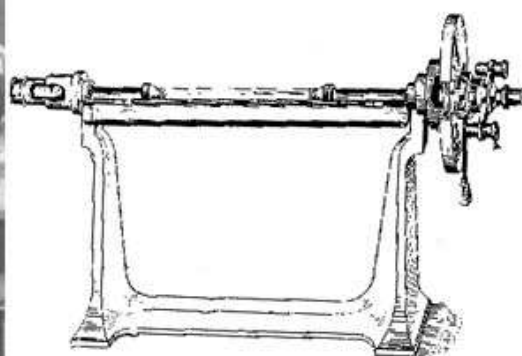
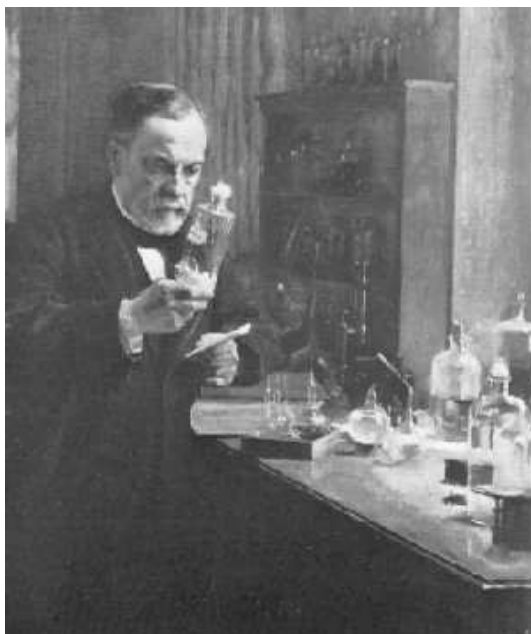


Optische Aktivität und Spiegelbildisomerie

Die optische Aktivität gibt Aufschluß über die chemische Struktur



Zusammenfassung

Dieses Script ist eine Einführung in die Spiegelbildisomerie von Molekülen. Der Zugang erfolgt phänomenologisch über die erstmals von Pasteur untersuchte optische Aktivität. Das Script eignet sich als Vortag im gymnasialen Rahmen mit Experiment zur Bestimmung des Glucose- und Saccharosegehalts mit Hilfe eines Polarimeters.

Im Jahr 1848 war bekannt, daß Weinsäure und Traubensäure Isomere sind. Louis Pasteur (im Bild links) untersuchte das Natriumammonium-Salz der Weinsäure. Die Kristalle haben eine Asymmetrie, es liegt eine chirale Struktur vor. Die wäßrige Lösung ist optisch aktiv, er benutzte dazu ein Polarimeter (im Bild rechts). Hingegen ist das Natriumammonium-Salz der Traubensäure hat eine chirale Struktur ist aber optisch inaktiv. Die Trennung der chiralen Kristallformen im Verhältnis 1:1 ergibt zur Hälfte eine linksdrehende und zur anderen Hälfte eine rechtsdrehende Substanz.

1874 entdeckten Van't Hoff und Le Bel Moleküle optisch aktiver Substanzen mit mindestens einem C-Atom mit vier unterschiedlichen Substituenten. Sie nannten es das asymmetrische C-Atom (C*).

1 Physikalische Grundlage: Polarisiertes Licht

Licht ist eine transversale elektromagnetische Welle. Die Schwingungsrichtung ist senkrecht zur Ausbreitungsrichtung und wird Polarisation genannt. Eine Polarisationsfilter läßt nur eine Polarisation passieren.

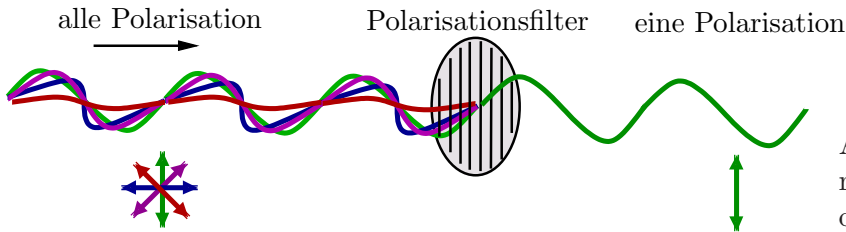


Abbildung 1: Ein Nur eine Polarisationsfilter passieren

Werden zwei Polarisationsfilter verwendet (der erste wird Polarisator genannt und der zweite Analysator), ergibt sich hinter dem zweiten Polarisationsfilter folgende Helligkeit:

