

Chemie für Physiker - Teil: Organische Chemie

Inhalt

1. Einführung
2. Alkane
3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Alkene und Alkine)
4. Aromatische Kohlenwasserstoffe
5. Halogenalkane
6. Sauerstoffverbindungen
7. Stickstoffverbindungen
8. Fette, Seifen und Waschmittel
9. Makromoleküle
10. Proteine
11. Kohlenhydrate
12. Nucleinsäuren
13. Weitere Biomoleküle

Literatur

Einführend

- **A. Arni, Grundkurs Chemie II, Organische Chemie, Wiley-VCH, 2. Auflage 1998**
- **C.E. Mortimer, U. Müller, Chemie Thieme, 8. Auflage 2003**

Weiterführend

- **H. Beyer, W. Walter, Lehrbuch der organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, 22. Auflage 1991**
- **K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, Organische Chemie, Wiley-VCH, 2. Auflage 1995**
- **K. Weissermel, H.J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, Wiley-VCH, 3rd Edition 1997**

1. Einführung

Gruppen																																														
1																	18																													
1 H	2															13	14	15	16	17	2 He	1																								
3 Li	4 Be															5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	2																								
11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	3																												
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4																												
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	5																												
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6																												
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds									7																												
		<table border="1"> <tbody> <tr> <td>58 Ce</td><td>59 Pr</td><td>60 Nd</td><td>61 Pm</td><td>62 Sm</td><td>63 Eu</td><td>64 Gd</td><td>65 Tb</td><td>66 Dy</td><td>67 Ho</td><td>68 Er</td><td>69 Tm</td><td>70 Yb</td><td>71 Lu</td><td>6</td> </tr> <tr> <td>90 Th</td><td>91 Pa</td><td>92 U</td><td>93 Np</td><td>94 Pu</td><td>95 Am</td><td>96 Cm</td><td>97 Bk</td><td>98 Cf</td><td>99 Es</td><td>100 Fm</td><td>101 Md</td><td>102 No</td><td>103 Lr</td><td>7</td> </tr> </tbody> </table>															58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	6	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	7
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	6																																
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	7																																

Hauptgruppenelemente

Nebengruppenelemente (Übergangsmetalle)

Lanthanoide und Actinoide

1. Einführung

Stoffe aus dem Pflanzen- und Tierreich enthalten immer Kohlenstoff und Wasserstoff (Antoine Lavoisier 18. Jhdt.)

Organische Stoffe	Belebte Natur	„Lebenskraft“
Anorganische Stoffe	Unbelebte Natur (Mineralien)	„Keine Lebenskraft“

⇒ Belebte Stoffe können nur in-vivo (im lebenden Organismus) erzeugt werden!

Erstes Gegenbeispiel war die Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff durch Erhitzen (Friedrich Wöhler 1828)



Organische Verbindungen können also aus anorganischen Substanzen aufgebaut werden (Pflanzen benötigen zur Biosynthese CO_2 , H_2O , Mineralien und Licht....)

1. Einführung

Heutige Definition: Als organische Verbindungen werden mit einigen Ausnahmen die Verbindungen des Kohlenstoffs bezeichnet!

Beispiele

- Kohlenwasserstoffe C_xH_y **Oktan, Benzol**
- Alkohole $R-OH$ **Ethanol**
- Amine $R-NH_2$ **Anilin**
- Carbonsäuren $R-COOH$ **Essigsäure**
- Ester $R_1-CO-O-R_2$ **Essigsäureethylester, Fette**
-

Ausnahmen

- Oxide des Kohlenstoffs CO, CO_2, C_3O_2
- Kohlensäure H_2CO_3
- Hydrogencarbonate $Me^I HCO_3$
- Carbonate $Me^{II} CO_3$
- Carbide CaC_2, Al_4C_3, \dots

1. Einführung

Organische Verbindungen sind aufgrund der besonderen chemischen Fähigkeiten des Kohlenstoffs sehr vielfältig (> 40 Mio. bekannte Verbindungen (2012))

1. Ausbildung von Ketten, Ringen und Gerüsten

2. Ausbildung von verschiedenen Bindungsgraden

C-C Einfachbindungen	154 pm	88 kcal/mol
C=C Doppelbindungen	142 pm	152 kcal/mol
C≡C Dreifachbindungen	126 pm	200 kcal/mol

3. Stabile kovalente Bindungen mit zahlreichen anderen Elementen wie H, N, O, F, P, S, Cl, Br und I

4. Phänomen der Isomerie: Eine Summenformel entspricht vielen Anordnungen, z. B. gibt es für $C_{20}H_{42}$ insgesamt 366319 Konstitutionsisomere

1. Einführung

Organische Verbindungen erkennt man an einigen allgemeinen Merkmalen

1. Sie sind meistens brennbar

Vollständige Verbrennung: $C_xH_y + (x + y/4) O_2 \rightarrow x CO_2 + y/2 H_2O$

Unvollständige Verbrennung: $C_xH_y \rightarrow C$ (Rußabscheidung)

2. Sie sind hitzeempfindlich und zersetzen sich beim Erhitzen

Backen und Braten

Herstellung von Holzkohle

3. Sie sind empfindlich gegen UV- und ionisierende Strahlung

Zersetzung von organischen Polymeren und Farbstoffen

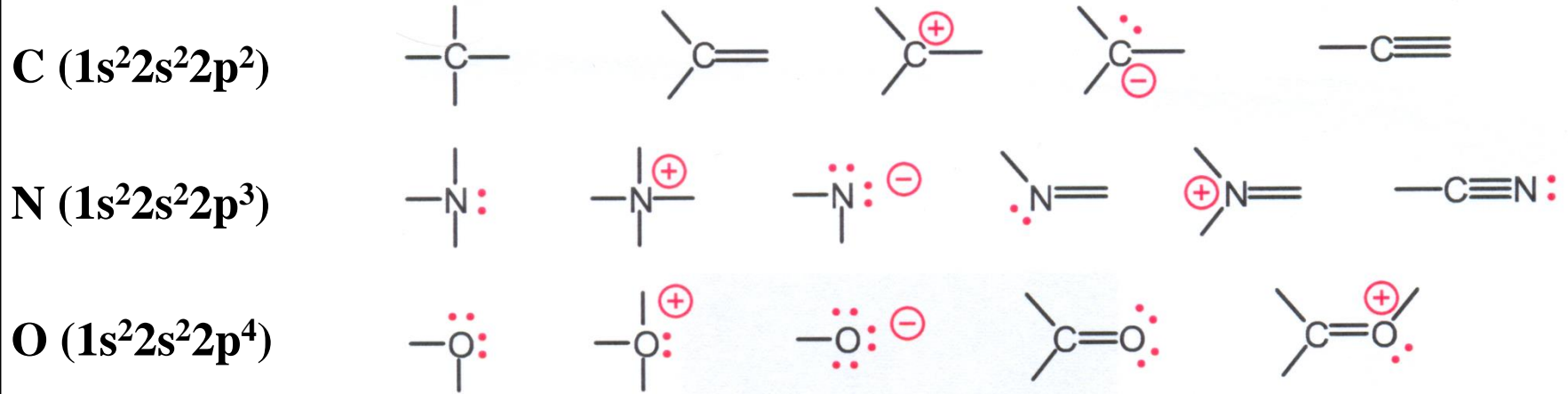
Schädigung von DNA/RNA

4. Sie reagieren relativ leicht mit starken Oxidationsmitteln (Cl_2 , F_2 ...)

1. Einführung

Struktur- und Bindungselemente in organischen Verbindungen

Struktur der Gerüstatome

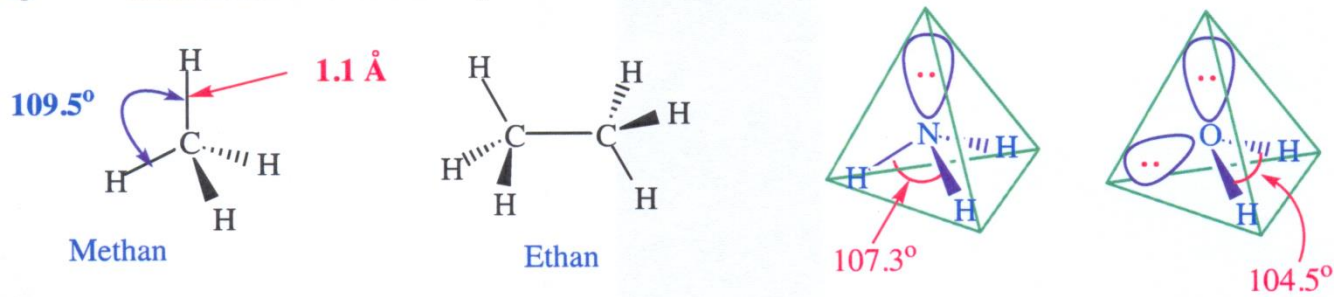


Hybridisierungszustand	Geometrie	Sigma (σ)-Bindungen	Pi (π)-Bindungen	Art der Mehrfachbindg.
sp^3	tetraedrisch	4	0	keine
sp^2	trigonal-planar	3	1	Doppelbindung
sp	linear	2	2	Dreifachbindung

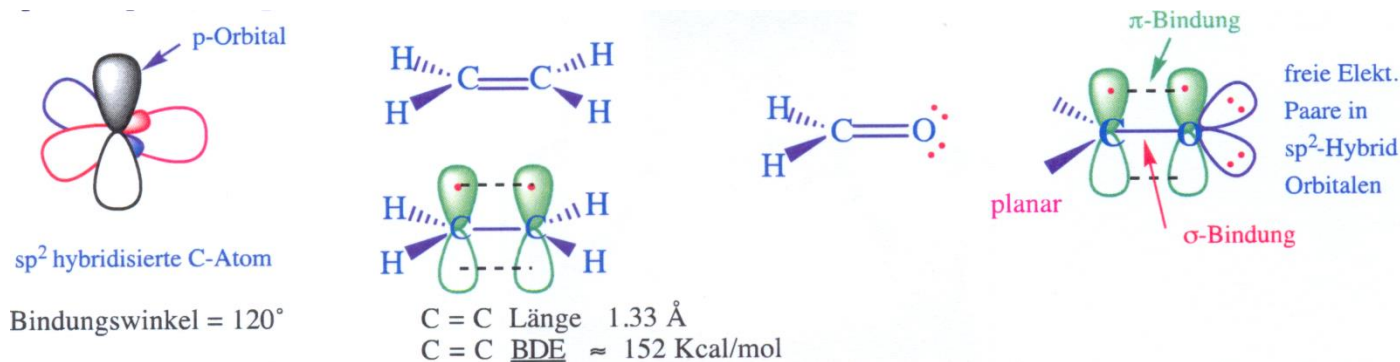
1. Einführung

Struktur- und Bindungselemente in organischen Verbindungen

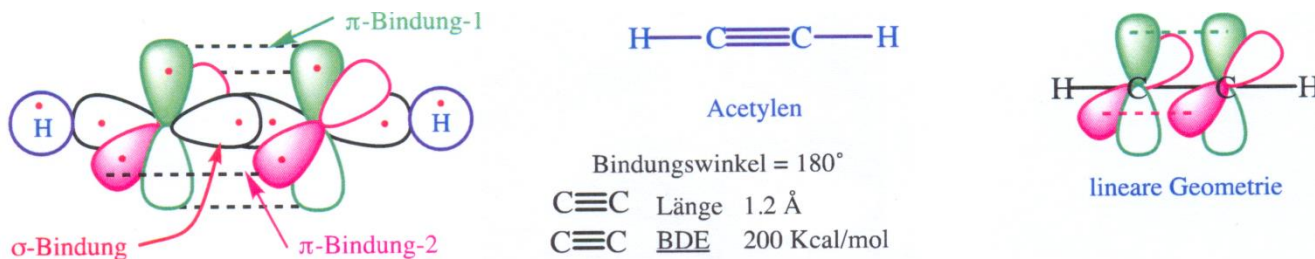
sp³-Hybridisierung



sp²-Hybridisierung



sp-Hybridisierung



2. Alkane

Alkane lassen sich mit der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} beschreiben

**Die Elektronegativitäten von C (2.5) und H (2.2) unterscheiden sich nur wenig
⇒ schwach polare Bindungen ⇒ geringe intramolekulare Wechselwirkungen**

Name	Summenformel	Schmelzpunkt T_m	Siedepunkt T_b
Methan	CH₄	-182 °C	-64 °C
Ethan	C₂H₆	-183 °C	-89 °C
Propan	C₃H₈	-190 °C	-42 °C
Butan	C₄H₁₀	-138 °C	-0.5 °C
Pentan	C₅H₁₂	-130 °C	36 °C
Hexan	C₆H₁₄	-95 °C	69 °C
Heptan	C₇H₁₆	-90 °C	98 °C
Oktan	C₈H₁₈	-57 °C	126 °C
Nonan	C₉H₂₀	-51 °C	151 °C
Decan	C₁₀H₂₂	-30 °C	174 °C

2. Alkane

Alle Alkane mit $n > 1$ weisen Konformationen auf, die durch Drehung um C-C-Einfachbindungen ineinander überführt werden können.

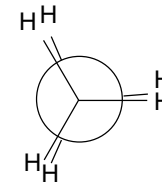
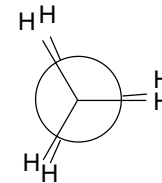
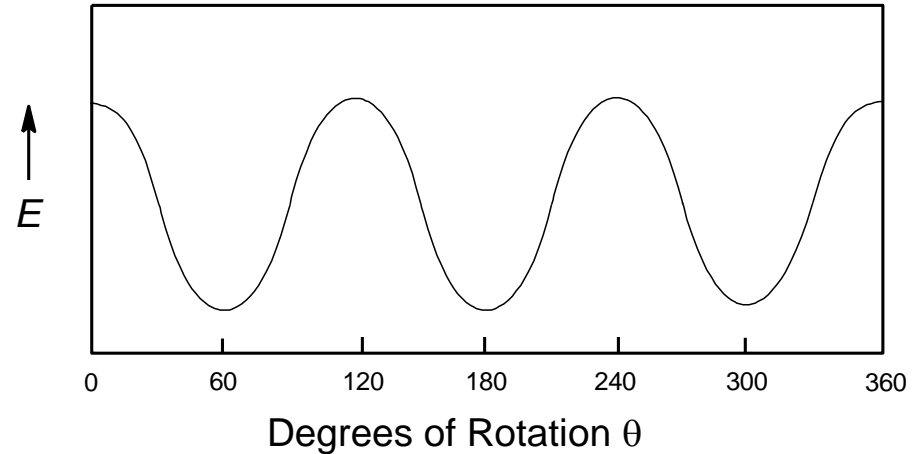
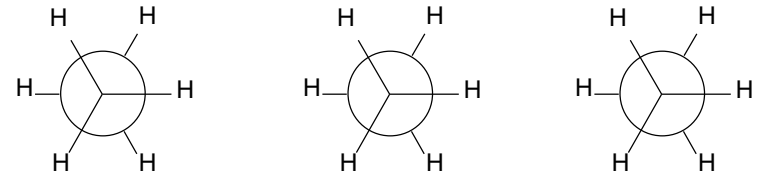
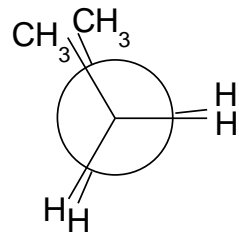
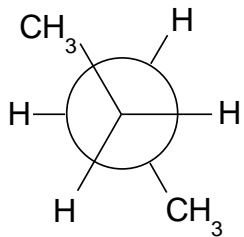
Ethan $\text{CH}_3\text{-CH}_3$

Butan $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

Zwei Konformationen:

1. Ekliptisch (instabiler)
2. Gestaffelt (stabiler)

Darstellung durch Newmann-Projektion

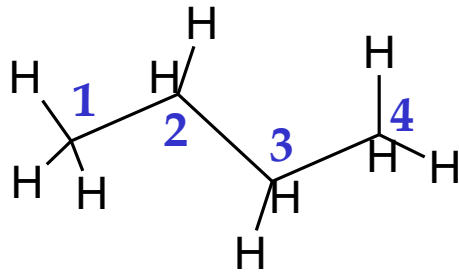


2. Alkane

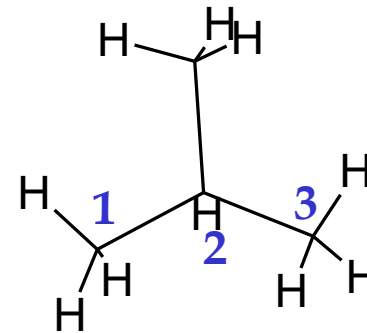
Alkane mit $n > 3$ besitzen Konstitutionsisomere, welche die gleiche Summenformel aufweisen, sich aber in der Verknüpfungsweise der C-Atome unterscheiden.

Summenformel C_4H_{10}

$\Rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ (n-Butan)



$CH_3-CH(CH_3)CH_3$ (2-Methylpropan)



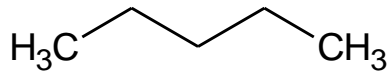
Regeln zur Benennung

1. Die längste Kohlenstoffkette finden und diese benennen.
2. Bestimmen Sie den Namen der an die längste Kette gebundenen Alkylgruppen.
3. Numerieren Sie die längste Kette, angefangen an dem Ende, das einem Substituenten am nächsten ist.
4. Die Angabe der Seitengruppen erfolgt alphabetisch.

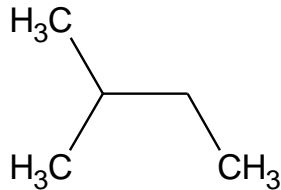
2. Alkane

Konstitutionsisomere der Alkane

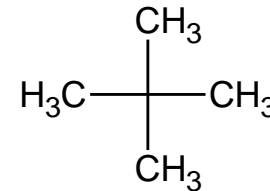
Summenformel C_5H_{12}



n-Pentan

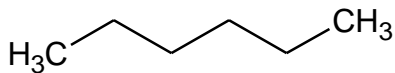


2-Methylbutan

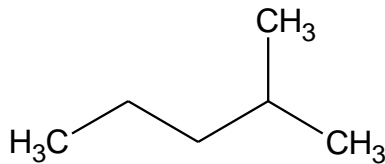


2,2-Dimethylpropan

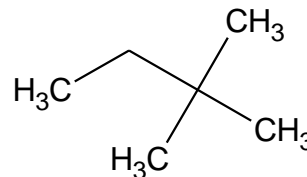
Summenformel C_6H_{14}



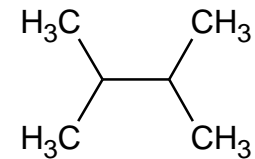
n-Hexan



2-Methylpentan



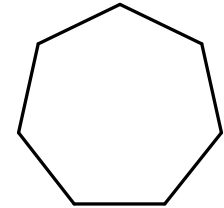
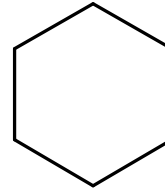
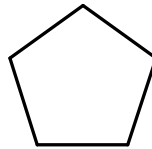
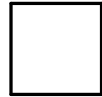
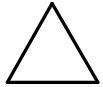
2,2-Dimethylbutan



2,3-Dimethylbutan

2. Alkane

Cycloalkane weisen eine zu einem Ring geschlossene Kette von Kohlenstoff-Atomen auf und haben die allgemeine Summenformel C_nH_{2n}



Cyclopropan

Cyclobutan

Cyclopentan

Cyclohexan

Cycloheptan

$T_b = -33\text{ °C}$

$= 12\text{ °C}$

$= 50\text{ °C}$

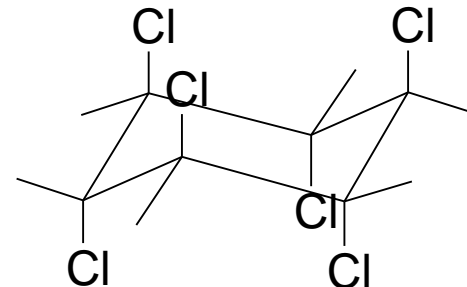
$= 81\text{ °C}$

$= 118\text{ °C}$

← steigende Ringspannung

Verwendung

- **Ausgangssubstanzen: Cyclohexan + 6 Cl₂ → Hexachlorcyclohexan + 6 HCl**
- **Lösungsmittel: Hexan**



Lindan
(Insektizid)

2. Alkane

Vorkommen

Erdgas

<u>Alkan</u>	<u>Volumenanteil [%]</u>
Methan	79.6
Ethan	7.4
Propan	2.7
Butan	1.4
Pentan	3.6
CO ₂	0.2
N ₂	5.1

(für algerisches Erdgas Hassi-R'Mel)

Erdöl

<u>Fraktion</u>	<u>Siedebereich [°C]</u>	<u>Anzahl C-Atome</u>
Erdgas	< 20	C ₁ – C ₄
Petrolether	20 – 90	C ₅ – C ₇
Ligroin	90 – 120	C ₇ - C ₈
Benzin	100 – 200	C ₆ – C ₁₂
Kerosin	200 – 315	C ₁₂ – C ₁₅
Diesel- und Heizöl	250 – 375	C ₁₅ – C ₁₈
Schmieröl	> 375	C ₁₆ – C ₂₀
Paraffinwachs	50 – 60	C ₂₀ – C ₃₀

Entstehung

Erdgas, Erdöl

Zersetzung biologischen Materials in der Erdkruste

Methan

Biologische Abbaureaktionen in Därmen, Reisfeldern, Sümpfen, Mülldeponien, Komposthaufen („Biogas“)

2. Alkane

Eigenschaften

- **reaktionsträge**
 - **Korrosionsschutz von Metallen (Schmieröle und -fette)**
 - **Lagerung von Alkalimetallen**
 - **Trocknung mit Alkalimetallen**
- **stark exotherme Reaktion mit O₂ (Luft)**
 - **Energiequelle: $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 213 \text{ kcal/mol}$**
- **Halogenierung unter UV-Lichteinwirkung**
 - **$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$**
 - **Synthese von Halogenalkanen R-X (R = Alkylrest, X = F, Cl, Br, I)**
 - **Verwendung als Lösungsmittel oder für weiterführende Reaktionen**

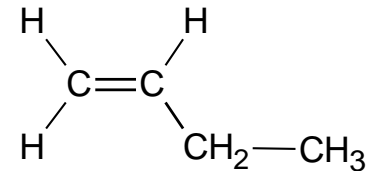
3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Alkene sind Kohlenwasserstoffe, die mindestens eine C=C Doppelbindung enthalten

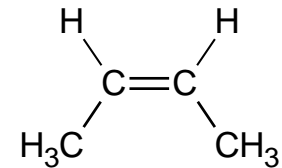
Anzahl Doppelbindungen Allgemeine Formel

1	C_nH_{2n}
2	C_nH_{2n-2}
3	C_nH_{2n-4}
x	$C_nH_{2n+2-2x}$

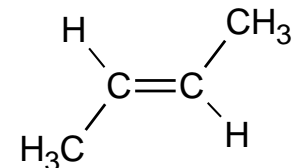
<u>Name</u>	<u>Summenformel</u>	<u>Schmelzpunkt T_m</u>	<u>Siedepunkt T_b</u>
Ethen (Ethylen)	C_2H_4	-169 °C	-102 °C
Propen	C_3H_6	-185 °C	-48 °C
But-1-en	C_4H_8	-139 °C	-7 °C
Z-But-2-en	C_4H_8	-139 °C	4 °C
E-But-2-en	C_4H_8	-106 °C	1 °C
2-Methylprop-1-en	C_4H_8	-140 °C	-7 °C
Pent-1-en	C_5H_{10}	-165 °C	30 °C
Hex-1-en	C_6H_{12}	-139 °C	64 °C
Hept-1-en	C_7H_{14}	-119 °C	93 °C



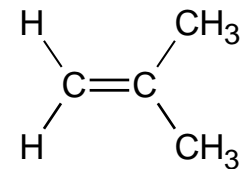
But-1-en



Z-But-2-en



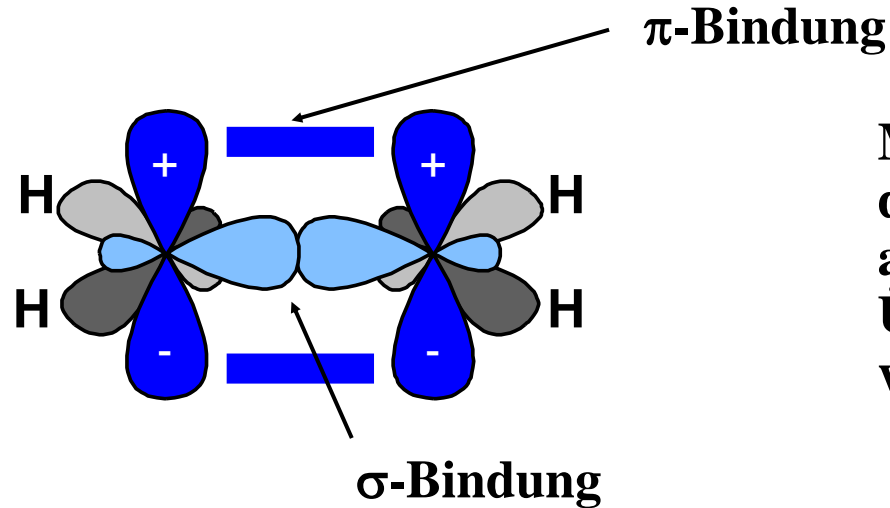
E-But-2-en



2-Methylprop-1-en

3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Struktur und Bindung in Alkenen



Mit Bildung der Doppelbindung entfällt die freie Rotation um die Bindungslängsachse, da durch Verdrehung die Überlappung der p-Orbitale aufgehoben werden würde.

C=C Doppelbindungen entstehen durch Überlappung von je einfach besetzten p-Orbitalen benachbarter C-Atome, die sp^2 -hybridisiert sind

Alkene sind wesentlich reaktiver als Alkane, da die C=C-Doppelbindung Bindungselektronen (π -Elektronen) enthält, die in den Raum hineinragen und einem elektrophilen Angriff zugänglich sind

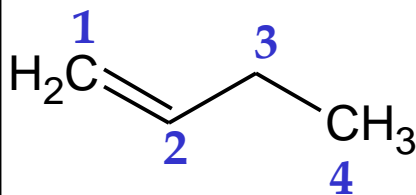
3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Nomenklatur von Alkenen

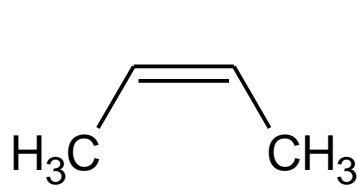
Regeln zur Benennung

1. Finden der längsten Kette, die beide an der Doppelbindung beteiligten C-Atome enthält.
2. Die Numerierung beginnt an dem Ende, welches der Doppelbindung näher ist.
3. Die Namen der Substituenten und ihre Position werden als Präfixe angegeben.
4. Zwei Substituenten können auf den denselben oder auf entgegengesetzten Seiten der Doppelbindung liegen: **Z** oder **E**

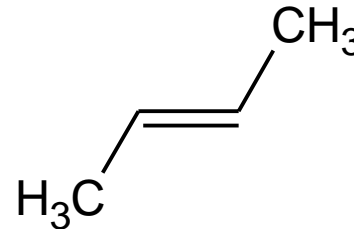
Beispiel: $C_4H_8 \Rightarrow$ 1 Doppelbindung und vier Strukturisomere



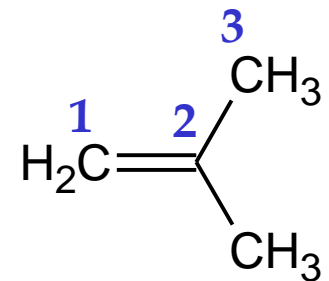
But-1-en



Z-But-2-en



E-But-2-en

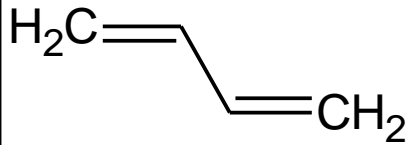


2-Methylprop-1-en

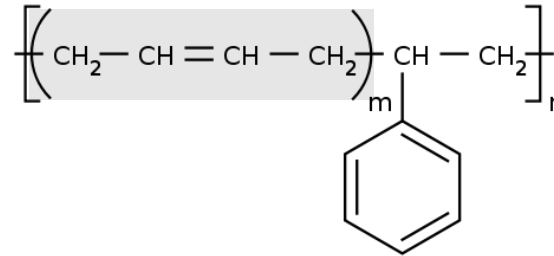
3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Alkane mit mehreren Doppelbindungen

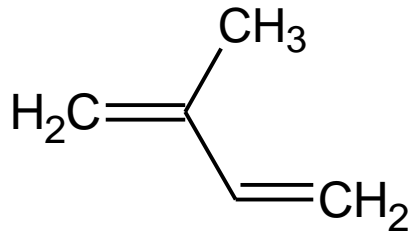
Buta-1,3-dien



Baustein für Copolymere (PBS=Polybutadienstyrol)



2-Methyl-buta-1,3-dien (Isopren)

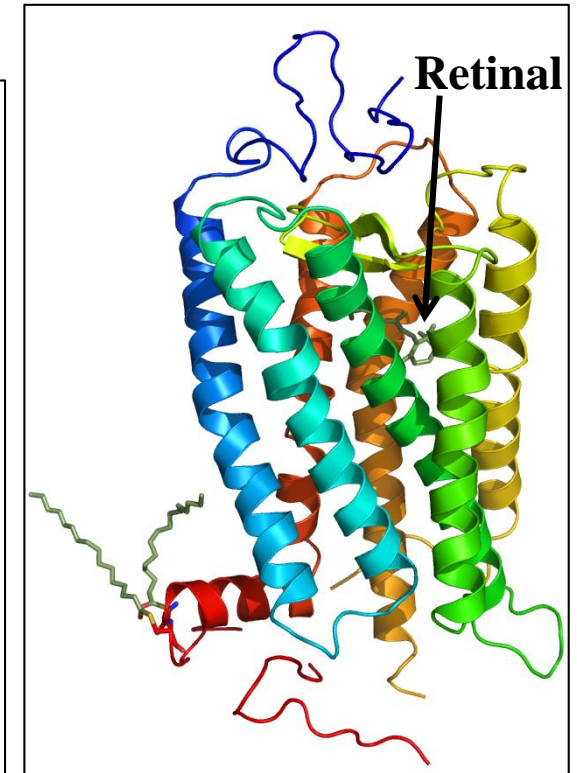
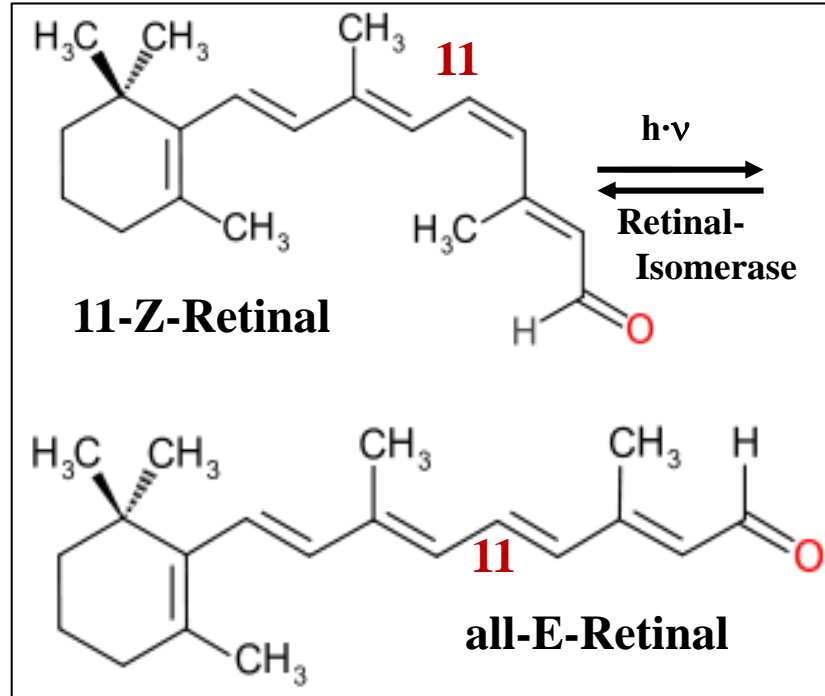
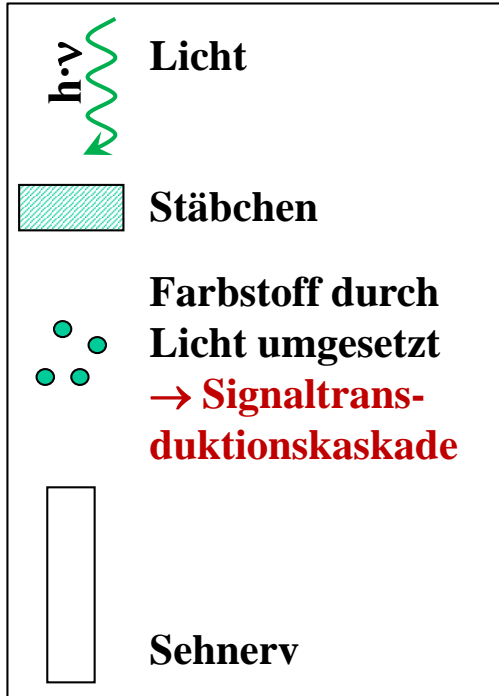


Naturstoffe und Kunststoffe

Bezeichnung	Zahl der Isopreneinheiten
Monoterpene	2
Sesquiterpene	3
Diterpene	4
Polyterpene	n (Kautschuk)

Exkurs: Der Sehvorgang

Der Prozess des Sehens (Bsp.: Stäbchen S/W Sehen)



Der Farbstoff der Stäbchen heißt Rhodopsin. Schon durch ein Photon kann ein Rhodopsin-Molekül zersetzt werden – in das Protein Opsin und das Vitamin A (all-E-Retinal). Ohne Licht wird all-trans-Retinal dann durch das Enzym Retinal-Isomerase zurück zum 11-Z-Retinal isomerisiert, was wiederum mit Opsin zur Ausgangsverbindung Rhodopsin reagiert.

3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Reaktivität von Alkenen

Die Alkene sind reaktiver als Alkane, da sie eine oder mehrere Doppelbindungen besitzen, die für Additionsreaktionen zugänglich sind.

Additionsreaktionen an Ethen:

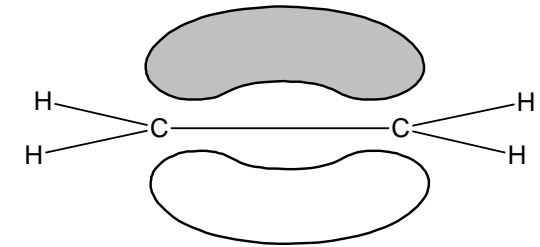
1. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ (Ethan) Hydrierung
2. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ (1,2-Dibromethan) Halogenierung (Nachweis)
3. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (Chlorethan) Addition von Säuren
4. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Ethanol) Addition von Wasser

3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

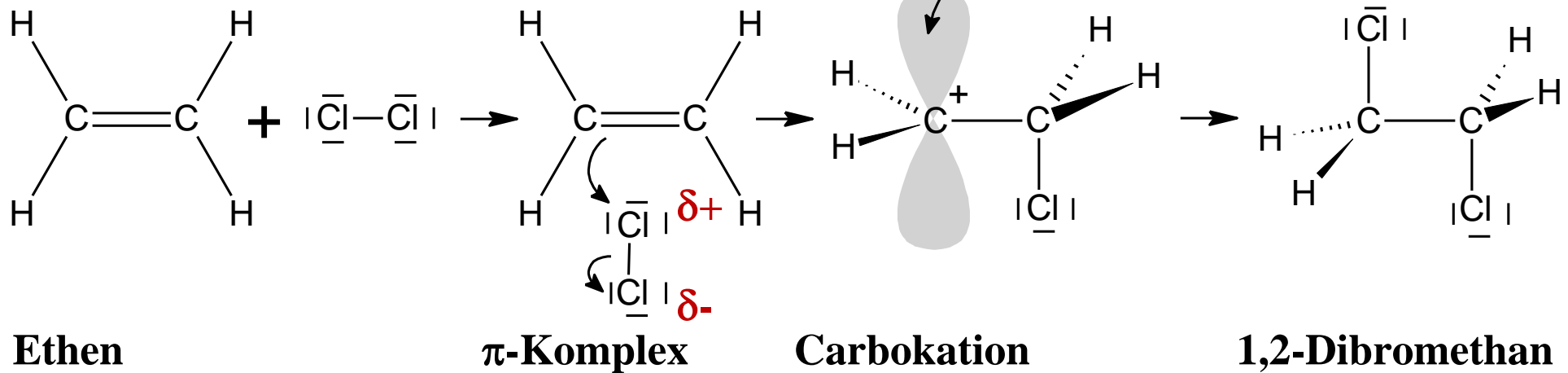
Elektrophile Addition an Alkene

Die erhöhte Reaktivität ist eine Folge der π -Bindung, in der das Orbital mit den Bindungselektronen in den Raum hineinragt und einem „elektrophilen Angriff“ leicht zugänglich sind.

