

# Übung 10

Ausgabe 07.05.2018

Abgabe 14.05.2018

## 1 Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten

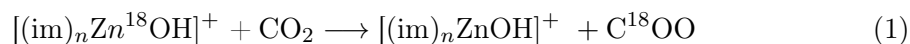
Im folgenden wird die Temperaturabhängigkeit der säurekatalysierten Hydrolyse von Saccharose zu Fructose und Glucose (=“Invertzucker”) untersucht. Die Temperaturabhängigkeit von  $k$  ist in untenstehender Tabelle wiedergegeben.

Temperatur [K]	$k$ [s <sup>-1</sup> ]
290	1.5
300	2.9
310	5.7

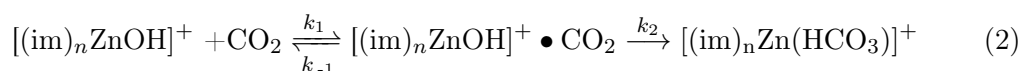
1. Fertigen Sie einen Arrhenius-Plot an. Wie gross ist die Aktivierungsenergie und der prä-exponentielle Faktor in der Arrhenius-Gleichung für diese Hydrolysereaktion?
2. Welche Grössen gehen laut Übergangszustandstheorie in das Argument der Exponentialfunktion im Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante ein?
3. Bei der Analyse der Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen wird häufig die Arrhenius-Gleichung mit einem konstanten (temperaturunabhängigen) präexponentiellen Faktor angewendet. Begründen Sie diese Annahme im Hinblick auf den Ansatz aus der Übergangszustandstheorie.

## 2 Gekoppelte Reaktionen

Die Reaktivität verschiedener Modellkomplexe für das Enzym Carboanhydrase wurde experimentell durch Messungen im Massenspektrometer bei  $T = 400$  K bestimmt (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5087-5090). Dabei konnte ein Austausch von isotoopenmarkiertem Sauerstoff gemäss folgender Gleichung beobachtet werden (im = Imidazol).



Eine genauere Analyse zeigte, dass diese Austauschreaktion über insgesamt rund 10 Teilschritte erfolgt. In dieser Aufgabe betrachten wir jedoch nur den für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmenden Teil des Mechanismus, eine Kombination der ersten beiden Teilschritte



1. Zeigen Sie, dass die effektive Geschwindigkeitskonstante für die Bildung des Produkts (Hydrogencarbonatkomplex  $[(\text{im})_n\text{Zn}(\text{HCO}_3)]^+, \mathbf{P}$ ) als

$$k_{\text{eff}} \approx k_2 \cdot K_1 \quad \text{mit} \quad K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

berechnet werden kann.

Stellen Sie dazu zunächst das Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von  $\mathbf{P}$  aus dem Intermediat auf. Einen Ausdruck für die Konzentration des Intermediats (Begegnungskomplex  $[(\text{im})_n\text{ZnOH}]^+ \bullet \text{CO}_2, \mathbf{EC}$ ) erhalten Sie aus dem Geschwindigkeitsgesetz für  $[\mathbf{EC}]$  unter Anwendung des Stationaritätsprinzips

$$\frac{d[\mathbf{EC}]}{dt} = 0.$$

Nehmen Sie weiterhin an, dass aufgrund der Reaktionsbedingungen  $k_2 \ll k_{-1}$  gilt.

2. Für das Gleichgewicht (zwischen dem EC Komplex und dem ungebundenem E und C) wurden für die unterschiedlichen Komplexe mit  $n$  Imidazol-liganden folgende freie Enthalpien  $\Delta G$  berechnet:

$n$	1	2	3
$\Delta G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	60.7	79.3	86.4

Berechnen Sie die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten  $K_1$ .

3. Für die Reaktion  $\mathbf{EC} \rightarrow \mathbf{P}$  wurden folgende Aktivierungsbarrieren berechnet:

$n$	1	2	3
$\Delta G^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	50.0	18.0	23.9

Ermitteln Sie hieraus unter Verwendung der *transition-state theory* (Theorie des aktivierten Komplexes) die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten

$$k^{\text{TST}} = \frac{k_{\text{B}}T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}. \quad (3)$$

$h$  ist hierbei das Plancksche Wirkungsquantum und  $k_{\text{B}}$  die Boltzmannkonstante.

4. Berechnen Sie die effektiven Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{eff}}$  unter Verwendung der Ergebnisse aus den Aufgabenteilen 2 und 3. Interpretieren Sie die Ergebnisse mit Hinblick auf die Anzahl an Imidazol-liganden.