

## Prof. Dr. Andreas Speicher

Universität des Saarlandes

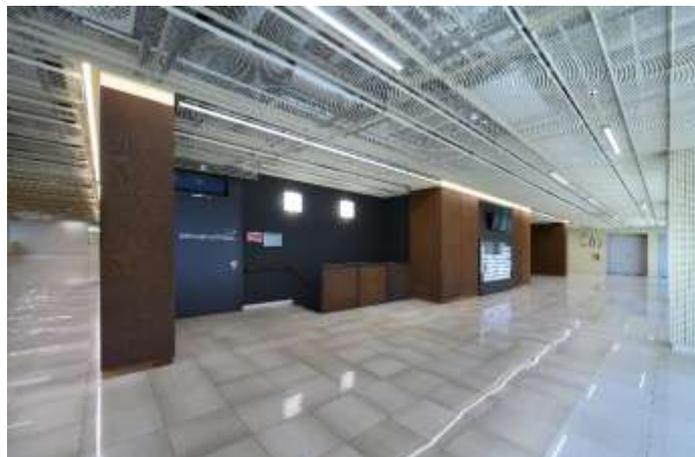
Organische Chemie

Universität, Gebäude C4 2, 66123 Saarbrücken

Tel: +49(0)681-302-2749

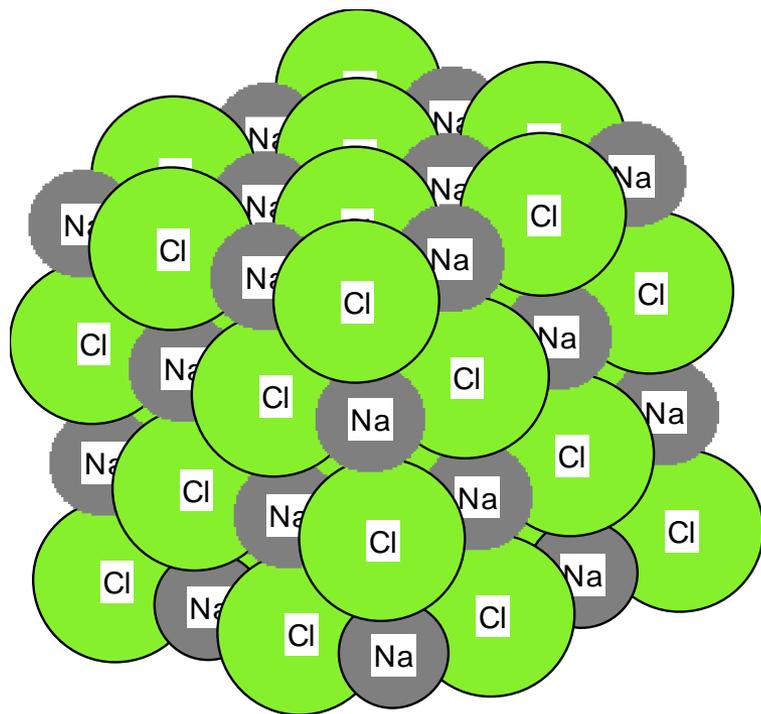
e-Mail: [anspeich@mx.uni-saarland.de](mailto:anspeich@mx.uni-saarland.de)

<https://www.uni-saarland.de/fakultaet-nt/speicher>



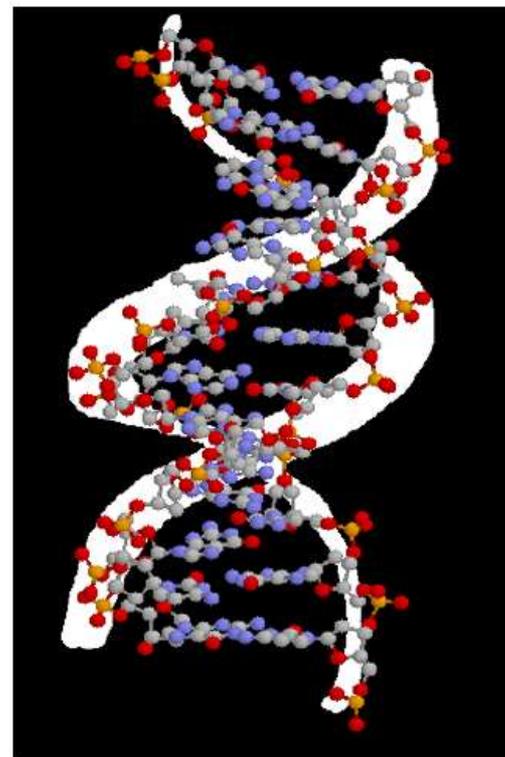
# 1. Organische Chemie – Die Chemie des Kohlenstoffs

## Anorganische Chemie



NaCl (Kochsalz)

## Organische Chemie



DNS (Desoxyribonukleinsäure)

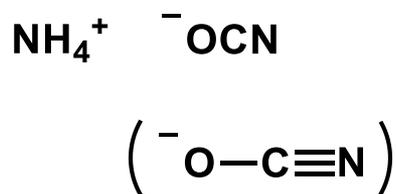
?

# 1. Organische Chemie – Die Chemie des Kohlenstoffs

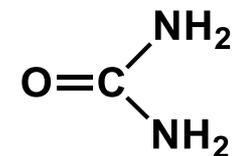
Anorganisch

Organisch

Friedrich Wöhler 1828



$\Delta T$



Harnstoff

- Mineralische Materie
- alle Elemente
- Ionen (-bindungen)
- Kristalle
- „hart“

- Lebende Materie
- C, H, O, N (98%), P, S, ....
- kovalente (Atom-)Bindungen
- unpolare – polare Verbindungen
- „weich“

# 1. Organische Chemie – Die Chemie des Kohlenstoffs

Gruppe

Periode

Legend:

- Alkalimetalle
- Erdalkalimetalle
- Übergangsmetalle
- Metalle
- Halbmetalle
- Nichtmetalle
- Halogene
- Edelgase

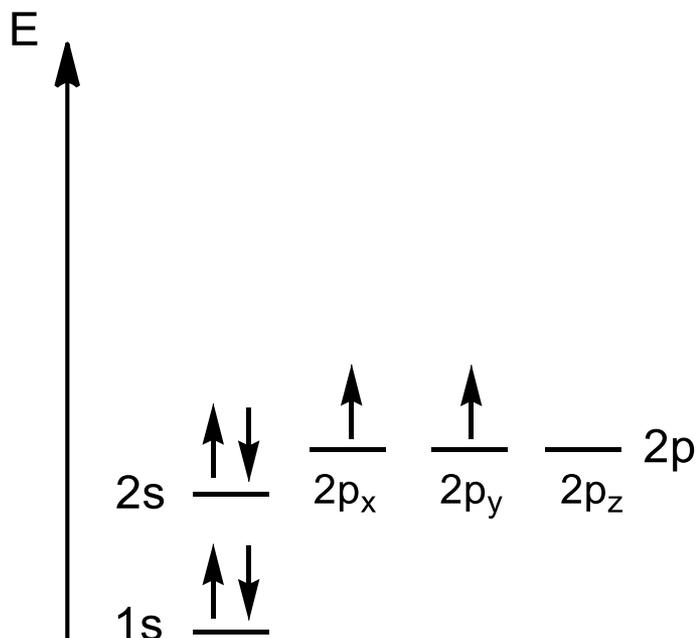
Legend:

- natürliche Elemente
- künstliche Elemente
- radioaktive Elemente

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
2 3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3 11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4 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
5 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
6 55 Cs	56 Ba	57 -71	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
7 87 Fr	88 Ra	89 -103	104 Rf	105 Ha	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh		
Lanthanoide	57 La	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		
Actinoide	89 Ac	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		

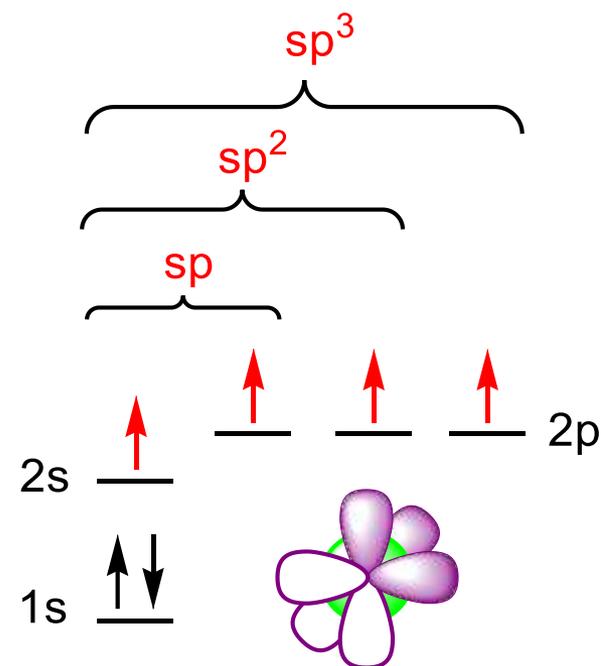
- **Nichtmetall**
- **vierwertig, kovalente Bindungen**

## Chemische Bindungen mit Kohlenstoff → Elektronenkonfiguration ?



**Grundzustand:**  $1s^2, 2s^2, 2p^2$   
4 „Außenelektronen“, aber  
→ nur zweiwertig, kein Oktett

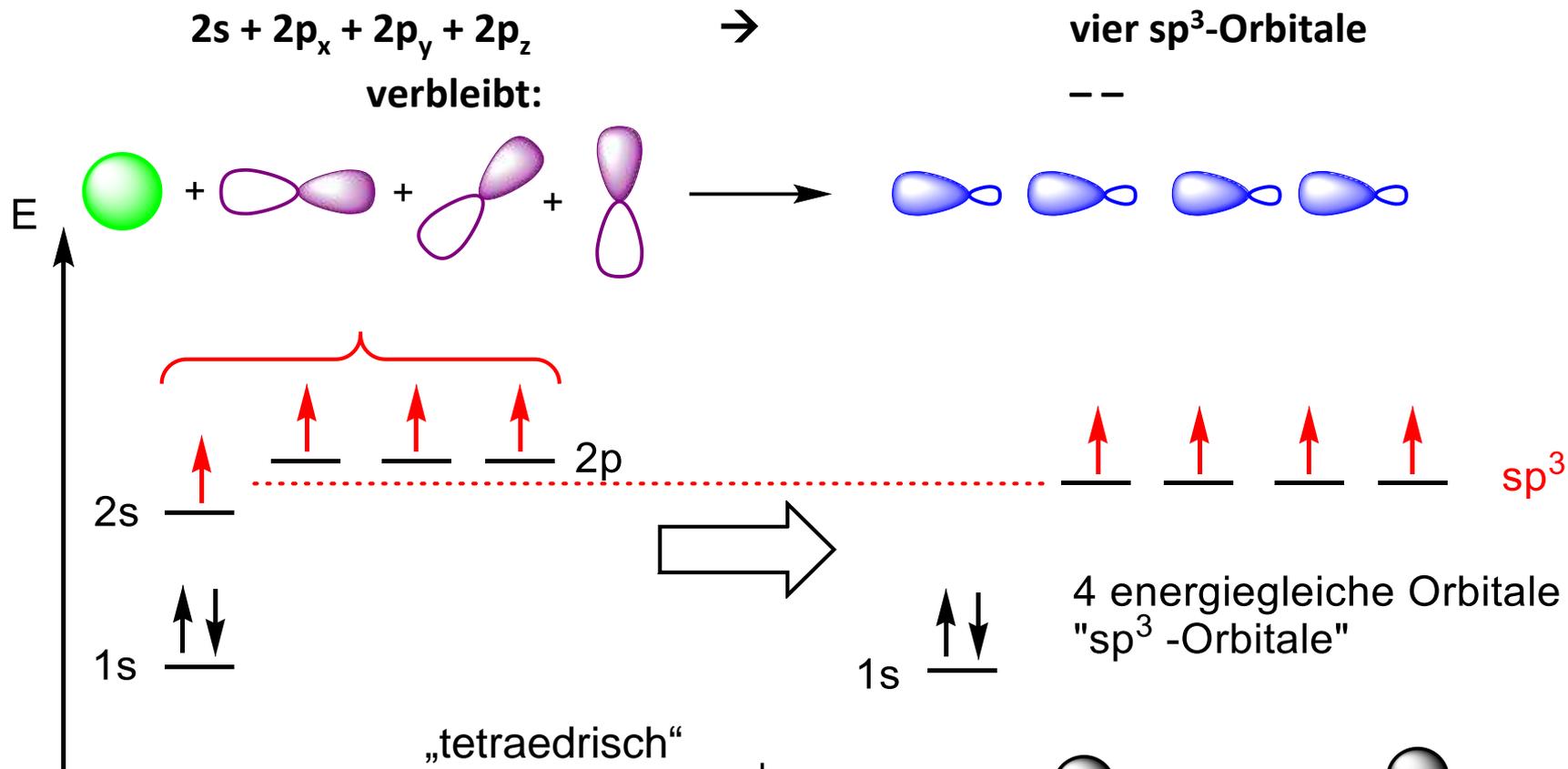
## Hybridisierungen:



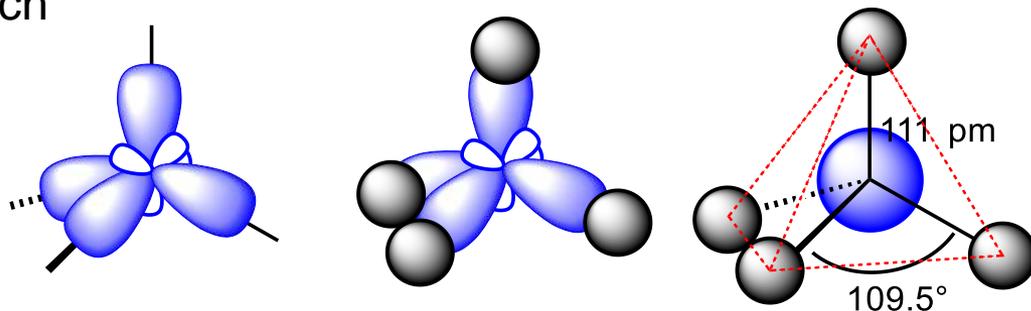
**angeregter Zustand:**  $1s^2, 2s^1, 2p^3$   
→ vierwertig, Oktettregel erfüllbar

# 1. Organische Chemie – Die Chemie des Kohlenstoffs

## sp<sup>3</sup>-Hybridisierung:



Vorlesung AC: VSEPR-Modell -  
abstoßenden Kräfte zwischen den  
Elektronenpaaren der Valenzschale



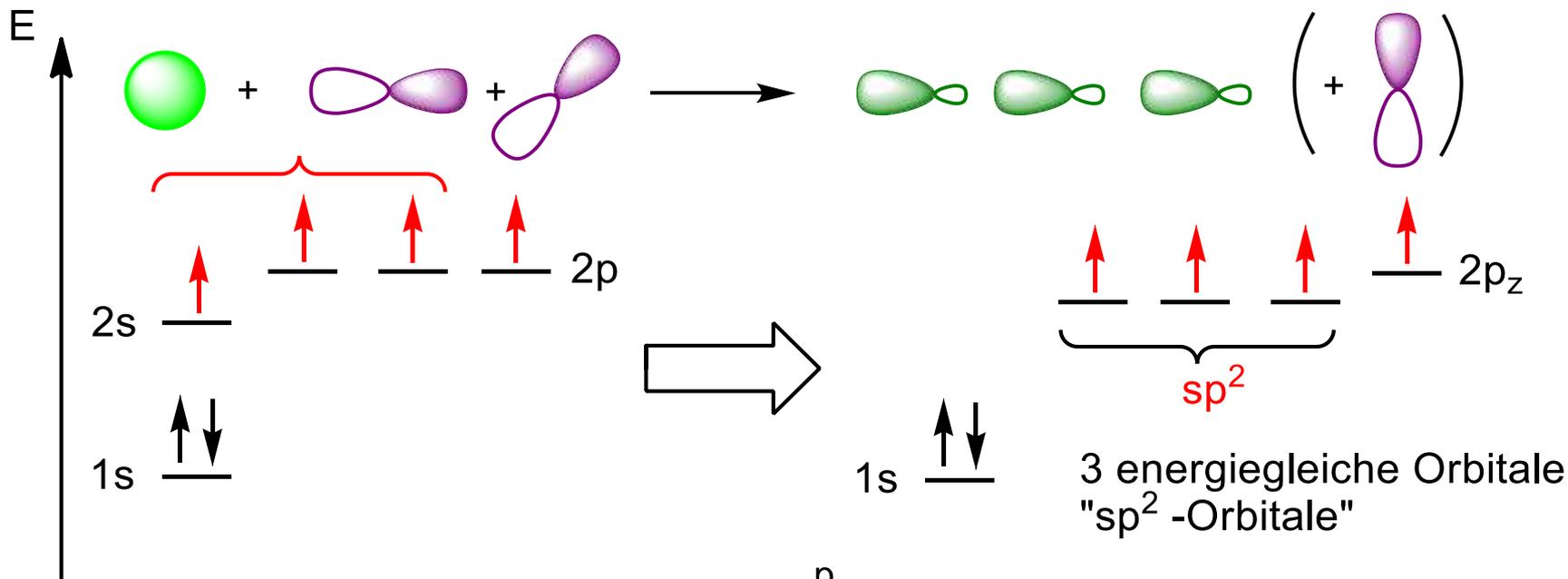
# 1. Organische Chemie – Die Chemie des Kohlenstoffs

## $sp^2$ -Hybridisierung:

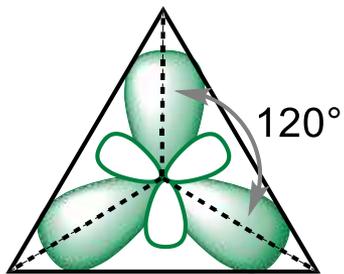
$2s + 2p_x + 2p_y$   
verbleibt:

→

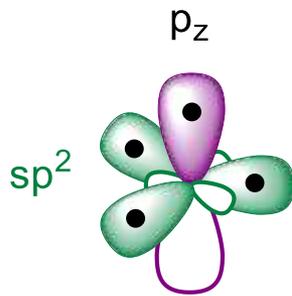
drei  $sp^2$ -Orbitale  
 $2p_z$



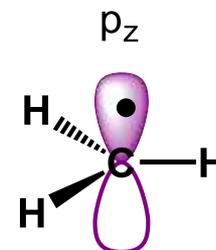
„trigonal planar“



von oben

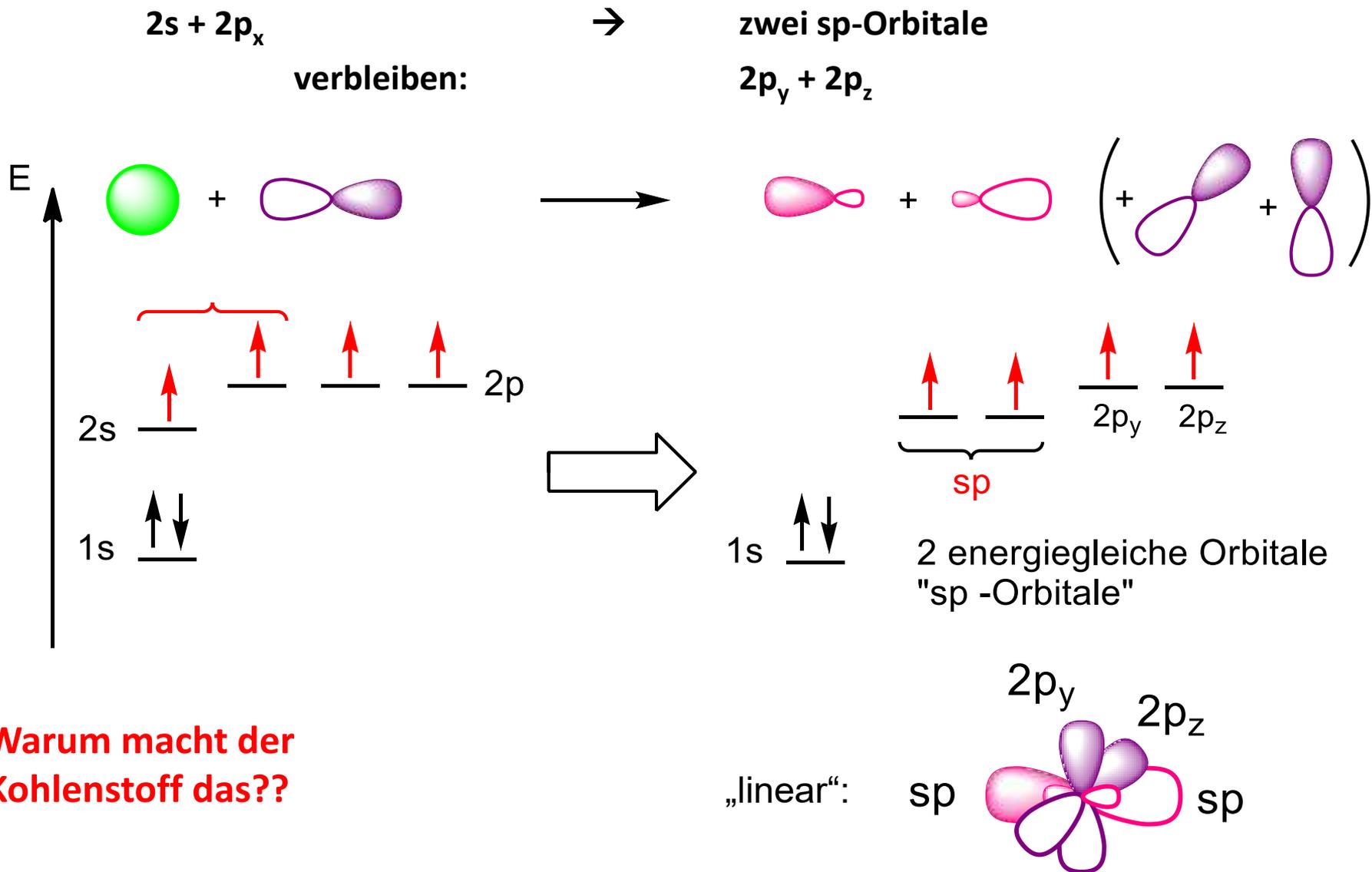


von der Seite



# 1. Organische Chemie – Die Chemie des Kohlenstoffs

## sp-Hybridisierung:



Warum macht der Kohlenstoff das??

