

IChO 2015

Theorieaufgaben und Lösungen · Baku, Aserbaidshan · 8 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2015/

Aufgabe 1: Neue und längst vergessene alte Kältemittel

Die Frage nach der Wahl eines Kältemittels für Kälte- und Klimaanlage beschäftigte Wissenschaftler und Technologen während des gesamten vergangenen Jahrhunderts. Es wurde vorgeschlagen, die Entwicklung der Kältemittel in diesem Zeitraum in vier Generationen einzuteilen.

Ammoniak, das der ersten Generation zugeordnet wurde, wurde in den meisten der ältesten Kälteanlagen verwendet. Später wurde es durch Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) ersetzt – Derivate von Methan und Ethan, bei denen die Wasserstoffatome durch Fluor und Chlor ersetzt sind.

In Baku wurde im Werk „Bakkonditioner“ die Produktion der ersten sowjetischen serienmäßig hergestellten Haushaltsklimageräte BK-1500 aufgenommen. In ihnen wurde das Kältemittel Chlordifluormethan CHF_2Cl aus der zweiten Generation verwendet. In dieser Aufgabe vergleichen wir verschiedene Kältemittel unter thermodynamischen Gesichtspunkten.



First air conditioner of Baku factory in souvenir shop in the Old City („Icheri Sheher“).

Erstes Klimagerät des Werks in Baku in einem Souvenirladen in der Altstadt („Icheri Sheher“).

Thermodynamische Eigenschaften verschiedener Kältemittel:

Kältemittel	„Generation“	$\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ mol}^{-1}$ (bei 280 K)	$C_{V(\text{gas})}/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
NH ₃	1	21.3	26.7

Fortsetzung der Tabelle:

CHF ₂ Cl	2	20.0	48.8
CF ₃ CH ₂ F	3	22.1	79
CF ₃ CF=CH ₂	4	19.1	120

Betrachten Sie einen modellhaften Kältekreisprozess aus 4 Schritten, der unten schematisch in Druck- p -innere-Energie- U -Koordinaten dargestellt ist.

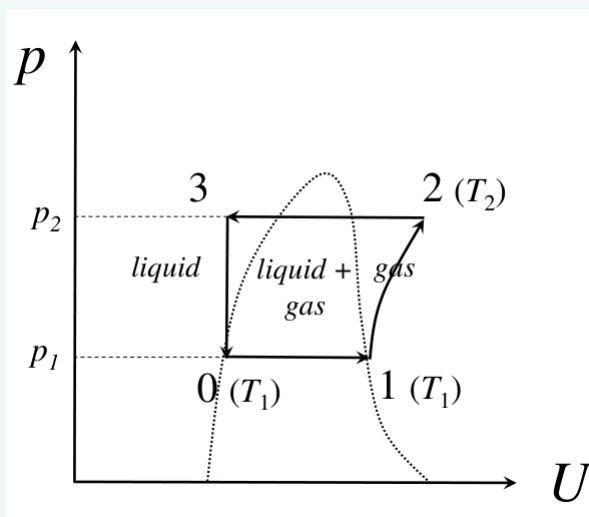


Diagramm 1. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die Phasengrenzen

Während des ersten Schritts des Kreisprozesses (Linie 0-1 in Diagramm 1) siedet ein flüssiges Kältemittel bei konstantem Druck p_1 und konstanter Temperatur T_1 (Siedetemperatur), bis es vollständig verdampft ist. In diesem Schritt nimmt die Kälteanlage Wärme von den umgebenden Gegenständen auf. Im zweiten Schritt wird das Kältemittel reversibel adiabatisch verdichtet und erwärmt sich auf die Temperatur T_2 (Linie 1-2). Danach wird das verdichtete Kältemittel in einem Verflüssiger bei konstantem Druck p_2 abgekühlt (Linie 2-3) und kehrt anschließend in den Ausgangszustand zurück (Linie 3-0).

Am Kreisprozess nehme 1 Mol Kältemittel teil, das zu Beginn (Punkt 0) vollständig flüssig ist; es gelte $T_1 = 280 \text{ K}$, $T_2 = 380 \text{ K}$. Nehmen Sie an, dass sich der Dampf jedes Kältemittels wie ein ideales Gas verhält. Die thermodynamischen Kenngrößen der Kältemittel sind in der obigen Tabelle aufgeführt.

1.1 Berechnen Sie für die beiden Kältemittel Ammoniak und Chlordifluormethan jeweils die Wärmemenge Q , die die Kälteanlage beim Wärmeaustausch aufnimmt (Linie 0-1), sowie die Arbeit W , die zur adiabatischen Verdichtung ihres Dampfes erforderlich ist (Linie 1-2).

1.2. Welche Größe(n) bleibt (bleiben) während des adiabatischen Verdichtungsschritts konstant? Kennzeichnen Sie diese durch Einkreisen.

U H S G V

Zum Vergleich der Energieeffizienz von Kältekreisprozessen mit unterschiedlichen Parametern und Kältemitteln wird die Leistungszahl (COP) verwendet. Sie ist als Verhältnis der einem gekühlten System entzogenen Wärme zur Arbeit des Verdichters definiert: $COP = Q/W$.

1.3 Berechnen Sie die Werte von COP im betrachteten Kreisprozess für Ammoniak und Chlordifluormethan.

1.4 Warum wurde Ammoniak in Haushaltskältegeräten durch FCKW ersetzt? (Wählen Sie nur eine Antwort aus)

- a) um die Energieeffizienz der Kältekreisprozesse zu erhöhen,
- b) weil die Dichte von Ammoniak unter gleichen Bedingungen geringer ist als die von Luft,
- c) aus Gründen der Sicherheit der Benutzer.

Die Suche nach einem Ersatz für FCKW als Kältemittel begann, als gezeigt wurde, dass ihre Verwendung die schützende Ozonschicht der Atmosphäre irreparabel schädigen kann. Die dritte, ozonfreundliche Generation von Kältemitteln trat auf den Plan. Ihre typischen Vertreter sind Fluoralkane.

1.5 Was ist die Ursache für die Schädigung der Ozonschicht durch FCKW? (Wählen Sie nur eine Antwort aus.)

- a) Das Ozonmolekül addiert sich leicht an die C—F-Bindung,
- b) die C—F-Bindung wird durch Strahlung leicht gespalten, wodurch freie Radikale entstehen,
- c) das Ozonmolekül addiert sich leicht an die C—Cl-Bindung,
- d) die C—Cl-Bindung wird durch Strahlung leicht gespalten, wodurch freie Radikale entstehen.

1.6 Nach dem Kyoto-Protokoll von 1997 mussten jedoch auch Fluoralkane ersetzt werden, da sie sich in der Atmosphäre anreichern und rasch Infrarotstrahlung absorbieren, was zu einem Temperaturanstieg in der Atmosphäre führt (Treibhauseffekt). Kältemittel der vierten Generation wie 2,3,3,3-Tetrafluorpropen $CF_3CF=CH_2$ wurden vorgeschlagen und werden zunehmend eingesetzt. Warum verstärkt diese Verbindung den Treibhauseffekt weniger als Fluoralkane? (Wählen Sie nur eine Antwort aus)

- a) Sie ist reaktiver und leichter abbaubar,
- b) sie reagiert leicht mit Ozon,
- c) sie ist besser in Wasser löslich.

1.7 Berechnen Sie die Werte von COP im oben betrachteten Kältekreisprozess für zwei Kältemittel der dritten und vierten Generation – CF_3CH_2F und $CF_3CF=CH_2$. Hat sich die Energieeffizienz im Vergleich zu CHF_2Cl verbessert? Wählen Sie „Ja“ oder „Nein“.

Im Gegensatz zu Haushaltsgeräten verwenden industrielle Kälteanlagen häufig noch immer Ammoniak. Es trägt weder zum Treibhauseffekt bei noch zerstört es die Ozonschicht. Industrieanlagen können sehr groß und kostspielig sein. Vor ihrem Bau sollten sie unter Berücksichtigung vieler verschiedener Faktoren sorgfältig modelliert werden. In realen Systemen befindet sich ein Teil des Kältemittels zu Beginn des Wärmeaustauschs mit der Umgebung in der Dampfphase (Punkt 0 im nachstehenden Diagramm), und am Ende (Punkt 1) ist es stets über die Siedetemperatur hinaus überhitzt.

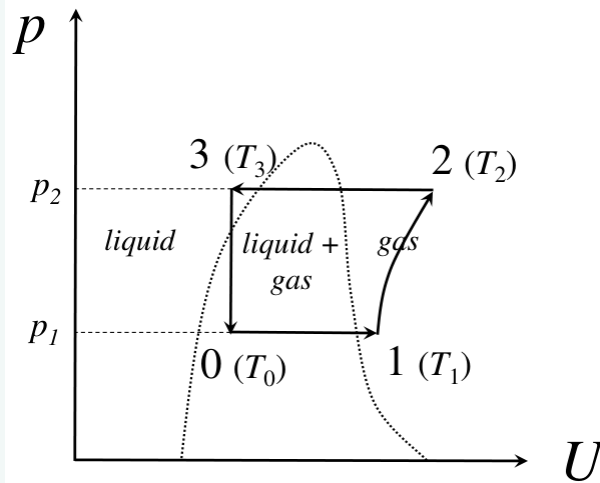


Diagramm 2. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die Phasengrenzen

Betrachten Sie einen Kreisprozess mit 1 Mol Ammoniak. Seine thermodynamischen Eigenschaften sind wie folgt: Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{\text{vap}} = 23.35 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei $T_{\text{vap}} = 239.8 \text{ K}$ (Siedetemperatur bei einem Druck von 1 bar). Wärmekapazität der flüssigen Phase $C_{V(\text{liq})} = 77 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, der Gasphase $C_{V(\text{gas})} = 26.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Nehmen Sie an, dass die Wärmekapazitäten temperaturunabhängig sind und sich der Dampf wie ein ideales Gas verhält. Die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks von Ammoniak lässt sich durch folgende empirische Gleichung beschreiben:

$$\log(p/\text{bar}) = 4.87 - 1114/(T/\text{K} - 10.4).$$

Während des ersten Schritts des Kreisprozesses (Linie 0-1 in Diagramm 2) nimmt das im Gleichgewicht befindliche Gemisch aus flüssigem Kältemittel und seinem Dampf bei konstantem Druck $p_1 = 3.0 \text{ bar}$ Wärme aus der Umgebung auf. Das Kältemittel verdampft vollständig und wird bis zur Temperatur $T_1 = 275 \text{ K}$ überhitzt. Zu Beginn des Prozesses (Punkt 0) beträgt der Stoffmengenanteil des gasförmigen Ammoniaks $x = 0.13$.

1.8 Berechnen Sie die Anfangstemperatur des Kältemittels T_0 , seine Volumenänderung ΔV und die Wärmemenge Q , die die Kälteanlage während dieses Schritts aufnimmt. Berücksichtigen Sie, dass die Temperaturabhängigkeit von ΔH_{vap} **nicht** vernachlässigt werden darf. Anschließend wird das Kältemittel reversibel und adiabatisch verdichtet. Es erwärmt sich auf die Temperatur $T_2 = 393 \text{ K}$ (Linie 1-2).

1.9 Bestimmen Sie die zur Verdichtung erforderliche Arbeit W und die Leistungszahl COP des Systems. Falls Sie Q in 4.1 nicht bestimmen konnten, verwenden Sie $Q = 20.15 \text{ kJ}$.

Im nächsten Schritt, der der Linie 2-3 im Diagramm entspricht, wird das verdichtete Kältemittel in einem Verflüssiger bei konstantem Druck abgekühlt. Anschließend kehrt es durch adiabatische Expansion ohne Arbeitsleistung in den Ausgangszustand zurück (Linie 3-0).

1.10 Bestimmen Sie die Temperatur T_3 an Punkt 3, auf die das Kältemittel im Verflüssiger abgekühlt wird.

Bei der Herstellung von Kälteanlagen müssen klimatische Faktoren berücksichtigt werden. Wird ein Verflüssiger durch Umgebungsluft gekühlt, steigt die Temperatur T_3 mit zunehmender Lufttemperatur.

1.11 Wie ändert sich die Leistungszahl COP , wenn T_3 steigt, während T_0, T_1, T_2 gleich bleiben?

- a) Sie steigt,
- b) sie bleibt gleich,
- c) sie sinkt.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **1.1** Ammoniak, NH_3 , SMILES N: $Q = 21.3 \text{ kJ}$, $W = 2.67 \text{ kJ}$. Chlordifluormethan, CHF_2Cl , SMILES FC(F)Cl: $Q = 20.0 \text{ kJ}$, $W = 4.88 \text{ kJ}$.
- **1.2** Nur S einkreisen.
- **1.3** $COP_{\text{NH}_3} = 7.98$; $COP_{\text{CHF}_2\text{Cl}} = 4.10$.
- **1.4 c)** Aus Gründen der Sicherheit der Benutzer.
- **1.5 d)** Strahlung spaltet $\text{C}-\text{Cl}$ -Bindungen, wobei freie Radikale entstehen.
- **1.6 a)** Sie ist reaktiver und leichter abbaubar.
- **1.7** 1,1,1,2-Tetrafluorethan, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, SMILES FCC(F)(F)F: $COP \approx 2.80$, **Nein**. 2,3,3,3-Tetrafluorprop-1-en, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, SMILES C=C(F)C(F)(F)F: $COP \approx 1.59$, **Nein**.
- **1.8** $T_0 \approx 264 \text{ K}$, $\Delta V \approx +6.67 \text{ L}$, $Q \approx 19.82 \text{ kJ}$.
- **1.9** $W \approx 3.15 \text{ kJ}$, $COP \approx 6.29$.
- **1.10** $T_3 \approx 298 \text{ K}$.
- **1.11 c)** Sie sinkt.

Lösung

Mit $W > 0$ sei dem Kältemittel zugeführte Arbeit bezeichnet; verwenden wir außerdem

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Alle Zahlenwerte für Wärme und Arbeit beziehen sich auf die angegebene Stoffmenge $n = 1 \text{ mol}$. Für die Flüssigkeit wird die implizite Näherung eines vernachlässigbaren Volumens und der Inkompressibilität verwendet, sodass ihre innere Energie druckunabhängig ist und $C_{p,\text{liq}} \simeq C_{V,\text{liq}}$ gilt.

1.1

Bei der Verdampfung unter konstantem Druck entspricht die aufgenommene Wärme der Enthalpieänderung:

$$Q = n\Delta H_{\text{vap}}.$$

Bei der adiabatischen Verdichtung gilt $q = 0$. Aus dem ersten Hauptsatz folgt daher

$$W = \Delta U = nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1).$$

Hier gilt

$$T_2 - T_1 = 380 - 280 = 100 \text{ K}.$$

Somit:

Kältemittel	Aufgenommene Wärme Q	Verdichtungsarbeit W
Ammoniak, NH_3	21.3 kJ	$(1 \text{ mol})(26.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 2.67 \text{ kJ}$
Chlordifluormethan, CHF_2Cl	20.0 kJ	$(1 \text{ mol})(48.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 4.88 \text{ kJ}$

1.2

Die Verdichtung ist sowohl reversibel als auch adiabatisch. Folglich gilt

$$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = 0.$$

Daher ist **nur S einzukreisen**.

Durch den Temperaturanstieg nehmen U und H zu, durch die Verdichtung nimmt V ab, und G bleibt nicht erhalten.

1.3

Definitionsgemäß gilt

$$\text{COP} = \frac{Q}{W}.$$

Für Ammoniak gilt

$$\text{COP}_{\text{NH}_3} = \frac{21.3}{2.67} = 7.98.$$

Für Chlordifluormethan gilt

$$\text{COP}_{\text{CHF}_2\text{Cl}} = \frac{20.0}{4.88} = 4.10.$$

Die Leistungszahlen sind dimensionslos.

1.4

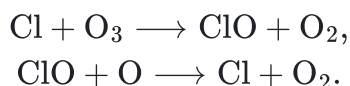
Die richtige Antwort ist **c), aus Gründen der Sicherheit der Benutzer**.

Ammoniak ist giftig und stark reizend, sodass sein Austreten in Räume, in denen sich Menschen aufhalten, gefährlich ist. Die als Ersatz eingesetzten Kältemittel boten eine höhere Sicherheit für den Gebrauch im Haushalt. Die berechneten Leistungszahlen stützen eine erhöhte Energieeffizienz als Grund für den Ersatz nicht.

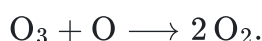
1.5

Die richtige Antwort ist **d)**.

Ultraviolette Strahlung kann C—Cl-Bindungen homolytisch spalten: Jedes Fragment erhält ein Bindungselektron, wodurch ein Chlorkradikal entsteht. Chlorkradikale sind an katalytischen Ozonabbauzyklen beteiligt, zum Beispiel



Durch Addition dieser Gleichungen erhält man



Chlor wird regeneriert und kann dadurch weitere Ozonmoleküle zerstören.

Die Spezies in diesem Zyklus sind das Chloratom/-radikal, SMILES [Cl]; Ozon, SMILES [O-][O+]=O (eine mesomere Grenzstruktur); das Chlormonoxidradikal, SMILES [O]Cl; Disauerstoff, SMILES O=O; und atomarer Sauerstoff, SMILES [O]. Die Gleichungen stellen die katalytische Reaktionsfolge dar; die Elektronenverschiebung bei der Homolyse ist oben beschrieben.

1.6

Die richtige Antwort ist **a**).

2,3,3,3-Tetrafluorprop-1-en, C=C(F)C(F)(F)F, enthält eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, die eine reaktive Stelle für den Abbau in der Atmosphäre bietet. Seine kürzere atmosphärische Lebensdauer begrenzt seine Anreicherung und verringert somit seinen Beitrag zum Treibhauseffekt.

Für dieses Alken ist keine *E/Z*-Bezeichnung möglich, da eines der Kohlenstoffatome der Doppelbindung zwei Wasserstoffatome trägt.

1.7

Für jedes Kältemittel im ersten Modellkreisprozess gilt

$$\text{COP} = \frac{n\Delta H_{\text{vap}}}{nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1)}.$$

Für 1,1,1,2-Tetrafluorethan gilt

$$W = (1 \text{ mol})(79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 7.9 \text{ kJ},$$

$$\text{COP}_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}} = \frac{22.1}{7.9} \approx 2.80.$$

Für 2,3,3,3-Tetrafluorprop-1-en gilt

$$W = (1 \text{ mol})(120 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 12.0 \text{ kJ},$$

$$\text{COP}_{\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2} = \frac{19.1}{12.0} \approx 1.59.$$

Beide Werte liegen unter dem Wert 4.10 für Chlordifluormethan. Daher ist **für beide Kältemittel „Nein“** zu wählen.

1.8

Zu Beginn stehen Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht, sodass T_0 die Sättigungstemperatur bei 3.0 bar ist. Wird der Logarithmus in der empirischen Gleichung zur Basis 10 genommen, gilt

$$\log_{10}(3.0) = 4.87 - \frac{1114}{T_0/\text{K} - 10.4}.$$

Daraus folgt

$$T_0 = \left(10.4 + \frac{1114}{4.87 - \log_{10}(3.0)}\right) \text{K} = 263.992 \text{ K}.$$

Somit gilt

$$T_0 \approx 264 \text{ K}.$$

Zu Beginn sind $x_n = 0.13 \text{ mol}$ gasförmig. Bei Vernachlässigung des Flüssigkeitsvolumens gilt

— —

$$V_0 = \frac{xnRT_0}{p_1}.$$

An Punkt 1 ist das gesamte Kältemittel gasförmig:

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1}.$$

Mit $p_1 = 3.0 \times 10^5$ Pa ergibt sich

$$V_0 = 0.951 \text{ L}, \quad V_1 = 7.621 \text{ L}.$$

Damit folgt

$$\Delta V = \frac{nR(T_1 - xT_0)}{p_1} = 6.670 \times 10^{-3} \text{ m}^3,$$

$$\boxed{\Delta V \approx +6.67 \text{ L.}}$$

Zur Berechnung der Wärme wird zunächst die Verdampfungsenthalpie auf T_0 korrigiert. Für das ideale Gas gilt

$$C_{p,\text{gas}} = C_{V,\text{gas}} + R = 35.014 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Mit $C_{p,\text{liq}} \simeq 77 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ergibt die Kirchhoffsche Beziehung

$$\Delta H_{\text{vap}}(T_0) = \Delta H_{\text{vap}}(T_{\text{vap}}) + (C_{p,\text{gas}} - C_{p,\text{liq}})(T_0 - T_{\text{vap}}).$$

Mit Zahlenwerten:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{vap}}(T_0) &= 23.35 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\quad + (-0.041986 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(263.992 - 239.8) \text{ K} \\ &= 22.334 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Nur der anfangs flüssige Anteil, $1 - x = 0.87$, muss verdampfen. Anschließend wird das gesamte Mol Dampf von T_0 auf T_1 erwärmt. Bei konstantem Druck gilt

$$Q = n(1 - x)\Delta H_{\text{vap}}(T_0) + nC_{p,\text{gas}}(T_1 - T_0).$$

Daher ergibt sich

$$\begin{aligned} Q &= (0.87 \text{ mol})(22.334 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &\quad + (1 \text{ mol})(0.035014 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(275 - 263.992) \text{ K} \\ &= 19.816 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Somit gilt

$$\boxed{Q \approx 19.82 \text{ kJ.}}$$

Als unabhängige Kontrolle anhand der Energiebilanz erhält man

$$\Delta U_{0 \rightarrow 1} = 17.815 \text{ kJ}, \quad p_1 \Delta V = 2.001 \text{ kJ},$$

also $Q = \Delta U_{0 \rightarrow 1} + p_1 \Delta V = 19.816 \text{ kJ}$.

