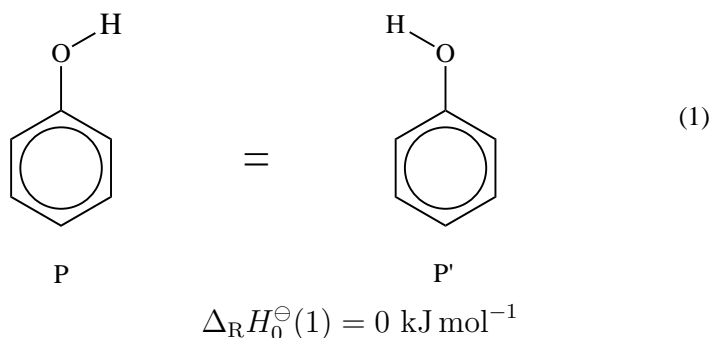


## Übung 16 (Probeklausur)

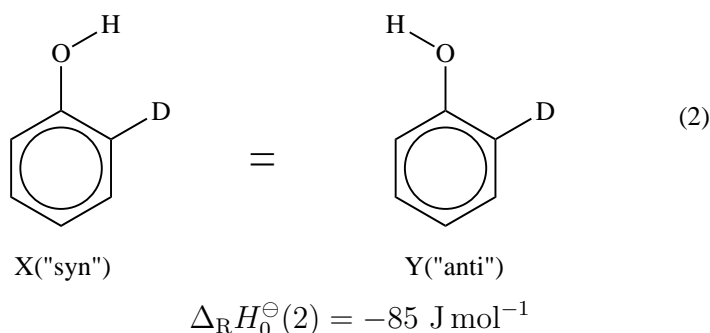
<b>Ausgabe:</b>	Mittwoch 16.01.13, 15 <sup>45</sup> Uhr, HCI J7
<b>Rückgabe:</b>	Mittwoch 16.01.13, 17 <sup>15</sup> Uhr, HCI J7
<b>Besprechung:</b>	Freitag 18.01.13, 9 <sup>45</sup> Uhr, HCI J3 und G7
<b>Aufsicht:</b>	Ľuboř Horný und Peter Kraus
<b>Verantwortlich:</b>	1. Carine Manca Tanner 2. Sieghard Albert

### Reaktionen von Phenol und seinen Derivaten: Konformerenumwandlung und Photolyseprozesse

Phenolderivate haben eine OH-Gruppierung am aromatischen Ringsystem. Sie spielen in vielen Bereichen der Chemie und Biochemie eine Rolle und zeigen eine Reihe von potentiell interessanten Isomerisierungsreaktionen, Konformerenumwandlungen und Photolyseprozessen. Ziel der Aufgabe ist die Untersuchung einiger kinetischer Prozesse mit Bezug auf diese Prozesse. Wir betrachten zunächst gewöhnliches Phenol. Es zeigt eine Umwandlung durch einen Tunnelprozess zwischen zwei planaren Konformeren.

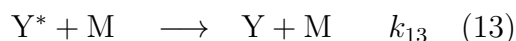
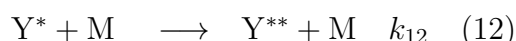
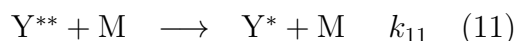
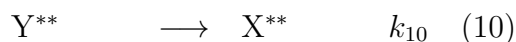
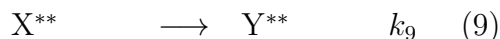
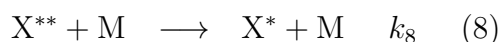
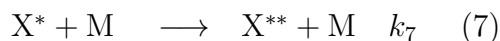
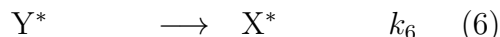
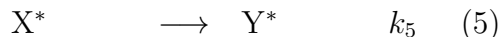
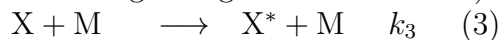


In neuerer Zeit wurde auch das ebenfalls planare Derivat (Isotopomer) mit einer Substitution durch Deuterium in ortho-Position untersucht.