# 1. Organische Chemie – Die Chemie des Kohlenstoffs

Die Vielfalt

.... der Kohlenstoff-**Verbindungen**:

- Kohlenstoff ist **vierwertig**
- 3 verschiedene **Hybridisierungen** und **Geometrien** am C
- **kovalente** Bindungen zu vielen Elementen des PSE  
(biologisch relevante Verbindungen mit: H, O, N, P, S, Hal..)
- Einfach- und **Mehrfach**bindungen
- **Kohlenstoff-Kohlenstoff**-Bindungen

.... der **Reaktionen** von Kohlenstoff-Verbindungen:

- unterschiedliche **Polarität** der Bindungen zum Kohlenstoff, vgl. **EN**
- unterschiedliche **Typen Bindungsbruch und –bildung**
- Reaktionen über **C-Kationen, C-Anionen und C-Radikale**



# 1. Organische Chemie – Die Chemie des Kohlenstoffs

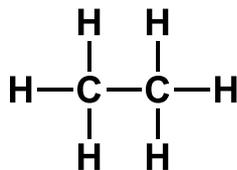
## Die **Vielfalt** der Kohlenstoff-Verbindungen:

Funktionelle Gruppen

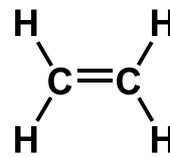
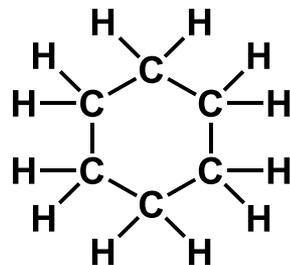


Verbindungsklassen

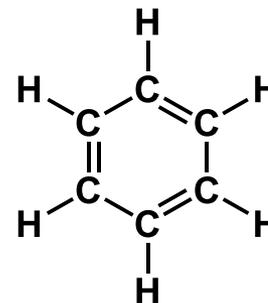
Kohlenwasserstoffe:



Alkane



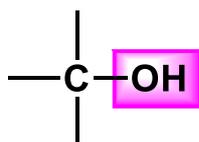
Alkene



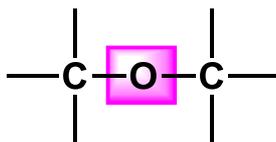
Arene



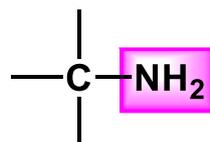
Alkine



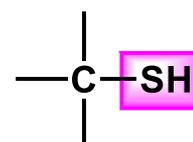
Alkohole



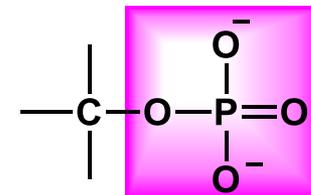
Ether



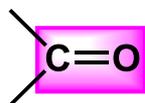
Amine



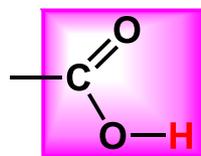
Thiole



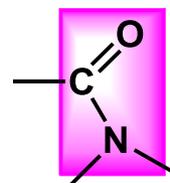
Phosphate



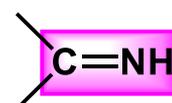
Aldehyde,  
Ketone



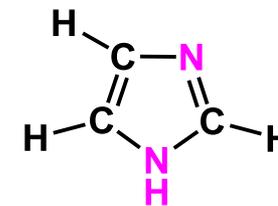
Carbonsäuren  
und Derivate



Amide



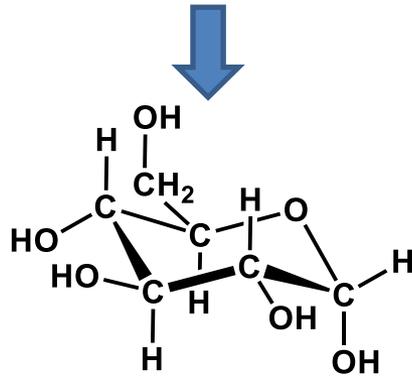
Imine



Heterocyclen



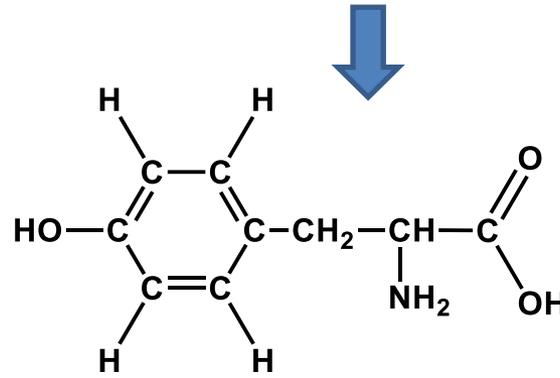
# 1. Organische Chemie – Die Chemie des Kohlenstoffs



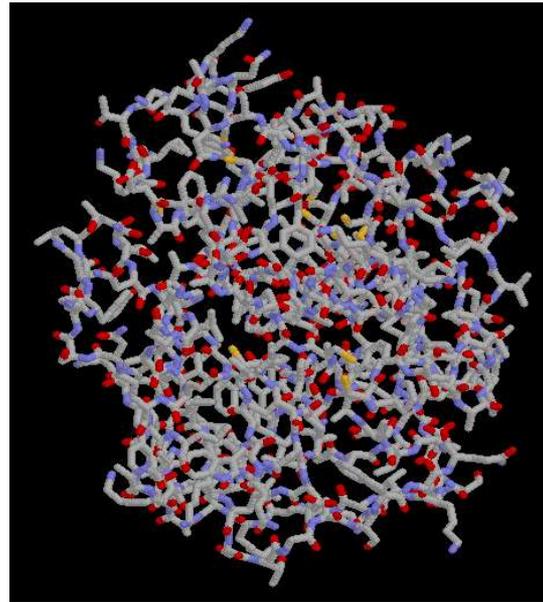
$\alpha$ -D-Glucose



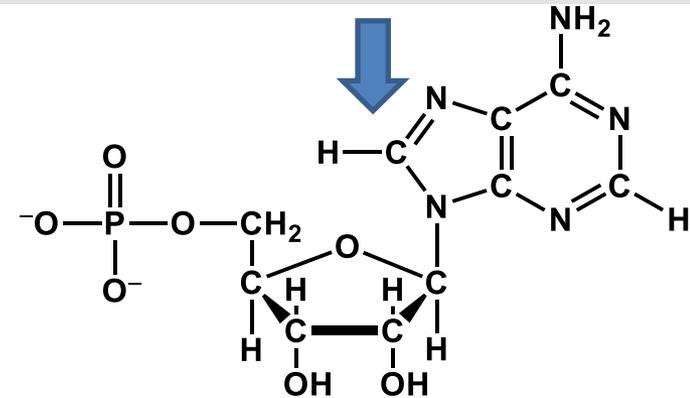
Glykogen



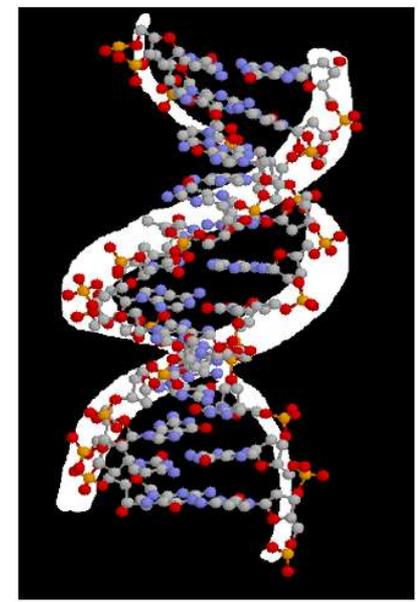
Tyrosin



Proteine



Adenosinmonophosphat (AMP)



DNS



## 2. Gesättigte Kohlenwasserstoffe: Alkane

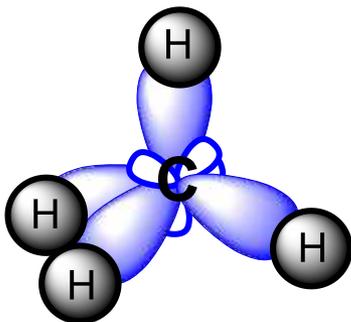
### Alkane: Vom Erdöl zum Inhalationsnarkotikum



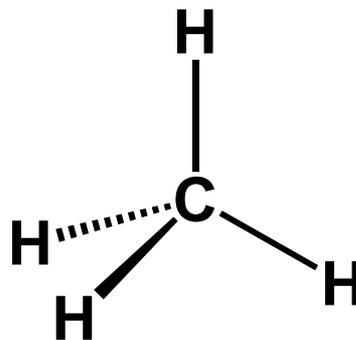
## 2. Gesättigte Kohlenwasserstoffe: Alkane

### 2.1 Struktur und Eigenschaften

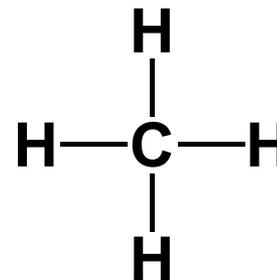
#### Das Methan: CH<sub>4</sub>



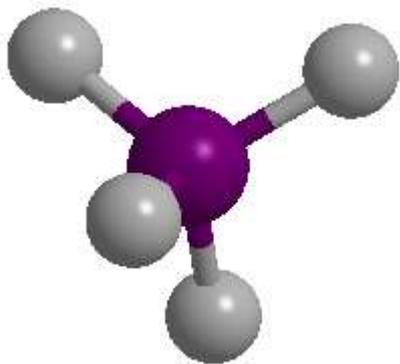
Orbitalmodell



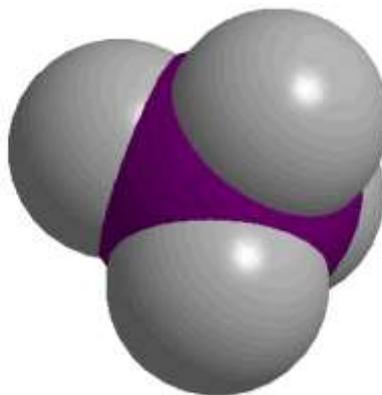
Tetraeder-Darstellung



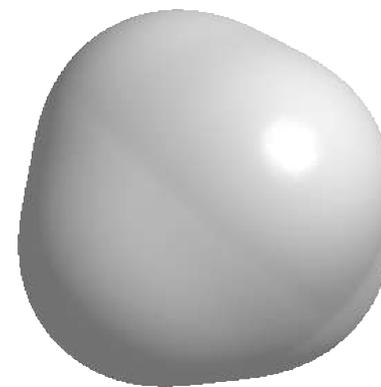
Projektion



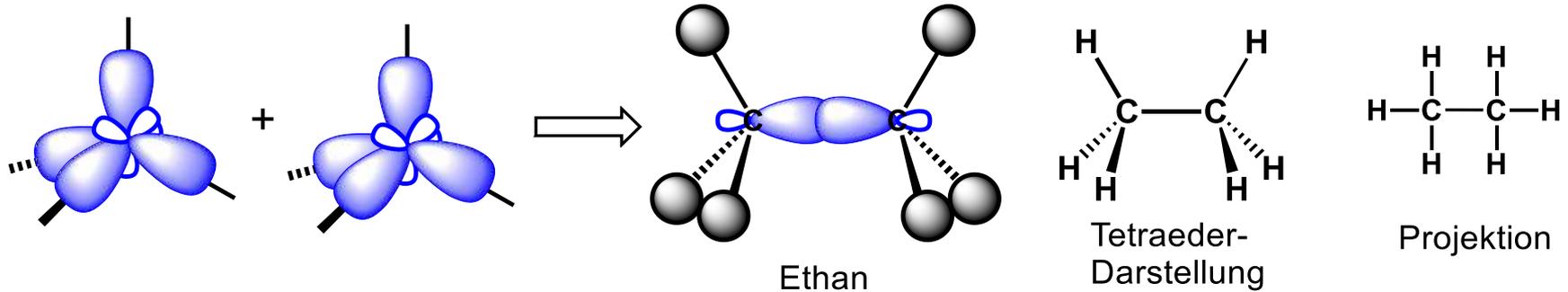
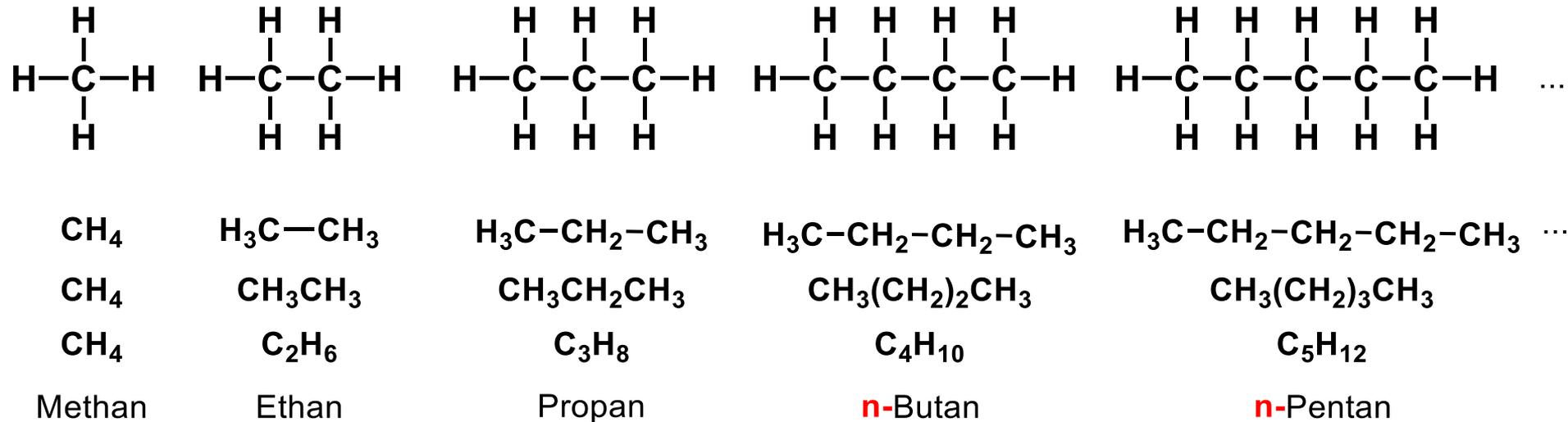
Kugel-Stab-Modell



Kalottenmodell



Moleküloberfläche

Lineare Alkane  $C_nH_{2n+2}$ Homologe Reihe:  $C_nH_{2n+2}$ 

2. **Gesättigte Kohlenwasserstoffe: Alkane**  
 2.1 **Struktur und Eigenschaften**



Anzahl C	Name	Summenformel	Schmp. °C *)	Sdp. °C *)	bei 20°C
1	Methan	CH <sub>4</sub>	-182.5	-162	Gas
2	Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-183.3	-89	Gas
3	Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-188	-42	Gas
4	Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-138	0	Gas
5	Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-130	36	flüssig
6	Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-95	69	flüssig
7	Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	-91	98	flüssig
8	Octan	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-57	126	flüssig
9	Nonan	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	-54	151	flüssig
10	Decan	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	-30	174	flüssig
11	Undecan	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	-26	196	flüssig
12	Dodecan	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	-10	216	flüssig
...					
20	Eicosan	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	37	343	fest

Erdgas,  
Faulgase

„Gase“

„Petrolether“

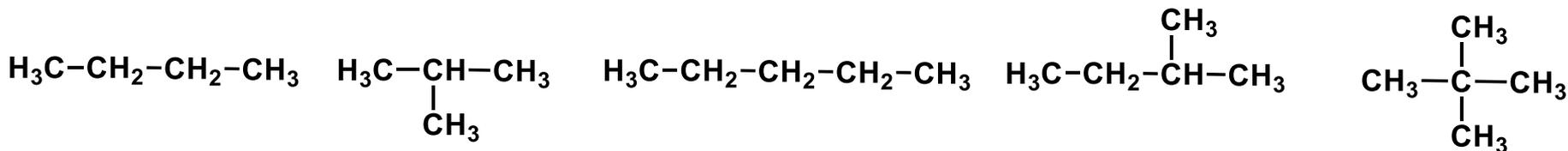
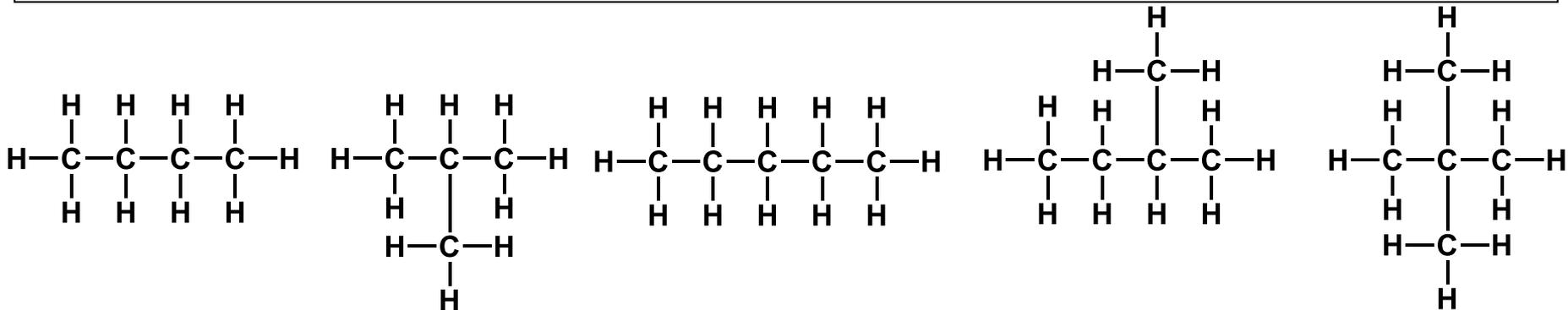
„Benzin“

„Diesel“

„Wachs“



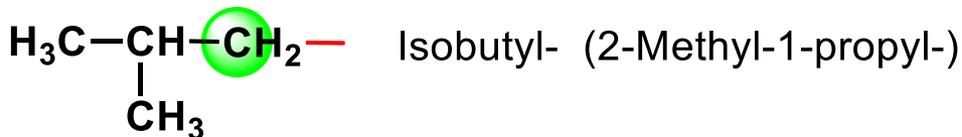
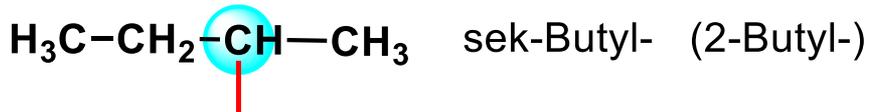
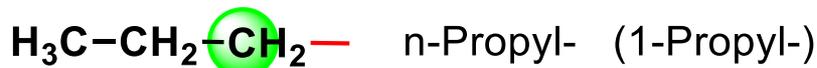
➔ Brennstoffe, Lösemittel, **Salbengrundlage (Vaseline, Schmp. 38-58°C)**

Begriffe: **Isomerie** und **Konstitution**→ **Konstitutionsisomere** (Gerüstisomere) ab "Butan"**n**-Butan**i(so)**-Butan, Isobutan  
**2-Methylpropan****n**-Pentan**Isopentan**  
**2-Methylbutan****Neopentan**  
**2,2-Dimethylpropan** $C_4H_{10}$  $C_5H_{12}$ 

→ Nomenklatur?

