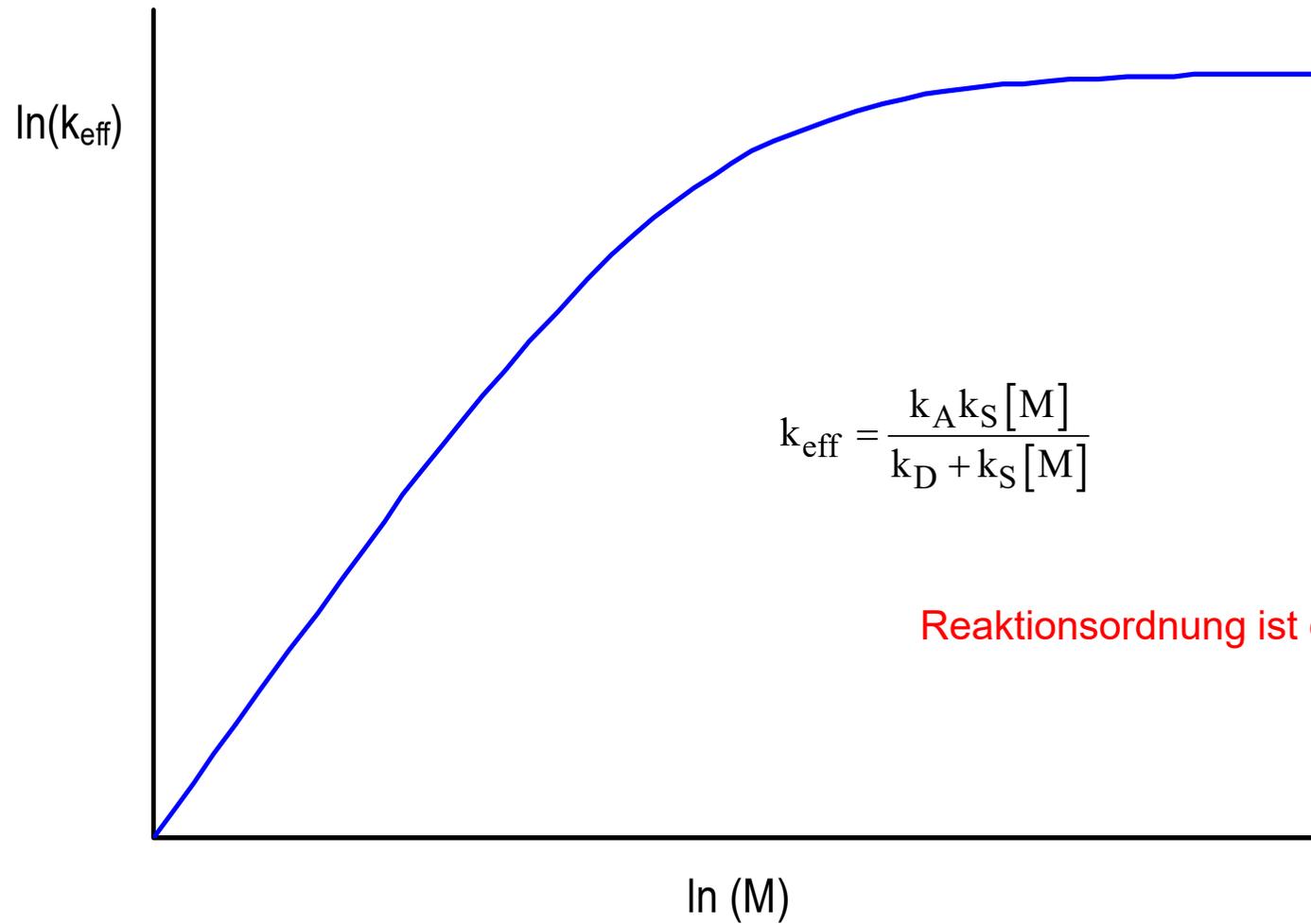
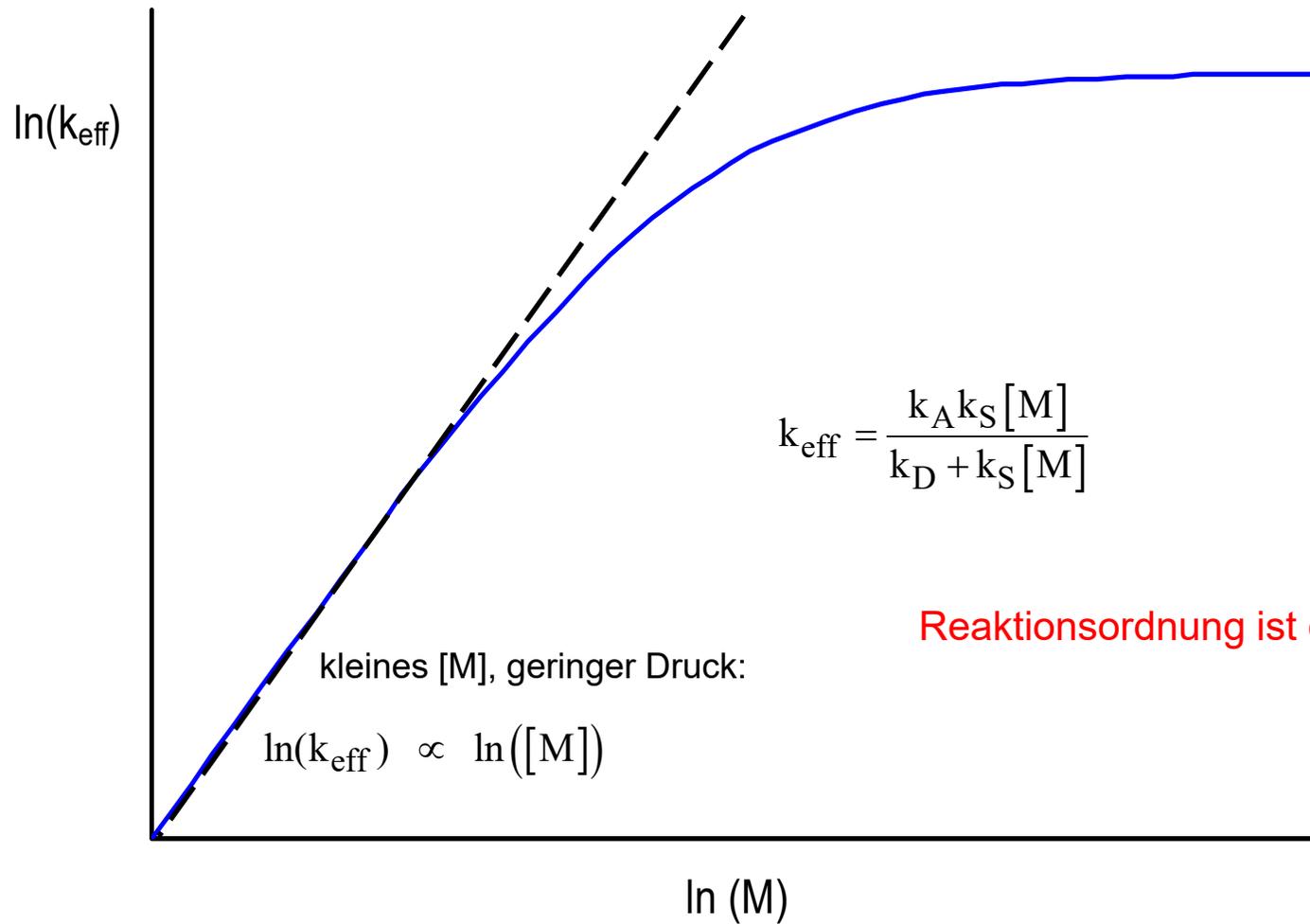


1.3.4.1 Assoziationsreaktionen: Radikal-Radikal-Rekombination

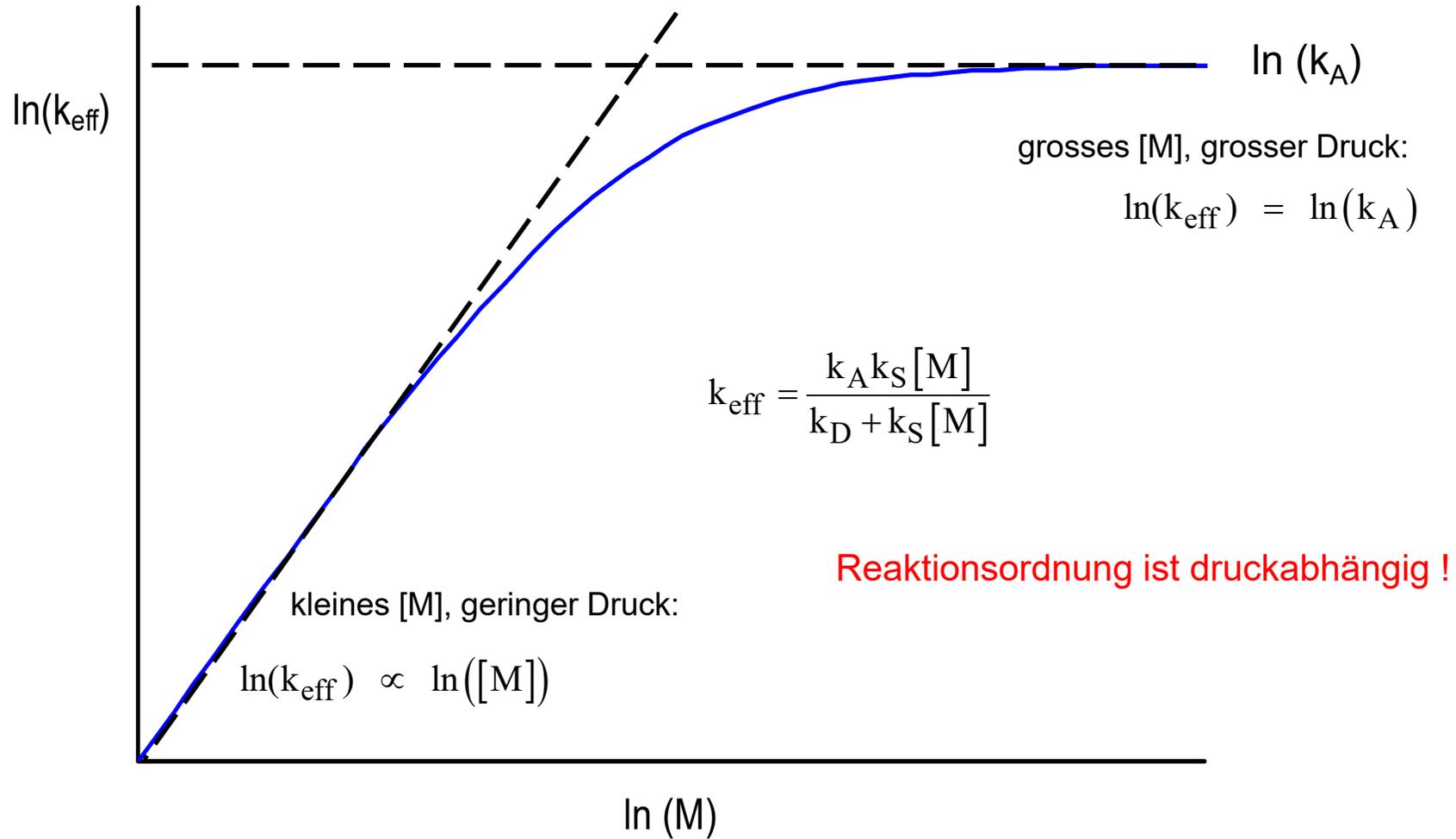


Reaktionsordnung ist druckabhängig !

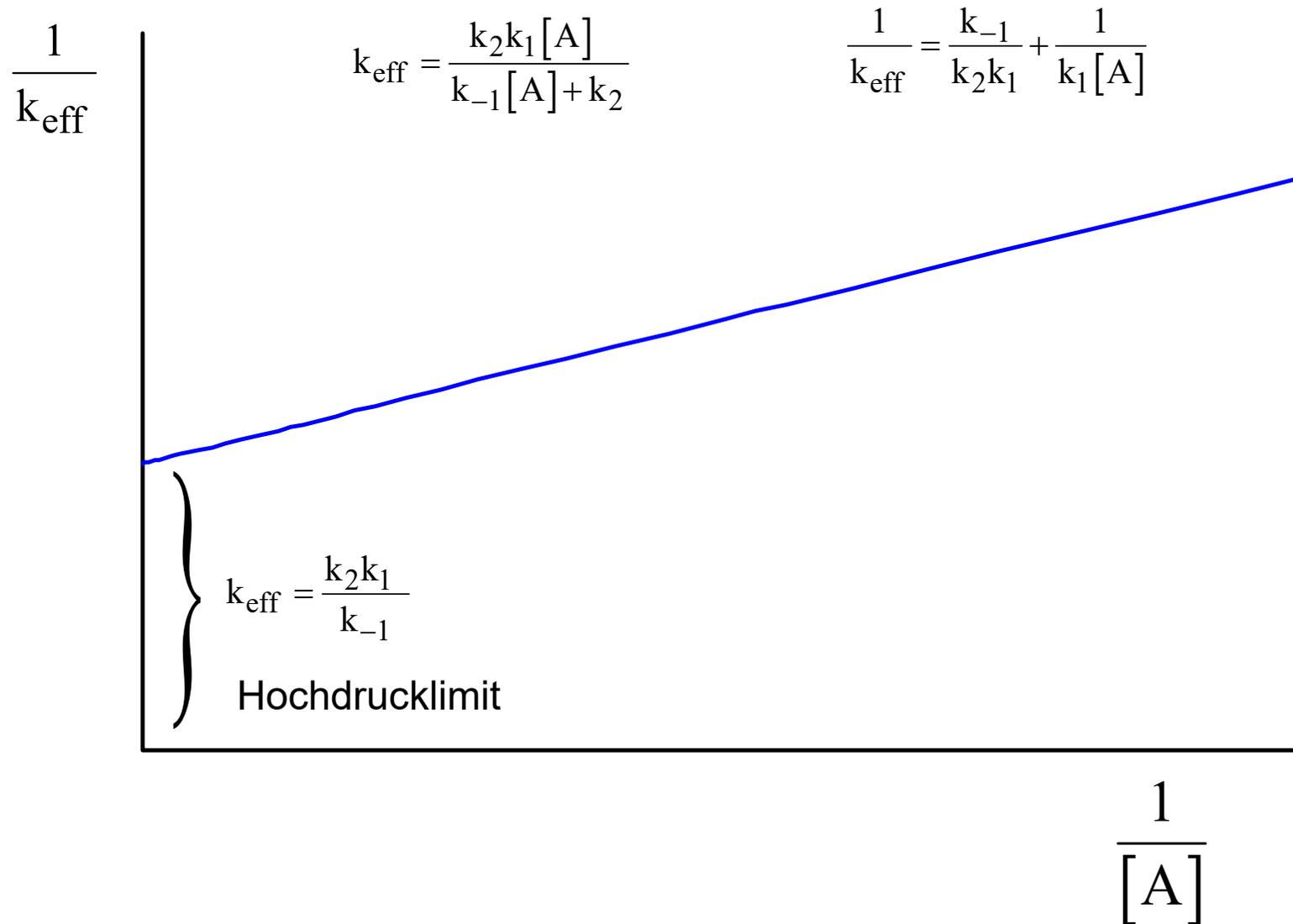
1.3.4.1 Assoziationsreaktionen: Radikal-Radikal-Rekombination



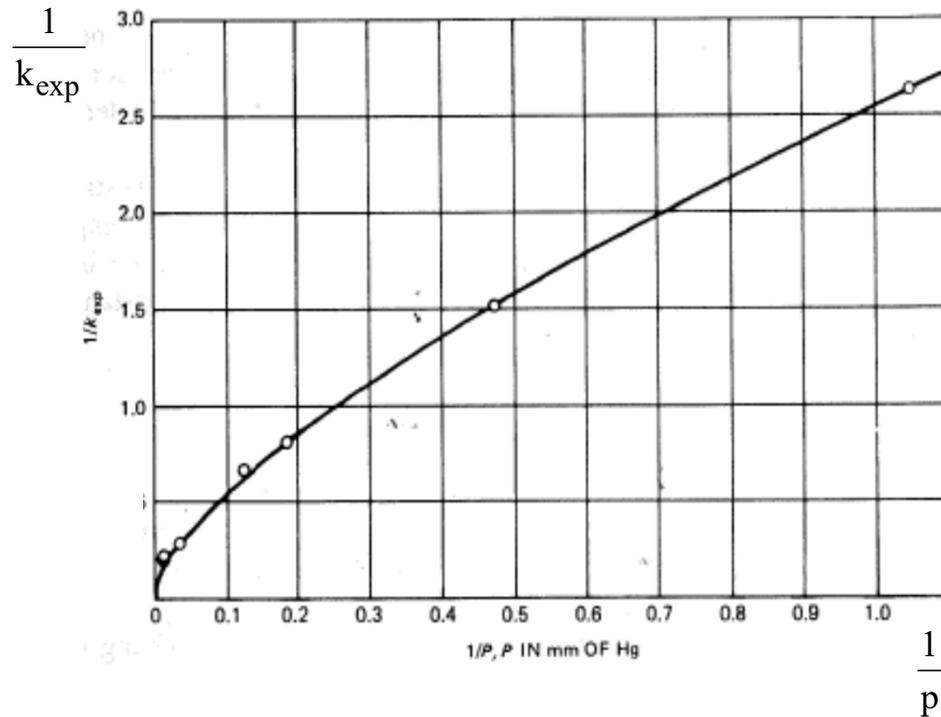
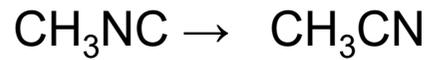
1.3.4.1 Assoziationsreaktionen: Radikal-Radikal-Rekombination



1.3.4.2 Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus für unimolekulare Reaktionen



1.3.4.2 Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus für unimolekulare Reaktionen



Quelle: F.W. Schneider, B. S. Rabinovich,
J.Am.Chem.Soc., 84, 4215 (1962)

Ethylen

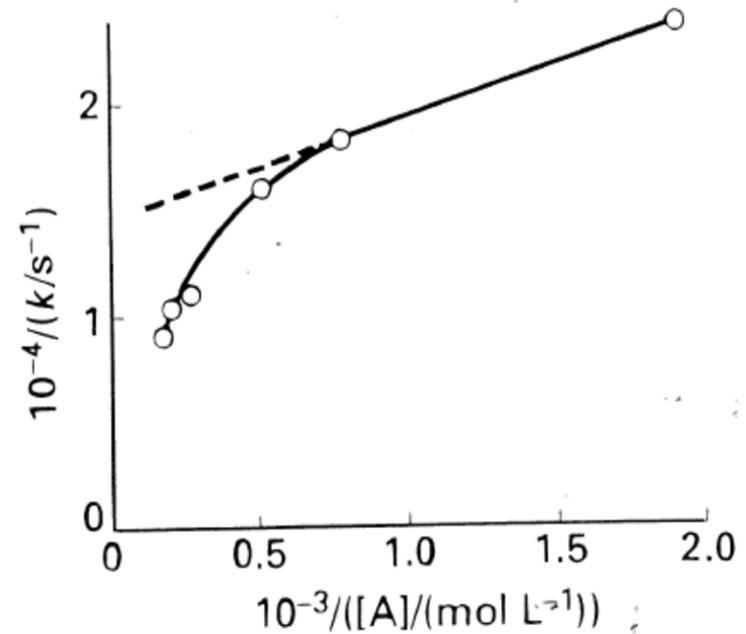
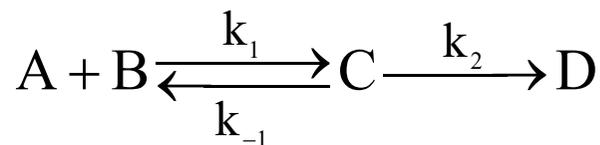


Abb. 25.15 Die Druckabhängigkeit der unimolekularen Isomerisierung von *trans*-CHD = CHD zeigt deutliche Abweichungen von der durch Gl. (25-30) auf der Grundlage des Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus vorhergesagten Gerade.

Quelle: Atkins

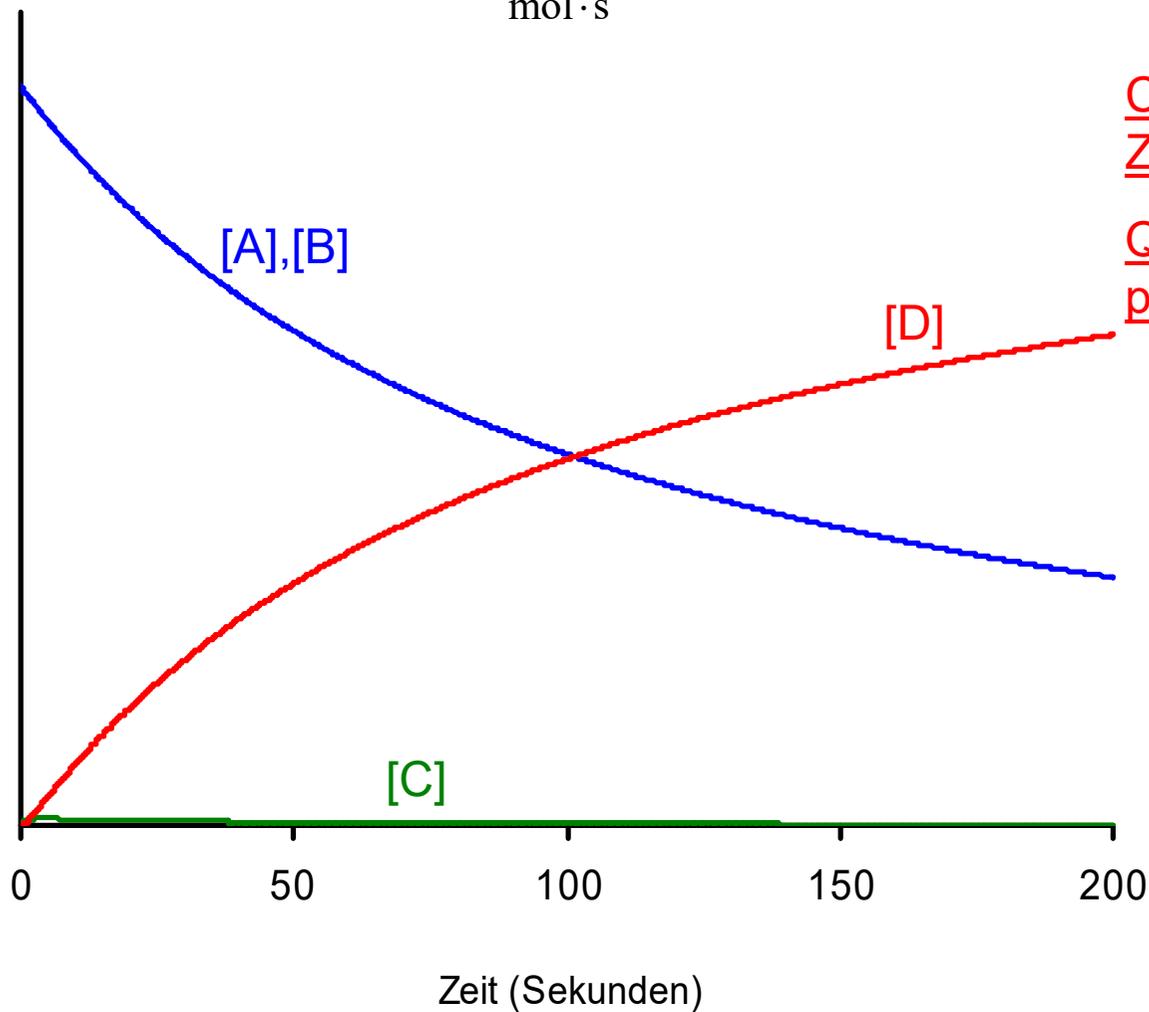
a) $k_1, k_{-1} \ll k_2$



1.3.5 Reaktionen mit vorgelagerter Rückreaktion

Konzentration
[A],[B],[C],[D]

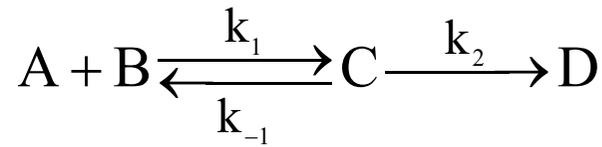
$$k_1 = 0.01 \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}} \quad k_{-1} = 0.01 \text{s}^{-1} \quad k_2 = 1 \text{s}^{-1}$$



C kurzlebiges
Zwischenprodukt

Quasistationaritäts
prinzip!