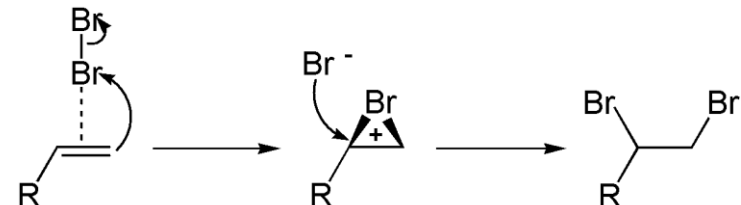
Hohe negative Ladungsdichte



Reaktionsmechanismus

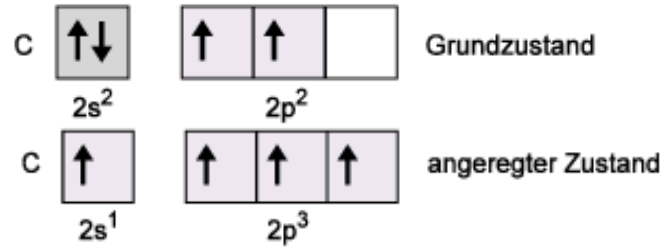


Carbokation (Carbeniumion) nur bei Addition von Cl_2 , Reaktion mit Br_2 bzw. I_2 über zyklische, kationische Zwischenstufe (Polarisierbarkeit!)



3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

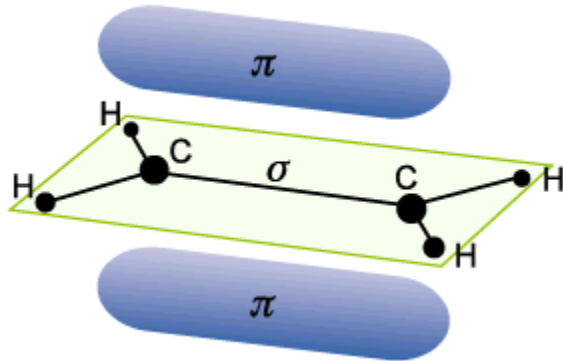
Bindung in Alkenen und Alkinen



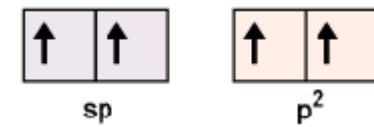
Ethen C_2H_4
 sp^2 -Hybridisierung



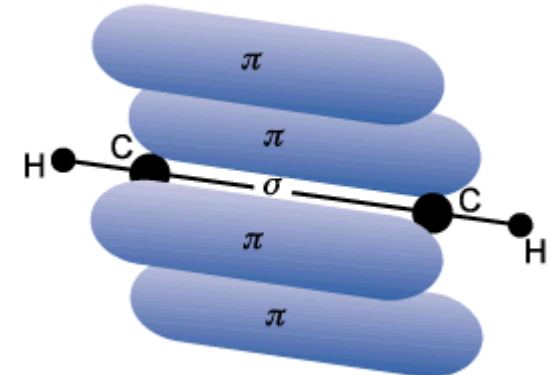
3 σ -Bindungen
1 π -Bindung



Ethin C_2H_2
 sp -Hybridisierung



2 σ -Bindungen
2 π -Bindungen



3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Alkine sind Kohlenwasserstoffe, die mind. eine C≡C Dreifachbindung enthalten.

<u>Anzahl Doppelbindungen</u>	<u>Anzahl Dreifachbindungen</u>	<u>Allgemeine Formel</u>
0	1	C_nH_{2n-2}
0	2	C_nH_{2n-6}
1	1	C_nH_{2n-4}
x	y	$C_nH_{2n+2-2x-4y}$

<u>Name</u>	<u>Summenformel</u>		<u>Schmelzpunkt T_m</u>	<u>Siedepunkt T_b</u>
Ethin (Acetylen)	C_2H_2	$HC\equiv CH$	-82 °C	-75 °C
Propin	C_3H_4	$HC\equiv C-CH_3$	-101.5 °C	-23 °C
But-1-in	C_4H_6	$HC\equiv C-CH_2-CH_3$	-122 °C	9 °C
Buten-2-in	C_4H_6	$CH_3-C\equiv C-CH_3$	-24 °C	27 °C
Pent-1-in	C_5H_8	$HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$	-98 °C	40 °C
Pent-2-in	C_5H_8	$CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3$	-101 °C	55 °C
3-Methylbut-1-en	C_5H_8	$HC\equiv C-CH(-CH_3)_2$	-134 °C	29 °C

3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Darstellung und Verwendung von Acetylen

Synthese

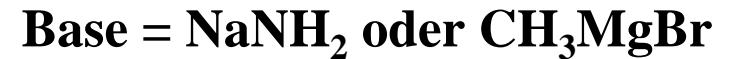
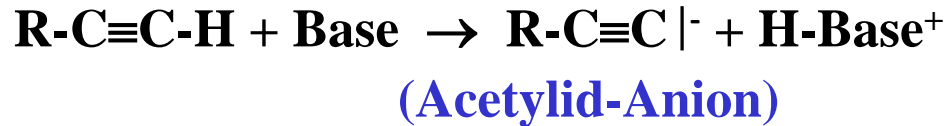
1. Aus CaO und Koks: $\text{CaO (s)} + 3 \text{C (s)} \rightarrow \text{CaC}_2 \text{(s)} + \text{CO (g)}$ (oberhalb von 2.000 °C)
 $\text{CaC}_2 \text{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \text{(aq)} + 2 \text{OH}^- \text{(aq)} + \text{HC}\equiv\text{CH (g)}$
2. Pyrolyse von Erdgas: $2 \text{CH}_4 \rightarrow \text{HC}\equiv\text{CH} + 3 \text{H}_2$ (bei ca. 2000 °C)

Verwendung

1. Autogenes Schweißen
 $2 \text{C}_2\text{H}_2 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = -1308 \text{ kJmol}^{-1} \rightarrow$ Flammentemp. ~ 3000 °C
2. Addition von Chlorwasserstoff *Elektrophile Addition an Alkine*
 $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH-Cl}$ (Vinylchlorid oder Chlorethen) \rightarrow Polyvinylchlorid (PVC)
3. Addition von Cyanwasserstoff
 $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCN} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH-CN}$ (Acrylnitril) \rightarrow Polyacrylnitril (PAN)
4. Addition von Essigsäure (Ethansäure)
 $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HOOC-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH-OOC-CH}_3$ (Vinylacetat) \rightarrow Polyvinylacetat (PVAc)

3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

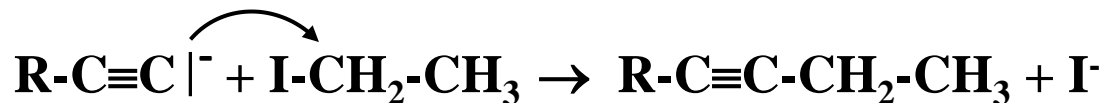
Endständige H-Atome, die an eine C≡C Einheit gebunden sind, sind schwach sauer



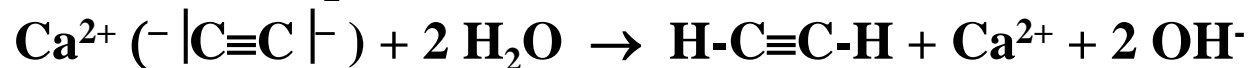
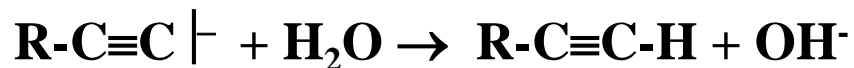
R = Alkylrest

Stabilisierung des Anions durch den hohen s-Charakter der sp-Hybridorbitale am Kohlenstoff (hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen am Atomkern)

Die entstehenden Acetylide sind sehr reaktiv und gehen **Substitutionsreaktionen** ein

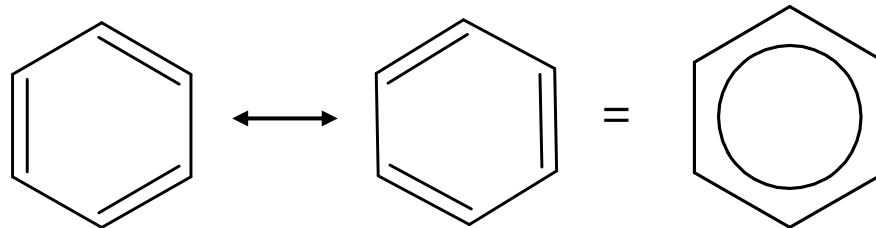
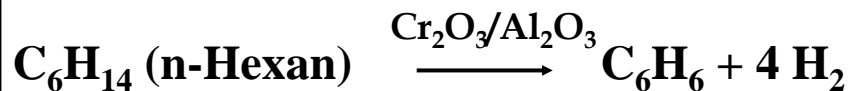


Durch Einwirkung von Wasser auf Acetylide werden die Alkine zurückgebildet



4. Aromatische Kohlenwasserstoffe

Synthese und Struktur des Benzols (Benzen) C_6H_6

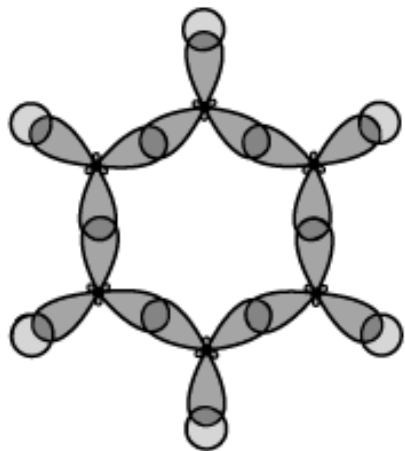


Länge der C-C Bindungen = 139 pm

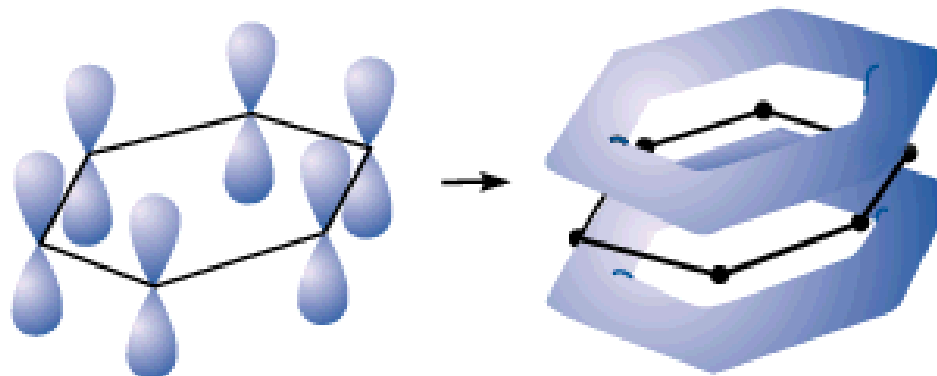
„Mesomerie“-Stabilisierung ~ 124 kJ/mol

\Rightarrow Alle C-Atome sind sp^2 -hybridisiert und identisch

\Rightarrow 3 σ -Bindungen und 1 π -Bindung (π -Elektronen über alle C-Atome delokalisiert)



a)

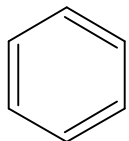


b)

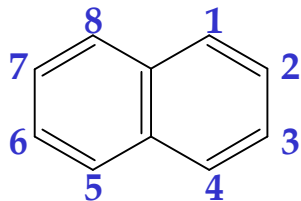
Aromatizität für $4n+2$ π -Elektronen (Hückel-Regel)

4. Aromatische Kohlenwasserstoffe

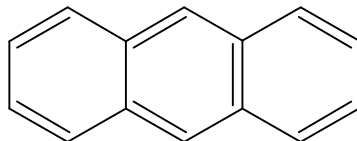
Nomenklatur von aromatischen Verbindungen



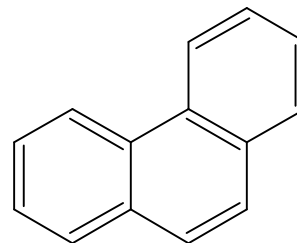
Benzol (Benzen)
 $T_m = 5.4 \text{ }^\circ\text{C}$
6 π -Elektronen



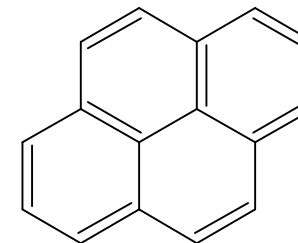
Naphthalen
 $T_m = 80 \text{ }^\circ\text{C}$
10 π -Elektronen



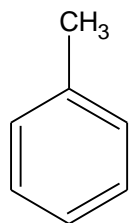
Anthracen
 $T_m = 217 \text{ }^\circ\text{C}$
14 π -Elektronen



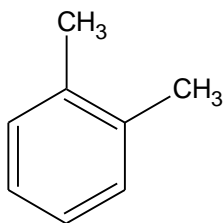
Phenanthren
 $T_m = 101 \text{ }^\circ\text{C}$
14 π -Elektronen



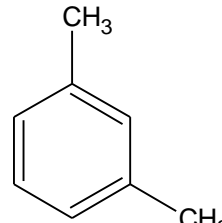
Pyren
 $T_m = 156 \text{ }^\circ\text{C}$
16 π -Elektronen



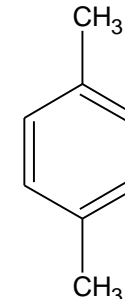
Methyl-benzen
Toluol (Toluol)



1,2-Dimethylbenzen
ortho-Xylen (Xylol)



1,3-Dimethylbenzen
meta-Xylen (Xylol)



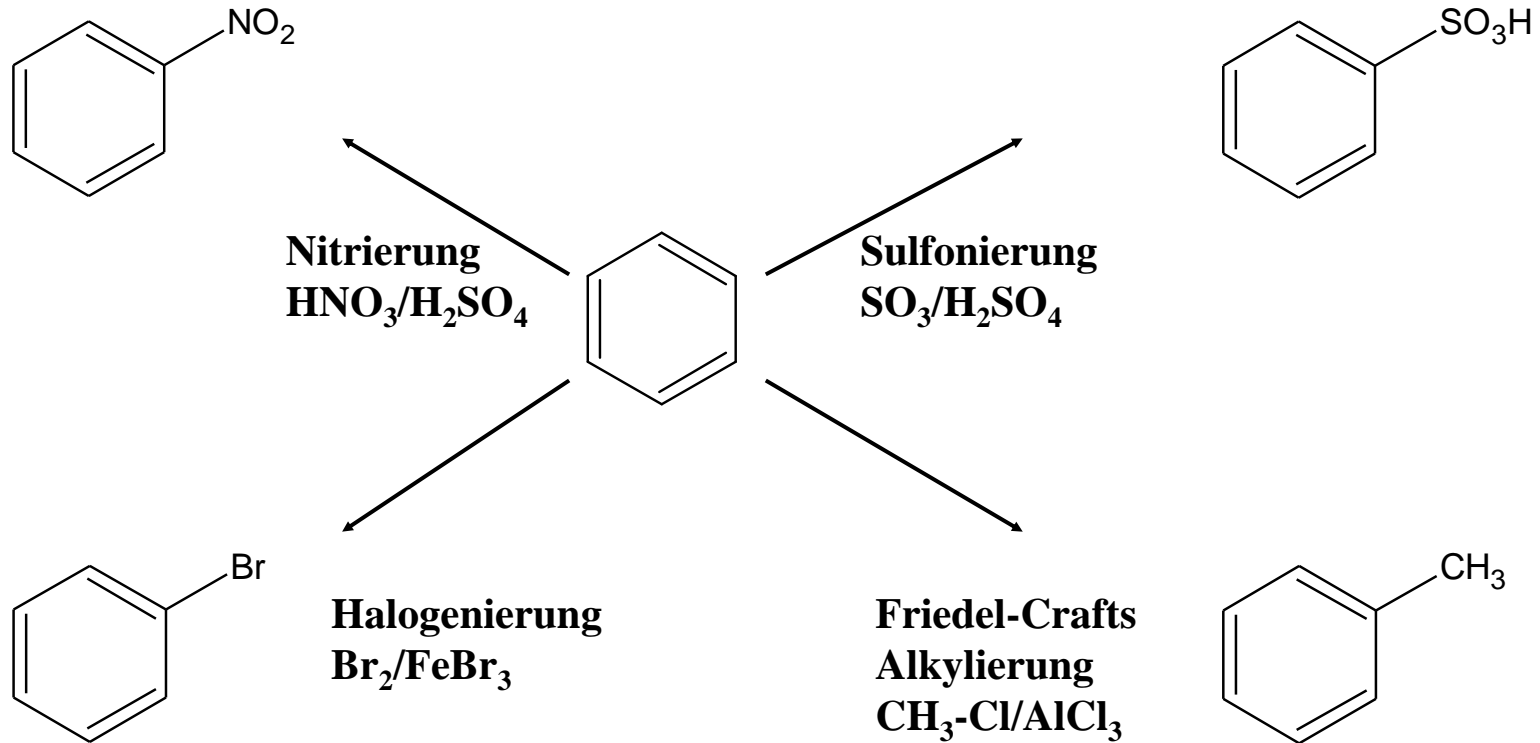
1,4-Dimethylbenzen
para-Xylen (Xylol)

Stellungsisomere

4. Aromatische Kohlenwasserstoffe

Elektrophile aromatische Substitution - Reaktionen

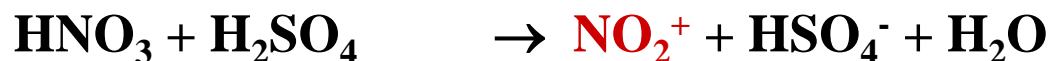
Die H-Atome am Benzolring (Arylwasserstoffatome) werden leichter substituiert als H-Atome an Alkylketten (Alkylwasserstoffatome)



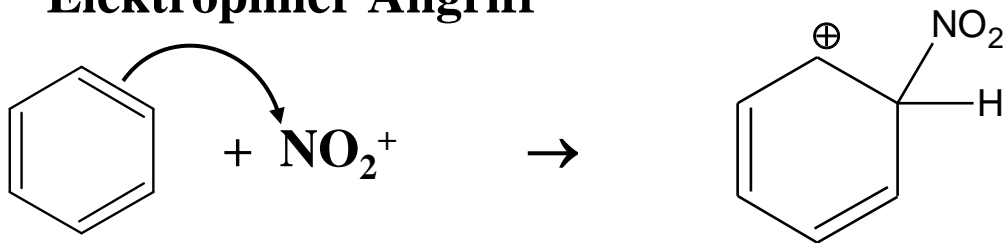
4. Aromatische Kohlenwasserstoffe

Elektrophile aromatische Substitution - Mechanismus

1. Bildung eines elektrophilen Kations

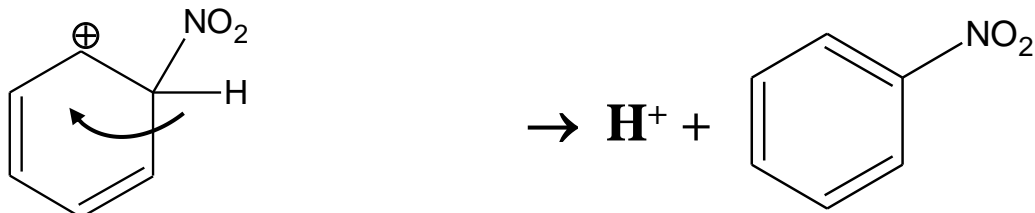


2. Elektrophiler Angriff



Carbokation Zwischenprodukt

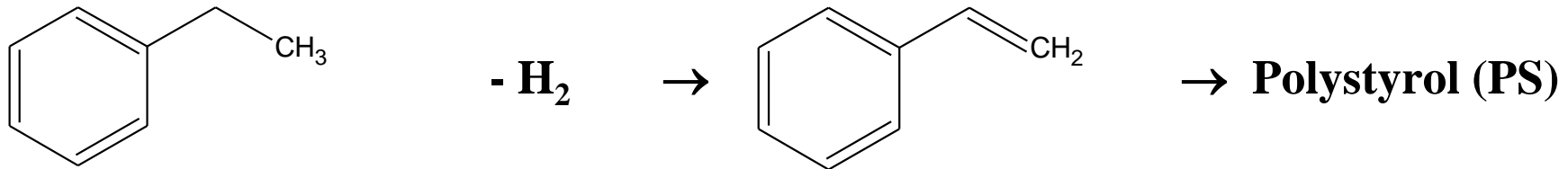
3. Deprotonierung



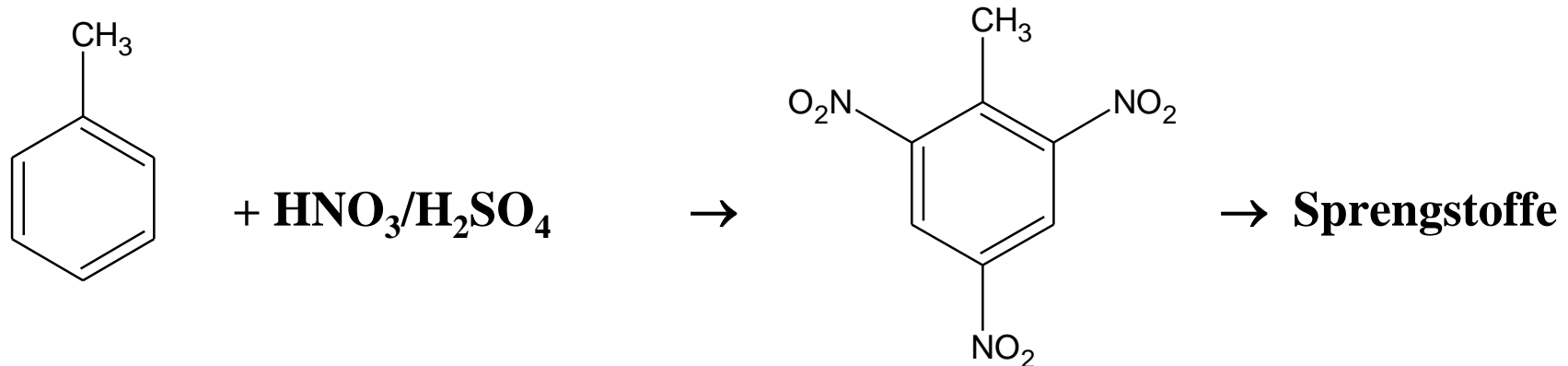
4. Aromatische Kohlenwasserstoffe

Kommerziell wichtige Produkte

Phenylethan → Phenylethen (Styren)



Toluol → Trinitrotoluol (TNT)



5. Halogenalkane

Zu den Halogenalkanen gelangt man durch Substitution der H-Atome von Alkanen

Formel	Name	Schmelzpunkt T_m	Siedepunkt T_b
CH_3Cl	Chlormethan	-141.8 °C	-23.8 °C
CH_2Cl_2	Dichlormethan (Methylenchlorid)	-96.8 °C	39.9 °C
CHCl_3	Trichlormethan (Chloroform)	-63.5 °C	61.2 °C
CCl_4	Tetrachlormethan (Tetrachlork.)	-22.9 °C	76.7 °C
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	Chlorethan	-136 °C	12.3 °C
CCl_2F_2	Dichlordifluormethan (Freon 12)	-155 °C	30.0 °C
$\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$	1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan	-36.4 °C	47.7 °C

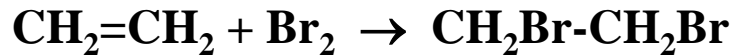
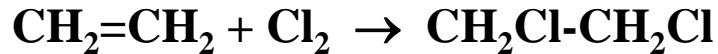
Technische Bedeutung

- **Aprotische Lösungsmittel (CH_2Cl_2 , CCl_4)**
- **Ausgangssubstanzen für Substitutions- und Polymerisationsreaktionen (PVC)**
- **Anästhetikum (CHCl_3 , $\text{CF}_3\text{-CHBrCl}$)**
- **Kühlflüssigkeiten (CCl_2F_2)**
- **Treibgase (CCl_2F_2)**

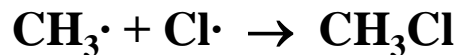
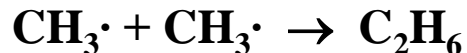
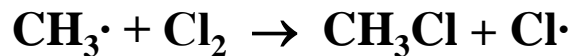
5. Halogenalkane

Darstellung

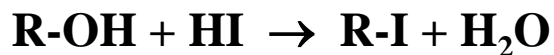
1. Durch Addition von Halogenen an Alkene



2. Durch radikalische Substitution der H-Atome (Kettenreaktion)



3. Durch Substitution von Hydroxygruppen in Alkoholen



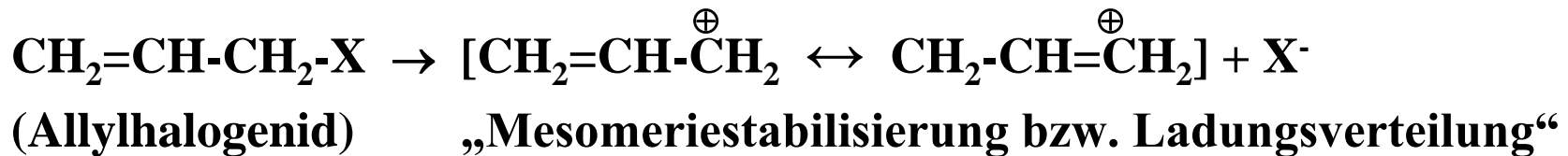
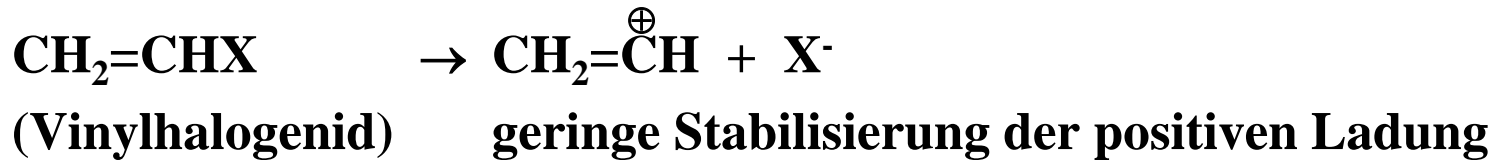
5. Halogenalkane

Eigenschaften von Halogenalkanen und -alkenen

- Die C-X Bindung ist stark polarisiert, d.h. sie hat Dipolcharakter: R_3C-X $\delta^+ \quad \delta^-$
⇒ Das C-Atom ist für einen nukleophilen Angriff zugänglich und X wird leicht durch eine nukleophile Substitution ersetzt

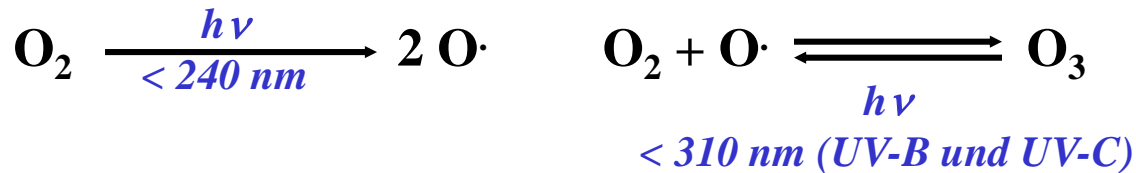


- Die Reaktivität hängt von der Stabilisierung der Zwischenprodukte ab



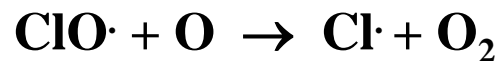
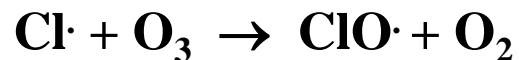
Exkurs: Entstehung des Ozonlochs

Sauerstoff O_2 bildet in der Stratosphäre durch UV-C Strahlung Ozon O_3

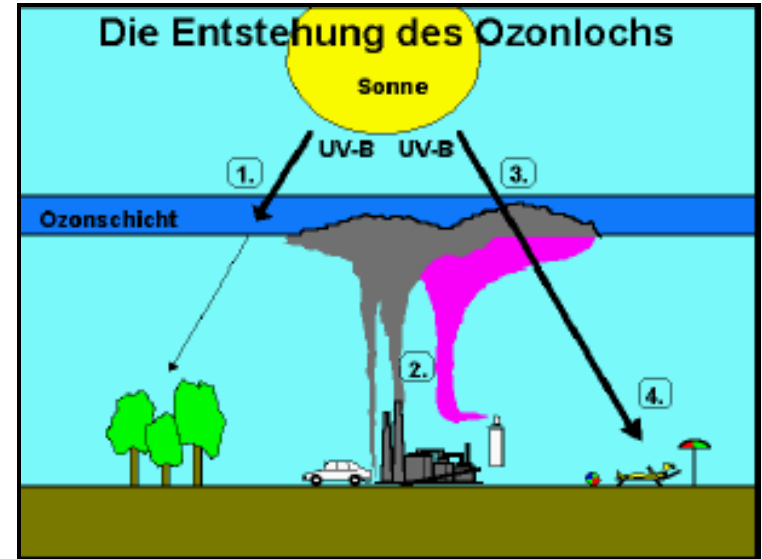


Ozon absorbiert Strahlung mit $\lambda < 310 \text{ nm}$

Ozon wird durch Cl-Radikale katalytisch abgebaut

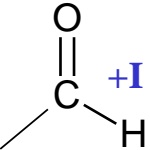
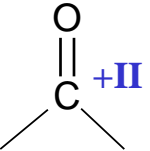
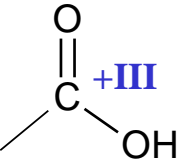


Die Chlorradikale $Cl\cdot$ stammen aus der Photolyse der Fluorchlorkohlenwasserstoffe



6. Sauerstoffverbindungen

Funktionelle Gruppen in der organischen Chemie die Sauerstoff enthalten

Funktionelle Gruppe		Alkanderivat	
Formel	Bezeichnung	Allgemeine Formel	Bezeichnung
-OH	Hydroxy-	R-OH	Alkanol (Alkohol)
	Aldehyd-	R-CH=O	Alkanal (Aldehyd)
	Carbonyl-	R-CO-R'	Alkanon (Keton)
	Carboxyl	R-COOH	Alkansäure (Carbonsäure)

6.1 Alkohole

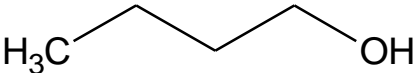
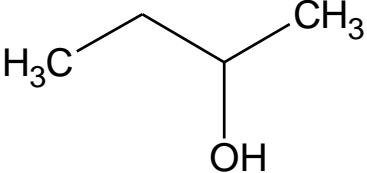
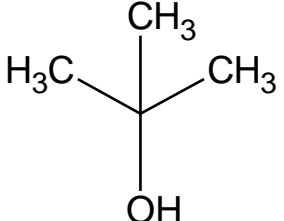
Alkohole sind Kohlenwasserstoffe, in denen eine oder mehrere H-Atome durch die Hydroxylgruppe ersetzt sind. Die allgemeine Formel azyklischer Alkohole lautet $C_nH_{2n+2-x}(OH)_x$

Name	Formel	Schmelzpunkt T_m	Siedepunkt T_b
Methanol	CH_3-OH	-98 °C	65 °C
Ethanol	CH_3-CH_2-OH	-115 °C	78 °C
1-Propanol	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	-127 °C	97 °C
2-Propanol	$CH_3-CHOH-CH_3$	-89 °C	82 °C
1-Butanol	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	-90 °C	117 °C
2-Methyl-2-propanol	$(H_3C)_3C-OH$	26 °C	82 °C
1-Pentanol	$CH_3-(CH_2)_3-CH_2-OH$	-78 °C	138 °C
1-Hexanol	$CH_3-(CH_2)_4-CH_2-OH$	-52 °C	157 °C
Cyclohexanol	$C_6H_{11}-OH$	25 °C	161 °C
1,2-Ethandiol (Glykol)	CH_2OH-CH_2OH	-13 °C	198 °C
1,2,3-Propantriol (Glycerin)	$CH_2OH-CHOH-CH_2OH$	18 °C	290 °C

Die Wertigkeit eines Alkohols gibt die Zahl der OH-Gruppen an

6.1 Alkohole

Einwertige Alkohole (Alkohole mit einer OH-Gruppe)

Typ	Allg. Formel	Beispiel	Struktur
Primäre Alkohole	$R-CH_2-OH$	1-Butanol	
Sekundäre Alkohole	R_1R_2CH-OH	2-Butanol	
Tertiäre Alkohole	$R_1R_2R_3C-OH$	2-Methyl-2-propanol	

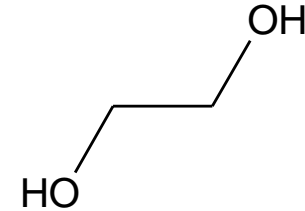
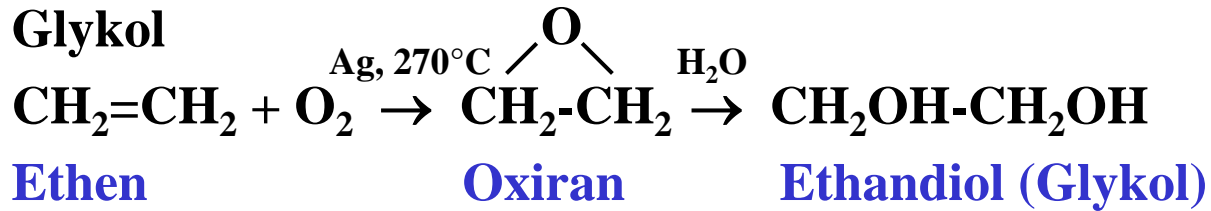
Alkohole lassen sich auch als Derivate des Wassers auffassen:

- Es kommt zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, wodurch mit steigender Anzahl an OH-Gruppen die Siedepunkte und Viskositäten zunehmen
- Alkohole reagieren als Säure $R-OH \rightarrow H^+ + R-O^-$ (Alkoholate)
und als Base $R-OH + H^+ \rightarrow R-OH_2^+$

6.1 Alkohole

Mehrwertige Alkohole (Alkohole mit mehr als einer OH-Gruppe)

Glykol

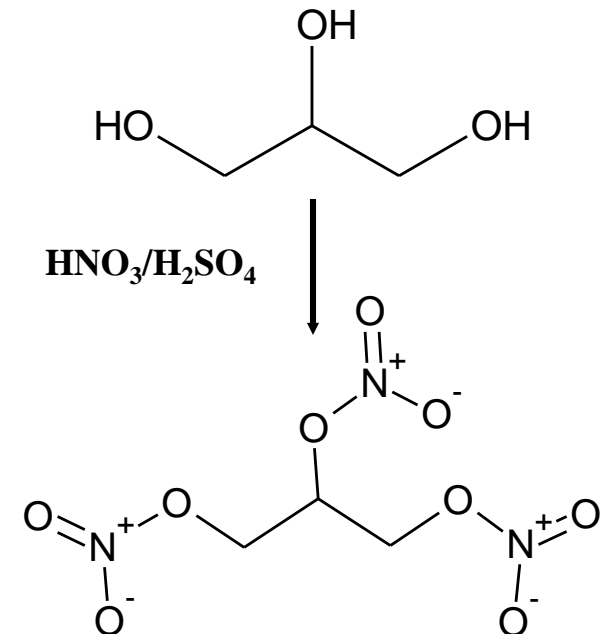


⇒ Frostschutzmittel

Glycerin

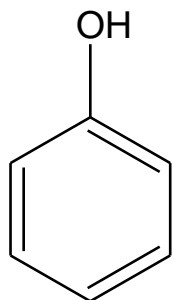
Durch Verseifung tierischer oder pflanzlicher Fette
Fett (Triglyceride) → CH₂OH-CHOH-CH₂OH