Summenformel	$C_3H_8$	$C_4H_{10}$	$C_5H_{12}$	$C_6H_{14}$	$C_7H_{16}$	$C_8H_{18}$	$C_{40}H_{82}$
Zahl der Isomeren	1	2	3	5	9	18	62.481.801.147.341

## Nomenklatur: Alkylreste / Alkylsubstituenten



 primäres C: mit 0 oder 1 C verbunden

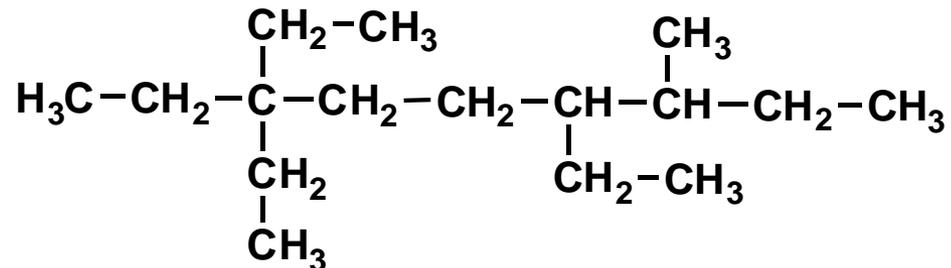
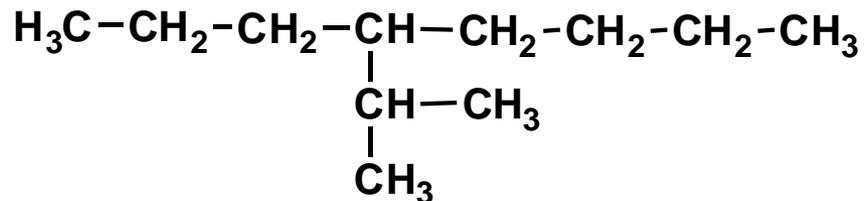
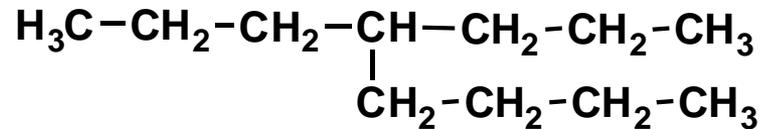
 sekundäres C: mit 2 C verbunden

 tertiäres C: mit 3 C verbunden



## Hausaufgabe:

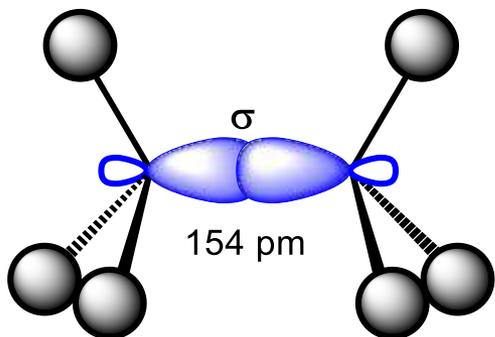
Benennen Sie folgende Verbindungen:



Zeichnen Sie folgende Verbindung:

**6-Ethyl-2,2,4-trimethyl-4-(1-propyl)octan**

**Konformationen:** ab Ethan:  
Räumliche Anordnungen  
durch Drehung um  $\sigma$ -Bindungen



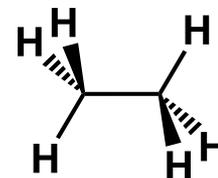
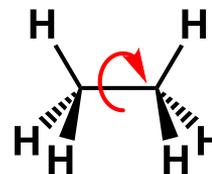
$\sigma$ -Bindung:  
Überlappung auf Bindungsachse von  
Orbitalen mit s-Anteil ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ )

Drehung um Einfachbindung:

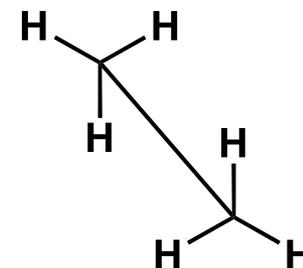
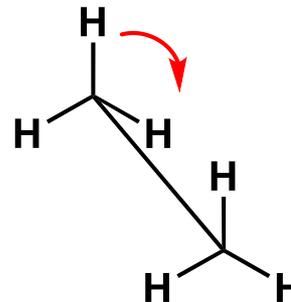
→ **Konformationen**

→ Energieunterschiede ?!

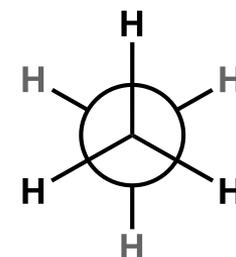
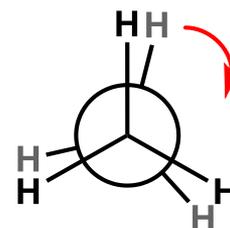
Keilstrichformel:



Sägebock-  
Darstellungen:



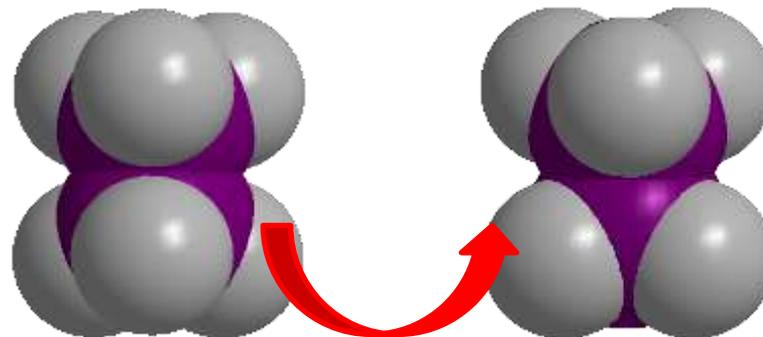
Newman-  
Projektionen:



**ekliptisch**

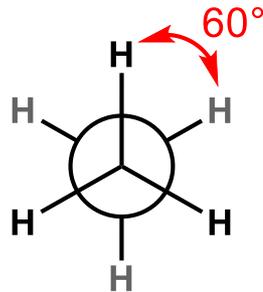
**gestaffelt**

Kalottenmodelle:

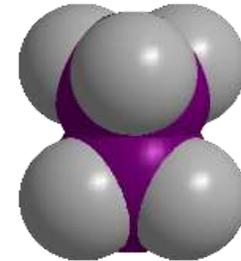
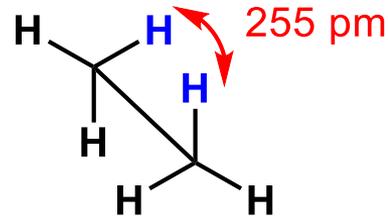


Die gestaffelte „Konformation“ ist um **12.5 kJ/mol** energieärmer !

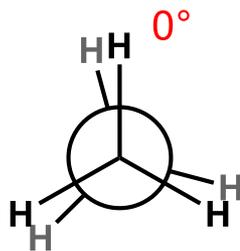
Warum?



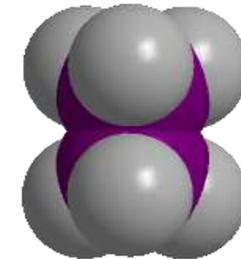
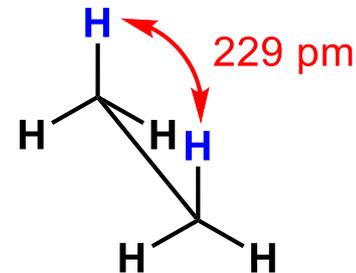
gestaffelt



van-der-Waals-Abstoßung



ekliptisch



Ist das viel ?

Eyring-Gleichung:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{R \cdot T}}$$

12.5 kJ/mol

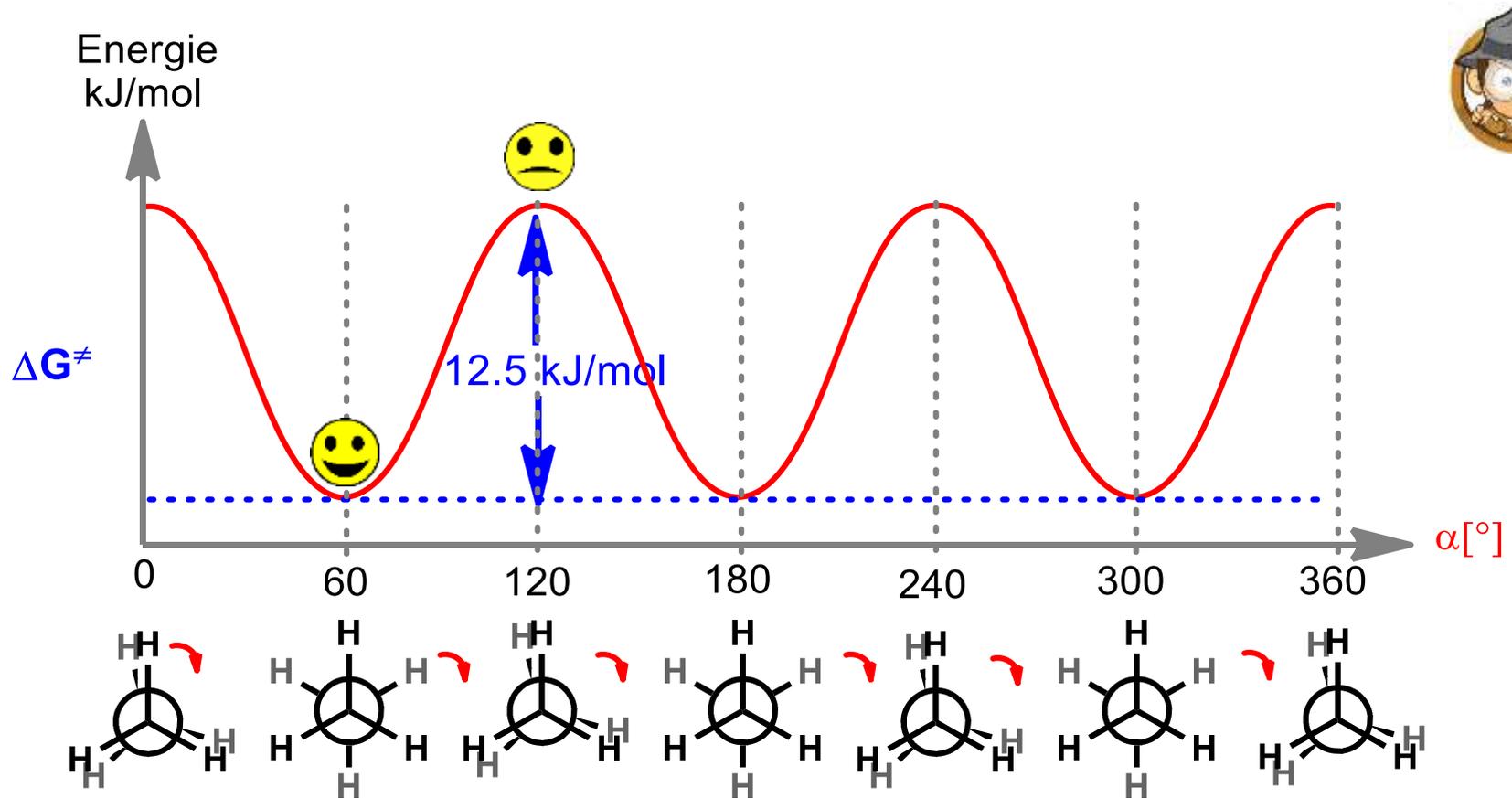
Rechnung:

➡ bei 25°C sind ~ **3,6•10<sup>10</sup>** Drehungen **pro s** möglich !!

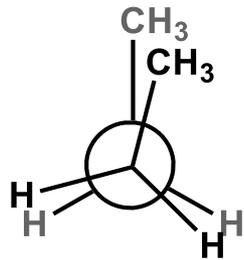
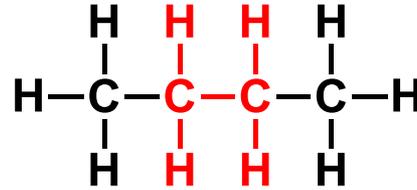


Konformationen: Ethan

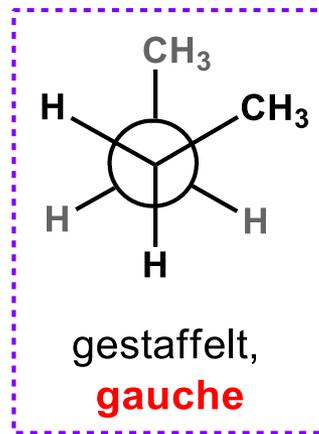
Torsionsenergie in Abhängigkeit vom Torsionswinkel



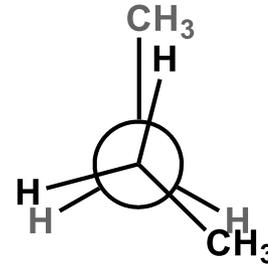
Konformationen des n-Butan:



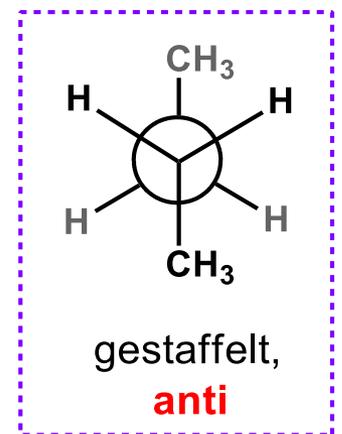
ekliptisch,  
syn



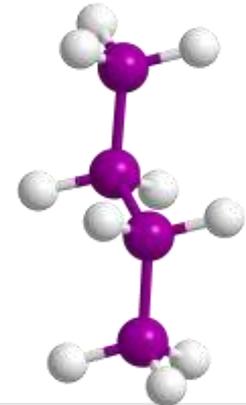
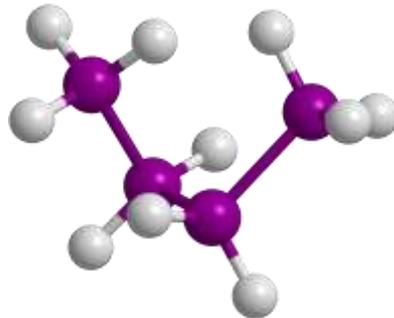
gestaffelt,  
**gauche**

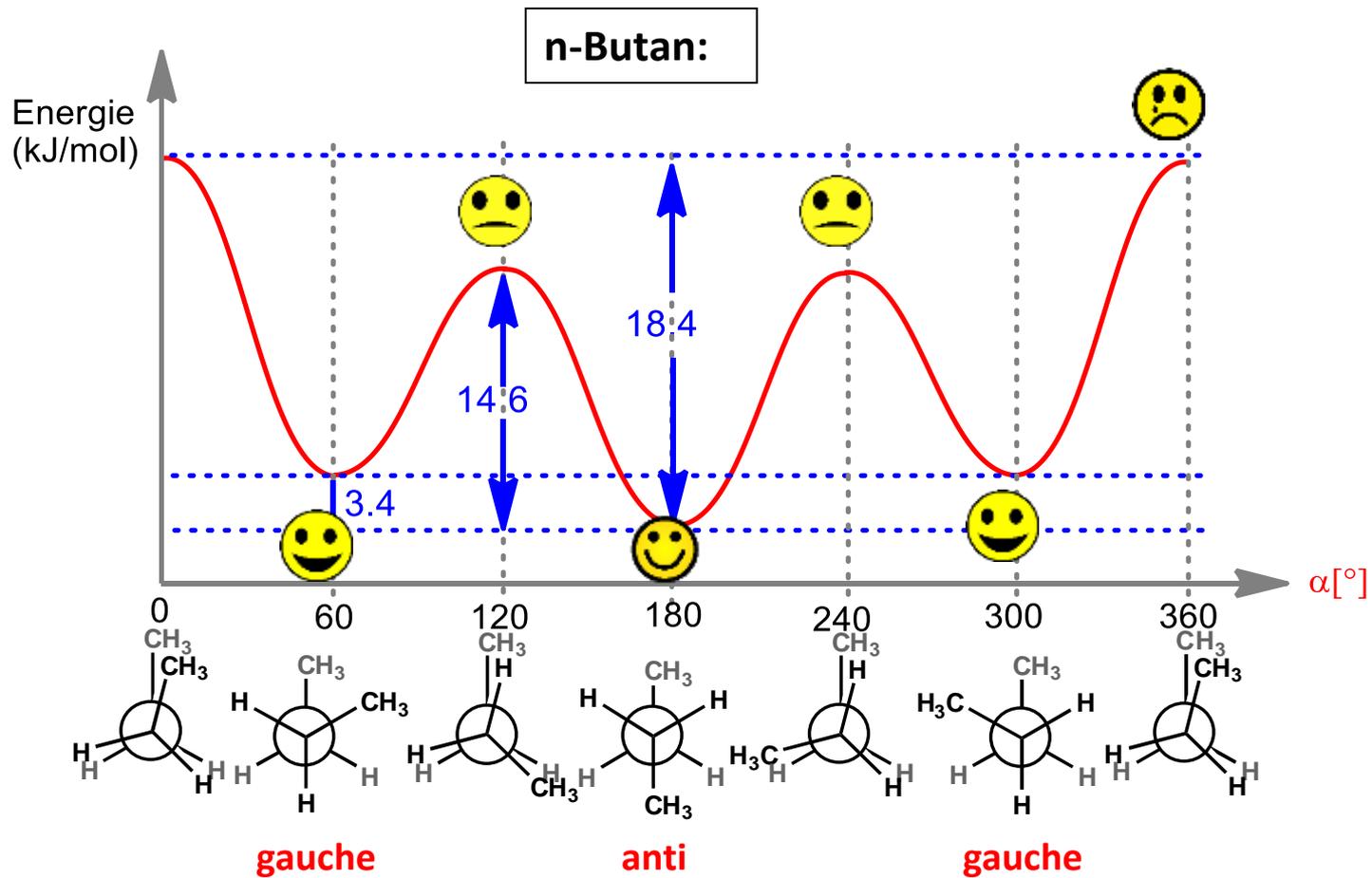


ekliptisch,  
syn



gestaffelt,  
**anti**



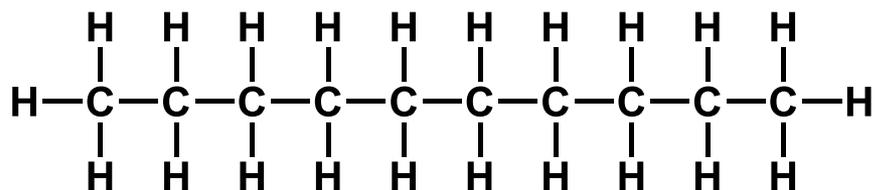


- Beliebig viele Konformationen (Rotamere), u.a. **Minima** und **Maxima**
- **Konformere**: Rotamere in einem **Energieminimum** → nur **gauche** und **anti**

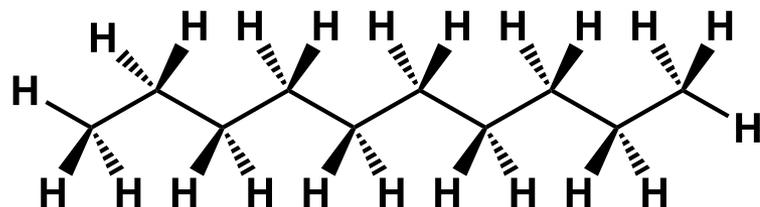
- **Konformationen** sind räumliche Anordnungen für Moleküle, die durch Drehungen um Einfachbindungen entstehen können.
- **Konformere** sind energetisch stabile Konformationen.



### n-Decan – Konformation(en) und Schreibweisen



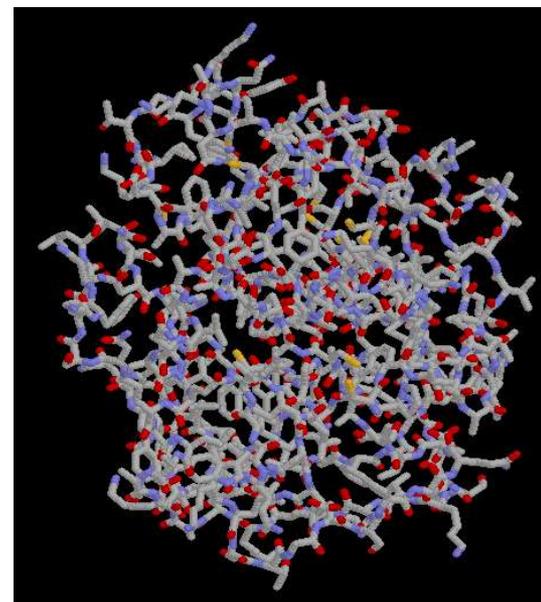
Projektion (schematisch)



Keilstrich-Schreibweise:  
Zickzack-Konformation  
= **all-anti**-Konformation



→ Räumliche Gestalt großer Moleküle



## Kohlenstoff:

- C ist vierwertig
- Hybridisierungen und Geometrien
- C–C –Bindungen möglich



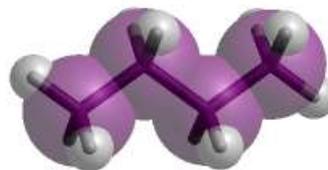
Methan



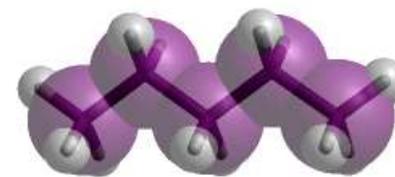
Ethan



Propan



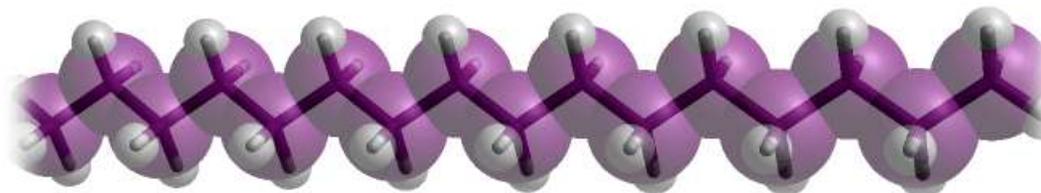
Butan



Pentan

## Alkane:

- $sp^3$ -Hybridisierung  $\rightarrow$  C-C -Einfachbindungen
- homologe Reihe
- **Konstitutions**isomere (Nomenklatur)
- Konformationen und **Konformere**



„Polyalkan“

## 2.2 Cyclische Alkane

**Cycloalkane** durch **Ringschluss**

→ homologe Reihe  $C_nH_{2n}$

→ ungünstige Bindungswinkel?