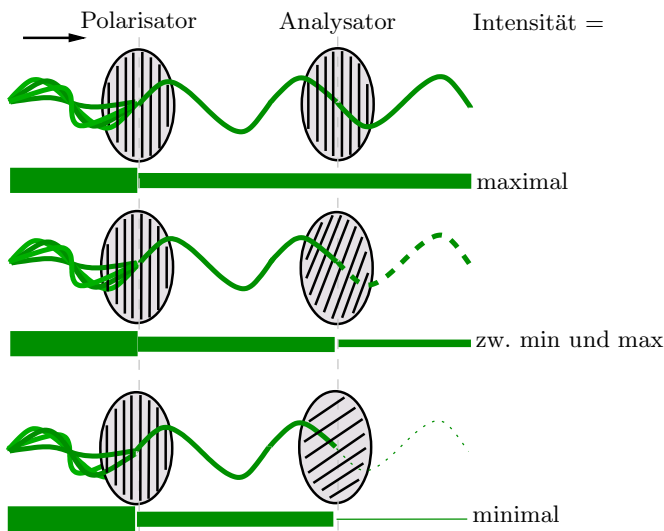


Abbildung 2: Ein Zwei Polarisationsfilter (Polarisator und Analysator) stehen parallel, mit 45 Grad und senkrecht zueinander

Das Licht kann mit dem elektro-magnetischen Feld der Moleküle – genauer genommen mit bestimmten aktiven Kohlestoffatomen (C^* -Atomen) wechselwirken, wodurch die Polarisation um gedreht wird. Das Medium bezeichnet man dann als optisch aktiv. Fügt man ein optisch aktives Medium zwischen die beiden Polarisationsfilter, so wird die Polarisation des Lichts um einen von der Länge des Mediums abhängigen Winkel α . Dieser Winkel muß am zweiten Polarisationsfilter eingestellt werden, damit die Intensität hinter dem zweiter Filter wieder maximal ist.

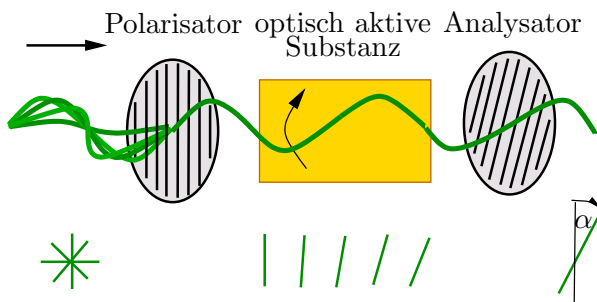
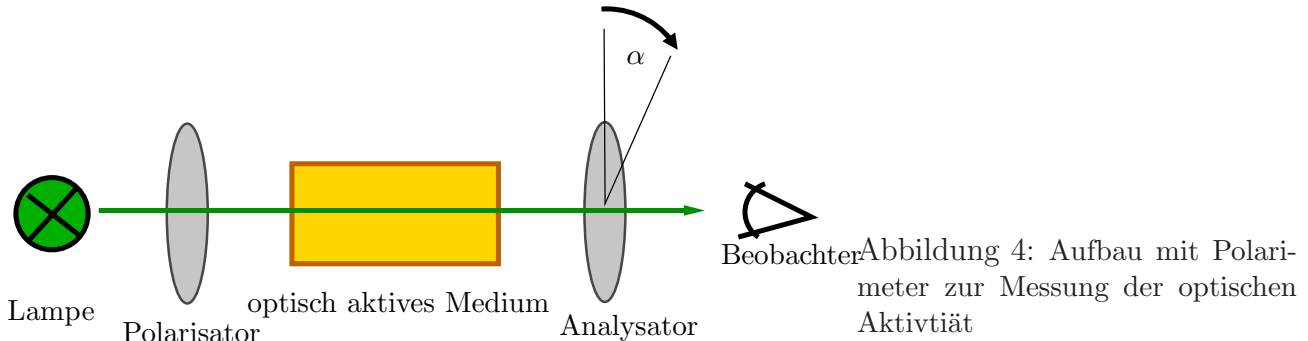


Abbildung 3: Eine optisch aktive Substanz führt zur Drehung der Polarisation

Polarimeter

Ein Polarimeter ist ein Instrument zur Messung der Drehung der Polarisations Ebenen des Lichtes verursacht durch eine optisch aktive Substanz.