⇒ Kosmetika, Sprengstoffe (Nitroglycerin)

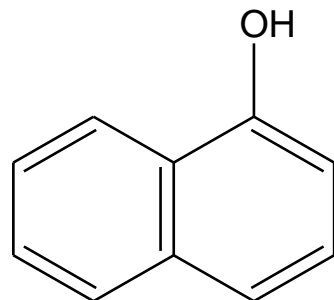


6.1 Alkohole

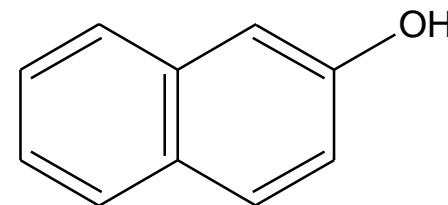
Phenole (Hydroxyderivate der Arene)



Phenol

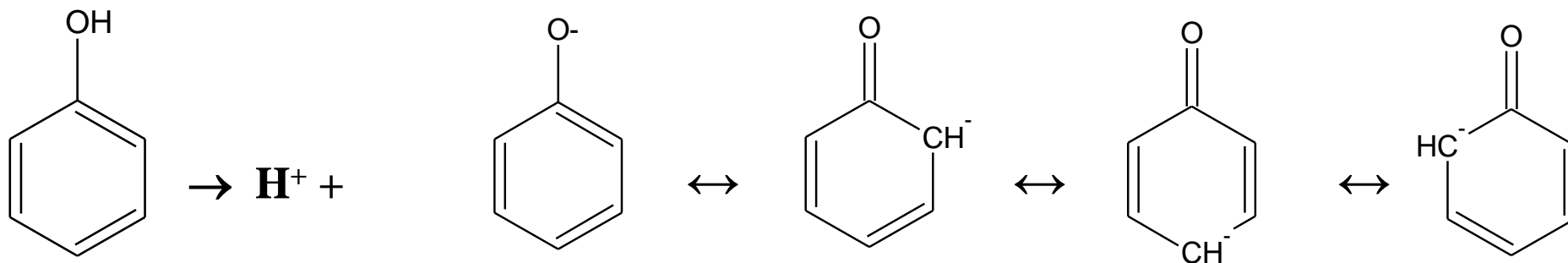


1-Naphthol
(1-Hydroxynaphthalin)



2-Naphthol
(2-Hydroxynaphthalin)

Phenole reagieren in wässriger Lösung schwach sauer:



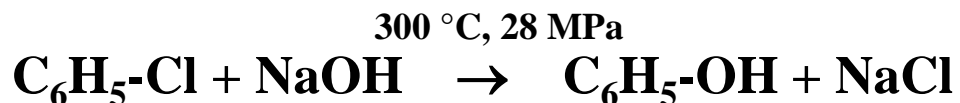
Delokalisierung der negativen Ladung \Rightarrow Stabilisierung des Anions

6.1 Alkohole

Gewinnung und Verwendung von Phenolen

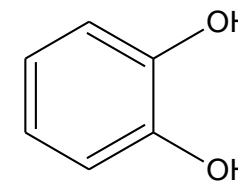
Gewinnung

1. Abtrennung aus dem Steinkohlenteer
2. Durch Umsetzung von Chlorbenzol mit NaOH

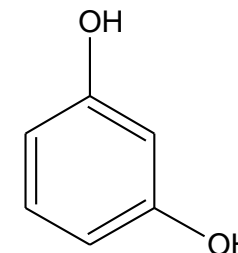


Verwendung

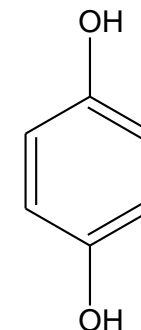
- Herstellung von Sprengstoffen (Pikrinsäure)
- Herstellung von Phenoplasten durch Polykondensation von Phenol und Formaldehyd
- Als Reduktionsmittel (Brenzcatechin, Hydrochinon)
- Ausgangsstoff für Farbstoffe, Arzneistoffe, Pflanzenschutzmittel,



1,2-Dihydroxybenzol
(Brenzcatechin)



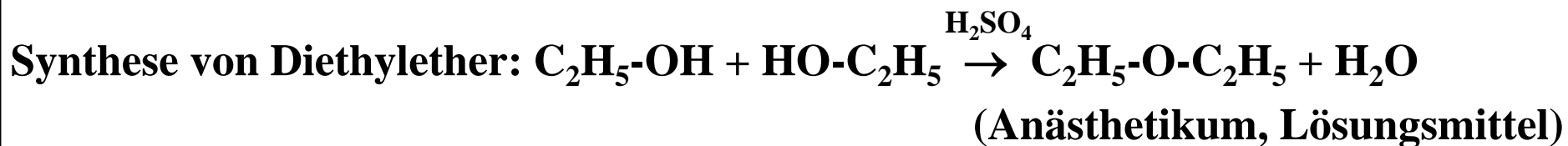
1,3-Dihydroxybenzol
(Resorcinol)



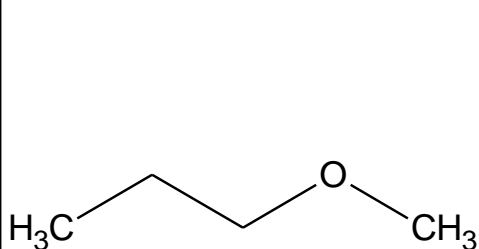
1,4-Dihydroxybenzol
(Hydrochinon)

6.1 Alkohole

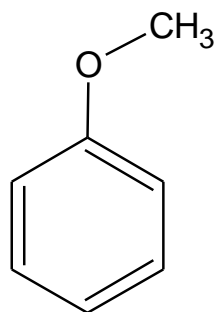
Kondensation von Alkoholen liefert Ether



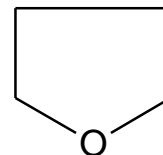
Durch das Fehlen der Hydroxylgruppen weisen Ether deutlich niedrigere Schmelz- und Siedepunkte als Alkohole auf



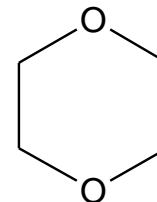
Methylpropylether



Methylphenylether



Tetrahydrofuran



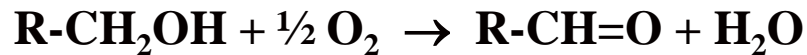
1,4-Dioxan

6.2 Aldehyde

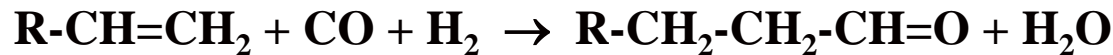
Aldehyde (Alkanale) tragen die funktionelle Gruppe R-CH=O und können mit der allgemeinen Formel $C_{n-1}H_{2n-1}-CH=O$ beschrieben werden

Synthese

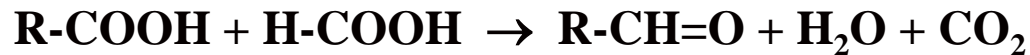
1. Oxidation primärer Alkohole



2. Hydroformylierung



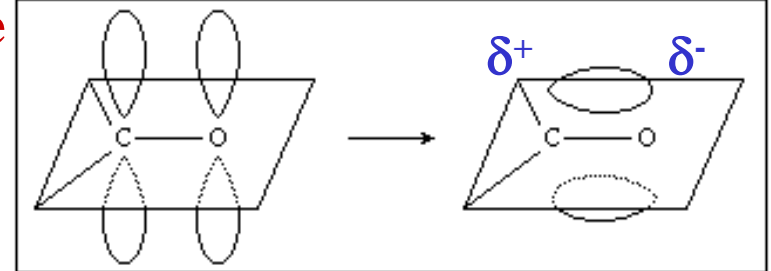
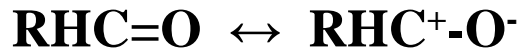
3. Erhitzen von Carbonsäuren mit Ameisensäure



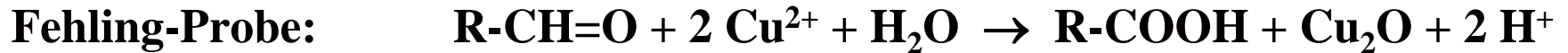
Formel	Name	Trivialname	Schmelzpunkt T_m	Siedepunkt T_b
$H_2C=O$	Methanal	Formaldehyd	-92 °C	-21 °C
$CH_3-CH=O$	Ethanal	Acetaldehyd	-121 °C	20 °C
$CH_3-CH_2-CH=O$	Propanal	Propionaldehyd	-81 °C	49 °C
$CH_3(CH_2)_2CH=O$	Butanal	Butyraldehyd	-91 °C	76 °C

6.2 Aldehyde

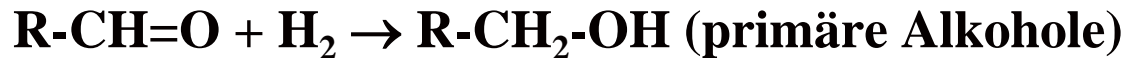
Reaktivität → Hohe Polarität der Carbonylgruppe



1. Aldehyde wirken reduzierend: Nachweis durch schwache Oxidationsmittel



2. Additionsreaktionen



3. Acidität der α -ständigen H-Atome führt zur Kondensation (Aldolreaktion)



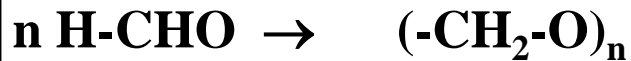
α -C-Atom

3-Hydroxybutanal

6.2 Aldehyde

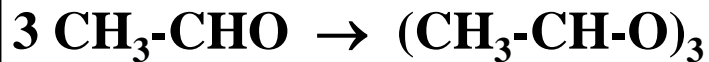
Aldehyde neigen zur Polymerisation

Methanal (Formaldehyd)

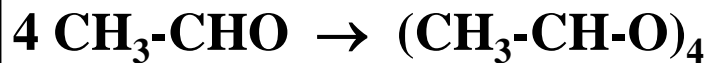
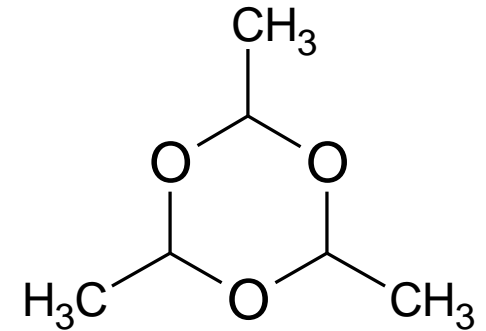


Polyoxymethylen (Paraformaldehyd): weißes Pulver

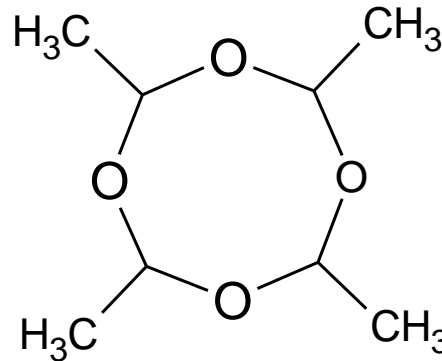
Ethanal (Acetaldehyd)



Paraldehyd



Metaldehyd



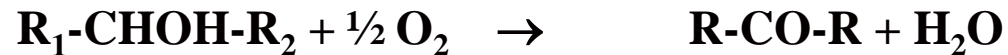
6.3 Ketone

Ketone (Alkanone) enthalten die funktionelle Gruppe $R_1\text{-CO-R}_2$

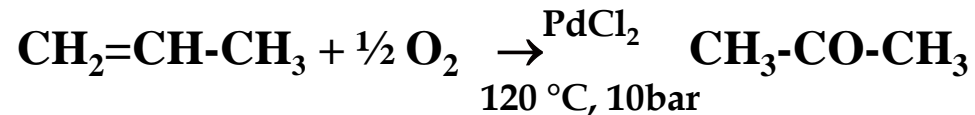
Einfache Ketone $R_1 = R_2$ „Aceton“
Gemischte Ketone $R_1 \neq R_2$ „Acetophenon“

Synthese

1. Oxidation sekundärer Alkohole



2. Oxidation von Alkenen



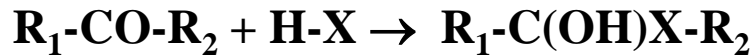
Formel	Name	Trivialname	Schmelzpunkt T_m	Siedepunkt T_b
$H_3C\text{-CO-CH}_3$	Propanon	Aceton	-94 °C	56 °C
$CH_3\text{-CO-C}_2H_5$	Butanon	Ethylmethylketon	-86 °C	80 °C
$C_6H_5\text{-CO-CH}_3$	Acetophenon	-	21 °C	202 °C
$C_6H_5\text{-CO-C}_6H_5$	Benzophenon	-	48 °C	306 °C

6.3 Ketone

Reaktionen der Ketone

1. Addition an die Carbonylgruppe

Addition von H-CN, H-SO₃Na, H-H und H-X zu Alkoholen

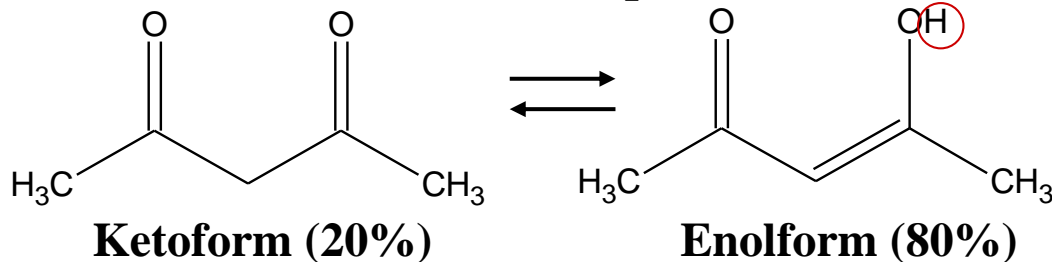


Addition von Alkoholen zu „Halbketalen“ und zu „Ketalen“



2. Kondensationsreaktionen wie bei den Aldehyden

Keto-Enol-Tautomerie am Beispiel des 2,4-Pentadion (Acetylaceton)



Acetylaceton ist relativ leicht deprotonierbar und ein Chelatligand

6.3 Ketone

Bedeutung der Ketone

1. Chelatliganden in der Komplexchemie

→ 2,4-Pentandion und Derivate

2. Lösungsmittel in Farben, Nagellack, Nitrolacke

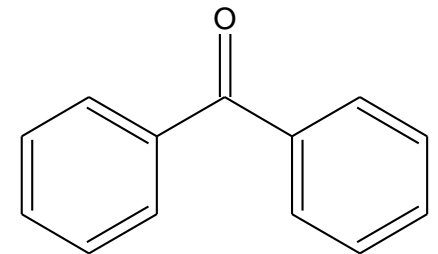
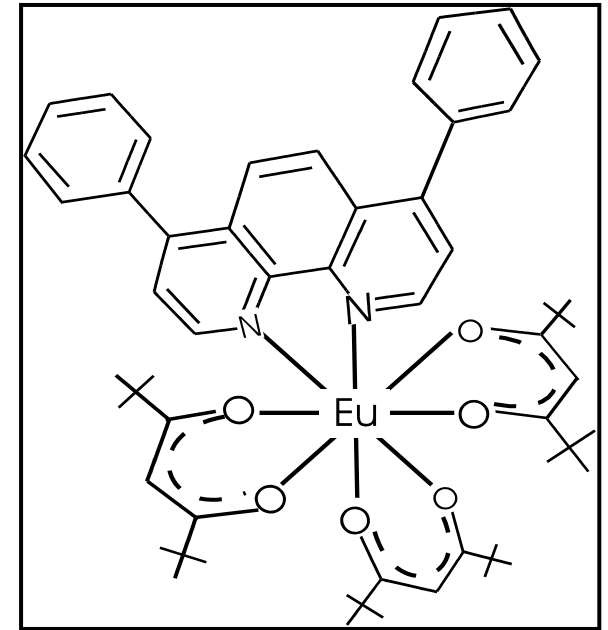
→ Aceton

3. UV-Absorber in Sonnenschutzcremes, Anstrichmitteln und Kunststoffen → Benzophenon

3. Medizinisch: Ketonnachweis im Urin

Diagnose von Diabetes bzw. Insulinmangel

*Eu³⁺-Emitter für OLEDs
mit 2,4-Pentandionaten als
Chelatliganden*



6.4 Carbonsäuren

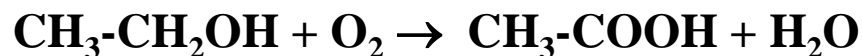
Carbonsäuren (Alkansäuren) enthalten die funktionelle Gruppe $R_1\text{-COOH}$

Monocarbonsäuren $R_1\text{-COOH}$

Dicarbonsäuren $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n\text{-COOH}$

Synthese

1. **Bakterielle Oxidation von Ethanol zu Weinessig**



2. **Industriell durch Oxidation von Alkenen oder Aldehyden**

Formel	Name	Trivialname	T_m	T_b	Salzname
HCOOH	Methansäure	Ameisensäure	8 °C	101 °C	Formiat
CH₃-COOH	Ethansäure	Essigsäure	17 °C	118 °C	Acetat
CH₃-CH₂-COOH	Propansäure	Propionsäure	-22 °C	141 °C	Propionat
C₃H₇-COOH	Butansäure	Buttersäure	-6 °C	164 °C	Butyrat
C₄H₉-COOH	Pentansäure	Valeriansäure	-35 °C	155 °C	Valerianat

6.4 Carbonsäuren

Dicarbonsäuren

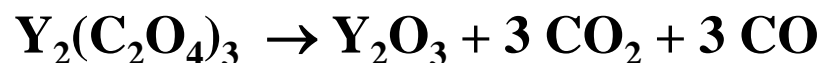
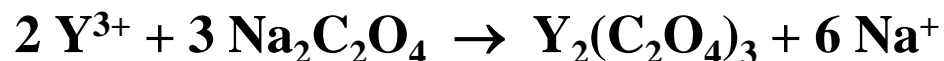
Formel	Name	Trivialname	T_m	T_b	Salzname
$(\text{COOH})_2$	Ethandisäure	Oxalsäure	190 °C	-	Oxalate
$\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$	Propandisäure	Malonsäure	135 °C	-	Malonate
$\text{HOOC-(CH}_2)_2\text{-COOH}$	Butandisäure	Bernsteinsäure	185 °C	235 °C	Succinate
$\text{HOOC-(CH}_2)_3\text{-COOH}$	Pentandisäure	Glutarsäure	99 °C	303 °C	Glutarate
$\text{HOOC-(CH}_2)_4\text{-COOH}$	Hexandisäure	Adipinsäure	153 °C	337 °C	Adipinate

Oxalsäure kommt im gemeinen Sauerklee (*Oxalis acetosella*) und im Spinat vor

→ **Komplexbildner: Bildung von CaC_2O_4 (Nierensteine)**

→ **Thermische Zersetzung: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2$**

→ **Synthese von Leuchtstoffen:**



6.4 Carbonsäuren

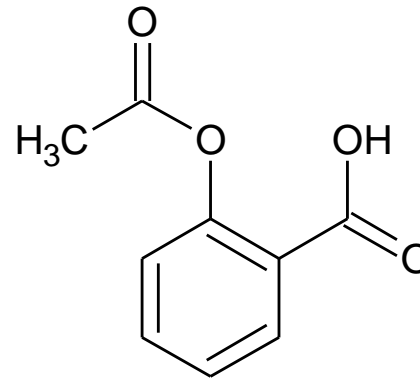
Bedeutung der Carbonsäuren

- **In Fetten als Energiespeicher:**
Fett = Glycerin + Carbonsäuren (gesättigte + ungesättigte)

- **Im Stoffwechsel als Hydroxycarbonsäuren**
Zitronensäure $\text{HOOC-CH}_2\text{-C}(\text{COOH})\text{OH-CH}_2\text{-COOH}$
Weinsäure $\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}$
Milchsäure $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-COOH}$

„Zitronensäurezyklus“
„Kalium-Tartrat im Weinstein“
„Lactate in Muskeln“

- **In der Pharmazie**
Acetylsalicylsäure (Aspirin)
Salicylsäure + Essigsäureanhydrid \rightarrow

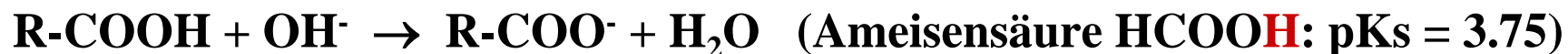


- **In der Polymerchemie**
 \rightarrow Polyester, Polyamide

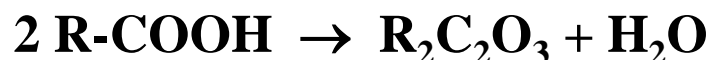
6.4 Carbonsäuren

Reaktionen der Carbonsäuren

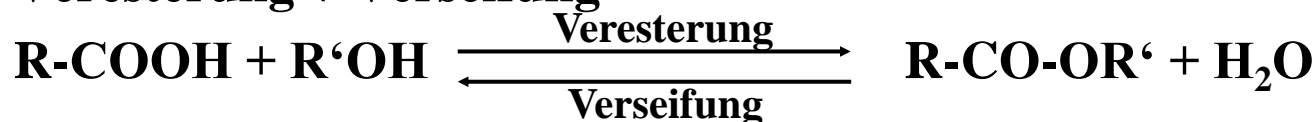
1. Als Säure



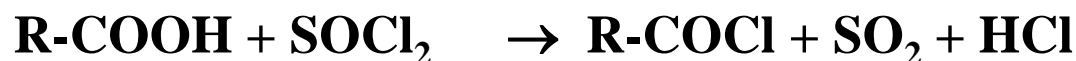
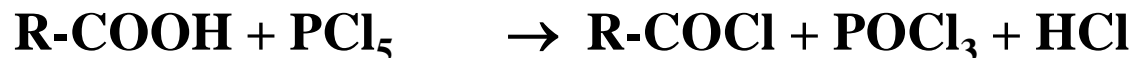
2. Kondensation zu Anhydriden



3. Veresterung + Verseifung

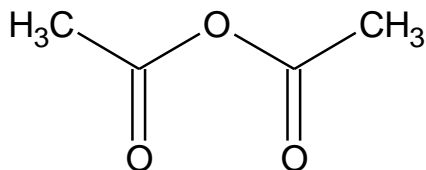
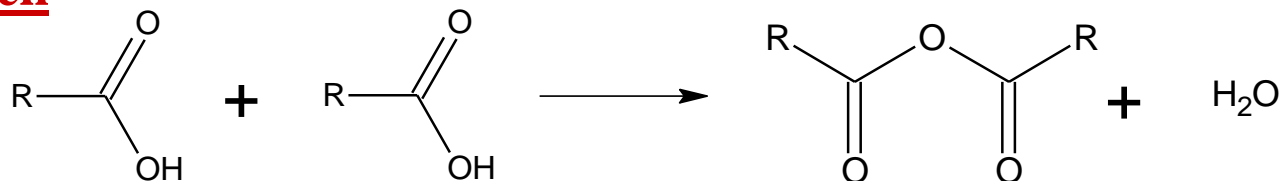


4. Halogenierung

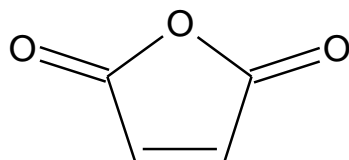


6.5 Carbonsäurederivate

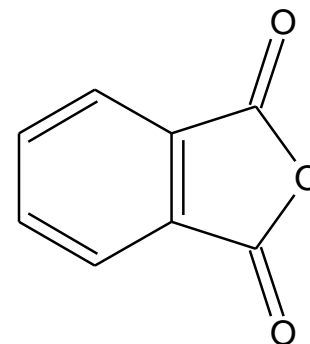
Unter Einwirkung wasserentziehender Reagenzien (z. B. P_4O_{10}) reagieren Carbonsäuren zu Anhydriden



Essigsäureanhydrid

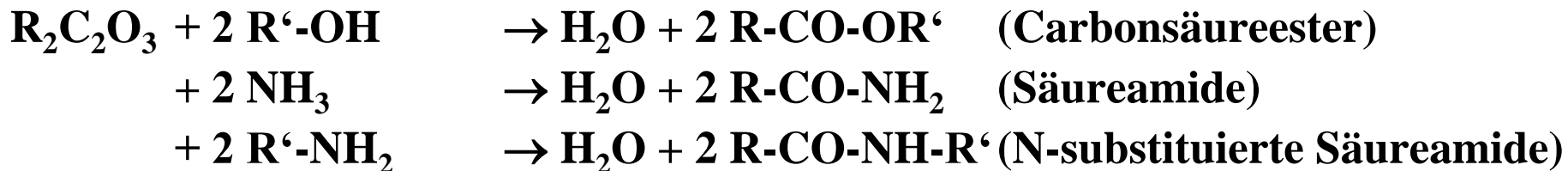


Maleinsäureanhydrid



Phthalsäureanhydrid

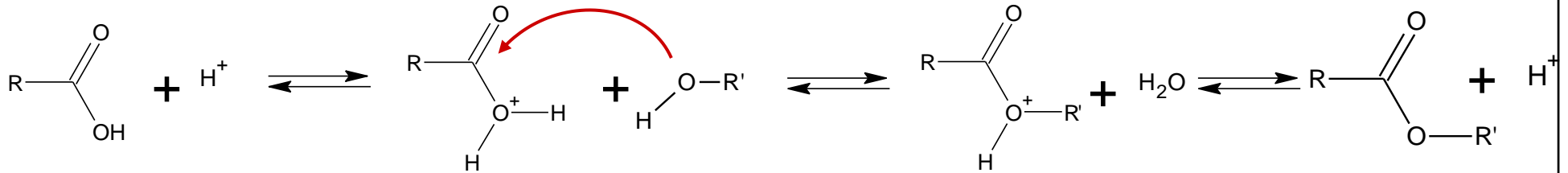
Verwendung als reaktive Ausgangsprodukte



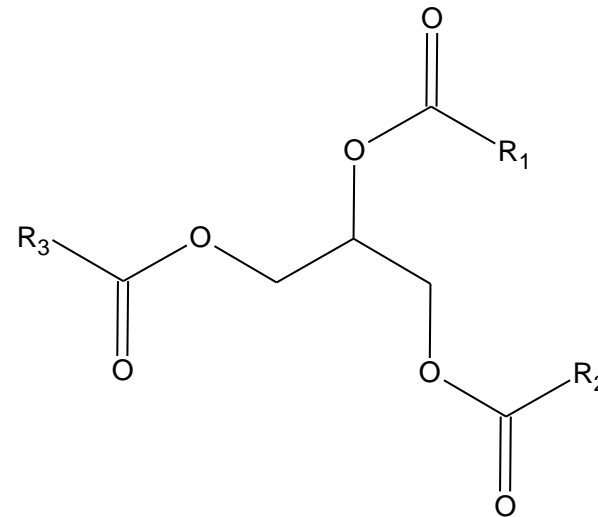
6.5 Carbonsäurederivate

Ester entstehen durch die Kondensation von Alkoholen oder Phenolen mit (Carbon)säuren unter Wasserabspaltung

Mechanismus der säurekatalysierten Veresterung



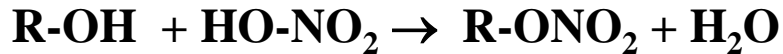
Alle Öle und Fette sind Glycerinester höherer acyclischer Fettsäuren (Triglyceride)



6.5 Carbonsäurederivate

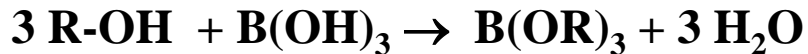
Anorganischer Mineralsäuren bilden mit Alkoholen ebenfalls Ester

Ester der Salpetersäure (Alkylnitrate)



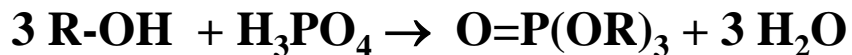
⇒ Explosivstoffe: Cellulosetrinitrat (Schießbaumwolle), Glyceroltrinitrat (Nitroglycerin)...

Ester der Borsäure (Alkylborate)



⇒ Nachweis von Boraten durch grüne Flammenfärbung

Ester der Phosphorsäure (Alkylphosphate)

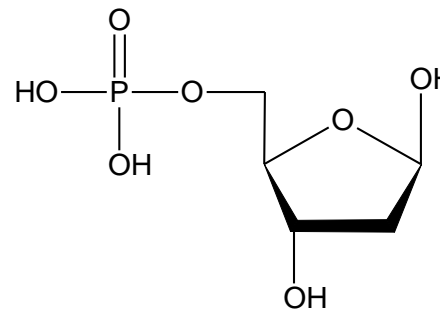


⇒ Lecithin

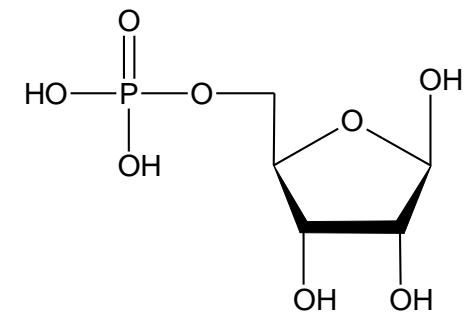
⇒ Kampfstoffe (Sarin, Tabun, Soman)

⇒ Insektizide und Herbizide

⇒ Nukleinsäuren (RNA und DNA)



2-Deoxyribose-5-phosphat



Ribose-5-phosphat

Exkurs: Kohlensäurederivate

Die Derivate der Kohlensäure werden zur organischen Chemie gerechnet

$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{O}=\text{CCl}_2$ Phosgen (Kohlensäuredichlorid)
⇒ Chemischer Kampfstoff im 1. Weltkrieg

$\text{CO}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ Harnstoff (Kohlensäurediamid)
⇒ Entsteht als Abbauprodukt von Proteinen

Hydrolyse von Harnstoff in Wasser

$\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2$ durch Bakterien (Urease) oder ab $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$

Technisch: Homogene pH-Wert Erhöhung wässriger Lösungen bzw. zur homogenen Ausfällung von Hydroxiden ⇒ Homogene Präzipitation:

$\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$
 $2 \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$

6.5 Carbonsäurederivate

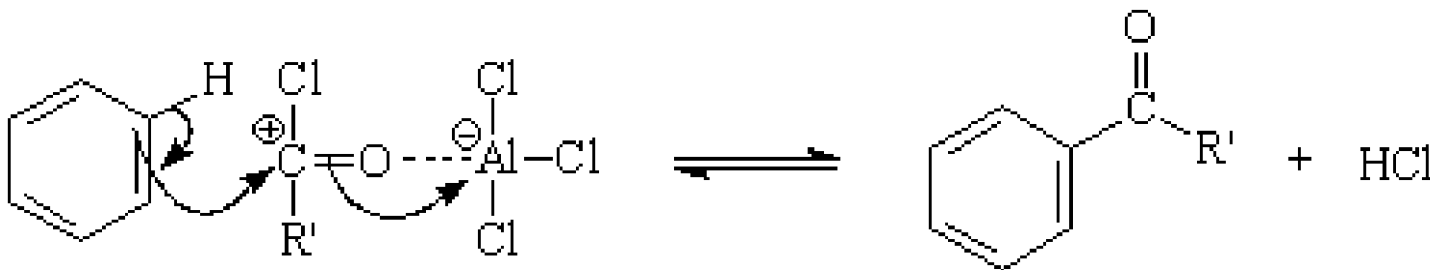
Carbonsäurehalogenide R-COX (X = Br, Cl) sind reaktive Verbindungen und werden daher wie die Anhydride als Ausgangsprodukte verwendet



Friedel-Crafts-Acylierung

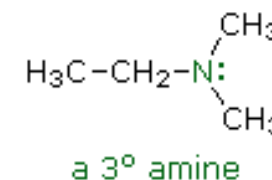
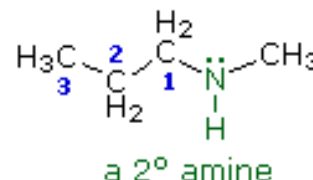
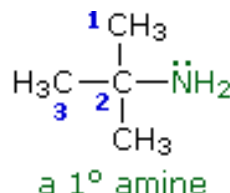
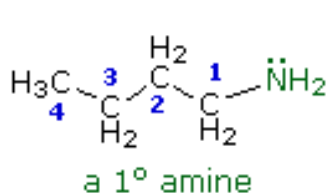
Synthese von Ketonen, wie Acetophenon

Katalysator: AlCl_3 , AlBr_3 ...