→ keine *gestaffelte*  
Konformationen?

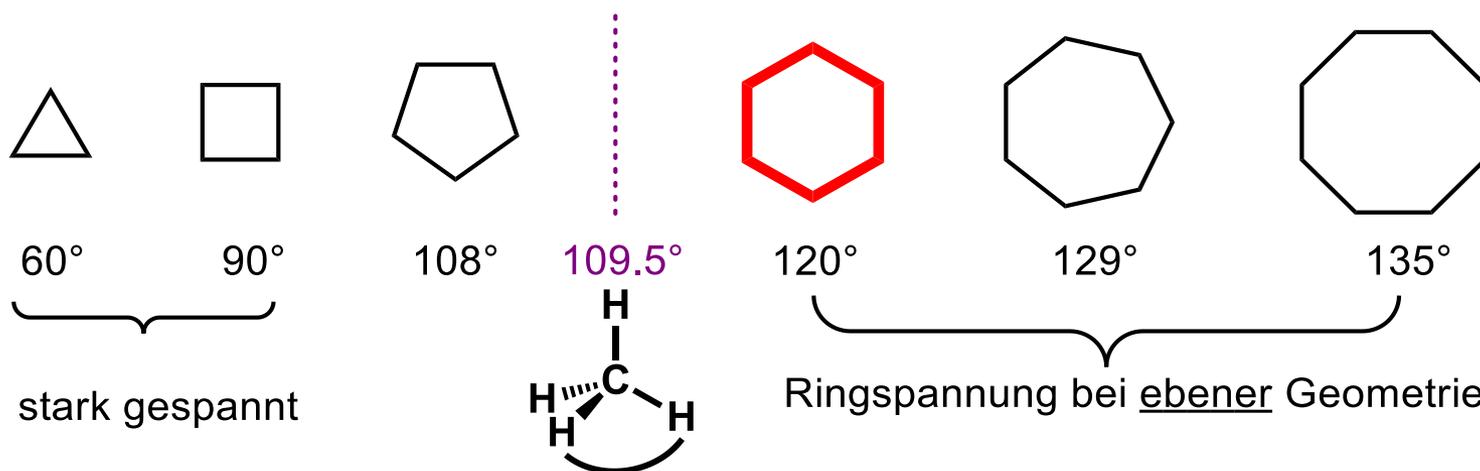
„Spannung“ im Sinne von *energiereich/energetisch ungünstig*:

→ Winkelspannung

→ Konformationsspannung  
(„Torsionsspannung“)

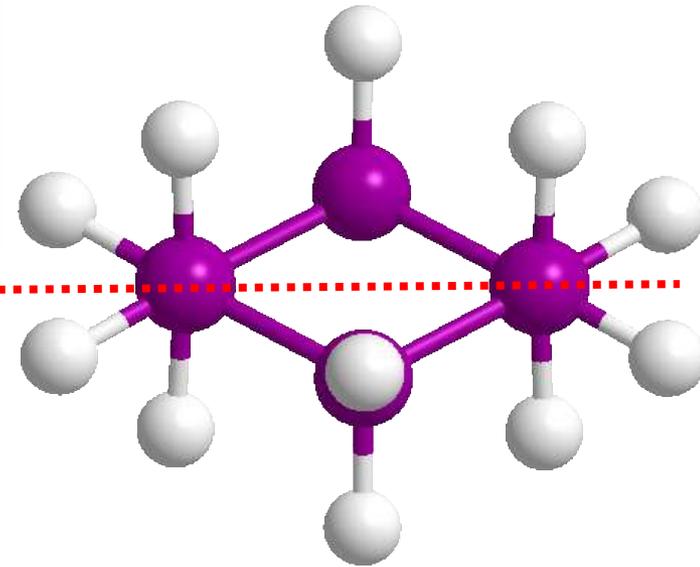
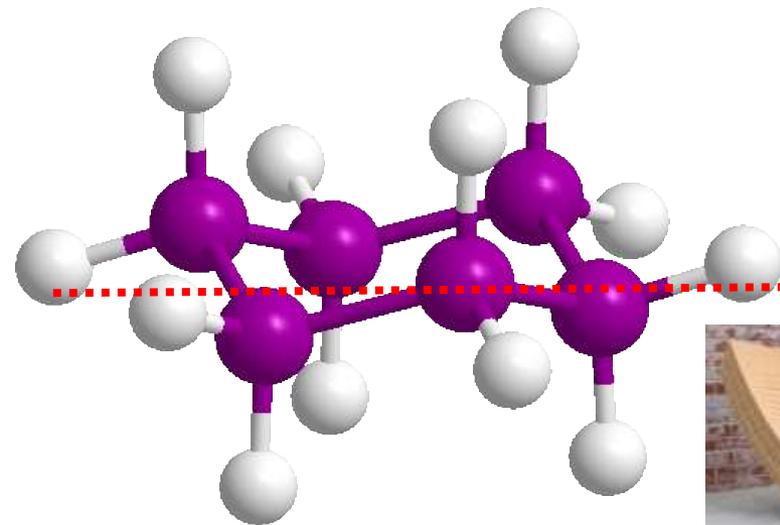
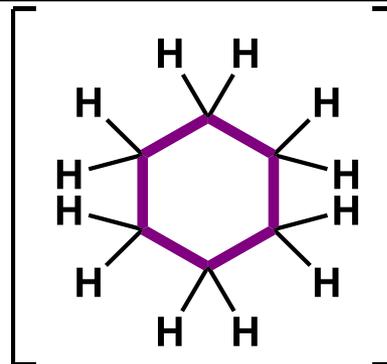
} → „Ringspannung“

Geometrischer **Bindungswinkel** bei ebener (**planarer**) Struktur:



→ Moleküle „**optimieren**“ ihre Geometrie

## Cyclohexan:

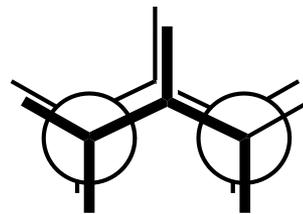
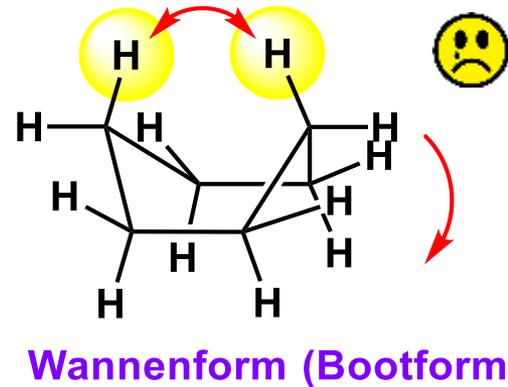
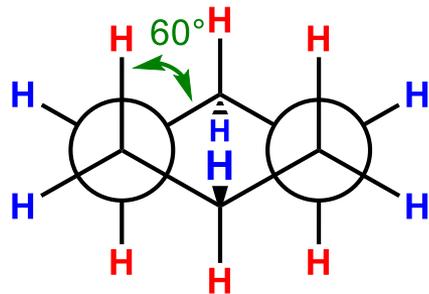
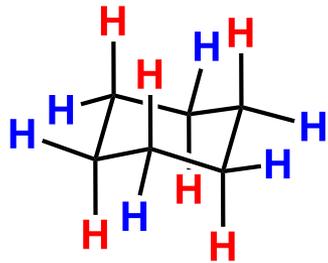


- nicht planar
- „**Sesselkonformation**“: alle Bindungswinkel  $\sim 110^\circ$
- an allen Bindungen **gestaffelt** und **gauche**-Konformation
- keine Ringspannung!
- **axiale** und **äquatoriale** Substituenten
- „Ringebene“ + „Ober- und Unterseite“



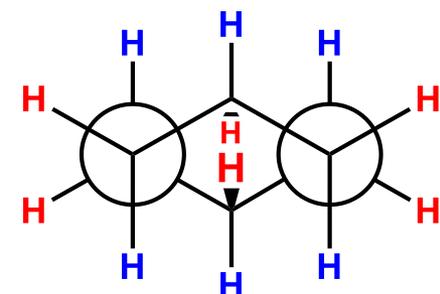
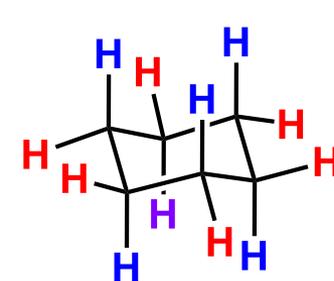
# Cyclohexan: Drehung um Einfachbindungen? → „Umklappen“ → Konformationen

Sessel 1



- 1,4-Repulsion (180 pm)
- zwei C-C -Bindungen **ekliptisch**
- „Torsionsspannung“
- energiereicher als Sessel → **kein Konformer**

Sessel 2

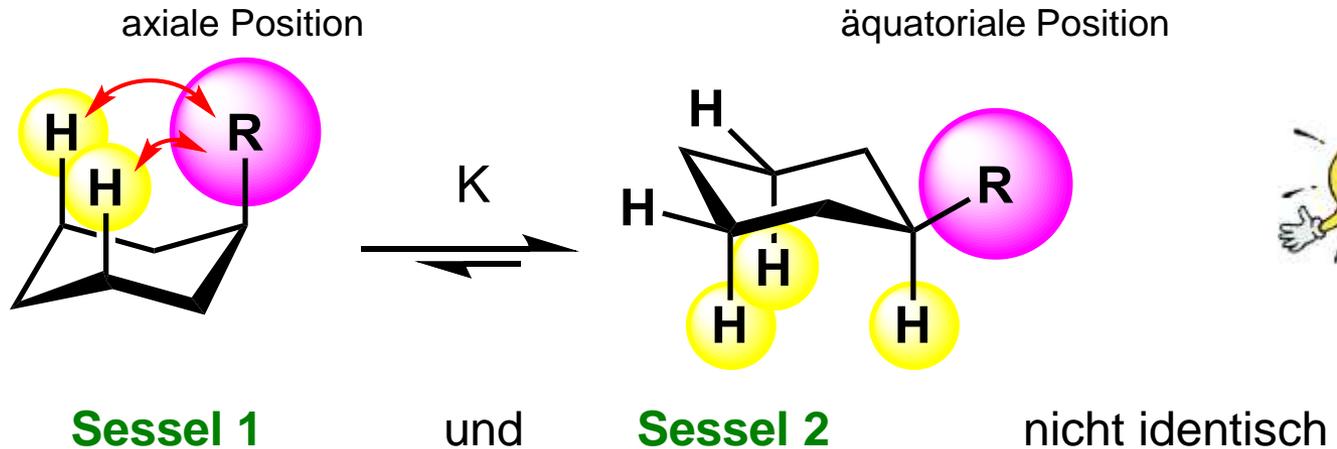


25 kJ/mol

- Sesselformen (1+2) identisch und **energetisch günstig** → **Konformere**
- Jeder Substituent ändert von Sesselform 1 nach Sesselform 2 seine räumliche Lage von äquatorial zu axial und **umgekehrt**.

## Cyclohexan mit **einem** Substituenten:

"1,3-diaxiale Repulsion"



→ Ein **Substituent R** passt besser in **äquatoriale** Position

→ Je größer der Substituent R, umso **eindeutiger**



$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K$$

$\Delta G^0$ : günstiger um:

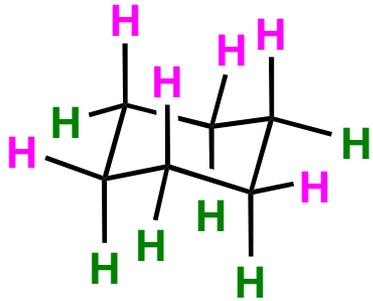
R = CH<sub>3</sub>: 7.1 kJ/mol → 95 : 5

R = *tert*-Butyl: 18.9 kJ/mol → 99.9 : 0.1

Cyclohexan mit **zwei** benachbarten **Substituenten**:

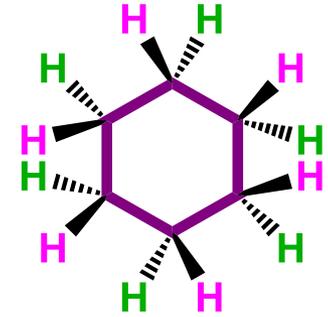
"oben"

"unten"

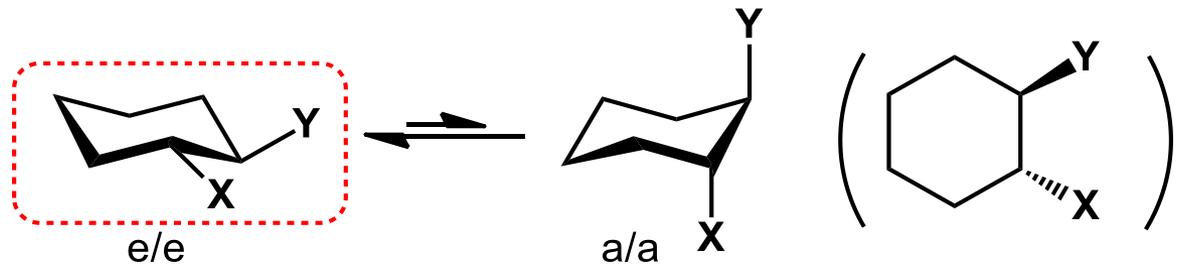


**trans**: auf der entgegengesetzten „Ringseite“

**cis**: auf der gleichen „Ringseite“

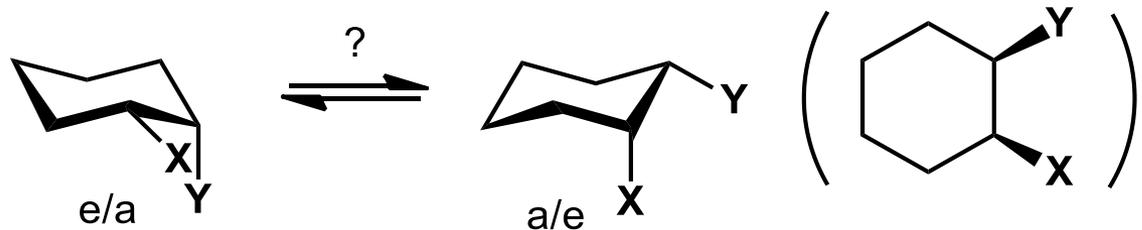


1,2-trans



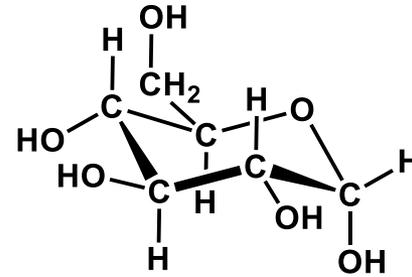
→ **trans** ist stabiler

1,2-cis

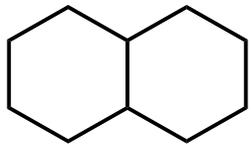




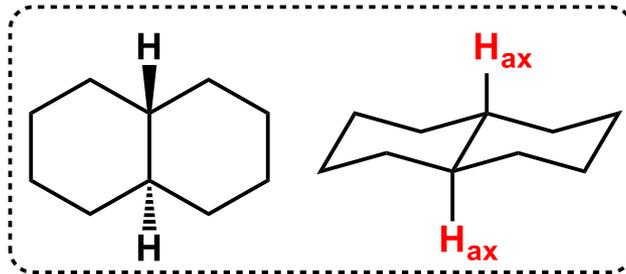
Warum ist das so wichtig?



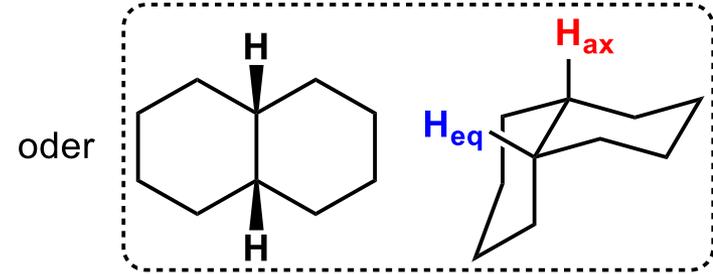
$\alpha$ -D-Glucose



"Decalin"

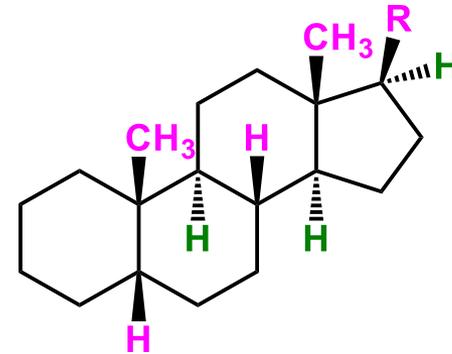
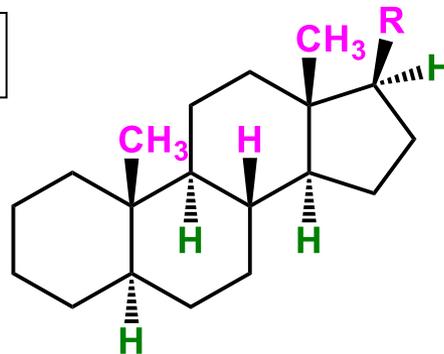


*trans*-Decalin  
Sdp. 185°C

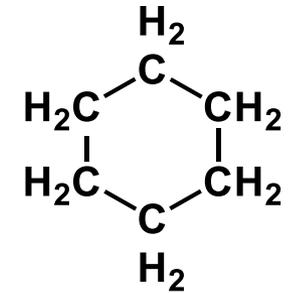
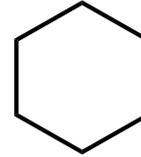
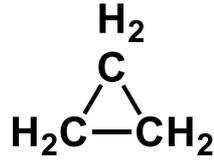
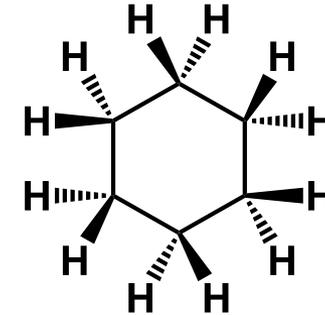
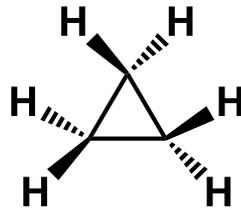


*cis*-Decalin  
Sdp. 195°C

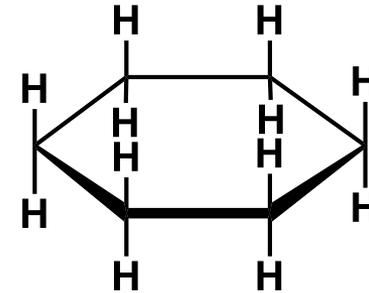
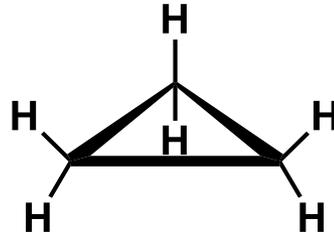
**Steroide (Grundgerüst):**



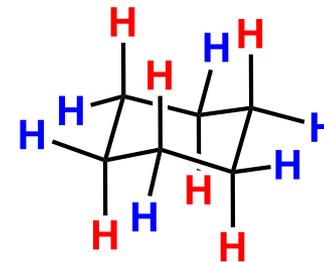
Cycloalkane:

Darstellung von cis/trans  
(Ober-, Unterseite):