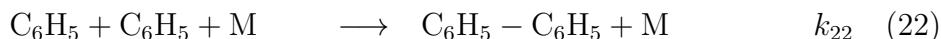
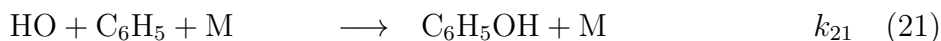
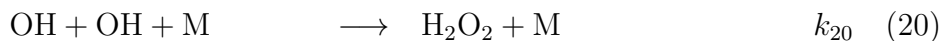
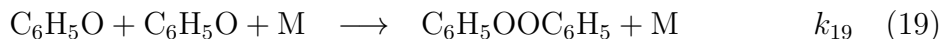
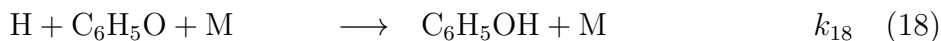
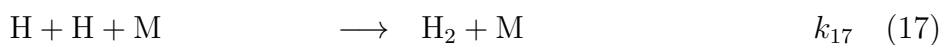
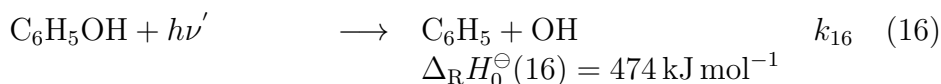
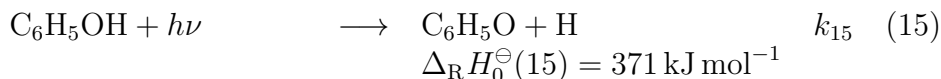


Für die Umwandlung zwischen diesen beiden unterscheidbaren Konformeren wurde theoretisch eine von Null verschiedene Reaktionsenthalpie berechnet. Die Potentialbarriere für die Umwandlung wurde ebenfalls berechnet zu  $E_0 = 14 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Bei geringen Anregungsenergien sind die beiden Konformeren X und Y stabil und wandeln sich nicht ineinander um. Bei höheren Anregungsenergien findet eine Umwandlung statt, wobei wir nur zwei Anregungsstufen mit wachsender Energie berücksichtigen ( $X^*$  und  $X^{**}$ , bzw.  $Y^*$  und  $Y^{**}$ ) und den folgenden detaillierten Mechanismus als Ansatz betrachten (M ist Stosspartner, z.B. das Edelgas Argon im Überschuss).



Weiterhin soll die Photolyse von Phenol betrachtet werden



Ziel der Aufgaben ist es, einige grundlegende Fragen bei solchen Mechanismen zu beantworten. Behandeln Sie die folgenden Fragen bevorzugt in der angegebenen Reihenfolge (das ist aber nicht zwingend). Die Punktzahlen der einzelnen Aufgaben sind in Klammern angegeben. Es müssen nicht alle Aufgaben korrekt gelöst werden, um eine 6 zu erhalten.

## Aufgaben

- 16.1 Schreiben Sie die Geschwindigkeitsgesetze für die Elementarreaktionen (3), (4), (5), (15), (17), (18) nieder (d.h. die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  $v_c$ . Vorsicht! Bei Bedarf Begründung angeben).  
(4 Punkte)
- 16.2 Was ist die Molekularität der Reaktionen (3), (4), (5), (15), (17), (18) ? (Bei Bedarf Begründung angeben und den Reaktionstypus genauer charakterisieren)  
(4 Punkte)
- 16.3 Was ist die Reaktionsordnung der Reaktionen (3), (4), (5), (15), (17), (18) bezüglich aller in der Reaktionsgleichung vorkommenden Partner und total? (Vorsicht! Bei Bedarf Begründung angeben)  
(4 Punkte)
- 16.4 Geben Sie die Dimensionen und mögliche Einheiten der Geschwindigkeitskonstanten  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_5$ ,  $k_{15}$ ,  $k_{17}$ ,  $k_{18}$  an.  
(3 Punkte)
- 16.5 Für welche der Reaktionen (3), (5), (17), (18) weicht die scheinbare Reaktionsordnung von der wahren Reaktionsordnung ab (unter den genannten Voraussetzungen für M)? Geben Sie jeweils die wahre und die scheinbare Reaktionsordnung an, sowie den Ausdruck für die scheinbare Geschwindigkeitskonstante.  
(3 Punkte)
- 16.6 Geben Sie die Frequenzen  $\nu$  und  $\nu'$  (in Hz) an, die das Licht mindestens haben muss, damit die Reaktionen gemäss Gl. (15) und (16) stattfinden können. Geben Sie auch die hierzu gehörenden Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$ ,  $\tilde{\nu}'$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und Wellenlängen  $\lambda$ ,  $\lambda'$  (in nm) des Lichtes an, und benennen Sie die dazu gehörenden Spektralbereiche.  
(4 Punkte)
- 16.7 Geben Sie ein experimentelles Verfahren an, mit dem man die Geschwindigkeitskonstante  $k_{22}$  der Reaktion (22) messen könnte (Skizze anfertigen).  
(3 Punkte)
- 16.8 Für die Umwandlung zwischen den Konformeren in den Reaktionen (1) und (2) kann man näherungsweise den "Torsionswinkel"  $\alpha$  zwischen der COH-Ebene und der Ebene des Phenylrings als Reaktionskoordinate betrachten, wobei sich die Potentialminima bei  $0^\circ$  und  $180^\circ$  befinden und Übergangszustände bei  $90^\circ$  und  $270^\circ$ .
- 16.8.1 Fertigen Sie eine halbquantitative Skizze der potentiellen Energie als Funktion der Reaktionskoordinate (Winkel  $\alpha$ ) an. (In der Born-Oppenheimer-Näherung ist es die

gleiche Funktion für (1) und (2)).  
(2 Punkte).