7. Stickstoffverbindungen

Zu den organischen Stickstoffverbindungen gehören die Amine und die heterocyclischen Stickstoffverbindungen



IUPAC name

1-aminobutane

2-amino-2-methylpropane

1-methylaminopropane

dimethylaminoethane

CA name

butanamine

2-methyl-2-propanamine

N-methylpropanamine

N,N-dimethylethanamine

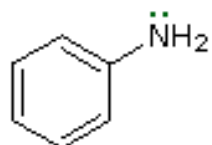
Common name

n-butylamine

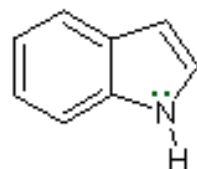
tert-butylamine

methylpropylamine

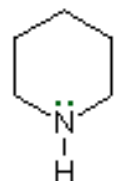
ethyldimethylamine



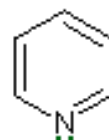
aniline



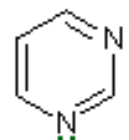
indole



piperidine



pyridine



pyrimidine



pyrrolidine



pyrrole



imidazole

7.1 Amine

Amine sind Derivate des Ammoniaks

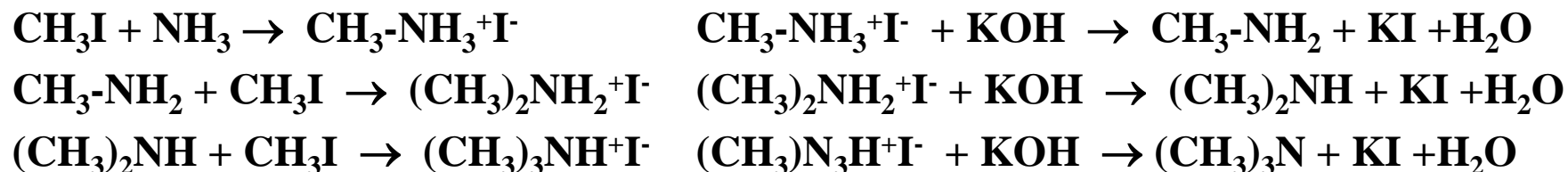
Typ	Allgemeine Formel	Beispiel
Primäre Amine	NH_2R	Methylamin
Sekundäre Amine	NHRR'	Dimethylamin
Tertiäre Amine	$\text{NRR}'\text{R}''$	Trimethylamin
Quaternäre Amine	$\text{N}^+\text{RR}'\text{R}''\text{R}'''(\text{OH}^-)$	Tetramethylammoniumhydroxid

Formel	Name	T_m	T_b	Basenkonstante K_B (25 °C)
$\text{H}_3\text{C-NH}_2$	Methylamin	-93 °C	-7 °C	$3.7 \cdot 10^{-4}$
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}$	Dimethylamin	-96 °C	7 °C	$5.4 \cdot 10^{-4}$
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$	Trimethylamin	-117 °C	3 °C	$6.5 \cdot 10^{-5}$
$\text{H}_5\text{C}_2\text{-NH}_2$	Ethylamin	-81 °C	17 °C	$6.4 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_7\text{C}_3\text{-NH}_2$	1-Propylamin	-83 °C	49 °C	$5.1 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_5\text{C}_6\text{-NH}_2$	Phenylamin (Anilin)	-6 °C	184 °C	$4.3 \cdot 10^{-10}$
$\text{H}_5\text{C}_6\text{-N}(\text{CH}_3)_2$	N,N-Dimethylanilin	2 °C	194 °C	$1.4 \cdot 10^{-9}$

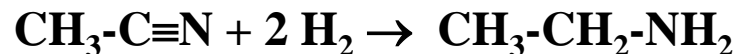
7.1 Amine

Synthese der Amine

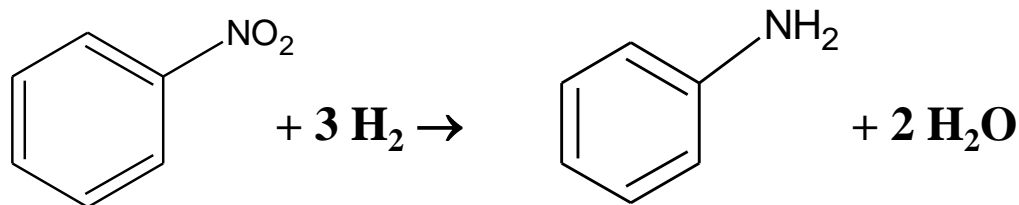
Reaktion von Halogenalkanen mit Ammoniak und anschließend mit KOH



Katalytische Hydrierung von Nitrilen mit H_2



Reduktion von Nitroverbindungen mit H_2/Pd oder LiAlH_4 (Anilindarstellung)



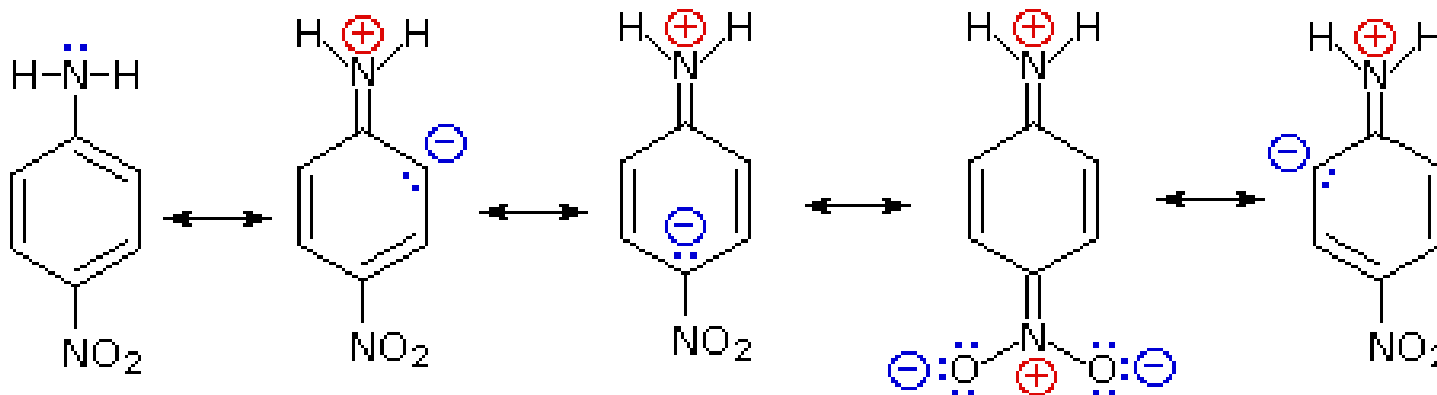
7.1 Amine

Basizität der Amine



Amine sind stärkere Basen als Ammoniak (+I-Effekt der Alkylgruppen)

Anilin und Nitroanilin sind dagegen nicht basisch (Elektronenpaardelokalisierung)



Reduced Basicity of *para*-Nitroaniline due to Electron Pair Delocalization

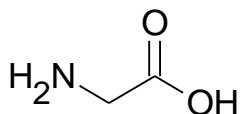
7.1 Amine

α -Aminosäuren sind Amine der Carbonsäuren

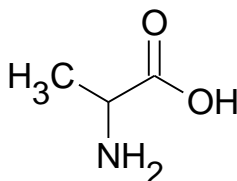
Allgemeine Formel: $\text{H}_2\text{N}-\overset{\alpha}{\text{C}}\text{HR}-\text{COOH}$

R = H, Alkylrest,.....

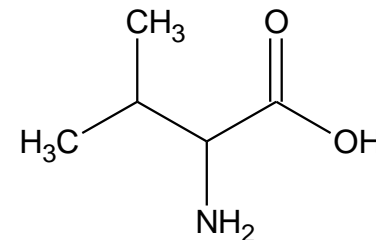
In der Natur kommen 20 verschiedene Aminosäuren vor (der Mensch kann davon nur 12 selbst aufbauen, der Rest muss mit der Nahrung aufgenommen werden)



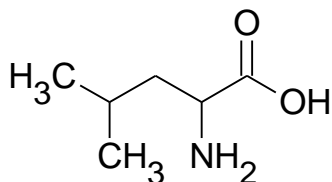
Glycin



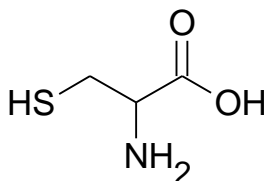
Alanin



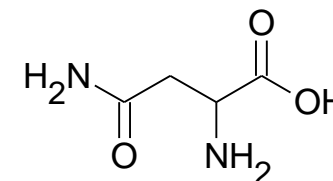
Valin



Leucin



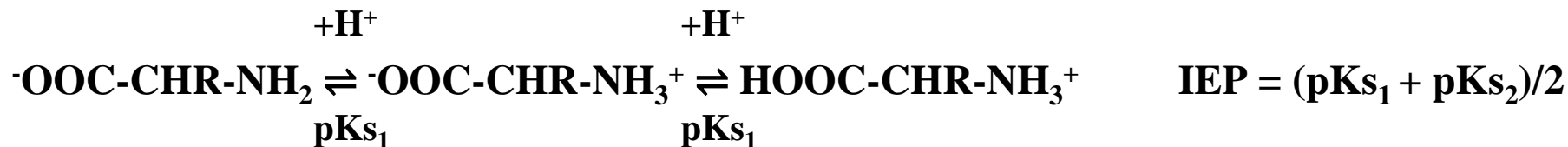
Cystein



Asparagin

7.1 Amine

α -Aminosäuren $\text{H}_2\text{N-CHR-COOH}$ bilden Zwitterionen, die amphoter sind



Aminosäure	Abkürzung	Rest R	Isoelektrischer Punkt [pH]
Alanine	ala a	$\text{CH}_3\text{-}$	6.00
Arginine	arg r	$\text{HN=C(NH}_2\text{)-NH-(CH}_2\text{)}_3\text{-}$	11.15
Asparagin	asn n	$\text{H}_2\text{N-CO-CH}_2\text{-}$	5.41
Asparaginsäure	asp d	$\text{HOOC-CH}_2\text{-}$	2.77
Cystein	cys c	$\text{HS-CH}_2\text{-}$	5.02
Glutamin	gln q	$\text{H}_2\text{N-CO-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	5.65
Glutaminsäure	glu e	$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	3.22
Glycin	gly g	H-	5.97
Histidin	his h	$\text{NH-CH=N-CH=C-CH}_2\text{-}$ 	7.47
Isoleucin	ile i	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$	5.94

7.1 Amine

α -Aminosäuren $\text{H}_2\text{N-CHR-COOH}$ bilden Zwitterionen, die amphoter sind

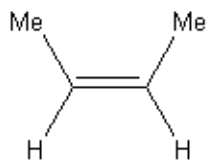
Aminosäure	Abkürzung	Rest R	Isoelektrischer Punkt [pH]
			$\text{IEP} = (\text{pKs}_1 + \text{pKs}_2)/2$
Leucin	leu l	$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH-}$	5.98
Lysin	lys k	$\text{H}_2\text{N-}(\text{CH}_2)_4\text{-}$	9.59
Methionin	met m	$\text{CH}_3\text{-S-}(\text{CH}_2)_2\text{-}$	5.74
Phenylalanin	phe f	$\text{Ph-CH}_2\text{-}$	5.48
Prolin	pro p	$\text{NH-}(\text{CH}_2)_3\text{-CH-COOH}$	6.30
Serin	ser s	$\text{HO-CH}_2\text{-}$	5.68
Threonin	thr t	$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-}$	5.64
<u>Tryptophan</u>	trp w	$\text{Ph-NH-CH=C-CH}_2\text{-}$	5.89
Tyrosin	tyr y	$\text{HO-p-Ph-CH}_2\text{-}$	5.66
Valin	val v	$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	5.96

7.1 Amine

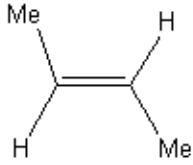
Alle Aminosäuren (außer Glycin) sind chiral, d.h. sie besitzen ein asymmetrisches C-Atom und somit Stereoisomere

Stereoisomerie sind Moleküle mit gleicher Konstitution aber unterschiedlicher Geometrie (Diastereomere) oder Topographie (Enantiomere)

Diastereomere

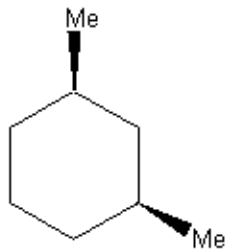


Z-2-Buten

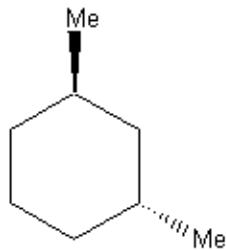


E-2-Buten

Alkene



cis

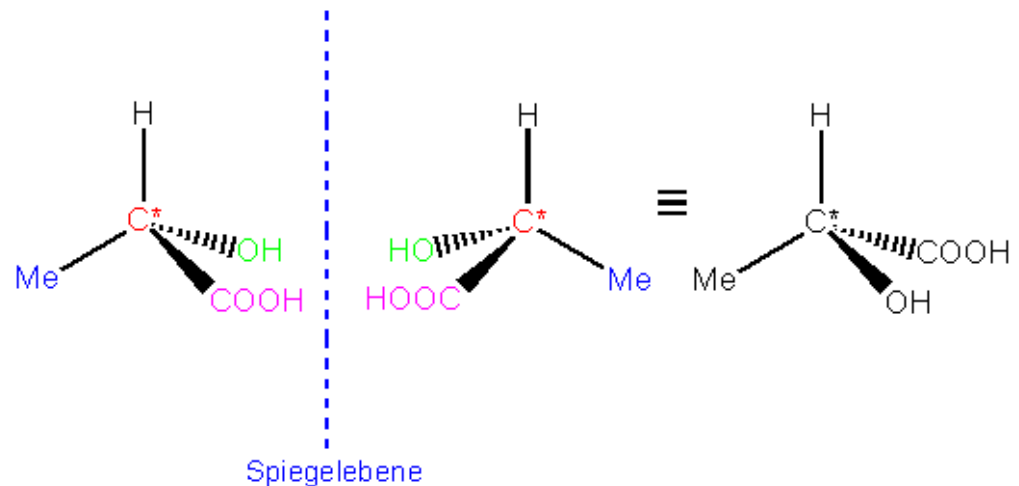


trans

Cyclische Alkane

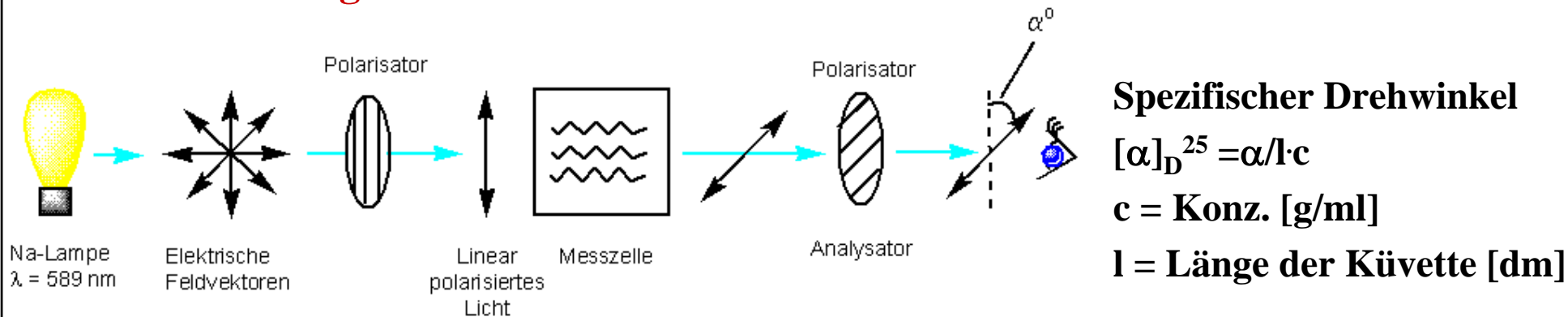
Enantiomere

Nur bei chiralen Molekülen, d.h. es fehlen Spiegelebenen und Inversionszentren, Bsp.: Milchsäure

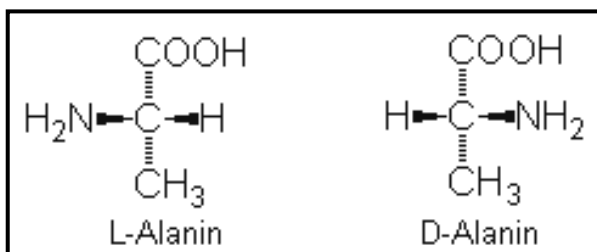


7.1 Amine

Optische Aktivität bezeichnet das physikalische Phänomen, dass chirale (asymmetrische) Moleküle die Polarisationsebene polarisierten Lichts um einen definierten Betrag drehen



Rechtsdrehende Verbindungen werden durch ein (+) (D-Isomere), linksdrehende durch ein (-) L-Isomere gekennzeichnet, z. B. (+)-Milchsäure im Joghurt

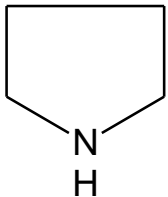


Alle natürlich vorkommenden Aminosäuren sind L-Isomere \Rightarrow Die belebte Natur ist chiral!

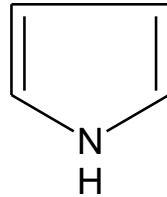
7.2 Heterocyclische Stickstoffverbindungen

Als heterocyclische Stickstoffverbindungen bezeichnet man cyclische Kohlenwasserstoffe, die im Ring mindestens ein Stickstoffatom enthalten

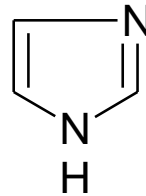
5-gliedrige Ringe



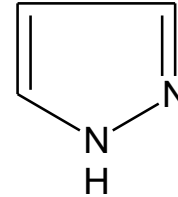
Pyrrollidin



Pyrrol



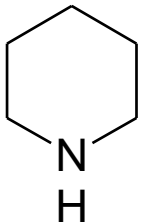
Imidazol



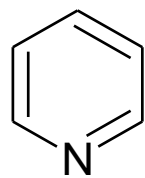
Pyrazol

Imidazol ist Teil der Aminosäure Histidin

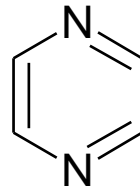
6-gliedrige Ringe



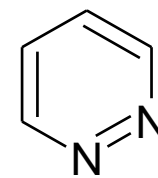
Piperidin



Pyridin



Pyrazin



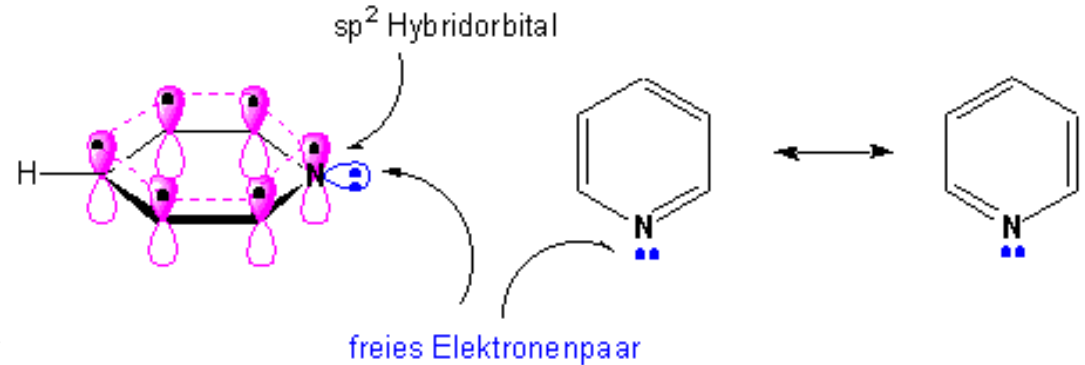
Pyridazin

7.2 Heterocyclische Stickstoffverbindungen

Aromatische Heterocyclen

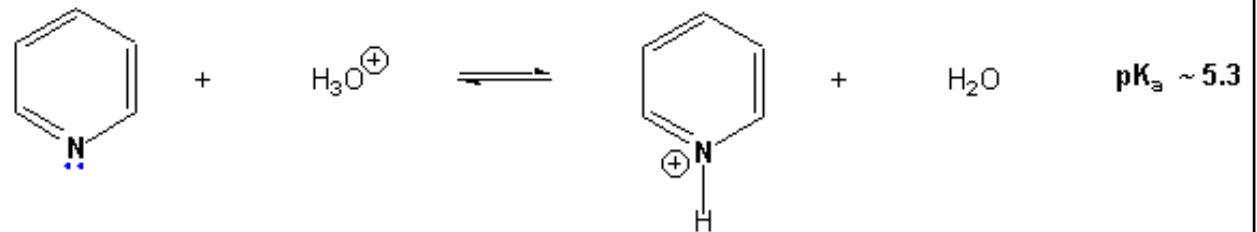
Bsp.: Pyridin

Ersetzung einer sp^2 CH-Einheit
im Benzol durch ein sp^2 N-Atom
⇒ Pyridin ist wie Benzol aromatisch

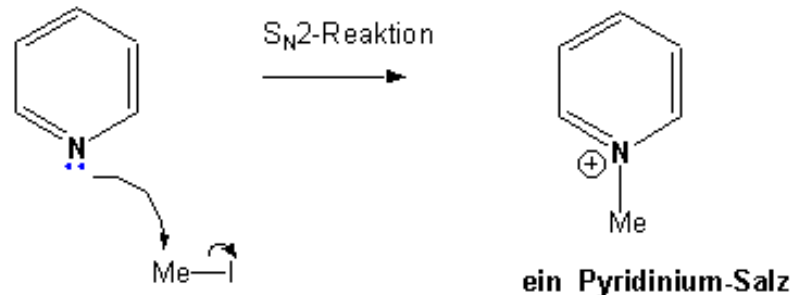


Durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff sind N-Heterocyclen reaktiver

1. Reaktion als Base



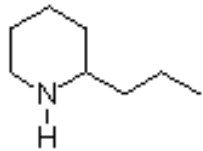
2. Nukleophile Substitution



7.2 Heterocyclische Stickstoffverbindungen

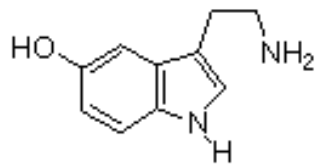
Heterocyclische Stickstoffverbindungen sind Bestandteil von vielen Naturstoffen

⇒ Aufputschmittel, Drogen, Hormone, Pflanzengifte, Vitamine....



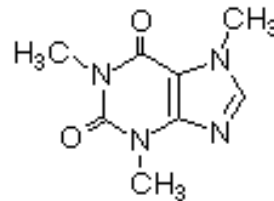
Coniine

poison hemlock

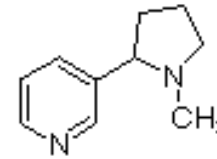


Serotonin

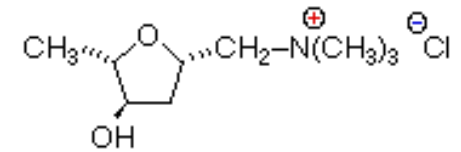
an important neurochemical



Caffeine

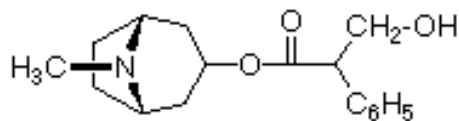


Nicotine (tobacco)

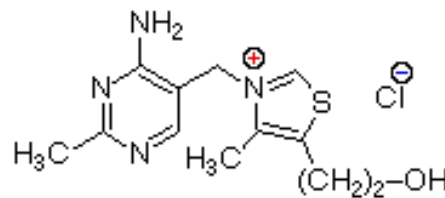


Muscarine

(from *Amanita muscaria*)

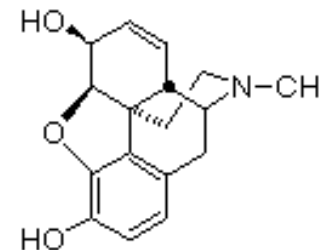


Atropine



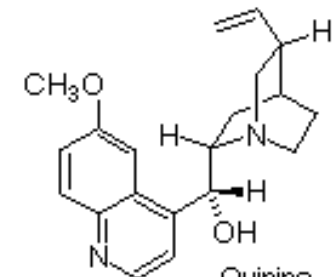
Thiamine

vitamin B₁



Morphine (opium)

analgesic

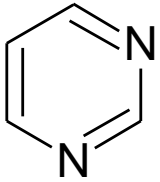


Quinine

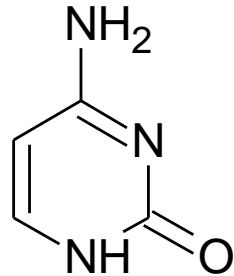
antimalarial

7.2 Heterocyclische Stickstoffverbindungen

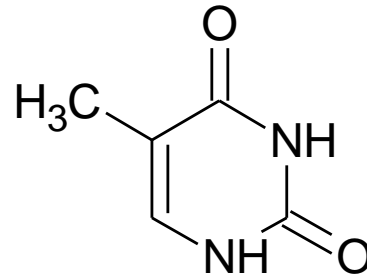
Purin- und Pyrimidinbasen (Bausteine der RNA und DNA) ⇒ Informationsträger



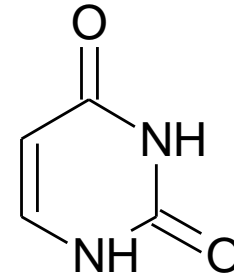
Pyrimidin (C₅H₄N₂)



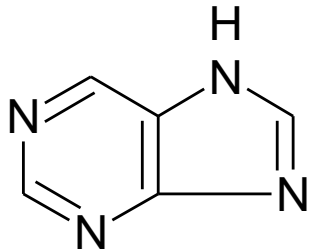
Cytosin C



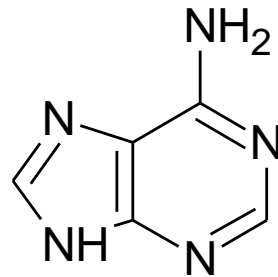
Thymin T



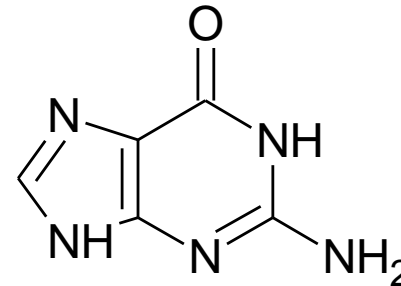
Uracil U



Purin (C₅H₄N₄)



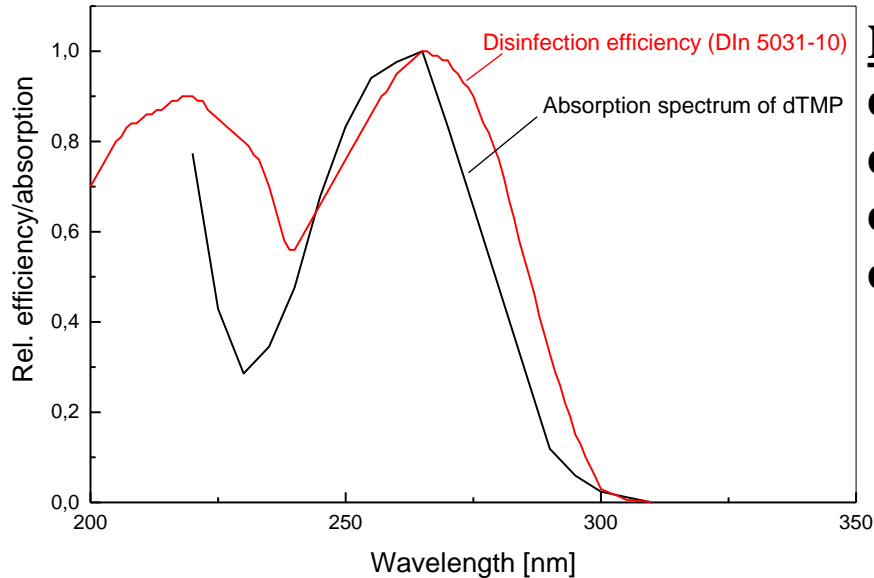
Adenin A



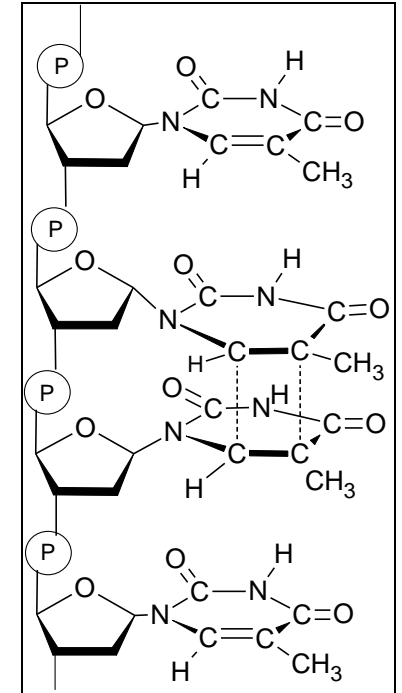
Guanin G

Exkurs: Desinfektion durch UV-Licht

Die Purin- und Pyrimidinbasen absorbieren UV-C Licht, d.h. lassen sich durch Licht der Wellenlänge < 280 nm elektronisch anregen



Nucleotid	ϵ_{260} [$\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]
dAMP	15200
dTMP	8400
dGMP	12000
dCMP	7100



Wirkung der UV-Strahlung

- UV-C wird von Purin- und Pyrimidinbasen absorbiert
- Reaktion zwischen benachbarten Thyminbasen (2+2 Cycloaddition)
- Fehler beim Kopieren der DNA
- Inaktivierung bzw. Abtötung von Mikroorganismen (Viren, Bakterien, Pilze...)

Exkurs: Lichtquellen zur Wasserdesinfektion

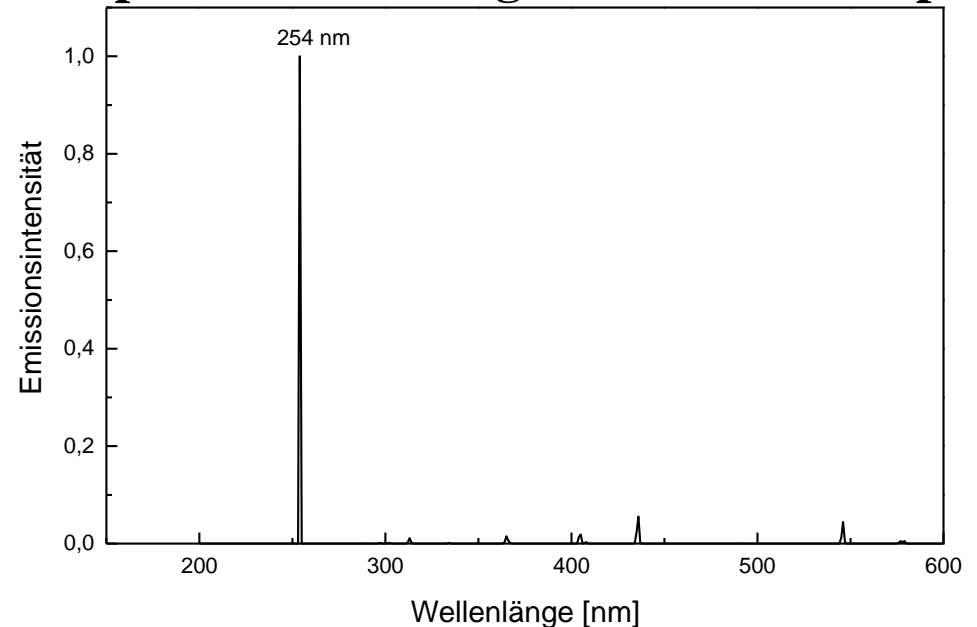
Anforderungen

- Emission zwischen 230 und 280 nm
- Keine Strahlung < 230 nm, da sonst Photoreduktion von NO_3^- zu NO_2^-
- Keine Strahlung < 200 nm, da sonst Spaltung von H_2O in $\text{H}\cdot + \text{OH}\cdot$

Verwendete Lichtquellen

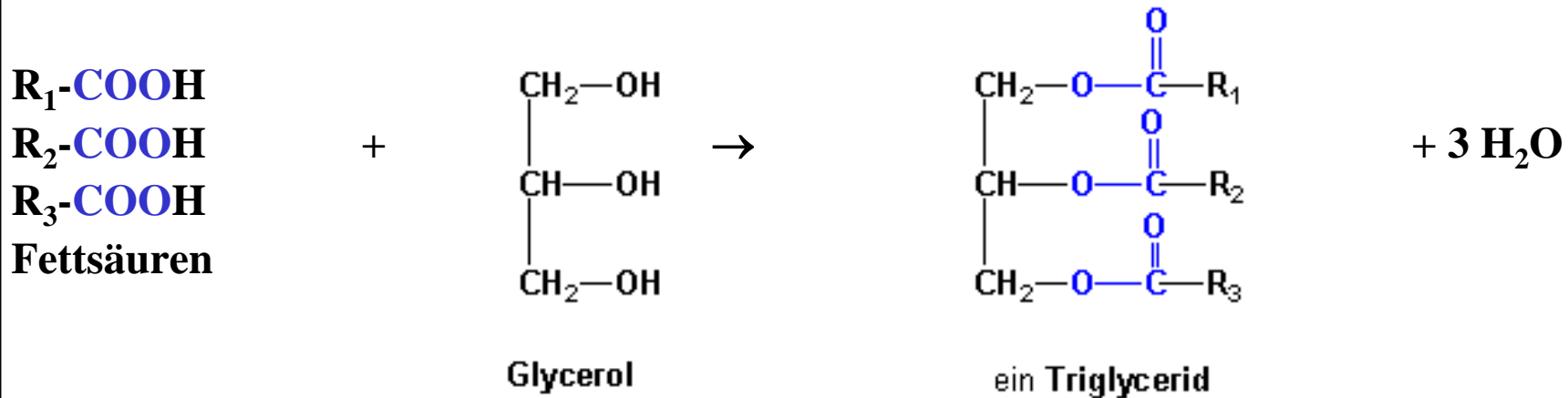
- Hg-Niederdrucklampen
Linienemission bei 253,7 nm
- Hg-Hochdrucklampen
Breitbandemission im UV-Bereich
- Xe Excimer Lampen + Leuchtstoff
Breitbandemission im UV-Bereich

Spektrum einer Hg-Niederdrucklampe



8. Fette, Seifen und Waschmittel

Fette und fette Öle sind Ester aus höheren Fettsäuren und Glycerin

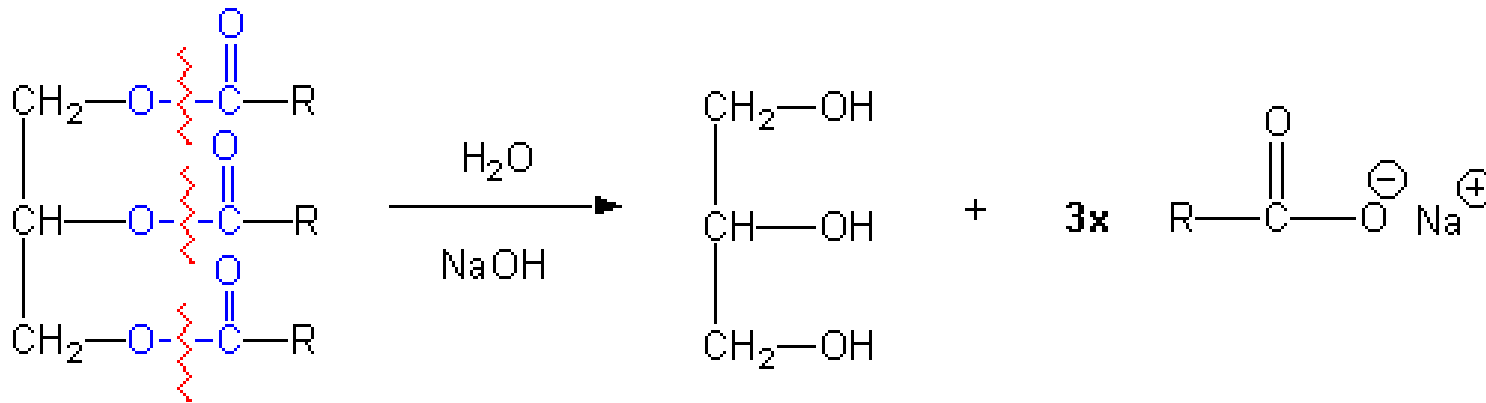


Trivialname	Zahl der C-Atome	Konstitution	T _m [°C]
Laurinsäure	12	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	44
Myristinsäure	14	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	58
Palmitinsäure	16	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	63
Stearinsäure	18	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	70
Arachidinsäure	20	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	77
Palmitolsäure	16	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH(CH ₂) ₆ COOH(<i>cis</i>)	32
Ölsäure	18	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH(<i>cis</i>)	4
Rizinolsäure	18	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH(OH)CH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH(<i>cis</i>)	5
Linolsäure	18	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH(<i>cis,cis</i>)	5
Arachidonsäure	20	CH ₃ (CH ₂) ₄ (CH=CHCH ₂) ₄ CH ₂ CH ₂ COOH(<i>all cis</i>)	50

Durch katalytische
 Hydrierung (Ni-Kat)

8. Fette, Seifen und Waschmittel

Seifen sind Alkalisalze der Fettsäuren und werden durch Kochen von Fetten mit Hydroxid- oder Carbonatlösungen gewonnen (Verseifung)



3x Esterbindung

Natriumsalze = feste Kernseifen

Kaliumsalze = Schmierseifen

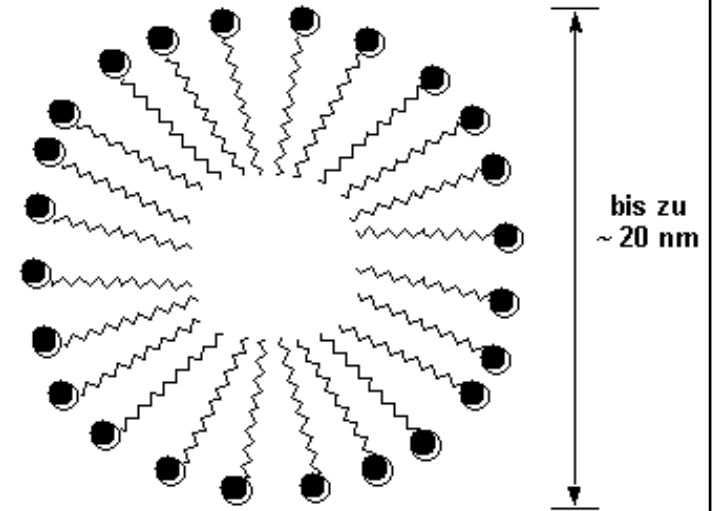
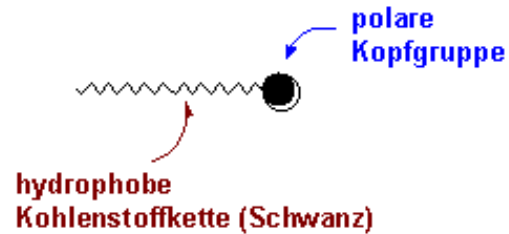
Seifen reagieren alkalisch