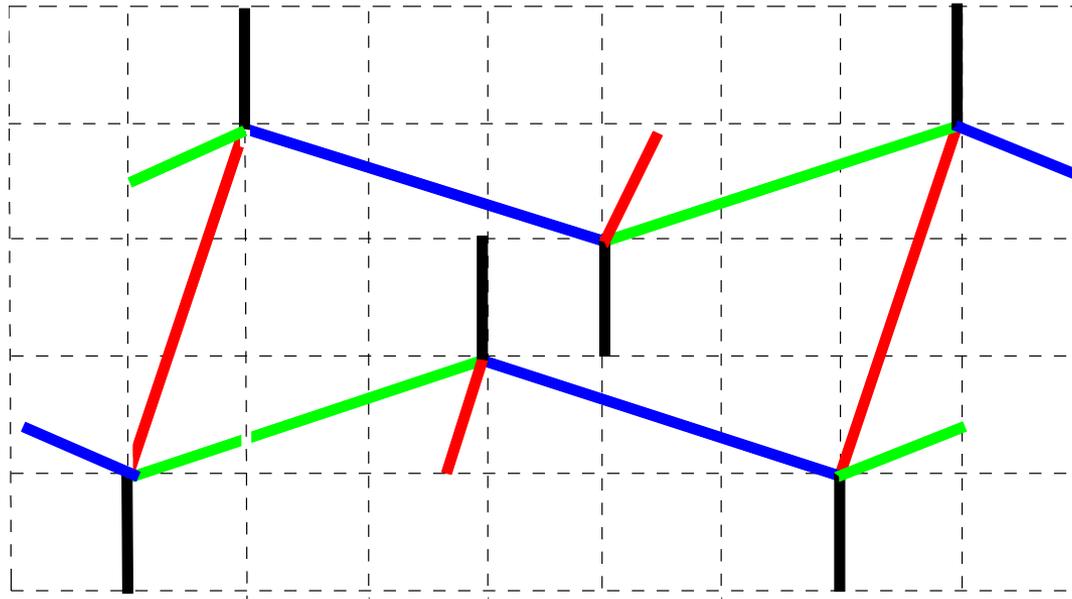
Räumliche Vorstellung:



Reale 3D-Struktur:



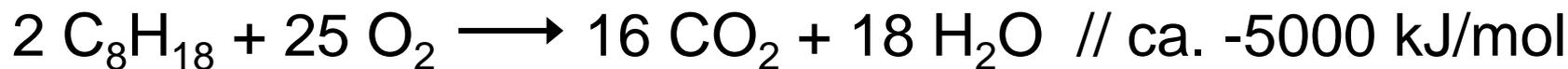
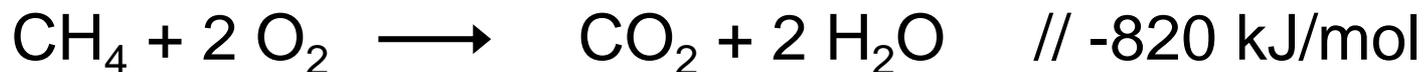
Wir zeichnen einen Sessel:



- **äquatoriale** Bindungen
- **axiale** Bindungen
- benachbarte axiale Bindungen sind **anti**
- benachbarte äquatoriale Bindungen sind **gauche**

## 2.3 Eigenschaften und Reaktionen der Alkane

- unpolar (Elektronegativität: H: 2.2 C: 2.6)
- C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> gasförmig, C<sub>5</sub> - C<sub>20</sub> flüssig, > C<sub>20</sub> fest, > C<sub>1000</sub> „Kunststoffe“
- leichter als Wasser
- nicht mit Wasser mischbar: hydrophob
- mit unpolaren Substanzen mischbar: lipophil
- (relativ) reaktionsträge, „Paraffine“
- brennbar: Oxidation mit Luftsauerstoff:



## Reaktionen organischer Verbindungen: Typisierung nach **Spaltung von Bindungen**



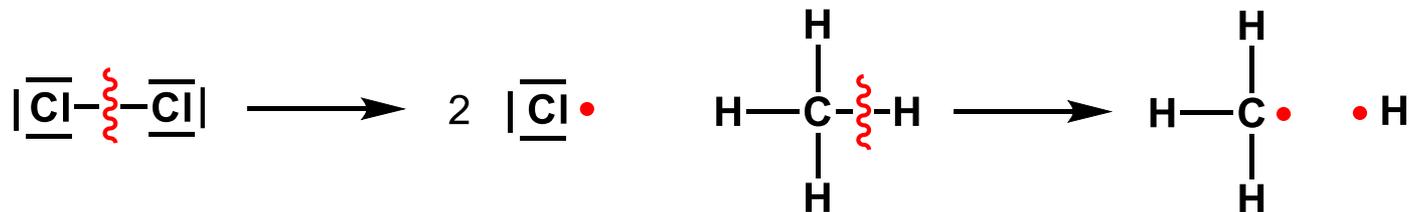
Elektronegativität:    H    C     $\longrightarrow$     **homolytische** Bindungsspaltung  
                                  2.2    2.6

Bindungsenergien:

- C–H : 413 kJ/mol
  - C–C : 369 kJ/mol
- $\longrightarrow$     hoher Energieaufwand

**Radikale:**

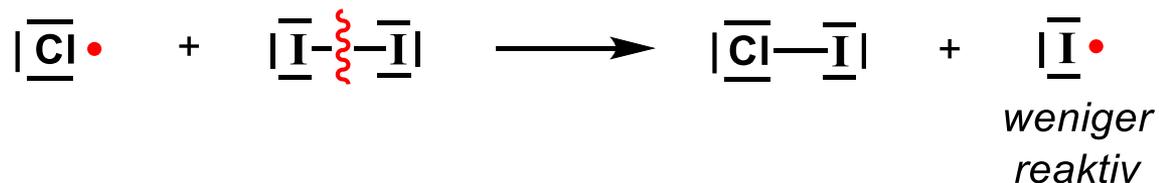
- Atome oder Moleküle mit einem (oder mehreren) **ungepaarten Elektronen**
- Bildung durch **Homolyse von Bindungen**
- Energiezufuhr durch Wärme, Licht, energiereiche Strahlung, ...
- **instabil** (da kein Elektronenoktett), (meist) sehr **reaktiv** und kurzlebig



**Spezialfall:** Sauerstoff als „Diradikal“

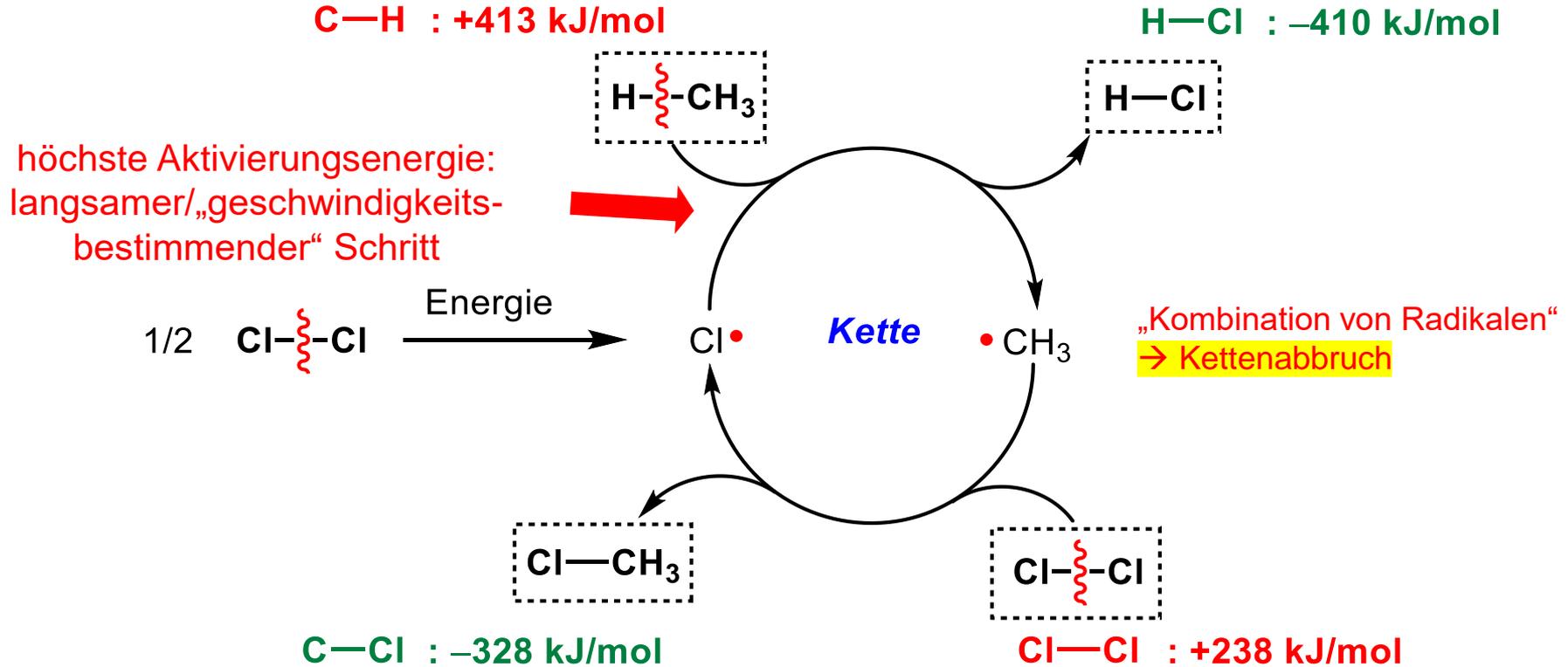
**Radikale reagieren:**

- mit einer weiteren kovalenten Bindung unter **Homolyse**
- mit einem weiteren Radikal unter „**Kombination**“
- mit einem „**Radikalfänger**“ zu einem stabileren Radikal



## Radikalische Substitution an Alkanen: $S_R$

### Mechanismus der Chlorierung von Methan: Radikalkettenreaktion

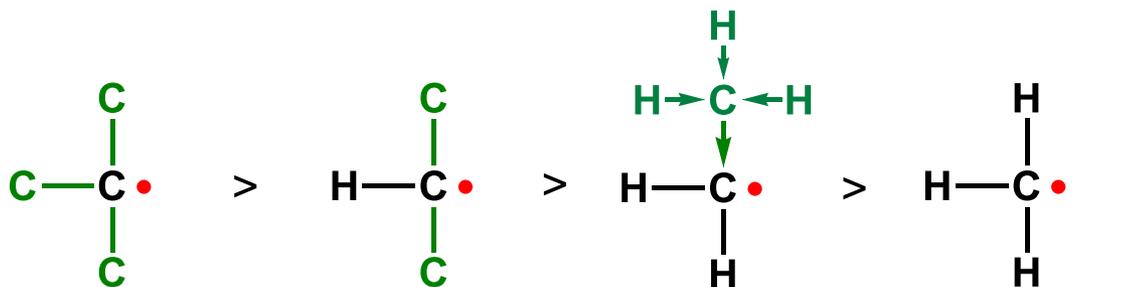


**Merke: Stabilität** und **Reaktivität**

- Radikale sind (i.d.R.) sehr **reaktiv**, aber abhängig von **Stabilität**

**Stabilität von Kohlenstoff-(Alkyl-)radikalen:**

- „Elektronenmangel“ kann abgeschwächt oder verstärkt werden
- durch „elektronenschiebende (+)“ oder „elektronenziehende (-)“ Gruppen
- induktive Effekte** über  $\sigma$ -Bindungen (vgl. EN): **+I** oder **-I**



tertiäres

sekundäres

primäres

Methylradikal

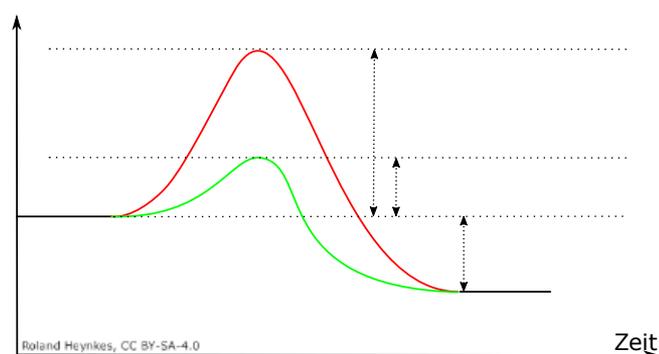
Kohlenstoff-Radikal

**Alkylgruppen stabilisieren Radikale durch +I-Effekt**

- mesomere Effekte: +M** oder **-M**



→ Stabilere Radikale bilden sich leichter, Reaktionen verlaufen **schneller** (niedrigere Aktivierungsenergie)



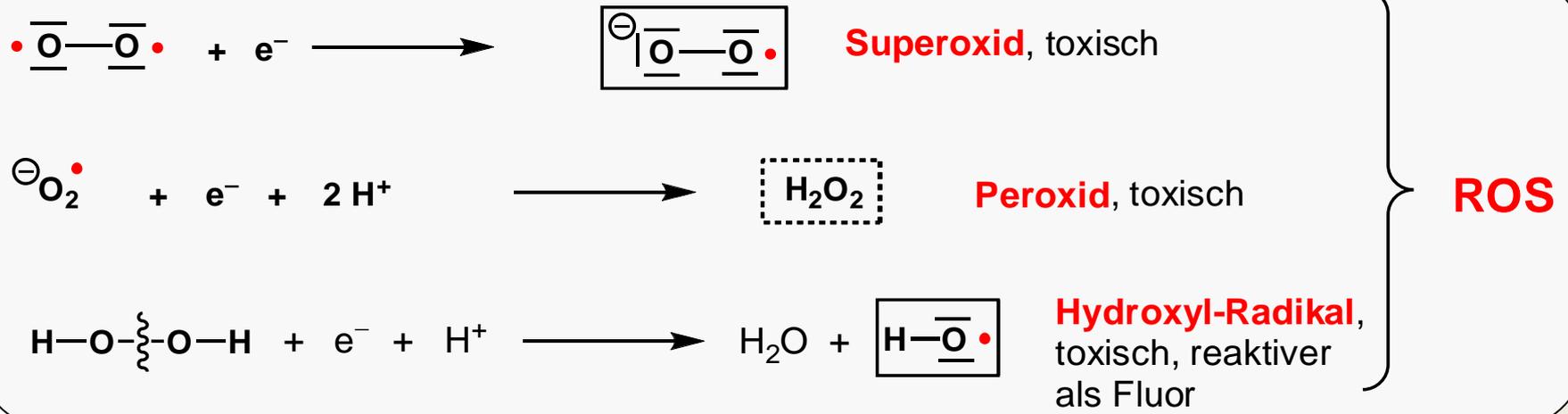
Roland Heynkes, CC BY-SA-4.0

Zeit



## Radikale sind **toxisch** – Quellen:

- äußere Einwirkung (Bestrahlung, Rauchen, u. a.),
- Enzyme v. a. in der Atmungskette: Elektronenübertragung in Teilschritten:



## Wirkung: Radikale, **Reaktive Sauerstoff-Spezies (ROS)**

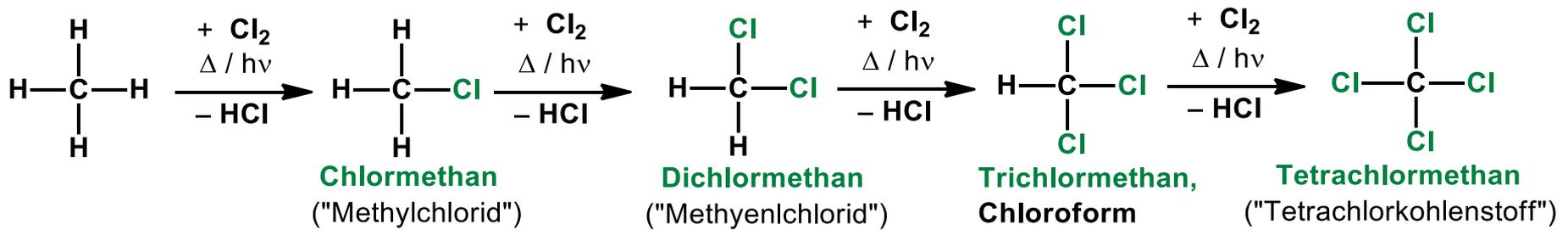
+ : Entzündungsabwehr

– : „Oxidativer Stress“: Mutationen (DNA), Gewebeschädigung („Alterung“),...

### „Bekämpfung“:

- Enzymatische Zersetzung
- Radikalfänger (Vitamin C, Vitamin E,...)

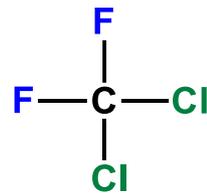
## 2.4 Halogenalkane



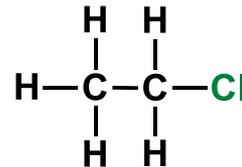
(Gas, in der Atmosphäre)

Gute Lösemittel, aber toxisch

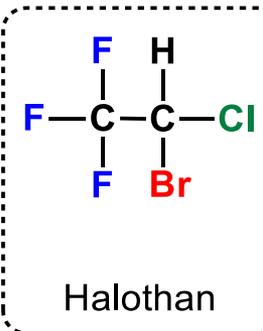
- Lösemittel
- Kühl- und Kältemittel
- Vereisungsmittel
- Inhalationsnarkotika
- Insektizide



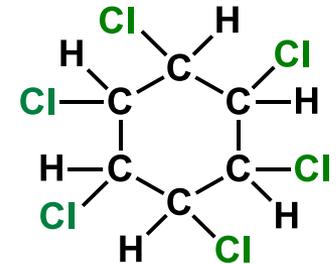
Frigen



Chlorethan



Halothan



Lindan

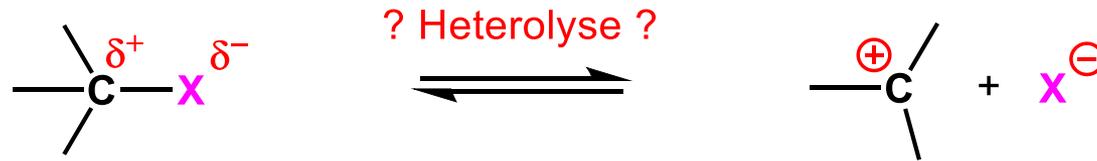


### Gefährdung der Ozonschicht: Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW)

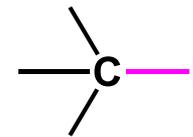
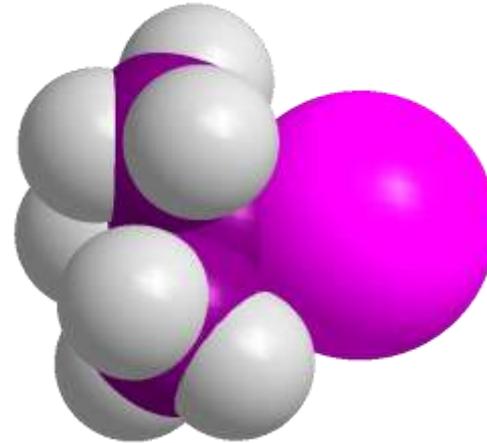
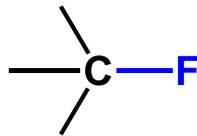
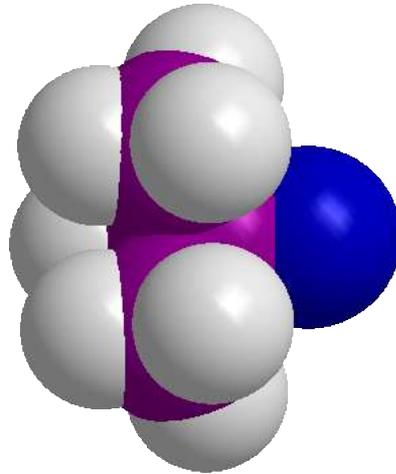


→ Kettenreaktion

# Chemische Reaktivität der Halogenalkane:



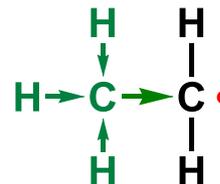
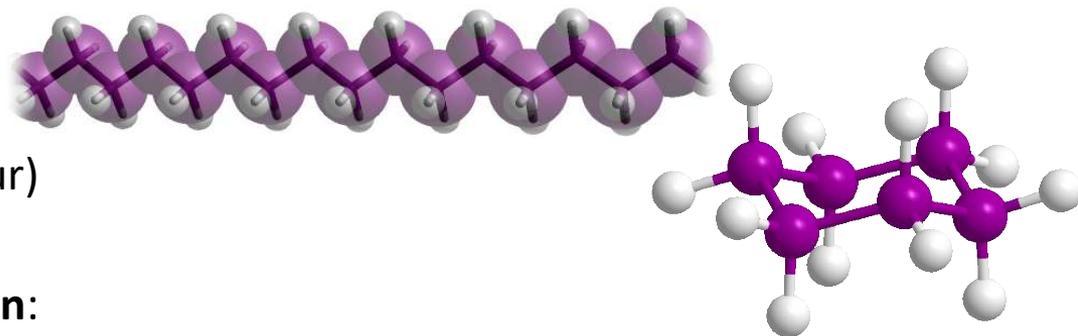
EN: C 2.6, F: 4.0, Cl: 3.2, Br 3.0, I: 2.7



# Zusammenfassung: Alkane

## Alkane:

- homologe Reihe
- **Konstitutions**isomere (Nomenklatur)
- Konformationen und **Konformere**
- **Cycloalkane** am Beispiel **Cyclohexan**:  
**Sessel-Konformer**, **axial** und **equatorial**, **cis** und **trans** → Zucker, Steroide
- **unpolar, brennbar** und **reaktionsträge**
- **Radikalische Substitution, Kettenreaktion**
- **Radikale**