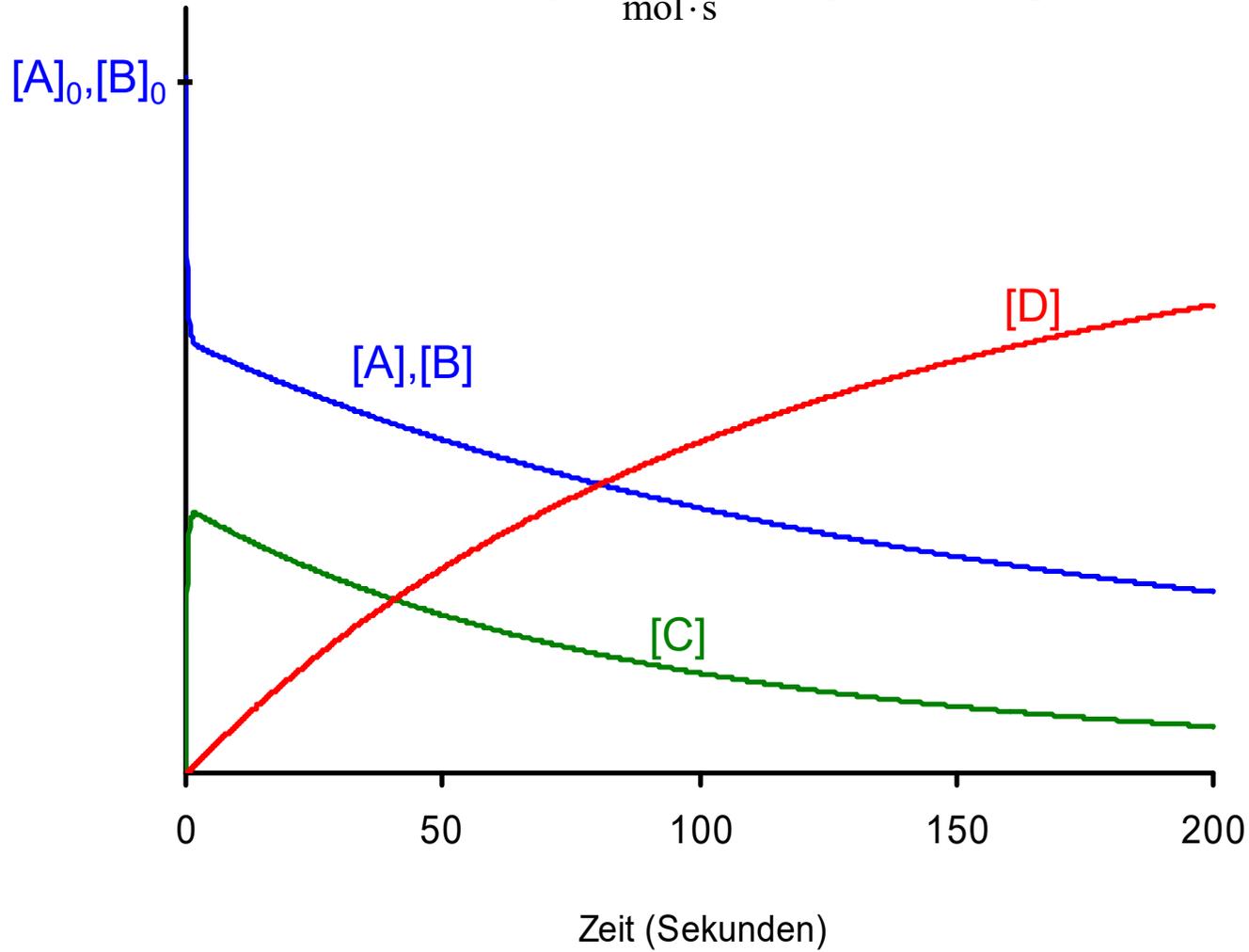
b) $k_1, k_{-1} \gg k_2$



1.3.5 Reaktionen mit vorgelagerter Rückreaktion

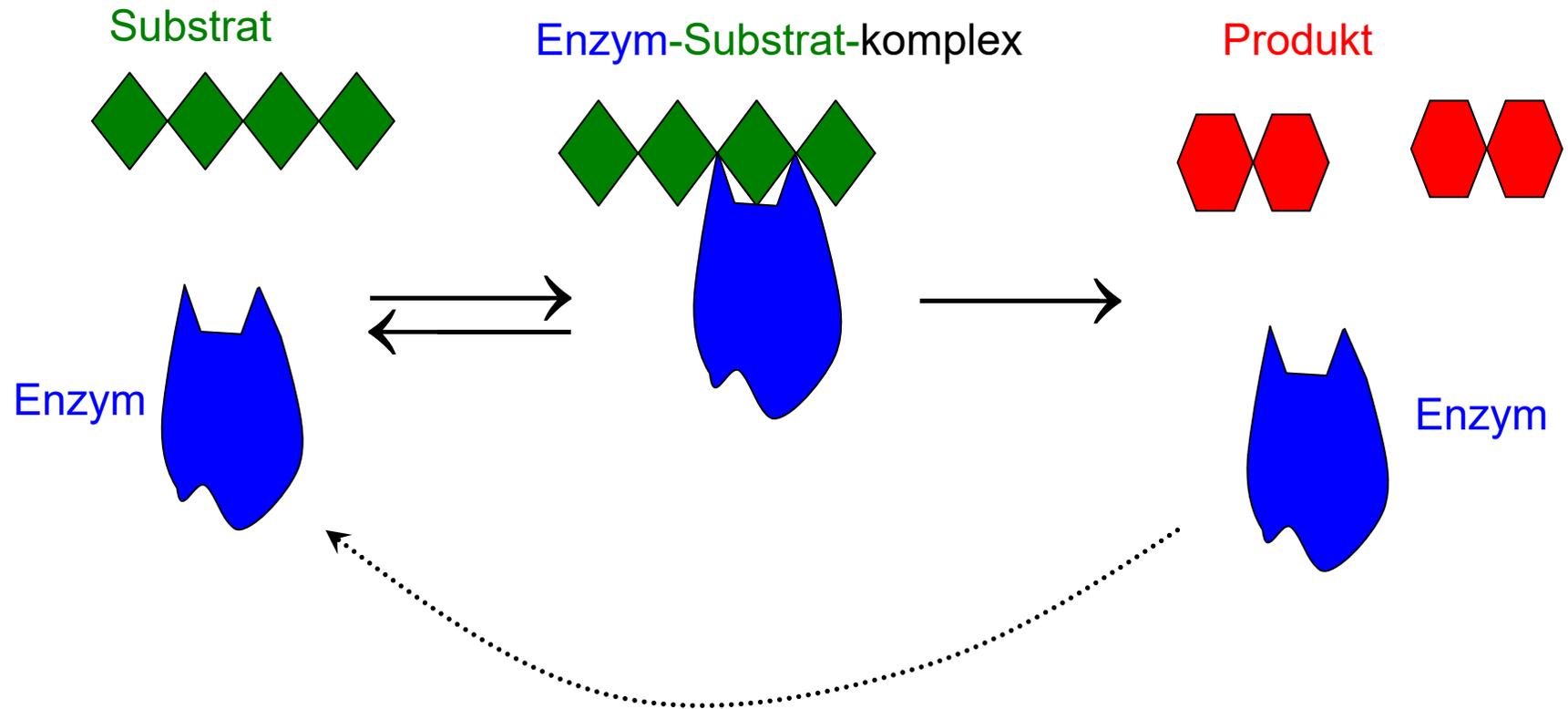
Konzentration
[A],[B],[C],[D]

$$k_1 = 1 \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}} \quad k_{-1} = 1 \text{s}^{-1} \quad k_2 = 0.02 \text{s}^{-1}$$

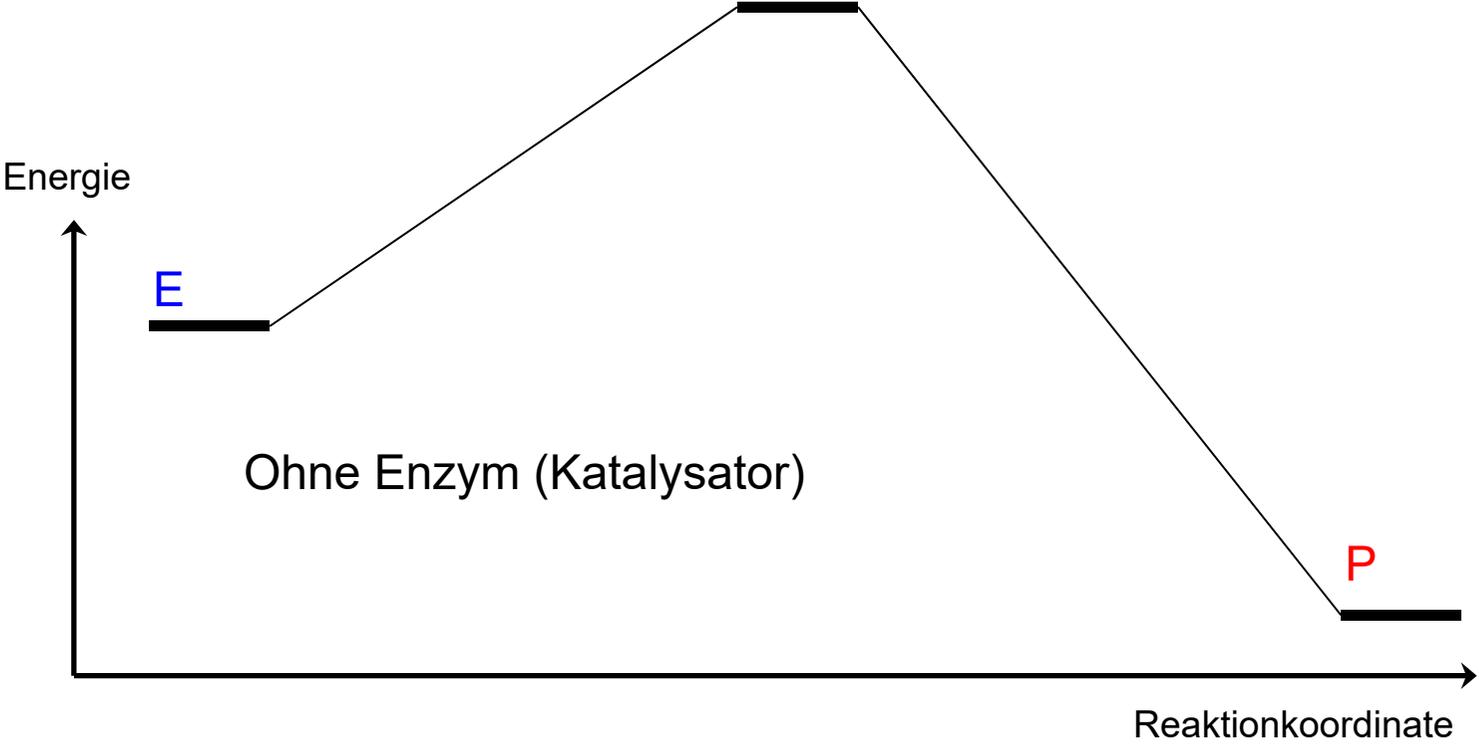
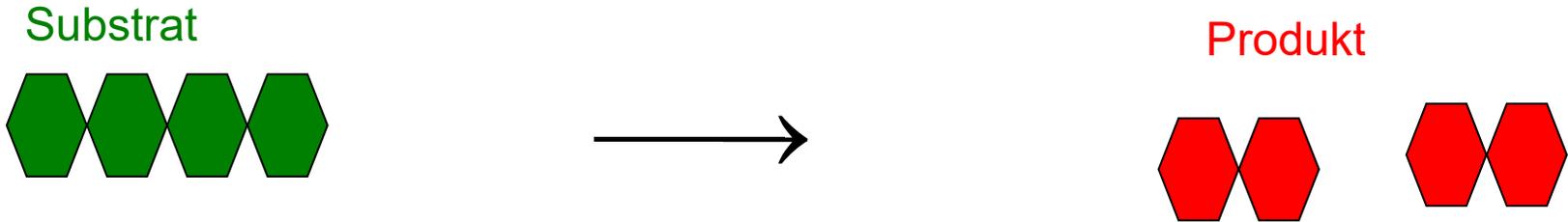


Vorgelagertes
Gleichgewicht

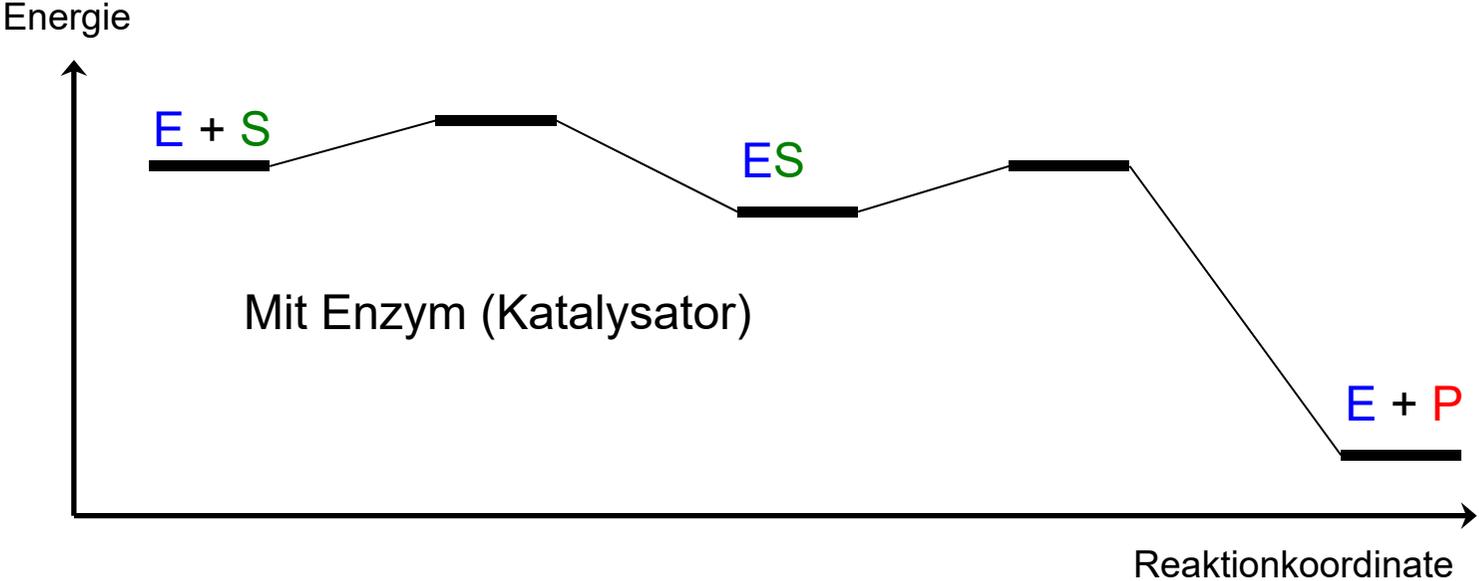
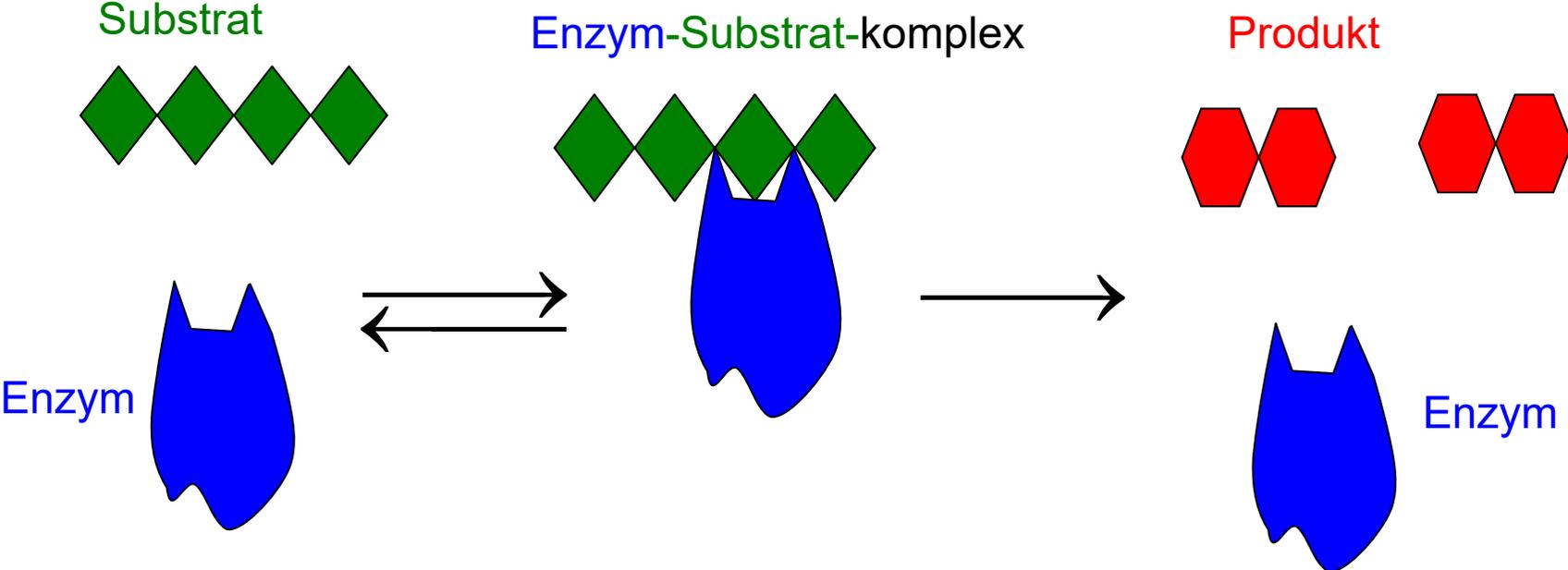
1.3.5.3 Enzymkatalyse



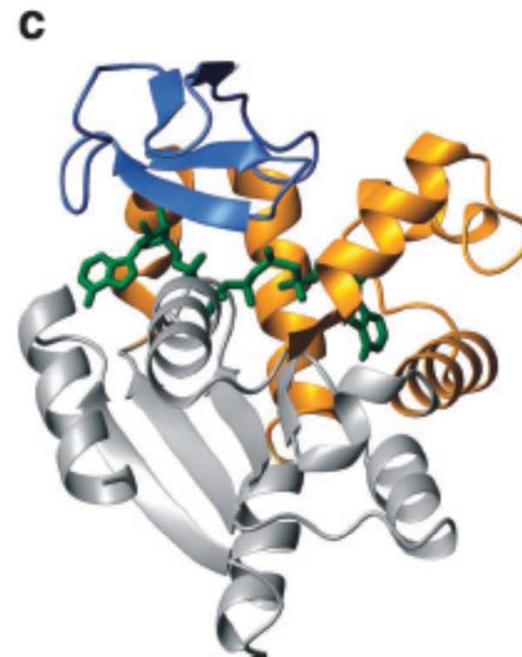
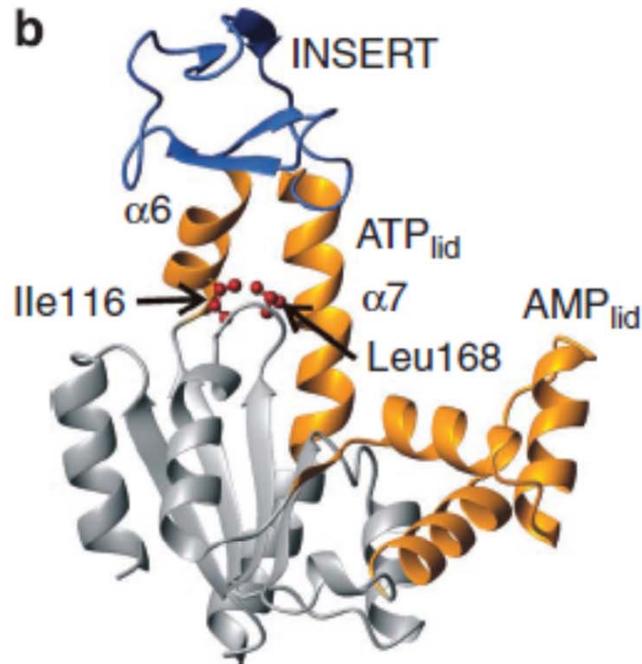
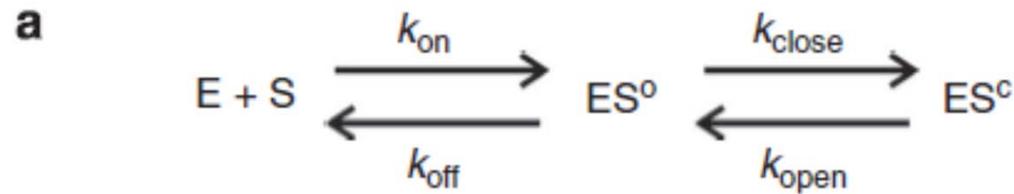
Ohne Enzym



Enzymkatalyse



N.B.: Kinetik der Enzym-Katalyse kann aber auch komplizierter sein.....



