente. Die Anzahl ihrer Sauerstoffatome beträgt

$$n_{\text{O}} = \frac{0.188(255)}{16} = 2.996 \approx 3.$$

Jeder Austausch von ^{12}C gegen ^{13}C oder von ^{14}N gegen ^{15}N erhöht die gerundete molare Masse um $1\ \text{g mol}^{-1}$. Somit gilt

$$n_{\text{C}} + n_{\text{N}} = 253 - 238 = 15.$$

Zwei Lysinmoleküle liefern höchstens zwölf Kohlenstoffatome und vier Stickstoffatome. Die selektive Markierung beider ursprünglichen ε -Aminogruppen erhöht die Produktmasse um nur eine Einheit, sodass genau eines dieser beiden Stickstoffatome erhalten bleibt. Unter Einbeziehung der zwei möglichen Stickstoffatome der α -Aminogruppen ergibt sich

$$n_{\text{N}} \leq 3, \quad n_{\text{C}} \leq 12.$$

Ihre Summe beträgt fünfzehn, also müssen beide Obergrenzen erreicht werden:

$$n_{\text{C}} = 12, \quad n_{\text{N}} = 3.$$

Die verbleibende Masse entfällt auf Wasserstoff:

$$n_{\text{H}} = \frac{255 - 12(12) - 3(14) - 3(16)}{1} = 21.$$

Damit folgt

$$X = \text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3.$$

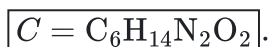
Der Sauerstoffanteil stimmt überein:

$$\frac{48}{255} \times 100\% = 18.82\% \approx 18.8\%.$$

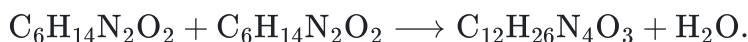
8.5 i

L-Lysin ist (2*S*)-2,6-Diaminohexansäure, $N[C@@H](CCCCN)C(=O)O$, mit der Summenformel $C_6H_{14}N_2O_2$.

Da **C** ein Strukturisomer von Lysin ist, gilt



Bei der Kondensation eines Moleküls **C** mit einem Lysinmolekül wird ein Wassermolekül abgespalten:



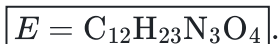
Daher gilt



Da **E** unter Abspaltung eines Wassermoleküls **X** bildet, gilt



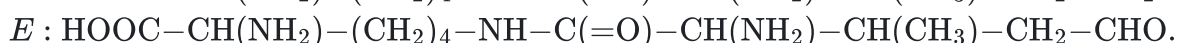
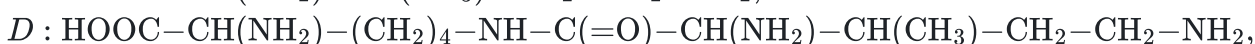
und somit



Die Strukturen mit der in 8.6–8.7 bestimmten Stereochemie sind nachfolgend angegeben. Diese SMILES stellen die neutralen Formen der freien Säuren dar.

Verbindung	Name	SMILES
C	(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)-2,5-Diamino-3-methylpentansäure; 3-Methyl-D-ornithin	<chem>N[C@H]([C@H](C)CCN)C(=O)O</chem>
D	N^ϵ -[(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)-2,5-Diamino-3-methylpentanoyl]-L-lysin	<chem>N[C@@H](CCCCNC(=O)[C@H](N)[C@H](C)CCN)C(=O)O</chem>
E	N^ϵ -[(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)-2-Amino-3-methyl-5-oxopentanoyl]-L-lysin	<chem>N[C@@H](CCCCNC(=O)[C@H](N)[C@H](C)CC=O)C(=O)O</chem>

Ihre Konnektivitäten lassen sich durch die folgenden kondensierten Strukturformeln wiedergeben:

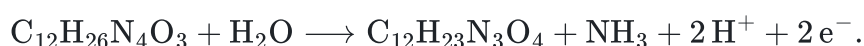


Die Amidbindung in **D** verbindet die Carboxylgruppe von **C** mit der ϵ -Aminogruppe des zweiten Lysinmoleküls.