## Halogenalkane:

- Breite Anwendungen
- Toxisch, Umweltprobleme

## Elementare **Reaktionstypen** der Organischen Chemie:

- Substitution ✓
- Addition
- Eliminierung
- Redoxreaktionen

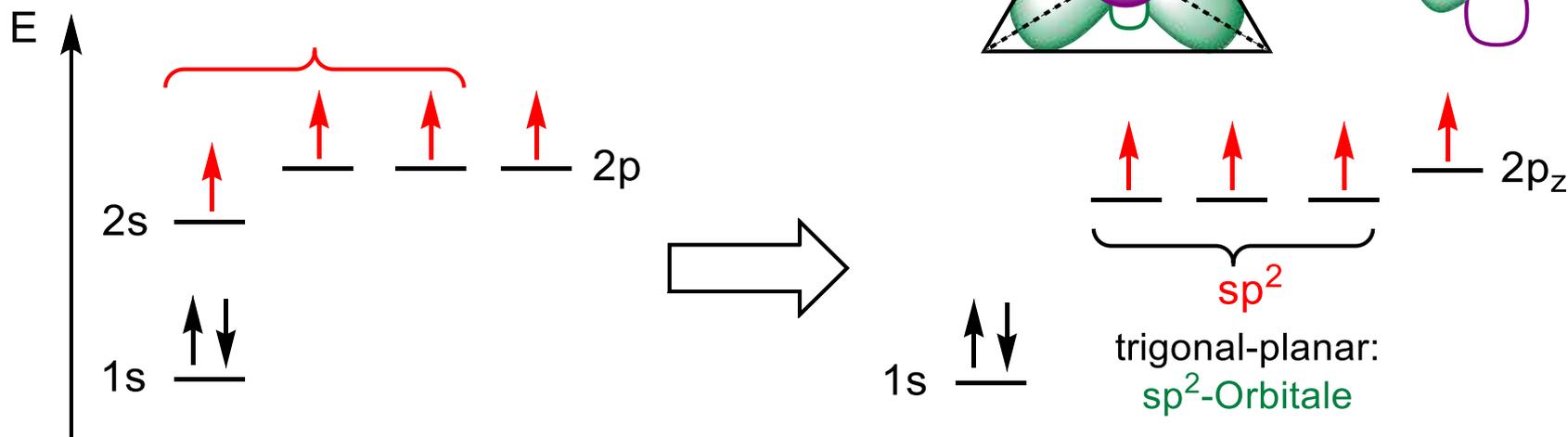
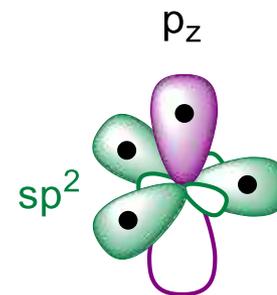
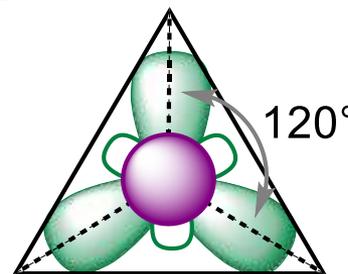
**Reaktive Teilchen:** Radikale ✓, Elektrophile, Nucleophile



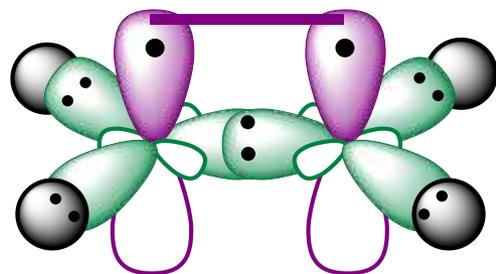
# 3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe: Alkene und Alkine

## 3.1 Alkene (Olefine): Struktur und Eigenschaften

$sp^2$  - Hybridisierung:

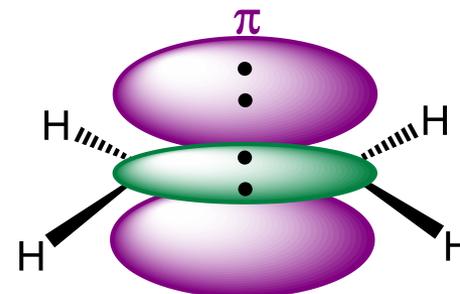
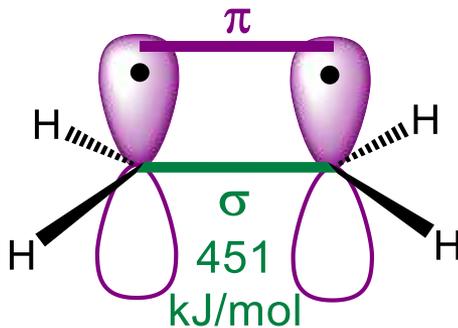


$\pi$ -Bindung



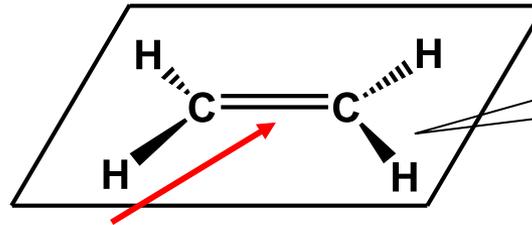
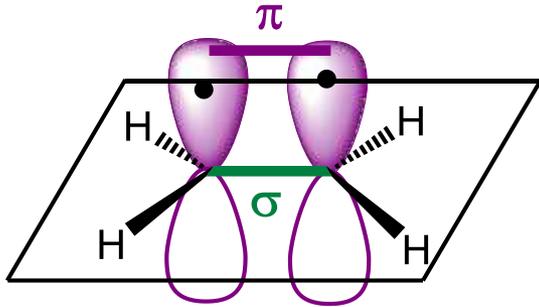
$\sigma$ -Bindung

275 kJ/mol



3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe: Alkene und Alkine  
3.1 Alkene: Struktur und Eigenschaften

Alkene: C=C - Doppelbindung: 1  $\sigma$ -Bindung, 1  $\pi$ -Bindung



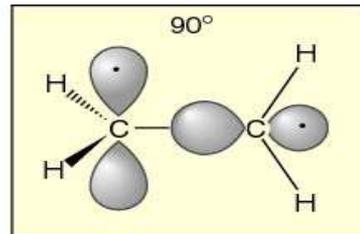
alle Bindungswinkel  $\sim 120^\circ$

Doppelbindung: **133 pm**

**keine** Unterscheidung zwischen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung

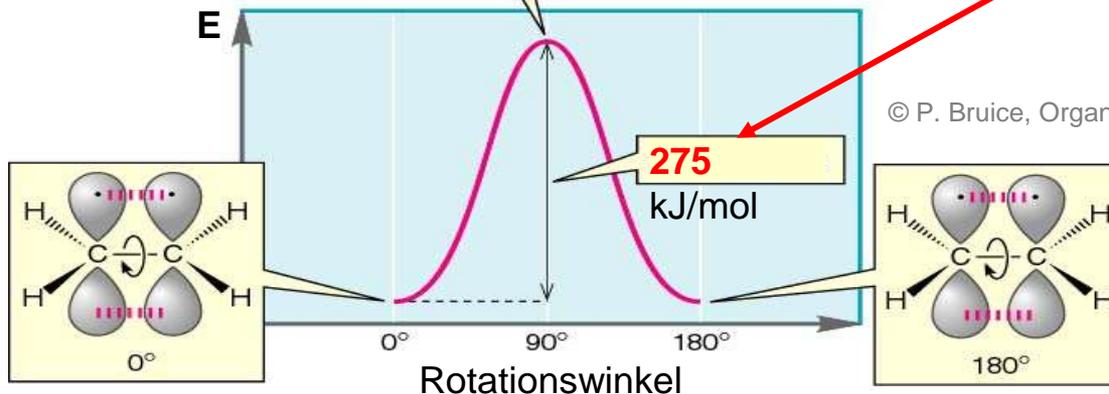
Drehung „nicht möglich“

**keine Konformere**



bei 293 K:  $k = 5,7 \times 10^{-37} \text{ s}^{-1}$

bei 1273 K:  $k = 138 \text{ s}^{-1}$

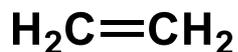


© P. Bruice, Organische Chemie, Pearson Studium 2007



## Nomenklatur der Alkene

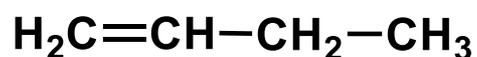
**acyclische** Alkene mit 1 Doppelbindung: **homologe Reihe:  $C_nH_{2n}$**



Ethen  
(Ethylen)



Propen  
(Propylen)

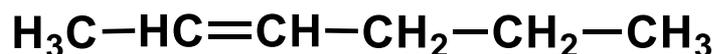
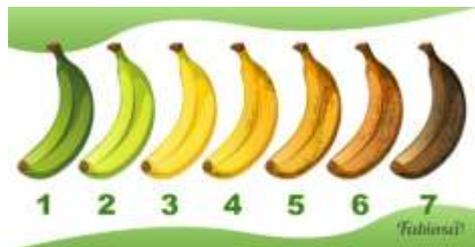


1-Buten

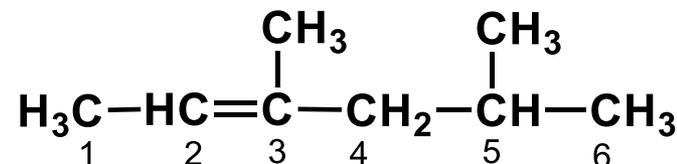


2-Buten

"Phytohormon"



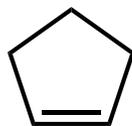
2-Hexen



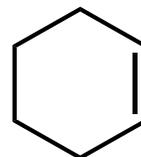
3,5-Dimethyl-2-hexen

DB immer in der **Hauptkette!**

**cyclische** Alkene mit 1 Doppelbindung: **homologe Reihe:  $C_nH_{2n-2}$**



Cyclopenten



Cyclohexen

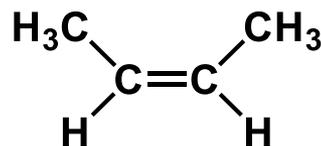
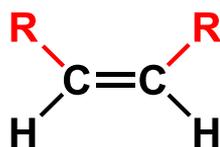
## Stereoisomerie: geometrische Isomere (cis-/trans-Isomere)

- **räumliche Anordnung** von Substituenten an einer **Doppelbindung**
- 1,2-disubstituierte Verbindungen: *cis/trans-Isomerie*

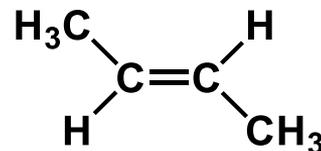
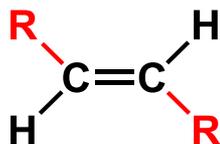


• *cis:*

• *trans:*



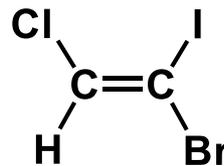
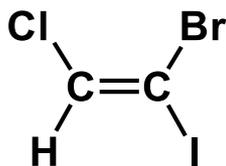
*cis*-2-Buten  
Sdp. 3,7°C



*trans*-2-Buten  
Sdp. 0,9°C

- unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften  
→ *trans*-Form in der Regel etwas **energieärmer/stabiler**

**Nomenklatur** bei höher substituierte Alkenen:



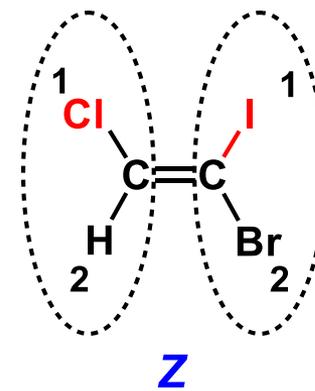
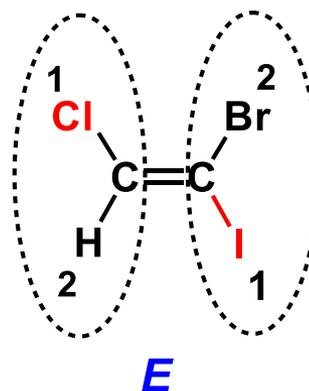
→ An beiden  $sp^2$ -C-Atomen den Substituenten mit höchster Priorität bestimmen (Ordnungszahl !!)

OZ: I: 53; Br: 35; Cl: 17

→ Liegen diese Substituenten an der Doppelbindung:

**entgegen** gesetzt → **E**

**zusammen** → **Z**



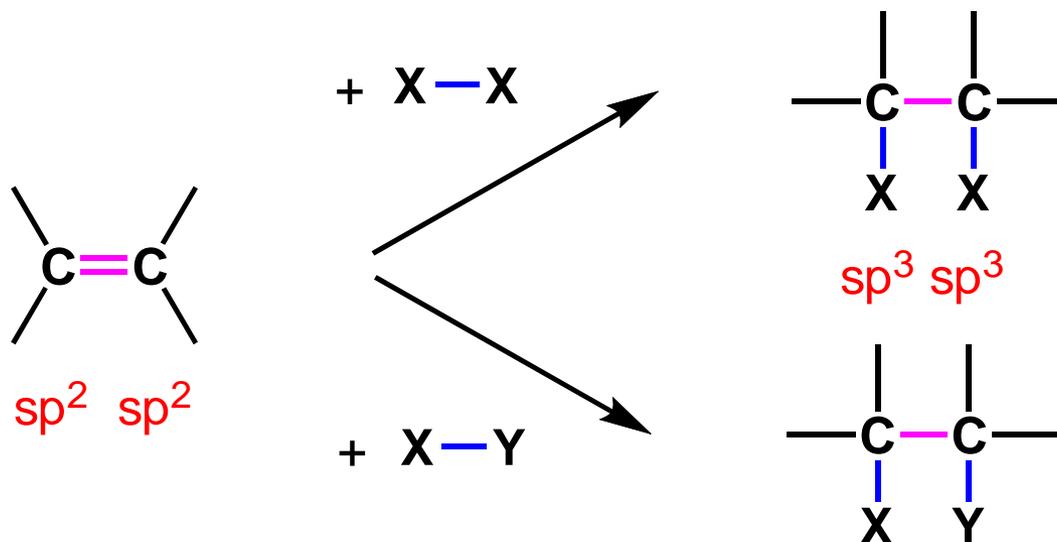
## 3.2 Reaktionen von Alkenen

Bindungsenergien:

C–C 369 kJ/mol

C=C 726 kJ/mol = 451 + **275** kJ/mol

Alkene sind „**ungesättigt**“ → Additionsreaktionen



Typen von Additionsreaktionen an Alkene:



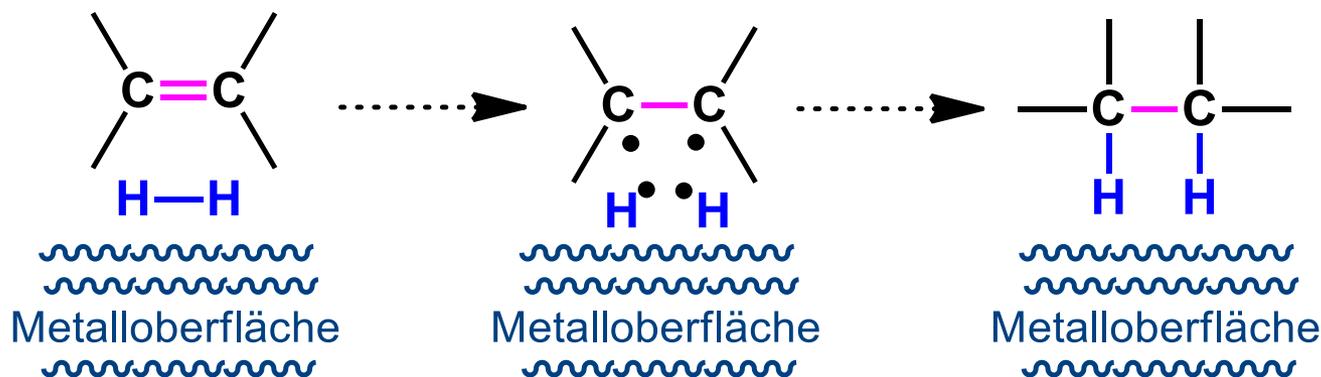
Alken	Reagenz	„Katalysator“	Produkt	Substanzklasse	Reaktionstyp
	+ H—H	(Metall)		Alkan	Hydrierung
	+ Br—Br			1,2-Dihalogen- alkan	Halogenierung
	+ H—X			Halogenalkan	Hydrohalo- genierung
	+ H—OH	[H <sup>+</sup> ]		Alkohol	Hydratisierung

Wie laufen diese Reaktionen ab ?

Doppelbindung =  $\sigma$ -Bindung +  $\pi$ -Bindung  $\rightarrow$  **hohe Elektronendichte**

$\rightarrow$  ein **elektrophiles Teilchen** „greift an“  $\rightarrow$  **Elektrophile** Addition

## Hydrierung



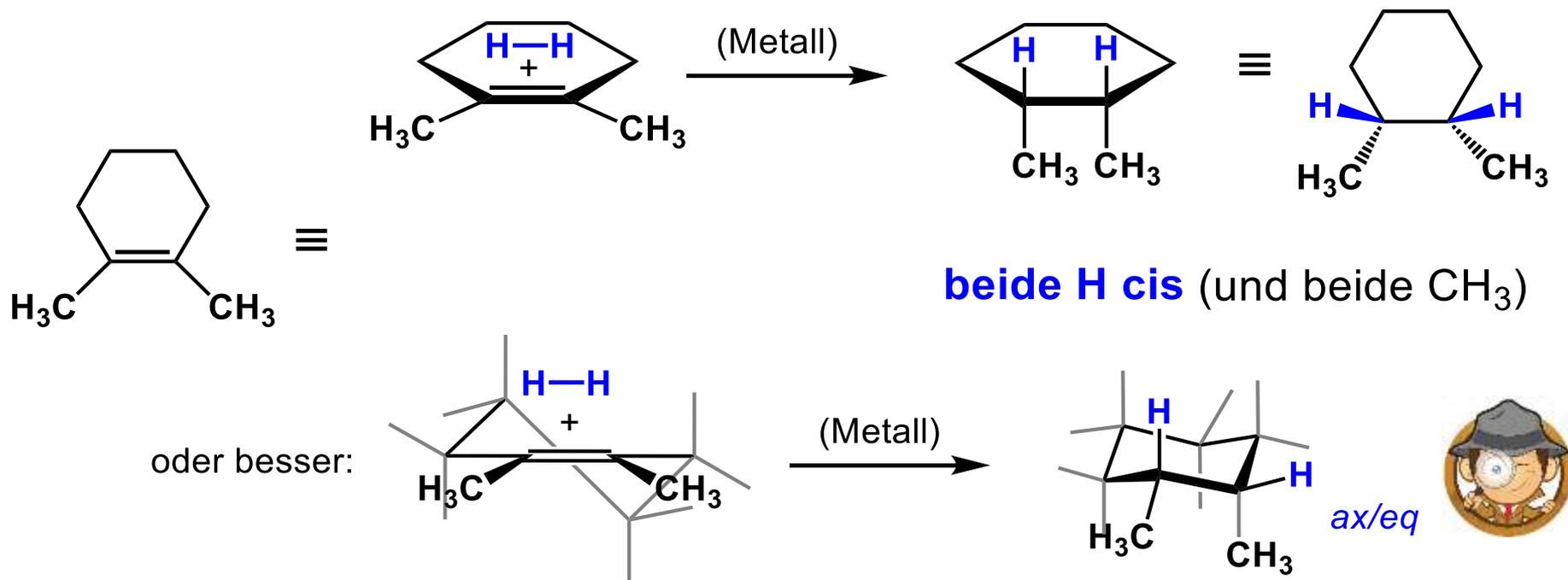
**„stereoselektiv“:**  
definierter  
„räumlicher“ Ablauf



**beide H simultan von derselben Seite  $\rightarrow$  cis-Addition**

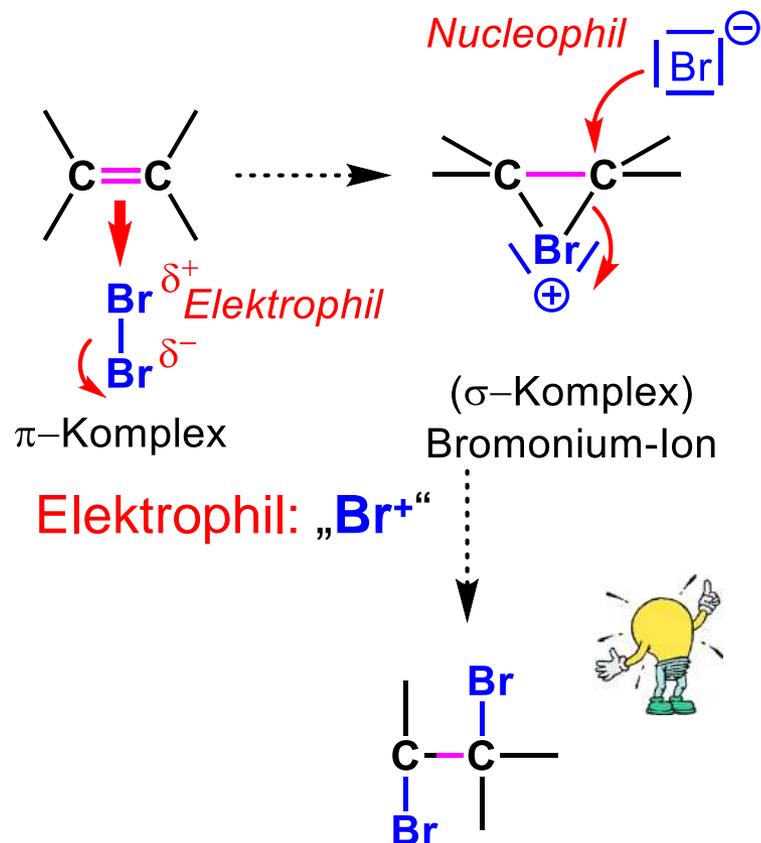
(formal ist ein „H-Atom“ das **Elektrophil**)