1.9

Für die adiabatische Verdichtung gilt

$$W = \Delta U = nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1).$$

Somit ergibt sich

$$W = (1 \text{ mol})(26.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(393 - 275) \text{ K} = 3150.6 \text{ J}.$$

Daraus folgt

$$W \approx 3.15 \text{ kJ},$$

$$\text{COP} = \frac{19.816}{3.1506} \approx 6.29.$$

Die Verwendung des angegebenen Ersatzwerts $Q = 20.15 \text{ kJ}$ würde stattdessen $\text{COP} \approx 6.40$ ergeben.

1.10

Für den vorgegebenen Rückkehrrschritt $3 \rightarrow 0$ sind sowohl Wärme als auch Arbeit null. Daher gilt

$$U_0 - U_3 = q_{3 \rightarrow 0} + w_{3 \rightarrow 0} = 0,$$

also

$$U_3 = U_0.$$

An Punkt 3 ist das Kältemittel flüssig. An Punkt 0 enthält es einen Dampfanteil x , sodass für seine innere Energie gilt:

$$U_0 = nU_{m,\text{liq}}(T_0) + nx\Delta U_{\text{vap}}(T_0).$$

Folglich gilt

$$nC_{V,\text{liq}}(T_3 - T_0) = nx\Delta U_{\text{vap}}(T_0).$$

Bei Vernachlässigung des Flüssigkeitsvolumens und Behandlung des Dampfes als ideales Gas gilt

$$\Delta U_{\text{vap}}(T_0) = \Delta H_{\text{vap}}(T_0) - RT_0.$$

Somit ergibt sich

$$\Delta U_{\text{vap}}(T_0) = 22.334 - \frac{8.314(263.992)}{1000} = 20.139 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Daraus folgt

$$T_3 = T_0 + \frac{x\Delta U_{\text{vap}}(T_0)}{C_{V,\text{liq}}},$$
$$T_3 = 263.992 \text{ K} + \frac{0.13(20139 \text{ J mol}^{-1})}{77 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 297.994 \text{ K}.$$

Damit gilt

$$T_3 \approx 298 \text{ K}.$$

1.11

Die richtige Antwort ist **c), sie sinkt**.

Bei festem T_0 ergibt die Energiebilanz für den Rückkehrrschritt

$$x = \frac{C_{V,\text{liq}}(T_3 - T_0)}{\Delta U_{\text{vap}}(T_0)}.$$

Eine Erhöhung von T_3 erhöht daher den anfänglichen Dampfanteil x . Dieser Anteil ist nicht länger auf 0.13 festgelegt.

Die aufgenommene Wärme beträgt

$$Q = n(1 - x)\Delta H_{\text{vap}}(T_0) + nC_{p,\text{gas}}(T_1 - T_0).$$

Bei festen Werten von T_0 und T_1 verringert eine Erhöhung von x die Wärme Q , da weniger Flüssigkeit zum Verdampfen verbleibt. Gleichzeitig bleibt

$$W = nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1)$$

konstant, da T_1 und T_2 unverändert sind. Daher gilt

$$\boxed{\text{COP} = Q/W \text{ sinkt.}}$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Kopplung chemischer Reaktionen



I. Prigogine (links)



N. Shilov



W. Ostwald

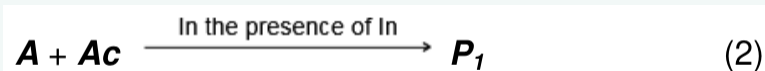
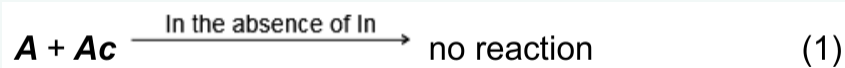
Wenn in einem System eine Reaktion das Ablaufen einer anderen ermöglicht, bezeichnet man diese beiden Reaktionen als gekoppelt. Ilya Prigogine, Nobelpreisträger für Chemie (1977), verwendete in seinen Büchern häufig das Konzept der „gekoppelten Reaktionen“. Die Kopplung von Reaktionen ist ein wesentliches Merkmal lebender Systeme, einschließlich des menschlichen Körpers.

Wie bewirkt eine Reaktion, dass eine andere abläuft? In dieser Aufgabe werden wir mehrere mögliche Kopplungsmechanismen diskutieren.

(I) „Chemische Kopplung“

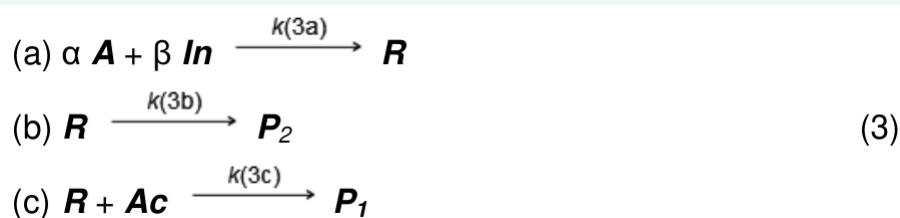
„Über chemische Kopplung“ lautete der Titel der Dissertation, die der russische Chemiker N. Shilov 1905 verteidigte. N. Shilov war Doktorand des berühmten Professors W. Ostwald. Dr. Shilov beschrieb die folgende Reihe von Reaktionen.

Der Stoff A reagiert nicht mit Ac . In Gegenwart eines dritten Reagenzes (Induktor genannt), In , findet jedoch die Reaktion von A mit Ac statt:



In ist kein Katalysator! Seine Konzentration nimmt im Verlauf der Reaktionen ab.

Nach dem von Shilov vorgeschlagenen Schema reagiert Ac nicht mit A selbst, sondern mit dem Zwischenprodukt R der Reaktion von A mit In . Es gibt eine weitere, konkurrierende Reaktion von R , bei der P_2 entsteht.



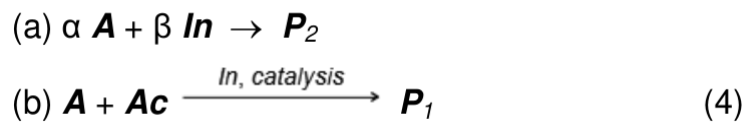
α und β sind stöchiometrische Koeffizienten. Die übrigen stöchiometrischen Koeffizienten und die Reaktionsordnungen bezüglich aller Reaktanten in allen drei Reaktionen sind jeweils eins.

In Shilovs Experimenten stieg das Verhältnis der verbrauchten Stoffmengen von Ac und In , $I = \Delta n_{Ac} / \Delta n_{In}$, mit zunehmender Anfangskonzentration $[Ac]_0$ bei $[In]_0 = \text{const}$ bis zu einem konstanten Grenzwert an.

2.1 Wie groß war dieser konstante Grenzwert von I für $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, $[In]_0 = \text{const}$?

2.2 Leiten Sie einen Ausdruck für I her; verwenden Sie bei Bedarf die Quasistationaritätsnäherung. Zeichnen Sie den Graphen von I in Abhängigkeit von $[In]_0$ bei $[Ac]_0 = \text{const}$. Nehmen Sie an, dass In vollständig verbraucht wurde und Ac im Überschuss vorlag.

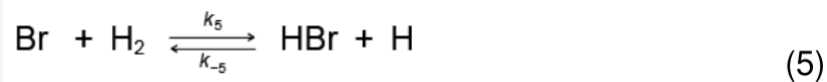
Wenn Shilovs Mechanismus nicht gilt und In ein herkömmlicher Katalysator der Reaktion (2) ist, reagiert In gleichzeitig mit A , und seine Konzentration nimmt ab. Das Reaktionsschema lautet in diesem Fall wie folgt:



2.3 Wie groß ist der Grenzwert von I für das Reaktionsschema (4) bei $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, $[In]_0 = \text{const}$?

(II) „Kinetische Kopplung“

Die Standard-Gibbs-Energie der Gasphasenreaktion

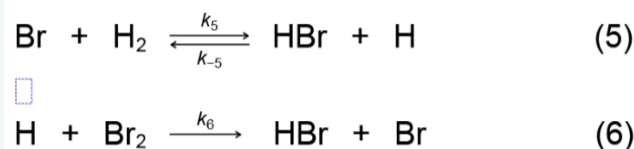


ist positiv: $\Delta G^\circ(5) = 66 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei $T = 600 \text{ K}$.

2.4 Wie groß ist das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion, r_5/r_{-5} , bei dieser Temperatur, bei Standarddrücken von H_2 und HBr und gleichen Drücken von H und Br ?

(Falls Sie diese Frage nicht beantworten konnten, verwenden Sie für die weiteren Berechnungen den Ersatzwert $r_5/r_{-5} = 3.14 \times 10^{-7}$.)

Reaktion (5) läuft aufgrund der Reaktion (6), die gleichzeitig im System stattfindet, in Hinrichtung ab:



k_5 , k_{-5} , k_6 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion (5) beziehungsweise der Hinreaktion (6).

Dies ist die kinetische Kopplung zweier Reaktionen.

Die Drücke der neutralen Moleküle sollen ihre Standardwerte

$p(H_2) = p(Br_2) = p(HBr) = 1 \text{ bar}$ beibehalten, und die Drücke der Radikale $p(H)$, $p(Br)$ sollen quasistationäre Werte erreichen. Die Geschwindigkeitskonstante k_6 ist 10-mal so groß wie k_{-5} .

2.5 Berechnen Sie $\Delta G(5)$ und r_5/r_{-5} unter diesen Bedingungen.

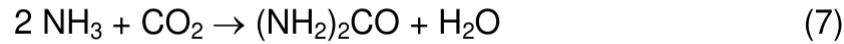
(III) „Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik beschränkt die Kopplung“

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik müssen zwei gleichzeitig ablaufende chemische Reaktionen die Gibbs-Energie des Systems G_{syst} verringern:

$$\frac{\Delta G_{\text{syst}}}{\Delta t} < 0$$

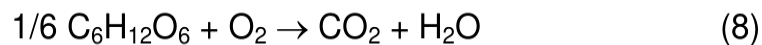
Eine dieser Reaktionen kann eine positive Gibbs-Energie aufweisen und aufgrund der Kopplung mit der zweiten Reaktion dennoch in Hinrichtung ablaufen. Diese zweite Reaktion muss eine negative Gibbs-Energie aufweisen, und die Anforderungen des zweiten Hauptsatzes müssen erfüllt sein! Betrachten Sie das folgende Beispiel.

Die Synthese von Harnstoff unter bestimmten Bedingungen



$$(\Delta G(7) = 46.0 \text{ kJ mol}^{-1})$$

soll mit der vollständigen Oxidation von Glucose (unter denselben Bedingungen) gekoppelt sein:



$$\Delta G(8) = -481.2 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$r(8) = 6.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Beide Reaktionen sind schematisch dargestellt. Es werden keine weiteren Reaktionen berücksichtigt.

2.6 Welche maximale Geschwindigkeit der Reaktion (7) lässt der zweite Hauptsatz zu, wenn diese Reaktion mit Reaktion (8) gekoppelt ist?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1:** $I_{\text{lim}} = \frac{1}{\beta}$.
- **2.2:** Bei einem Überschuss an Ac , sodass $[Ac] \approx [Ac]_0$, gilt

$$I \approx \frac{k(3c)[Ac]_0}{\beta(k(3b) + k(3c)[Ac]_0)}.$$

Der Graph in Abhängigkeit von $[In]_0$ verläuft im Rahmen dieser Näherung horizontal.

- **2.3:** $I \rightarrow \infty$ im vorgesehenen katalytischen Modell erster Ordnung.
- **2.4:** $\frac{r_5}{r_{-5}} = 1.8 \times 10^{-6}$.
- **2.5:** $\frac{r_5}{r_{-5}} = 11$, $\Delta G(5) = -12.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **2.6:** Der obere Grenzwert der Geschwindigkeit beträgt

$$r_{7,\text{lim}} = 6.3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Eine strikte Abnahme der Gibbs-Energie erfordert eine Geschwindigkeit unterhalb des ungerundeten Grenzwerts.

Lösung

Die Symbole A , Ac , In , R , P_1 , P_2 stehen für nicht näher bezeichnete Stoffe. Insbesondere sind Ac und In hier Bezeichnungen und stehen nicht für die Elemente Actinium und Indium. Ihre Strukturen und SMILES lassen sich aus den gegebenen Informationen nicht zuordnen.

2.1

Bei jedem Ablauf der Reaktion (3a) werden β Einheiten von In verbraucht, und eine Einheit des Zwischenprodukts R entsteht. Dieses Zwischenprodukt bildet entweder P_2 , ohne Ac zu verbrauchen, oder P_1 , wobei eine Einheit von Ac verbraucht wird.

Nachdem das gesamte Zwischenprodukt reagiert hat, gilt daher

$$\Delta n_{In} = \beta(n_{P_1} + n_{P_2}), \quad \Delta n_{Ac} = n_{P_1}.$$

Somit gilt

$$I = \frac{1}{\beta} \frac{n_{P_1}}{n_{P_1} + n_{P_2}} \leq \frac{1}{\beta}.$$

Für $[Ac]_0 \rightarrow \infty$ überwiegt das Abfangen von R durch Ac bei Weitem gegenüber der Bildung von P_2 . Daher gilt

$$I_{\lim} = \frac{1}{\beta}.$$

2.2

Wir setzen

$$k_a = k(3a), \quad k_b = k(3b), \quad k_c = k(3c).$$

Da die angegebenen Reaktionsordnungen jeweils eins sind, lauten die Geschwindigkeiten der drei Schritte

$$v_a = k_a[A][In], \quad v_b = k_b[R], \quad v_c = k_c[R][Ac].$$

Die stöchiometrischen Koeffizienten α und β treten in diesen Geschwindigkeitsgesetzen nicht als Exponenten auf.

Die Quasistationaritätsnäherung für das Zwischenprodukt ergibt

$$\frac{d[R]}{dt} = k_a[A][In] - k_b[R] - k_c[R][Ac] \approx 0,$$

also

$$[R] \approx \frac{k_a[A][In]}{k_b + k_c[Ac]}.$$

Die Verbrauchsgeschwindigkeiten sind

$$-\frac{d[In]}{dt} = \beta k_a[A][In]$$

und

$$-\frac{d[Ac]}{dt} = k_c[Ac][R] \approx \frac{k_c[Ac] k_a[A][In]}{k_b + k_c[Ac]}.$$

Ihr Verhältnis ist daher

$$\frac{-d[Ac]/dt}{-d[In]/dt} \approx \frac{k_c[Ac]}{\beta(k_b + k_c[Ac])}.$$

Liegt Ac in einem ausreichend großen Überschuss vor, um $[Ac] \approx [Ac]_0$ setzen zu können, bleibt dieses Verhältnis während der gesamten Reaktion konstant. Integration unter Berücksichtigung des vollständigen Verbrauchs von In ergibt

$$\Delta[Ac] \approx \frac{k_c[Ac]_0}{\beta(k_b + k_c[Ac]_0)} [In]_0.$$

Bei konstantem Volumen entspricht das Verhältnis der Konzentrationsabnahmen dem Verhältnis der verbrauchten Stoffmengen, sodass

$$I \approx \frac{k_c[Ac]_0}{\beta(k_b + k_c[Ac]_0)} = \frac{1}{\beta} \frac{[Ac]_0}{k_b/k_c + [Ac]_0}.$$

Dieser Ausdruck nähert sich für $[Ac]_0 \rightarrow \infty$ dem Wert $1/\beta$, in Übereinstimmung mit 2.1.

Tragen Sie für den geforderten Graphen $[In]_0$ auf der horizontalen Achse und I auf der vertikalen Achse auf. Zeichnen Sie eine horizontale Gerade bei

$$I = \frac{k_c[Ac]_0}{\beta(k_b + k_c[Ac]_0)}.$$

Sie gilt für positive $[In]_0$ in dem Bereich, in dem Ac praktisch konstant bleibt. Bei genau $[In]_0 = 0$ ist das Verbrauchsverhältnis nicht definiert; sein rechtsseitiger Grenzwert liegt auf derselben Höhe.

2.3

In Schema (4) wird In durch die produktbildende katalytische Reaktion regeneriert. Eine gegebene Menge von In kann daher wiederholt den Verbrauch von Ac vermitteln, bevor sie durch Reaktion (4a) verloren geht.

Für die übliche Interpretation als Katalyse erster Ordnung setzen wir

$$v_{\text{loss}} = k_{\text{loss}}[A][In], \quad v_{\text{cat}} = k_{\text{cat}}[A][Ac][In].$$

Nur die Verlustreaktion verbraucht In , sodass

$$\frac{-d[Ac]/dt}{-d[In]/dt} = \frac{v_{\text{cat}}}{\beta v_{\text{loss}}} = \frac{k_{\text{cat}}[Ac]}{\beta k_{\text{loss}}}.$$

Wenn die Akzeptorkonzentration unbegrenzt zunimmt, überwiegt die produktbildende Reaktion zunehmend gegenüber dem Verlust des Induktors:

$$\lim_{[Ac]_0 \rightarrow \infty} I = \infty.$$

Für dieses katalytische Schema gibt es keine stöchiometrische Obergrenze von $1/\beta$.

2.4

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet



Die in diesem und im folgenden Teil beteiligten Spezies sind:

Spezies	SMILES
Wasserstoffmolekül, H ₂	[H][H]
Bromwasserstoff, HBr	[H]Br
Brommolekül, Br ₂	BrBr
Wasserstoffatom, H	[H]
Bromatom, Br	[Br]

Die isolierten Wasserstoff- und Bromatome sind Radikale.

Für die elementare Hin- und Rückreaktion gilt

$$r_5 = k_5[\text{Br}][\text{H}_2], \quad r_{-5} = k_{-5}[\text{HBr}][\text{H}].$$

Wir definieren den dimensionslosen Reaktionsquotienten

$$Q_5 = \frac{(p(\text{HBr})/p^\circ)(p(\text{H})/p^\circ)}{(p(\text{Br})/p^\circ)(p(\text{H}_2)/p^\circ)}.$$

Da sowohl am Hin- als auch am Rückreaktionsschritt jeweils zwei Gasteilchen beteiligt sind, gilt

$$\frac{r_5}{r_{-5}} = \frac{K_5}{Q_5}, \quad K_5 = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ(5)}{RT}\right).$$

Die angegebenen Drücke ergeben $Q_5 = 1$. Mit $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ folgt

$$\frac{r_5}{r_{-5}} = \exp\left[-\frac{66\,000 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(600 \text{ K})}\right] = 1.7947 \times 10^{-6}.$$

Somit gilt

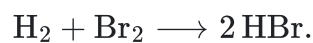
$$\boxed{\frac{r_5}{r_{-5}} \approx 1.8 \times 10^{-6}.$$

2.5

Der zusätzliche ausgeglichene Reaktionsschritt lautet



Durch Addition der Reaktionen (5), in Hinrichtung, und (6) werden die Radikale eliminiert:



Im quasistationären Zustand gleichen sich Bildung und Verbrauch von Wasserstoffatomen aus:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = r_5 - r_{-5} - r_6 = 0.$$

Daher gilt

$$r_5 = r_{-5} + r_6.$$

Da $p(\text{Br}_2) = p(\text{HBr})$ gilt, sind ihre Konzentrationen bei gleicher Temperatur gleich. Folglich gilt

$$\frac{r_6}{r_{-5}} = \frac{k_6[\text{H}][\text{Br}_2]}{k_{-5}[\text{H}][\text{HBr}]} = \frac{k_6}{k_{-5}} = 10.$$

Daraus folgt

$$\boxed{\frac{r_5}{r_{-5}} = 1 + 10 = 11.}$$

Mit $r_5/r_{-5} = K_5/Q_5$ ergibt sich für den Reaktionsquotienten im quasistationären Zustand

$$Q_5 = \frac{K_5}{11}.$$

Die tatsächliche Gibbs-Reaktionsenergie ist daher

$$\begin{aligned}\Delta G(5) &= \Delta G^\circ(5) + RT \ln Q_5 \\ &= \Delta G^\circ(5) + RT \ln K_5 - RT \ln 11 \\ &= -RT \ln 11.\end{aligned}$$

Numerisch ergibt sich

$$\Delta G(5) = -(8.314)(600) \ln 11 \text{ J mol}^{-1} = -11.9617 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

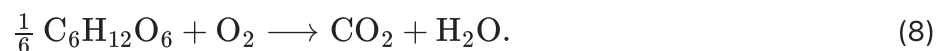
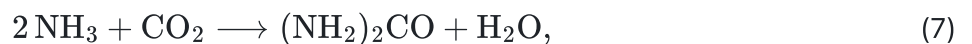
Somit gilt

$$\boxed{\Delta G(5) = -12.0 \text{ kJ mol}^{-1}.}$$

Reaktion (6) verbraucht Wasserstoffatome und bildet Bromatome, wodurch Q_5 sinkt. Somit weist Reaktion (5) unter den Bedingungen der Kopplung trotz ihrer positiven **Standard**-Gibbs-Energie eine negative **tatsächliche** Gibbs-Energie auf.