8.5 ii

Die endständige Aminomethylgruppe in **D** wird zur Aldehydgruppe in **E**. Dies ist eine **oxidative Desaminierung**.

Unter Verwendung der neutralen Molekülformen lautet die Oxidationshalbreaktion



Hier ist NH_3 Ammoniak, N . Der Elektronenakzeptor ist in der Aufgabe nicht angegeben.

Die erhalten gebliebene Aminogruppe von **E** greift anschließend intramolekular dessen Aldehydkohlenstoffatom an. Durch Kondensation wird Wasser abgespalten und der fünfgliedrige Iminring von **X** gebildet.

8.6

Position 3 ist ein gesättigtes Ringkohlenstoffatom mit zwei unterschiedlichen Wegen entlang des Rings. Ein Methyl- oder R-Substituent an dieser Stelle würde ein stereogenes Methin-Kohlenstoffatom erzeugen. Da Position 3 ausdrücklich nicht asymmetrisch ist, muss der dort angegebene Substituent **H** sein, wodurch eine Methylengruppe entsteht.

Die verbleibenden Substituenten Me und R besetzen die Positionen 4 und 5.

Kehren wir die abschließende iminbildende Kondensation gedanklich um: Das Imin-Kohlenstoffatom an Position 2 wird zur Aldehydgruppe, während der Ringstickstoff zu einer an Position 5 gebundenen Aminogruppe wird. Da die Vorstufe **C** eine **α -Aminosäure** ist, muss ihre von der Carboxylgruppe abgeleitete Carbonylgruppe direkt an dieses die Aminogruppe tragende Kohlenstoffatom gebunden sein. Somit befindet sich der große Carboxamid-Substituent an Position 5:



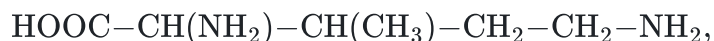
Dies ist der von Lysin abgeleitete Carboxamid-Substituent, dessen Bindungsstelle zum Ring mit [*] markiert ist und der als [*]C(=O)NCCCC[C@H](N)C(=O)O dargestellt wird. Seine Zusammensetzung ist $C_7H_{13}N_2O_3$, entsprechend etwa 173 g mol^{-1} , was mit der angegebenen Massenbedingung übereinstimmt.

Folglich gilt



8.7

Für **C** lautet die gesuchte Struktur



mit den Konfigurationen $[2R, 3R]$.

Eine genaue Beschreibung der Fischer-Projektion lautet: Die Carboxylgruppe wird oben und die $CH_2CH_2NH_2$ -Kette unten angeordnet; die Aminogruppe an C2 und die Methylgruppe an C3 werden rechts angeordnet, während sich an beiden Zentren Wasserstoff links befindet. Der stereochemische SMILES lautet N[C@H]([C@H](C)CCN)C(=O)O.

Für **X** wird die in der Aufgabenstellung gezeigte Orientierung des fünfgliedrigen Rings beibehalten:

- Die Doppelbindung verbindet N1 und C2.
- C3 ist eine Methylengruppe.
- C4 trägt die Methylgruppe an der **gestrichelten Bindung**, die vom Betrachter weg gerichtet ist.
- C5 trägt R am **ausgefüllten Keil**, der zum Betrachter hin gerichtet ist.
- Das α -Kohlenstoffatom des Lysins behält seine *S*-Konfiguration.

Die CIP-Prioritäten bestimmen die Ringkonfigurationen:

Zentrum	Prioritäten, von der höchsten zur niedrigsten	Konfiguration
Ring-C4	Ringweg über C5; Ringweg über C3; Methyl; H	<i>R</i>
Ring-C5	Ring-N; Carbonylkohlenstoff von R; Ring-C4; H	<i>R</i>
α -Kohlenstoffatom des Lysins	Amino-N; Carboxylkohlenstoff; Seitenkettenkohlenstoff; H	<i>S</i>

Beispielsweise hat an Ring-C5 der Carbonylkohlenstoff die Vergleichsliste (O, O, N), die gegenüber der Liste (C, C, H) von Ring-C4 Vorrang hat.