Die „**Stereoselektivität**“ kann nachgewiesen werden:



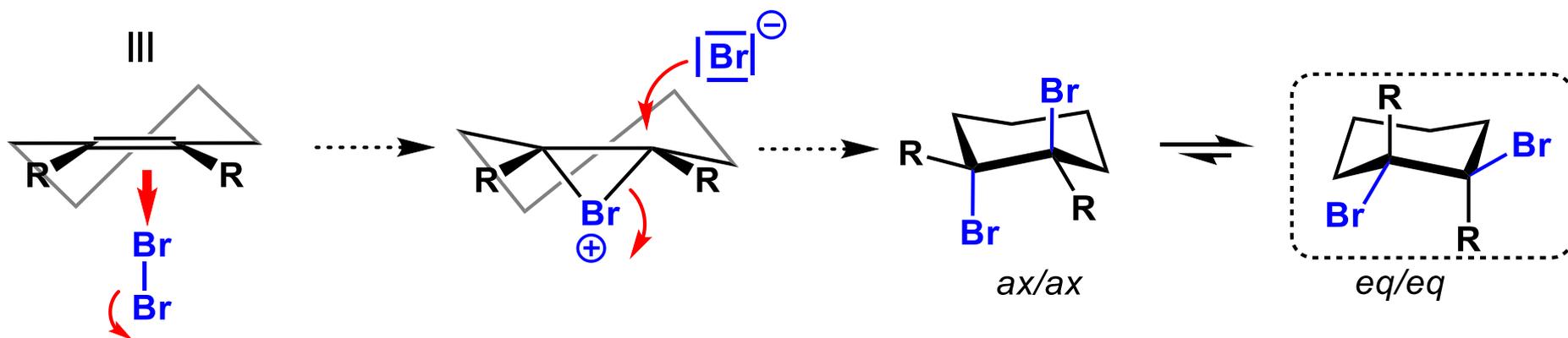
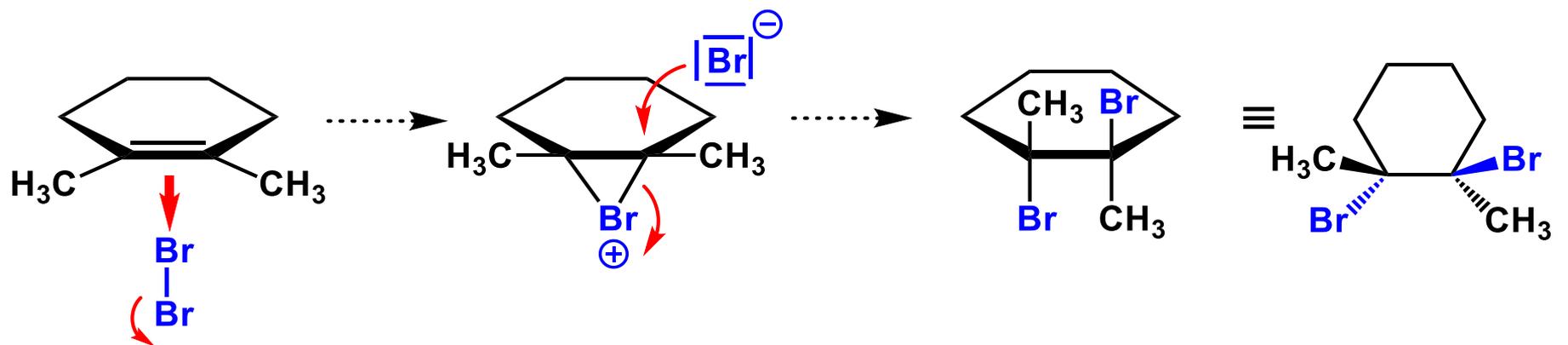
Hydrierungen verlaufen **exotherm**, aber mit Aktivierungsenergie: → **Katalysator !**

# Halogenierung



zweistufig, Rückseitenangriff an  
**fixierte** „Zwischenstufe“  
→ **trans-Addition**

Beweis für „**Stereoselektivität**“:



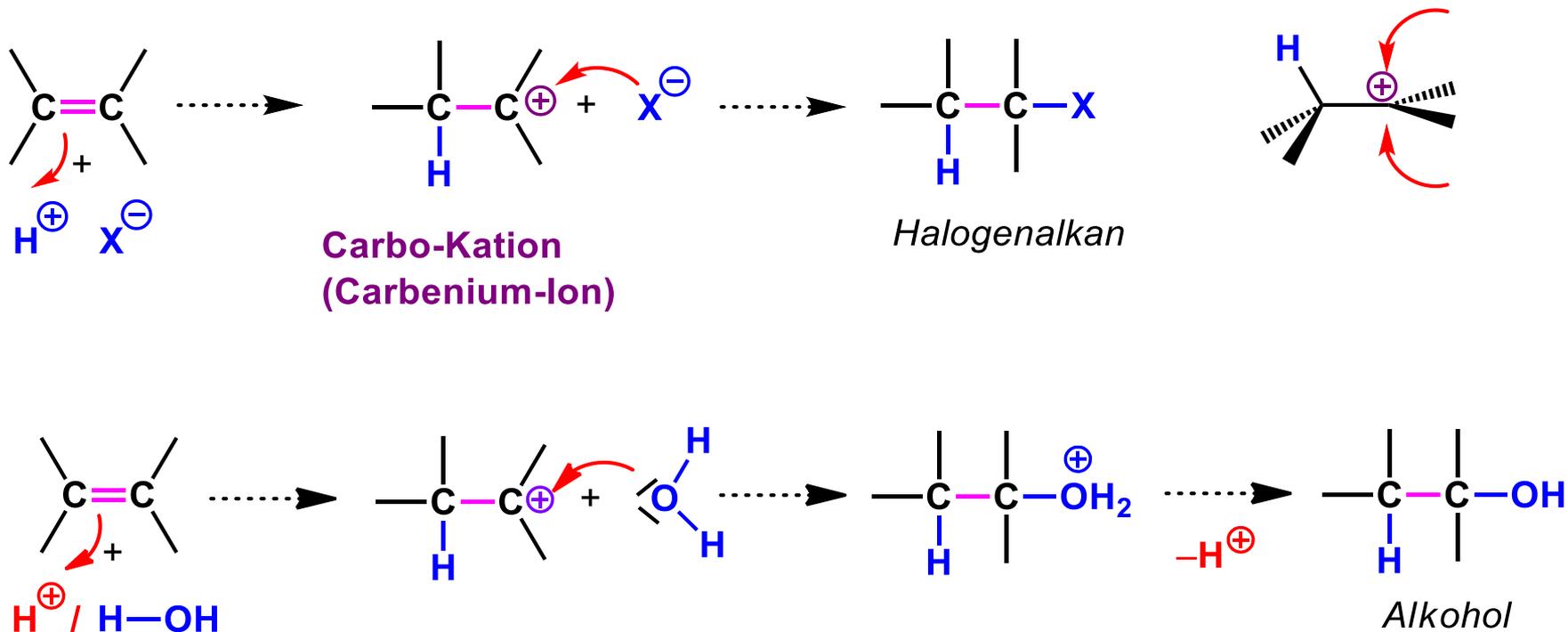
$\pi$ -Komplex

verbrücktes  
 Halogenonium  
 (Bromonium-)Kation



## Hydrohalogenierung und Hydratisierung

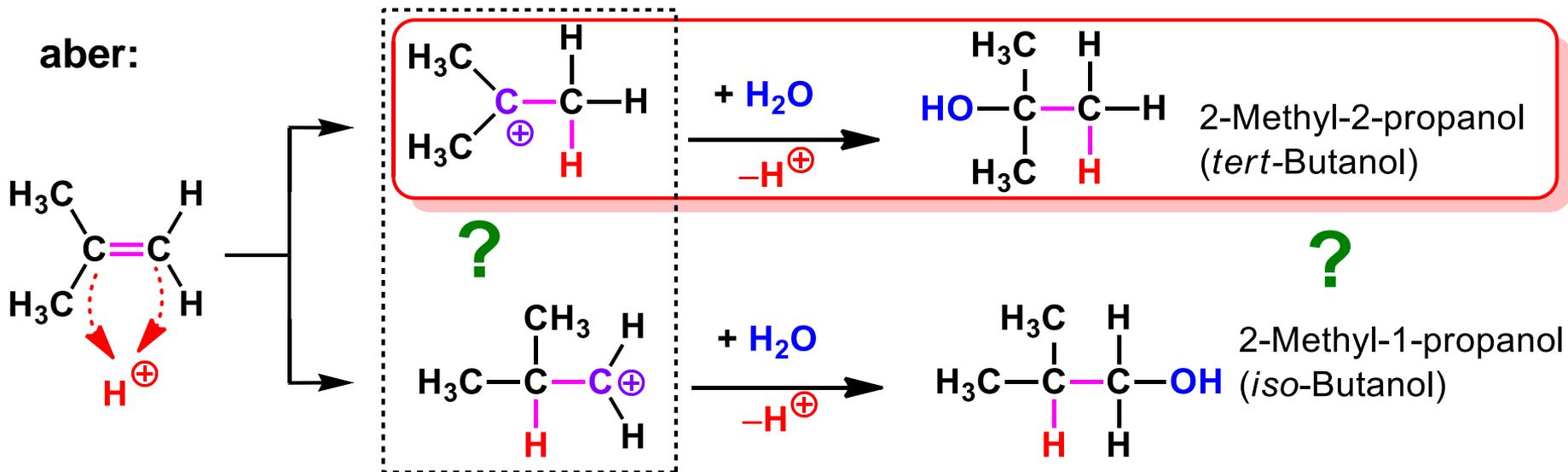
$H^+$  als Elektrophil



zweistufig, nicht fixierte Zwischenstufe

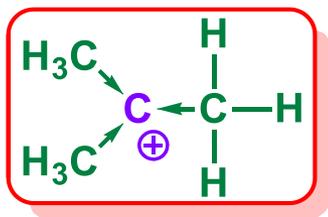
→ **Addition nicht „stereoselektiv“**

3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe: Alkene und Alkine  
 3.2 Reaktionen von Alkenen



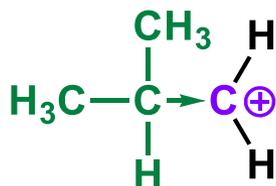
Alkylgruppen zeigen **+I-Effekt**:

tertiäres



Carbenium-Ion

primäres



Carbokation hat „Elektronendefizit“

- Stabilisierung durch „elektronenschiebende ( $\rightarrow$ )“ Gruppen
- **induktive Effekte (+I)**  
[oder **mesomere Effekte (+M)**]
- Stabilität: **tertiär > sekundär > primär**

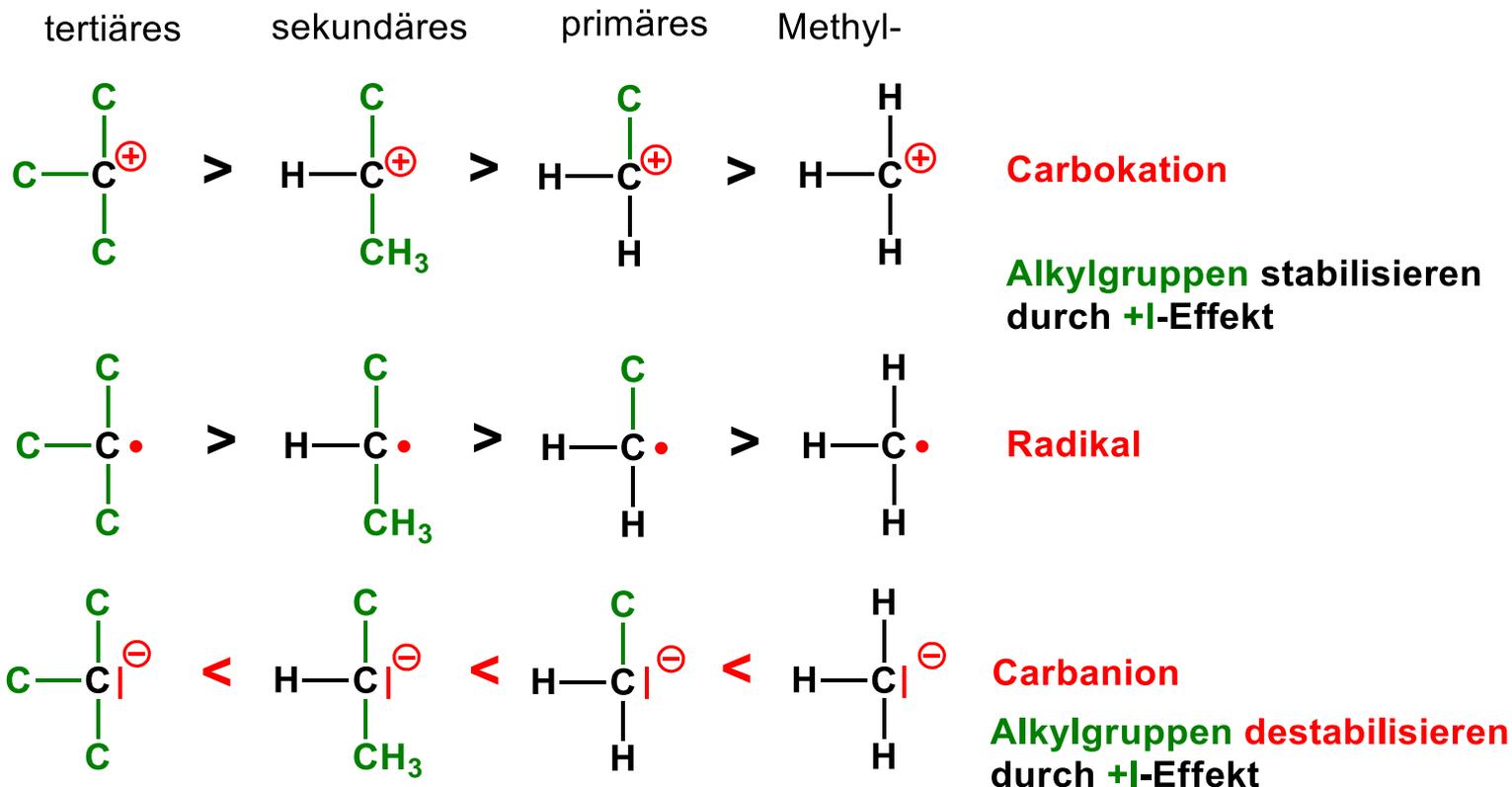


Die Reaktion verläuft (bei unsymmetrischen Alkenen) **regioselektiv** !!

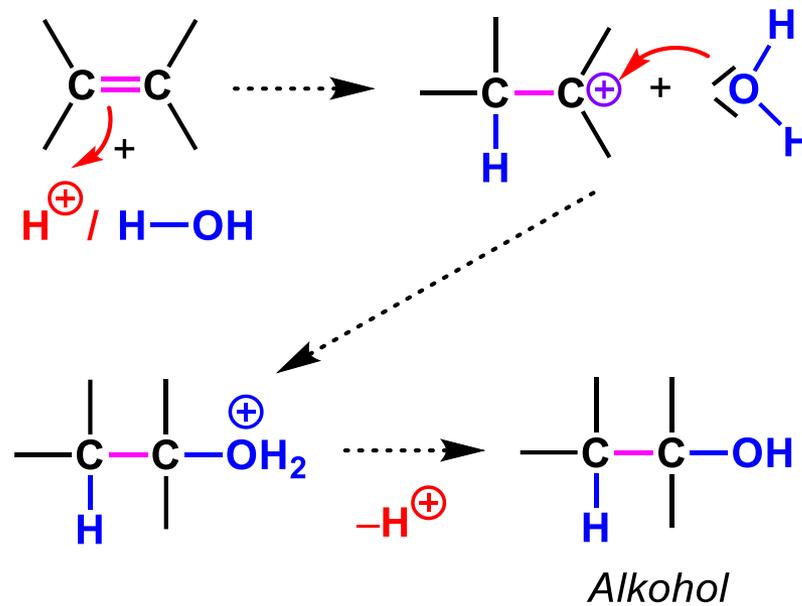
→ 1 „Stellungsisomer“ wird bevorzugt

### Markovnikov-Regel:

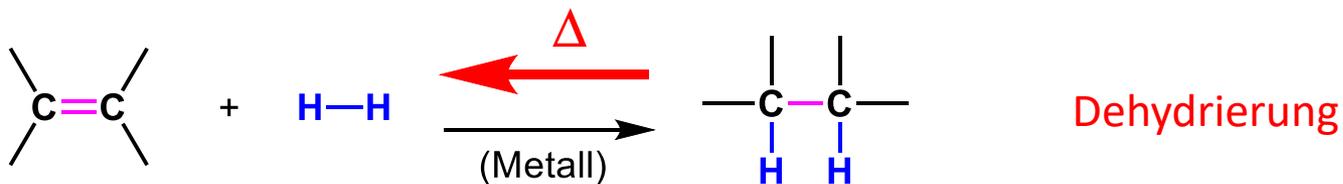
„Die Addition erfolgt über das stabilere Carbokation im ersten Schritt.“



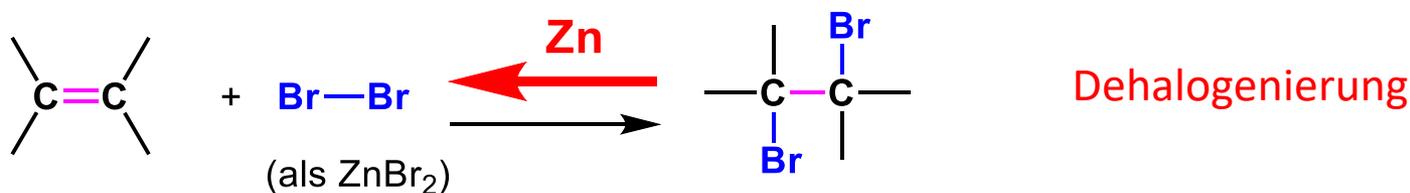
## Hydratisierung von Alkenen



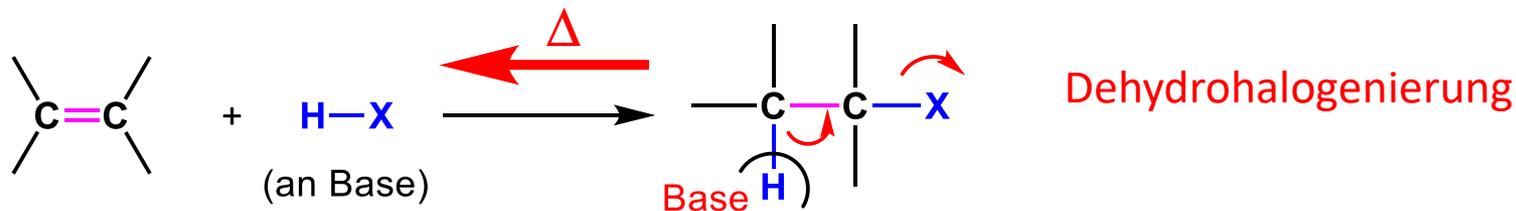
## Wie gewinnt man Alkene ?