ARTICLE

Received 15 Jul 2010 | Accepted 5 Oct 2010 | Published 16 Nov 2010

DOI: 10.1038/ncomms1106

Overlap between folding and functional energy landscapes for adenylate kinase conformational change

Ulrika Olsson¹ & Magnus Wolf-Watz¹

N.B.: Kinetik der Enzym-Katalyse kann aber auch komplizierter sein.....

ARTICLE

Received 15 Jul 2010 | Accepted 5 Oct 2010 | Published 16 Nov 2010

DOI: [10.1038/ncomms1106](https://doi.org/10.1038/ncomms1106)

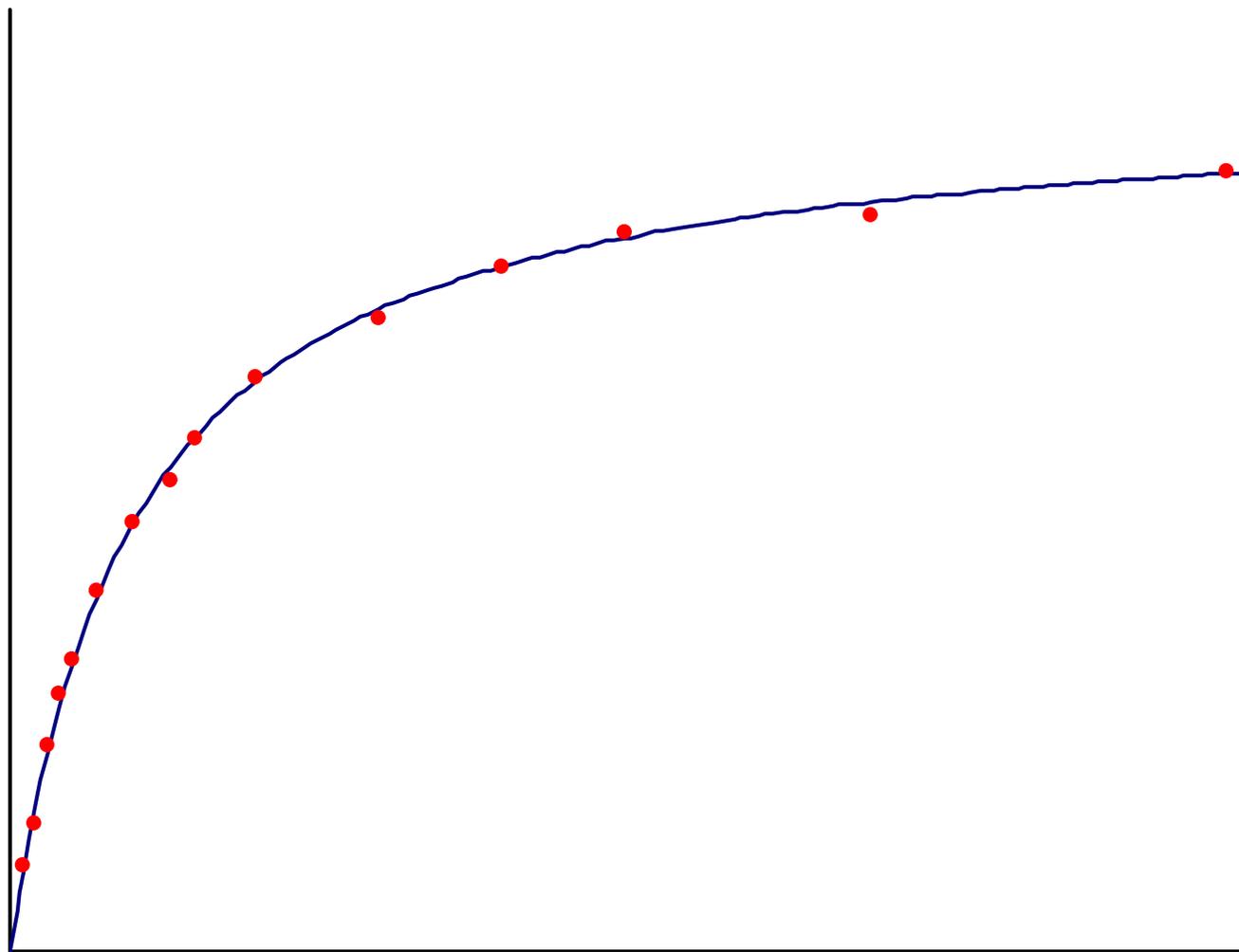
Overlap between folding and functional energy landscapes for adenylate kinase conformational change

Ulrika Olsson¹ & Magnus Wolf-Watz¹

$$r = \frac{d[P]}{dt}$$

„Michaelis-Plot“

Reaktions-
geschwindig-
keit



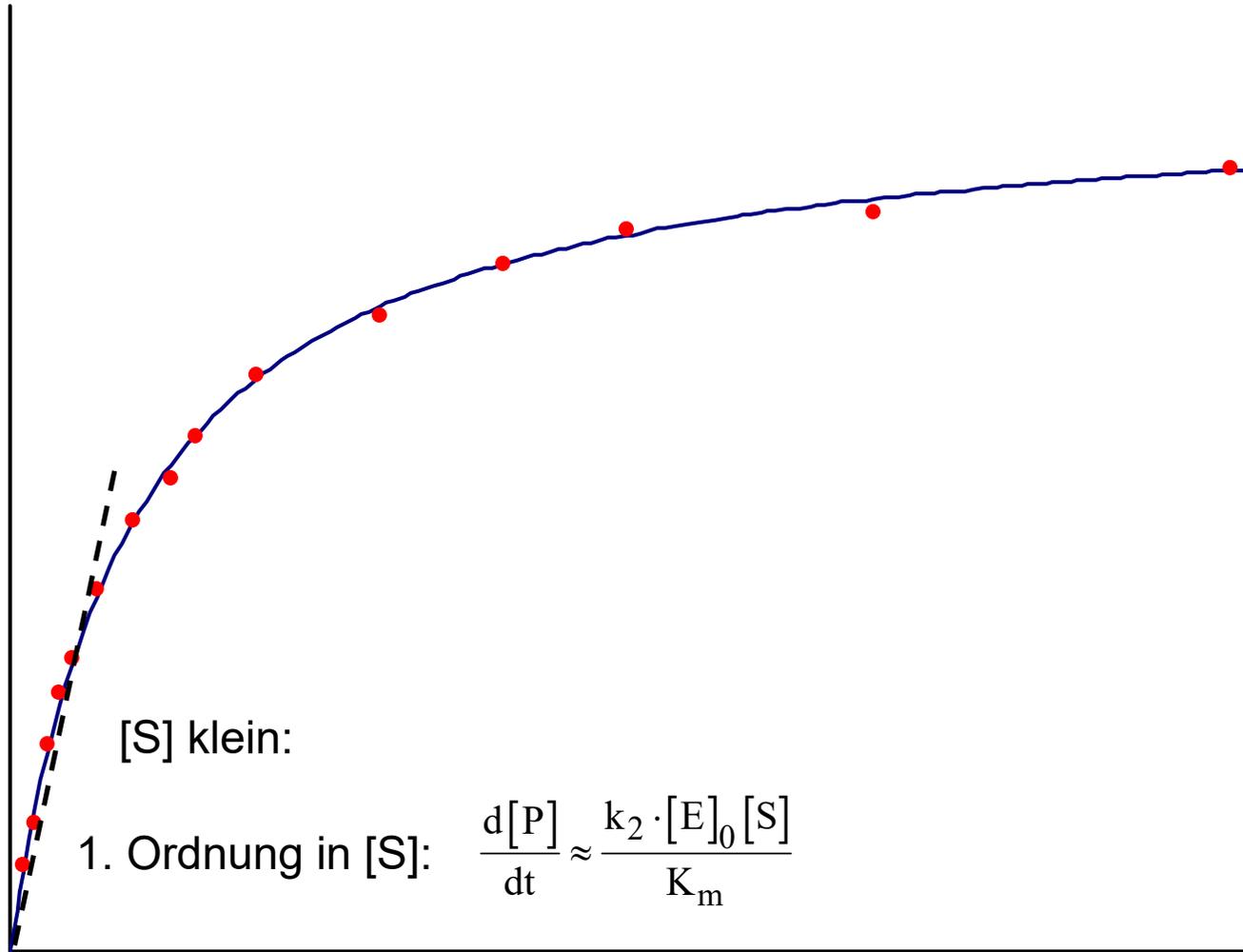
Substratkonzentration

[S]

$$r = \frac{d[P]}{dt}$$

„Michaelis-Plot“

Reaktions-
geschwindigkeit



[S] klein:

1. Ordnung in [S]: $\frac{d[P]}{dt} \approx \frac{k_2 \cdot [E]_0 [S]}{K_m}$

Substratkonzentration [S]

$$r = \frac{d[P]}{dt}$$

„Michaelis-Plot“

Reaktions-
geschwindig-
keit

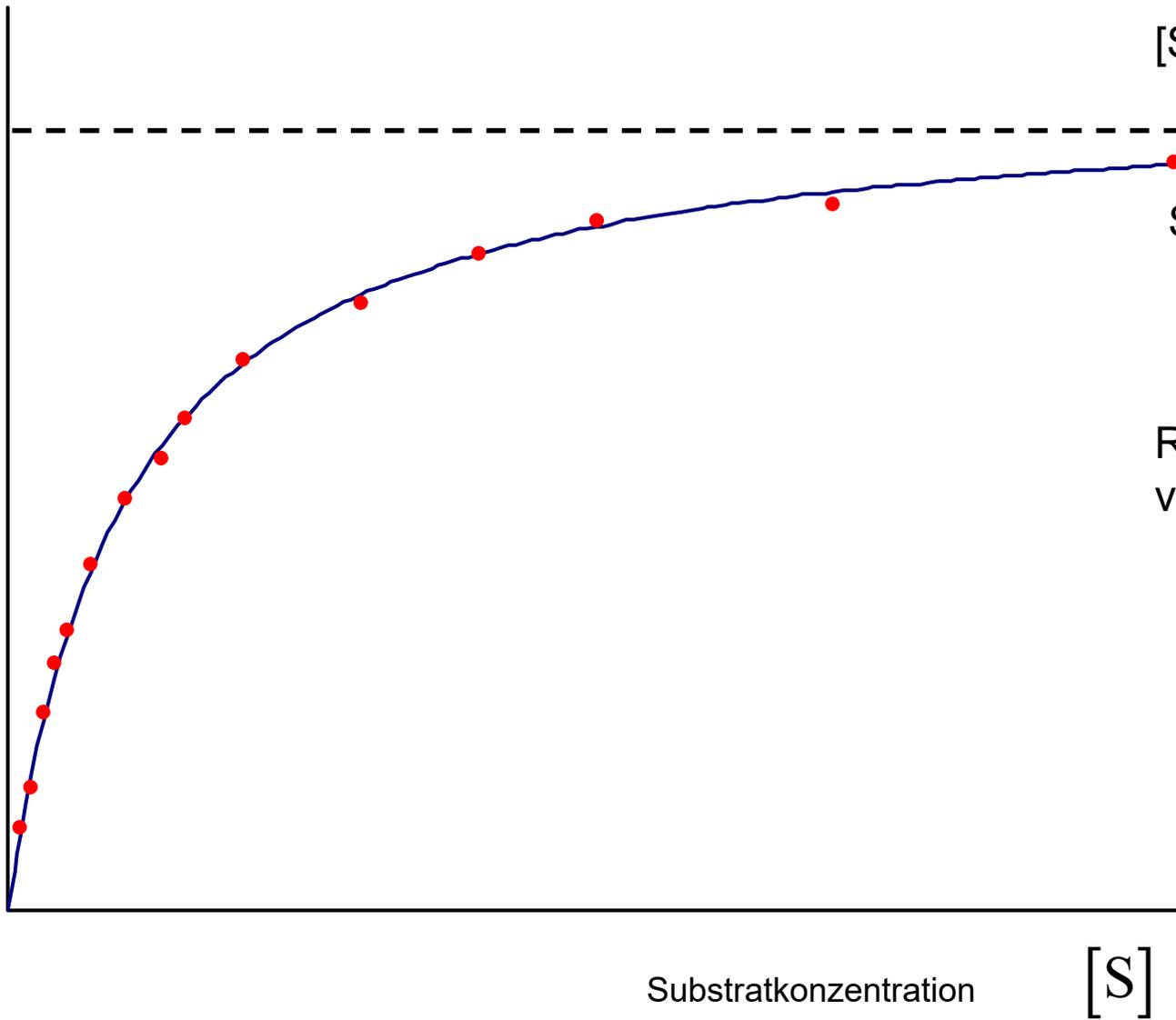
r_{\max}

[S] gross:

Sättigung:

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_2 \cdot [E]_0$$

Rate unabh.
von [S]



Substratkonzentration

[S]

$$r = \frac{d[P]}{dt}$$

„Michaelis-Plot“

Reaktions-
geschwindig-
keit

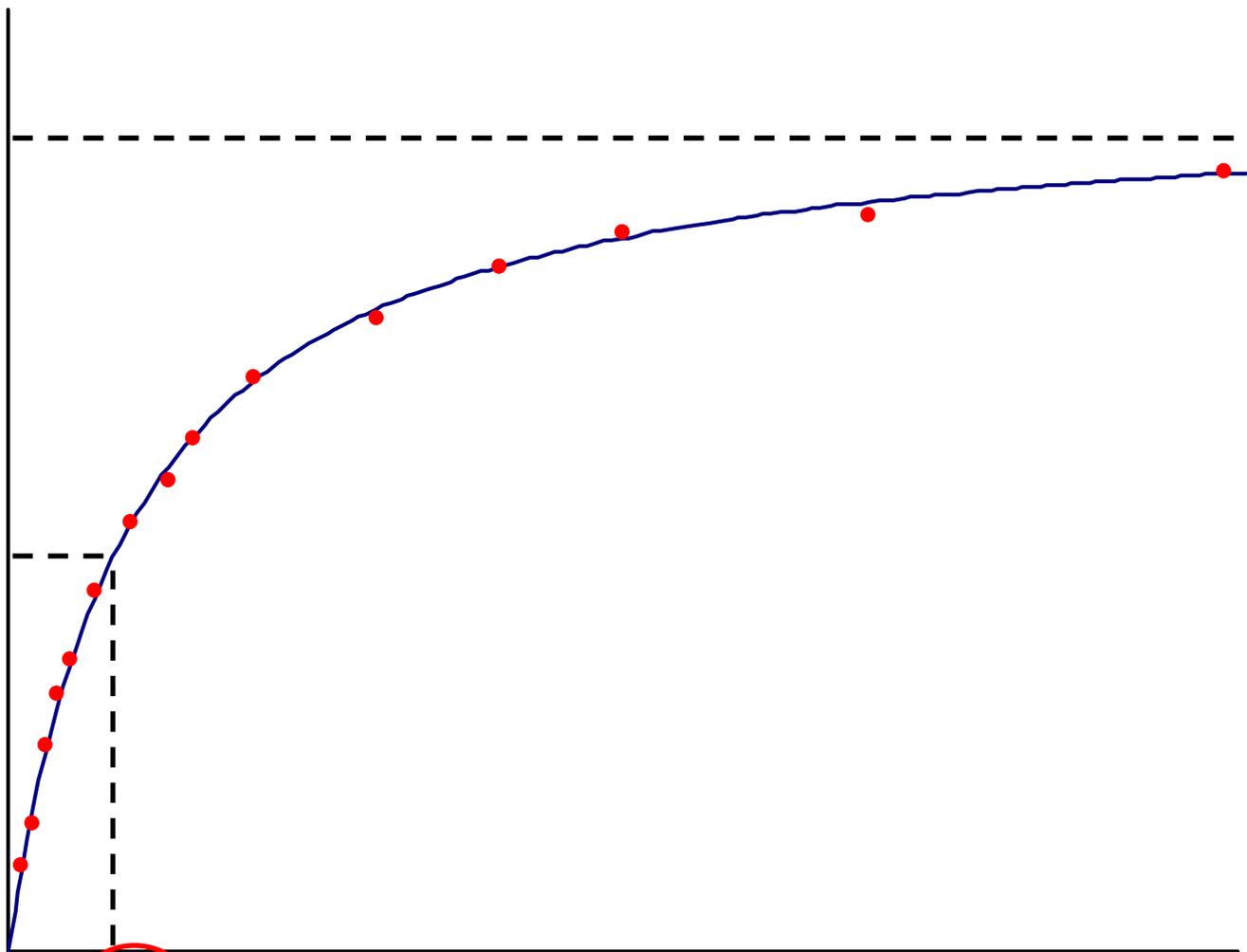
r_{\max}

$\frac{r_{\max}}{2}$

K_m

Substratkonzentration

[S]



Inhibierung durch Produkt



$$\begin{aligned} \frac{d[P]}{dt} &= k_2 [ES] - k_{-2} [E][P] \\ &= k_2 [ES] - k_{-2} ([E]_0 - [ES])[P] \end{aligned}$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 \cdot [E][S] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES] + k_{-2} [E][P]$$

Quasistationarität $\frac{d[ES]}{dt} = 0$

$$(k_{-1} + k_2)[ES] = k_1 \cdot [E][S] + k_{-2} [E][P]$$

$$(k_{-1} + k_2)[ES] = k_1 \cdot ([E]_0 - [ES])[S] + k_{-2} ([E]_0 - [ES])[P]$$

$$(k_{-1} + k_2 + k_1[S] + k_{-2}[P])[ES] = k_1[E]_0[S] + k_{-2}[E]_0[P]$$

Inhibierung durch Produkt



$$[ES] = \frac{k_1 [E]_0 [S] + k_{-2} [E]_0 [P]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S] + k_{-2} [P]}$$

in $d[P]/dt$ einsetzen, sortieren

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES] - k_{-2} [E][P]$$

$$= k_2 [ES] - k_{-2} ([E]_0 - [ES])[P]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S] - k_{-1} k_{-2} [E]_0 [P]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S] + k_{-2} [P]}$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 \cdot [E][S] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES] + k_{-2} [E][P]$$

Quasistationarität $\frac{d[ES]}{dt} = 0$

$$(k_{-1} + k_2)[ES] = k_1 \cdot [E][S] + k_{-2} [E][P]$$

$$(k_{-1} + k_2)[ES] = k_1 \cdot ([E]_0 - [ES])[S] + k_{-2} ([E]_0 - [ES])[P]$$

$$(k_{-1} + k_2 + k_1 [S] + k_{-2} [P])[ES] = k_1 [E]_0 [S] + k_{-2} [E]_0 [P]$$

Rot: Neu Hinzugekommene Terme:

Zähler wird kleiner, Nenner wird größer

also nimmt die Rate ab !

= Produkt inhibiert die Reaktion !

100(.5) Jahre
Langmuir
Adsorptionsisotherme!



[CONTRIBUTION FROM THE RESEARCH LABORATORY OF THE GENERAL ELECTRIC CO.]

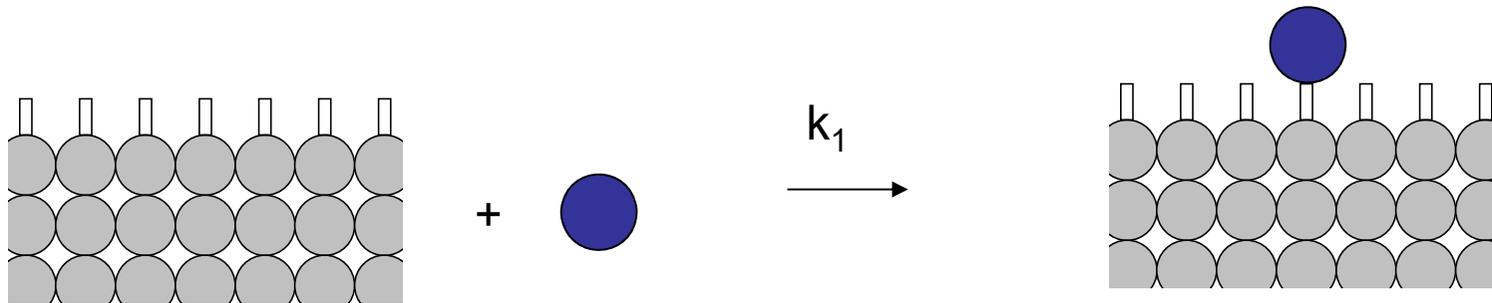
**THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF
GLASS, MICA AND PLATINUM.**

BY IRVING LANGMUIR.

Received June 25, 1918.