$\text{R-COO}^-\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R-COOH} + \text{OH}^- + \text{Na}^+$ (→ Carbonsäuren sind schwache org. Säuren)

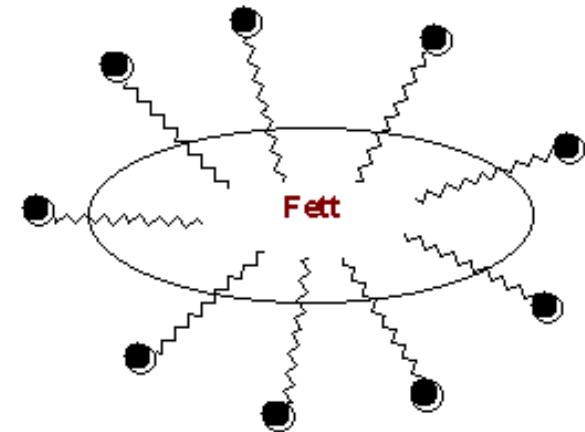
8. Fette, Seifen und Waschmittel

Die reinigende Wirkung der Seife beruht auf der Struktur der Seifen-Moleküle

Seifenmoleküle bilden in wässriger Lösung Micellen



Seifenmoleküle bedecken auch Fetttropfchen an der Oberfläche mit einem Film der Seifenanionen
⇒ Elektrische Aufladung der Fetttropfchen
⇒ Bildung einer stabilen Emulsion in Wasser



8. Fette, Seifen und Waschmittel

Der Nachteil konventioneller Seifen ist die Bildung schwerlöslicher Mg^{2+} - und Ca^{2+} -Salze (Verkalkung)

Lösungsstrategien

1. Zusatz von Ionentauschern (Zeolithe)

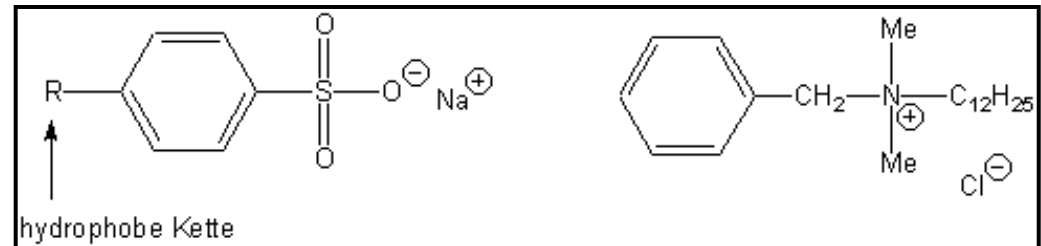
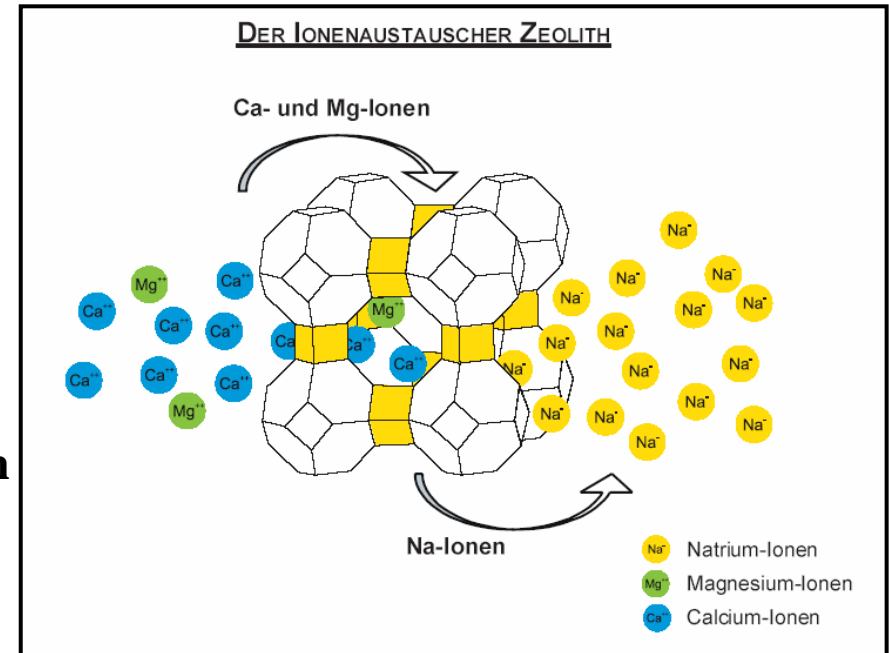
2. Einsatz von Tensiden, die keine schwerlöslichen Ca/Mg-Salze bilden

Alkoholethoxylate $R-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_{10}-OH$

Alkylsulfate $R-CH_2-O-SO_3^- Na^+$

Alkylsulfonate $R-CH_2-SO_3^- Na^+$

Alkylammoniumsalze $R_4N^+ Cl^-$



8. Fette, Seifen und Waschmittel

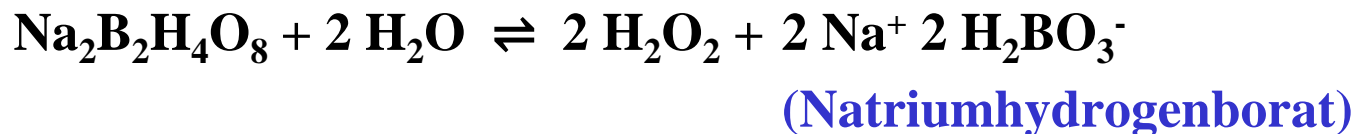
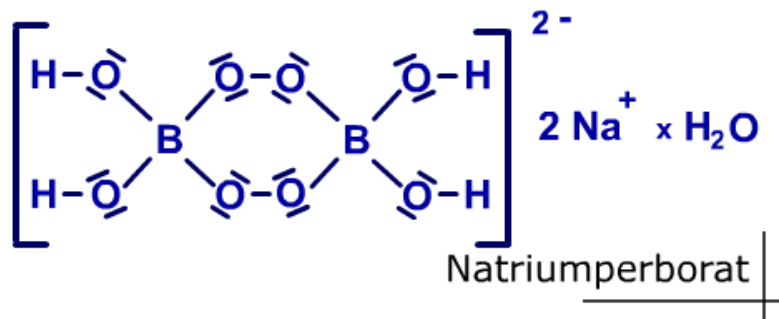
Moderne Vollwaschmittel enthalten eine Vielzahl von Substanzen

<u>Inhaltsstoffe</u>	<u>Beispiel</u>
1.) Ionenaustauscher	Zeolith A
2.) Bleichmittel	Natriumperborat
3.) anionische Tenside	Alkylbenzolsulfonate, Alkoholsulfate, Alkoholethersulfate
4.) nichtionische Tenside	Alkoholethoxylate
5.) Alkali	Soda (Na_2CO_3)
6.) Stellmittel	Natriumsulfat (Na_2SO_4)
7.) Korrosionsinhibitoren	Natriumsilikate
8.) Cobuilder	Natriumpolycarboxylat
9.) Schaumhemmende Stoffe	Seifen, Siliconöle
10.) Schmutzbindende Stoffe	Carboxymethylcellulose oder andere Celluloseether
11.) Bleichaktivatoren	Tetraacetylethylendiamin
12.) Stabilisatoren	Magnesiumsilicat, Phosphate, Cellulosen
13.) Enzyme	Proteasen, Amylasen, Lipasen
14.) Optische Aufheller	Stilben-disulfonsäure-Derivate, Bis-(styryl)biphenyl-Derivate
15.) Duftstoffe, Farbstoffe	----

8. Fette, Seifen und Waschmittel

Perborate in Vollwaschmitteln

Zur Entfernung unerwünschter Farbflecken, werden Vollwaschmitteln Perborate zugesetzt, welche beim Kochen H_2O_2 freisetzen und die π -Elektronensysteme chromophorer Verbindungen oxidativ zerstören



9. Makromoleküle

Makromolekulare Substanzen entstehen durch Polymerisation aus Monomeren und werden auch als (Hoch)polymere bezeichnet (Molmasse > 10³ g/mol)

Definition: Kunststoffe (Plaste, Plastikwerkstoffe) sind voll- oder teilsynthetische Werkstoffe
Synthese: n Monomere → Polymer mit dem Polymerisationsgrad n (n > 100 - 1000)

Typ	Monomer	Polymer
Naturstoff	Glucose	Stärke, Cellulose
	Aminosäuren	Polypeptide, Proteine
Anorganisch, synthetisch	Phosphat PO ₄ ³⁻	Polyphosphat [PO ₃] ⁿ⁻
	Schwefeltrioxid SO ₃	β-SO ₃ $\text{H}-\text{O}-\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{S}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}\right)_n \text{H}$
Organisch, synthetisch	Ethylen (Ethen) CH ₂ =CH ₂	Polyethylen (PE)
	Vinylchlorid CH ₂ =CHCl	Polyvinylchlorid (PVC)

9. Makromoleküle

Arten der Polymerisation

1. Verknüpfung der Monomere, ohne dass Nebenprodukte entstehen

⇒ **Ketten-Polymerisation**

Startreaktion (Aufbrechen von Doppelbindungen)

Kettenwachstum

Kettenabbruch

⇒ **Polyaddition**

Reaktion verschiedenartiger Monomere mittels reaktiver Endgruppen

2. Verknüpfung der Monomere, wobei ein niedermolekulares Nebenprodukt (z.B. H_2O) entsteht

⇒ **Polykondensation**

Reaktion zwischen Monomeren mittels reaktiver Endgruppen (Polypeptide, Stärke, Polyester....)

9. Makromoleküle

Einteilung nach den physikalischen Eigenschaften

Duroplaste

- Durchlaufen bei der Herstellung einen plastischen Zustand, in dem sie sich verformen lassen.
- Im Endzustand sind sie nicht mehr verformbar
- Beispiele: Phenoplaste, Aminoplaste, vernetzte Epoxidharze, vernetzte Polyurethane, vernetzte Siliconharze

Thermoplaste

- Erweichen beim Erhitzen und werden beim Erkalten wieder fest
- Sie lassen sich unter Erwärmen beliebig oft verformen
- Beispiele: Polyethylen, Polyvinylchlorid, Polyamide, Polystyrol, Polymethacrylsäureester, Polycarbonat, Polyvinylacetat, Celluloseacetat, Celluloid, lineare Polyester, lineare Polyurethane

Elastomere

- Zeigen Gummielastizität
- Beispiele: Kautschuk, Buna

9. Makromoleküle

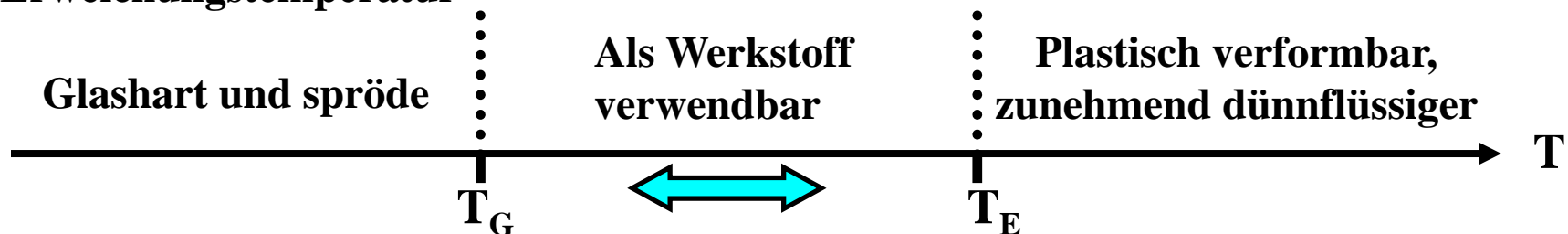
Physikalische Eigenschaften

- niedrige Dichte (0.85 bis 1.8 g/cm³)
- extrem niedrige elektrische Leitfähigkeit
- geringe Wärmeleitfähigkeit
- mäßige mechanische Festigkeit
- weitgehend feuchtigkeitsunempfindlich
- im allg. widerstandsfähig gegen Säuren und Basen
- unterschiedlich beständig gegen organische Lösungsmittel

Temperaturverhalten

T_G = Glastemperatur

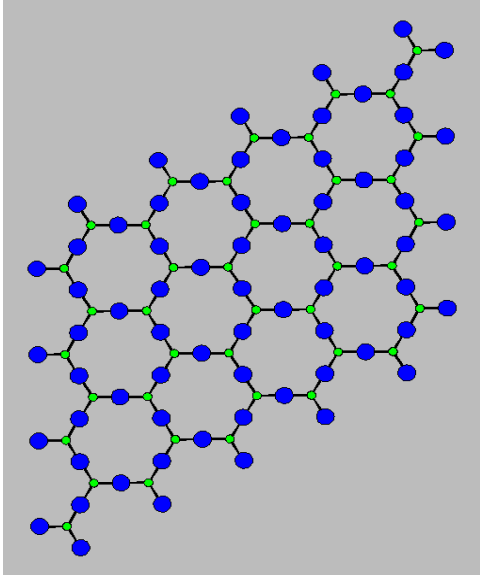
T_E = Erweichungstemperatur



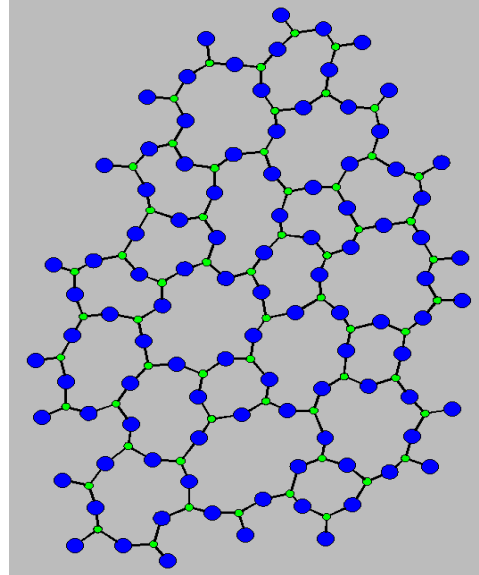
Exkurs: Glas

Gläser sind anorganische Thermoplaste (amorphe Festkörper)

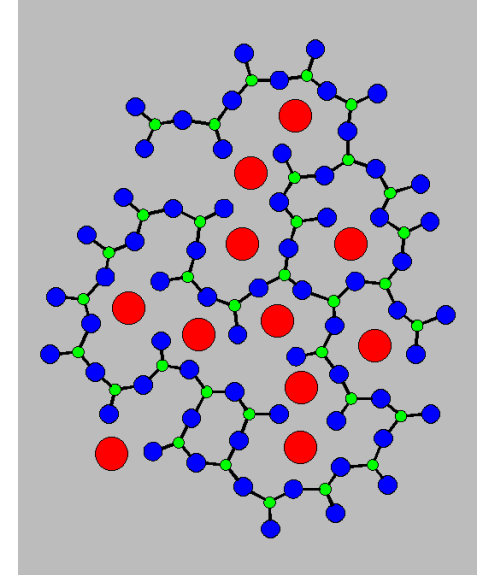
**Netzwerkbildner: SiO_2
kristalliner Festkörper**



amorpher Festkörper



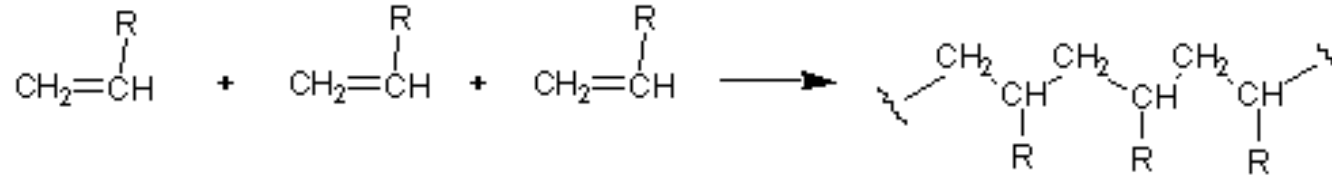
**Netzwerkwandler:
 Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , ...**



**Polymere besitzen kristalline und amorphe Bereiche \Rightarrow Modifikation durch Weichmacher
(z.B. Dioctylphthalat)**

9.1 Polymerisation von Alkenen

Alle Alkene können unter geeigneten Bedingungen mit ihresgleichen reagieren



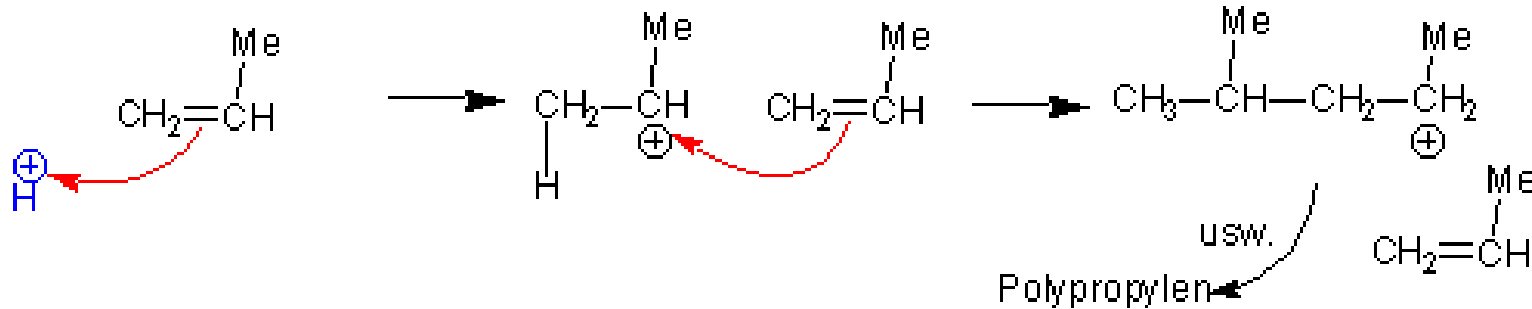
Monomer		Polymer
Ethen	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Polyethylen
Chlorethen (Vinylchlorid)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH} \end{array}$	(Polyvinylchlorid) PVC
Tetrafluorethen	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Teflon
Phenylethen (Styrol)	$\begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH} \end{array}$	Polystyrol
Propennitril (Acrylnitril)	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH} \end{array}$	Orlon
Methyl-2-methyl- propenoat (Methylmethacrylat)	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOMe} \end{array}$	Plexiglas (Perspex)

9.1 Polymerisation von Alkenen

Die Polymerisation verläuft ionisch oder radikalisch

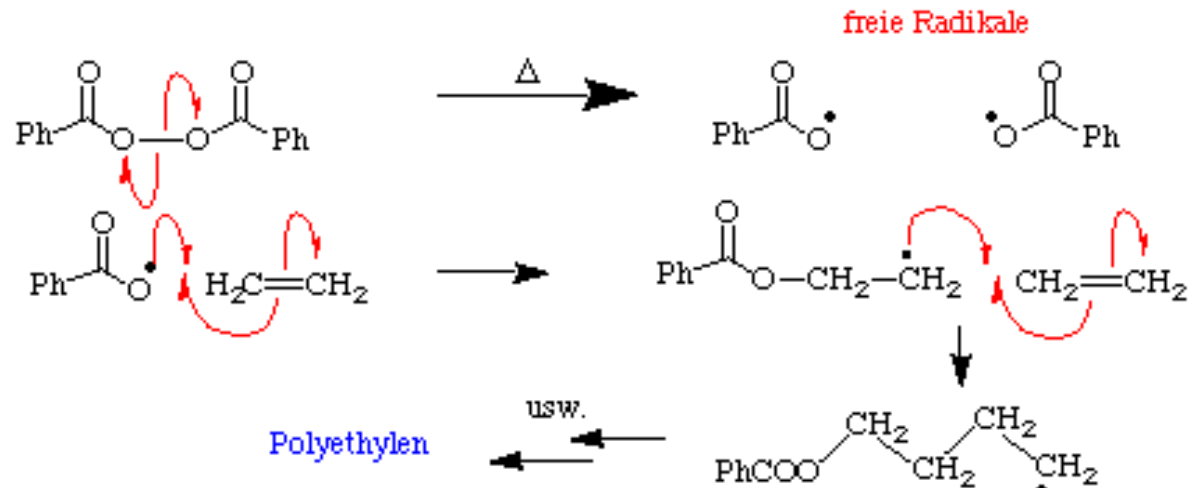
Kationische Polymerisation (säurekatalysiert)

Initiator: H_2SO_4 , BF_3 oder HF



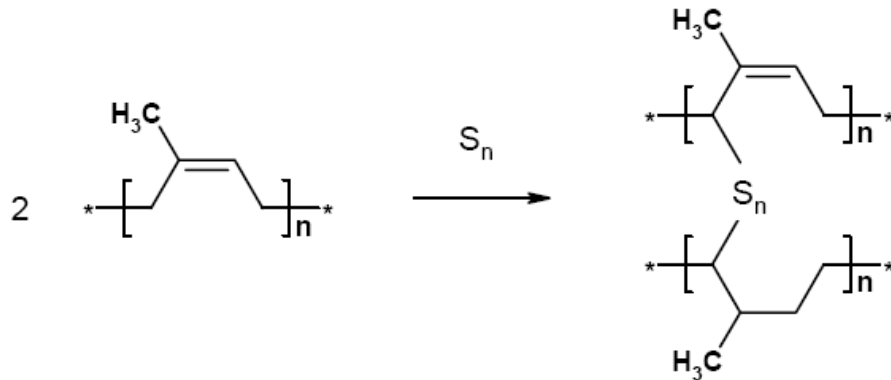
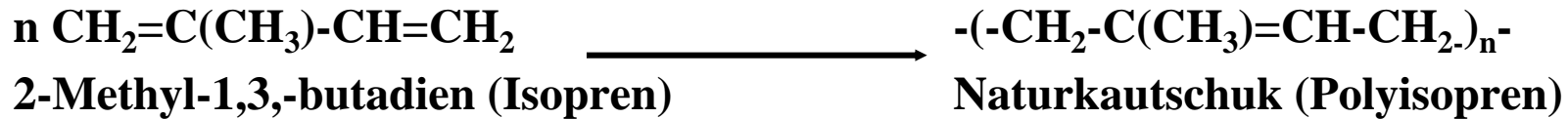
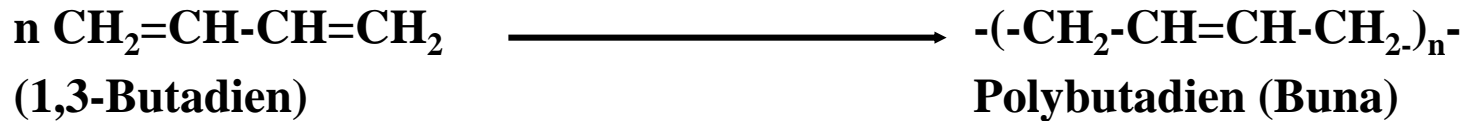
Radikalische Polymerisation

Initiator: Benzoylperoxid



9.1 Polymerisation von Alkenen

Polymerisation von 1,3-Dienen liefert Makromoleküle, die noch Doppelbindungen enthalten. Die Doppelbindungen können dann zur Vernetzung eingesetzt werden



Vulkanisation (Goodyear 1837)
Schwefel wird als S₂Cl₂ zugesetzt

Verknüpfung der Ketten durch –S-S- Brücken

Produkte:	Weichgummi	3 - 10% Schwefel
	Hartgummi	30 - 50% Schwefel ⇒ Autoreifen (+ bis zu 40% Ruß)

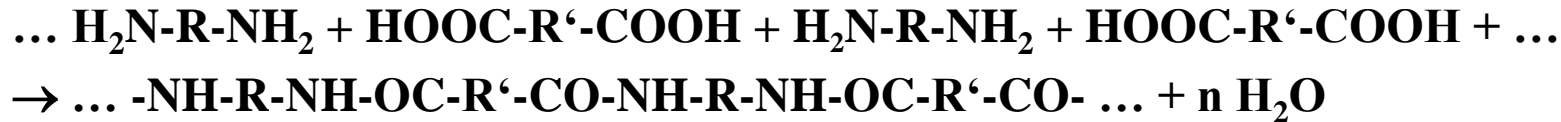
9.2 Polykondensation

Unter Polykondensation versteht man die chemische Verknüpfung kleiner Moleküle zu einem Makromolekül unter Bildung eines Kondensationsproduktes

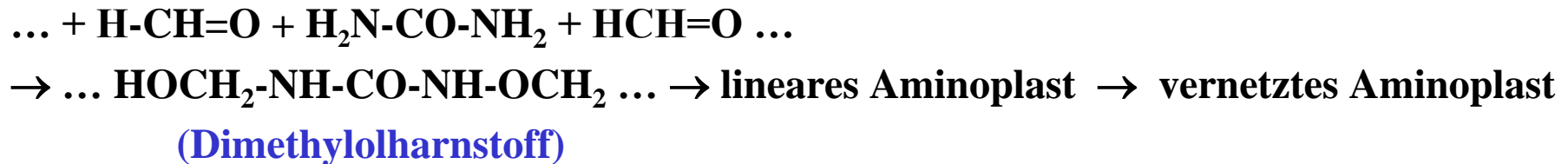
Bildung eines Polyester aus einem Diol und einer Dicarbonsäure



Bildung eines Polyamids aus einem Diamin und einer Dicarbonsäure



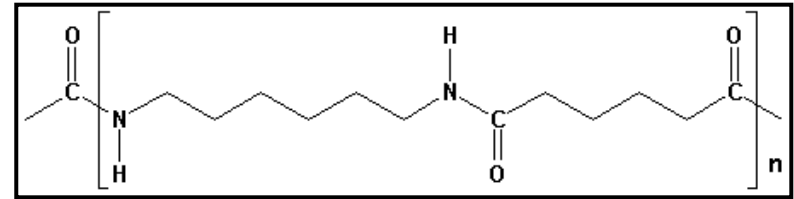
Bildung eines Aminoplasts aus Harnstoff und Methanal (Formaldehyd)



9.2 Polykondensation

Polykondensierte Kunststoffe

Struktur von
Nylon 66



Ausgangsstoffe	Polykondensat	Handelsname	Eigenschaften und Verwendung
Terephthalsäure Ethandiol	Polyterephthalat	Terylen, Trevira Diolen	$T_E \sim 240\text{ °C}$, reiß-, licht- und formfest Textilfasern, Getränkeflaschen
Maleinsäure Phthalsäure Diöle	Polyester	Synolite Crystic	nachträglich härtbar Gießharze
ϵ -Caprolactam	Polyamid	Perlon	$T_E \sim 215\text{ °C}$, zugfest, verspinnbar Textilfasern, Seile, Teppiche
Diaminohexan Hexandicarbonsäure	Polyamid	Nylon 6.6	$T_E \sim 265\text{ °C}$
Phenol Methanal	Phenoplast	Bakelit Luphen	Duroplast Pressmassen
Harnstoff Methanal	Aminoplast	Pollopas	Duroplast Haushaltsartikel

9.3 Polyaddition

Unter Polyaddition versteht man die chemische Verknüpfung kleiner Moleküle zu einem Makromolekül durch Reaktion zwischen funktionellen Gruppen ohne Bildung eines Kondensationsproduktes

⇒ Fortgesetzte Addition eines Reaktanden an eine Kohlenstoff-Heteroatom-Doppelbindung

Beispiel: Bildung eines Polyurethan aus einem Diol und einem Diisocyanat



Ausgangsstoffe	Polyaddukt	Handelsname	Eigenschaften und Verwendung
Diisocyanate	Polyurethan	Desmodur	modifizierbar
Diole		Moltopren	Lack, Schaumstoffe
Epichlorhydrin	Epoxidharze	Epikote	vergießbar
Diphenole		Araldit	Klebstoff, Lackrohstoffe

10. Proteine

Definition

Proteine sind Polykondensate der proteinogenen (proteinbildenden) Aminosäuren

Beispiele

Enzyme

Giftstoffe

Haare

Hormone (z.B. Insulin)

Horn

Seide

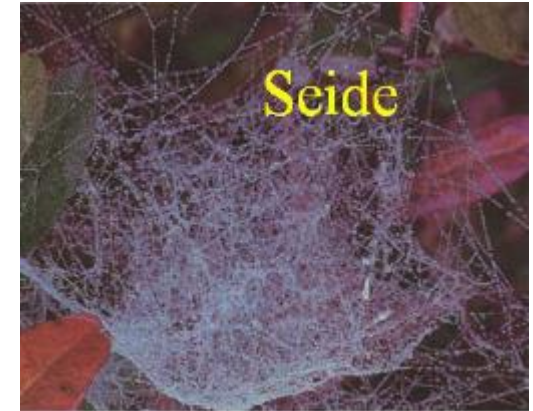
Wolle

Actin

Myosin

Kollagen

....



10. Proteine

Aufbau

Proteine bestehen aus einer oder mehrerer Polypeptidsequenzen, die wiederum durch eine Verknüpfung von Aminosäuren entsteht.

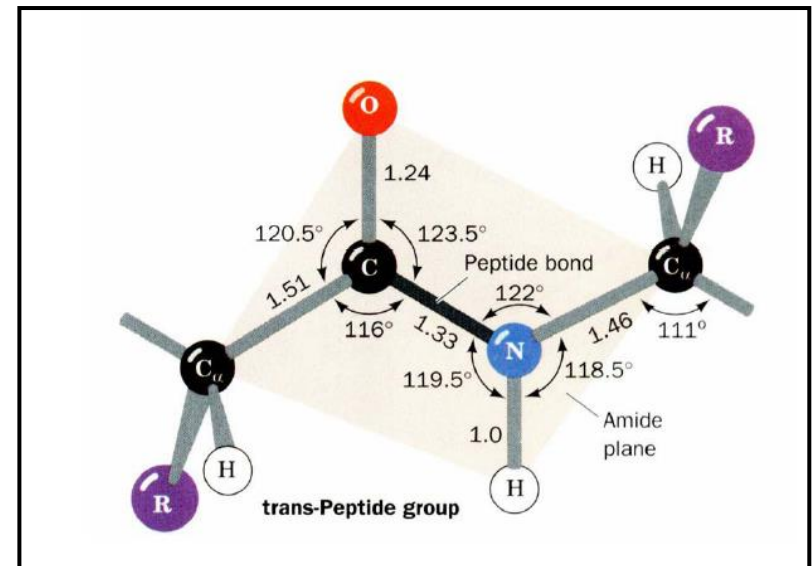
Die Verknüpfung führt zu Säureamiden und wird als **Peptidbindung** bezeichnet.

Aminosäuren (AS)

↓
Polypeptide (100 – 100000 AS, $M = 10^5 - 10^8$ g/mol)

↓
Proteine (eine oder mehrere Polypeptidketten)

↓
Proteide (= Protein + prosthetische Gruppe)

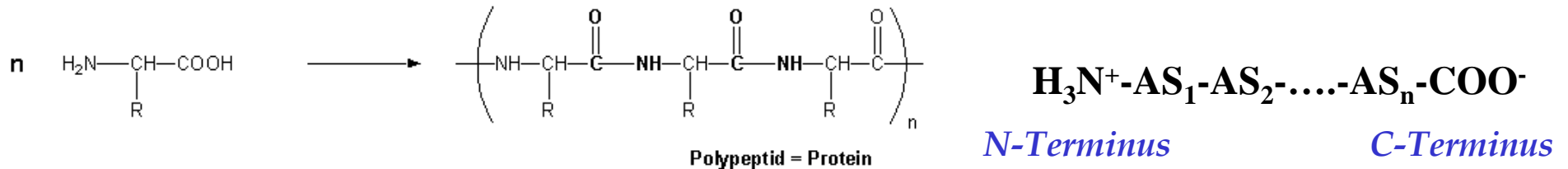
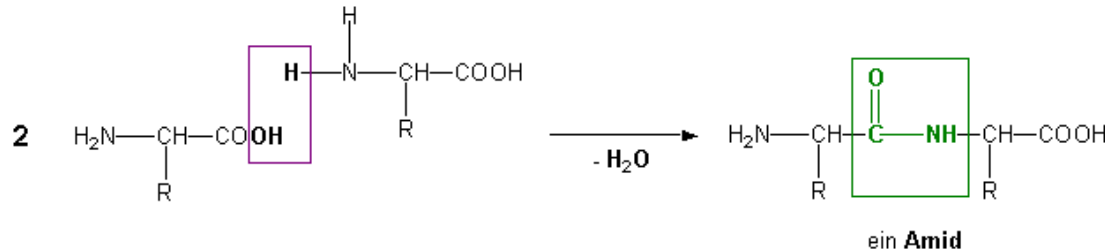


10. Proteine

Bildung der Proteine

1. Verknüpfung der Aminosäuren zu Polypeptiden (Primärstruktur)

Die Synthese erfolgt im Ribosom (AS-Sequenz wird durch die messenger-RNA festgelegt)



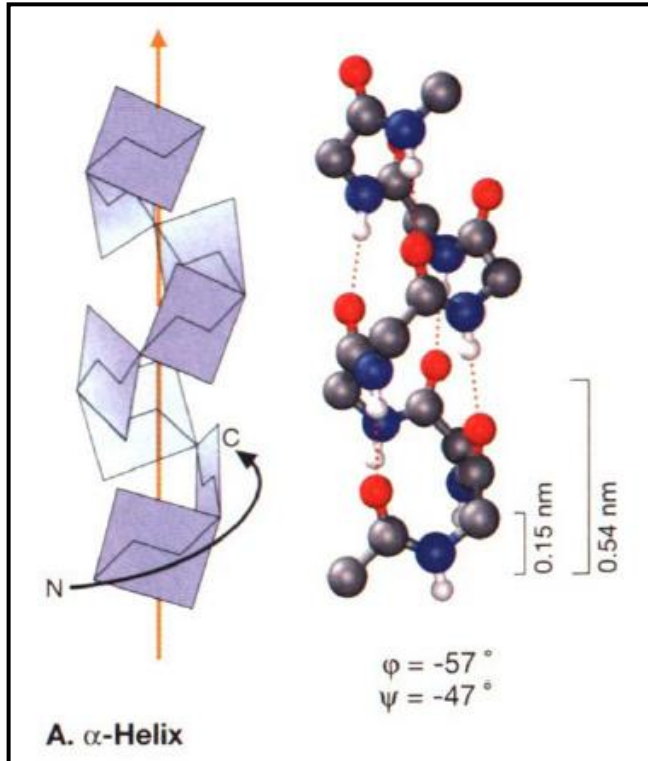
2. Faltung der Polypeptide zu 3-dimensionalen Gebilden (Sekundär- und Tertiärstruktur)

- durch Van-der-Waals Wechselwirkungen (sterisch)
- durch ionische Wechselwirkungen (elektrostatisch)
- Wasserstoffbrückenbindungen (schwache Bindungen)
- durch Disulfidbrücken R-S-S-R (starke Bindungen)