2.6

Die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen lauten mit den in der Aufgabenstellung verwendeten Normierungen



Die beteiligten molekularen Spezies sind:

Spezies	SMILES
Ammoniak, NH_3	N
Kohlenstoffdioxid, CO_2	O=C=O
Harnstoff, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	NC(=O)N
Wasser, H_2O	O
Disauerstoff, O_2	O=O
Glucose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, dargestellt als offenkettige D-Glucose	O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO

Der SMILES-Ausdruck für Glucose legt die Konfiguration der offenkettigen D-Form fest, nicht eine bestimmte Konformation oder ein cyclisches Anomer. Diese Unterscheidungen gehen nicht in die Berechnung mit der angegebenen Gibbs-Energie ein.

Für gleichzeitig ablaufende Reaktionen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gilt

$$\frac{1}{V} \frac{dG_{\text{syst}}}{dt} = r_7 \Delta G(7) + r_8 \Delta G(8).$$

Die angegebene Bedingung lautet

$$r_7 \Delta G(7) + r_8 \Delta G(8) < 0.$$

Einsetzen ergibt

$$r_7(46.0 \text{ kJ mol}^{-1}) < (6.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1})(481.2 \text{ kJ mol}^{-1}).$$

Somit gilt

$$r_7 < \frac{481.2}{46.0} (6.0 \times 10^{-8}) = 6.2765 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Der obere Grenzwert der Geschwindigkeit beträgt mit der Genauigkeit der angegebenen Geschwindigkeit

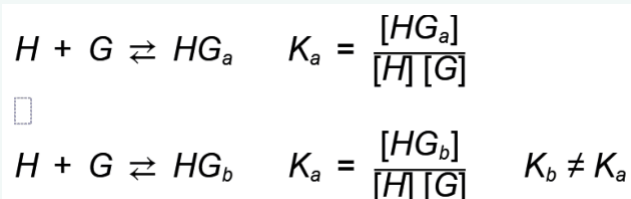
$$r_{7,\text{lim}} = 6.3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Beim ungerundeten Grenzwert heben sich die beiden Beiträge zur Gibbs-Energie genau auf. Eine strikte Abnahme der Gibbs-Energie erfordert eine kleinere Geschwindigkeit. Ein zusätzlicher Faktor sechs ist nicht erforderlich: Sowohl $r(8)$ als auch $\Delta G(8)$ beziehen sich auf Reaktion (8) **in der angegebenen Form**.

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 3: Zwei Bindungszentren – Konkurrenz oder Kooperation?

Viele chemische Reaktionen in lebenden Organismen umfassen die Bildung von „Wirt-Gast“-Komplexen, bei denen das Wirtmolekül ein oder mehrere Gastmoleküle reversibel bindet. Betrachten Sie ein Wirtmolekül H mit zwei Bindungszentren – etwa a und b , die unterschiedliche Affinitäten zu den Gastmolekülen G aufweisen:



Dabei bezeichnen HG_a und HG_b jeweils einen Komplex, in dem der Gast an das Zentrum a bzw. an das Zentrum b gebunden ist. K_a und K_b sind die Bindungskonstanten für die Zentren a und b ; die eckigen Klammern bezeichnen Stoffmengenkonzentrationen.

Die Anlagerung eines G -Moleküls an H kann das Bindungsvermögen des zweiten Zentrums verändern. Diese Änderung wird durch den „Wechselwirkungsfaktor“ β beschrieben, der den Einfluss eines Bindungszentrums auf das andere widerspiegelt und wie folgt definiert ist:

$$\begin{aligned} HG_a + G &\rightleftharpoons HG_2 \\ \frac{[HG_2]}{[HG_a][G]} &= \beta K_b \end{aligned}$$

Dabei ist HG_2 der vollständig besetzte Komplex.

3.1 Bestimmen Sie den Wertebereich (oder gegebenenfalls einen einzelnen Wert) von β , der den drei möglichen Arten der Wechselwirkung zwischen den Bindungszentren entspricht: a) Kooperation (die Bindung an einem Zentrum erleichtert die anschließende Bindung); b) Konkurrenz (die erste Bindung erschwert die zweite); c) Unabhängigkeit (keine Wechselwirkung).

3.2 Bestimmen Sie die Gleichgewichtskonstante für den Vorgang:



in Abhängigkeit von der Bindungskonstante bzw. den Bindungskonstanten und dem Wechselwirkungsfaktor.

3.3 Die Lösung wurde mit den Anfangskonzentrationen $[H]_0 = 1$ und $[G]_0 = 2$ hergestellt. Nach Abschluss der Reaktionen war die Konzentration von H auf ein Zehntel und die von G auf ein Viertel gesunken. Für diesen Wirt und diesen Gast gilt $K_b = 2K_a$. Bestimmen Sie die Konzentrationen aller anderen Spezies in der Lösung sowie die Bindungskonstante K_a und den Faktor β .

Hinweis: Falls Sie diese Frage nicht beantworten konnten, verwenden Sie für die weiteren Berechnungen die Referenzwerte $K_a = 3.14$ und $\beta = 2.72$.

3.4 Bestimmen Sie die richtige Reihenfolge der molaren Standard-Gibbs-Bildungsenergien des Wirts H und aller Wirt-Gast-Komplexe aus H und G . Schreiben Sie im folgenden Schema die entsprechende chemische Formel neben jede Linie.

$\Delta G^0 \uparrow$

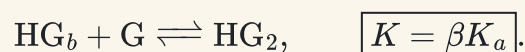
3.5 Zu 1 Mol H wurde eine gewisse Menge G gegeben und das Gemisch in Wasser gelöst, sodass 1 Liter Lösung entstand. Die Anzahl der vollständig besetzten Moleküle HG_2 in der Lösung ist gleich der Gesamtzahl der einfach besetzten Moleküle HG . Bestimmen Sie die anfängliche Stoffmenge von G (in mol). Die Konstanten K_a und K_b sowie der Faktor β sind dieselben wie in Frage 3.3.

3.6 Wie wäre die Gleichgewichtszusammensetzung der Lösung, wenn: a) $\beta = 0$; b) β sehr groß ist ($\beta \rightarrow \infty$). Die Konstanten K_a und K_b sowie die Anfangskonzentrationen von H und G sind dieselben wie in Frage 2.1.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1** (a) Kooperation: $\beta > 1$. (b) Konkurrenz: $0 \leq \beta < 1$, wobei $\beta = 0$ den vollständigen Ausschluss des zweiten Gastes bedeutet. (c) Unabhängigkeit: $\beta = 1$.
- **3.2**



• 3.3

$$[\text{HG}_a] = 0.10, \quad [\text{HG}_b] = 0.20, \quad [\text{HG}_2] = 0.60 \quad (\text{mol L}^{-1})$$

$$K_a = 2 \text{ L mol}^{-1}, \quad K_b = 4 \text{ L mol}^{-1}, \quad \beta = 3.$$

• 3.4 Beschriften Sie die vier Linien **von oben nach unten**:

$$\text{H}, \quad \text{HG}_a, \quad \text{HG}_b, \quad \text{HG}_2.$$

• 3.5

$$n_0(\text{G}) = \frac{11}{8} \text{ mol} = 1.375 \text{ mol} \approx 1.38 \text{ mol}.$$

• 3.6 Wenn „Frage 2.1“ als **Frage 3.3** verstanden wird, ergeben sich folgende Gleichgewichtskonzentrationen:

Spezies	(a) $\beta = 0, \text{ mol L}^{-1}$	(b) $\beta \rightarrow \infty, \text{ mol L}^{-1}$
H	0.1287	0
G	1.1287	0
HG_a	0.2904	0
HG_b	0.5809	0
HG_2	0	1

Lösung

Die Spezies sind der freie Wirt **H**, der freie Gast **G**, die an den Bindungsstellen *a* und *b* einfach besetzten Wirt-Gast-Komplexe HG_a und HG_b sowie der doppelt besetzte Wirt-Gast-Komplex HG_2 . Dies sind abstrakte Molekülbezeichnungen: Die Aufgabe enthält keine Angaben zur Verknüpfung der Atome in den Molekülen, sodass keine identifizierenden SMILES zugeordnet werden können.

Wir setzen

$$h = [\text{H}], \quad g = [\text{G}], \quad x = [\text{HG}_a], \quad y = [\text{HG}_b], \quad z = [\text{HG}_2].$$

Aus den Bindungsgleichgewichten folgt

$$x = K_a h g, \quad y = K_b h g,$$

und

$$z = \beta K_b x g = \beta K_a K_b h g^2.$$

Die Stoffbilanzen für Wirt und Gast ergeben

$$H_T = h + x + y + z, \quad G_T = g + x + y + 2z,$$

wobei $H_T = [\text{H}]_0$ und $G_T = [\text{G}]_0$ gelten. Der Faktor 2 berücksichtigt die zwei Gastmoleküle in jedem HG_2 .

3.1

Für die Bindung an der Bindungsstelle *b* sind die beiden relevanten Reaktionen



und



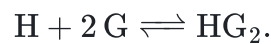
Somit vergleicht β die Affinität der Bindungsstelle b bei besetzter Bindungsstelle a mit ihrer Affinität bei unbesetzter Bindungsstelle a :

- **Kooperation:** $\beta K_b > K_b$, also $\beta > 1$.
- **Konkurrenz:** $\beta K_b < K_b$, also $0 \leq \beta < 1$.
- **Unabhängigkeit:** $\beta K_b = K_b$, also $\beta = 1$.

Gewöhnliche endliche Gleichgewichtskonstanten sind positiv. Der in 3.6 ausdrücklich betrachtete Wert $\beta = 0$ ist der Grenzfall, in dem die doppelte Besetzung vollständig ausgeschlossen ist.

3.2

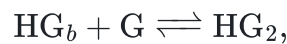
Beide Bindungsabfolgen führen zu derselben Gesamtreaktion:



Ihre auf Konzentrationen bezogene Gesamtgleichgewichtskonstante ist

$$\frac{z}{hg^2} = K_a(\beta K_b) = \beta K_a K_b.$$

Für die gesuchte Reaktion



ist die Gleichgewichtskonstante daher

$$K = \frac{z}{yg} = \frac{\beta K_a K_b hg^2}{K_b hg^2} = \boxed{\beta K_a}.$$

Dies zeigt auch, dass derselbe Wechselwirkungsfaktor gilt, unabhängig davon, welche Bindungsstelle zuerst besetzt wird.

3.3

Die Gleichgewichtskonzentrationen der freien Spezies sind

$$h = \frac{1}{10} = 0.10 \text{ mol L}^{-1}, \quad g = \frac{2}{4} = 0.50 \text{ mol L}^{-1}.$$

Die Wirtbilanz ergibt

$$x + y + z = 1 - 0.10 = 0.90 \text{ mol L}^{-1},$$

und die Gastbilanz ergibt

$$x + y + 2z = 2 - 0.50 = 1.50 \text{ mol L}^{-1}.$$

Durch Subtraktion erhalten wir

$$z = 0.60 \text{ mol L}^{-1}, \quad x + y = 0.30 \text{ mol L}^{-1}.$$

Da

$$\frac{y}{x} = \frac{K_b}{K_a} = 2,$$

erhalten wir

$$x = 0.10 \text{ mol L}^{-1}, \quad y = 0.20 \text{ mol L}^{-1}.$$

Folglich gilt

$$K_a = \frac{x}{hg} = \frac{0.10}{(0.10)(0.50)} = 2 \text{ L mol}^{-1},$$

und

$$K_b = 2K_a = 4 \text{ L mol}^{-1}.$$

Schließlich ergibt sich

$$\beta = \frac{z}{K_b x g} = \frac{0.60}{4(0.10)(0.50)} = 3.$$

Die Wechselwirkung ist somit kooperativ.

3.4

Die gesuchten Energien sind Bildungsenergien **aus dem ungebundenen Wirt und Gast**. Wir wählen den ungebundenen Wirt als Nullpunkt.

Für eine Reaktion gilt

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

Dabei muss K° dimensionslos sein. Mit der Standardkonzentration

$$c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1},$$

lauten die dimensionslosen Assoziationskonstanten $K_a c^\circ = 2$, $K_b c^\circ = 4$ und

$$\beta K_a K_b (c^\circ)^2 = 24.$$

Wirtspezies	Bildungsreaktion aus freiem Wirt und Gast	Relative Standardbildungsenergie
H	Referenzzustand	0
HG _a	$\text{H} + \text{G} \rightleftharpoons \text{HG}_a$	$-RT \ln 2$
HG _b	$\text{H} + \text{G} \rightleftharpoons \text{HG}_b$	$-RT \ln 4$
HG ₂	$\text{H} + 2 \text{G} \rightleftharpoons \text{HG}_2$	$-RT \ln 24$

Da

$$0 > -\ln 2 > -\ln 4 > -\ln 24,$$

ist die Reihenfolge von der höchsten zur niedrigsten Energie

$$\text{H} > \text{HG}_a > \text{HG}_b > \text{HG}_2.$$

Dementsprechend ist H neben die oberste Linie, HG_a neben die zweite, HG_b neben die dritte und HG₂ neben die unterste Linie zu schreiben. Gleichwertig dazu sind bei gleicher Gesamtzusammensetzung die verglichenen Zustände $\text{H} + 2 \text{G}$, $\text{HG}_a + \text{G}$, $\text{HG}_b + \text{G}$ und HG_2 .

3.5

Die Gesamtkonzentration des Wirts beträgt

$$H_T = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

Die angegebene Bedingung lautet

$$z = x + y.$$

Mit den Gleichgewichtsausdrücken ergibt sich

$$\beta K_a K_b h g^2 = (K_a + K_b) h g.$$

Für eine positive Stoffmenge des zugesetzten Gastes gilt $g > 0$, sodass

$$g = \frac{K_a + K_b}{\beta K_a K_b} = \frac{6 \text{ L mol}^{-1}}{24 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}} = \boxed{0.25 \text{ mol L}^{-1}}.$$

Die Wirtbilanz wird zu

$$H_T = h [1 + (K_a + K_b)g + \beta K_a K_b g^2],$$

also

$$h = \frac{1}{1 + 6(0.25) + 24(0.25)^2} = 0.25 \text{ mol L}^{-1}.$$

Die Komplexkonzentrationen sind

$$x = 2(0.25)(0.25) = 0.125 \text{ mol L}^{-1},$$

$$y = 4(0.25)(0.25) = 0.250 \text{ mol L}^{-1},$$

$$z = x + y = 0.375 \text{ mol L}^{-1}.$$

Die anfängliche Stoffmenge des Gastes muss sowohl den freien als auch den gebundenen Gast umfassen:

$$\begin{aligned} n_0(\text{G}) &= V(g + x + y + 2z) \\ &= (1 \text{ L})(0.25 + 0.125 + 0.250 + 2 \times 0.375) \text{ mol L}^{-1} \\ &= \boxed{1.375 \text{ mol} \approx 1.38 \text{ mol}}. \end{aligned}$$

3.6

Hier wird der Verweis auf „Frage 2.1“ als Verweis auf 3.3 verstanden:

$$\begin{aligned} H_T &= 1 \text{ mol L}^{-1}, & G_T &= 2 \text{ mol L}^{-1}, \\ K_a &= 2 \text{ L mol}^{-1}, & K_b &= 4 \text{ L mol}^{-1}. \end{aligned}$$

(a) $\beta = 0$

Die doppelte Besetzung ist ausgeschlossen:

$$z = 0.$$

Subtrahiert man die Wirtbilanz von der Gastbilanz, erhält man

$$g - h = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

Außerdem gilt

$$x + y = (K_a + K_b) h g.$$

Somit ist

$$h + (6 \text{ L mol}^{-1}) h (h + 1 \text{ mol L}^{-1}) = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

Mit $u = h/c^\circ$ wird daraus

$$6u^2 + 7u - 1 = 0.$$

Nur die positive Lösung ist physikalisch sinnvoll:

$$h = \frac{\sqrt{73} - 7}{12} \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{0.1287 \text{ mol L}^{-1}}.$$

Daher gilt

$$g = h + 1 \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{1.1287 \text{ mol L}^{-1}}.$$

Da $y = 2x$ und $x + y = H_T - h$ gelten, ergibt sich

$$x = \frac{H_T - h}{3} \approx \boxed{0.2904 \text{ mol L}^{-1}},$$

$$y = \frac{2(H_T - h)}{3} \approx \boxed{0.5809 \text{ mol L}^{-1}}, \quad \boxed{z = 0}.$$

(b) $\beta \rightarrow \infty$

Da $G_T = 2H_T$ gilt, ergibt die Subtraktion der doppelten Wirtbilanz von der Gastbilanz

$$g = 2h + x + y.$$

Mit $x + y = (K_a + K_b)hg$ folgt

$$h = \frac{g}{2 + (K_a + K_b)g}.$$

Folglich gilt

$$z = \beta K_a K_b h g^2 = \frac{\beta K_a K_b g^3}{2 + (K_a + K_b)g}.$$

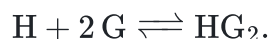
Die Konzentration z kann H_T nicht überschreiten. Für $\beta \rightarrow \infty$ erfordert der letzte Ausdruck daher $g \rightarrow 0$. Daraus folgt

$$h \rightarrow 0, \quad x = K_a h g \rightarrow 0, \quad y = K_b h g \rightarrow 0.$$

Die Wirtbilanz ergibt dann

$$\boxed{z \rightarrow H_T = 1 \text{ mol L}^{-1}}.$$

Somit geht im Grenzfall der gesamte Wirt in die doppelt besetzte Form über, wobei die gesamte verfügbare Gastmenge in der Gesamtreaktion verbraucht wird:



Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Von einem gelben Pulver zum anderen: Ein einfaches anorganisches Rätsel

Die gelbe binäre Verbindung X_1 wurde unter Erwärmen vollständig in konzentrierter Salpetersäure gelöst; das dabei entwickelte Gas hat die 1.586-fache Dichte von Luft. Bei Zugabe eines Überschusses an Bariumchlorid zu der entstandenen Lösung fällt ein weißer Feststoff X_2 aus. Dieser wurde abfiltriert. Das Filtrat reagiert mit einem Überschuss an Silbersulfatlösung unter Bildung eines Niederschlags aus zwei Feststoffen X_2 und X_3 , die ebenfalls durch Filtration von der Lösung getrennt werden. Zu dem neuen Filtrat wurde tropfenweise Natriumhydroxidlösung

gegeben, bis die Lösung nahezu neutral war (etwa pH 7). Dabei kristallisierte ein gelbes Pulver X_4 (77.31 Massen-% Ag) aus der Lösung. Die Masse von X_4 beträgt nahezu das 2.4-Fache der Masse der ersten Portion von X_2 .

4.1 Bestimmen Sie die chemischen Formeln von $X_1 - X_4$.

4.2 Bestimmen Sie die chemische Formel des Gases und geben Sie die Gleichungen aller Reaktionen in ionischer oder nichtionischer Form an.

4.3 In der Struktureinheit von X_1 befinden sich sämtliche Atome nur eines Elements in äquivalenten Positionen. Zeichnen Sie die Struktur von X_1 .

4.4 Sagen Sie die Produkte der Reaktion von X_1 mit folgenden Stoffen voraus:

- a) Sauerstoff im Überschuss;
- b) heißer konzentrierter Schwefelsäure im Überschuss;
- c) festem KClO_3 beim Verreiben.