J. Am. Chem. Soc., 1918, 40 (9), pp 1361–1403

Adsorption

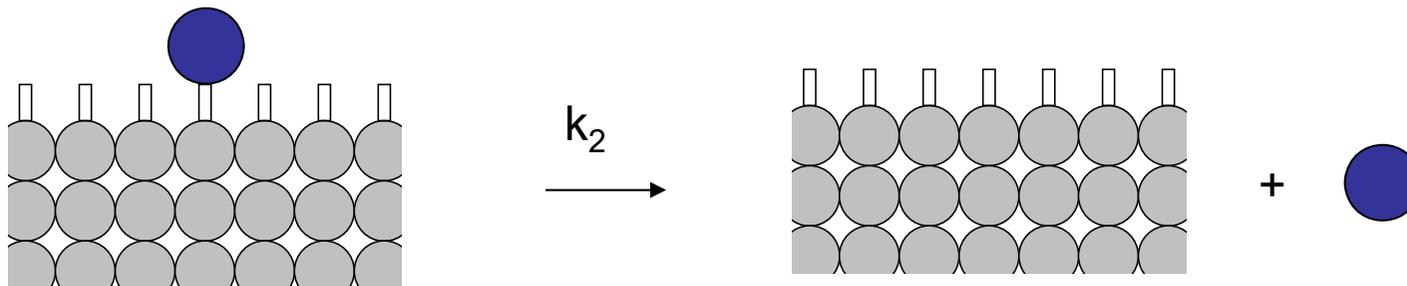


 = Bindungsplatz
„O“

Teilchen in der
Gasphase „A“

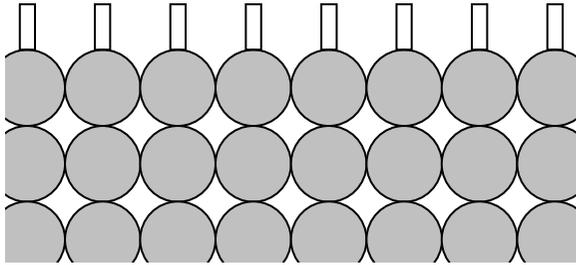
Reaktion 2. Ordnung

Desorption

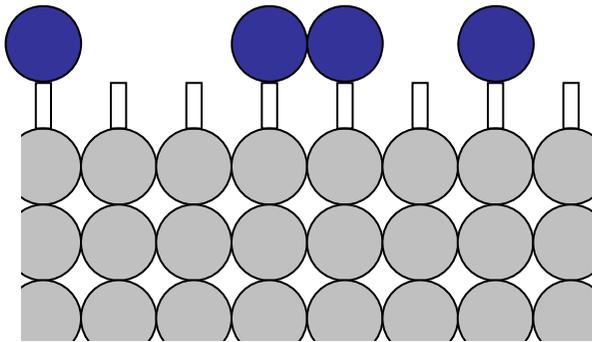


Reaktion 1. Ordnung

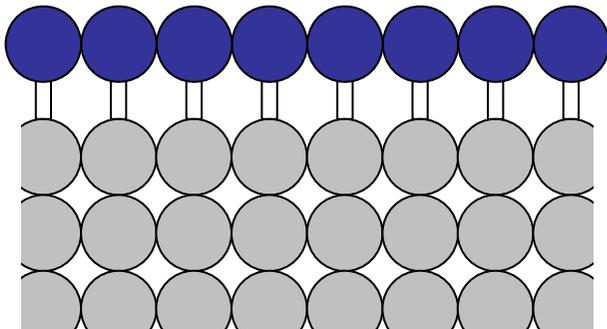
Bedeckung



$$\vartheta = 0$$

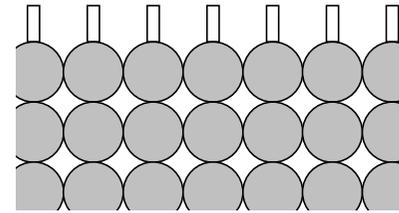
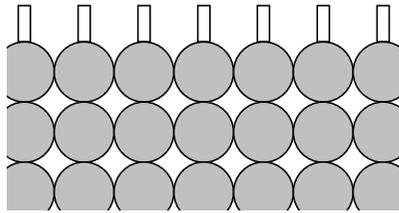
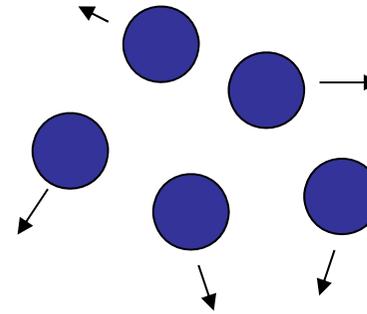
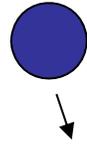


$$\vartheta = 0.5$$



$$\vartheta = 1$$

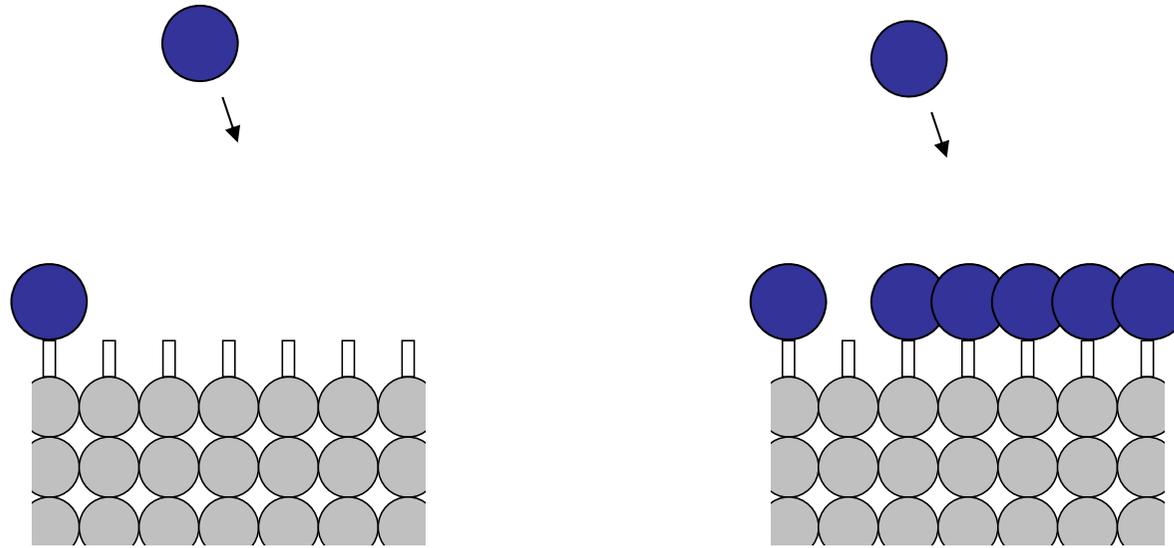
Adsorption



$$\left(\frac{d\theta}{dt} \right)_{\text{ads}} \propto [A]$$

Adsorptionsrate \propto Kollisionen pro Fläche \propto Teilchenzahldichte von A

Adsorption

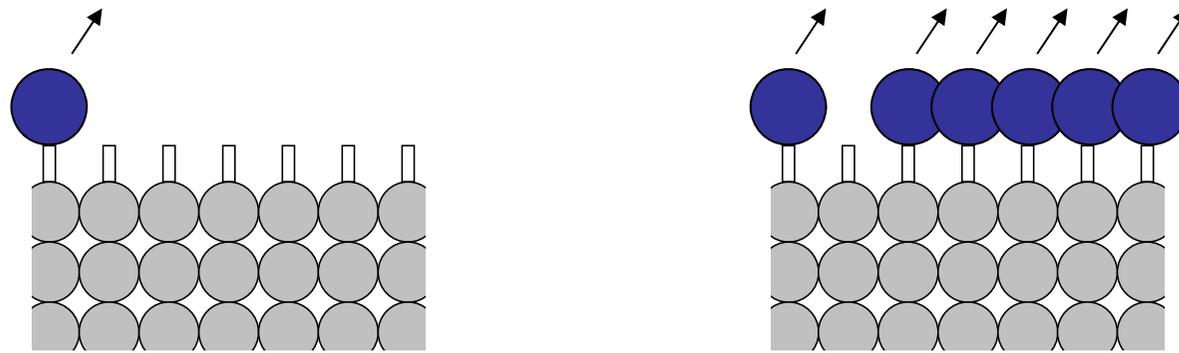


$$\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)_{\text{ads}} \propto (1 - \vartheta)$$

und Adsorptionsrate \propto Anzahl freier Bindungsplätze

zusammen
Adsorptionrate $\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)_{\text{ads}} = k_1 \cdot (1 - \vartheta) \cdot [A]$

Desorption



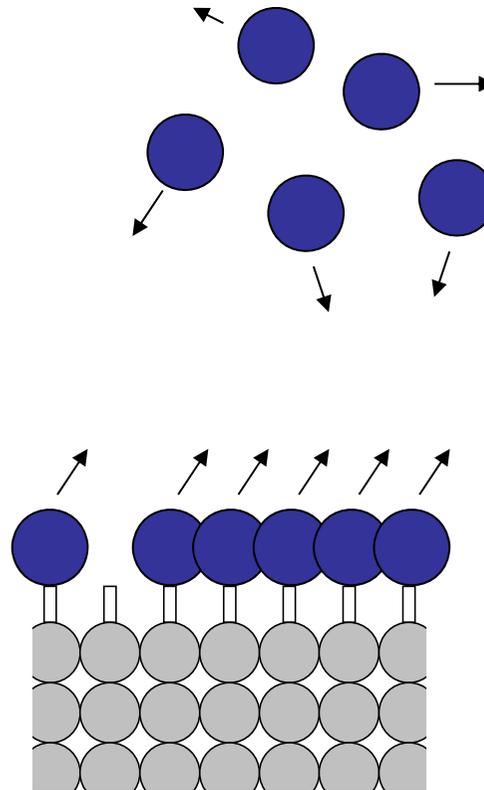
$$\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)_{\text{des}} \propto \vartheta$$

Desorptionsrate \propto Anzahl gebundener Teilchen

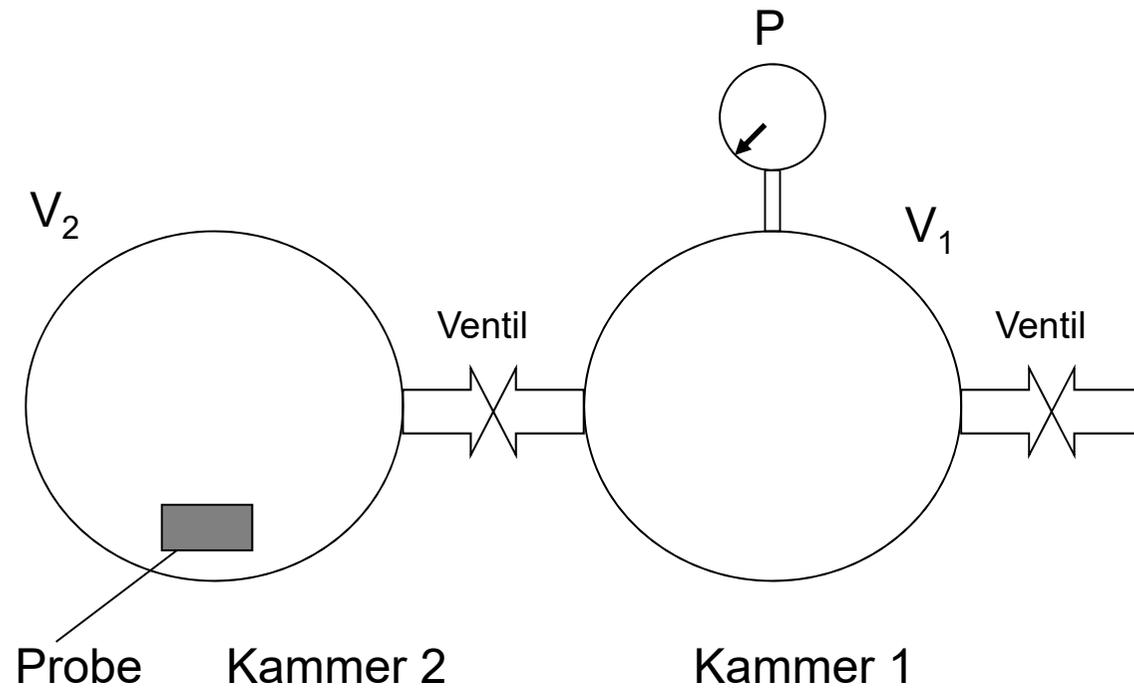
$$\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)_{\text{des}} = k_2 \vartheta$$

zusammen

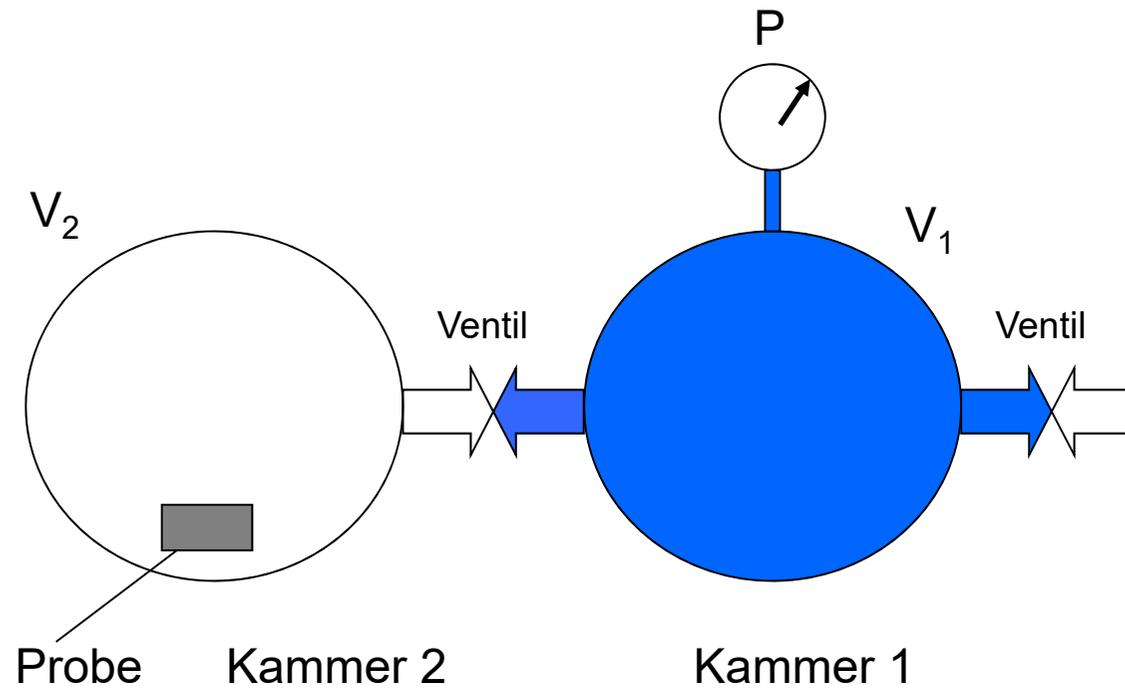
Adsorption und Desorption



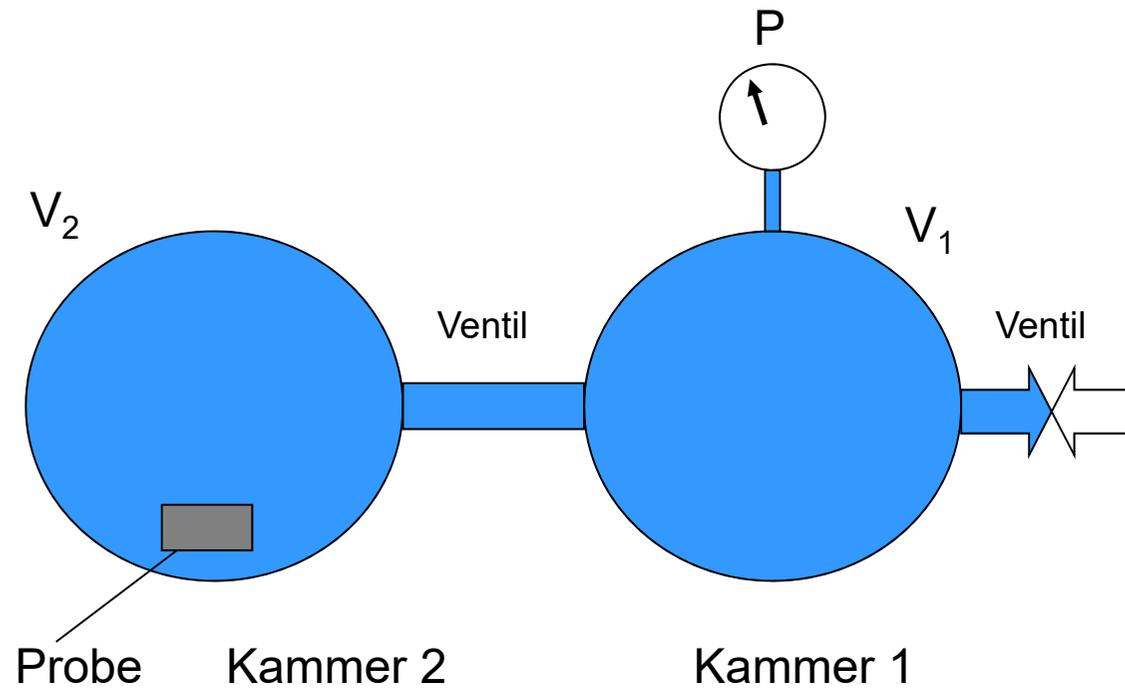
$$\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right) = \left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)_{\text{ads}} - \left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)_{\text{des}} = k_1(1-\vartheta)[A] - k_2\vartheta$$



1) Kammer 1 und Kammer 2 evakuiert

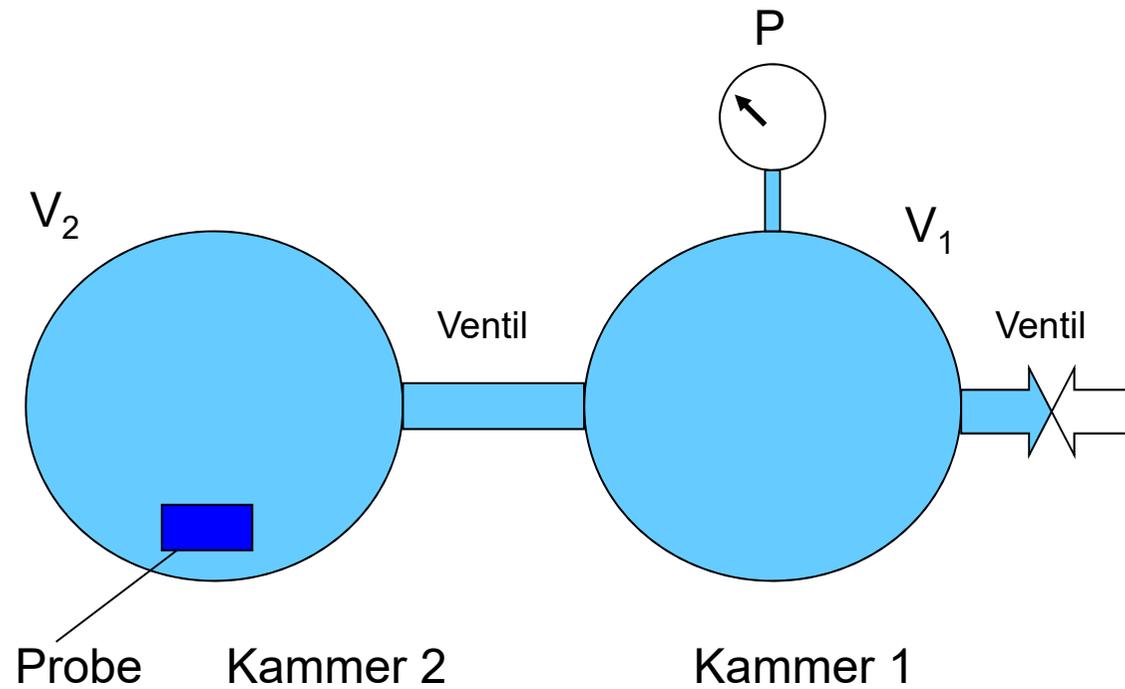


2) Kammer 1 mit Gas füllen, Druck P messen, damit
Teilchenzahl (Molzahl) n_1 bekannt

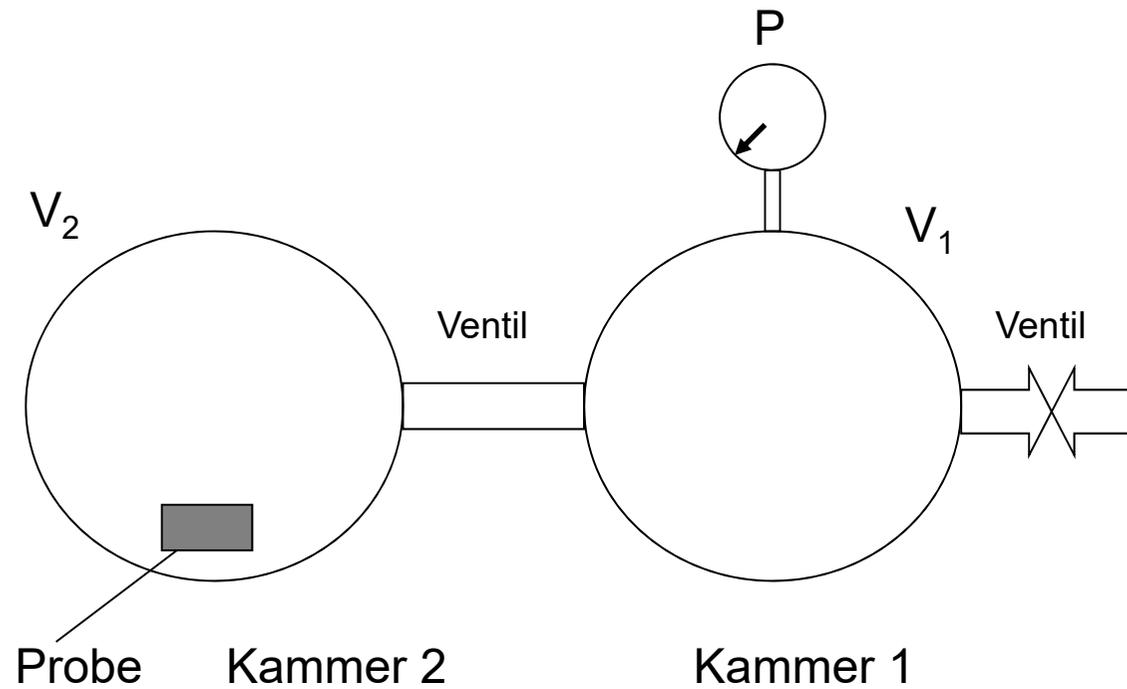


3) Ventil zu Kammer 2 öffnen, Gas verteilt sich auf beide Kammern, Druck sinkt (Gasgesetz)