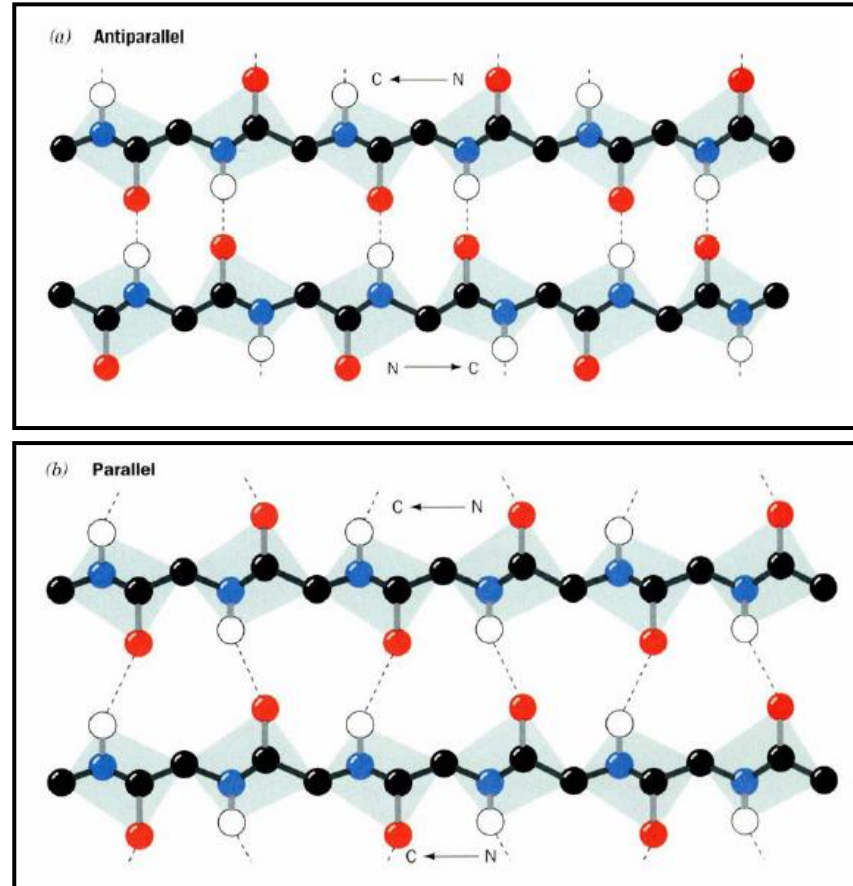
10. Proteine

Wasserstoffbrückenbindungen (O-H...O-Bindung) führen zu Sekundärstrukturen

α -Helices



β -Faltblätter

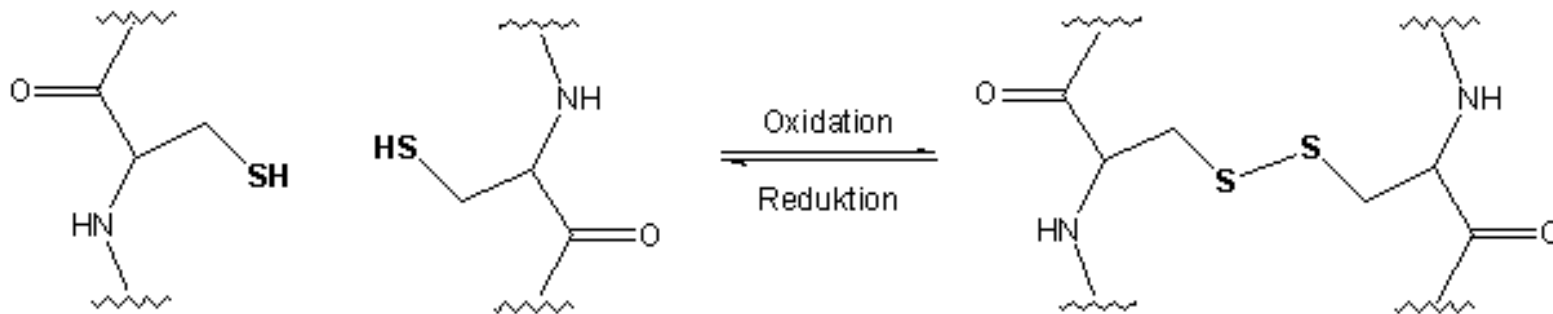


Kollagene (Triple-Helix)
 α -Keratine (2 x Doppelhelix)

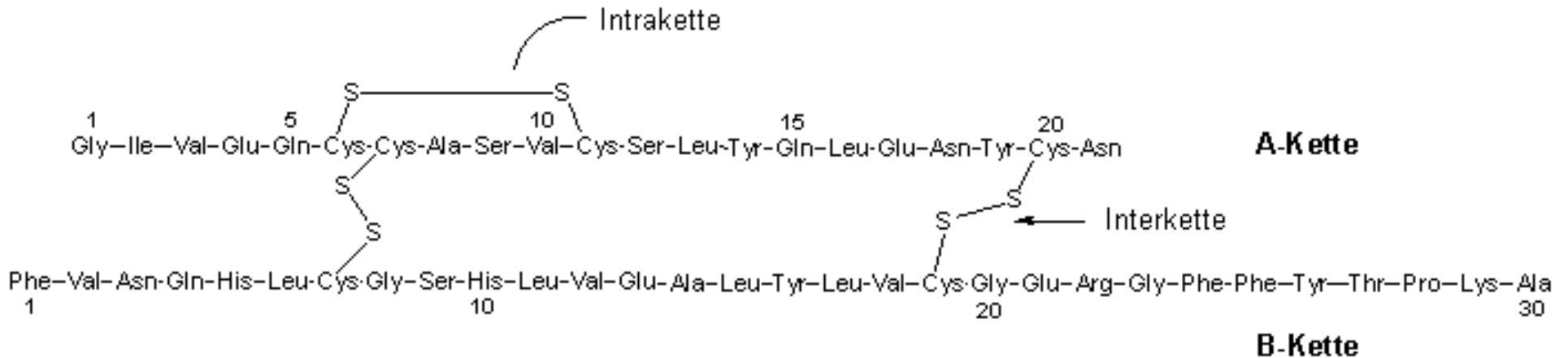
10. Proteine

Disulfidbrücken

Enzymatische Bildung: $\text{R-SH} + \text{HS-R} \rightarrow \text{R-S-S-R} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$



Disulfidbrücken können innerhalb einer Kette AS verknüpfen oder zwischen zwei Ketten



10. Proteine

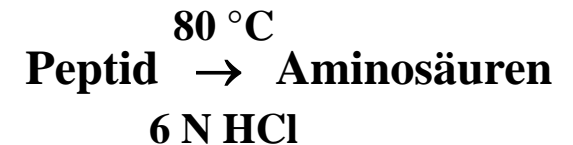
Eigenschaften der Proteine

Physikalische

- **Stabilität: niedrig (Enzyme) bis hoch (Horn)**
- **Temperaturempfindlich \Rightarrow Denaturierung beim Erhitzen**
- **Manche Proteine sind unlöslich, andere ergeben kolloidale Lösungen**
- **Lösungen der Proteine sind optisch aktiv**

Chemische

- **Hydrolyse durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalien:**
- **Spaltung durch Proteasen (an bestimmten Schnittstellen)**
 \Rightarrow Sequenzanalyse

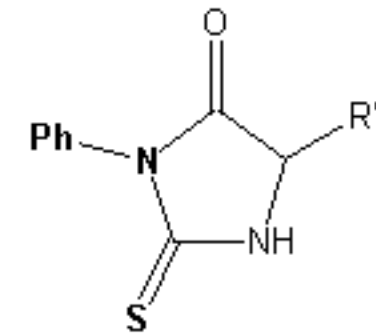
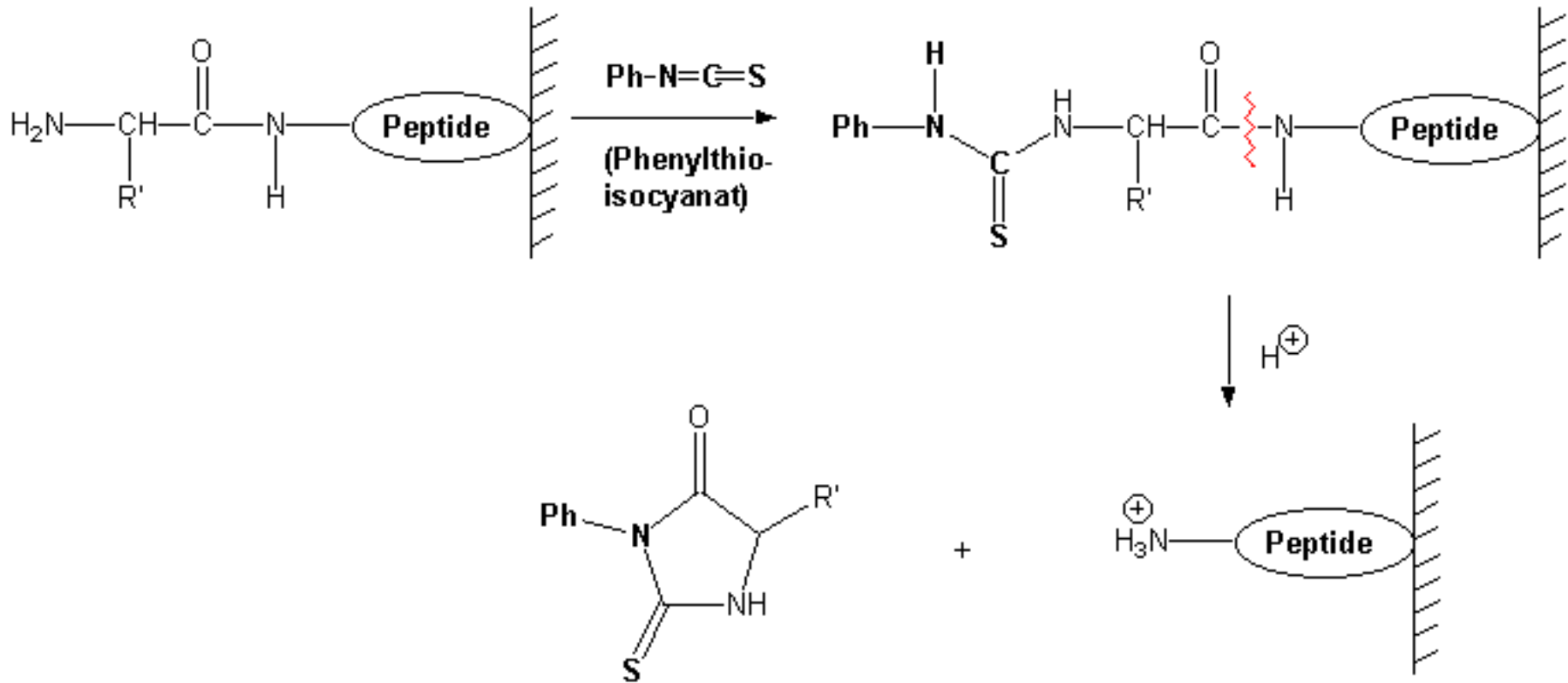


Nachweis

- **Xanthoproteinreaktion: Gelbfärbung mit konz. HNO_3 durch Nitrierung aromatischer AS**
- **Reaktion mit Ninhydrin: Violettfärbung**

Exkurs: AS-Sequenzbestimmung

Durch Edmann-Abbau mit Phenylthiocyanat: Vom aminoterminalen Ende aus



ein Phenylthiohydantoin
(wird mit HPLC detektiert und identifiziert)

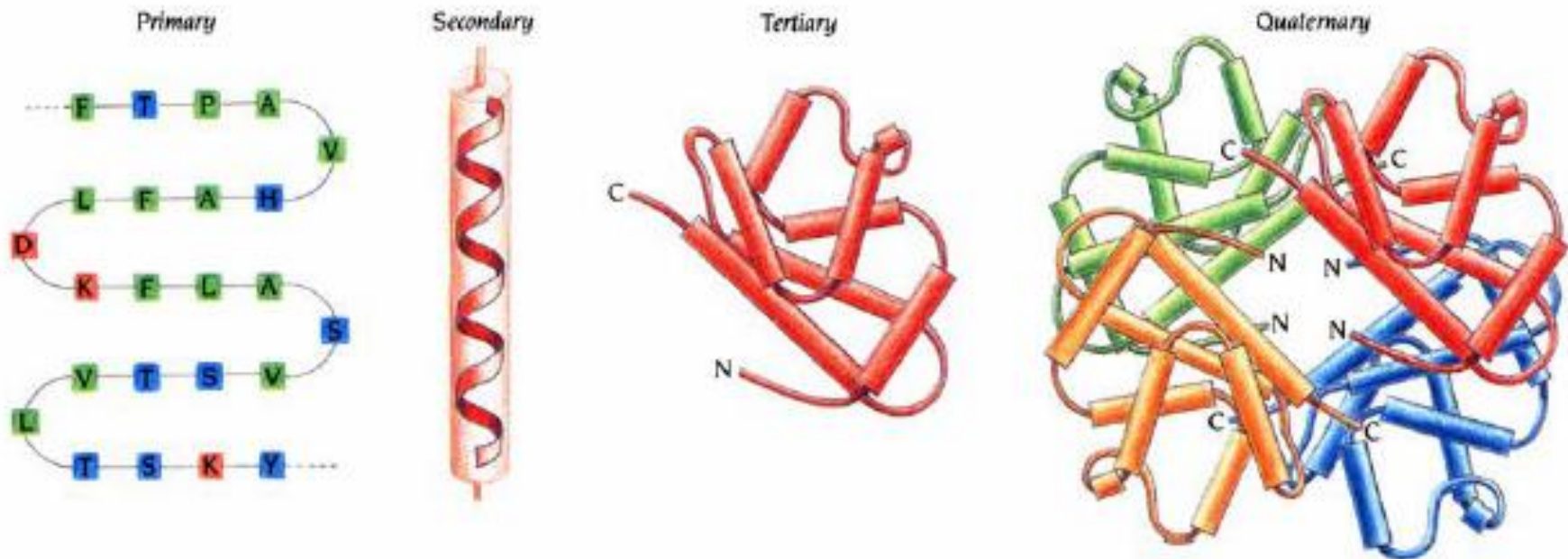
Heute: Automatisierte AS-Sequenzierer (bis zu 100 AS in einer Sequenz analysierbar)

10. Proteine

Tertiär- und Quaternärstruktur

Tertiärstruktur: Dreidimensionale Struktur einer einzelnen Polypeptidkette

Quaternärstruktur: Anordnung mehrerer Polypeptidketten in einem Protein



10. Proteine

Funktionen

Strukturproteine

- Kollagene
- α -Keratine, β -Keratine

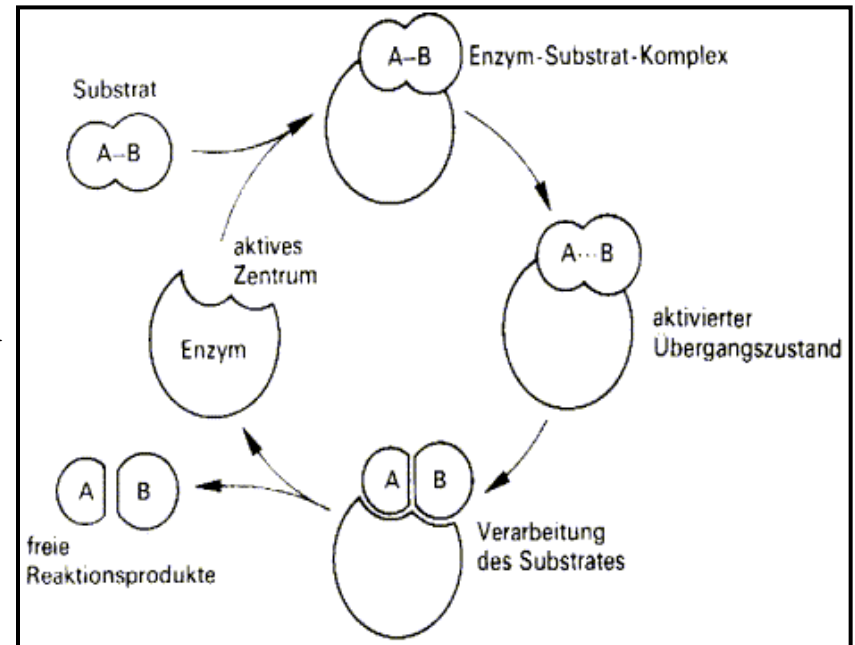
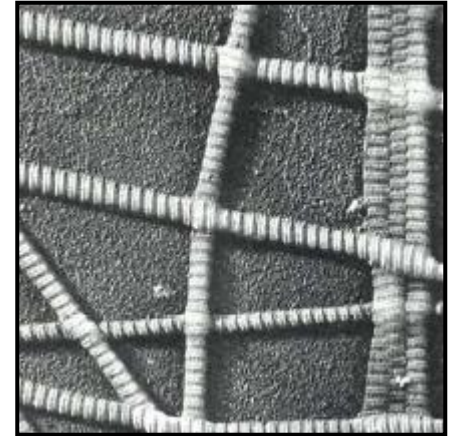
Transport- und Speicherproteine

- Sauerstofftransport: Häm- und Myoglobin
- Eisenspeicherung: Ferritin

Sphäroproteine (Enzyme)

- Oxidoreduktasen \rightarrow Redoxreaktionen
- Ligasen \rightarrow Verknüpfung kleinerer Moleküle zu größeren Einheiten
- Hydrolasen \rightarrow Hydrolyse von Proteinen, Zuckern, und Fetten
- Isomerasen \rightarrow Veränderung der Molekülkonstitution

REM-Aufnahme von Kollagenfasern

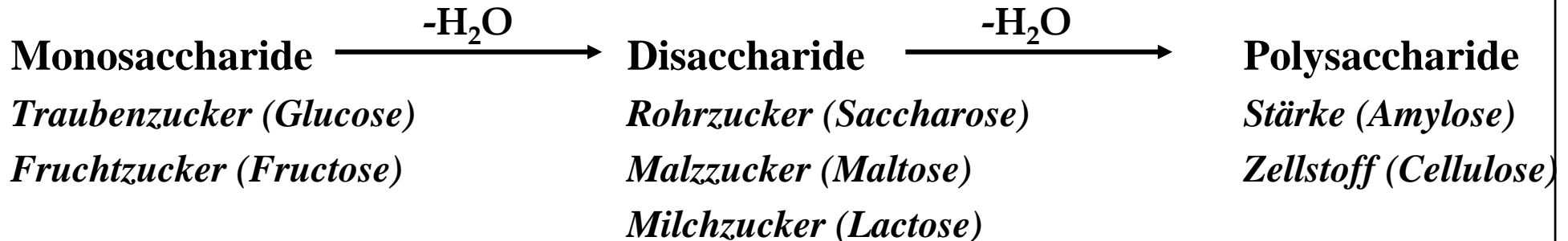


11. Kohlenhydrate

Definition und Nomenklatur

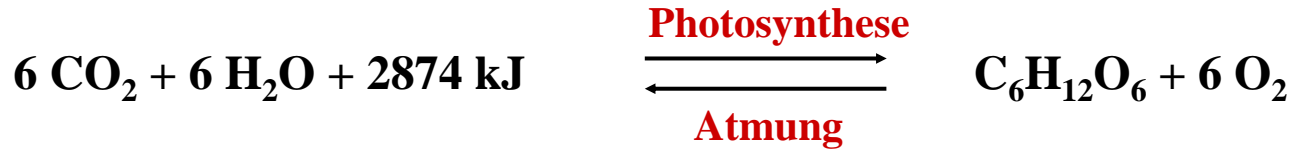
Unter Kohlenhydraten versteht man eine große Gruppe von Naturstoffen, wie den Zuckern, Stärke und Cellulose. Der Name leitet sich formal aus der allgemeinen Formel $C_x(H_2O)_n$ ab.

Je nach der Kettenlänge unterscheidet man zwischen Triosen ($x = 3$), Tetrosen ($x = 4$), Pentosen ($x = 5$) und Hexosen ($x = 6$), die als Monosaccharide bezeichnet werden.

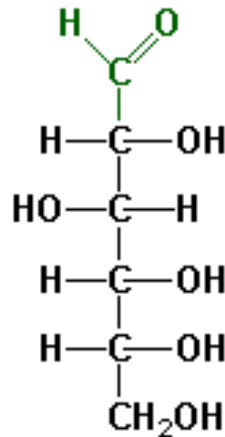


11. Kohlenhydrate

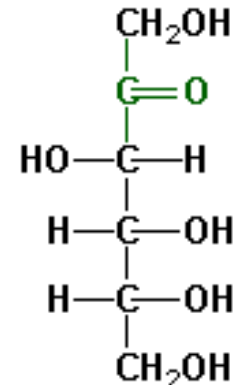
Synthese und Eigenschaften der Kohlenhydrate



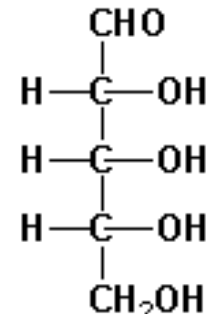
Kohlenhydrate sind mehrwertige Alkohole, die zusatzlich eine **Aldehyd-** oder **Keto-**gruppe besitzen:



Glucose
(eine **Aldohexose**)



Fructose
(eine **Ketohexose**)

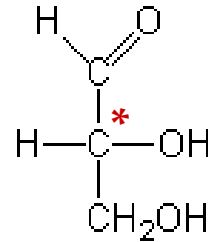


Ribose
(eine **Aldopentose**)

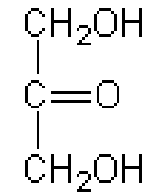
11. Kohlenhydrate

Konfiguration der Monosaccharide

Am Beispiel der Triosen

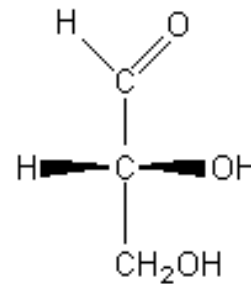


Glycerinaldehyd
(eine **Aldotriose**)



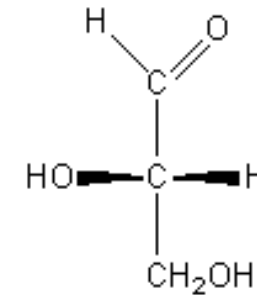
1,3-Dihydroxyacetone
(eine **Ketotriose**)

Glycerinaldehyd hat ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (C*) und kommt deshalb in zwei enantiomeren Formen vor:



(D) oder (R)-(+) Glycerinaldehyd

$$[\alpha]_D = +8.7^\circ$$

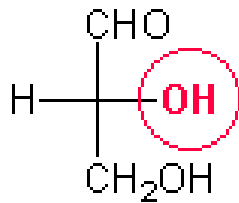


(L) oder (S)-(-) Glycerinaldehyd

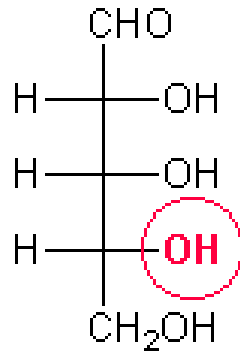
$$[\alpha]_D = -8.7^\circ$$

11. Kohlenhydrate

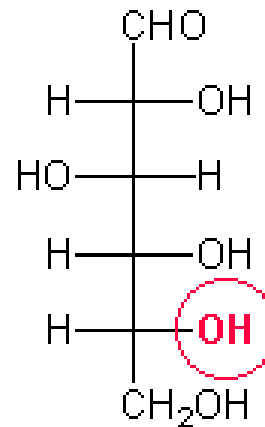
Auf Grund ihrer Biosynthesewege in der Natur, besitzen Glucose, Fructose, Ribose und die meisten anderen natürlich vorkommenden Monosaccharide, am Chiralitätszentrum, das am weitesten von der Aldehyd- oder Keton-Gruppe entfernt ist, dieselbe absolute Konfiguration wie D-Glycerinaldehyd!



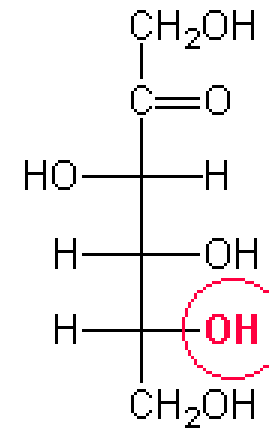
D-Glycerinaldehyd



D-Ribose



D-Glucose



D-Fructose

In der Fischer-Projektion eines D-Monosaccharids, befindet sich das am weitesten von der Carbonylgruppe entfernte Chiralitätszentrum immer auf der rechten Seite. Diejenigen mit der umgekehrten Konfiguration an dieser Stelle werden als L-Monosaccharide bezeichnet.

11. Kohlenhydrate

Konfiguration der Aldosen

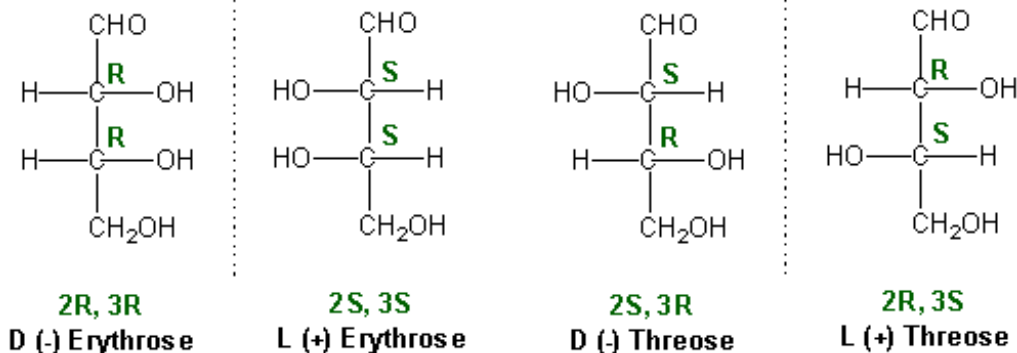
Die Anzahl der Chiralitätszentren definiert die Zahl der möglichen Stereoisomere: $z = 2^n$

⇒ Eine Aldotetrose hat also $2^2 = 4$ Stereoisomere

Stereoisomerie: Moleküle mit der gleichen Konstitution aber unterschiedlichen Geometrien oder Topologien

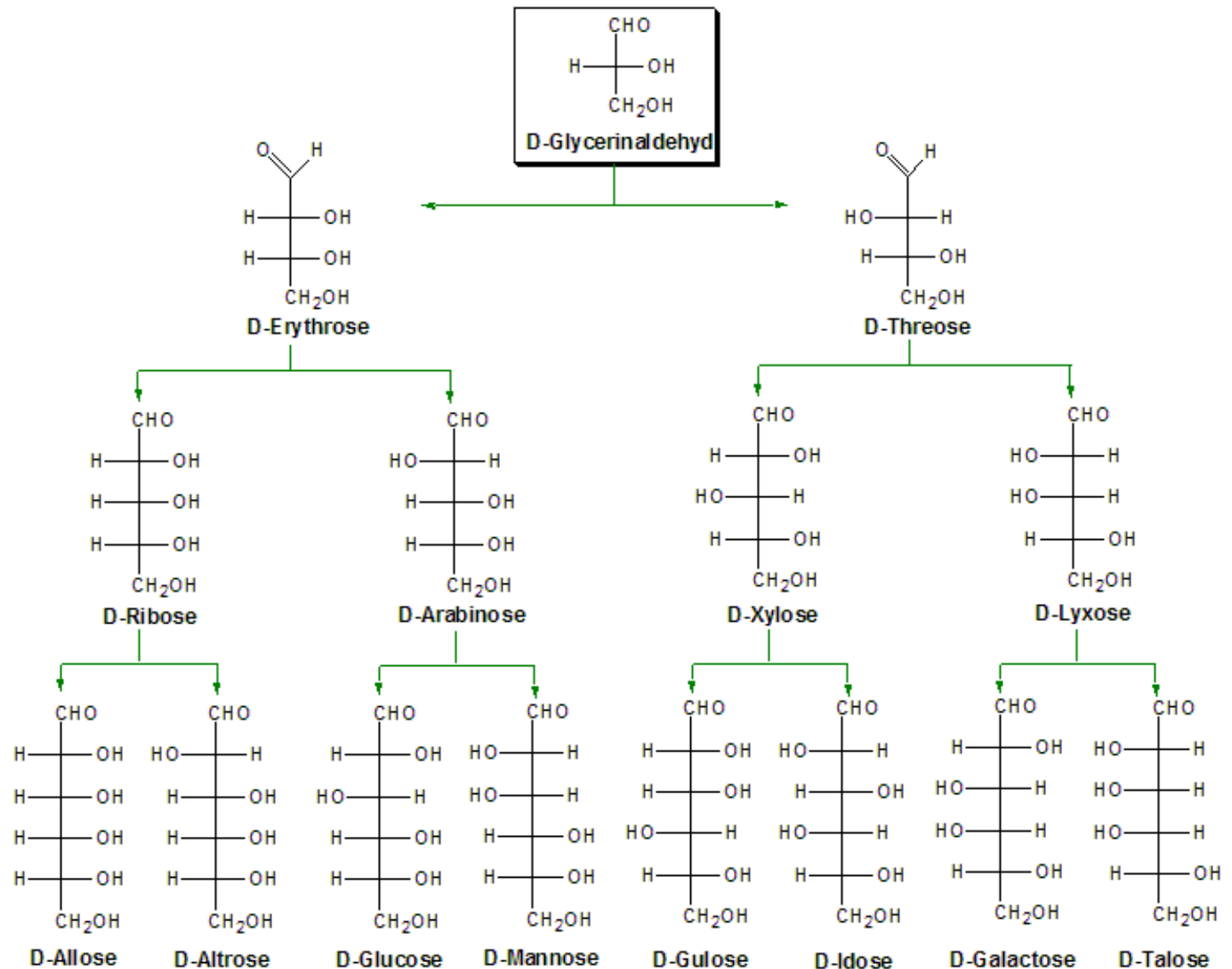
→ **Enantiomere:** Stereoisomere, die sich zueinander spiegelbildlich verhalten und identische Strukturen haben

→ **Diastereomere:** Stereoisomere, die sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten, die unterschiedliche Strukturen haben, und unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften haben



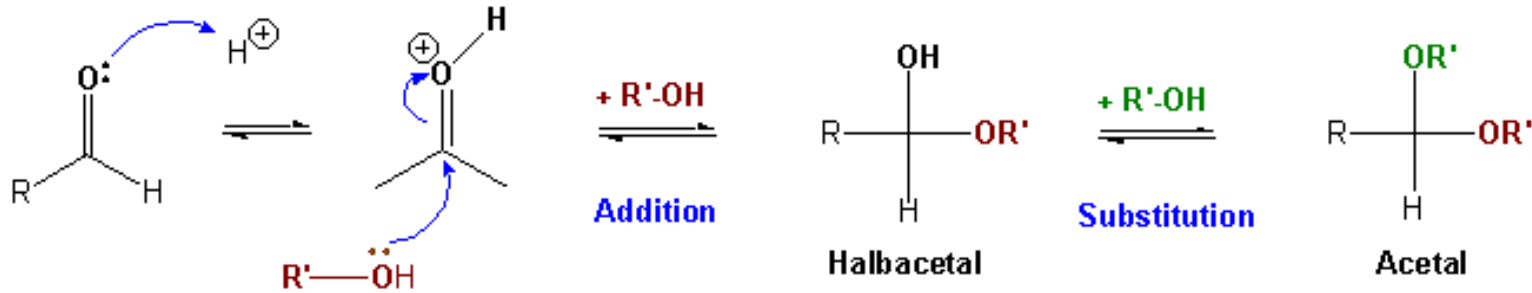
11. Kohlenhydrate

Übersicht über die
Aldosen $C_x(H_2O)_n$
mit $x = 3 - 6$

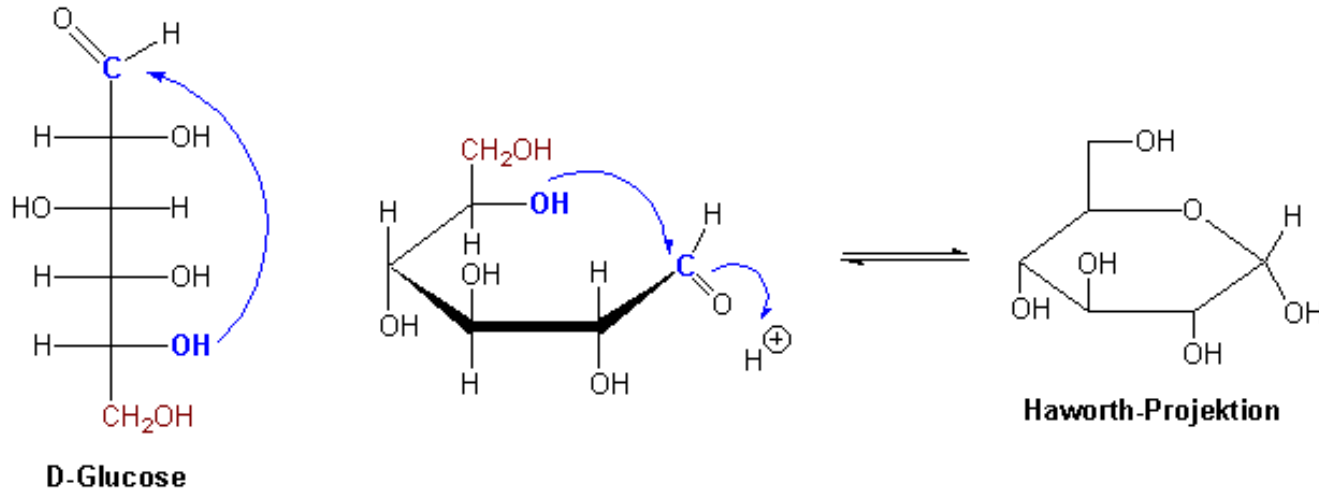


11. Kohlenhydrate

Aldehyde/Ketone reagieren mit Alkoholen zu Halbacetalen/Ketalen bzw. zu Acetalen/Ketalen



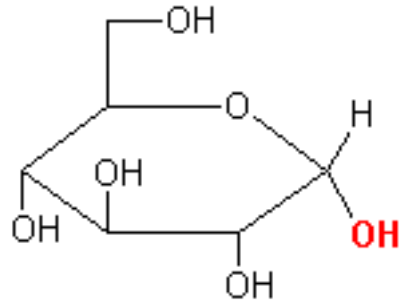
Monosaccharide sind Hydroxycarbonylverbindungen, die intramolekulare Halbacetale ausbilden. Darum liegen Hexosen und Pentosen in einem Gleichgewicht zwischen der offenkettigen und der cyclischen Halbacetalform vor, wobei die zweite stark überwiegt



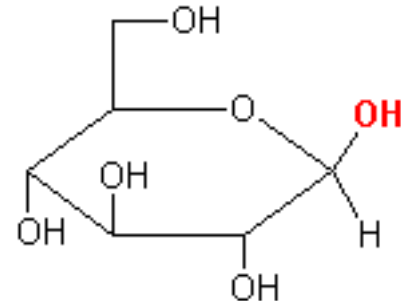
Die ringförmige Form der Glucose wird auch als Pyranose bezeichnet

11. Kohlenhydrate

Bei der Halbacetalbildung entstehen zwei neue Verbindungen, 2 Diastereomere, die sich in der Konfiguration der Halbacetalgruppe unterscheiden



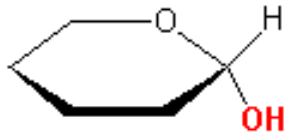
α - D - (+) - Glucopyranose



β - D - (+) - Glucopyranose

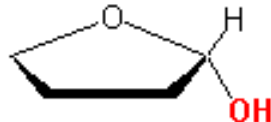
Das neu entstandene Chiralitätszentrum nennt man das anomere Kohlenstoffatom

Pyranose

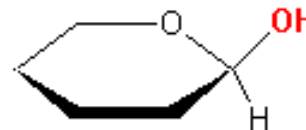


α - Anomer

Furanose

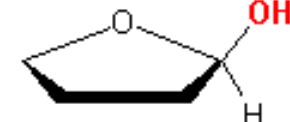


Pyranose



β - Anomer

Furanose

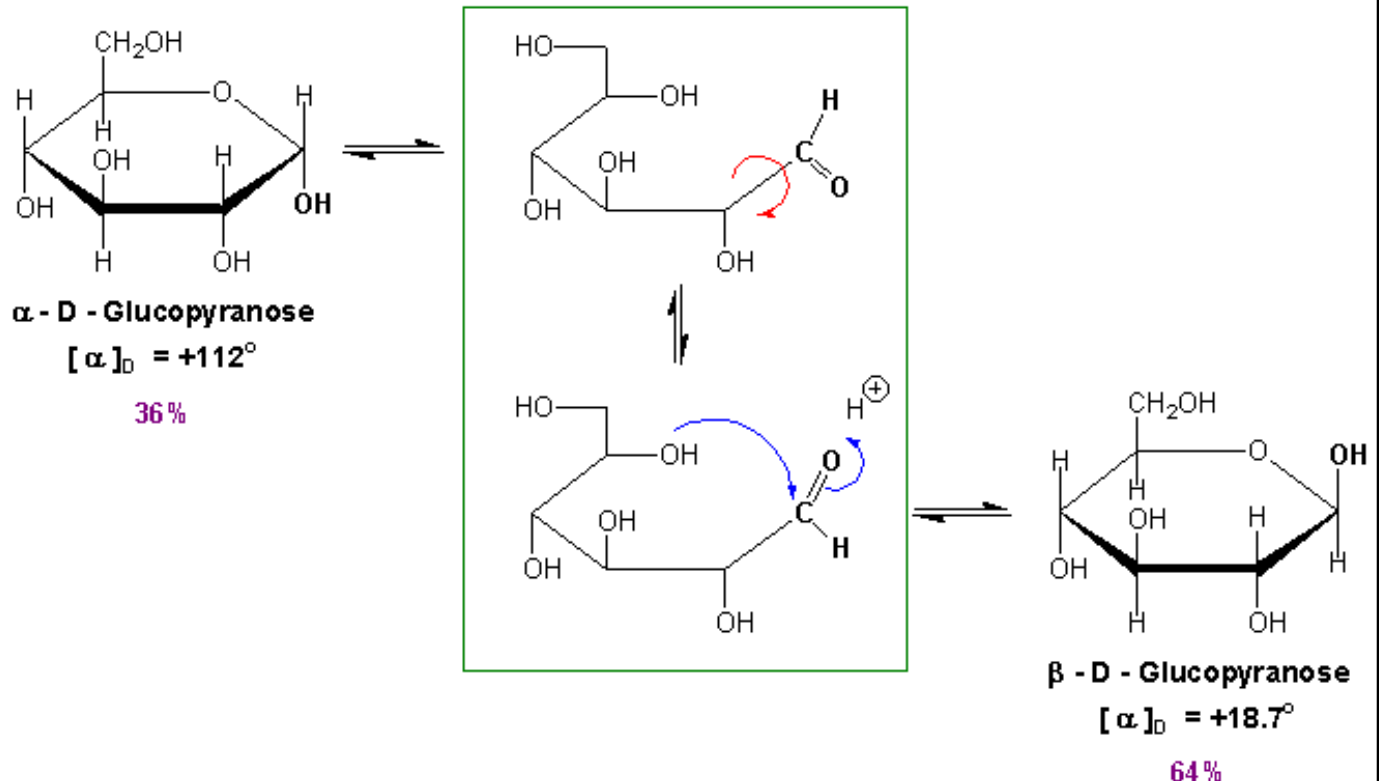


11. Kohlenhydrate

Mutarotation bei Monosaccharid Anomeren

Löst man kristalline α -D-(+)-Glucopyranose im Wasser und misst sofort den optischen Drehwert, erhält man den Wert $[\alpha]_D = +112^\circ$

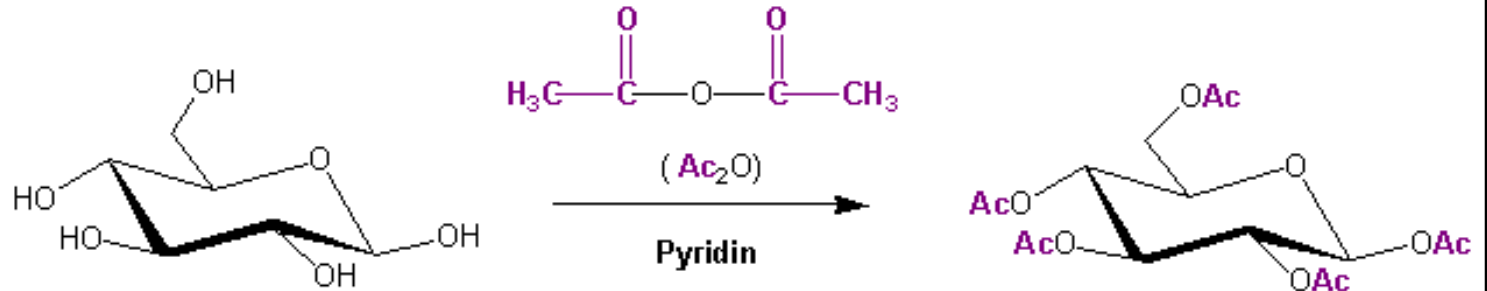
Dieser Wert steigt mit der Zeit bis auf $+52.7^\circ$ an und bleibt dann konstant. Diese Änderung lässt sich durch Zugabe von Säure oder Base beschleunigen.