Schreiben Sie die Reaktionsgleichungen auf.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

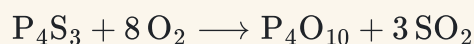
Antworten

• 4.1

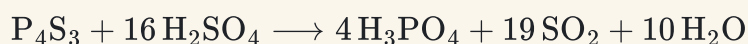
Verbindung	Formel	Name	SMILES
X_1	P_4S_3	Tetraphosphorthrisulfid, auch Phosphoresquisulfid genannt	<chem>P12P3P1SP(S2)S3</chem>
X_2	BaSO_4	Bariumsulfat	<chem>[Ba+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
X_3	AgCl	Silber(I)-chlorid	<chem>[Ag+].[Cl-]</chem>
X_4	Ag_3PO_4	Silber(I)-phosphat	<chem>[Ag+].[Ag+].[Ag+].[O-]P(=O)([O-])[O-]</chem>

- **4.2** Das Gas ist **Stickstoffdioxid**, NO_2 , SMILES [O-][N+]=O. Die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen sind unten angegeben.
- **4.3** Das P_4S_3 -Molekül besitzt eine dreieckige Grundfläche aus drei direkt miteinander verbundenen Phosphoratomen. Jedes Phosphoratom der Grundfläche ist über ein Schwefelatom mit einem vierten Phosphoratom an der Spitze verbunden. Alle drei Schwefelatome sind äquivalent; die Phosphoratome befinden sich in zwei unterschiedlichen Umgebungen.

• 4.4(a)



• 4.4(b)



• 4.4(c)



Die SMILES-Schreibweisen mit getrennten Komponenten für Salze geben deren konstituierende Ionen und nicht ihre Kristallstrukturen an.

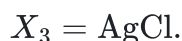
Lösung

4.1 — Identifizierung von X_1 – X_4

Der erste weiße Niederschlag lässt sich als **Bariumsulfat** deuten, das aus dem bei der Oxidation des Schwefels in X_1 entstandenen Sulfat gebildet wird. Seine Fällung aus der stark sauren Lösung stützt diese Zuordnung:



Das zugesetzte Bariumchlorid bringt auch Chloridionen in die Lösung ein. Die anschließende Zugabe von Silbersulfat fällt das verbleibende Barium als weiteres Bariumsulfat aus, während Silberionen das Chlorid als **Silber(I)-chlorid** fällen:



Der abschließend gebildete gelbe Niederschlag ist **Silber(I)-phosphat**. Mit den üblichen molaren Atommassen ergibt sich

$$M(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 3(107.868) + 30.974 + 4(15.999) = 418.57 \text{ g mol}^{-1}.$$

Sein berechneter Silbergehalt beträgt

$$w(\text{Ag}) = \frac{3(107.868)}{418.57} \times 100\% = 77.31\%,$$

was mit dem angegebenen Wert übereinstimmt. Daher gilt



Der binäre Ausgangsstoff enthält folglich Phosphor und Schwefel. Jedes Mol Phosphoratom ergibt ein Mol Silberphosphat, während jedes Mol Schwefelatom bei der **ersten** Fällung ein Mol Bariumsulfat ergibt.

Mit

$$M(\text{BaSO}_4) = 233.38 \text{ g mol}^{-1},$$

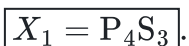
ergibt sich aus dem Massenverhältnis

$$\frac{m(X_4)}{m(X_2, \text{ erste Portion})} = \frac{n(\text{P}) M(\text{Ag}_3\text{PO}_4)}{n(\text{S}) M(\text{BaSO}_4)} \approx 2.4.$$

Somit gilt

$$\frac{n(\text{P})}{n(\text{S})} \approx 2.4 \frac{233.38}{418.57} = 1.338 \approx \frac{4}{3}.$$

Die Ausgangsverbindung ist daher



Zur Kontrolle ergibt sich für sie das vorhergesagte Massenverhältnis der Niederschläge zu

$$\frac{4M(\text{Ag}_3\text{PO}_4)}{3M(\text{BaSO}_4)} = \frac{4(418.57)}{3(233.38)} = 2.391,$$

in Übereinstimmung mit „nahezu 2.4“.

Hier wird nur die erste Portion Bariumsulfat berücksichtigt: Das Sulfat in der zweiten Portion stammt aus dem zugesetzten Silbersulfat.

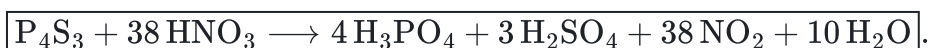
4.2 — Identifizierung des Gases und Reaktionsgleichungen

Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck ist die Dichte eines Gases proportional zu seiner molaren Masse. Setzt man für die mittlere molare Masse von Luft näherungsweise 29.0 g mol^{-1} an, so ergibt sich

$$M_{\text{Gas}} = 1.586(29.0) = 46.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Damit wird das Gas als **Stickstoffdioxid**, NO_2 , identifiziert, dessen molare Masse etwa 46.0 g mol^{-1} beträgt. Seine SMILES-Schreibweise lautet [O-][N+]=O; es ist ein gewinkeltes Molekül mit einer ungeraden Elektronenzahl.

Oxidatives Auflösen. Heiße konzentrierte Salpetersäure oxidiert Phosphor zu Phosphorsäure und Schwefel zu Schwefelsäure:

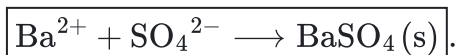


Die hier verwendeten molekularen Spezies sind:

Name	Formel	SMILES
Salpetersäure	HNO_3	<chem>O=[N+]([O-])O</chem>
Phosphorsäure	H_3PO_4	<chem>OP(=O)(O)O</chem>
Schwefelsäure	H_2SO_4	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
Wasser	H_2O	<chem>O</chem>

Für die Elektronenbilanz haben die drei Schwefelatome anfangs die Oxidationszahl -2 , sodass die Summe der Oxidationszahlen für Phosphor $+6$ beträgt. Die Oxidation der vier Phosphoratome zu $+5$ setzt $20 - 6 = 14$ Elektronen frei. Die Oxidation von drei Schwefelatomen von -2 zu $+6$ setzt 24 Elektronen frei. Die Gesamtzahl beträgt 38 , entsprechend der Reduktion von 38 Stickstoffatomen von $+5$ zu $+4$.

Erste Fällung. Bariumchlorid, SMILES [Ba+2].[Cl-].[Cl-], liefert Bariumionen, [Ba+2], die Sulfationen, [O-]S(=O)(=O)[O-], ausfällen:



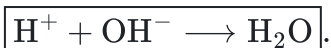
Phosphorsäure bleibt unter diesen sauren Bedingungen gelöst.

Zweite Fällung. Silber(I)-sulfat, SMILES [Ag+].[Ag+].[O-]S(=O)(=O)[O-], liefert Sulfationen, die das überschüssige Barium durch dieselbe Bariumsulfat-Fällungsreaktion entfernen. Seine Silber(I)-Ionen, [Ag+], entfernen außerdem Chloridionen, [Cl-]:

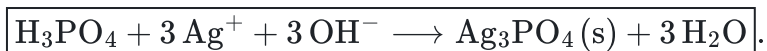


Somit enthält der zweite Niederschlag sowohl BaSO_4 als auch AgCl . Überschüssige Silberionen verbleiben im Filtrat.

Neutralisation und Bildung des gelben Niederschlags. Natriumhydroxid, SMILES [Na+].[OH-], liefert Hydroxidionen, [OH-], die Wasserstoffionen, [H+], neutralisieren:



Mit abnehmender Acidität fällt Silberphosphat aus. Eine Nettoionengleichung, die die Deprotonierung der Phosphorsäure einschließt, lautet



Diese Gleichung setzt nicht voraus, dass vollständig deprotoniertes Phosphat bei pH 7 die vorherrschende gelöste Phosphatspezies ist: Die Fällung verschiebt die Säure-Base-Gleichgewichte in Richtung weiterer Deprotonierung.

4.3 – Struktur von X_1

Tetraphosphortrisulfid, P4S3, SMILES P12P3P1SP(S2)S3, besitzt eine Käfigstruktur.

So lässt sie sich genau zeichnen:

1. Zeichnen Sie drei Phosphoratome an die Ecken einer dreieckigen Grundfläche, mit jeweils einer Phosphor–Phosphor-Einfachbindung entlang jeder Seite.
2. Platzieren Sie ein viertes Phosphoratom über dem Mittelpunkt dieses Dreiecks.
3. Verbinden Sie das Phosphoratom an der Spitze mit jedem Phosphoratom der Grundfläche über jeweils ein eigenes Schwefelatom, sodass drei gewinkelte P–S–P-Brücken entstehen.
4. Zeichnen Sie alle Bindungen als Einfachbindungen. Jedes Phosphoratom besitzt ein freies Elektronenpaar und jedes Schwefelatom zwei freie Elektronenpaare.

Es gibt drei direkte Phosphor–Phosphor-Bindungen und sechs Phosphor–Schwefel-Bindungen, jedoch keine Schwefel–Schwefel-Bindungen.

Die Molekülsymmetrie ist C_{3v} . Die drei Schwefelatome sind äquivalent, ebenso die drei Phosphoratome der Grundfläche. Das Phosphoratom an der Spitze unterscheidet sich von ihnen: Es ist an drei Schwefelatome gebunden, während jedes Phosphoratom der Grundfläche an zwei Phosphoratome und ein Schwefelatom gebunden ist. Damit ist die angegebene Äquivalenzbedingung erfüllt.

4.4 – Reaktionen von X_1

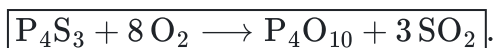
Die zusätzlichen Spezies, die in diesen Reaktionen auftreten, sind:

Name	Formel	SMILES
Disauerstoff	<chem>O2</chem>	<chem>O=O</chem>
Tetraphosphordecaoxid, Phosphor(V)-oxid	<chem>P4O10</chem>	<chem>O=P12OP3(=O)OP(=O)(O1)OP(=O)(O2)O3</chem>
Schwefeldioxid	<chem>SO2</chem>	<chem>O=S=O</chem>
Kaliumchlorat	<chem>KClO3</chem>	<chem>[K+].[O-]Cl(=O)=O</chem>
Kaliumchlorid	<chem>KCl</chem>	<chem>[K+].[Cl-]</chem>

Der molekulare P4O10-Käfig besitzt vier tetraedrisch angeordnete Phosphoratome, sechs verbrückende Sauerstoffatome — eines entlang jeder Tetraederkante — und ein terminales Sauerstoffatom an jedem Phosphoratom. Die herkömmliche SMILES-Schreibweise für Disauerstoff gibt die Bindungsverknüpfung wieder; Disauerstoff befindet sich im Grundzustand in einem Triplettzustand.

(a) Sauerstoff im Überschuss

Bei der Verbrennung entstehen Phosphor(V)-oxid und Schwefeldioxid:



Phosphor erreicht die Oxidationszahl +5, während Schwefel +4 erreicht.

(b) Heiße konzentrierte Schwefelsäure im Überschuss

Schwefelsäure wirkt als Oxidationsmittel und wird zu Schwefeldioxid reduziert. Der Phosphor wird zu Phosphorsäure umgesetzt, und der ursprünglich in P_4S_3 enthaltene Schwefel wird ebenfalls zu Schwefeldioxid umgesetzt:



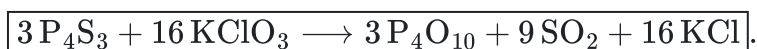
Die Phosphoratome setzen insgesamt 14 Elektronen frei, und die drei Schwefelatome setzen

$$3[4 - (-2)] = 18$$

Elektronen frei. Somit werden 32 Elektronen freigesetzt. Jedes Schwefelatom der Schwefelsäure nimmt beim Übergang von +6 zu +4 zwei Elektronen auf, sodass 16 Schwefelsäuremoleküle benötigt werden. Die 19 Schwefeldioxidmoleküle enthalten 16 Schwefelatome aus der Säure und drei aus der Ausgangsverbindung.

(c) Festes Kaliumchlorat beim Verreiben

Chlorat oxidiert Phosphor und Schwefel zu Phosphor(V)-oxid und Schwefeldioxid, während Chlor von +5 zu -1 reduziert wird:



Jedes P_4S_3 -Molekül setzt 32 Elektronen frei, und jedes Chlorat nimmt sechs auf. Die kleinsten übereinstimmenden Gesamtzahlen sind

$$3(32) = 16(6) = 96,$$

woraus sich die angegebenen Koeffizienten ergeben.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

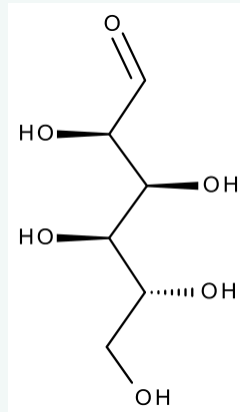
Aufgabe 5: Unverzichtbare Glucose

Kohlenhydrate sind die wichtigsten Energielieferanten für lebende Zellen. Das Monosaccharid Glucose ist eine Energiequelle für die lebende Zelle, kann jedoch für Menschen, die an Diabetes leiden, gefährlich sein. Ein hoher Glucosespiegel kann zu Herz-Kreislauf-Erkrankungen und sogar zum Tod führen. Deshalb vermeiden es Menschen, zu viele Kohlenhydrate und insbesondere zu viel Glucose zu sich zu nehmen.

A. Bestimmung reduzierender Zucker in Fruchtsaft

Eine der Methoden zur Bestimmung reduzierender Zucker in verschiedenen Proben beruht auf der Verwendung von Fehling-Reagenz. Ein Aliquot von 10.00 cm^3 Fruchtsaft (unter der Annahme, dass die ursprüngliche Probe nur Glucose und Fructose enthielt) wurde in einen Titrierkolben überführt und mit Fehling-Reagenz versetzt. Dieses Reagenz wurde durch Mischen von

50.00 cm³ Kupfersulfatlösung, $c = 0.04000 \text{ mol dm}^{-3}$ (Lösung A), mit Kaliumnatriumtartrat und Natriumhydroxid (Lösung B) hergestellt. Die so erhaltene Lösung C wurde anschließend erhitzt, wobei sich ein roter Niederschlag bildete.



Glucose

5.1 Geben Sie die ausgeglichene Ionengleichung der chemischen Reaktion an, die beim Erhitzen der Lösung C abläuft. Verwenden Sie Cu^{2+} für die ursprüngliche Kupferlösung.

Anschließend wurden 10 cm³ einer 10%igen Kaliumiodidlösung und Schwefelsäurelösung ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) in den Kolben gegeben. Das Gemisch wurde mit einem Uhrglas abgedeckt und anschließend an einen dunklen Ort gestellt. Das überschüssige Iod wurde anschließend mit Natriumthiosulfatlösung ($c = 0.05078 \text{ mol dm}^{-3}$) titriert. Zum Erreichen des Endpunkts wurde ein Volumen von 11.87 cm³ der Maßlösung benötigt.

5.2 Geben Sie für alle im Kolben ablaufenden Reaktionen die ausgeglichene(n) Gleichung(en) in molekularer oder ionischer Form an.

5.3 Gehen Sie davon aus, dass unter den Versuchsbedingungen die gesamte Fructose in Glucose umgewandelt wurde. Berechnen Sie die gesamte Massenkonzentration der Zucker (in g dm⁻³) im Fruchtsaft.

$$M = 180.16 \text{ g mol}^{-1}.$$

Ein neues Aliquot von 10.00 cm³ desselben Safts wurde mit einer Portion von 10.00 cm³ angesäuerter Kaliumiodat(V)-Lösung ($0.01502 \text{ mol dm}^{-3}$) und 10 cm³ einer 10%igen Kaliumiodidlösung versetzt. Nachdem sich das Gemisch braun gefärbt hatte, wurde Natriumhydroxidlösung im Überschuss zugegeben. Der Kolben wurde anschließend mit einem Uhrglas abgedeckt und an einen dunklen Ort gestellt. Die erhaltene Lösung wurde angesäuert und mit einer Natriumthiosulfatlösung ($c = 0.01089 \text{ mol dm}^{-3}$) titriert. Das bei der Titration durchschnittlich verbrauchte Volumen der Maßlösung betrug 23.43 cm³. Beachten Sie, dass Fructose unter diesen Bedingungen nicht in Glucose umgewandelt wird.

5.4 Geben Sie alle ausgeglichenen Gleichungen der beschriebenen Reaktionen in molekularer oder ionischer Form an.

5.5 Berechnen Sie die Massenkonzentration jedes Zuckers (in g dm⁻³) im Saft.

5.6 Eine Broteinheit (1 BEU) entspricht einem Gehalt von 12 g verdaulichen Kohlenhydraten in einem Lebensmittel. Wie viele BEU enthält ein Glas (200 cm³) Saft?

B. Diagnose von Krankheiten

Das Glucosederivat 2-Desoxy-2-(^{18}F)fluor-D-glucose (FDG) ist das am häufigsten verwendete Radiopharmakon zur Krebsdiagnose mittels Positronen-Emissions-Tomographie. Der erste Schritt der FDG-Herstellung besteht in der Erzeugung des Radionuklids Fluor-18 durch eine Kernreaktion in einem Zyklotron. Der nächste Schritt ist die radiochemische Synthese. Fluor-18 wird durch nucleophile Substitution in das D-Glucosemolekül eingeführt. Nach der Injektion in den Patienten reichert sich 2-Desoxy-2-(^{18}F)fluor-D-glucose aktiv in den Zellen bösartiger Tumoren an; dieser Vorgang wird vom Zerfall des Fluor-18 begleitet. Dieses Radionuklid ist ein β^+ -Strahler – der Kern emittiert ein Positron (Antielektron). Das Positron wechselwirkt mit einem Elektron, woraufhin eine Annihilation stattfindet, die nachgewiesen werden kann. Dadurch lassen sich Größe und Art des Tumors genau bestimmen.

5.7 Vervollständigen Sie die Kernreaktionen, die zu verschiedenen Fluorisotopen führen.

- a) $^{18}\text{O} + {}^1_1\text{H} \rightarrow \dots + ^{18}\text{F}$
b) $\dots + {}^2_1\text{D} \rightarrow ^{18}\text{F} + \alpha$
c) $^{19}\text{F} + {}^2_1\text{D} \rightarrow ^{20}\text{F} + \dots$
d) $^{16}\text{O} + \dots \rightarrow ^{18}\text{F} + {}^1_1\text{H} + n$

5.8 Die Zerfallsart instabiler leichter Kerne hängt vom Verhältnis der Anzahl ihrer Neutronen zur Anzahl ihrer Protonen ab. Ist dieses Verhältnis größer als das eines stabilen Isotops, so zerfällt der Kern durch β^- -Zerfall; ist es kleiner, so erfolgt ein β^+ -Zerfall.

Bestimmen Sie die Zerfallsart für die Kerne in der Tabelle:

Kern	^{11}C	^{20}F	^{17}F	^{14}C
Zerfallsart				

Wird die Kernreaktion (a) zur Herstellung von Fluor-18 verwendet, so dient mit $\text{H}_2\ ^{18}\text{O}$ angereichertes Wasser als Targetmaterial. Das Vorhandensein von gewöhnlichem Wasser $\text{H}_2\ ^{16}\text{O}$ führt zu einer Kernnebenreaktion mit ^{16}O , bei der das Isotop ^{17}F entsteht.

5.9 Es ist bekannt, dass fünf Minuten nach Abschluss der Bestrahlung des Targets das Verhältnis der Radioaktivitäten von ^{18}F und ^{17}F $1 \cdot 10^5$ beträgt. Berechnen Sie den Massenanteil von $\text{H}_2\ ^{18}\text{O}$ im Target unter der Annahme, dass die Bestrahlungszeit kurz ist und die Radioaktivität jedes Isotops proportional zur Ausbeute der Kernreaktion und zum Stoffmengenanteil einer Komponente im bestrahlten Target ist. $t_{1/2}(^{18}\text{F}) = 109.7$ Minuten, $t_{1/2}(^{17}\text{F}) = 65$ Sekunden. Das Verhältnis der Ausbeuten der Kernreaktionen beträgt

$$\eta_{^{18}\text{O}-^{18}\text{F}}/\eta_{^{16}\text{O}-^{17}\text{F}} = 144.7.$$

5.10 Berechnen Sie die Ausbeute der Markierung von D-Glucose mit Fluor-18, wenn die anfängliche Radioaktivität einer Fluor-18-Probe 600.0 MBq betrug und die Radioaktivität der erhaltenen 2-Desoxy-2-(^{18}F)fluor-D-glucose 528.2 MBq beträgt. Die Syntheszeit beträgt 3,5 Minuten.