16.8.2 Begründen Sie, warum  $\Delta_{\text{R}}H_0^{\ominus}(1) = 0$  für die Reaktion (1) gilt.  
(1 Punkt)

16.8.3 Begründen Sie unter Berücksichtigung der quantisierten Energieniveaus in dem Schema Ihrer Skizze, warum die Reaktion (2)  $\Delta_{\text{R}}H_0^{\ominus}(2) \neq 0$  haben kann.  
(2 Punkte)

16.8.4 Ist der Übergangszustand der Reaktion (1) chiral?  
(1 Punkt)

16.8.5 Ist der Übergangszustand der Reaktion (2) chiral?  
(1 Punkt)

16.8.6 Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (2) von X nach Y mit der Theorie des Übergangszustandes mit folgenden, stark vereinfachenden Annahmen:  
Die Energiebarriere sei  $E_0(X \rightarrow Y) = 14 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Die Rotationskonstanten  $\tilde{A}$ ,  $\tilde{B}$ ,  $\tilde{C}$  und alle Schwingungswellenzahlen  $\tilde{\nu}_i$  im Molekül X und im Übergangszustand seien gleich (also  $\tilde{A}_{\text{X}} = \tilde{A}^{\ddagger}$  etc.,  $\tilde{\nu}_{1,\text{X}} = \tilde{\nu}_1^{\ddagger}$  etc.) mit Ausnahme der Torsionsschwingung  $\nu_{\text{T}}$  des Konformeren X, die der Reaktionskoordinate zugeordnet wird (mit der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{\text{T}} = 310 \text{ cm}^{-1}$ ).

Geben Sie mit diesen Annahmen den allgemeinen Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  an sowie Zahlenwerte für  $k_2$  bei 10 K, 100 K, 300 K, 800 K und 1000 K und ermitteln Sie näherungsweise die Arrhenius-Aktivierungsenergie im Bereich 10 K bis 1000 K.

Diskutieren Sie kritisch, unter welchen Voraussetzungen die Theorie des Übergangszustandes hier angewendet werden kann.

(6 Punkte)

(Gesamtaufgabe: 13 Punkte)

16.9 Für den tiefsten Quantenzustand und einen Quantenzustand mit Torsionsanregung wurden spektroskopisch Tunnelaufspaltungen  $\Delta\tilde{\nu}_0 = 0.0019 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta\tilde{\nu}_1 = 0.0896 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Ermitteln Sie die hierzu gehörende Perioden  $\tau_0$  und  $\tau_1$ , sowie die Umwandlungszeiten  $t_0(\text{P} \rightarrow \text{P}')$  und  $t_1(\text{P} \rightarrow \text{P}')$ . Diskutieren Sie die Werte im Vergleich zu den Werten aus der Theorie des Übergangszustandes in Aufgabe 8, falls Sie diese ermittelt haben. Schreiben Sie die zugrunde liegenden allgemeinen Gleichungen für den Tunnelprozess auf und diskutieren Sie kurz das kinetische Verhalten im Vergleich zu einer gewöhnlichen Kinetik 1. Ordnung.

(4 Punkte)

16.10 Der van-der-Waals-Radius von Phenol ist  $r_{\text{P}} = 0.55 \text{ nm}$  und für den Stosspartner M (Argon-Atom)  $r_{\text{Ar}} = 0.34 \text{ nm}$ .

16.10.1 Berechnen Sie mit diesen Radien die Geschwindigkeitskonstante  $k_4$  der Stossdesaktivierungsreaktion (4) bei  $T = 300 \text{ K}$  nach dem Modell harter Kugeln.

(2 Punkte)

- 16.10.2 Berechnen Sie die mit dieser Geschwindigkeitskonstante abgeschätzte Druckverbreiterung einer entsprechenden Spektrallinie im Infrarotspektrum bei  $1000\text{ cm}^{-1}$ , bei einem Argon-Druck  $p_{\text{Ar}} = 1\text{ mbar}$  und  $T = 300\text{ K}$ .  
(2 Punkte).