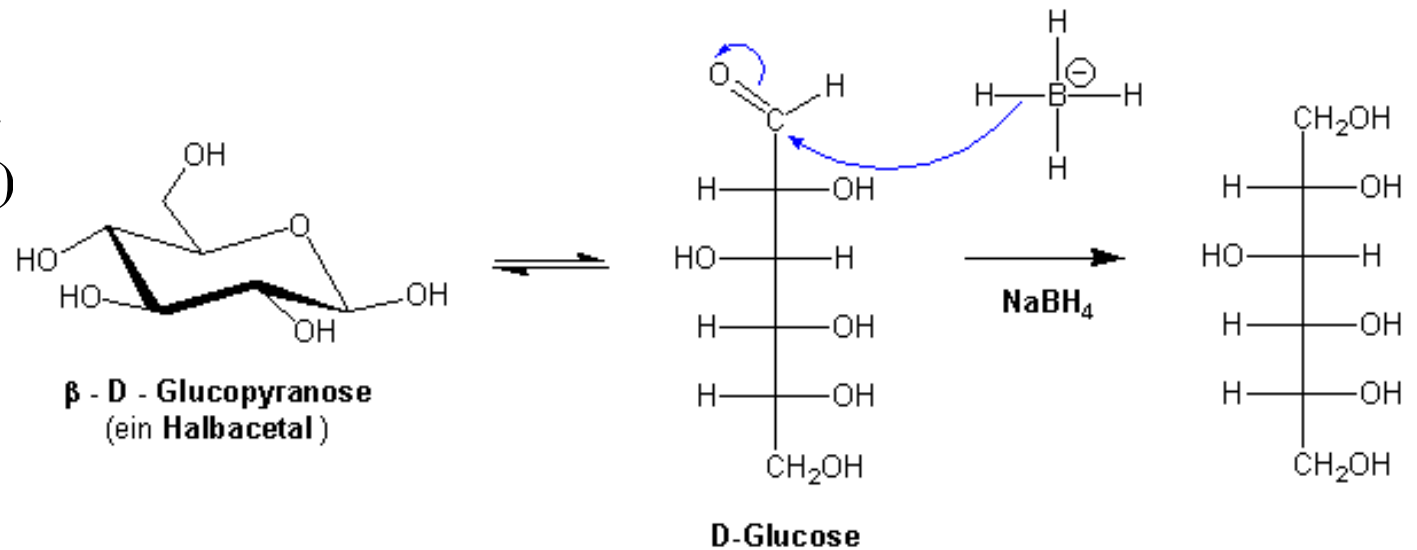
11. Kohlenhydrate

Chemie der Zucker

Ester-Bildung (Celluloseacetat)



Oxidation/Reduktion (Nachweisreaktionen)



12. Nucleinsäuren

Nucleinsäuren sind eine weitere Gruppe von Biopolymeren, die erstmals um 1860 aus Zellkernen (Nucleus) isoliert wurden

Die Molmasse einer Nucleinsäure kann bis zu $4 \cdot 10^9$ g/mol betragen!

Es gibt zwei Arten von Nucleinsäuren:

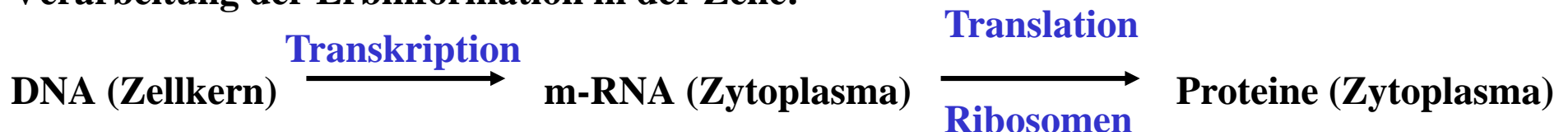
Desoxyribonucleinsäuren (DNS, DNA)

**Informationsspeicherung
(DNA im Zellkern)**

Ribonucleinsäuren (RNS, RNA)

**Informationsübertragung
(messenger m-RNA)
Proteinsynthese
(ribosomale r-RNA)
Aminosäuretransport
(transfer t-RNA)**

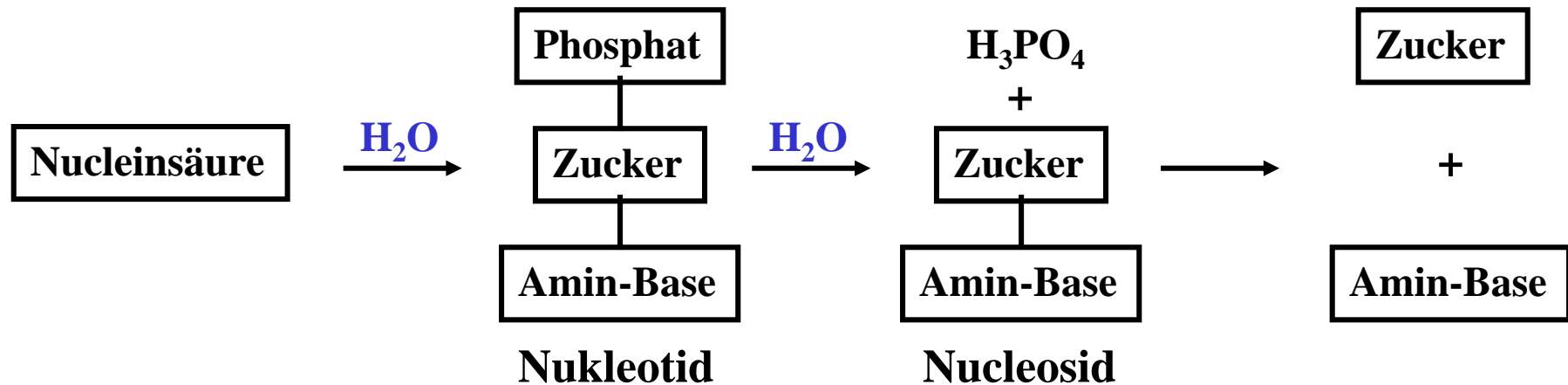
Verarbeitung der Erbinformation in der Zelle:



12. Nucleinsäuren

Bausteine der Nucleinsäuren

Bei der Hydrolyse einer Nucleinsäure erhält man Zucker, Phosphat und Amin-Basen:

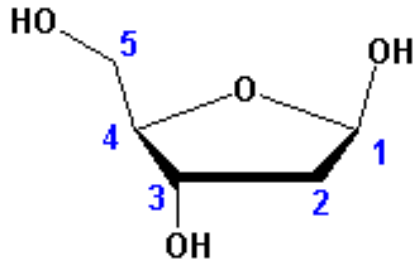


<u>Nucleinsäure</u>	<u>Zucker</u>	<u>Amin-Basen</u>
DNA	2-Desoxyribose	Cytosin, Thymin, Adenin, Guanin
RNA	D-Ribose	Cytosin, Uracil, Adenin, Guanin

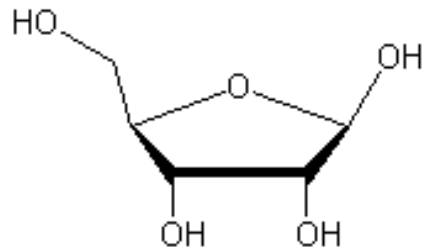
12. Nucleinsäuren

Bausteine der DNA und RNA

Zucker

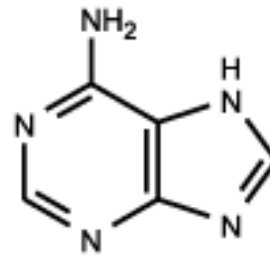


2-Desoxyribose

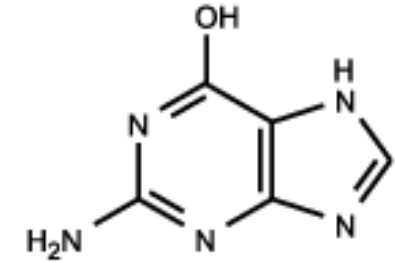


D-Ribose

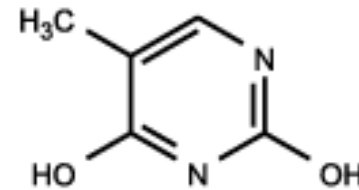
Amin-Basen



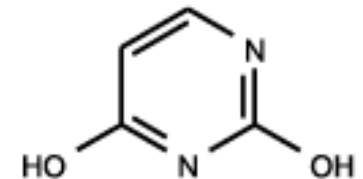
Adenin
(6-Amino-purin)



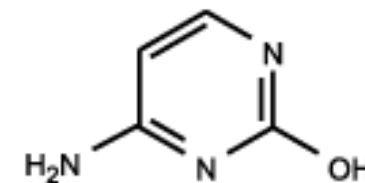
Guanin
(2-Amino-6-hydroxy-purin)



Thymin
(2,6-Dihydroxy-5-methyl-pyrimidin)



Uracil
(2,6-Dihydroxy-pyrimidin)



Cytosin
(2-Hydroxy-6-amino-pyrimidin)

12. Nucleinsäuren

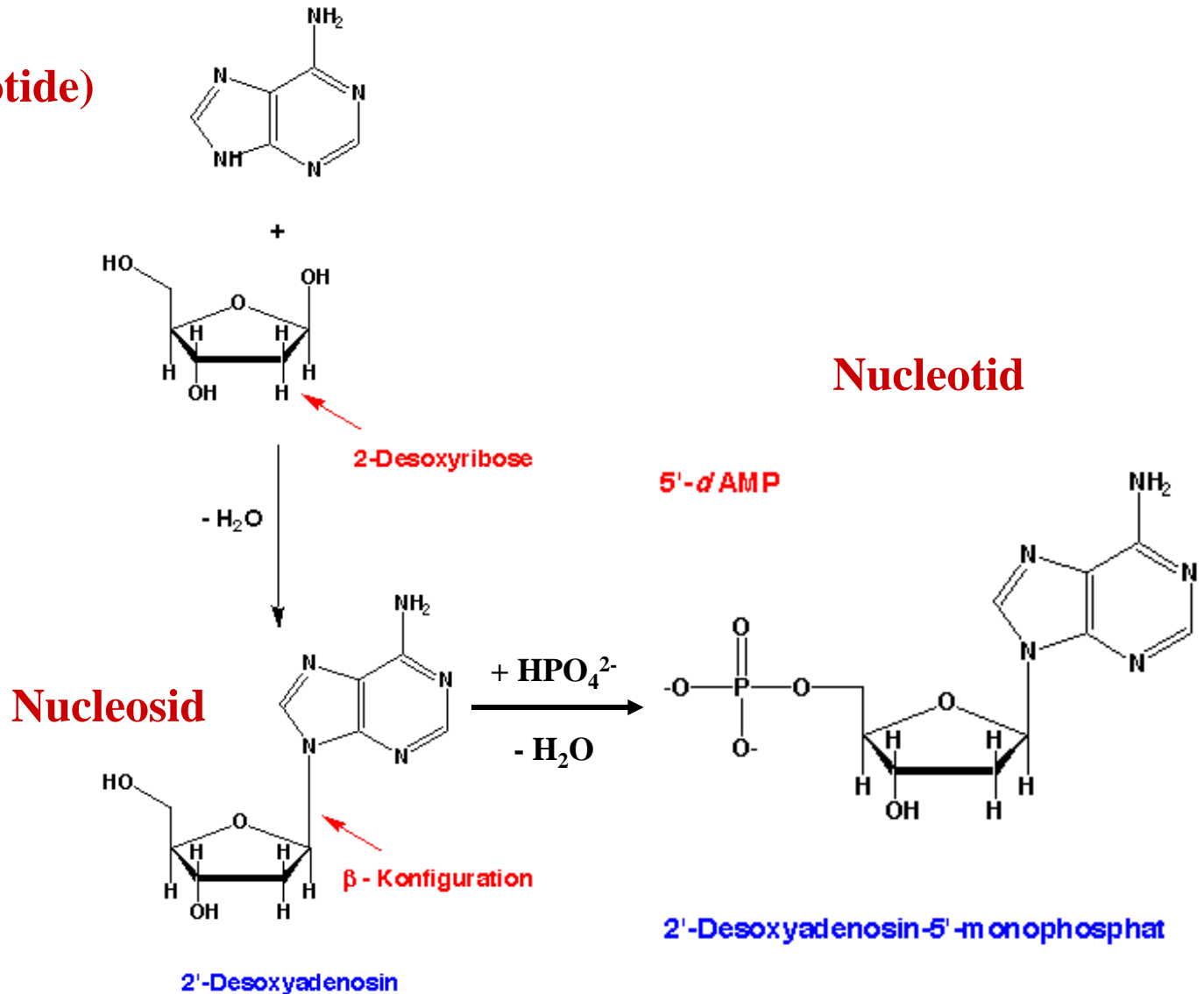
Aufbau der DNA (Nucleoside und Nucleotide)

dAMP =
Desoxyadenosin-
monophosphat

dGMP =
Desoxyguanosin-
monophosphat

dCMP =
Desoxycytidin-
monophosphat

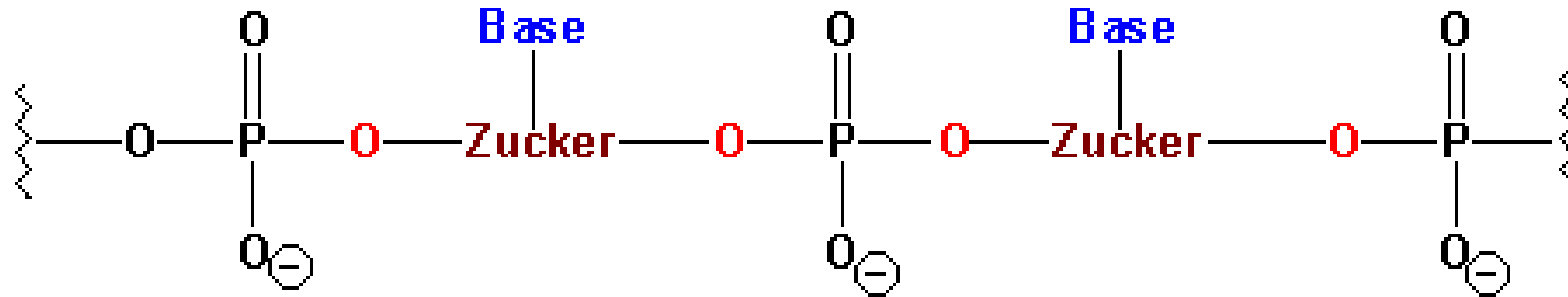
dTMP =
Desoxythymidin-
monophosphat



12. Nucleinsäuren

Aufbau der DNA (Primärstruktur)

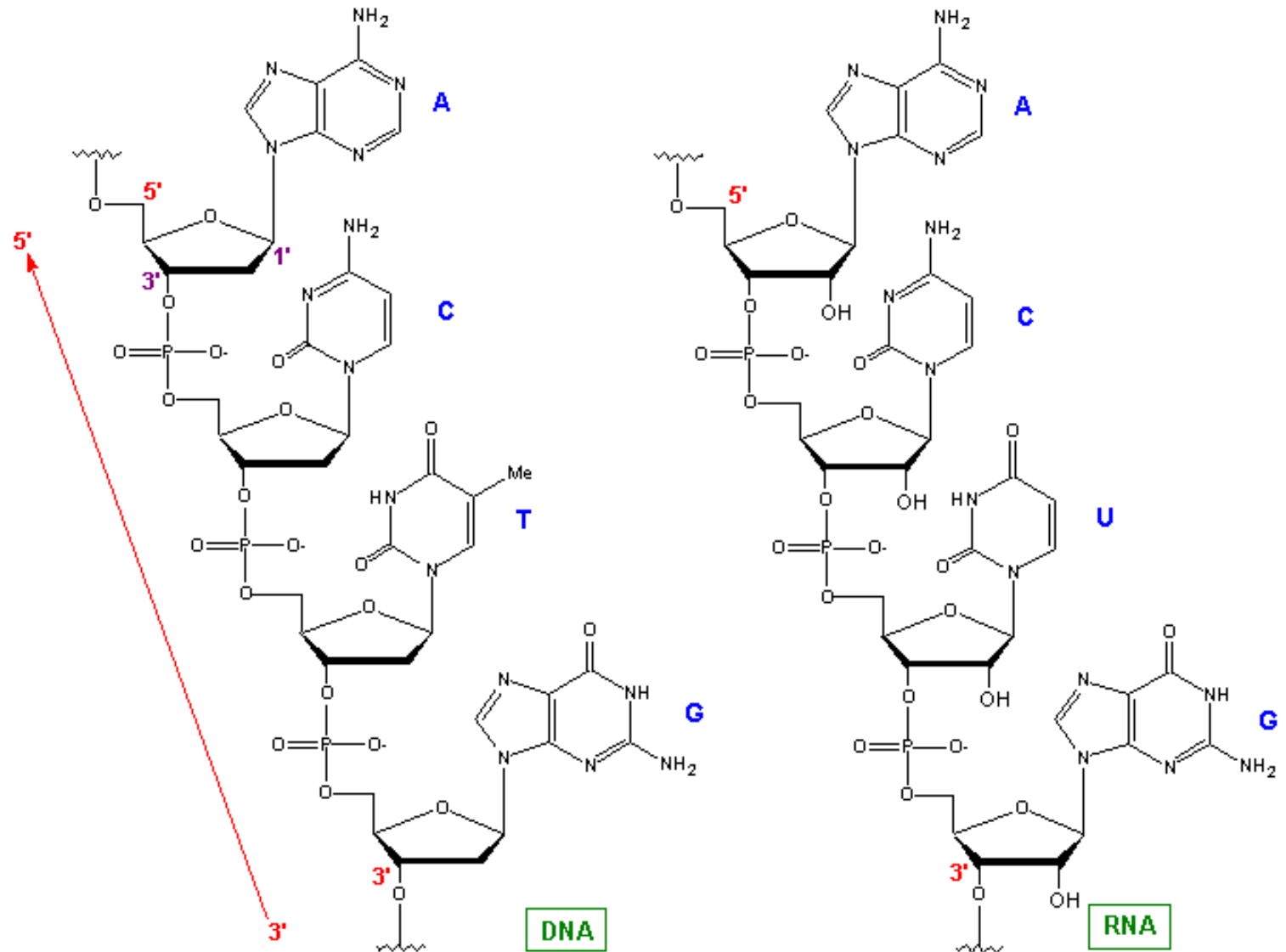
Die Polymerkette entsteht durch wiederholtes Knüpfen von Phosphatester-Brücken von C5 der Zucker-Einheit des einen Nucleotids zu C3 des Zuckers eines anderen



Das eine Ende der Polymerkette hat eine freie Hydroxylgruppe an C3' (3'-Ende) und das andere eine Phosphateinheit an C5 (5'-Ende)

12. Nucleinsäuren

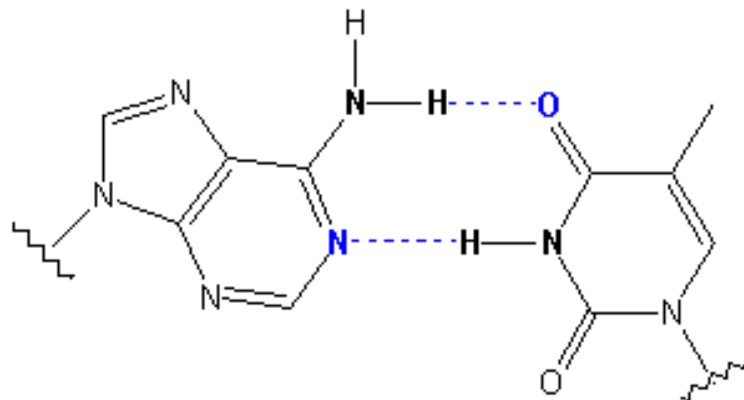
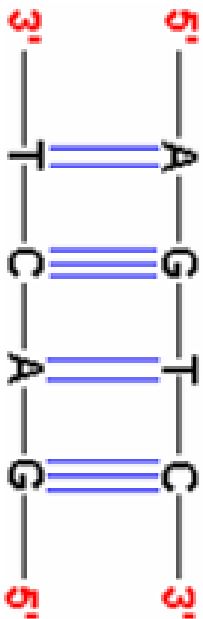
Aufbau der DNA und RNA



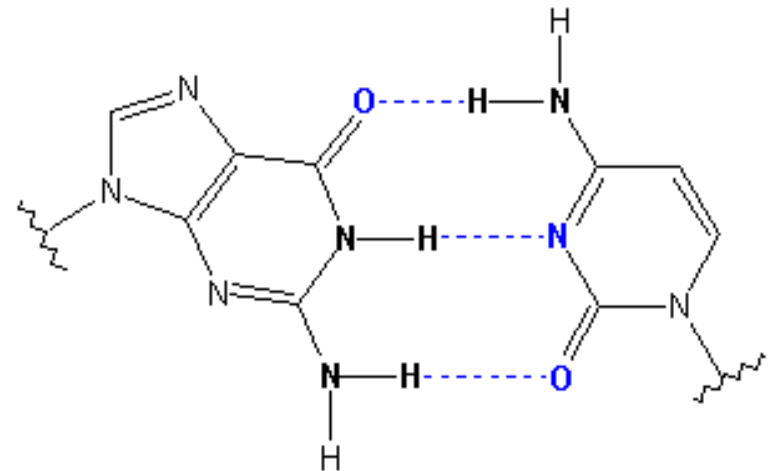
12. Nucleinsäuren

Sekundärstruktur der DNA (1953 durch J. Watson und F. Crick entschlüsselt)

- DNA ist eine Doppelhelix-Struktur, die aus zwei Strängen mit komplementärer Basensequenz besteht
- Das Verhältnis von Adenin zu Thymin sowie Guanin zu Cytosin ist stets eins zu eins
- Die Basen A und T sowie die Basen G und C sind über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden



$$\Delta G^\circ \sim -1.2 \text{ kcal/mol}$$

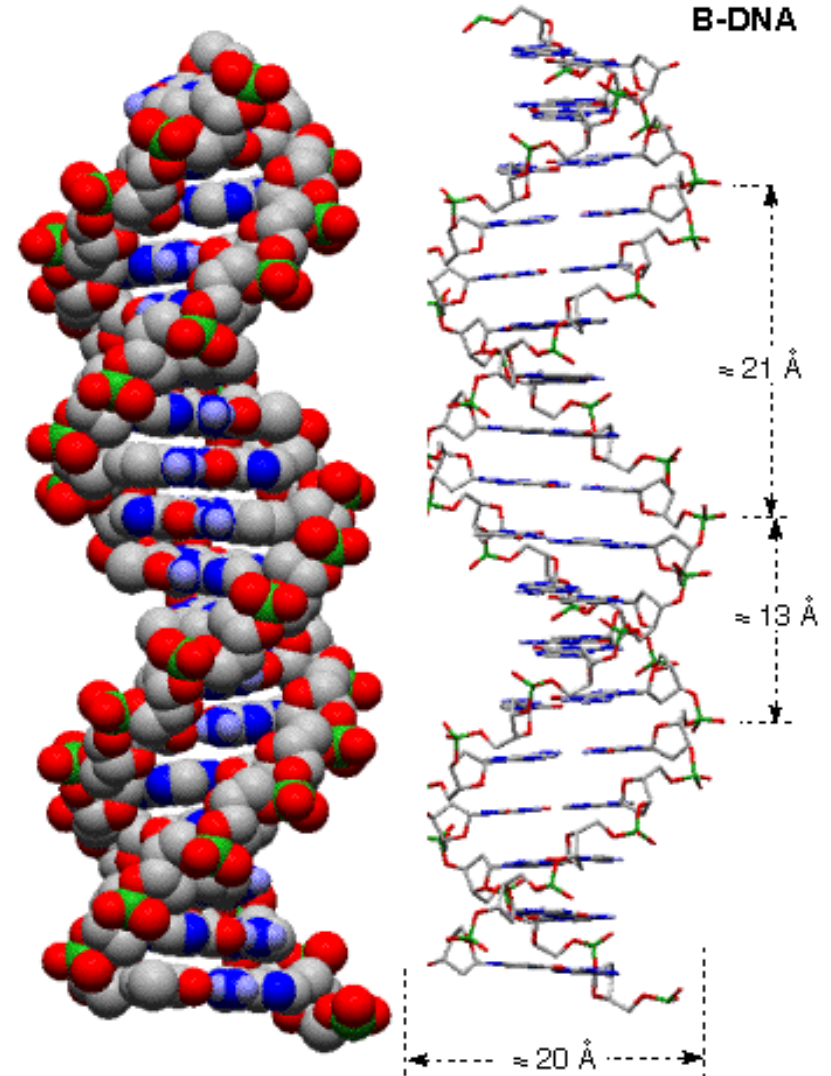
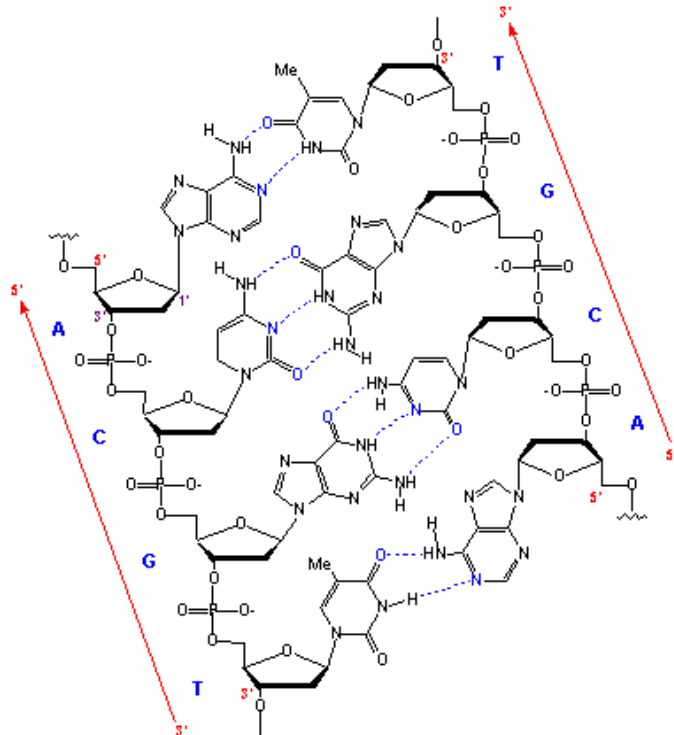


$$\Delta G^\circ \sim -2.4 \text{ kcal/mol}$$

12. Nucleinsäuren

Sekundärstruktur der DNA

Aufgrund struktureller Gegebenheiten ist die Anordnung, in der die Wasserstoffbrücken optimal ausgebildet sind und die sterische Abstoßung minimiert ist, die Doppelhelix

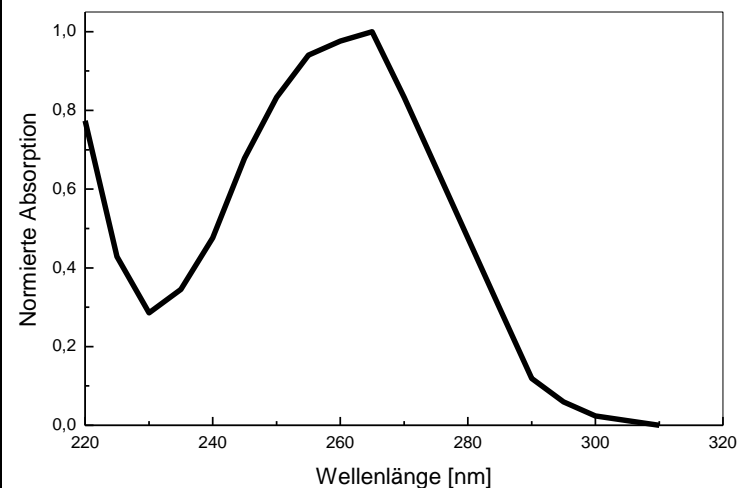


12. Nucleinsäuren

Spektroskopische Analyse der DNA/RNA

Spezies	λ_{\max} [nm]	ϵ [l \cdot mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]	Übergang
Adenin	260	13400	n- π^* , π - π^*
Guanin	275	8100	n- π^* , π - π^*
Cytosin	267	6100	n- π^* , π - π^*
Thymin	264	7900	n- π^* , π - π^*
AMP	260	15500	n- π^* , π - π^*
ss-poly-AMP	260	10600	n- π^* , π - π^*
ds-poly-AMP	258	9600	n- π^* , π - π^*

Absorptionsspektrum von dTMP

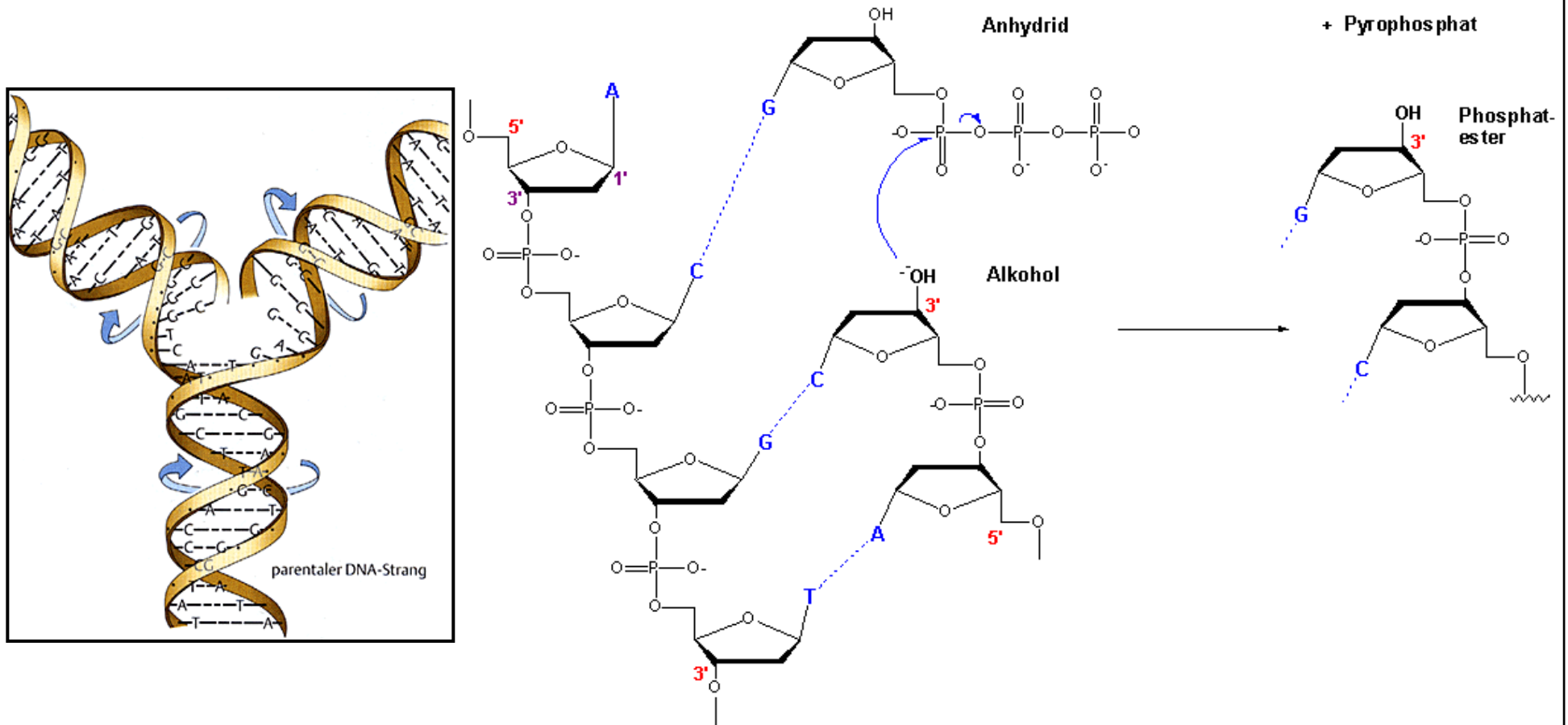


Informationen aus dem UV-Absorptionsspektrum

- **AT- bzw. GC-Gehalt**
- **Einzel- oder Doppelhelix**
- **Thermische Stabilität der DNA**
- **Schmelzpunkt der DNA (Temperatur bei welcher die Doppelhelix aufgespalten wird)**