Es wird Drehwinkel α so eingestellt, daß die volle Intensität auftritt. Man unterscheidet:

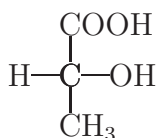
optische inaktiv	linksdrehend	rechtsdrehen
$a = 0^\circ$	$a < 0$	$a > 0$

2 Molekulare Theorie

Enantiomere bestehen aus Molekülen, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten und nicht deckungsgleich sind (von griechisch enentios = entgegengesetzt). Ein chirales Objekt ist in Bild und Spiegelbild nicht indentisch. Dies ist der Grund für die Enantiomerie.

Das asymmetrisches C-Atom (C^*) entspricht dem Chiralitätszentrum. Für Überlegungen zur optischen Aktivität wird das Chiralitätszentrum gesucht und überprüft, ob Enantiomerie vorliegt.

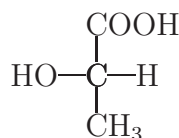
Der Drehsinn wird am Beispiel der Milchsäure erklärt:



D-Milchsäure

linksdrehend

D(-)-Milchsäure



L-Milchsäure

rechtsdrehend

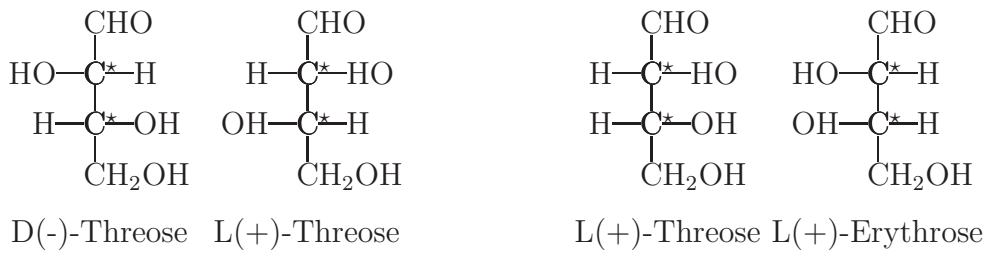
L(+)-Milchsäure

Man beachte: Das D- oder L-Symbol drückt die Stellung der Substituenten aus und **nicht** die Drehrichtung aus. Nur (+) oder (-) geben die Drehrichtung an.

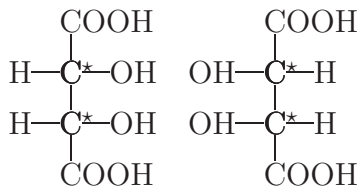
Jedes C^* -Atom dreht die Polarisations Ebene um einen kleinen Winkel. Um den Drehwinkel der gesamten Lösung zu ermitteln, muß man die Drehwinkel aller Moleküle aufsummieren. Es kann in der gesamten Lösung zur Verstärkung (mehrfaches Drehen - sogar mit einem Winkel über 360°) geben, zur Abschwächung oder Kompensation (optisch inaktiv) kommen.

Ein Racemat ist ein homogenes Gemisch des Verhältnisses zweier Enantiomere, von denen eines linksdrehend und das andere rechtsdrehend ist. Es ist optisch inaktiv und die physikalischen Eigenschaften bis auf die optische Aktivität gleich. Die Kompensation erfolgt intermolekular.

Mehrere Chiralitätszentren Für eine Anzahl von n Chiralitätszentren gibt es $2n$ Stereoisomeren. Diastereoisomere sind Stereoisomere, die sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten. Eine Beispiel ist 2,3,4-Trihydroxybutanal:



meso-Verbindungen Meso-Verbindungen sind Substanzen, deren Moleküle mit ihren Spiegelbildern deckungsgleich, obwohl 2 Chiralitätszentren existieren und optisch inaktiv sind. Die Kompensation erfolgt intramolekular. Zwei spezielle der insgesamt vier Stereoisomere sind:



3 Untersuchung der optischen Aktivität

Welche Reaktionsbedingungen beeinflussen den Drehwinkel α ? Zur Disposition stehen die Temperatur θ , die Schichtlänge l des optisch aktiven Medium, der Stoff ansich und die Wellenlänge λ des Lichts. Ziel soll die Aufstellung einer Formel sein. Die Massenkonzentration der in Lösung befindlichen Substanzen wird als Konzentration g mit der Einheit g/ml angegeben.