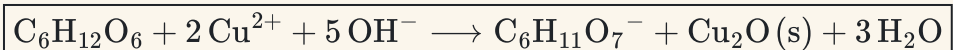
5.11 Die biologische Halbwertszeit (durch Ausscheidung über die Ausscheidungsorgane) von 2-Desoxy-2-(^{18}F)fluor-D-glucose beträgt 120,0 Minuten. Wie viel Radioaktivität (in MBq) verbleibt zehn Stunden nach der Injektion von FDG mit einer anfänglichen Radioaktivität von 450.0 MBq im Patienten?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

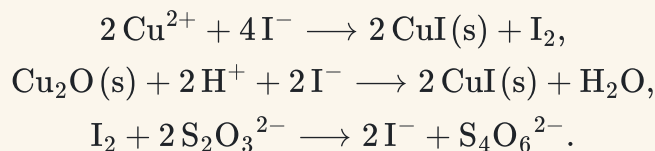
Die Namen und SMILES der nachfolgend vorkommenden chemischen Spezies sind zu Beginn der Lösung zusammengestellt.

- **5.1**



Glucose wird zu D-Gluconat oxidiert; der rote Niederschlag ist Kupfer(I)-oxid.

- **5.2** Die wesentlichen Reaktionen sind

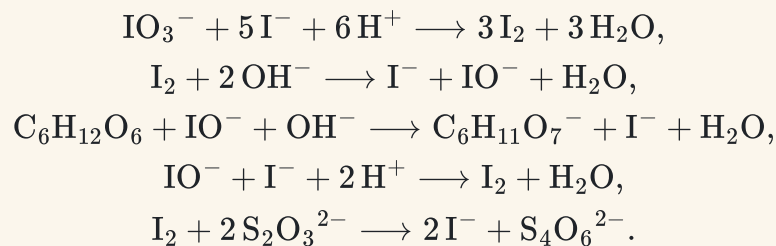


Säure-Base-Reaktionen und die Speziation des Iods werden in der ausführlichen Lösung berücksichtigt.

- **5.3**

$$\rho_{\text{total}} = 12.59 \text{ g dm}^{-3}$$

- **5.4** Die analytische Reaktionsfolge lautet



Die mögliche Disproportionierung von Hypoiodit und die Säure-Base-Reaktionen sind weiter unten angegeben.

- **5.5**

$$\rho_{\text{glucose}} = 5.820 \text{ g dm}^{-3}$$

$$\rho_{\text{fructose}} = 6.767 \text{ g dm}^{-3}$$

- **5.6**

$$0.210 \text{ BEU pro } 200 \text{ cm}^3\text{-Glas}$$

- 5.7 Fehlende Teilchen oder Kerne:

(a) Neutron, ${}_0^1\text{n}$;

(b) Neon-20, ${}_{10}^{20}\text{Ne}$;

(c) Proton, ${}_1^1\text{H}$;

(d) Alphateilchen, ${}_2^4\text{He}$.

- 5.8

Kern	${}^{11}\text{C}$	${}^{20}\text{F}$	${}^{17}\text{F}$	${}^{14}\text{C}$
Zerfallsart	β^+	β^-	β^+	β^-

- 5.9 Unter Berücksichtigung des Verhältnisses der Zerfallskonstanten bei der Umrechnung der Kernproduktionsausbeuten in Aktivitäten ergibt sich

$$w(\text{H}_2^{18}\text{O}) \approx 0.999695 \approx 99.97\%.$$

- 5.10

$$\text{Zerfallskorrigierte Markierungsausbeute} = 90.0\%$$

- 5.11

$$A(10 \text{ h}) \approx 0.317 \text{ MBq}$$

Lösung

Die folgenden Zuordnungen und SMILES gelten für die gesamte Lösung. Die SMILES der Kohlenhydrate beschreiben **offenkettige Formen**, wobei die Stereochemie der D-Glucose beibehalten wird. Sie geben weder die Anteile noch die Konformationen cyclischer Formen in Lösung an.

Name	Formel	SMILES
D-Glucose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-Fructose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	<chem>OCC(=O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-Gluconat	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-$	<chem>O=C([O-])[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-Gluconsäure	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$	<chem>O=C(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
2-Desoxy-2-(Fluor-18)fluor-D-glucose, FDG	$\text{C}_6\text{H}_{11}^{18}\text{FO}_5$	<chem>O=C[C@H]([18F])[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
Wasser	H_2O	<chem>O</chem>
Sauerstoff-18-Wasser	H_2^{18}O	<chem>[18OH2]</chem>
Sauerstoff-16-Wasser	H_2^{16}O	<chem>[16OH2]</chem>
Kupfer(II)-Ion	Cu^{2+}	<chem>[Cu+2]</chem>
Kupfer(I)-oxid	Cu_2O	<chem>[Cu+] . [Cu+] . [O-2]</chem>
Kupfer(I)-iodid	CuI	<chem>[Cu+] . [I-]</chem>
Wasserstoffion, Proton in wässriger Lösung	H^+	<chem>[H+]</chem>

Name	Formel	SMILES
Hydroxidion	OH^-	[OH-]
Iodidion	I^-	[I-]
Iod	I_2	II
Triiodidion	I_3^-	I[I-]I
Iodat(V)-Ion	IO_3^-	[O-]I(=O)=O
Hypoiodition	IO^-	[O-]I
Thiosulfation	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)[S-]
Tetrathionation	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]

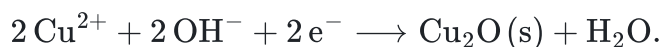
Die Kupfer(I)-Verbindungen sind Feststoffe mit ausgedehnten Gitterstrukturen: Ihre durch Punkte getrennten SMILES geben ionische Formeleinheiten und keine Kristallstrukturen an. Triiodid ist annähernd linear; sein SMILES codiert weder diese Geometrie noch seine delokalisierte Bindung. Die nachfolgende Kernnotation beschreibt Kerne und Elementarteilchen, für die molekulare SMILES nicht anwendbar sind.

5.1 — Reaktion mit Fehling-Reagenz

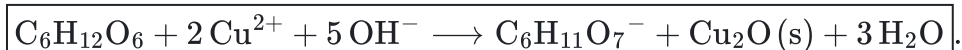
Die Aldehydgruppe der offenkettigen Glucose wird unter Abgabe von zwei Elektronen zu einer Carboxylatgruppe oxidiert:



Zwei Kupfer(II)-Ionen nehmen jeweils ein Elektron auf, wobei Kupfer(I)-oxid entsteht:



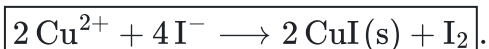
Die Addition der Teilreaktionen ergibt



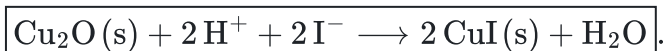
Somit **verbraucht ein Mol Glucose zwei Mol Kupfer(II)**. Unter der angegebenen Annahme für den Versuch wird Fructose in Glucose umgewandelt und trägt mit demselben Reduktionsvermögen bei.

5.2 — Zugabe von Säure und Iodid mit anschließender Titration

Verbleibendes Kupfer(II) oxidiert Iodid zu Iod. Das dabei gebildete Kupfer(I) fällt als Kupfer(I)-iodid aus:

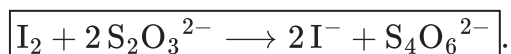


Das bereits gebildete Kupfer(I)-oxid wird ebenfalls in Kupfer(I)-iodid umgewandelt:

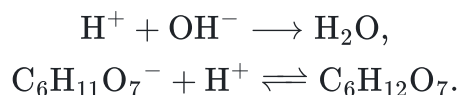


Bei dieser zweiten Reaktion entsteht **kein Iod**, da Kupfer in der Oxidationsstufe +1 verbleibt.

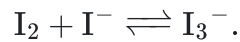
Iod wird mit Thiosulfat titriert, wobei Tetrathionat entsteht:



Die Säurezugabe neutralisiert außerdem Hydroxid und protoniert Gluconat:



Bei Iodidüberschuss ist Iod an folgendem Gleichgewicht beteiligt:



Die äquivalente Titrationsgleichung lautet dann



Beide Darstellungen des Iods ergeben denselben analytischen Zusammenhang:

$$n(\text{verbleibendes Cu}^{2+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}).$$

5.3 — Gesamte Massenkonzentration der Zucker

Die anfängliche Stoffmenge an Kupfer(II) beträgt

$$n_{\text{Cu},0} = (0.04000 \text{ mol dm}^{-3})(0.05000 \text{ dm}^3) = 2.000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Die verbrauchte Stoffmenge an Thiosulfat beträgt

$$n_{\text{thio}} = (0.05078)(0.01187) = 6.027586 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Diese ist gleich der verbleibenden Stoffmenge an Kupfer(II). Mit dem stöchiometrischen Verhältnis von Kupfer zu Zucker von zwei zu eins ergibt sich daher

$$\begin{aligned} n_{\text{glucose}} + n_{\text{fructose}} &= \frac{n_{\text{Cu},0} - n_{\text{thio}}}{2} \\ &= \frac{2.000 \times 10^{-3} - 6.027586 \times 10^{-4}}{2} \\ &= 6.986207 \times 10^{-4} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Beide Zucker besitzen die angegebene molare Masse. Die gesamte Massenkonzentration beträgt

$$\begin{aligned} \rho_{\text{total}} &= \frac{(6.986207 \times 10^{-4} \text{ mol})(180.16 \text{ g mol}^{-1})}{0.01000 \text{ dm}^3} \\ &= 12.58635 \text{ g dm}^{-3}. \end{aligned}$$

$$\rho_{\text{total}} = 12.59 \text{ g dm}^{-3}$$

5.4 — Selektive Bestimmung von Glucose

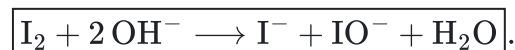
Iodat oxidiert in saurer Lösung Iodid, wobei Iod entsteht:



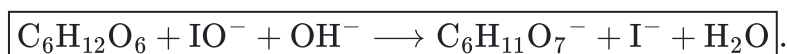
Die Zugabe von überschüssigem Hydroxid neutralisiert die Säure,



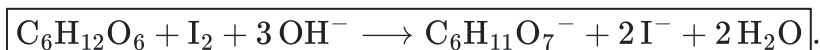
und wandelt Iod in Iodid und Hypoiodit um:



Hypoiodit oxidiert Glucose zu Gluconat:



Durch Kombination der letzten beiden an der Oxidation beteiligten Gleichungen erhält man



Folglich **verbraucht ein Mol Glucose ein Mol Iod**. Fructose besitzt eine Ketogruppe und isomerisiert unter den ausdrücklich angegebenen Bedingungen nicht zu Glucose; sie trägt daher nicht zu dieser Bestimmung bei.

Nach der Reaktion wird durch Ansäuern aus nicht verbrauchtem Hypoiodit wieder Iod gebildet:

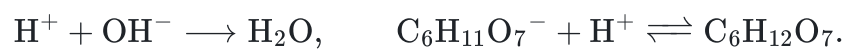


Hypoiodit kann auch disproportionieren:

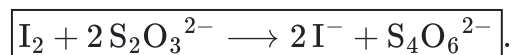


Das bei diesem Vorgang gebildete Iodat setzt beim Ansäuern gemäß der ersten Gleichung dieses Teils wieder Iod frei. Diese Umverteilung verändert somit nicht die Anzahl der verbleibenden Oxidationsäquivalente.

Das Ansäuern neutralisiert außerdem verbleibendes Hydroxid und protoniert Gluconat:



Schließlich wird das wieder gebildete Iod titriert:



Das in 5.2 beschriebene Triiodidgleichgewicht gilt auch hier.

5.5 — Konzentrationen von Glucose und Fructose

Zu Beginn gilt

$$n(\text{IO}_3^-) = (0.01502 \text{ mol dm}^{-3})(0.01000 \text{ dm}^3) = 1.502 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Jedes Mol Iodat erzeugt drei Mol Iod:

$$n_{\text{I}_2,0} = 3(1.502 \times 10^{-4}) = 4.506 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Der Thiosulfatverbrauch bei der zweiten Titration beträgt

$$n_{\text{thio},2} = (0.01089)(0.02343) = 2.551527 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Die verbleibende Iodäquivalentmenge beträgt daher

$$n_{\text{I}_2,\text{remaining}} = \frac{n_{\text{thio},2}}{2} = 1.2757635 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Die Differenz ergibt die Stoffmenge an Glucose im Aliquot:

$$\begin{aligned} n_{\text{glucose}} &= 4.506 \times 10^{-4} - 1.2757635 \times 10^{-4} \\ &= 3.2302365 \times 10^{-4} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Daher gilt

$$\rho_{\text{glucose}} = \frac{(3.2302365 \times 10^{-4})(180.16)}{0.01000} = 5.819594 \text{ g dm}^{-3},$$

also

$$\boxed{\rho_{\text{glucose}} = 5.820 \text{ g dm}^{-3}}.$$

Mit dem ungerundeten Gesamtwert aus 5.3 ergibt sich

$$\rho_{\text{fructose}} = 12.5863505 - 5.8195941 = 6.7667564 \text{ g dm}^{-3},$$

und somit

$$\rho_{\text{fructose}} = 6.767 \text{ g dm}^{-3}.$$

5.6 — Broteinheiten

Die Zuckermasse in einem Glas beträgt

$$m = (12.58635 \text{ g dm}^{-3})(0.200 \text{ dm}^3) = 2.51727 \text{ g}.$$

Somit gilt

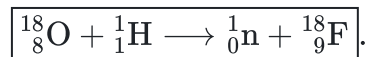
$$N_{\text{BEU}} = \frac{2.51727 \text{ g}}{12 \text{ g BEU}^{-1}} = 0.209773 \text{ BEU}.$$

$$N_{\text{BEU}} \approx 0.210 \text{ BEU}$$

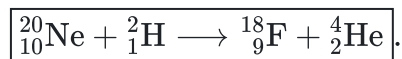
5.7 — Kernreaktionen

Sowohl die Massenzahl A als auch die Ordnungszahl Z müssen erhalten bleiben. Das in der Abbildung als ${}^2_1\text{D}$ dargestellte Deuteron wird nachfolgend als ${}^2_1\text{H}$ geschrieben.

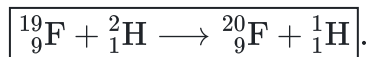
(a) Das fehlende Teilchen hat $A = 18 + 1 - 18 = 1$ und $Z = 8 + 1 - 9 = 0$ und ist somit ein Neutron:



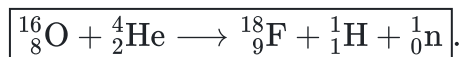
(b) Der fehlende Targetkern hat $A = 18 + 4 - 2 = 20$ und $Z = 9 + 2 - 1 = 10$ und ist somit Neon-20:



(c) Das fehlende Teilchen hat $A = 19 + 2 - 20 = 1$ und $Z = 9 + 1 - 9 = 1$ und ist somit ein Proton:



(d) Das fehlende Projektil hat $A = 18 + 1 + 1 - 16 = 4$ und $Z = 9 + 1 - 8 = 2$ und ist somit ein Alphateilchen:



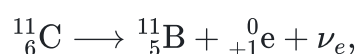
5.8 — Zerfallsarten

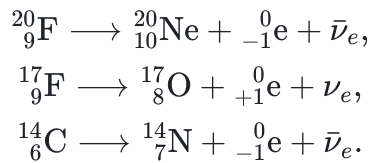
Ein neutronenreicher Kern kann sein Neutronen-Protonen-Verhältnis durch β^- -Zerfall verringern, bei dem ein Neutron in ein Proton umgewandelt wird. Ein protonenreicher Kern kann dieses Verhältnis durch β^+ -Zerfall erhöhen, bei dem ein Proton in ein Neutron umgewandelt wird.

Zu den stabilen Kohlenstoffisotopen gehören ${}^{12}\text{C}$ und ${}^{13}\text{C}$ mit Neutronen-Protonen-Verhältnissen von 1 bzw. 7/6. Das stabile Fluorisotop ist ${}^{19}\text{F}$ mit einem Verhältnis von 10/9.

Kern	Z	N	N/Z	Vergleich mit stabilem Isotop bzw. stabilen Isotopen	Zerfall
${}^{11}\text{C}$	6	5	5/6	Protonenreich	β^+
${}^{20}\text{F}$	9	11	11/9	Neutronenreich	β^-
${}^{17}\text{F}$	9	8	8/9	Protonenreich	β^+
${}^{14}\text{C}$	6	8	8/6	Neutronenreich	β^-

Die zugehörigen Kerngleichungen einschließlich Elektron-Neutrinos oder -Antineutrinos lauten





5.9 — Massenanteil von Sauerstoff-18-Wasser

Es sei

$$r = \frac{n(\text{H}_2^{18}\text{O})}{n(\text{H}_2^{16}\text{O})}.$$

Für eine kurze Bestrahlung gilt, wenn die angegebenen Reaktionsausbeuten als **Anzahlen erzeugter Kerne** aufgefasst werden,

$$\frac{N_{18}(0)}{N_{17}(0)} = 144.7 r.$$

Die Aktivität ist $A = \lambda N$. Unmittelbar nach der Bestrahlung gilt daher

$$\frac{A_{18}(0)}{A_{17}(0)} = \frac{\lambda_{18}}{\lambda_{17}} 144.7 r.$$

Nach der Zeit t gilt

$$\frac{A_{18}(t)}{A_{17}(t)} = \frac{\lambda_{18}}{\lambda_{17}} 144.7 r e^{(\lambda_{17}-\lambda_{18})t}.$$

Bei durchgängiger Verwendung von Minuten ergibt sich

$$\begin{aligned}
\lambda_{18} &= \frac{\ln 2}{109.7} = 0.00631857 \text{ min}^{-1}, \\
\lambda_{17} &= \frac{\ln 2}{65/60} = 0.639828 \text{ min}^{-1}.
\end{aligned}$$

Für $t = 5.00 \text{ min}$ gilt

$$e^{(\lambda_{17}-\lambda_{18})t} = 23.7492.$$

Das Aktivitätsverhältnis am Ende der Bestrahlung betrug somit

$$\frac{A_{18}(0)}{A_{17}(0)} = \frac{10^5}{23.7492} = 4210.67.$$

Zur Umrechnung dieses Aktivitätsverhältnisses in das Stoffmengenverhältnis im Target wird das Verhältnis der Zerfallskonstanten benötigt:

$$\begin{aligned}
r &= \frac{4210.67}{144.7} \frac{\lambda_{17}}{\lambda_{18}} \\
&= \frac{4210.67}{144.7} \frac{109.7}{65/60} \\
&= 2946.64.
\end{aligned}$$

Der zugehörige Stoffmengenanteil beträgt

$$x(\text{H}_2^{18}\text{O}) = \frac{r}{r+1} = 0.9996607.$$

Mit den näherungsweisen molaren Massen der isotopischen Wasserarten von 20 und 18 g mol⁻¹ ergibt sich

$$\begin{aligned}
 w(\text{H}_2^{18}\text{O}) &= \frac{20r}{20r + 18} \\
 &= \frac{20(2946.64)}{20(2946.64) + 18} \\
 &= 0.9996947.
 \end{aligned}$$

$$w(\text{H}_2^{18}\text{O}) \approx 99.97\%$$

Der Faktor $\lambda_{18}/\lambda_{17}$ ist hier unerlässlich: Gleiche Anzahlen der beiden Radionuklide hätten nicht dieselbe Aktivität.

5.10 — Zerfallskorrigierte Markierungsausbeute

Die anfängliche Aktivität und die Aktivität des Produkts müssen zum selben Zeitpunkt verglichen werden. Ohne chemischen Verlust hätte die ursprüngliche Probe die Aktivität

$$\begin{aligned}
 A_{\text{available}}(3.5) &= 600.0 \cdot 2^{-3.5/109.7} \\
 &= 586.8766 \text{ MBq}
 \end{aligned}$$

am Ende der Synthese.