Exkurs: DNA-Replikation

Bei der Zellteilung wird die DNA-Doppelhelix in Einzelstränge zerlegt und neu aufgebaut



Addition eines Triphosphates → DNA-Kettenverlängerung + Pyrophosphat

12. Nucleinsäuren

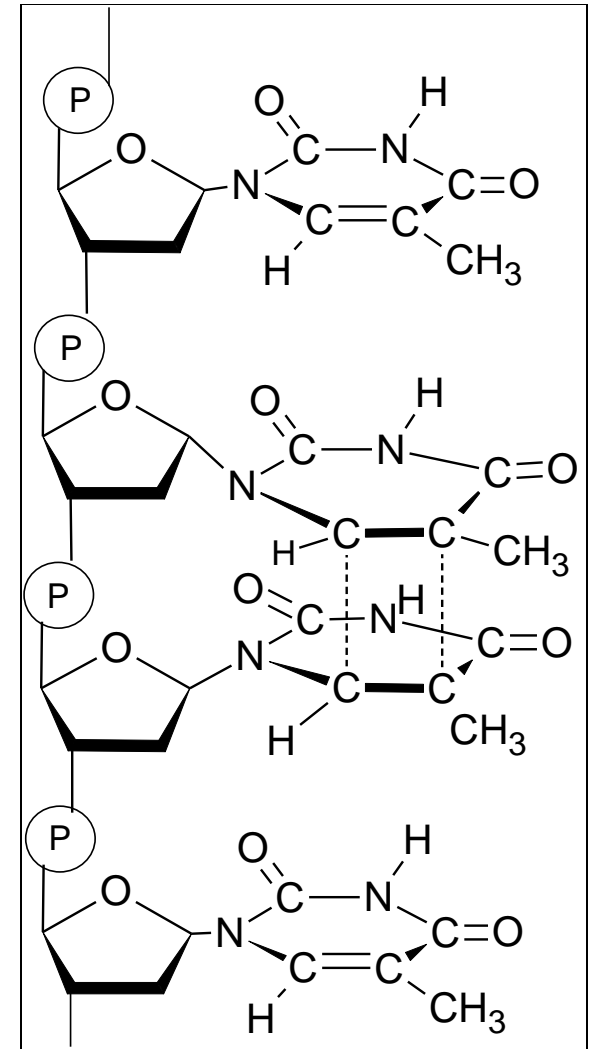
Mutation der DNA

Mutation = Änderung der Basensequenz einer DNA-Sequenz

Tritt beim Kopiervorgang auf, nachdem die DNA vorher chemisch oder photochemisch modifiziert wurde (krebserregende Chemikalien)

Mechanismus der photochemischen Mutation

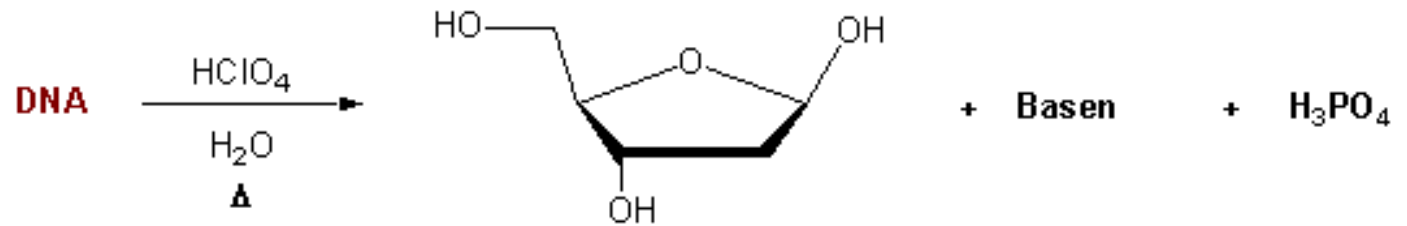
- 1. UV-C Strahlung (200 – 280 nm) wird von Purin- und Pyrimidinbasen absorbiert**
- 2. Reaktion zwischen benachbarten Thyminbasen (2+2 Cycloaddition) führt zum Kettenbruch**
- 3. Fehler beim Kopieren der DNA**



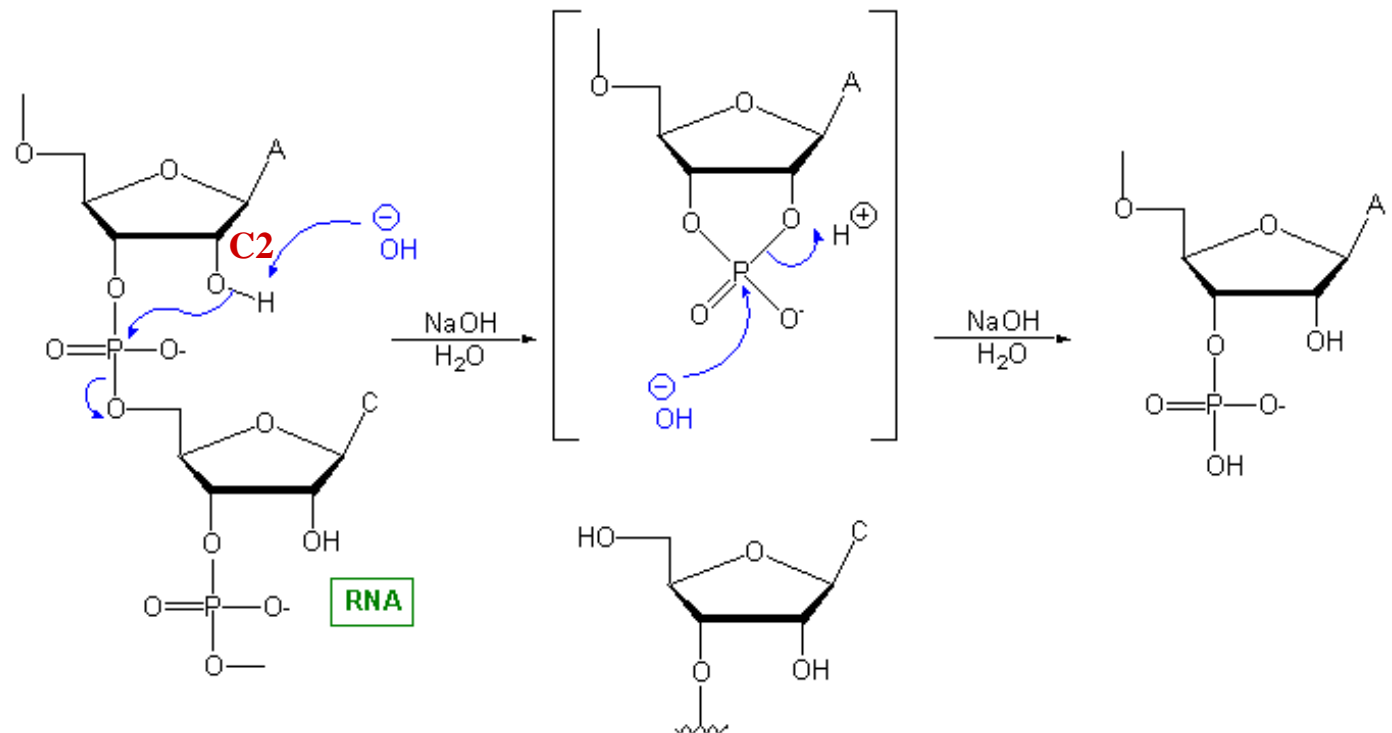
12. Nucleinsäuren

Chemische Eigenschaften von RNA und DNA

Zur sauren Hydrolyse wird eine starke Säure benötigt



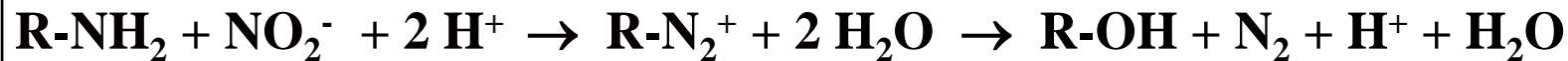
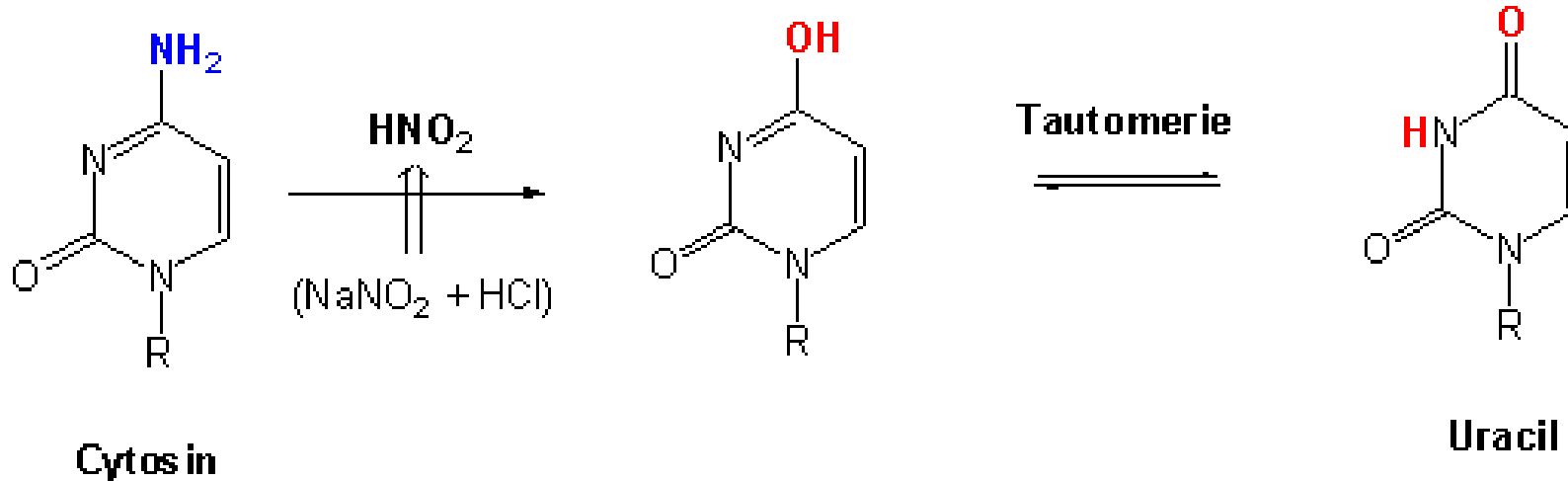
Unter basischen Bedingungen ist DNA relativ stabil, während RNA schnell abgebaut wird
(Bei der DNA fehlt die Hydroxylgruppe an C2)



12. Nucleinsäuren

Chemische Eigenschaften von RNA und DNA

Die Aminogruppen von Adenin, Cytosin und Guanin lassen sich durch Reaktion mit HNO_2 bzw. mit NO_2^- ($\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$) in OH-Gruppen umwandeln



Nitrierung: Cytosin \rightarrow Uracil (Punktmutation)

12. Nucleinsäuren

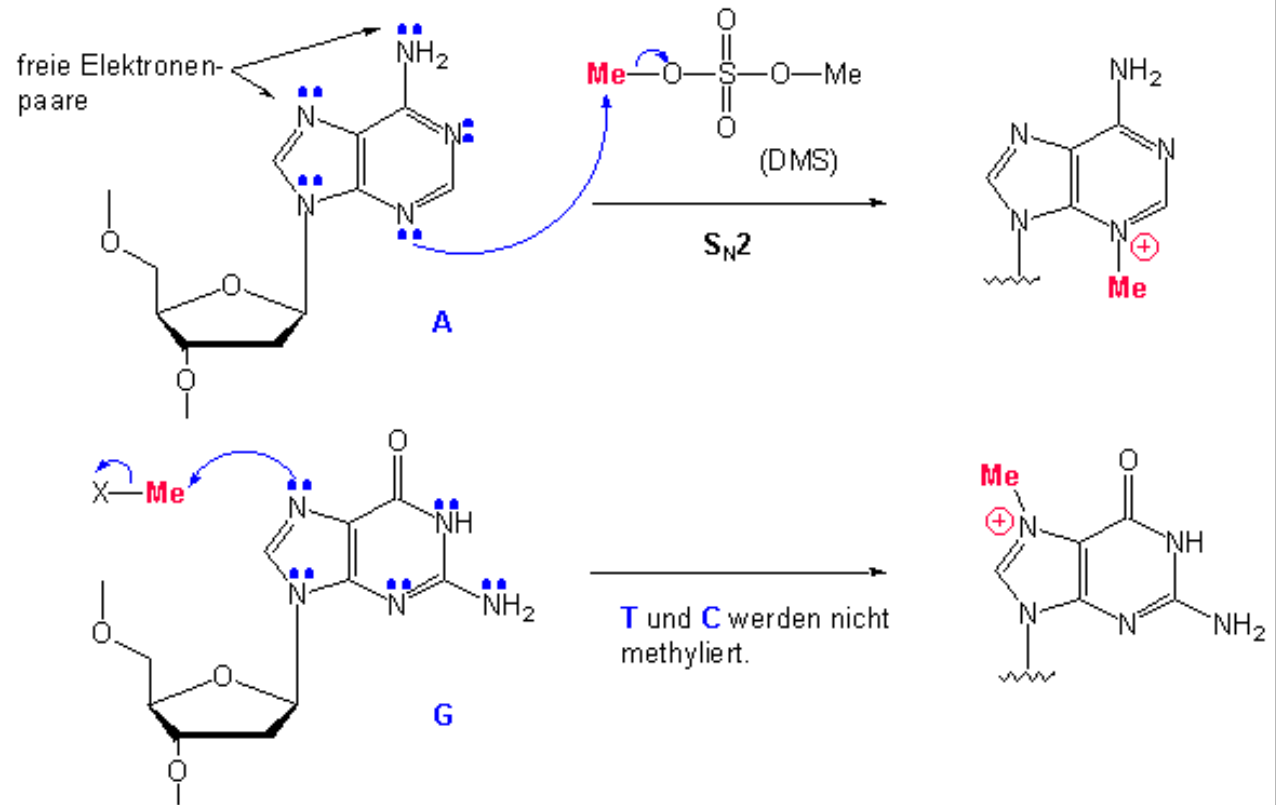
Chemische Eigenschaften von RNA und DNA

Die Basen lassen sich an den Stickstoffatomen (freie Elektronenpaare) alkylieren

Die glykosidische Bindung einer methylierten Purinbase ist durch Erhitzen bei neutralen pH leicht spaltbar, wodurch der Zucker ohne Base zurückbleibt.

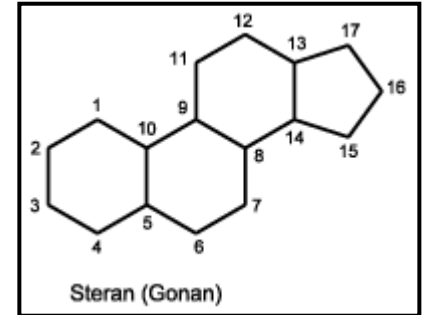
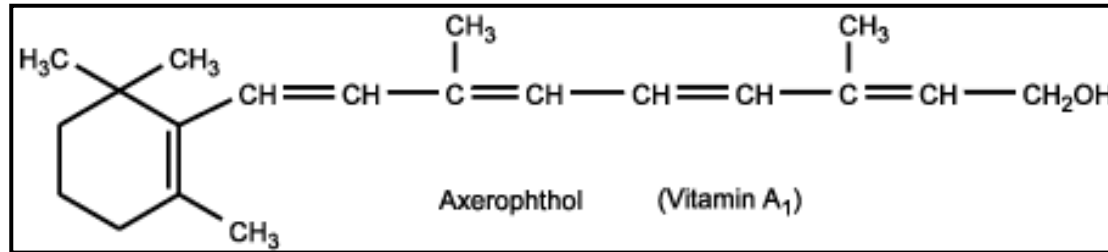
Diese Veränderung (Mutation) der DNA kann auch also zur Entartung von Zellen führen.

Alkylierende Chemikalien sind daher krebserregend.



13. Weitere Biomoleküle

Übersicht



Stoffklasse

Kohlenhydrate

Proteine

Nucleinsäuren

Lipide (Fette)

Phospholipide (Lecithin)

Terpene (Isopren)

Steroide (Steran)

Heterozyklen (Biotin)

Porphyrine

Funktionen

Energiespeicher, Zellwände

Strukturaufbau, Enzyme, Metalloenzyme

Energiespeicher, Informationsspeicher

(Zell)Membranen

(Zell)Membranen

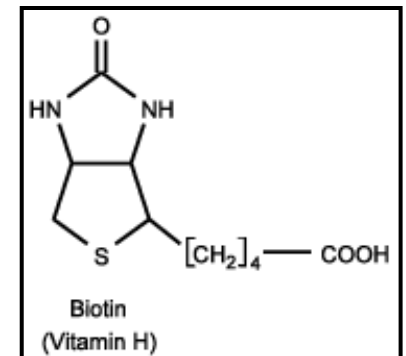
Pflanzeninhaltsstoffe, Vitamine, Hormone, Pigmente

Vitamine, Hormone

Vitamine, Co-Faktoren

Vitamine, Pigmente, Enzyme,

Transportproteine



13. Weitere Biomoleküle

Viele Biomoleküle, z.B. Metalloenzyme, enthalten Metallzentren, welche durch organische Gruppen (Aminosäuren etc.) koordinativ gebunden sind und dadurch erst katalytisch oder strukturell wirksam werden

Chemische Elemente in der Biologie

In größeren Mengen nötig

In Spuren essentiell

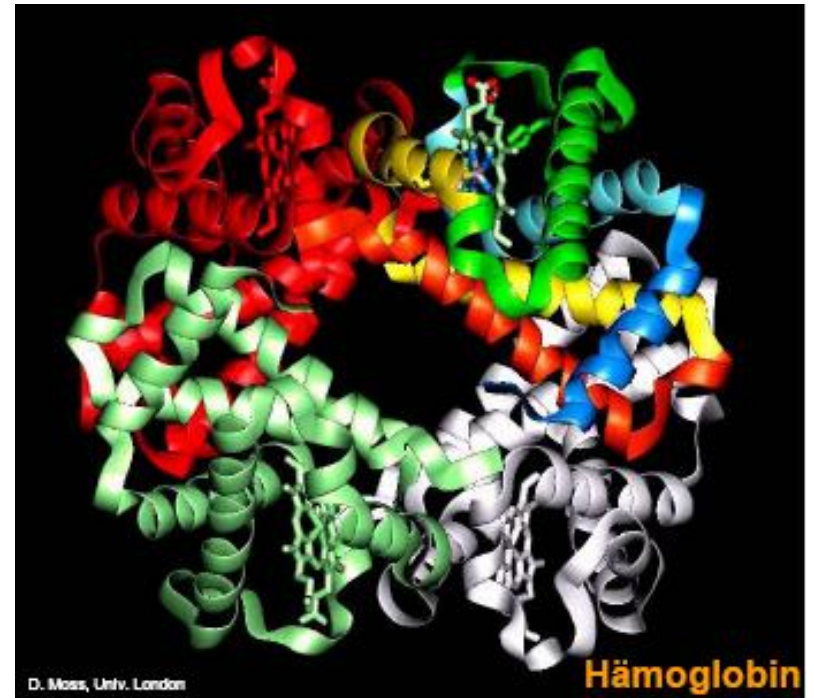
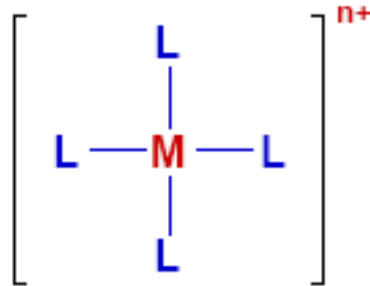
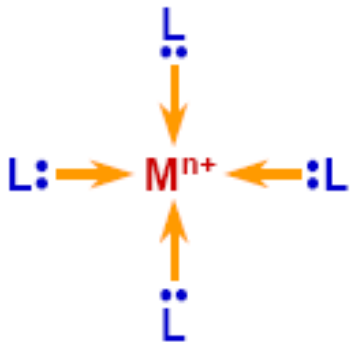
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac															

13. Weitere Biomoleküle

Metallkomplexe

Entstehen durch koordinative Bindungen zwischen Metallatomen und Reaktionspartnern mit freien Elektronenpaaren (Liganden):

Metallatom M + Liganden L → Komplex

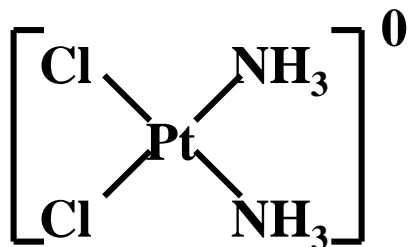


Bsp.: Bindung von Fe^{2+} in der Häm-Gruppe des Hämoglobins

13. Weitere Biomoleküle

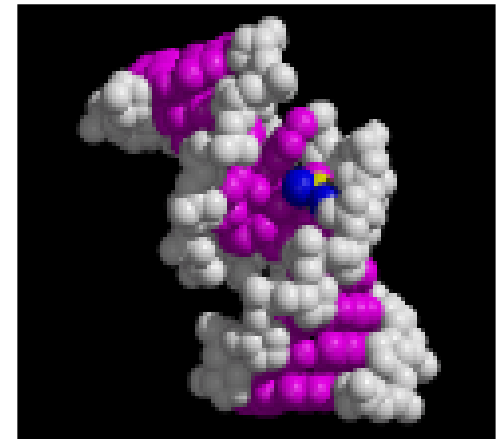
Metallkomplexe: Cis-Platin → Interkalation in DNA-Furchen

cis-Diammin-dichloro-platin(II) (Peyrones Salz)



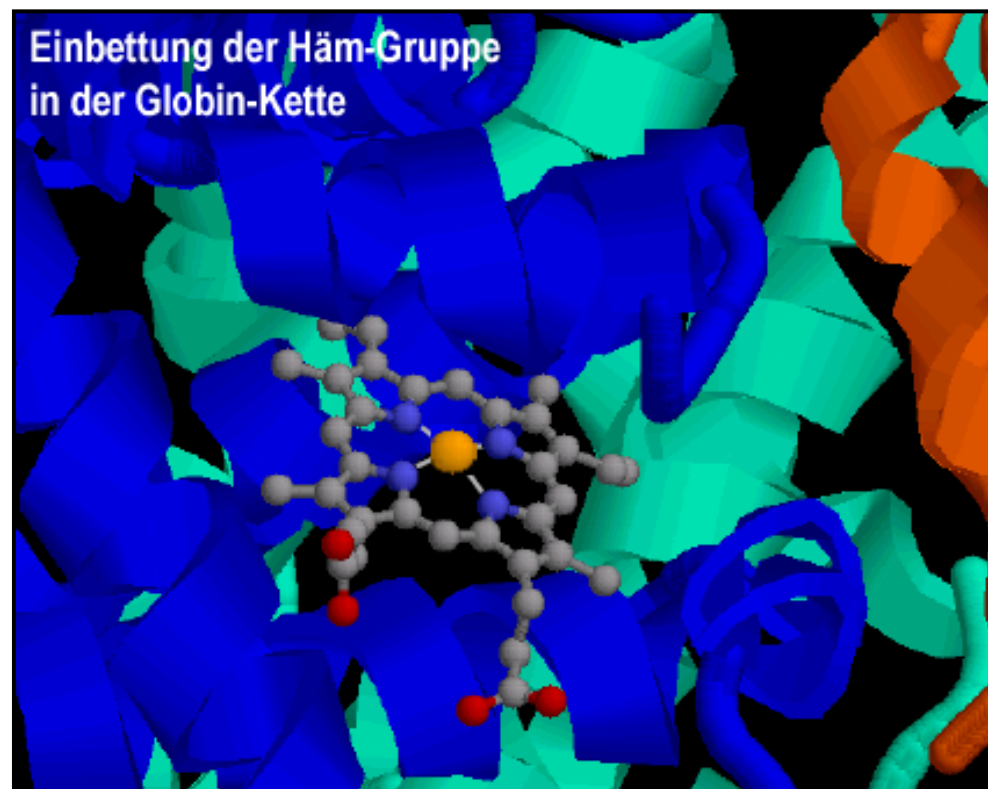
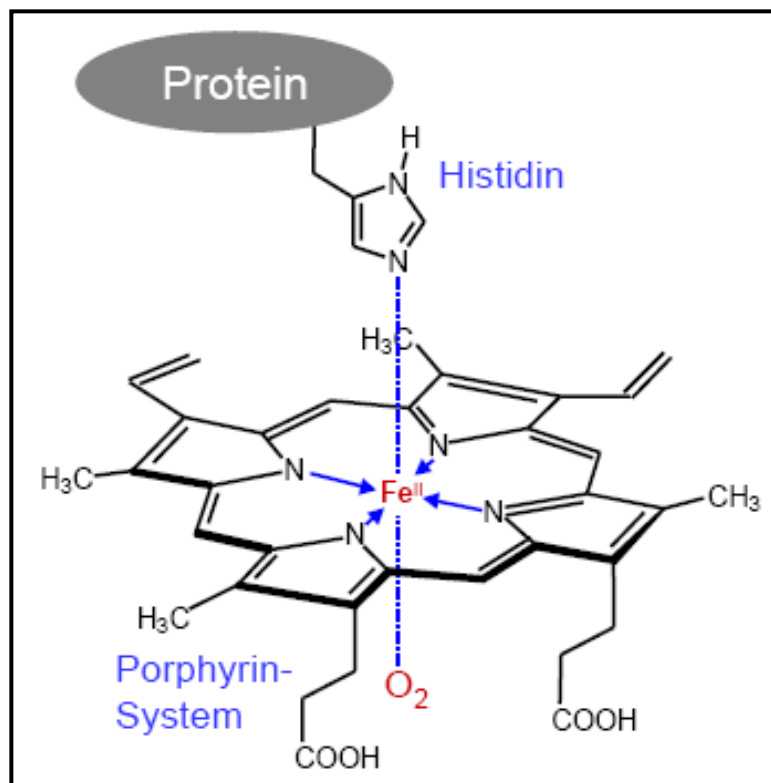
Das quadratisch-planare cis-Platin stört die DNA-Struktur und führt zum Absterben der Zelle

⇒ Chemotherapeutikum bei Bronchialkarzinomen und Tumoren im Urogenitaltrakt



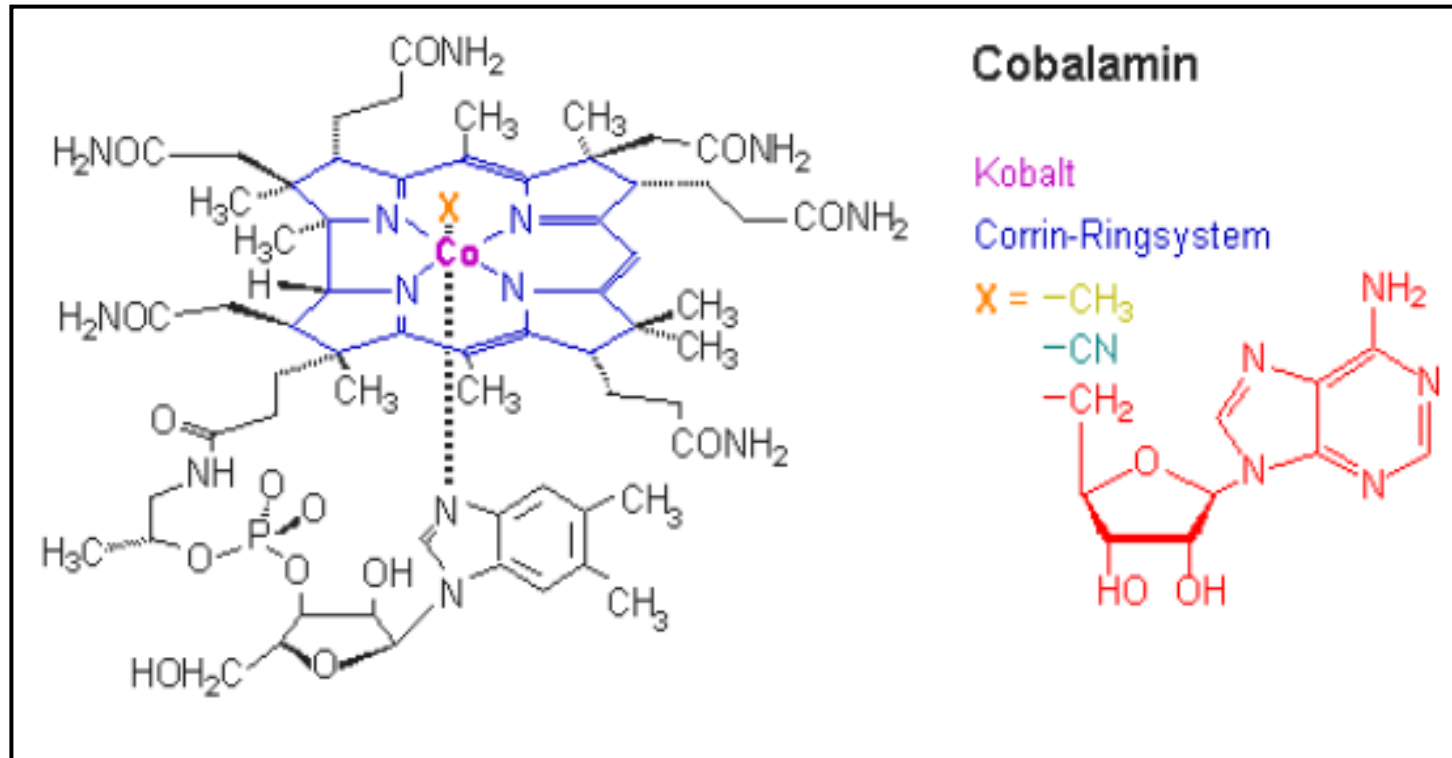
13. Weitere Biomoleküle

Metallkomplexe: Hämoglobin → Sauerstofftransport



13. Weitere Biomoleküle

Metallkomplexe: Cobalamin und Vitamin B₁₂ → Transfer von Methylgruppen



X = -CN

Cyanocobalamin

X = -CH₃

Methylcobalamin

X = -dRib-A

5'-Desoxyadenosylcobalamin

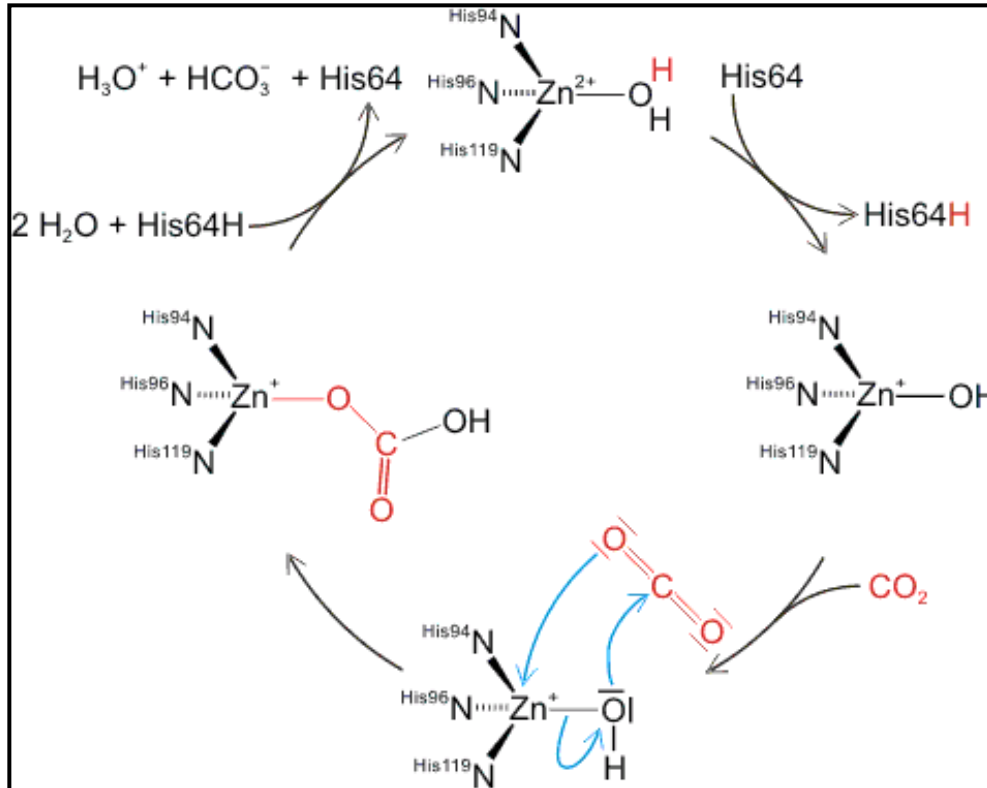
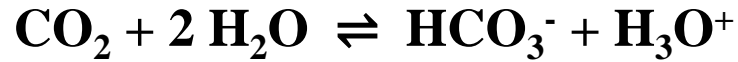
Vitamin B₁₂

Cosubstrat bei Methylierungen

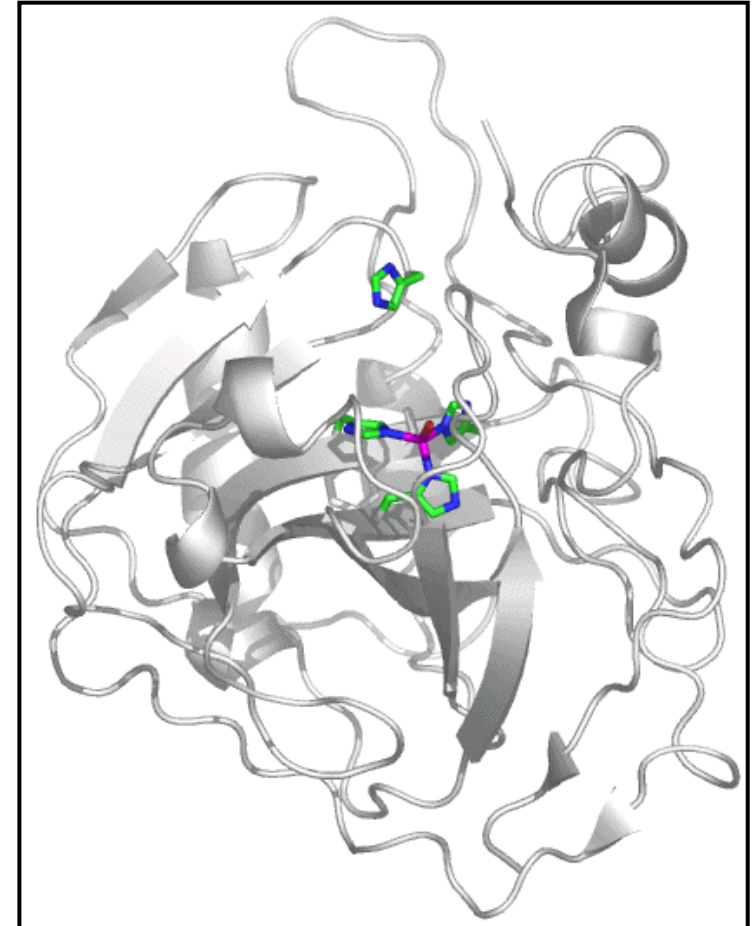
Coenzym bei Isomerisierungen

13. Weitere Biomoleküle

Metallkomplexe: Das Zn-Enzym Carboanhydrase → CO₂ Löslichkeit in Blut



Viele andere Zink-Enzyme dienen der Hydrolyse polarer Bindungen, z.B. Proteasen und Esterasen



Einsträngiges Protein bestehend aus 260 Aminosäuren