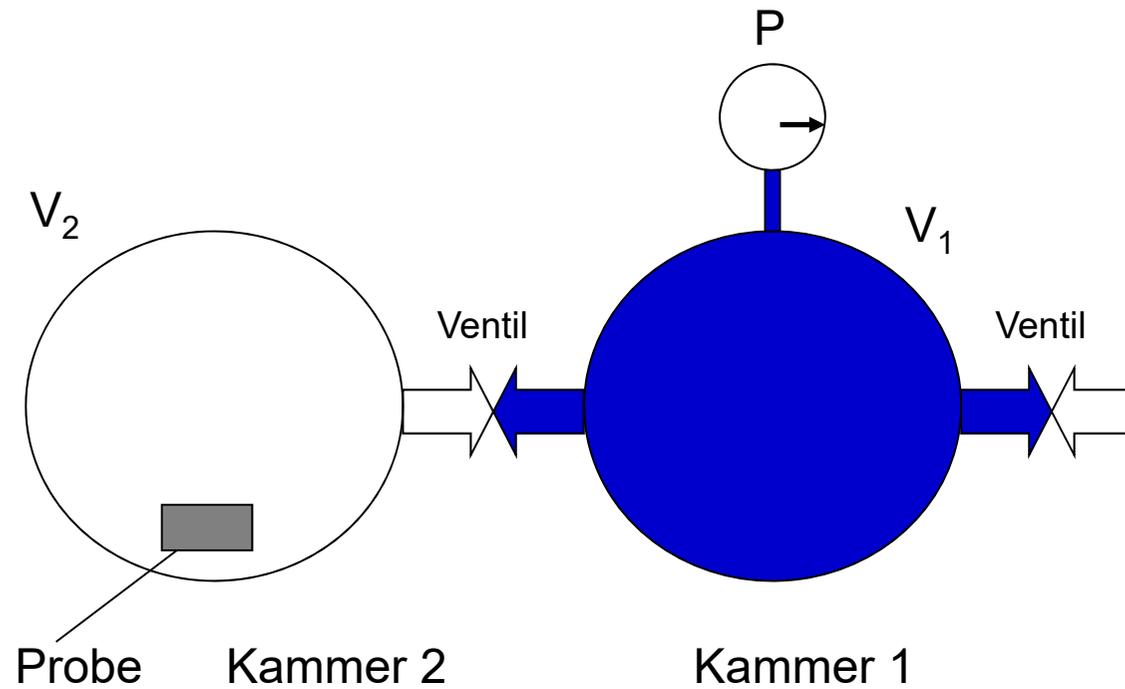
...warten



- 4) Gas adsorbiert auf der Probe, Druck sinkt weiter
Gleichgewichtsdruck P_1 messen (also Teilchenzahl i.d.
Gasphase). Differenz zu n_1 liefert $n_{1\text{ads}}$, die Zahl der
auf der Probe adsorbierten Teilchen

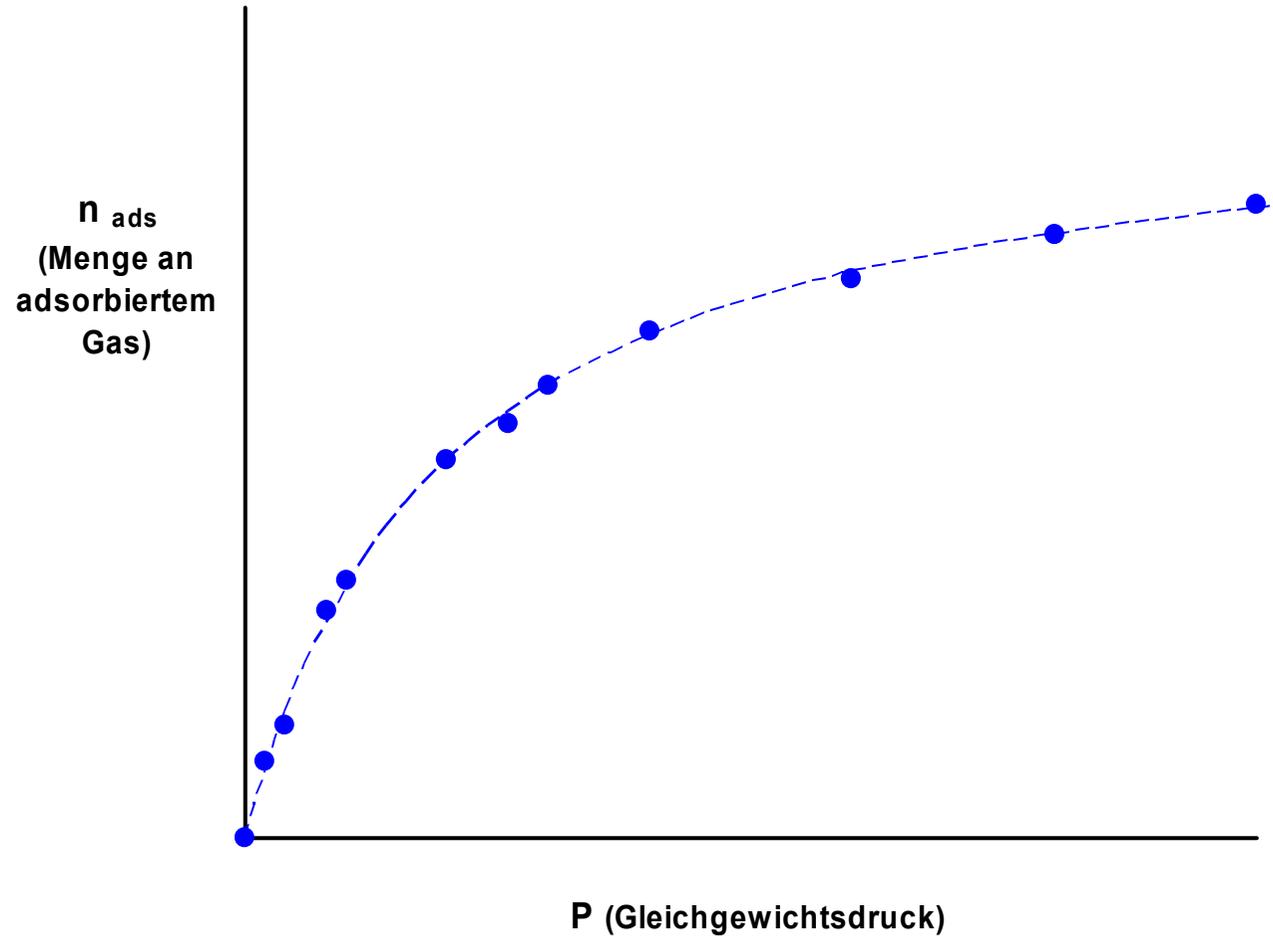


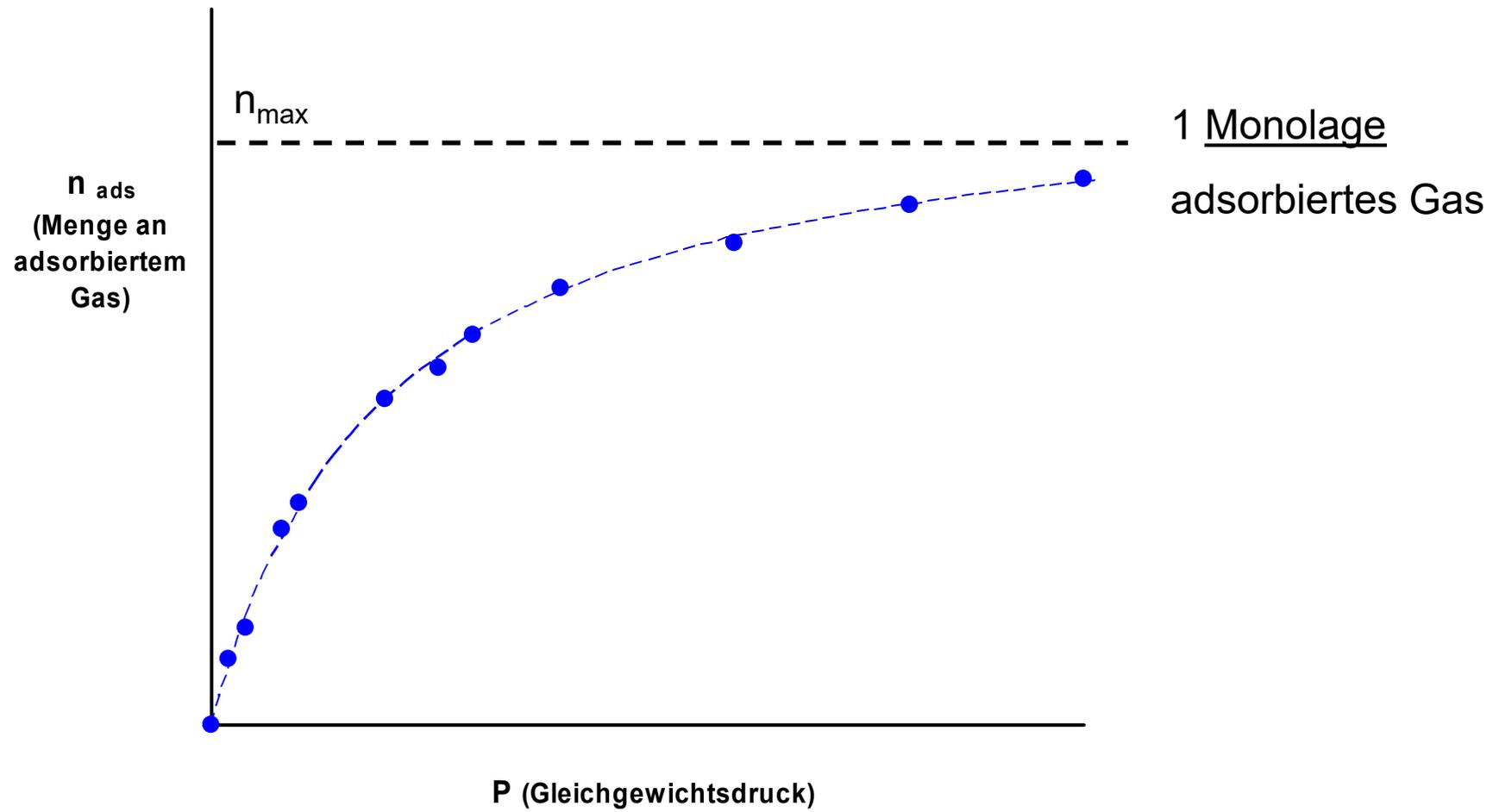
5) Kammer 1 und Kammer 2 evakuieren, Gas desorbiert von der Probe



6) Kammer 1 mit Gas füllen, Druck P messen, damit
Teilchenzahl (Molzahl) n_2 bekannt

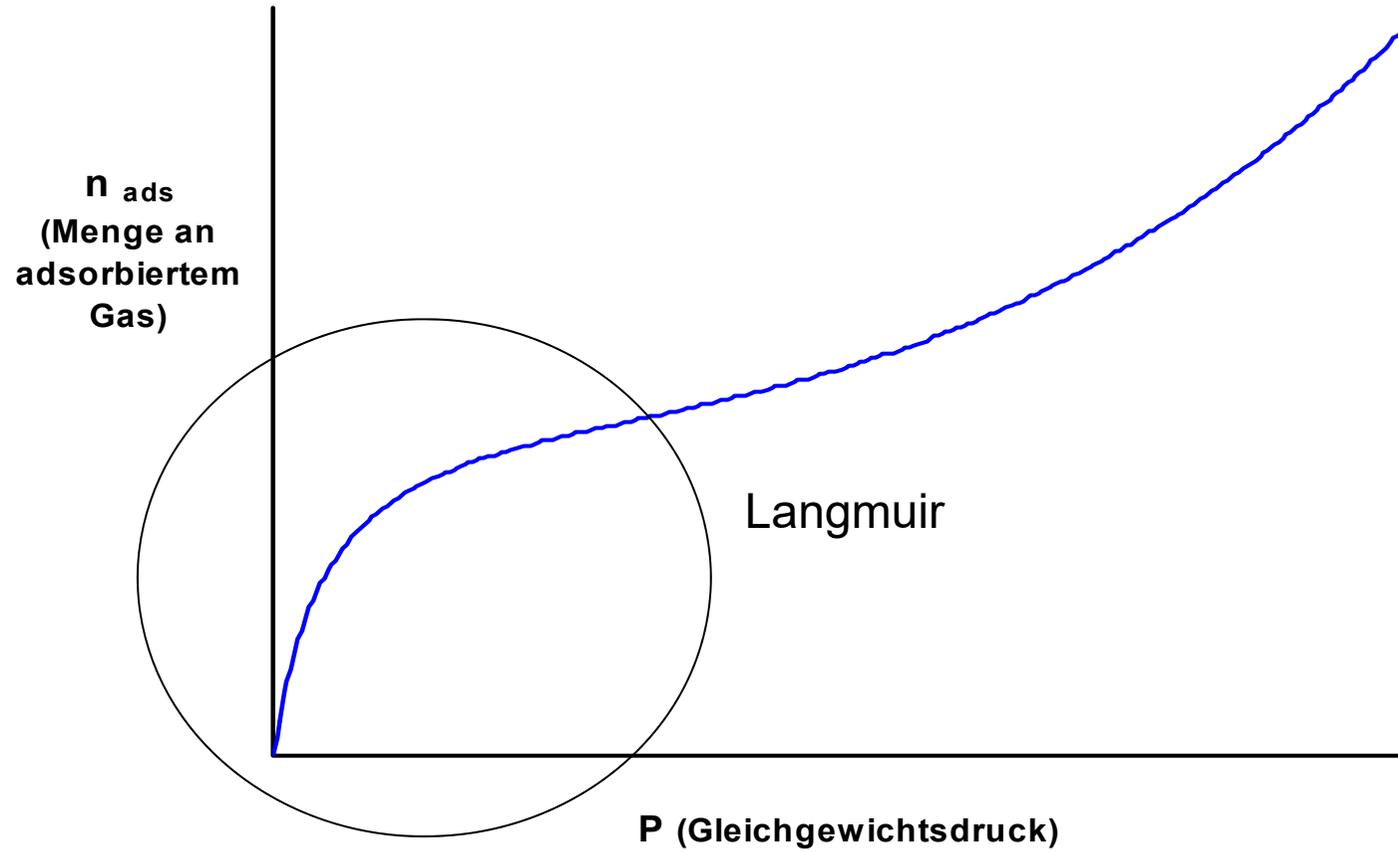
....



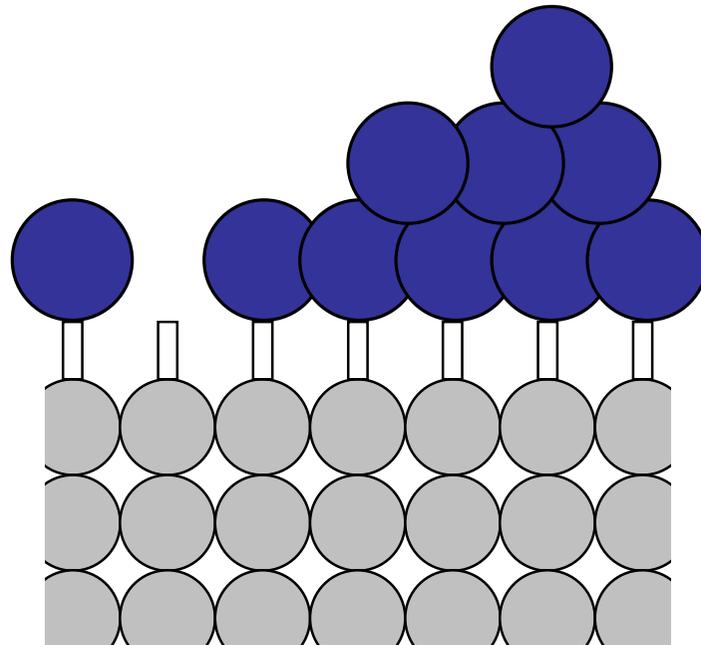


Multilagen-Adsorption

0



Multilagen-Adsorption



3. Lage

2. Lage

1. Lage

Abbilden von Oberflächen mit atomarer Auflösung

Optische Mikroskopie untauglich

Es gibt eine natürliche Auflösungsgrenze, die man auch durch die Herstellung besonders präziser Linsen nicht überwinden kann:

die Wellenlänge des Lichts !

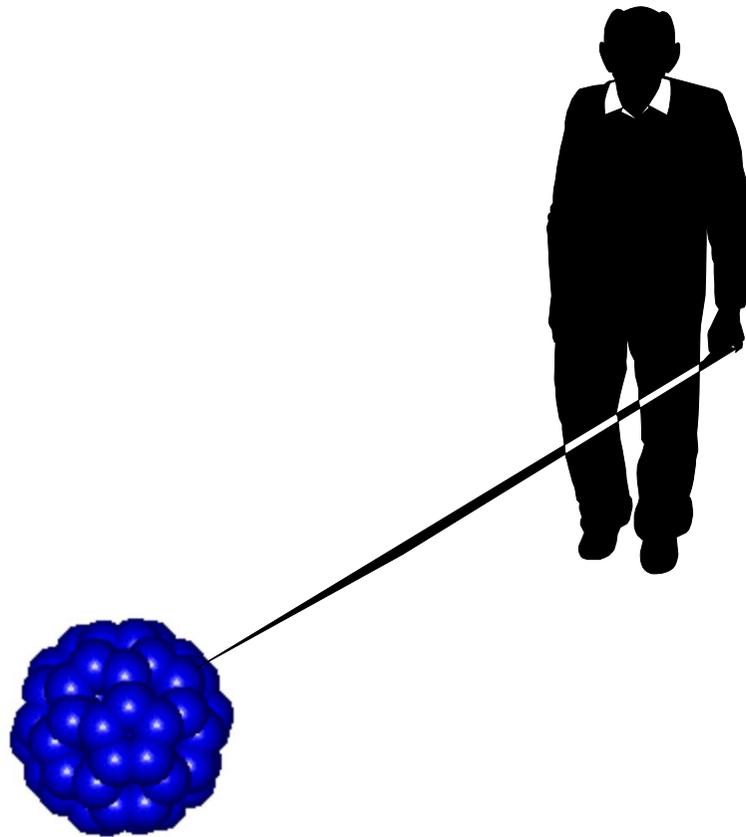
- Sie beträgt je nach Farbe - 0.0004mm bis 0.0007mm
- ... Atome und Moleküle sind rund tausendmal kleiner !

Ausweg: Rastersondenmikroskopie

- Rasterkraftmikroskopie
- Rastertunnelmikroskopie

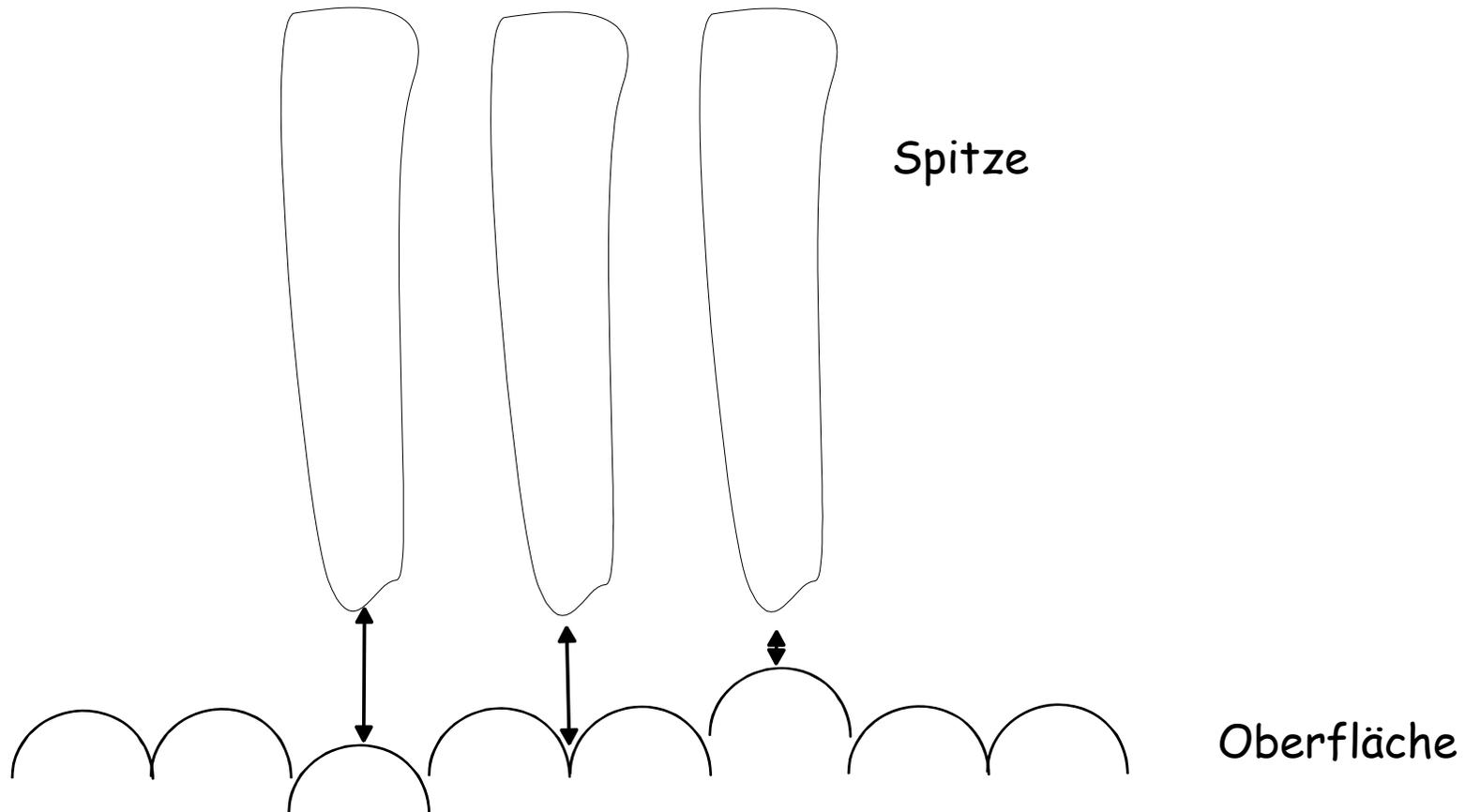
Wenn man schon nicht beliebig scharf sehen kann,
vielleicht kann man ja wenigstens Atome "ertasten"

...man dazu braucht eine
sehr feine Spitze !



Die Idee:

- 1) man bewegt die Spitze knapp über eine Oberfläche
- 2) man misst die Kraft (Strom) zwischen Spitze und Oberfläche
- 3) man erhält so Punkt für Punkt den Abstand zwischen Spitze und Oberfläche (Höhenlinien)
- 4) Bildgebung – analog Höhenlinien auf topographischen Karten



Wie sieht so ein Gerät aus?