(Gesamtaufgabe: 4 Punkte)

- 16.11 Im Spektrum von Phenol bei  $300\text{ nm}$  sei eine Linienverbreiterung (FWHM)  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{P}} = 7\text{ cm}^{-1}$  gemessen worden, die einer Prädissoziation nach Gl. (15) zugeordnet wird. Was ist die betreffende Geschwindigkeitskonstante  $k_{15}$  mit dieser Annahme? Berechnen Sie die Dopplerradienbreite  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{D}}$  bei  $300\text{ K}$  und vergleichen Sie mit  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{P}}$ .

(4 Punkte)

- 16.12 Ermitteln Sie die Bruttoreaktion im Mechanismus aus allen Reaktionen (3) bis (14).

(2 Punkte)

- 16.13 Handelt es sich bei dem Mechanismus aus den Reaktionen (3) bis (14) um eine Kettenreaktion? Begründen Sie Ihre Antwort.

(2 Punkte)

- 16.14 Geben Sie ein allgemeines exaktes Lösungsverfahren für den Mechanismus aus den Reaktionen (3) bis (14) an (unter den anfangs genannten Bedingungen für den Stosspartner, M im Überschuss). Begründen Sie das allgemeine Lösungsverfahren für diese Bedingungen. Diskutieren Sie die allgemeine Lösung (mathematische Form) und wie man hieraus alle zeitabhängigen Konzentrationen der Moleküle im Mechanismus sowie die effektive Geschwindigkeitskonstante der Bruttoreaktion erhalten kann (allgemeine Gleichungen, Ausdrücke).

(6 Punkte)

- 16.15 Hin- und Rückreaktion (2)

- 16.15.1 Berechnen Sie für die Hinreaktion (2) von X nach Y die effektive Geschwindigkeitskonstante auf der Grundlage eines vereinfachten Mechanismus aus den Reaktionen (3), (4), (5), (13) mit Hilfe der Bodensteinschen Quasistationarität für  $X^*$  und  $Y^*$ .

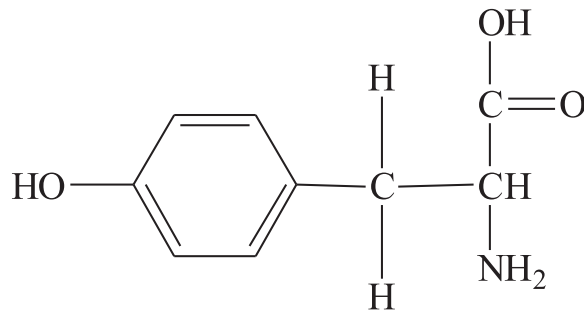
(4 Punkte)

- 16.15.2 Berechnen Sie für die Rückreaktion von Y nach X die effektive Geschwindigkeitskonstante aus dem Mechanismus aus den Reaktionen (14), (13), (6), (4) analog zu Aufgabe 16.15.1 und berechnen Sie die Relaxationszeit für die Relaxation ins Gleichgewicht.

(4 Punkte)

(Gesamtaufgabe: 8 Punkte)

16.16 Die Aminosäure Tyrosin



kann als Phenolderivat betrachtet werden. Ist sie chiral? Begründen Sie Ihre Antwort und äussern Sie sich zur eventuellen Racemisierungsgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur. Welches Enantiomere kommt in Biopolymeren vor? Diskutieren Sie einige plausible Konformere des natürlichen Enantiomeren und stellen Sie ein kinetisches Reaktionsschema (Mechanismus) für die Umwandlung zwischen diesen Konformeren auf. (6 Punkte).

16.17 Wenn Ihnen Zeit verbleibt:

- 16.17.1 Diskutieren Sie die allgemeine exakte Lösung für den vereinfachten Mechanismus aus den Reaktionen (3), (4), (5), (6), (13), (14) (d.h. Vernachlässigung von X\*\* und Y\*\*) und die Lösung mit Hilfe der Bodensteinschen Quasistationarität für X\* und Y\*. Geben Sie die Formel für die Lösung mit Hilfe der Quasistationarität explizit an. (5 Punkte, evtl. mehr)
- 16.17.2 Formulieren Sie für die exakte Lösung den Ansatz und diskutieren Sie, wie man die Relaxationszeit prinzipiell aus der Lösung ermitteln kann. (2 Punkte)
- 16.17.3 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante bei 300 K mit der vereinfachenden Annahme, dass die Zustandssummen von X und Y gleich sind und nur der Energieunterschied zwischen den Grundzuständen berücksichtigt werden muss. (2 Punkte)

(Gesamtaufgabe: 9 Punkte, evtl. mehr)

Version von 16. Januar 2013