Der in FDG eingebaute Anteil beträgt daher

$$Y = \frac{528.2}{586.8766} = 0.9000188.$$

$$Y = 90.0\%$$

5.11 — Im Patienten verbleibende Radioaktivität

Physikalischer Zerfall und biologische Ausscheidung entfernen unabhängig voneinander radioaktive Kerne aus dem Patienten. Ihre Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung addieren sich daher:

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{physical}} + \lambda_{\text{biological}}.$$

Gleichwertig dazu gilt

$$\frac{1}{t_{1/2,\text{eff}}} = \frac{1}{109.7} + \frac{1}{120.0},$$

also

$$t_{1/2,\text{eff}} = 57.3095 \text{ min.}$$

Für zehn Stunden, $t = 600 \text{ min}$, beträgt die verbleibende Aktivität

$$\begin{aligned}
 A(t) &= 450.0 \cdot 2^{-600/109.7} \cdot 2^{-600/120.0} \\
 &= 450.0 \cdot 2^{-600/57.3095} \\
 &= 0.3173879 \text{ MBq.}
 \end{aligned}$$

$$A(10 \text{ h}) \approx 0.317 \text{ MBq}$$

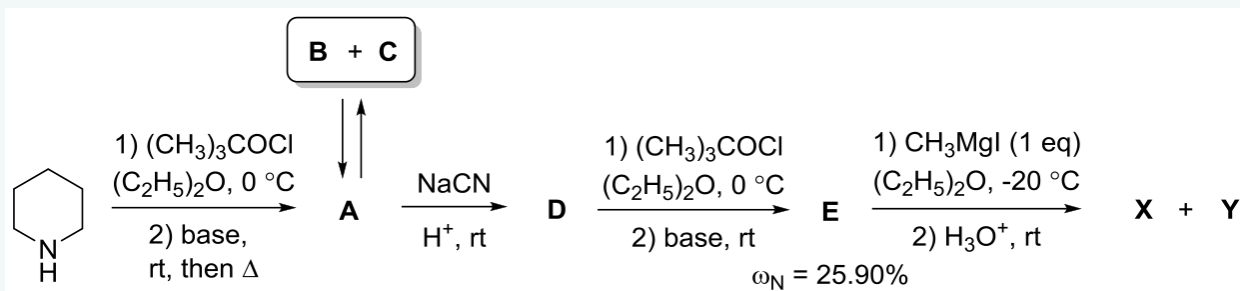
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Brot ist der Stoff des Lebens

Wenn Sie an einer Bäckerei vorbeigehen, lässt Sie der Duft von frisch gebackenem Brot innehalten. Der Held eines Romans sagte bei einer ähnlichen Gelegenheit: „Wenn du mir sagst, dass das nicht vollkommen ist, bist du für immer mein Feind.“ Die Hauptkomponente des Brotaromas wurde 1969 als Verbindung **X** identifiziert, die mit ihrem Tautomer **Y** im Verhältnis 2 : 1 im Gleichgewicht vorliegt. Leider sind beide Formen labil, und nach einigen Stunden hat Brot nicht mehr denselben angenehmen Duft.



Dieses Tautomerengemisch aus **X** und **Y** wurde 1993 aus Piperidin über die in Schema 1 angegebene Reaktionsfolge synthetisiert. Bemerkenswert ist, dass das anfängliche Verhältnis von **X** zu **Y** 1:4 betrug; beim Stehenlassen stellte sich allmählich das Gleichgewichtsverhältnis ein.



Schema 1.

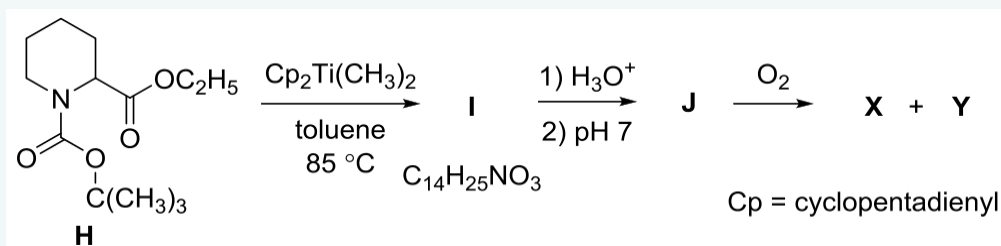
Verbindung **B**, die eine dreizählige Symmetrieachse besitzt (*d. h.*, eine Drehung um 120° ergibt ein Molekül, das vom ursprünglichen nicht zu unterscheiden ist), liegt mit ihrem Diastereomer **C** im Gleichgewicht vor. Die gegenseitige Umwandlung dieser beiden Formen erfolgt über das Zwischenprodukt **A**, das auch bei der Bildung von **B** und **C** sowie bei deren Umwandlung in **D** als Zwischenprodukt auftritt. Die Verbindungen **A**, **B** und **C** haben dieselbe elementare Zusammensetzung: $w_{\text{C}} = 72.24\%$, $w_{\text{H}} = 10.91\%$, $w_{\text{N}} = 16.85\%$.

6.1 Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A - E**, **X**, **Y** an.

Bei der Behandlung von Verbindung **E** mit dem Komplex $\text{CH}_3\text{Li} \cdot \text{LiBr}$ in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ bei 0°C wurden die Zielprodukte **X** und **Y** nicht erhalten. Stattdessen bildete sich zunächst ein gelber Niederschlag **F**. Die wässrige Aufarbeitung dieses Niederschlags führte zu einem Gemisch aus Verbindung **E** und ihrem Tautomer **G**.

6.2 Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **F** und **G** an.

Ein weiterer Zugang zu Verbindung **X** beruht auf der Verwendung des Pipecolinsäurederivats **H**. Es wurde gezeigt, dass **X** über die in Schema 2 dargestellte Reaktionsfolge synthetisiert werden kann.



Schema 2

6.3 Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **I** und **J** an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

• 6.1

Verbindung	Name und Struktur
A	1-Piperidein , oder 3,4,5,6-Tetrahydropyridin: <chem>N1=CCCCC1</chem>
B	All-cis-Tripiperidein , das dreizählig symmetrische cyclische Trimer von A: <chem>N12[C@H]3CCCCN3[C@H]4CCCCN4[C@H]1CCCC2</chem>
C	Tripiperidein mit umgekehrter Orientierung eines Wasserstoffatoms an einer Ringverknüpfung , das Diastereomer von B: <chem>N12[C@H]3CCCCN3[C@H]4CCCCN4[C@@H]1CCCC2</chem>
D	Piperidin-2-carbonitril : <chem>N#CC1CCCCN1</chem>
E	3,4,5,6-Tetrahydropyridin-2-carbonitril : <chem>N#CC1=NCCCC1</chem>
X	2-Acetyl-1,4,5,6-tetrahydropyridin , das Enamin-Tautomer: <chem>CC(=O)C1=CCCCN1</chem>
Y	2-Acetyl-3,4,5,6-tetrahydropyridin , das Imin-Tautomer: <chem>CC(=O)C1=NCCCC1</chem>

• 6.2

Verbindung	Name und Struktur
F	Lithiumsalz von 2-Cyan-1,4,5,6-tetrahydropyridin , dargestellt als mesomere Grenzstruktur mit N-Anion: <chem>[Li+].[N-]1C(C#N)=CCCC1</chem>
G	1,4,5,6-Tetrahydropyridin-2-carbonitril : <chem>N#CC1=CCCCN1</chem>

• 6.3

Verbindung	Name und Struktur
I	tert-Butyl-2-(1-ethoxyethenyl)piperidin-1-carboxylat : <chem>C=C(OCC)C1CCCCN1C(=O)OC(C)(C)C</chem>
J	2-Acetylpiperidin , oder 1-(Piperidin-2-yl)ethan-1-on: <chem>CC(=O)C1CCCCN1</chem>

Bei **B** befinden sich die drei an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome an den Ringverknüpfungen auf derselben Seite des zentralen Rings. Bei **C** befinden sich zwei auf einer Seite und das dritte auf der gegenüberliegenden Seite. Die SMILES geben repräsentative relative Konfigurationen an.

D wird als Racemat erhalten. Für den Ausgangsstoff **H** ist keine absolute Konfiguration angegeben, daher wird auch **I** oder **J** keine zugeordnet.

Lösung

6.1 — Identifizierung von A–E, X und Y

Zunächst wird die gemeinsame Verhältnisformel von **A**, **B** und **C** bestimmt. Für eine Probe von 100 g und unter Verwendung der üblichen molaren Atommassen ergibt sich

$$n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{N}} = \frac{72.24}{12.011} : \frac{10.91}{1.008} : \frac{16.85}{14.007} \approx 6.015 : 10.82 : 1.203 \approx 5 : 9 : 1.$$

Ihre gemeinsame Verhältnisformel lautet somit $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$.

Piperidin, N1CCCCC1, hat die Formel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$. Die Behandlung mit tert-Butylhypochlorit, CC(C)(C)OC1, ergibt zunächst **N-Chlorpiperidin**, C1N1CCCCC1. Eine baseninduzierte Eliminierung liefert anschließend das cyclische Imin **A**, wobei insgesamt zwei Wasserstoffatome abgespalten werden. Eine formale Nettogleichung lautet



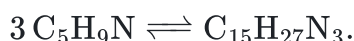
Die Base neutralisiert den in dieser Gleichung dargestellten Chlorwasserstoff. Somit ist **A** **1-Piperidein**.

Sein Doppelbindungsäquivalent beträgt

$$\text{DBE} = \frac{2(5) + 2 + 1 - 9}{2} = 2,$$

was einem Ring und einer Imin-Doppelbindung entspricht.

Bildung und Stereochemie von B und C. Drei Moleküle **A** gehen eine reversible cyclische Trimerisierung ein:



Die drei Imin-Doppelbindungen werden zu Einfachbindungen, und drei neue intermolekulare Kohlenstoff–Stickstoff-Bindungen schließen einen zentralen sechsgliedrigen Ring. Seine Atome sind abwechselnd Stickstoff- und Kohlenstoffatome. Jede der alternierenden N–CH-Kanten ist zugleich Teil eines Piperidinrings, der durch eine Brücke aus vier Methylengruppen vervollständigt wird.

Dieser Additionsprozess verändert die Summenformel, erhält jedoch die prozentuale elementare Zusammensetzung.

So lassen sich die beiden Produkte präzise zeichnen:

- Zeichnen Sie den zentralen Ring mit abwechselnden N- und CH-Atomen und fügen Sie die drei Brücken aus jeweils vier Methylengruppen über alternierende N–CH-Kanten hinzu.
- Zeichnen Sie für **B** alle drei zentralen C–H-Bindungen als Keile. Die drei identischen Einheiten gehen durch eine Drehung um 120° ineinander über.

- Kehren Sie für **C** eine dieser C–H-Bindungen um, indem Sie sie als gestrichelten Keil zeichnen. Dadurch entsteht das gesuchte Diastereomer, und die dreizählige Symmetrie geht verloren.

Die stereochemischen SMILES in den Antworten codieren diese relativen Konfigurationen; sie legen keine bestimmte Sesselkonformation fest.

Bildung von D. Cyanid addiert an das elektrophile Kohlenstoffatom des protonierten Imins **A**. Die Nettoaddition von Cyanwasserstoff an dessen Iminbindung ergibt **Piperidin-2-carbonitril, D**:



Der Angriff auf beide Seiten des planaren Imins führt zu racemischem **D**. Der Verbrauch von **A** verschiebt auch die Gleichgewichte von **B** und **C** in Richtung **D**.

Bildung von E. Die Wiederholung der N-Chlorierungs–Eliminierungs-Sequenz an **D** entfernt das N–H-Wasserstoffatom und das Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom, das die Cyangruppe trägt. Es entsteht **E** mit einer Iminbindung zwischen N1 und C2:



Aus der Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ ergibt sich

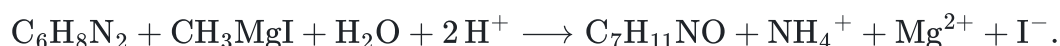
$$M_E = 6(12.011) + 8(1.008) + 2(14.007) = 108.144 \text{ g mol}^{-1},$$

und damit

$$w_N = \frac{28.014 \text{ g mol}^{-1}}{108.144 \text{ g mol}^{-1}} \times 100\% = 25.90\%,$$

in Übereinstimmung mit Schema 1.

Bildung und Zuordnung von X und Y. Ein Äquivalent Methylmagnesiumiodid addiert eine Methylgruppe an das Nitril-Kohlenstoffatom. Durch saure Hydrolyse wird die entstandene stickstoffhaltige Gruppe in eine Acetylgruppe umgewandelt. Eine ausgeglichene Nettogleichung für diese Addition und die saure Aufarbeitung lautet



Das unmittelbar entstehende organische Produkt behält die Iminbindung im Ring bei und ist daher **Y, 2-Acetyl-3,4,5,6-tetrahydropyridin**.

Die Übertragung eines Protons von C3 auf Stickstoff, begleitet von einer Verschiebung der Doppelbindung von N1–C2 nach C2–C3, ergibt **X, 2-Acetyl-1,4,5,6-tetrahydropyridin**. Beide haben die Formel $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}$.

Der anfänglich höhere Anteil von **Y** steht im Einklang mit seiner direkten Bildung aus **E**:

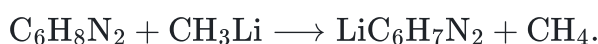
$$(X : Y)_{\text{anfänglich}} = 1 : 4.$$

Durch die anschließende Einstellung des Imin–Enamin-Gleichgewichts nimmt der Anteil von **X** zu, bis folgendes Verhältnis erreicht ist:

$$(X : Y)_{\text{Gleichgewicht}} = 2 : 1.$$

6.2 — Identifizierung von F und G

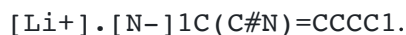
Methylolithium wirkt gegenüber **E** als Base und entfernt ein Proton von C3, dem dem Imin-Kohlenstoffatom benachbarten Kohlenstoffatom:



Das entstehende Anion ist delokalisiert. Seine mesomere Grenzstruktur mit einem Carbanion an C3 lässt sich wie folgt schreiben:



Durch Verschiebung des freien Elektronenpaars an C3 in die C2–C3-Bindung und des π -Elektronenpaars der Iminbindung auf den Stickstoff erhält man die Darstellung von **F** als N-Anion:



Somit ist **F** das Lithiumsalz des Enamin-Tautomers **G**. Das zugesetzte LiBr verändert diese organische Bindungsverknüpfung nicht.

Bei der wässrigen Aufarbeitung kann die Protonierung an beiden Enden des delokalisierten Anions erfolgen:

- Die Protonierung an **C3** bildet das Imin **E** zurück.
- Die Protonierung an **N1** ergibt das Enamin **G**, **1,4,5,6-Tetrahydropyridin-2-carbonitril**.

Für beide organischen Tautomere lautet die ausgeglichene Gleichung der Aufarbeitung auf Summenformelebene



Der ionische SMILES gibt die Zusammensetzung des Lithiumsalzes und die Bindungsverhältnisse im organischen Anteil an. Er legt weder die Koordination des Lithiums noch die Aggregation im Niederschlag fest.

6.3 — Identifizierung von I und J

Der Ausgangsstoff **H** ist **N-Boc-Pipecolinsäureethylester**:



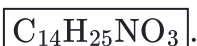
Das Titanocenreagenz in Schema 2 bewirkt eine **Petasis-Methylenierung** der Ester-Carbonylgruppe in der Seitenkette. Es ersetzt deren Carbonylsauerstoff durch eine endständige Methylengruppe, wobei die Ethoxygruppe am selben Kohlenstoffatom erhalten bleibt.

Folglich enthält **I** den Substituenten



an C2 des N-Boc-geschützten Piperidinrings. Es handelt sich um **tert-Butyl-2-(1-ethoxyethenyl)piperidin-1-carboxylat**.

Die Summenformel ermöglicht eine unabhängige Überprüfung: Der Ersatz eines Sauerstoffatoms von **H**, $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_4$, durch CH_2 ergibt genau die angegebene Formel



Die Säurebehandlung hat zwei Folgen:

1. Die Hydrolyse des Enoethers liefert das Methylketon.
2. Die Abspaltung der Boc-Schutzgruppe setzt das sekundäre Amin frei.

Nach der angegebenen Einstellung des pH-Werts liegt die entstandene Struktur als **J**, **2-Acetylpiperidin**, vor.

Eine ausgeglichene Nettogleichung für die Hydrolyse und die Boc-Abspaltung, in der das organische Endprodukt als freie Base dargestellt ist, lautet



Die kohlenstoffhaltigen Nebenprodukte sind Ethanol, CCO ; Kohlenstoffdioxid, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; und 2-Methylpropen, $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$.

Schließlich oxidiert Sauerstoff das sekundäre Aminoketon **J** zum cyclischen Imin **Y**, indem das N-H-Wasserstoffatom und das Wasserstoffatom an C2 entfernt werden. Die ausgeglichene Oxidationshalbreaktion des Substrats lautet



Das entstandene **Y** durchläuft die in Teil **6.1** beschriebene Imin-Enamin-Tautomerisierung und liefert das Gemisch aus **X** und **Y**.

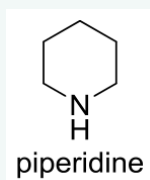
Die Ergebnisse wurden mit den von den Veranstaltern veröffentlichten offiziellen Ergebnissen abgeglichen.

Aufgabe 7: Nicht vom Brot allein

In Aserbaidschan, das für sein Gemüse bekannt ist, wird der Granatapfel als „König aller Früchte“ bezeichnet. In verschiedenen Religionen wird der Granatapfel als „Frucht des Paradieses“ und als Symbol für Rechtschaffenheit, Reichtum und die Hoffnung auf ewiges Leben verehrt.



Im Jahr 1878 wurde das Alkaloid **Pelletierin** aus der Rinde des Granatapfelbaums (*Punica granatum* L., *Lythraceae*) isoliert. Dieses Alkaloid wird traditionell als Anthelminthikum verwendet. Zunächst wurde für Pelletierin fälschlicherweise X_W (3-(Piperidin-2-yl)propanal) als Struktur vorgeschlagen. Heute gilt jedoch als gesichert, dass natürliches Pelletierin (S)-1-(Piperidin-2-yl)propan-2-on (X_S) ist.



7.1 Geben Sie die Strukturformeln von X_W und X_S an (Letztere mit Angabe der Stereochemie).

Kürzlich wurde eine Synthese von natürlichem Pelletierin (X_S) beschrieben, die auf der Umwandlung von Nortropanol **A** beruht.

Verbindung	Name	SMILES
X_S	(S)-1-(Piperidin-2-yl)propan-2-on, natürliches Pelletierin	<chem>CC(=O)C[C@H]1CCCCN1</chem>

• 7.2

Verbindung	Name	Isomere SMILES
B	Benzyl-(1S,5R,6S)-6-hydroxy-8-azabicyclo[3.2.1]octan-8-carboxylat	<chem>O=C(OCc1cccc1)N1[C@H]2CCC[C@@H]1[C@H]2O</chem>
C	Benzyl-(1S,5R)-6-oxo-8-azabicyclo[3.2.1]octan-8-carboxylat	<chem>O=C(OCc1cccc1)N1[C@H]2CCC[C@@H]1C(=O)C2</chem>
D	Benzyl-(1S,5S)-3-oxo-2-oxa-9-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-carboxylat	<chem>O=C(OCc1cccc1)N1[C@H]2CCC[C@@H]1OC(=O)C2</chem>
E	2-[(2S)-1-(Benzyloxycarbonyl)piperidin-2-yl]essigsäure	<chem>O=C(O)C[C@H]1CCCCN1C(=O)OCc1cccc1</chem>
F	N-Methoxy-N-methyl-2-[(2S)-1-(benzyloxycarbonyl)piperidin-2-yl]acetamid, das Weinreb-Amid von E	<chem>CN(OC)C(=O)C[C@H]1CCCCN1C(=O)OCc1cccc1</chem>
G	Benzyl-(2S)-2-(2-oxopropyl)piperidin-1-carboxylat, N-Cbz-(S)-Pelletierin	<chem>CC(=O)C[C@H]1CCCCN1C(=O)OCc1cccc1</chem>

- 7.3 Es gibt vier Stereoisomere, die zwei Enantiomerenpaare bilden.

• 7.4

Verbindung	Name	Isomere SMILES
I	(R_S)-N-[(4R)-8-bromooct-1-en-4-yl]-2-methylpropan-2-sulfinamid	<chem>C=CC[C@H](CCCCBr)N[S@](=O)(C)C</chem>
J	(2R, R_S)-2-Allyl-1-(tert-butylsulfinyl)piperidin	<chem>C=CC[C@H]1CCCCN1[S@](=O)(C)C</chem>
K	tert-Butyl-(2R)-2-(prop-2-en-1-yl)piperidin-1-carboxylat	<chem>C=CC[C@H]1CCCCN1C(=O)OC(C)C</chem>
L	tert-Butyl-(2R)-2-(2-oxopropyl)piperidin-1-carboxylat, N-Boc-(R)-Pelletierin	<chem>CC(=O)C[C@H]1CCCCN1C(=O)OC(C)C</chem>

Lösung

7.1 — Die vorgeschlagene und die tatsächliche Struktur

In X_W ist das Kohlenstoffatom 3 des Propanals mit dem Kohlenstoffatom 2 des Piperidins verbunden. Der Substituent am Piperidinring ist somit $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$. Für das stereogene Kohlenstoffatom im Ring ist keine Konfiguration angegeben.

In X_S ist das Kohlenstoffatom 1 des Propan-2-ons mit dem Kohlenstoffatom 2 des Piperidins verbunden. Die Seitenkette ist daher $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$.