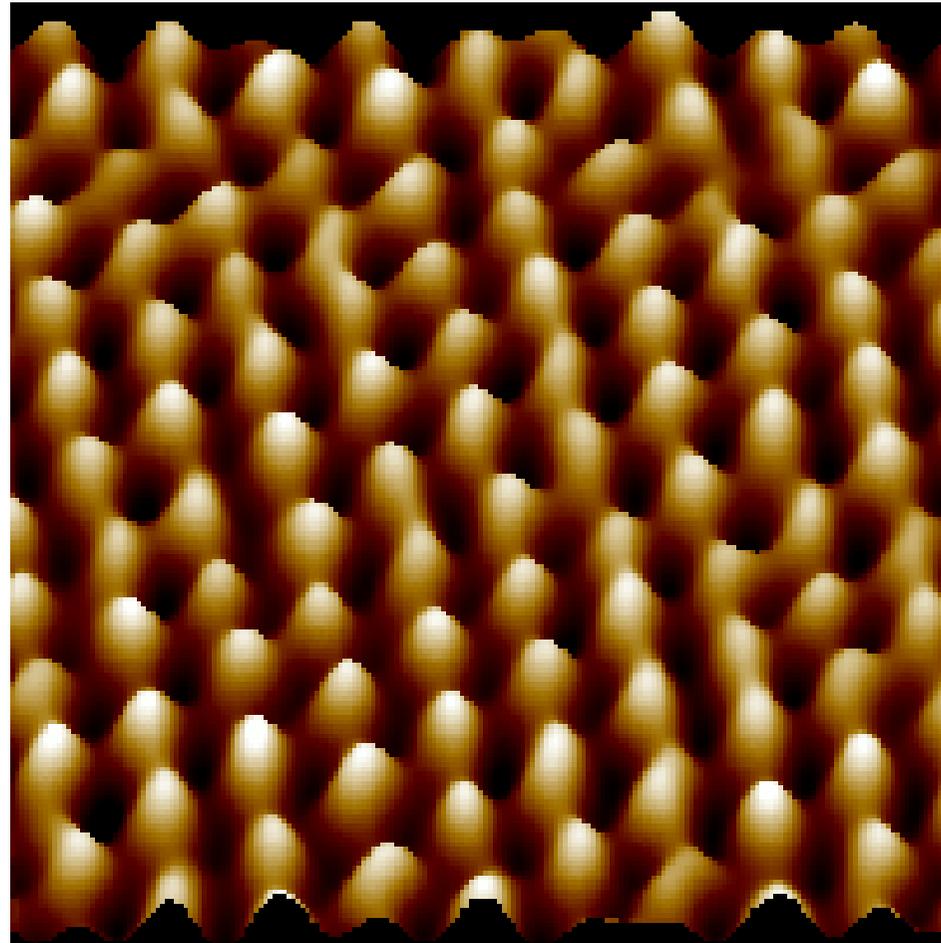
Rastertunnelmikroskop
(STM)

Rasterkraftmikroskop
(AFM)



Rasterkraft-Bild einer
Glimmeroberfläche.

Man erkennt die
einzelnen
Oberflächenatome.

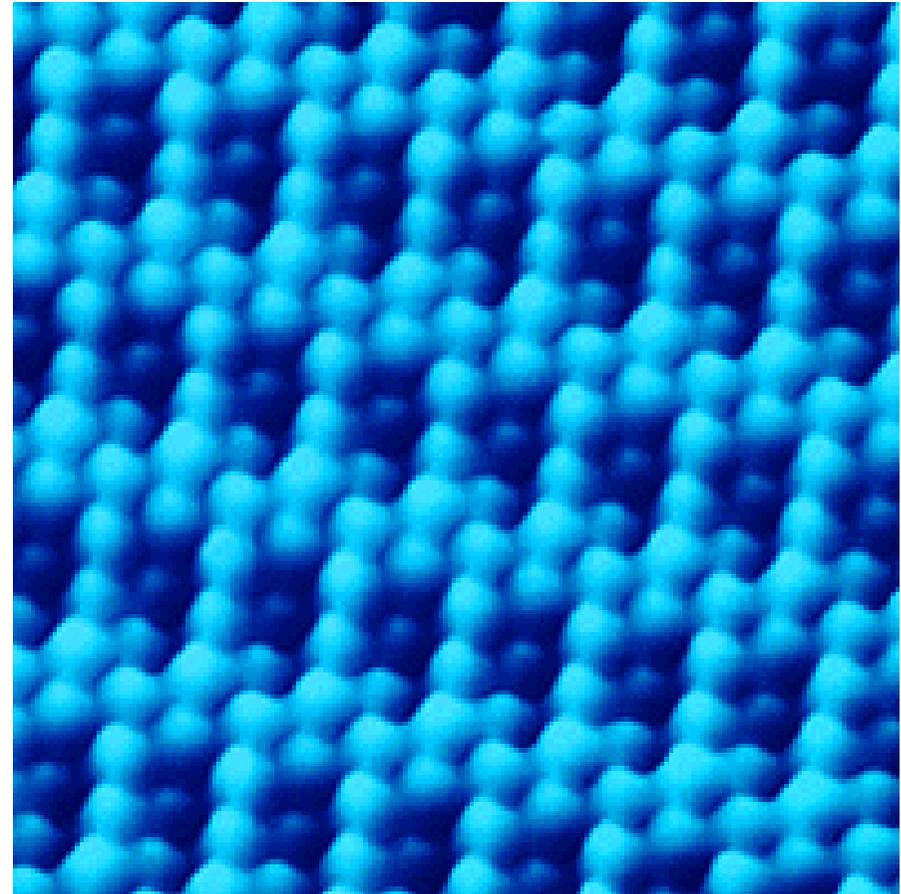


5 nm = 0.000005 mm



Rastertunnel-Bild von Sauerstoff-
Atomen, die
auf einer Rhodiumoberfläche
adsorbiert sind.

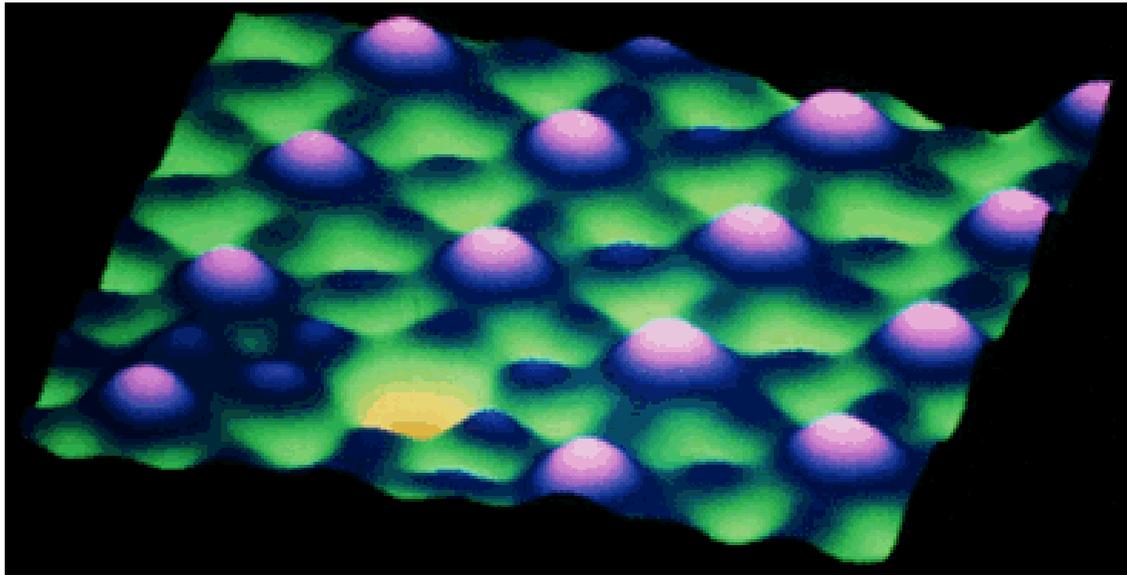
1 Monolage



4 nm = 0.000004 mm



Rastertunnelbild von Iod-Atomen, die auf einer Platinoberfläche adsorbiert sind.



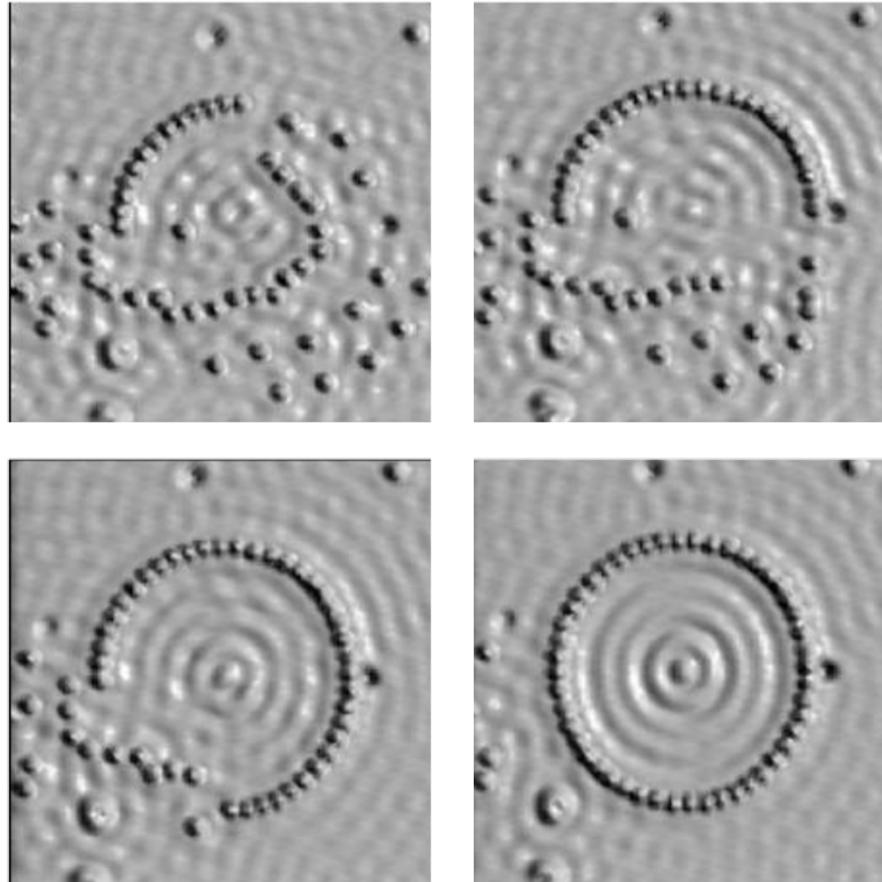
2.5 nm = 0.0000025 mm

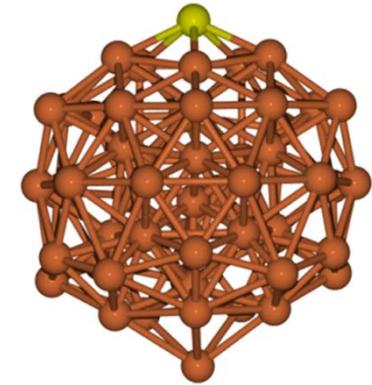
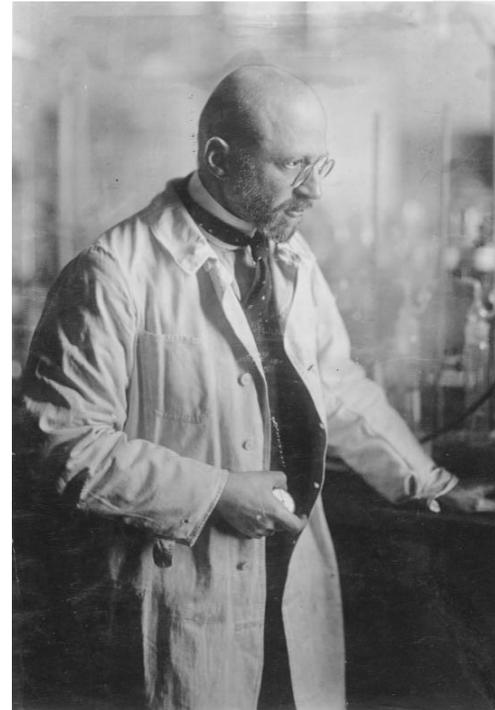
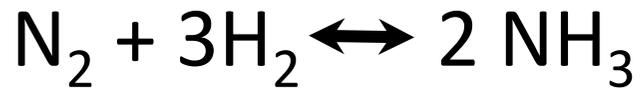
... ein Iodatome fehlt

Quelle: Don Eigler, IBM

Man kann Atome nicht nur
"ertasten",
sondern auch bewegen:

Ein Ring aus 48
Eisenatomen entsteht.





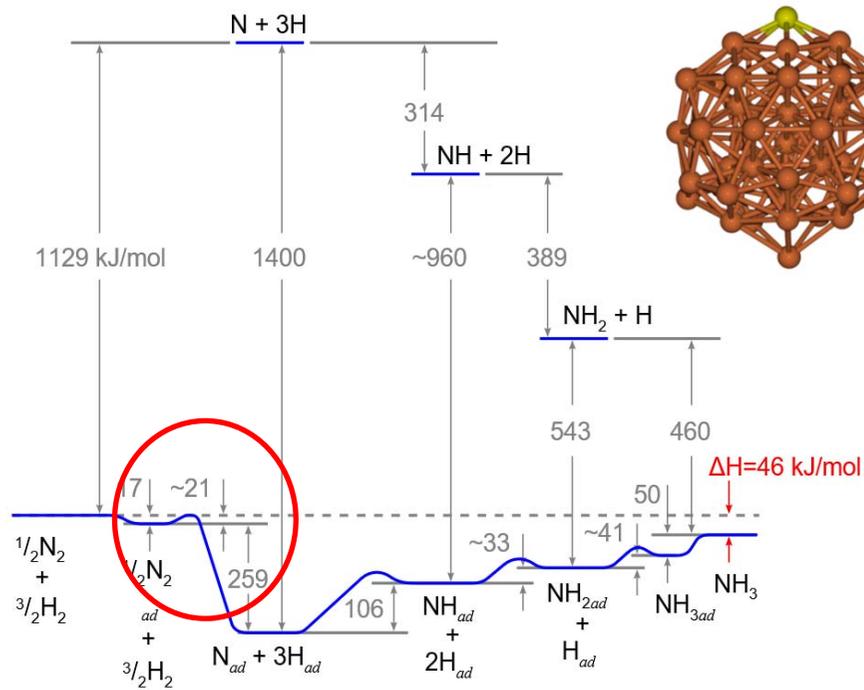
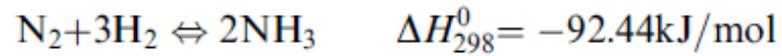
Haber, ca. 1905

Global ammonia production by **Haber-Bosch process** (alkali promoted, Fe_2O_3 -based catalyst) generates 156 Mio t NH_3 which is used to produce 450 Mio t of fertilizer per year (2015);

Requires 1-2% of worlds annual energy supply and 3-5% of worlds natural gas production (because CH_4 is used to make H_2)

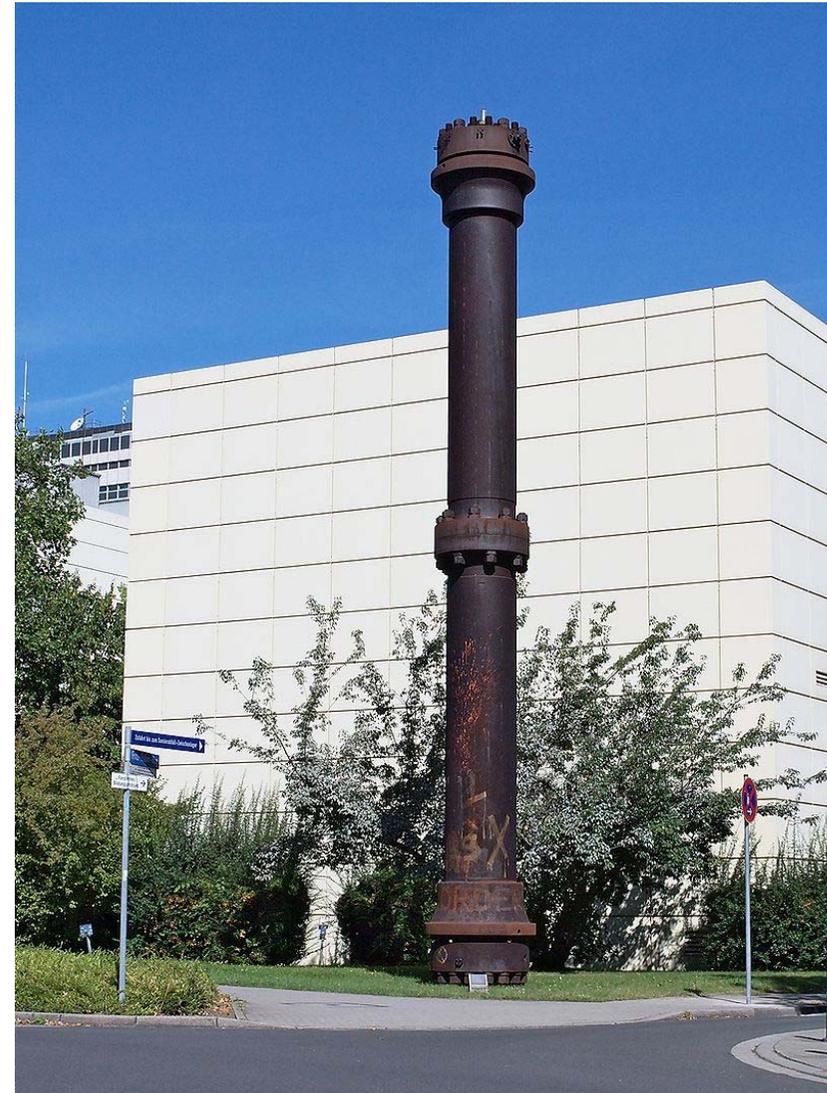
Ca. 80% of nitrogen in human tissue has passed through Haber-Bosch process --- Howarth (2008)

Thermodynamics vs. Kinetics in Ammonia Production via Haber Process

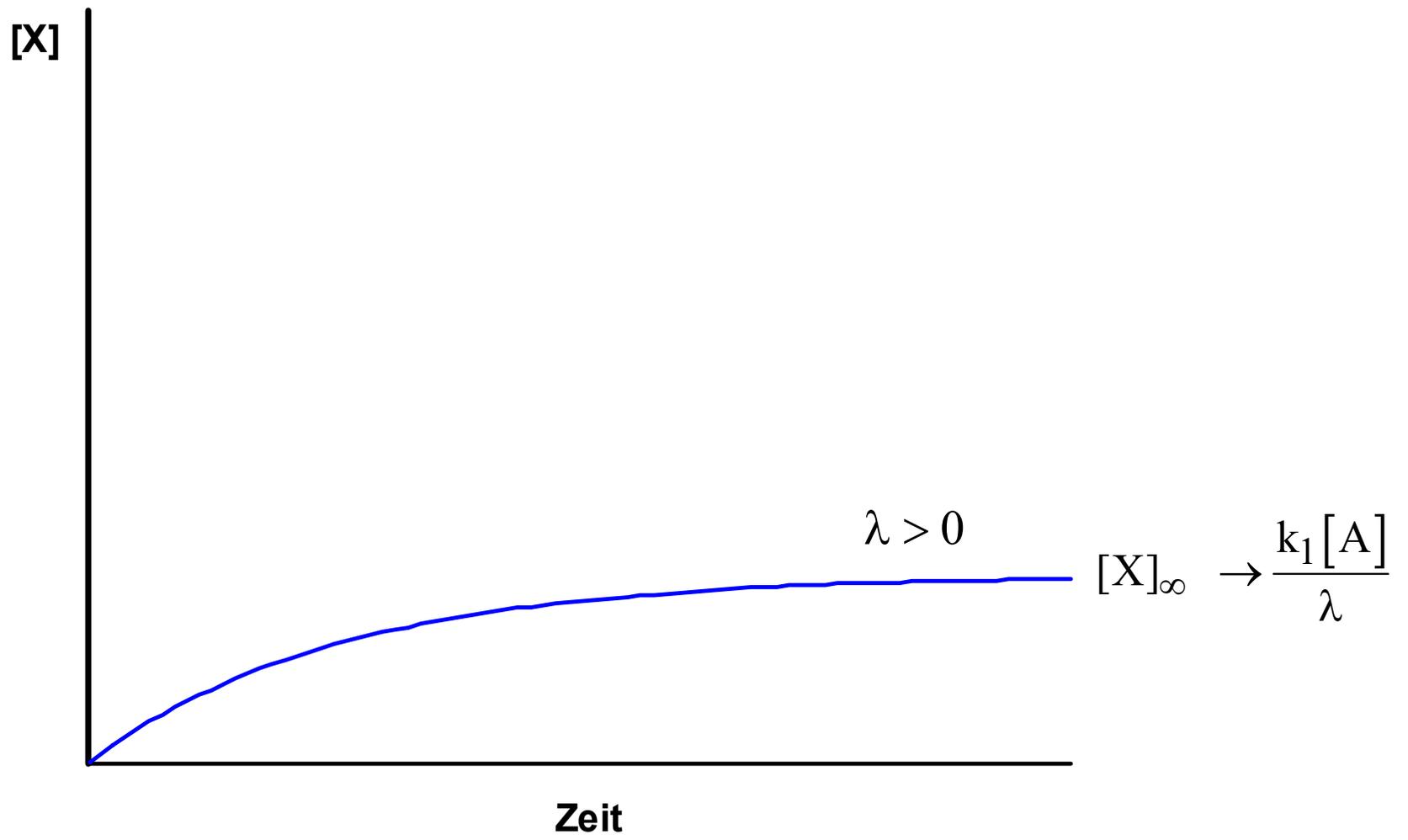


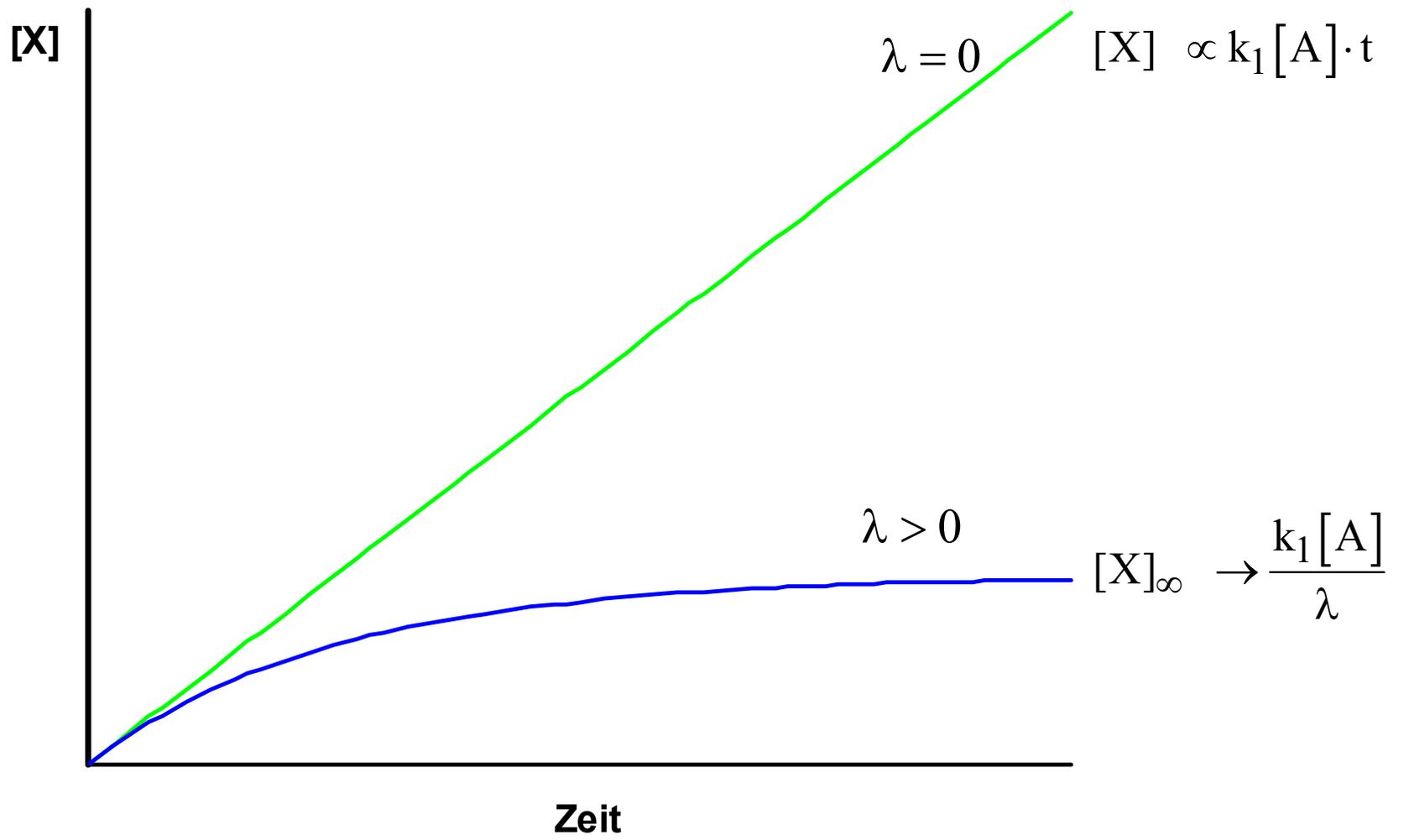
G. Ertl, et al.