Somit ist **X Pyrrolysin**, mit

Lysin α : *S*; Ring 4 : *R*; Ring 5 : *R*.

Sein vollständiger stereochemischer SMILES lautet

N[C@@H](CCCCNC(=O)[C@H]1N=CC[C@H]1C)C(=O)O.

Die Keile geben die Konfiguration an; sie schreiben keine bestimmte feste Ringkonformation vor.

8.8

Die Anzahlen der funktionellen Gruppen in den vier Basen sind:

Base	Name und SMILES	Exocyclische Aminogruppen	Exocyclische Sauerstoffatome
A	Adenin, <chem>Nc1ncnc2[nH]cnc12</chem>	1	0
C	Cytosin, <chem>Nc1cc[nH]c(=O)n1</chem>	1	1
G	Guanin, <chem>Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1</chem>	1	1
U	Uracil, <chem>O=c1cc[nH]c(=O)[nH]1</chem>	0	2

Ihre Anzahlen im Codon seien a, c, g, u . Ein Codon enthält drei Basen:

$$a + c + g + u = 3.$$

Aus den zwei Aminogruppen folgt

$$a + c + g = 2,$$

also $u = 1$. Aus den drei Sauerstoffatomen folgt

$$c + g + 2u = 3,$$

somit $c + g = 1$ und daher $a = 1$.

Die ausgefüllte Tabelle lautet

Stickstoffbase	1	2	3	0 oder 1	1 oder 2
A	✓				
C				✓	
G				✓	
U	✓				

Das Codon enthält somit ein A, ein U und entweder ein C oder ein G. Damit ist die Zusammensetzung bestimmt, aber noch nicht die Reihenfolge.

8.9 a

Ein mögliches X-Codon muss genau die Basen AUC oder AUG in irgendeiner Reihenfolge enthalten. Die Überprüfung der drei Leseraster zeigt, dass die ersten beiden keine vollständigen Codons mit einer dieser Zusammensetzungen enthalten. Das dritte Leseraster ergibt

5' ... AA | UAG | AAU | UAG | CGG | AAC | AGA | GGG | UGA | C ... 3'.

UAG kommt zweimal vor, UGA hingegen einmal. Da nur ein Codon X codiert und im Fragment mehr als ein X-Rest vorkommt, gilt

X-Codon = UAG.

Es gibt **acht vollständige Codons**. Das vorangestellte AA und das abschließende C sind unvollständige Codons und tragen keine Reste zur gesuchten Anzahl bei.

Da das Fragment zur codierenden Sequenz des Enzyms gehört, wird das letzte vollständige Codon UGA in diesem enzymcodierenden Fragment als **Selenocystein** gelesen. Daher gilt

8 Aminosäurereste werden eingebaut.

8.9 b

Die Translation ergibt

Vollständiges Codon	Rest
UAG	X, Pyrrolysin
AAU	Asn
UAG	X, Pyrrolysin
CGG	Arg
AAC	Asn
AGA	Arg
GGG	Gly
UGA	Sec

Damit ergibt sich vom N- zum C-Terminus

X – Asn – X – Arg – Asn – Arg – Gly – Sec.

Die weiteren Aminosäuren sind unten angegeben. Die SMILES beschreiben ihre neutralen freien Aminosäuren; beim Einbau in das Protein entstehen die entsprechenden Peptidreste.

Abkürzung	Name	SMILES
Asn	L-Asparagin	<chem>N[C@@H](CC(=O)N)C(=O)O</chem>
Arg	L-Arginin	<chem>N[C@@H](CCCNC(=N)N)C(=O)O</chem>
Gly	Glycin	<chem>NCC(=O)O</chem>
Sec	L-Selenocystein, mit <i>R</i> -Konfiguration an seinem α-Kohlenstoffatom	<chem>N[C@@H](C[SeH])C(=O)O</chem>

Füllen Sie die ersten acht Antwortkästchen mit dieser Sequenz aus und lassen Sie die letzten zwei leer.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.