Einfluß der Schichtlänge l

Zur Durchführung: Saccharose bei $g = 0,2 \text{ g/ml}$ lösen, $l = 0,0192 \text{ dm}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\lambda = 539,59 \text{ nm}$.

Nr.	Volumen V/ml	Schichtlänge l/dm	Drehwinkel $\alpha/^\circ$
a	20		
b	30		
c	40		
f	...		

Erkenntnis: $\alpha \sim l$

Einfluß der Konzentration a

68,4 g Saccharose in 60 ml heißes entmineralisiertes Wasser lösen; mehr als 40 ml kühles Wasser, $l=1 \text{ dm}$, $T=20^\circ \text{ C}$, $\lambda = 539,59 \text{ nm}$

Nr.	Konzentration $c^{\text{mol/l}}$	Konzentration $g \text{ g/ml}$	Drehwinkel α°
a	2	0,684	
b	1	0,342	
c	1/2	0,171	
d	...	0,086	

Erkenntnis: $\alpha \sim g$

Einfluß der Substanz

Aus $\alpha \sim l$ und $\alpha \sim g$ folgt, daß folgende Proportionalität gilt:

$$\alpha \sim lg \quad \text{oder auch} \quad \alpha = klg$$

Der Proportionalitätsfaktor k wird ergibt sich nach

$$k = \frac{\alpha}{gl} \tag{1}$$

und wird für die Schichtlänge l und Konzentration g berechnet:

Nr.	Schichtlänge l $k^{\text{ml}}/\text{dm g}$	Konzentration α $k^{\text{ml}}/\text{dm g}$
a		...
b		
c		
f		

Es ergibt sich eine Spezifische Drehung α_{sp} . Sie ist eine Stoffkonstante, die von Temperatur, Wellenlänge der elektro-magnetischen Strahlung und Lösungsmittel abhängt. Sie entspricht der Proportionalitätskonstante k von Gleichung 1.

Gesetzmäßigkeit

$$\alpha = \alpha_{\text{s}}gl \tag{2}$$

Es gilt die Einschränkung nach Kinthoff–Wagner: Nur bei bestimmten Konzentrationsgrenzen.

Substanz	$g/g/\text{ml}$	$\alpha_{\text{s}}/\text{ml}/\text{dm g}$
Glucose	0,01	0,18
Fructose	0,02	0,31
Saccharose	0,1	0,26

Im folgenden sind die spezifische Drehung für ausgewählte Substanzen gegeben:

4 Reaktionsmechanismen

Mutarotation der D-Glucose

Zur Durchführung werden 9 g wasserfreie a-D-Glucose in 60 ml Wasser gegeben und gerührt. Die Stoppuhr wird gestartet und auf 100 ml Wasser aufgefüllt. Die wird Messung vier mal alle vier Minuten bei Hinzugabe von konzentrierter Natronlauge ($c=2$ molar) durchgeführt. Der Drehwinkel α wird zu jeder Zeit aufgetragen. Des Versuch wird bei Stabilisierung des Winkels abgebrochen.

Zeit t/s	$\alpha/\text{ml}/\text{dmg}$
0	...
1	
2	
3	

Substanz	Lösungsmittel	$\alpha^\circ / \text{ml/dm g}$	$\theta/^\circ\text{C}$	λ/nm
L-Milchsäure *	Wasser	+3,82	15	589,3
D-Milchsäure *	Wasser	-3,82	15	589,3
L-Weinsäure *	Wasser	+12	20	589,3
D-Weinsäure *	Wasser	-12	20	589,3
a-D-Glucose *	Wasser	+113	20	589,3
b-D-Glucose *	Wasser	+19	20	589,3
b-D-Fructose *	Wasser	-133,5	20	589,3
Arabinose	Wasser	-105	20	589,3
Campher	Alkohol	+54,4	20	589,3
D-Glucose	Wasser	+52,5	20	589,3
Invertzucker	Wasser	-19,7	20	589,3
Maltose	Wasser	+138,5	25	546,1
Maltose	Wasser	+153,8	20	589,3
Saccharose	Wasser	+66,41	20	589,3
Terpentin	Alkohol	-37	20	589,3
D-Fructose	Wasser	-92,4	20	589,3
meso-Weinsäure	Wasser	0	20	589,3
Traubensäure	Wasser	0	20	589,3