Am stereogenen Kohlenstoffatom von X_S gelten folgende CIP-Prioritäten:

Stickstoff > Kohlenstoff der Seitenkette > Methylenkohlenstoff des Rings > Wasserstoff.

Die beiden Kohlenstoffsubstituenten haben zunächst die gleiche Priorität, doch entlang der Seitenkette werden die Carbonylsauerstoffatome erreicht, bevor entlang des Rings ein Heteroatom erreicht wird. Natürliches Pelletierin besitzt die angegebene *S*-Konfiguration, die in CC(=O)C[C@@H]1CCCCN1 codiert ist.

7.2 — Identifizierung von B–G

Für **A–C** wird die Nortropan-Nummerierung verwendet: Die Brückenkopfatom sind C1 und C5, der Stickstoff befindet sich an Position 8, und die kürzere Kohlenstoffbrücke verläuft über C1–C7–C6–C5. Der als Ausgangsstoff eingesetzte Alkohol **A** ist (1*S*,5*R*,6*S*)-8-Azabicyclo[3.2.1]octan-6-ol, N1[C@H]2CCC[C@@H]1[C@@H](O)C2.

A → B: Schutz des Stickstoffs.

Chlorameisensäurebenzylester, O=C(Cl)OCc1ccccc1, überführt das sekundäre Amin in das entsprechende Cbz-Carbat. Kaliumcarbonat neutralisiert die gebildete Säure. Die Alkoholfunktion bleibt unverändert, und die Konfigurationen aller drei Kohlenstoffatome bleiben erhalten.

Somit ist **B** das N-Cbz-Derivat von **A**.

B → C: Swern-Oxidation.

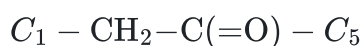
Die Kombination aus Oxalylchlorid, Dimethylsulfoxid und Triethylamin oxidiert den sekundären Alkohol zu einem Keton.

C6 wird trigonal-planar, sodass dieses Stereozentrum entfällt. Die Konfigurationen an C1 und C5 bleiben unverändert. Durch den Verlust von zwei Wasserstoffatomen ergibt sich die angegebene Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_3$.

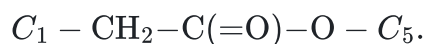
C → D: Baeyer–Villiger-Oxidation.

Die Persäure schiebt ein Sauerstoffatom in eine Bindung ein, die der Ketogruppe benachbart ist. Das an Stickstoff gebundene Brückenkopfatom C5 wandert bevorzugt gegenüber dem konkurrierenden Methylenkohlenstoffatom C7.

Dadurch verändert sich die kurze Brücke von



zu



Dabei entsteht das ringerweiterte bicyclische Lacton **D** mit der Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_4$.

Die Wanderung erfolgt unter Erhaltung der räumlichen Konfiguration am wandernden Kohlenstoffatom. Sein CIP-Deskriptor ändert sich, weil der Einschub des Sauerstoffatoms die Prioritätsreihenfolge verändert; dies stellt **keine** Inversion dar. Bei der Nummerierung des erweiterten bicyclischen Systems hat **D** die Konfiguration (1*S*, 5*S*).

D → E: reduktive Öffnung der Lactonbrücke.

Das Lacton enthält ein Kohlenstoffatom, das sowohl an Stickstoff als auch an Sauerstoff gebunden ist — das ehemalige C5. Durch Aktivierung mit einer Lewis-Säure und anschließende Hydridübertragung wird seine Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung durch eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung ersetzt.

Die Brücke wird geöffnet, und die wässrige Aufarbeitung liefert die Carbonsäure. Das ehemalige C5 wird zu einer Methylengruppe, während das ehemalige C1 stereogen bleibt. Seine Konfiguration ist *S*.

Das Produkt ist daher **E**, das N-Cbz-geschützte (S)-Piperidin-2-essigsäure-Derivat. Die Änderung



drückt die Änderung der Summenformel des Substrats aus: Insgesamt werden zwei Wasserstoffatome hinzugefügt.

E → F: Bildung eines Weinreb-Amids.

Thionylchlorid aktiviert die Carbonsäure, indem es sie in ihr Säurechlorid überführt. Durch Reaktion mit N,O-Dimethylhydroxylamin, CNOC , entsteht anschließend das N-Methoxy-N-methylamid **F**.

Die Seitenkette wird zu $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_3$. Die Summenformel lautet $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ und stimmt mit der Aufgabenstellung überein. Das Stereozentrum im Ring behält die *S*-Konfiguration.

F → G: selektive Bildung des Methylketons.

Methylmagnesiumbromid addiert eine Methylgruppe an die Carbonylgruppe des Weinreb-Amids. Die Koordination des Magnesiums an die beiden Sauerstoffatome stabilisiert ein fünfgliedriges Chelat als Zwischenprodukt. Dies verhindert die Freisetzung des Ketons und damit eine weitere Addition an das Keton vor der wässrigen Aufarbeitung.

Die Hydrolyse liefert die Seitenkette $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$. Somit ist **G** N-Cbz-(S)-Pelletierin.

G → X_S : Abspaltung von Cbz.

Durch Hydrogenolyse wird das Benzylcarbamat entfernt, ohne das Kohlenstoffstereozentrum zu verändern. Die ausgeglichene Gesamtgleichung lautet



Die Produkte sind natürliches Pelletierin X_S , Toluol (Cc1ccccc1) und Kohlenstoffdioxid ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$).

Die unabhängig aus den Strukturen ermittelten Summenformeln von **C**, **D**, **E** und **F** stimmen mit allen vier im Schema angegebenen Summenformeln überein.

7.3 — Anzahl der Stereoisomere von A

Bei Vernachlässigung der Chiralität am Stickstoff besitzt **A** drei stereogene Kohlenstoffatome: C1, C5 und C6. Die beiden Brückenkopfkonfigurationen können jedoch nicht unabhängig voneinander variieren: Ihre relative Konfiguration ist durch die kurzen Brücken eingeschränkt.

Es gibt zwei zulässige Brückenkopfkonfigurationen, und für jede davon gibt es zwei Konfigurationen am Kohlenstoffatom, das die Hydroxygruppe trägt:

$$N_{\text{Stereoisomere}} = 2 \times 2 = \boxed{4}.$$

Für das 8-Azabicyclo[3.2.1]octan-6-ol-Gerüst sind dies:

Konfiguration	Isomere SMILES
(1 <i>S</i> , 5 <i>R</i> , 6 <i>S</i>), A	<chem>N1[C@H]2CCC[C@@H]1[C@H](O)C2</chem>

Konfiguration	Isomere SMILES
(1 <i>R</i> , 5 <i>S</i> , 6 <i>R</i>), Enantiomer von A	<chem>N1[C@@H]2CCC[C@H]1[C@H](O)C2</chem>
(1 <i>S</i> , 5 <i>R</i> , 6 <i>R</i>), das C6-Epimer von A	<chem>N1[C@H]2CCC[C@@H]1[C@H](O)C2</chem>
(1 <i>R</i> , 5 <i>S</i> , 6 <i>S</i>), Enantiomer dieses Epimers	<chem>N1[C@@H]2CCC[C@H]1[C@@H](O)C2</chem>

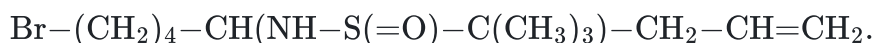
Die vier Strukturen bilden somit zwei Enantiomerenpaare. Unterschiedliche Konformationen zählen nicht als zusätzliche Stereoisomere.

7.4 — Identifizierung von I–L

Bildung von I: Kondensation mit anschließender asymmetrischer Allylierung.

Das dargestellte Auxiliar **H** ist (R)-tert-Butansulfinamid, CC(C)(C)[S@](N)=O.

Titanethanolat fördert dessen Kondensation mit 5-Brompentanal, O=CCCCCBr, unter Bildung eines Sulfinimins. Die indiumvermittelte Addition von Allylbromid, C=CCBr, führt die Allylgruppe am ehemaligen Aldehydkohlenstoffatom ein. Nach der Aufarbeitung weist **I** folgende Konnektivität auf:



Das Kohlenstoffstereozentrum hat die *R*-Konfiguration, und der Schwefel behält seine *R*-Konfiguration. Die Konfiguration am Kohlenstoff lässt sich auch unmittelbar aus dem in der Aufgabenstellung dargestellten, im weiteren Syntheseverlauf erhaltenen Hydrochlorid bestimmen: Weder die dazwischenliegende Cyclisierung noch die Abspaltung des Auxiliars verändert die Konfiguration dieses Kohlenstoffatoms.

Das Abzählen der Atome ergibt wie gefordert $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{BrNOS}$.

I → J: intramolekulare Substitution.

KHMDS spaltet das Sulfinamidproton ab. Das entstehende Stickstoffnucleophil greift in einer intramolekularen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion das endständige Kohlenstoffatom an, das Brom trägt.

Der Ring enthält Stickstoff, das stereogene Kohlenstoffatom und vier Methylengruppen: Es entsteht ein sechsgliedriger Piperidinring. Die Substitution erfolgt an einem achiralen endständigen Methylenkohlenstoffatom, sodass die *R*-Konfiguration des vorhandenen Kohlenstoffstereozentrums erhalten bleibt. Auch der Schwefel behält seine Konfiguration.

Somit ist **J** das N-tert-Butylsulfinyl-geschützte (R)-2-Allylpiperidin.

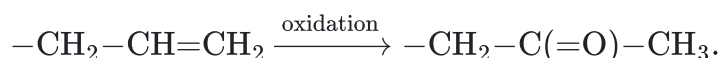
J → K: Austausch der Stickstoffschutzgruppen.

Methanolische Salzsäure spaltet die Stickstoff–Schwefel-Bindung. Dabei entsteht das dargestellte (2*R*)-2-Allylpiperidiniumchlorid, C=CC[C@H]1CCCC[NH2+][1].[Cl-].

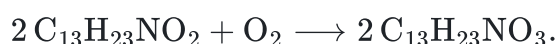
Eine Base setzt das Amin frei, und Di-tert-butylidcarbonat führt die Boc-Schutzgruppe ein, wodurch **K** entsteht. Das Kohlenstoffstereozentrum behält die *R*-Konfiguration.

K → L: Wacker-Oxidation.

Das Palladium/Kupfer-System oxidiert das endständige Alken zu einem Methylketon:



Somit ist **L** N-Boc-(R)-Pelletierin. Die ausgeglichene Nettogleichung der Oxidation mit Sauerstoff als terminalem Oxidationsmittel lautet



Am stereogenen Kohlenstoffatom des Rings wird keine Bindung gespalten, sodass seine *R*-Konfiguration erhalten bleibt.

Schließlich spaltet Salzsäure die Boc-Schutzgruppe ab, und Natriumhydroxid setzt **(R)-Pelletierin**, (R)-1-(Piperidin-2-yl)propan-2-on, CC(=O)C[C@H]1CCCCN1, frei. Dies ist das Enantiomer von natürlichem *X_S*.

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

Aufgabe 8: Öl fürs Leben und Leben nach dem Öl

Aserbaidshon ist für seine riesigen Öl- und Gasfelder bekannt. Die erste Erdölbohrung wurde 1846 in Bibi-Heybat durchgeführt, 13 Jahre vor der Errichtung der ersten kommerziellen Erdölbohrung in Pennsylvania (USA). Dieses bemerkenswerte Datum in der Geschichte Aserbaidshons gilt als Ausgangspunkt der modernen Erdölindustrie, des führenden Sektors der heutigen Weltwirtschaft.



Derzeit wird die Erdölförderung an Land und im Schelfmeer in Aserbaidshon ausgebaut. Obwohl umfassende Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden, besteht bei der Förderung, dem Transport und der Verarbeitung von Erdöl stets das Risiko einer Umweltverschmutzung durch Kohlenwasserstoffe. In dieser Aufgabe betrachten wir verschiedene Technologien zur Beseitigung von Ölverschmutzungen und Besonderheiten der daran beteiligten Stoffwechselwege.

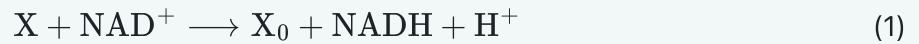
Die Anwendung komplexer Lösungsmittelgemische (Dispergiermittel), mit denen auf dem Meer ausgetretenes Öl gebunden wird, gehört zu den vielversprechendsten Reinigungsverfahren. Die organische Substanz **X** (Massenanteil von H: 11.94 %) ist ein typischer Bestandteil solcher Dispergiermittel. Die Unbedenklichkeit von **X** für den Menschen wird heftig diskutiert. **X1** (Kohlenstoffmassenanteil: 54.53 %) besteht aus drei Elementen, wird mit dem Urin ausgeschieden und ist der Hauptmetabolit von **X** beim Menschen. Die Anzahlen der Atome der verschiedenen Elemente in **X1** sind drei aufeinanderfolgende Glieder einer geometrischen Folge (n, nq, nq^2), wobei die Summe dieser Anzahlen 25 nicht überschreitet.

8.1 Entscheiden Sie, welche Beziehung zwischen den Anzahlen der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome in **X1** besteht (kreuzen Sie die richtige Variante an).

$n(C) > n(O)$	$n(C) < n(O)$	$n(C) = n(O)$	Angaben nicht ausreichend
☐	☐	☐	☐

8.2 Leiten Sie die Verhältnisformel von **X1** her (geben Sie im Folgenden stets Ihren Lösungsweg an, wo dies verlangt wird). Belegen Sie Ihre Antwort unbedingt durch Berechnungen.

Die Biotransformation von **X** zu **X1** erfolgt in zwei enzymatisch katalysierten Schritten gemäß den folgenden ausgeglichenen Reaktionsgleichungen (NAD^+ und NADH sind die oxidierte bzw. reduzierte Form von Nicotinamidadenindinukleotid):



8.3 Leiten Sie die Summenformel von **X** her.

Eine untergeordnete metabolische Umwandlung von **X** wird durch eine Cytochrom-P450-abhängige Monooxygenase katalysiert. Diese Reaktion führt zu zwei Verbindungen, **X2** (Sauerstoffmassenanteil: 51.56 %, Wasserstoffmassenanteil: 9.74 %) und **X3**.

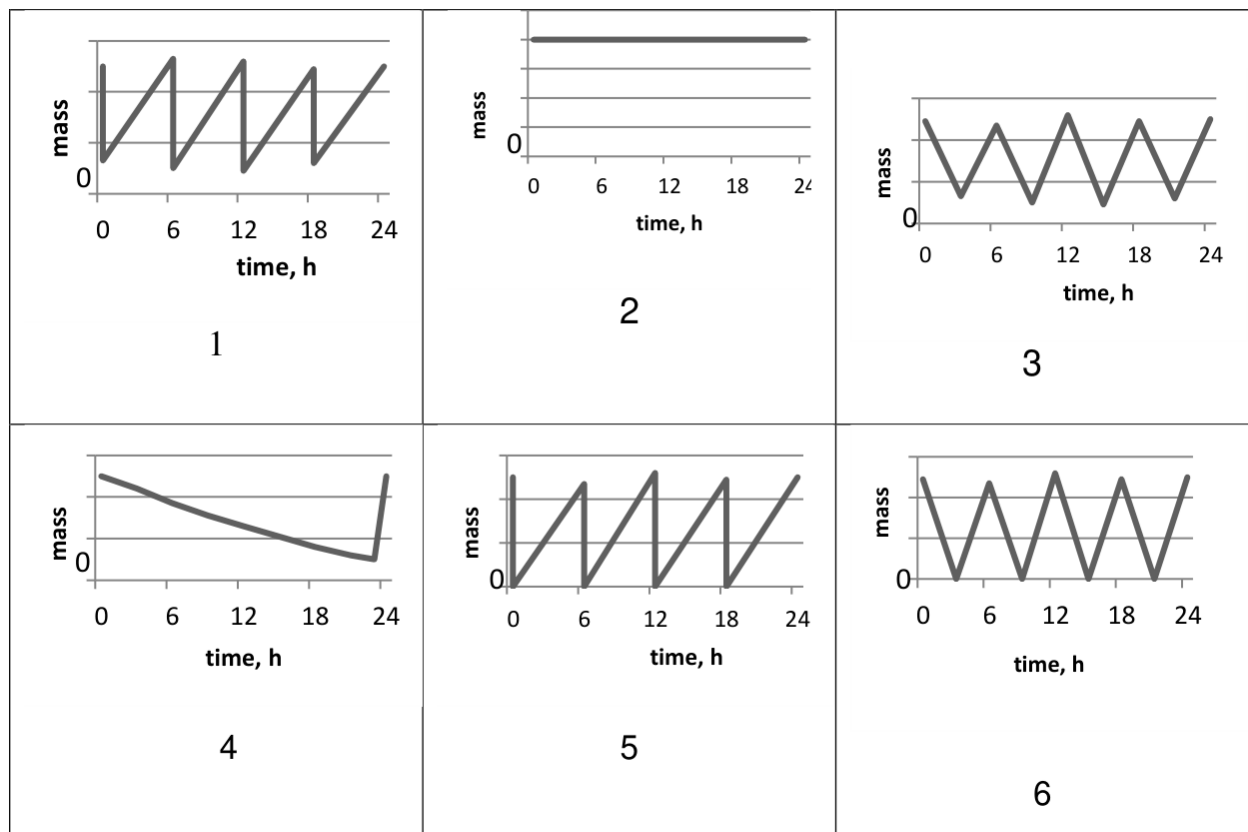
8.4 Leiten Sie die Summenformel von **X2** her und zeichnen Sie seine Struktur.

X enthält ausschließlich primäre und sekundäre Kohlenstoffatome. **X0** und **X3** enthalten die gleiche funktionelle Gruppe.

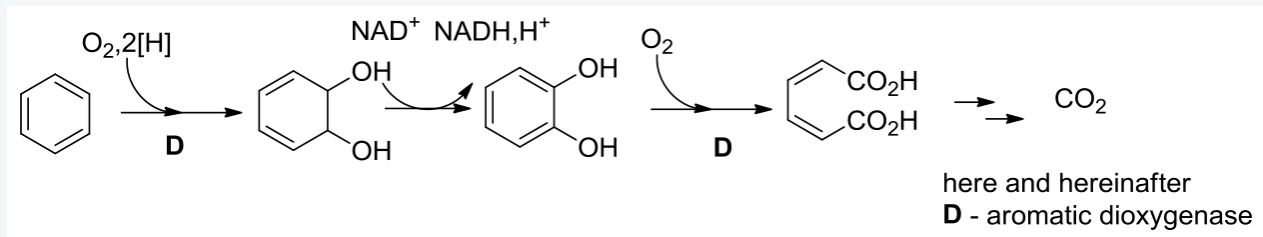
8.5 Zeichnen Sie die Strukturformeln von **X**, **X1** und **X3**.

In einer medizinischen Studie wurde bei Personal, das dauerhaft Lösungsmitteln auf der Basis von **X** ohne angemessenen Schutz ausgesetzt war, eine stationäre Konzentration von **X** im Blut festgestellt.

8.6 **X1** wird mit dem Urin ausgeschieden. Wählen Sie den Graphen, der den Verlauf der Masse von **X1** im Körper eines freiwilligen Teilnehmers dieses Experiments im Laufe eines Tages zeigt. Notieren Sie die Nummer des richtigen Graphen.



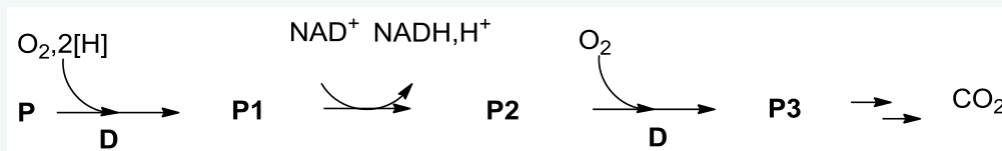
Auch der Einsatz verschiedener Bakterien gilt als vielversprechender Weg zur Entfernung von Kohlenwasserstoffverunreinigungen (auch aromatischen) aus Meerwasser und Böden. Unter aeroben Bedingungen wird Benzol wie folgt biologisch abgebaut (die ersten drei Schritte sind ausgeglichen):



hier und im Folgenden

D - aromatische Dioxygenase

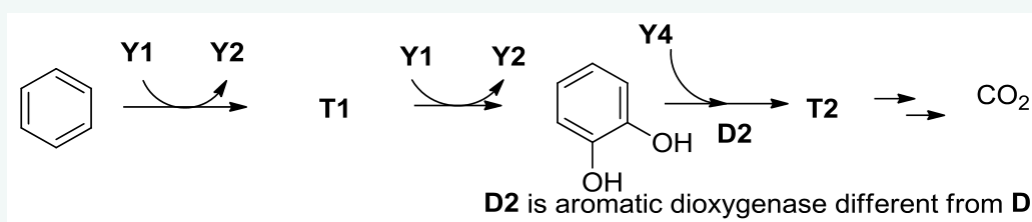
Unter denselben Bedingungen durchläuft ein monocyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff **P** (Kohlenstoffmassenanteil: 91.25 %) die folgende Umwandlung (die ersten drei Schritte sind ausgeglichen):



P3 ergibt eine positive Iodoformprobe. Eine Probe von 100 mg **P3** benötigt zur vollständigen Neutralisation 6.41 cm^3 einer KOH-Lösung ($c = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$).