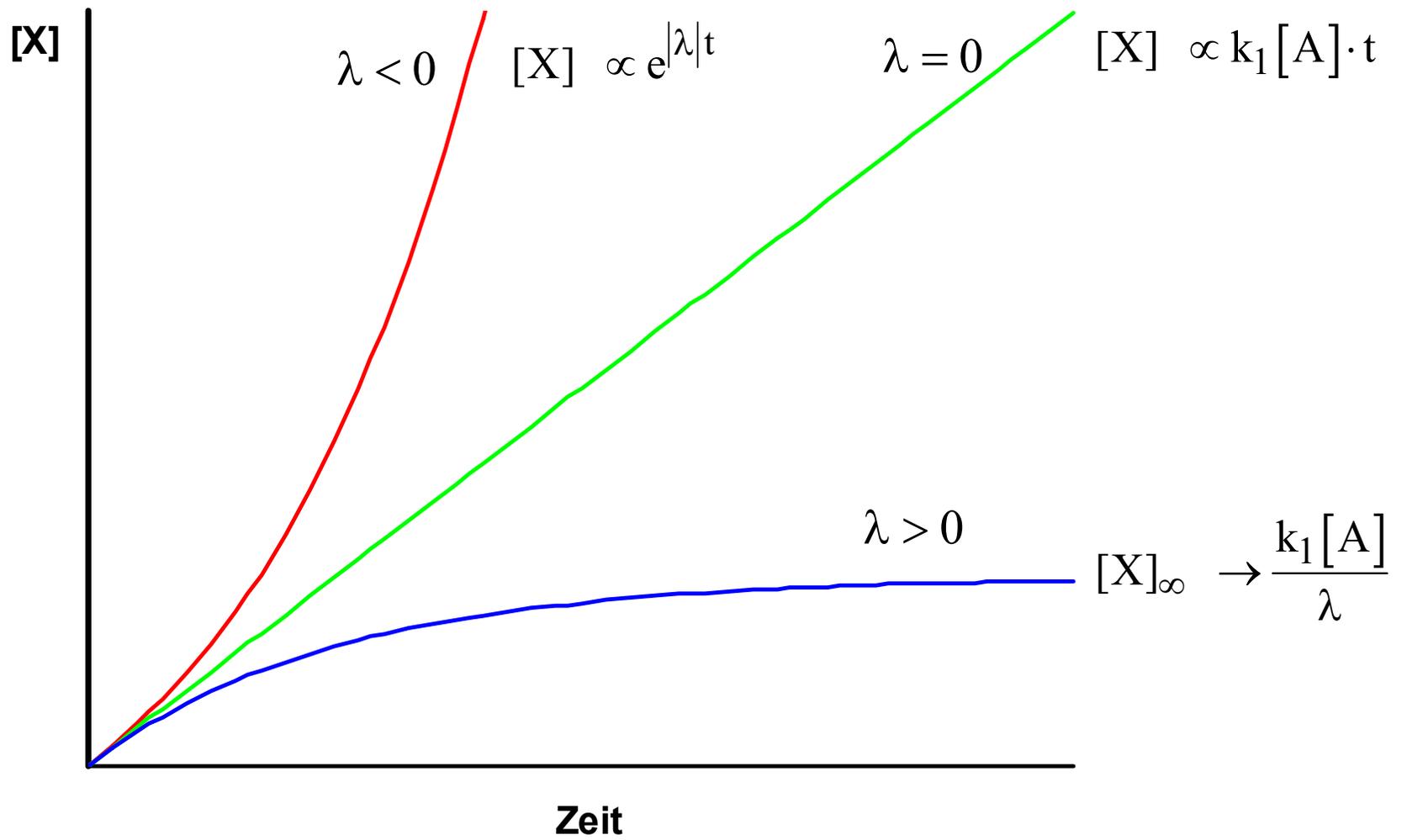
→ High pressures, high temperatures
(typically > 100 bar and > 700 K)

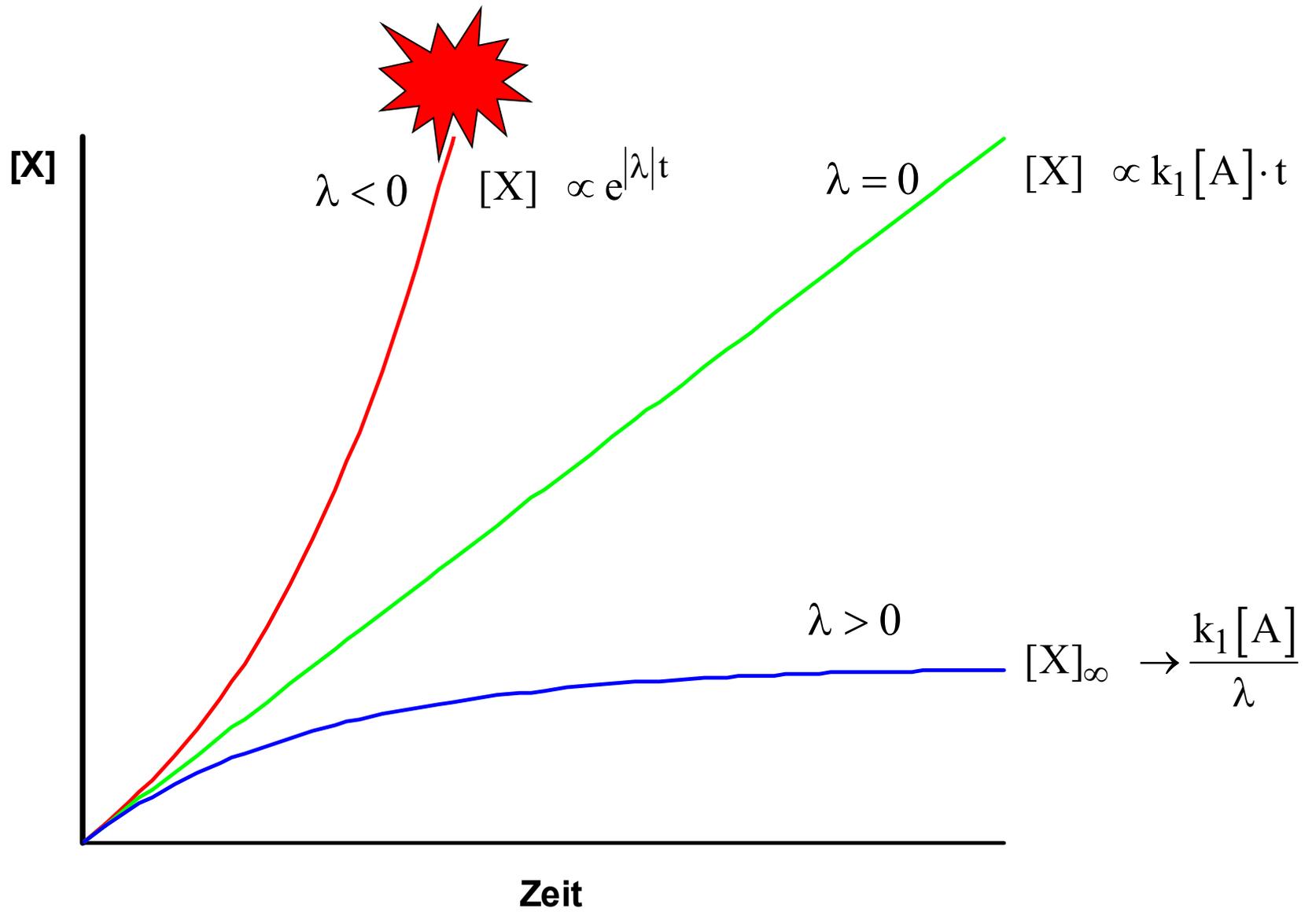


Early BASF ammonia reactor@KIT
Fritz-Haber Weg, Karlsruhe









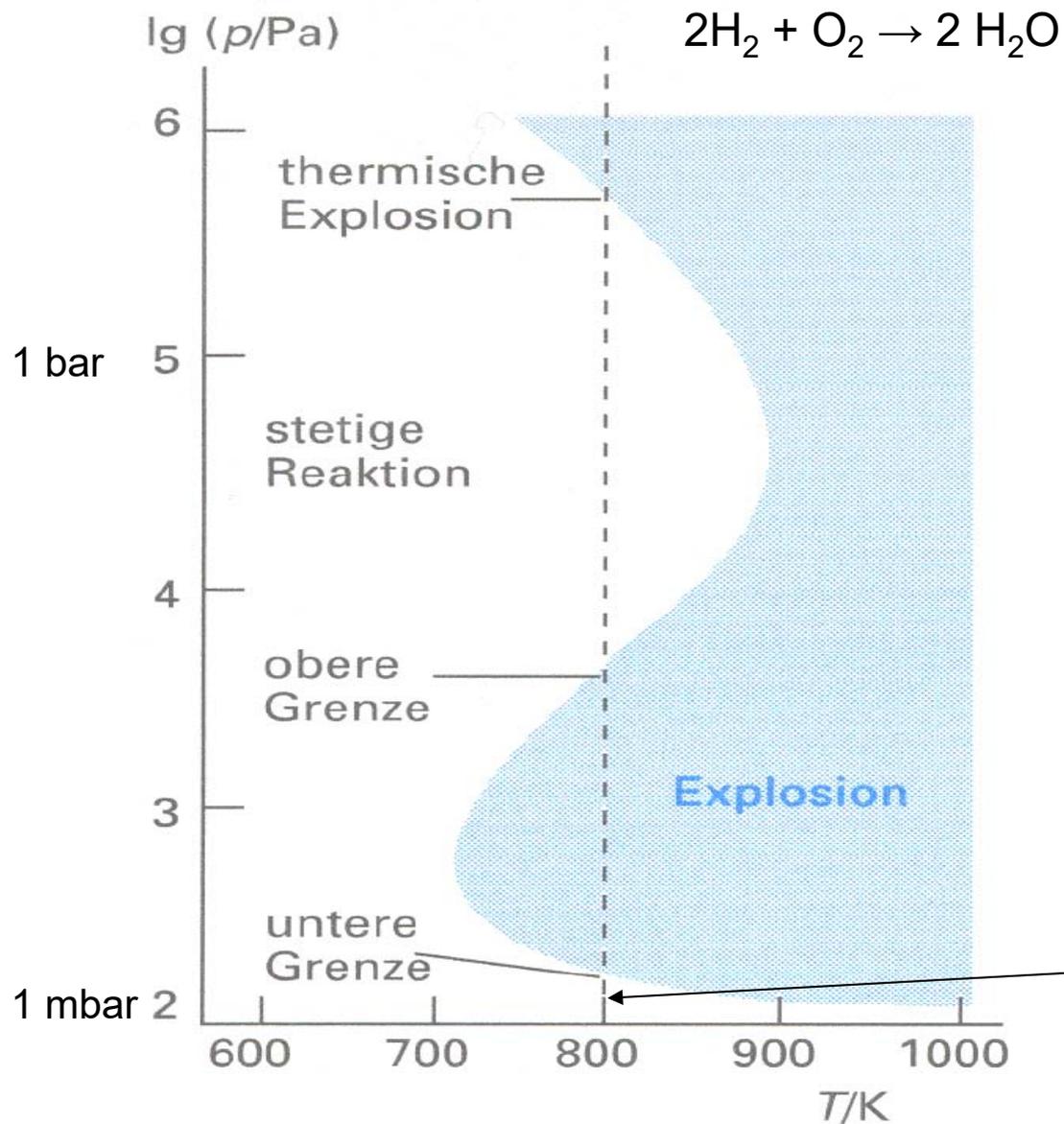


Abb. 26.2 Die Explosionsgrenzen der Knallgasreaktion. In den explosiven Bereichen explodiert das Gemisch, wenn es gleichmäßig erhitzt wird.

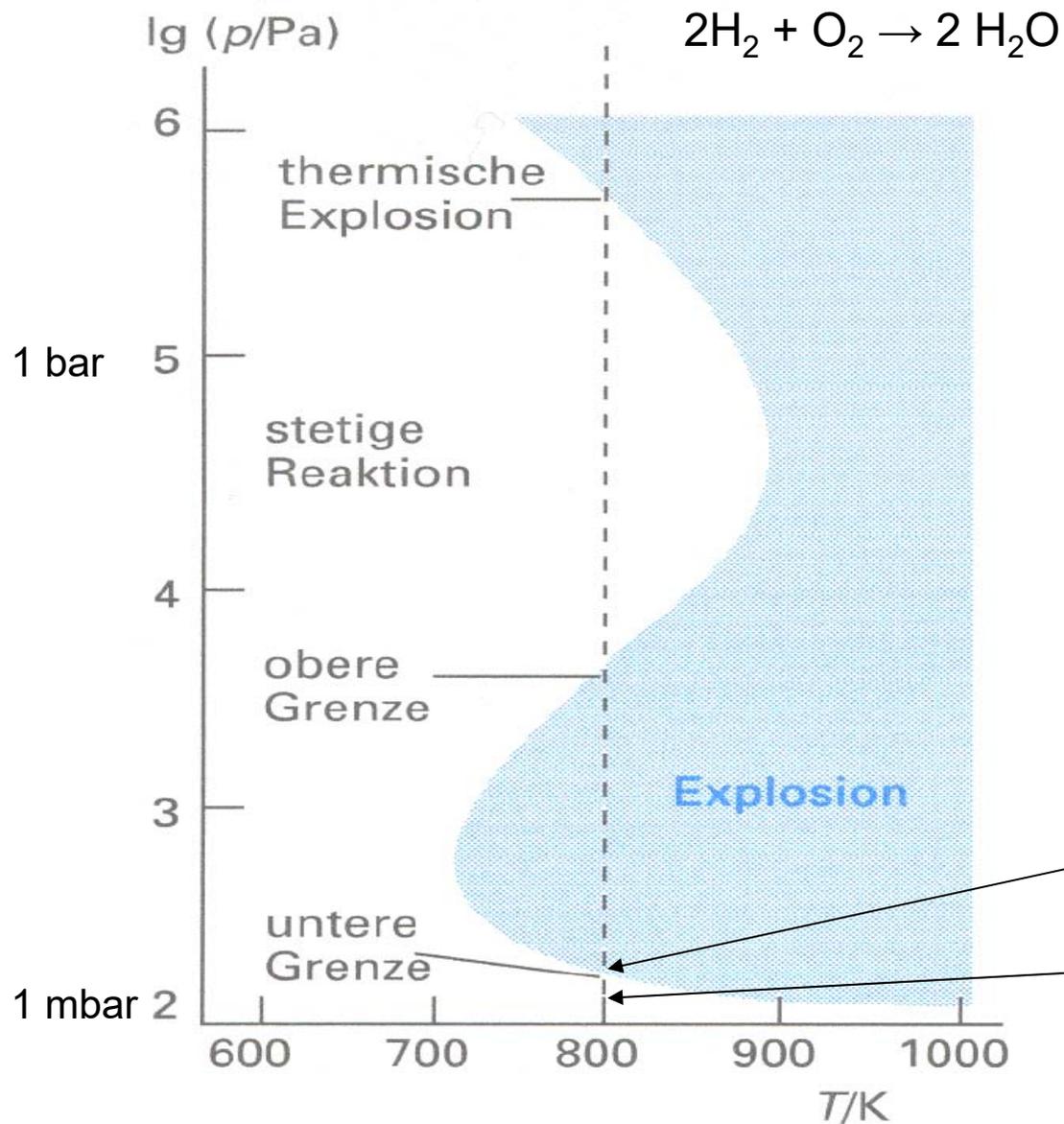
aus: Atkins, 3. Auflage

Langsame Reaktion

Kettenträger ($\text{O}, \text{H}, \text{OH}$) kollidieren mit der Wand (und gehen so verloren), bevor sie mit O_2 oder H_2 reagieren können.

Im vereinfachten Bild:

$[\text{B}]$ zu klein, $\lambda > 0$, $[\text{X}]$ divergiert nicht

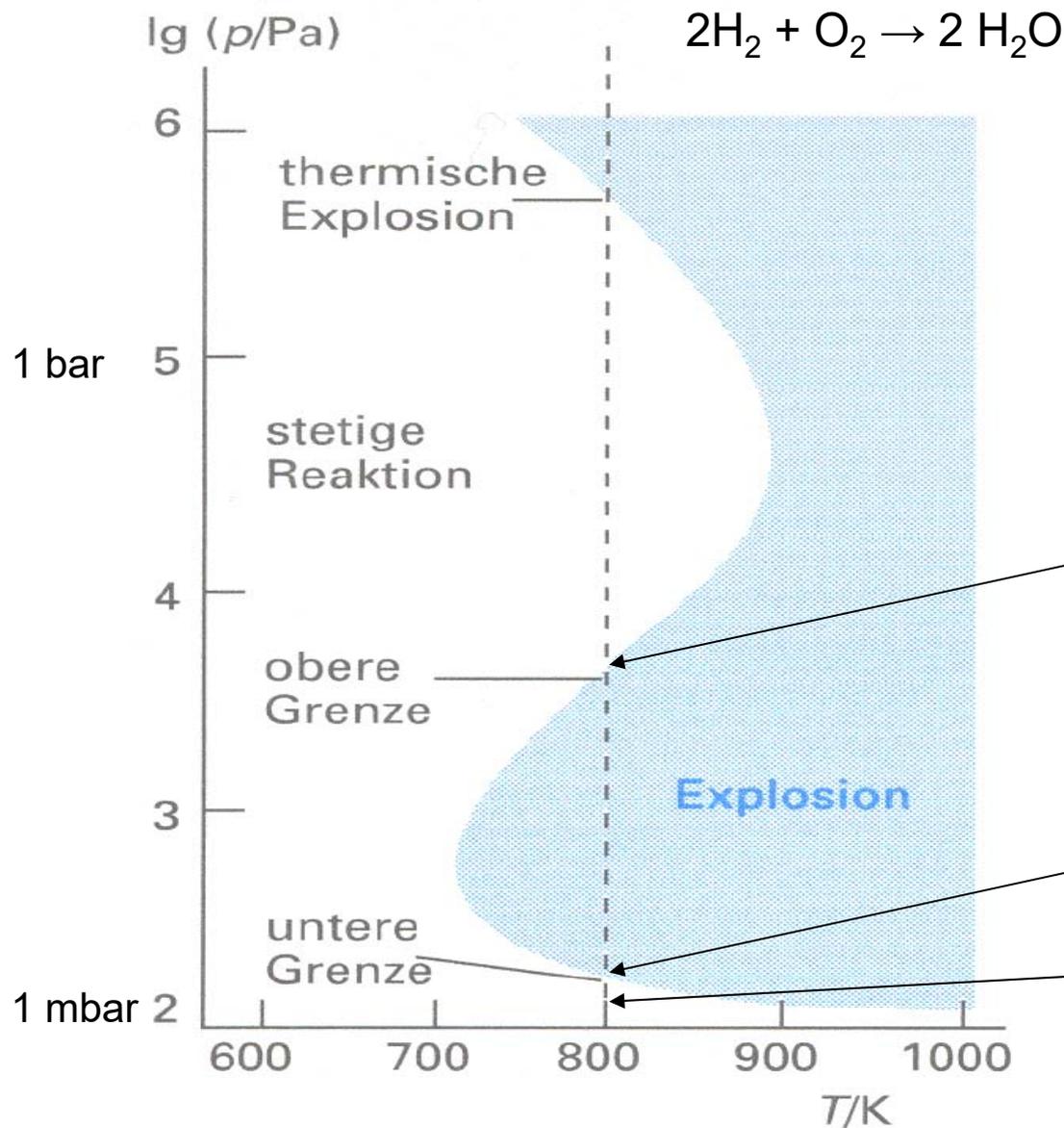


Untere Explosionsgrenze
Im vereinfachten Bild: $\lambda = 0$

Langsame Reaktion
Kettenträger ($\text{O}, \text{H}, \text{OH}$) kollidieren mit der Wand (und gehen so verloren), bevor sie mit O_2 oder H_2 reagieren können.
Im vereinfachten Bild:
[B] zu klein, $\lambda > 0$, [X] divergiert nicht

Abb. 26.2 Die Explosionsgrenzen der Knallgasreaktion. In den explosiven Bereichen explodiert das Gemisch, wenn es gleichmäßig erhitzt wird.

aus: Atkins, 3. Auflage



Obere Grenze

Nicht erklärbar mit einfachem Mechanismus: Druckabhängigkeit der Abbruchreaktion (s. 1.3.8) ignoriert! Rekombinationsrate nimmt zu, Kettenträger (O,H,OH) gehen so verloren.