Tabelle 1: spezifische Drehung verschiedener optischer Substanzen; die Kennzeichnung *) steht für spezifische Drehung im ursprünglichen Zustand

Es zeigt sich, daß die Stabilisierung bei $\alpha = 54,7^\circ$ auftritt. Die Mutarotation lautet:



Die Aldehydform ist sporadisch, eine Schiffsprobe fällt negativ aus. Hydroxid-Ionen oder Oxonium-Ionen erhöhen Reaktionsgeschwindigkeit. Die Anteile werden wie folgt berechnet:

Im Gleichgewicht gilt: $\alpha_{\text{sp}}(\text{Gleichgewicht}) = 54,7^\circ$

Für den Fall der Kompensation $w(A/B)$ ergibt sich für die Massenanteile von α oder β :

$$\alpha_{\text{sp}} = \alpha_{\text{sp}}(A)w(A) + \alpha_{\text{sp}}(B)w(B)$$

$$w(A) + w(B) = 1$$

$$\alpha_{\text{sp}} = \alpha_{\text{sp}}(A)w(A) + \alpha_{\text{sp}}(B)(1 - w(A))$$

$$54,7^\circ \frac{\text{ml}}{\text{dmg}} = 19^\circ \frac{\text{ml}}{\text{dmg}} w(A) + 19^\circ \frac{\text{ml}}{\text{dmg}} (1 - w(A))$$

$$w(A) = 0,39$$

$$w(B) = 1 - 0,39 = 0,61$$

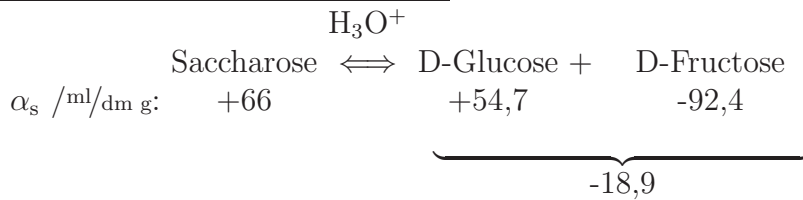
Da β -D-Glucose überwiegt, gilt $w(B) > w(A)$.

Inversion des Zuckers

Zur Durchführung wird eine Saccharose-Lösung ($w=10\%$) in eine Küvette geben und der Drehwinkel gemessen. Dann werden zwei Tropfen Salzsäure hinzugegeben. Der Drehwinkel wird

bei zeitlicher Veränderung gemessen. Zur Auswertung: Der Drehwinkel nimmt zeitlich ab und pegelt sich bei einem Wert X ein.

Nr.	Zeit t/s	Drehwinkel $\alpha/^\circ$
1		
2		



Zur Berechnung der Anteile:

Im Gleichgewicht gilt für die Kompensation $w(S/I)$ der Massenanteil von Saccharose:

$$\begin{aligned}
 X &= \alpha_s(S)w(S) + \alpha_s(I)w(I); \\
 w(S) + w(I) &= 1
 \end{aligned}$$

$$\alpha_{\text{sp}} = \alpha_{\text{sp}}w(S) + \alpha_{\text{sp}}(I)(1 - w(S))$$

$$X = 66^\circ\text{ml/dmg}w(S) + -18,9^\circ\text{ml/dmg}(1 - w(S))$$

$$w(S) = X$$

$$w(I) = 1 - X = 0,61$$

Allgemeine Anwendung Eine zu analysierende Substanz, die ein optische aktive Substanz enthält, wird in ein Polarimeter gegeben. Durch Angabe der Schichtlänge l , der Wellenlänge λ des Lichts und des Drehwinkels kann die Konzentration g der optisch aktiven Substanz berechnet werden. Häufig wird der Glucosegehalt von Nahrungsmitteln auf diese Weise ermittelt.