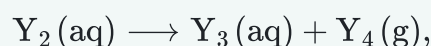
8.7 Leiten Sie die Strukturen von **P–P3** her. Geben Sie das stabilste Tautomer von **P3** an.

Mikroorganismen der Gattung *Alicyclophilus* sind in der Lage, aromatische Kohlenwasserstoffe auch im Boden biologisch abzubauen. Der Prozess erfordert einen geeigneten Elektronenakzeptor, beispielsweise das anorganische Anion **Y1** (die ersten drei Schritte sind ausgeglichen).



D2 ist eine aromatische Dioxygenase, die sich von **D** unterscheidet

Das intermediär gebildete Anion **Y2** wird enzymatisch gemäß der folgenden ausgeglichenen Reaktionsgleichung zersetzt:



wobei **Y3** und **Y4** jeweils aus Atomen nur eines Elements bestehen. **T2** enthält keine zwei identischen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen. **T2** bildet bei der Behandlung mit einer ammoniakalischen Lösung von Ag_2O einen Niederschlag, **Y3** hingegen nicht.

8.8 Leiten Sie die Formeln von **Y1–Y4** her und geben Sie diese an. Zeichnen Sie die Strukturen von **T1–T2**. Geben Sie das stabilste Tautomer von **T2** an.

Antworten

- **8.1:** Kreuzen Sie $n(\text{C}) > n(\text{O})$ an.
- **8.2:** Die Verhältnisformel von **X1** ist $\boxed{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}$.
- **8.3:** Die Summenformel von **X** ist $\boxed{\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2}$.
- **8.4:** **X2** ist Ethan-1,2-diol (Ethylenglykol), $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, occo.
- **8.5:** **X:** 2-Butoxyethan-1-ol, CCCCOCCO; **X1:** 2-Butoxyessigsäure, CCCCOCC(=O)O; **X3:** Butanal, CCCC=O.
- **8.6:** $\boxed{\text{Graph 1}}$.
- **8.7:** **P:** Toluol, Cc1ccccc1; **P1:** cis-3-Methylcyclohexa-3,5-dien-1,2-diol, O[C@H]1[C@@H](O)C(C)=CC=C1 (eines der cis-Enantiomere ist dargestellt); **P2:** 3-Methylbenzol-1,2-diol (3-Methylbrenzcatechin), Oc1c(O)c(C)ccc1; **P3:** 2-Hydroxy-6-oxohepta-2,4-diensäure, CC(=O)C=CC=C(O)C(=O)O. Ich wähle dieses konjugierte Enoltautomer.
- **8.8:** **Y1:** Chlorat, ClO3^-, [O-]Cl(=O)=O; **Y2:** Chlorit, ClO2^-, [O-]Cl=O; **Y3:** Chlorid, Cl^-, [Cl-]; **Y4:** Disauerstoff, O2, O=O. **T1:** Phenol, Oc1ccccc1; **T2:** 2-Hydroxy-6-oxohexa-2,4-diensäure (2-Hydroxymuconsäuresemialdehyd), O=CC=CC=C(O)C(=O)O. Ich wähle ebenfalls sein konjugiertes Enoltautomer.

Lösung

Die folgenden Berechnungen verwenden die molaren Atommassen 12.01 , 1.008 und 16.00 g mol^{-1} für Kohlenstoff, Wasserstoff bzw. Sauerstoff.

8.1

Die Anzahlen der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome in **X1** seien c und o . Für $c \leq o$ würde sich selbst bei Vernachlässigung der Masse des dritten Elements ergeben:

$$w(\text{C}) < \frac{12.01c}{12.01c + 16.00o} \leq \frac{12.01}{12.01 + 16.00} = 0.4288.$$

Dies widerspricht dem gemessenen Kohlenstoffmassenanteil 0.5453 . Daher gilt:

$$\boxed{c > o}.$$

Das erste Kästchen muss angekreuzt werden.

8.2

Wir schreiben die C/H/O-Zusammensetzung als $\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o$. Für ihren Kohlenstoffmassenanteil gilt:

$$\frac{12.01c}{12.01c + 1.008h + 16.00o} = 0.5453.$$

Die Bedingung einer geometrischen Folge lässt sich ohne eine unbeschränkte Suche vollständig überprüfen. In aufsteigender Reihenfolge haben drei ganzzahlige Glieder einer geometrischen Folge die Form

$$kr^2, \quad krs, \quad ks^2,$$

wobei r, s teilerfremde positive ganze Zahlen sind und $s \geq r$ gilt. Die Obergrenze für die Atomanzahl erfordert

$$k(r^2 + rs + s^2) \leq 25.$$

Gleiche Glieder sind wegen $c > o$ ausgeschlossen. Als primitive Tripel verbleiben nur

$$(1, 2, 4), \quad (1, 3, 9), \quad (1, 4, 16), \quad (4, 6, 9).$$

Für jedes Tripel ergibt die Zuordnung seiner Einträge zu c, h, o unter der Bedingung $c > o$:

Primitives Tripel der Atomanzahlen	Mögliche Kohlenstoffprozentsätze bei $c > o$
(1, 2, 4)	54.53, 59.27, 72.73
(1, 3, 9)	58.97, 68.80, 85.03
(1, 4, 16)	59.92, 74.72, 90.56
(4, 6, 9)	49.65, 51.94, 60.68

Die einzige passende Zuordnung lautet

$$c : h : o = 2 : 4 : 1.$$

Tatsächlich gilt:

$$100 w(\text{C}) = 100 \frac{2(12.01)}{2(12.01) + 4(1.008) + 16.00} = 54.526\% \approx 54.53\%.$$

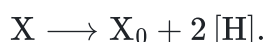
Somit ist

$$\boxed{\text{Verhältnisformel von X1} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}}.$$

Die Summenformel lautet $\text{C}_{2m}\text{H}_{4m}\text{O}_m$. Da das Molekül $7m \leq 25$ Atome enthält, kann m nur 1, 2 oder 3 sein. Eine Verhältnisformel allein legt weder eine Molekülstruktur noch einen eindeutigen SMILES fest.

8.3

In Reaktion (1) verliert **X** zwei Wasserstoffatome:



Reaktion (2) fügt **X0** ein Sauerstoffatom hinzu, ohne seine Gesamtzahl an Wasserstoffatomen zu verändern. Folglich gilt:

$$\begin{aligned} \text{X1} : & \quad \text{C}_{2m}\text{H}_{4m}\text{O}_m, \\ \text{X0} : & \quad \text{C}_{2m}\text{H}_{4m}\text{O}_{m-1}, \\ \text{X} : & \quad \text{C}_{2m}\text{H}_{4m+2}\text{O}_{m-1}. \end{aligned}$$

Mit dem Wasserstoffprozentsatz von **X** ergibt sich:

$$\frac{1.008(4m + 2)}{12.01(2m) + 1.008(4m + 2) + 16.00(m - 1)} = 0.1194.$$

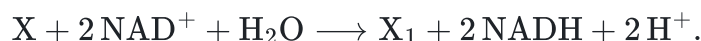
Dies ergibt innerhalb der Rundungsgenauigkeit der Analysedaten $m = 3.00$. Daher gilt:

$$\boxed{\text{X} = \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2}, \quad \text{X}_0 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2, \quad \text{X}_1 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3.$$

Die Überprüfung ergibt:

$$100 w(\text{H}) = 100 \frac{14(1.008)}{118.172} = 11.9419\% \approx 11.94\%.$$

Die zusammengefasste ausgeglichene Oxidationsgleichung lautet:



8.4

Der Kohlenstoffprozentsatz von **X2** beträgt

$$100 - 51.56 - 9.74 = 38.70\%.$$

Für eine Probe von 100 g:

Element	Stoffmenge der Atome
Kohlenstoff	$38.70/12.01 = 3.222 \text{ mol}$
Wasserstoff	$9.74/1.008 = 9.663 \text{ mol}$
Sauerstoff	$51.56/16.00 = 3.223 \text{ mol}$

Damit lautet das empirische Verhältnis

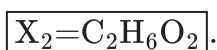
$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 1 : 3 : 1,$$

und die Summenformel ist zunächst $\text{C}_m\text{H}_{3m}\text{O}_m$.

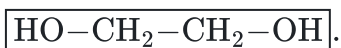
Für eine gewöhnliche neutrale C/H/O-Verbindung mit geschlossener Elektronenschale muss

$$\text{DBE} = \frac{2m + 2 - 3m}{2} = 1 - \frac{m}{2}$$

eine nichtnegative ganze Zahl sein. Daher ist $m = 2$, woraus folgt:



Die Hauptoxidationsfolge weist auf einen primären Alkohol in **X** hin. Die P450-katalysierte oxidative Etherspaltung setzt ein Alkoholfragment frei, wobei diese ursprüngliche Alkoholgruppe erhalten bleibt. Das entstehende Diol mit zwei Kohlenstoffatomen ist daher **Ethan-1,2-diol**, OCCO:



Die geforderte Zeichnung zeigt eine Kette aus zwei durch eine Einfachbindung verbundenen Kohlenstoffatomen mit jeweils einer Hydroxygruppe an jedem Kohlenstoffatom.

Seine berechnete Zusammensetzung lautet

$$w(\text{O}) = 51.556\%, \quad w(\text{H}) = 9.744\%,$$

in Übereinstimmung mit den Angaben.

8.5

Die zweistufige Oxidation



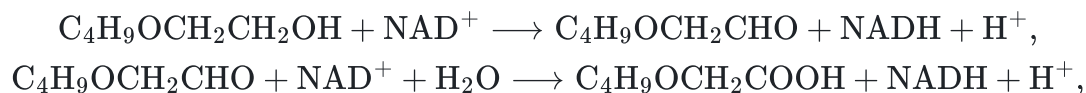
weist **X0** als Aldehyd aus. Daher muss **X3**, das dieselbe funktionelle Gruppe besitzt, ebenfalls ein Aldehyd sein.

Das Ethylenglykolfragment enthält zwei der sechs Kohlenstoffatome von **X**. Das andere Fragment enthält daher vier Kohlenstoffatome. Ein unverzweigter Butylether liefert bei oxidativer Spaltung Butanal. Ein sec-Butylether würde stattdessen ein Keton liefern, während verzweigte Isobutyl- oder tert-Butylstrukturen ein tertiäres Kohlenstoffatom in **X** einführen würden.

Die Strukturen sind daher:

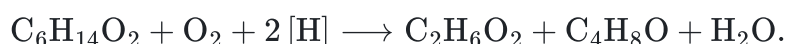
Bezeichnung	Name und SMILES	Halbstrukturformel
X	2-Butoxyethan-1-ol, CCCCOCCO	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
X0	2-Butoxyethanal, CCCCOCC=O	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CHO}$
X1	2-Butoxyessigsäure, CCCCOCC(=O)O	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{COOH}$
X3	Butanal, CCCCO=O	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

Die Oxidationsgleichungen mit Strukturformeln lauten

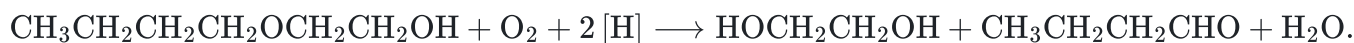


wobei jede C_4H_9 -Gruppe die unverzweigte Butylgruppe ist.

Mit der in der Aufgabe verwendeten Schreibweise 2 [H] für reduzierende Wasserstoffäquivalente lautet die ausgeglichene Monooxygenase-Reaktion:



Mit Strukturformeln:



8.6

Eine stationäre Blutkonzentration von **X** spricht für eine annähernd konstante Bildung von **X1**. Zwischen den Blasenentleerungen nimmt die Gesamtmenge an **X1** im Körper einschließlich des in der Blase zurückgehaltenen Urins zu. Bei der Blasenentleerung wird der angesammelte Metabolit rasch ausgeschieden.

Die Menge fällt nicht auf null, da Metabolit im Blut, in den Geweben und im Restharn verbleibt. Der gesuchte Graph zeigt daher allmähliche Anstiege und abrupte Abfälle auf von null verschiedene Minima:

Graph 1.

8.7

Zunächst wird die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs bestimmt:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = \frac{91.25}{12.01} : \frac{8.75}{1.008} \approx 7 : 8.$$

Damit hat **P** die Summenformel $\text{C}_{7k}\text{H}_{8k}$.

In den ersten drei ausgeglichenen Schritten werden zwei Sauerstoffatome hinzugefügt, die beiden neu hinzugekommenen Wasserstoffatome entfernt und anschließend zwei weitere Sauerstoffatome hinzugefügt. Daher gilt:



Bei der Neutralisation wird folgende Stoffmenge verbraucht:

$$n(\text{KOH}) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(6.41 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 6.41 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Die molare Äquivalentmasse beträgt

$$\frac{0.100 \text{ g}}{6.41 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 156.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Wenn **P3** a Carboxylgruppen besitzt, gilt:

$$M(\text{P3}) = 156.0a \text{ g mol}^{-1}.$$

Vier Sauerstoffatome erlauben höchstens zwei Carboxylgruppen, sodass $a = 1$ oder 2 möglich ist. Zugleich gilt:

$$M(\text{P3}) = 92.134k + 64.00.$$

Für $a = 1$ ergibt sich $k \approx 1$; für $a = 2$ ergibt sich $k \approx 2.69$, was keine ganze Zahl ist. Folglich gilt:



und **P3** besitzt eine Carboxylgruppe. Der monocyclische aromatische Kohlenwasserstoff **P** ist **Toluol**, Cc1ccccc1.

Bei diesem Produkt einer oxidativen Ringspaltung weist die positive Iodoformprobe eine Methylketongruppe, CH_3CO^- , nach. Die allgemeine ausgeglichene Reaktionsgleichung der Nachweisreaktion lautet:



Der gelbe Niederschlag ist **Iodoform**, $\text{IC}(\text{I})\text{I}$.

Damit am geöffneten Ende des aromatischen Rings ein Methylketon entsteht, muss das methylsubstituierte Ringkohlenstoffatom einem hydroxysubstituierten Kohlenstoffatom benachbart sein. Damit ist **P2** als **3-Methylbrenzcatechin**, Oc1c(O)c(C)ccc1, identifiziert.

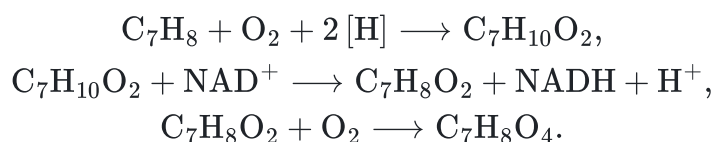
Die hydroxysubstituierten Ringkohlenstoffatome werden mit 1 und 2 und das methylsubstituierte Kohlenstoffatom mit 3 nummeriert. Die Spaltung der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 ergibt



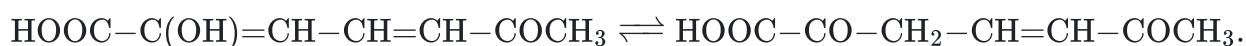
Dies ist **2-Hydroxy-6-oxohepta-2,4-diensäure**, CC(=O)C=CC(=O)C(=O)O. Sie besitzt genau die geforderte Carboxylgruppe und Methylketongruppe.

Bei rückwärtiger Betrachtung ergibt sich für **P1** **cis-3-Methylcyclohexa-3,5-dien-1,2-diol**, O[C@H]1[C@@H](O)C(C)=CC=C1. Zeichnen Sie einen sechsgliedrigen Ring mit Hydroxygruppen an den Positionen 1 und 2 auf derselben Seite, einer Methylgruppe an Position 3 und Doppelbindungen zwischen 3–4 und 5–6. Der angegebene SMILES stellt eines der cis-Enantiomere dar; die Aufgabe legt die vom Enzym ausgewählte absolute Konfiguration nicht fest.

Die drei ausgeglichenen Umwandlungen lauten:



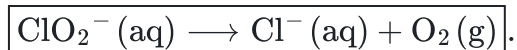
Als gefordertes Tautomer wähle ich das oben gezeigte konjugierte Enol: Seine beiden Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindungen bilden mit den endständigen Carbonylgruppen ein durchgehend konjugiertes System. Sein direktes Ketotautomer ist **2,6-Dioxohept-4-ensäure**, CC(=O)C=CCC(=O)C(=O)O:



8.8

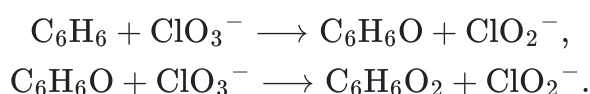
Y4 liefert den von der aromatischen Dioxygenase verwendeten Sauerstoff und ist daher **Disauerstoff**, O_2 , $O=O$.

Die hier relevante sauerstofferzeugende Zersetzung eines anorganischen Anions in wässriger Lösung lautet:



Somit ist **Y2** Chlorit und **Y3** Chlorid. Die Gleichung ist sowohl hinsichtlich der Atome als auch der Ladung ausgeglichen. Es handelt sich um eine interne Redoxreaktion: Chlor wechselt von der Oxidationsstufe $+3$ zu -1 , während die beiden Sauerstoffatome von -2 zu 0 wechseln.

Der vorangehende Elektronenakzeptor ist **Chlorat**, ClO_3^- . Bei seiner Reduktion zu Chlorit wird in jedem Schritt ein Sauerstoffatom auf das organische Substrat übertragen:



Daher ist **T1 Phenol**, Oc1ccccc1, und das nächste Zwischenprodukt ist **Benzol-1,2-diol (Brenzcatechin)**, Oc1ccccc1O.

Die Zuordnungen der Ionen einschließlich der SMILES lauten:

Bezeichnung	Identität	Formel	SMILES
Y1	Chlorat	ClO_3^-	<chem>[O-]Cl(=O)=O</chem>
Y2	Chlorit	ClO_2^-	<chem>[O-]Cl=O</chem>
Y3	Chlorid	Cl^-	<chem>[Cl-]</chem>
Y4	Disauerstoff	O_2	<chem>O=O</chem>

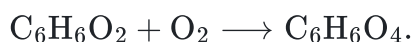
Die lokalisierten Chlor–Sauerstoff-Bindungsordnungen in diesen SMILES stellen mesomere Grenzstrukturen dar. Der übliche SMILES für Disauerstoff kodiert nicht dessen Triplett-Spin im Grundzustand.

Bei **T2** würde eine gewöhnliche Spaltung zwischen den beiden hydroxysubstituierten Kohlenstoffatomen zwei Carboxylgruppen erzeugen, im Widerspruch zur angegebenen Abwesenheit zweier identischer sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen. Stattdessen führt **D2** eine Spaltung neben der Dioleinheit des Brenzcatechins durch. Die entstehende Kette besitzt eine Carboxylgruppe und eine endständige Aldehydgruppe:

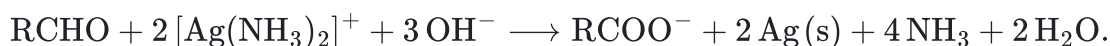


Dies ist **2-Hydroxy-6-oxohexa-2,4-diensäure**, auch **2-Hydroxymuconsäuresemialdehyd** genannt, O=CC=CC(=O)C(=O)O.

Die Bilanz der Ringspaltung lautet:



Seine Aldehydgruppe erklärt die positive Tollens-Probe:



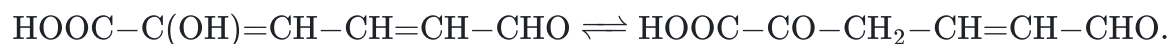
Der ausgefallene Stoff ist metallisches Silber, $[\text{Ag}]$. Das Oxidationsmittel ist **Diamminsilber(I)**, $[\text{NH}_3]_2[\text{Ag}^+]$, mit einer linearen Stickstoff–Silber–Stickstoff-Koordinationsgeometrie.

Chlorid reduziert das Silberreagenz nicht. In ammoniakalischer Lösung kann sich Silberchlorid durch Komplexbildung lösen:



Dies erklärt die in der Aufgabe gemeinte Beobachtung, dass bei **Y3** kein Niederschlag auftritt.

Wie bei **P3** wähle ich die Darstellung von **T2** als konjugiertes Enol. Sein direktes Ketotautomer ist **2,6-Dioxohex-4-ensäure**, $\text{O}=\text{CC}=\text{CCC}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$:



Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.