Untere Explosionsgrenze

Im vereinfachten Bild: $\lambda = 0$

Langsame Reaktion

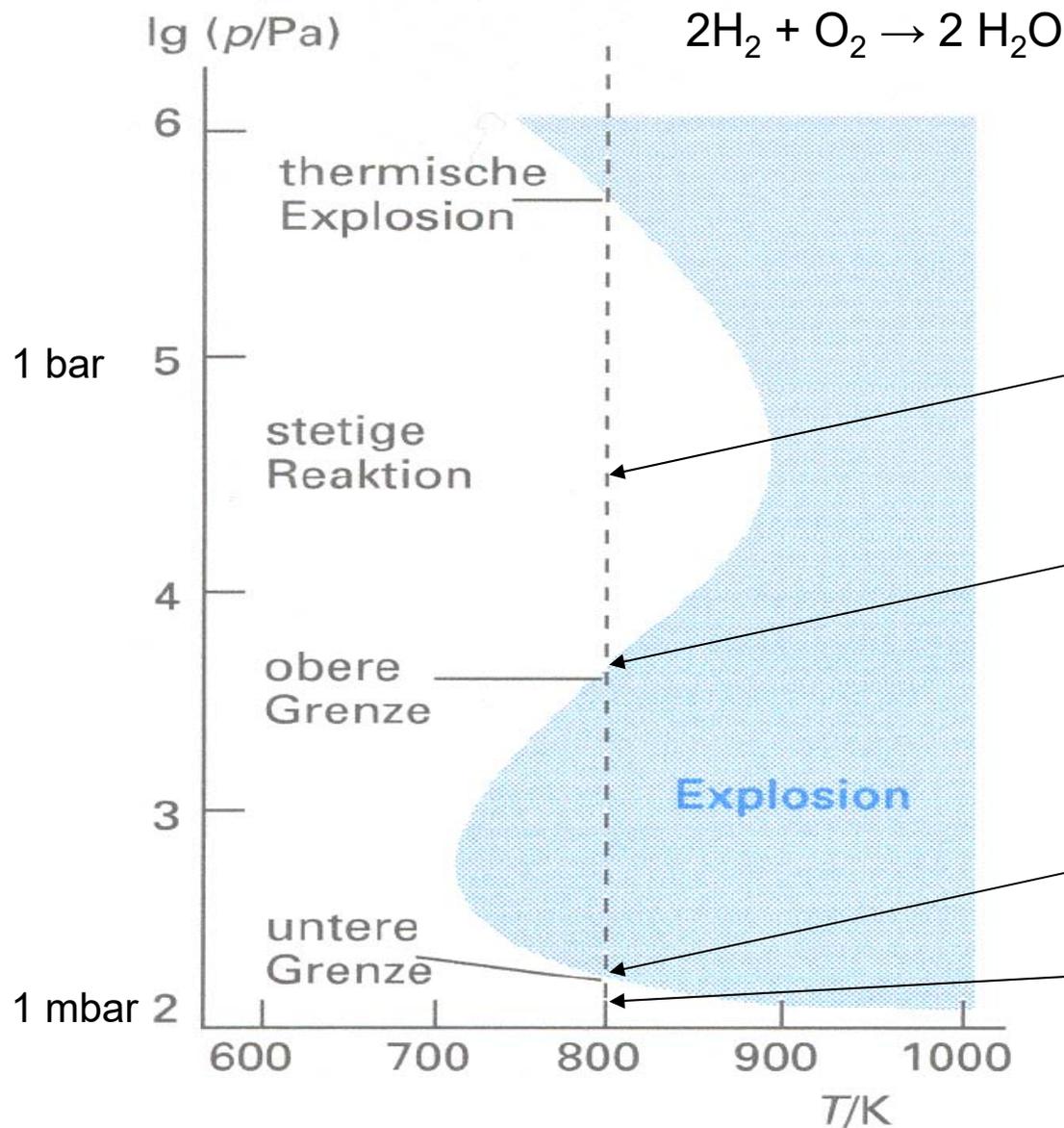
Kettenträger (O,H,OH) kollidieren mit der Wand (und gehen so verloren), bevor sie mit O_2 oder H_2 reagieren können.

Im vereinfachten Bild:

$[\text{B}]$ zu klein, $\lambda > 0$, $[\text{X}]$ divergiert nicht

Abb. 26.2 Die Explosionsgrenzen der Knallgasreaktion. In den explosiven Bereichen explodiert das Gemisch, wenn es gleichmäßig erhitzt wird.

aus: Atkins, 3. Auflage



Stetige Reaktion (Flamme)

zusätzliche Spezies ($\text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$) kommen hinzu. Die Mischung brennt, explodiert aber nicht.

Obere Grenze

Nicht erklärbar mit einfachem Mechanismus: Druckabhängigkeit der Abbruchreaktion (s. 1.3.8) ignoriert! Rekombinationsrate nimmt zu, Kettenträger ($\text{O}, \text{H}, \text{OH}$) gehen so verloren.

Untere Explosionsgrenze

Im vereinfachten Bild: $\lambda = 0$

Langsame Reaktion

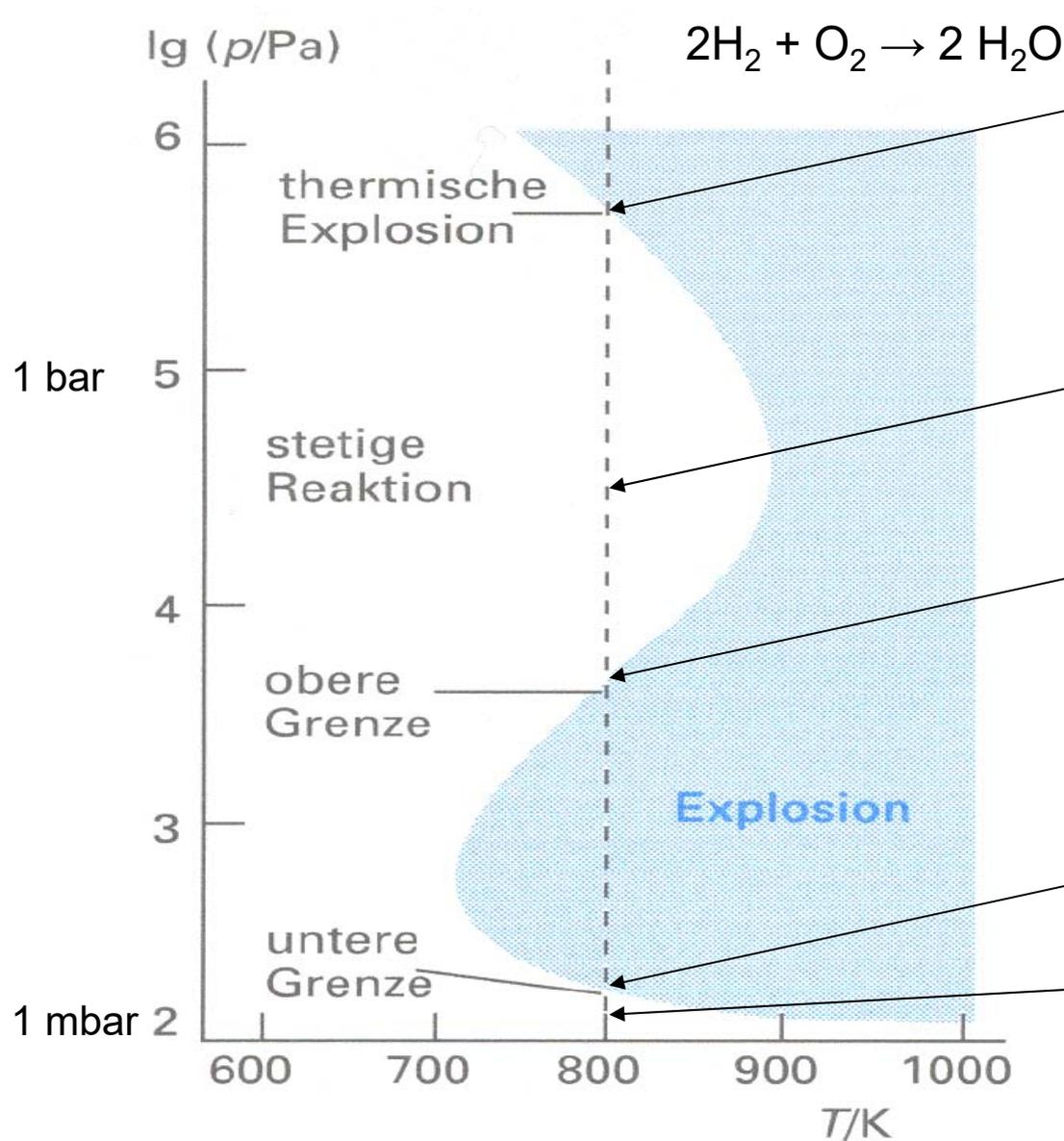
Kettenträger ($\text{O}, \text{H}, \text{OH}$) kollidieren mit der Wand (und gehen so verloren), bevor sie mit O_2 oder H_2 reagieren können.

Im vereinfachten Bild:

$[\text{B}]$ zu klein, $\lambda > 0$, $[\text{X}]$ divergiert nicht

Abb. 26.2 Die Explosionsgrenzen der Knallgasreaktion. In den explosiven Bereichen explodiert das Gemisch, wenn es gleichmäßig erhitzt wird.

aus: Atkins, 3. Auflage



Wärmeexplosion

Die frei werdende Reaktionsenthalpie wird nicht rasch genug durch Diffusion abgeführt, dadurch steigt die Temperatur, dadurch steigen die Geschwindigkeitskonstanten, dadurch steigt Temperatur...

Stetige Reaktion (Flamme)

zusätzliche Spezies ($\text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$) kommen hinzu. Die Mischung brennt, explodiert aber nicht.

Obere Grenze

Nicht erklärbar mit einfachem Mechanismus: Druckabhängigkeit der Abbruchreaktion (s. 1.3.8) ignoriert! Rekombinationsrate nimmt zu, Kettenträger ($\text{O}, \text{H}, \text{OH}$) gehen so verloren.

Untere Explosionsgrenze

Im vereinfachten Bild: $\lambda = 0$

Langsame Reaktion

Kettenträger ($\text{O}, \text{H}, \text{OH}$) kollidieren mit der Wand (und gehen so verloren), bevor sie mit O_2 oder H_2 reagieren können.

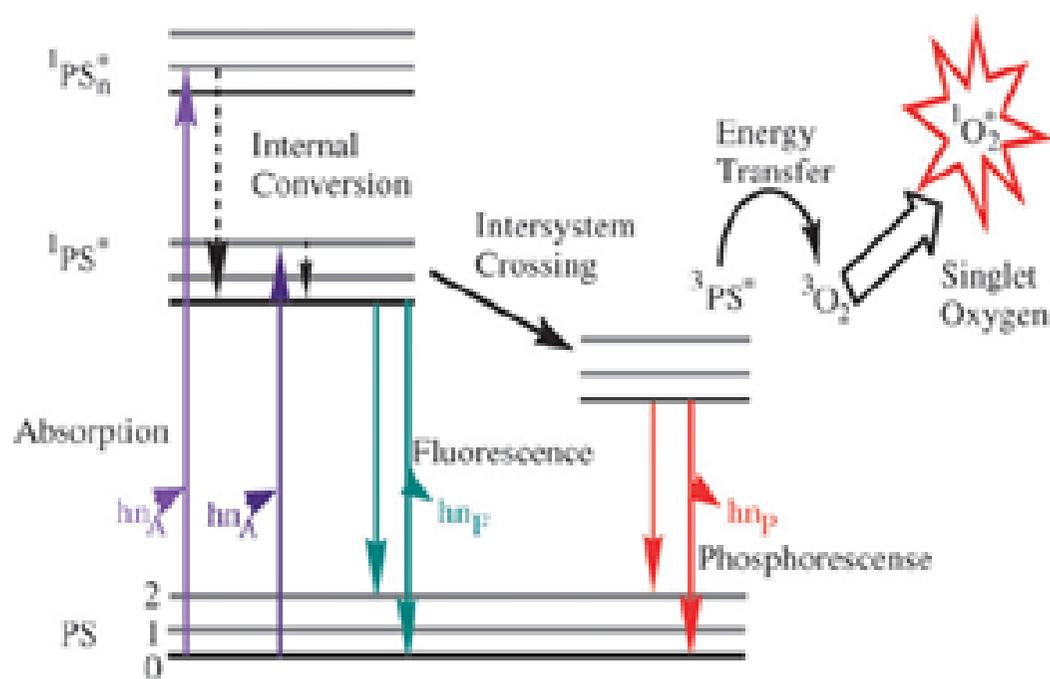
Im vereinfachten Bild:

$[\text{B}]$ zu klein, $\lambda > 0$, $[\text{X}]$ divergiert nicht

Abb. 26.2 Die Explosionsgrenzen der Knallgasreaktion. In den explosiven Bereichen explodiert das Gemisch, wenn es gleichmäßig erhitzt wird.

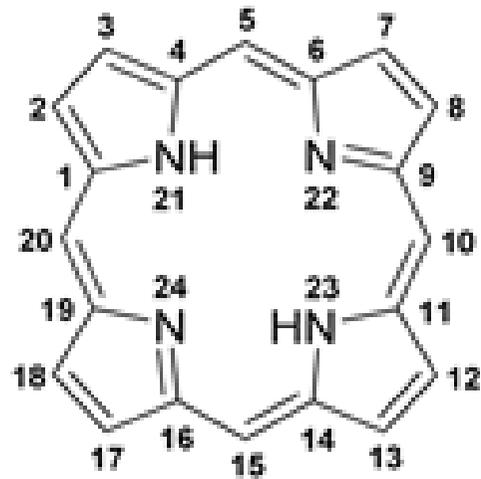
aus: Atkins, 3. Auflage

Photodynamic cancer therapy via singlet oxygen sensitization

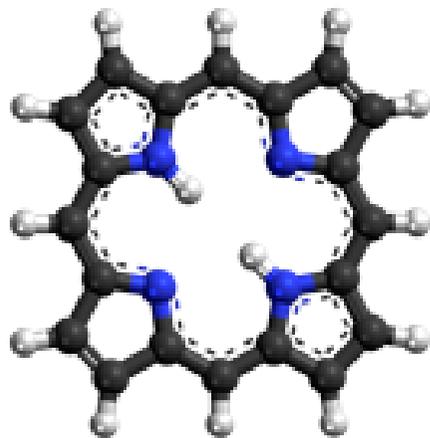


Chem. Soc. Rev., 2011, **40**, 340–362

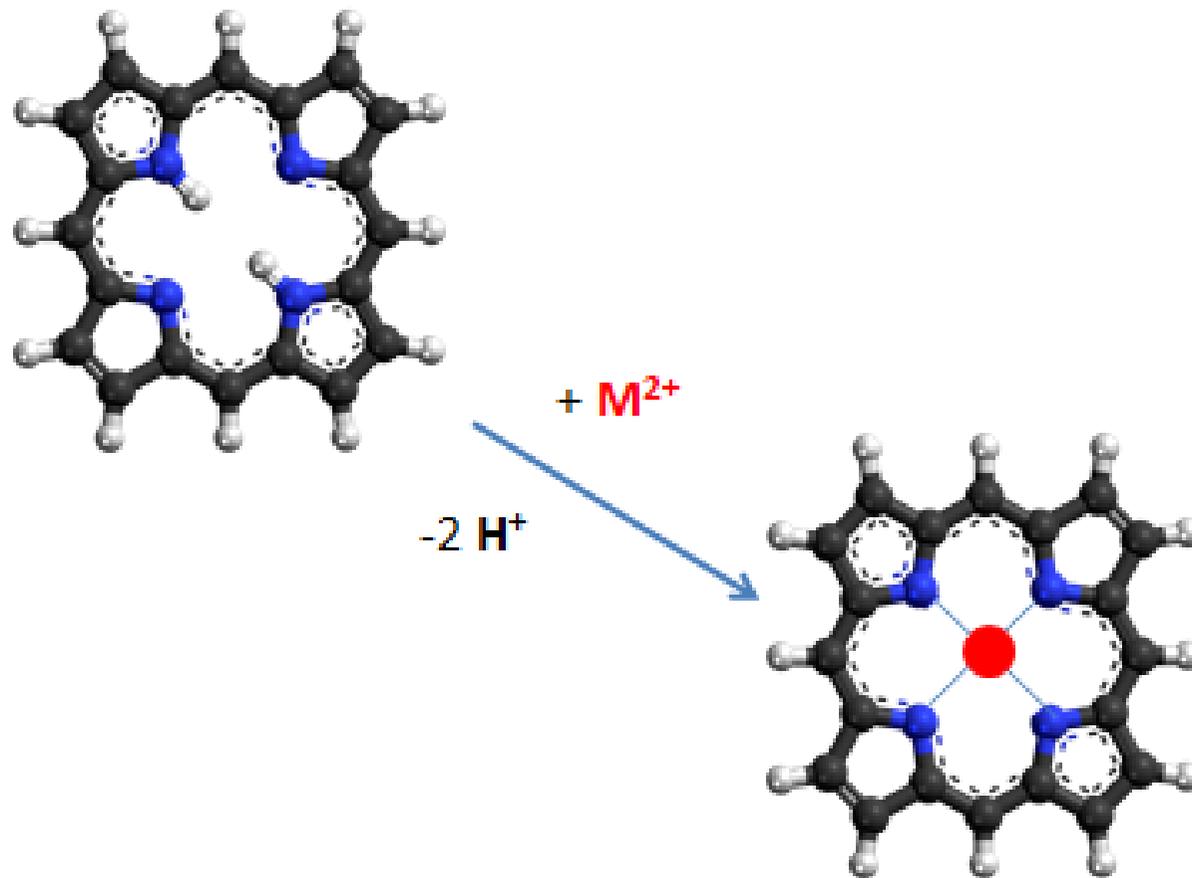
Porphyrins and metalloporphyrins, a closer look:



Porphyrins and metalloporphyrins, a closer look:

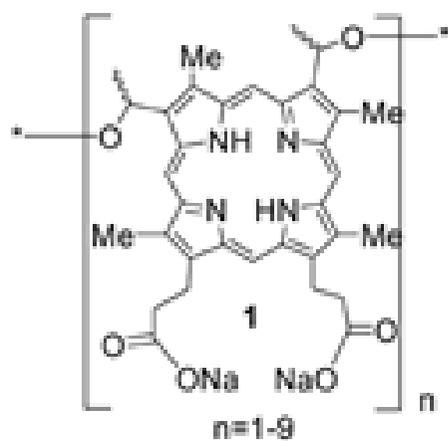


Porphyrins and metalloporphyrins, a closer look:

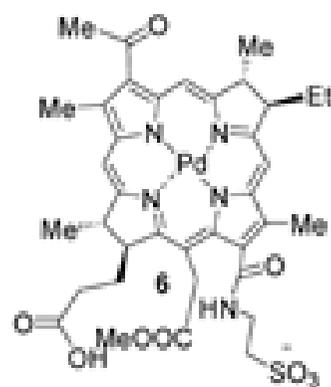


e.g.: $M^{2+} = Fe^{2+} \rightarrow$ cf. ferrous heme

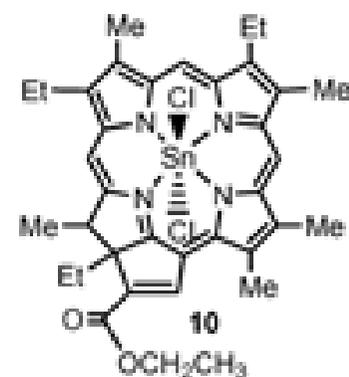
Porphyrin-based photodynamic therapy sensitizers: a selection



Photofrin

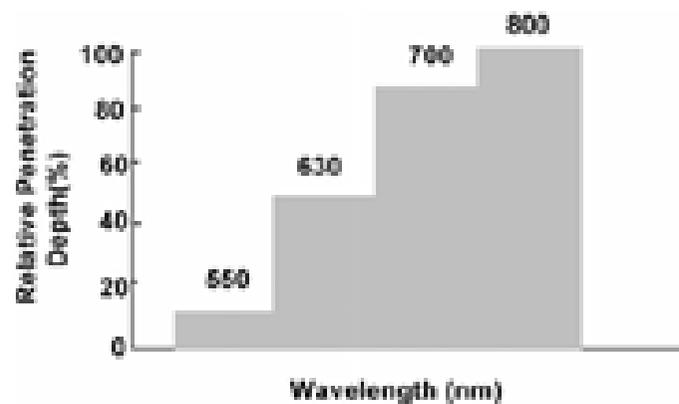
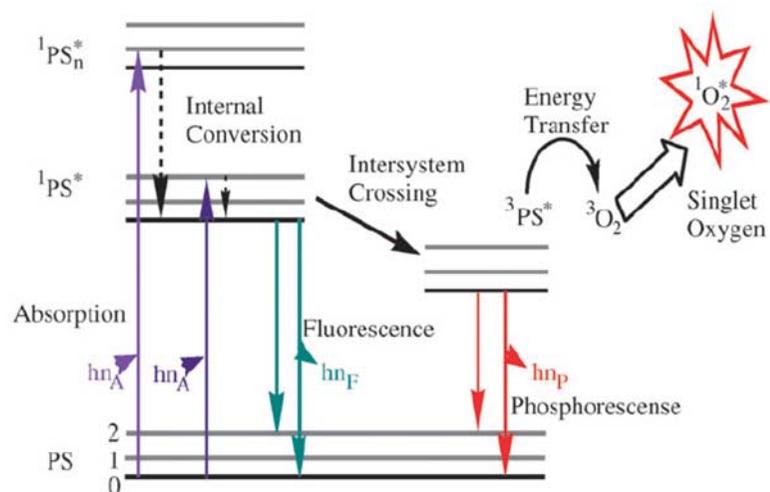


Padeliporfin



Purlytin

Research issues



- (a) Efficient sensitization at long wavelengths
- (b) Understanding dependence of photophysical properties on aggregation