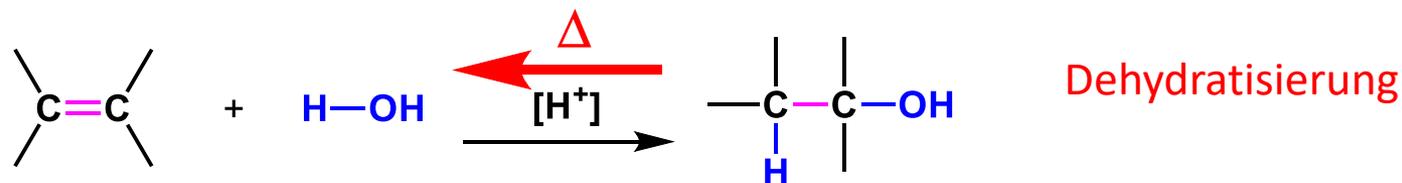
Dehydrierung



Dehalogenierung



Dehydrohalogenierung

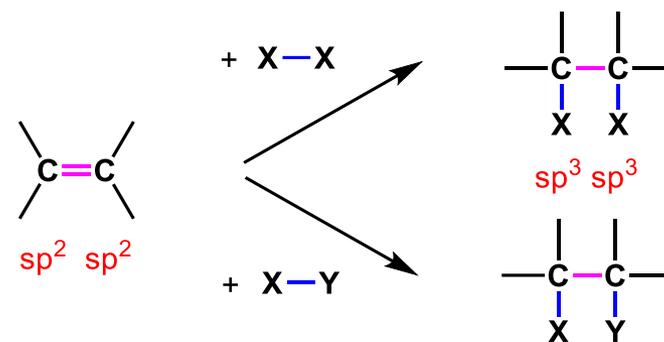
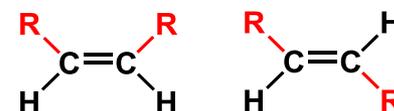
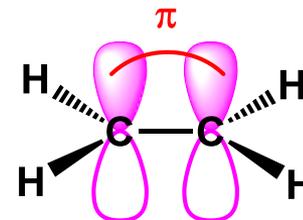


Dehydratisierung

 $\Delta$  steht für „Erhitzen“

# Zusammenfassung: Alkene I

- mindestens eine  $C=C$  –Doppelbindung, **planare** Geometrie
- $\sigma$ -Bindung +  $\pi$ -Bindung
- keine Rotation  $\rightarrow$  *cis*- und *trans*-Isomere
- „ungesättigt“  $\rightarrow$  **Addition**sreaktionen
- elektrophile Addition: **selektive** Reaktionen
- Umkehrreaktion: **Eliminierung**
- Reaktionen organischer Moleküle verlaufen nach definierten **Mechanismen**, die definierte **Selektivitäten** bedingen
- Polymerisation von Alkenen  
 $\rightarrow$  Kunststoffe (Werkstoffe)



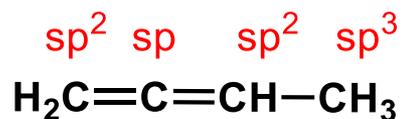
Elementare **Reaktionstypen** der Organischen Chemie:

- Substitution,  $S_R$  ✓
- Addition,  $A_E$  ✓
- Eliminierung ✓
- Redoxreaktionen

**Reaktive Teilchen:** Radikale ✓, Elektrophile ✓, Nucleophile

# 3.3 Diene und Polyene

kumuliert:



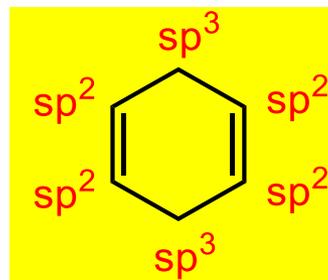
1,2-Butadien

konjugiert:

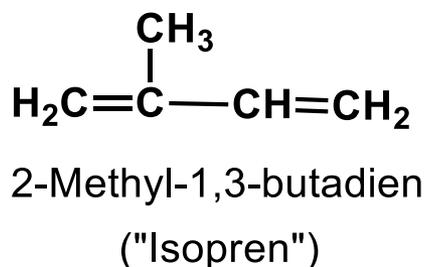


1,3-Butadien

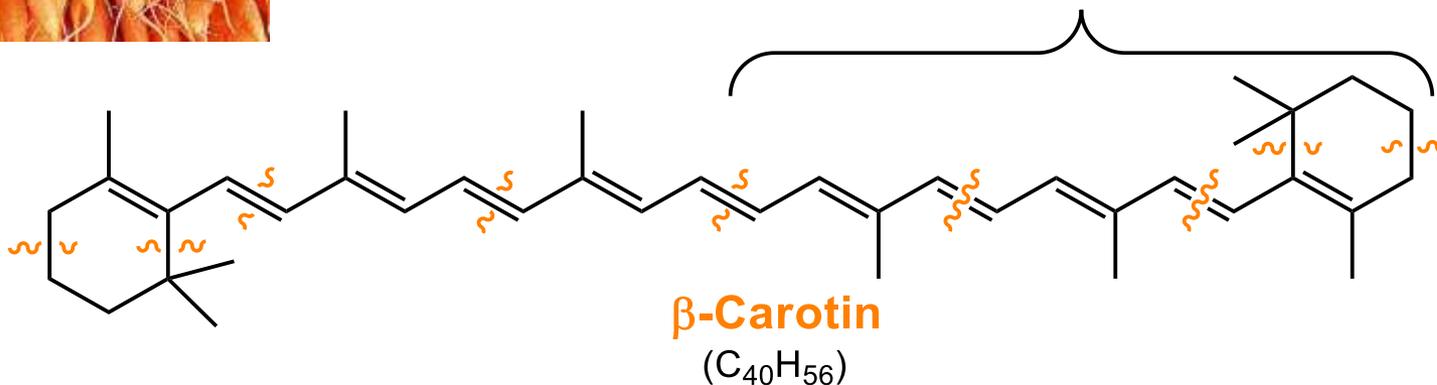
isoliert:



1,4-Cyclohexadien

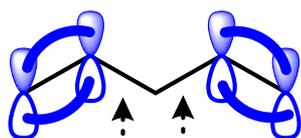
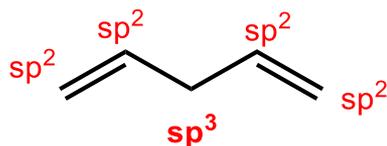


~ Vitamin A



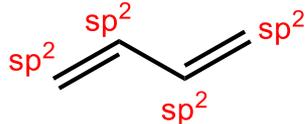
## Warum ist $\beta$ -Carotin farbig? – „delokalisierte“ $\pi$ -Elektronen

isoliertes Dien



C—C  
normal

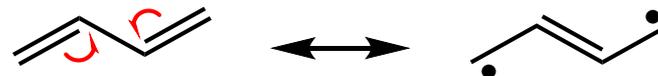
konjugiertes Dien



kürzer als C—C

in konjugierten Dienen/Polyenen sind Elektronen „delokalisiert“ („verschmiert“)

Wie kann man Delokalisierung in Formeln beschreiben?



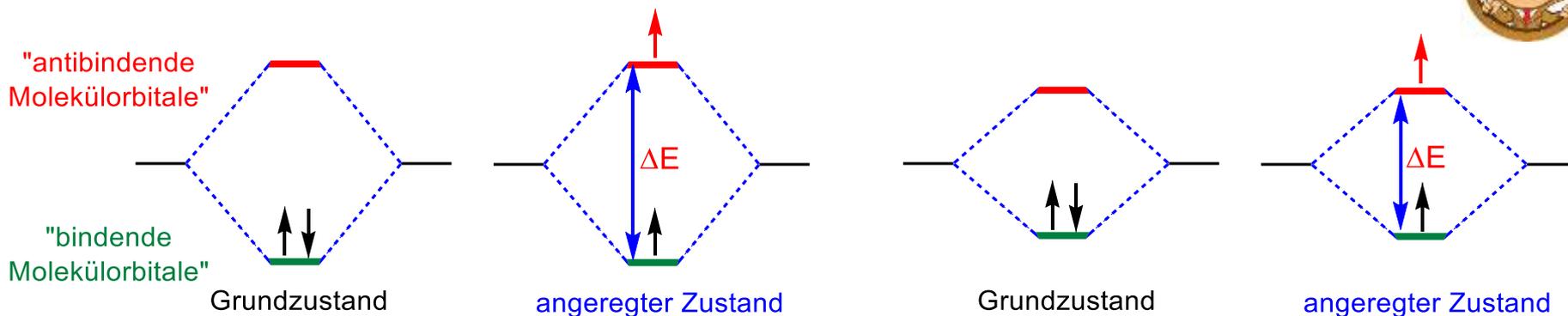
**Mesomerie, Delokalisierung** als „Modell“:

Die „wahre“ Elektronenverteilung in einem Molekül kann nicht mit einer, sondern nur durch mehrere (konventionelle) Strukturformeln („Grenzformeln“) beschrieben werden.

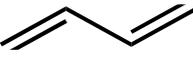
- **Konjugierte** Polyene (mit delokalisierten Elektronen) sind **stabiler!**
- ...reagieren anders als z. B. Polyene mit isolierten Doppelbindungen
- ...sind ggf. farbig



- delokalisierte Elektronen sind **leichter anregbar!** MO-Theorie



$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Molekül	$\lambda$ [nm]	„Absorbierte Farbe“	Beobachtete Farbe
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	165	UV	„farblos“
	217	UV	„farblos“
	334	UV	„farblos“
<b><math>\beta</math>-Carotin</b>	<b>455</b>	<b>„blau“</b>	<b>rot-orange</b>

**Chromophore** („farbgebende“) Gruppen in farbigen Verbindungen enthalten

$\pi$ -Bindungen: C=C, C=O, N=O, N=N,...

## Die Chemie des Sehvorgangs

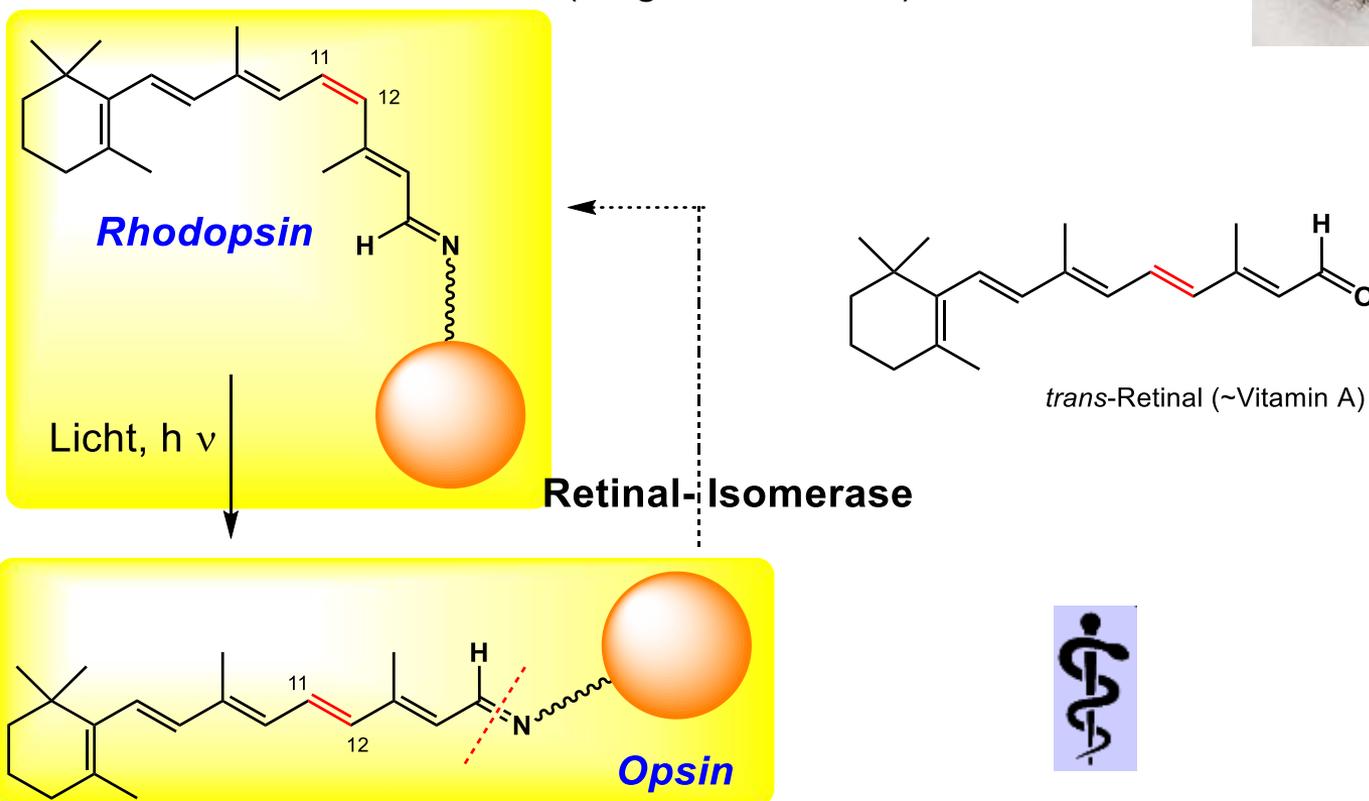
Protein Rhodopsin („Sehpurpur“) – mit Seitenkette **11-*cis*-Retinal**

Lichtquant auf **11-*cis*-Retinal** → Isomerisierung innerhalb 1/1000 s zu **11-*trans*-Retinal**

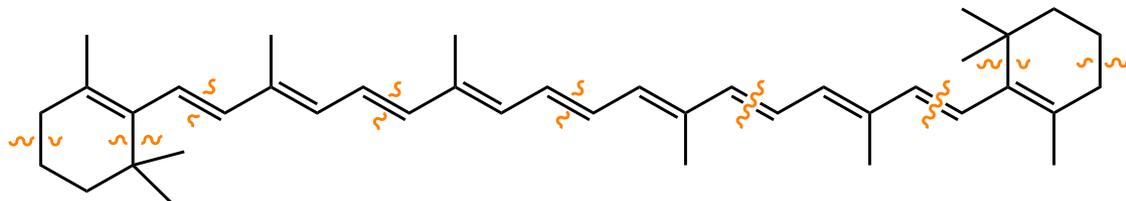
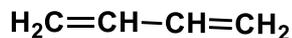
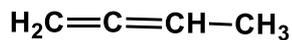
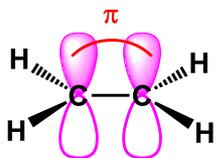
→ Protein zerfällt in 11-*trans*-Retinal und Apoprotein „Opsin“

→ elektrischer Impuls an die Nervenzellen

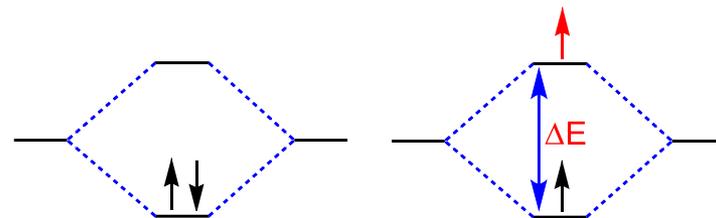
→ Rückreaktion durch **Retinal-Isomerase** (langsam, bis ½ h)



# Zusammenfassung: Alkene II



- **Diene und Polyene:** kumulierte, **konjugierte**, isolierte Doppelbindungen
- Delokalisierte Elektronen in konjugierten Polyenen
- Mesomere Grenzstrukturen
- Farbigkeit (Chromophore)



Grundzustand

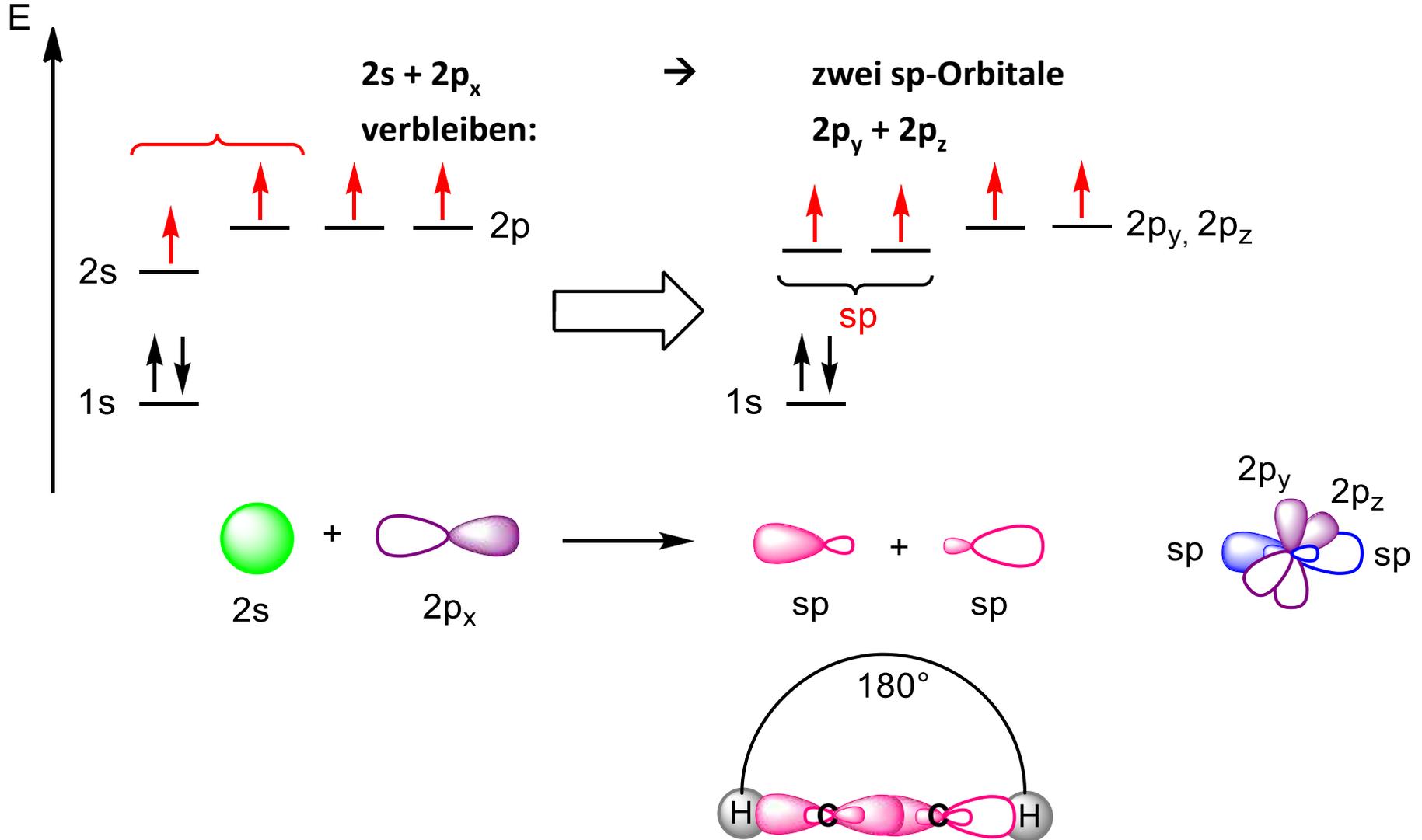
angeregter Zustand

- Alkene – **physiologische Bedeutung:**
  - Sehvorgang (Carotine, Vitamin A)
  - ungesättigte Fettsäuren, Sphingolipide in Nervengewebe, Prostaglandine
  - Natürliche Polyene: Terpene
  - Steroide (Cholesterin, Vitamin D)



# 3.4 Alkine

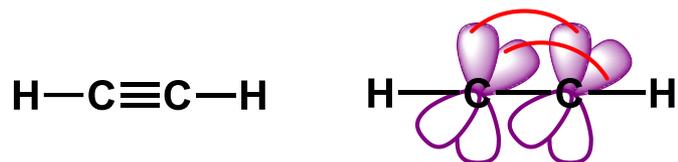
## sp-Hybridisierung:



Alkine (Acetylene): homologe Reihe:  $C_n H_{2n-2}$

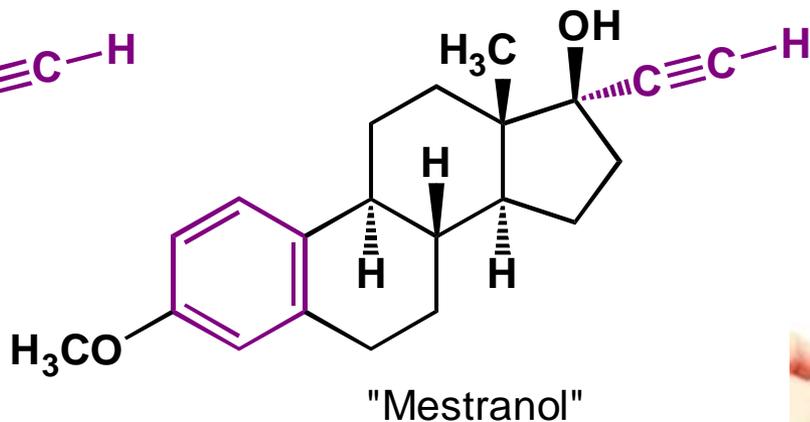
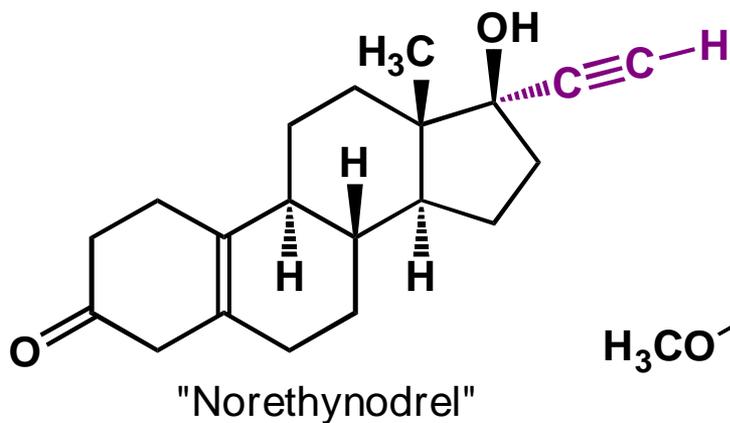
**Dreifachbindung:** Eine  $\sigma$ -Bindung zwischen zwei C durch Überlappung von  $2 \times sp$ ,  
2  $\pi$ -Bindungen durch Überlappung der verbleibenden 2+2 p-Orbitale

- Ethin, Acetylen:



Alkin-Einheit: linear, rotationssymmetrisch, Bindungslänge: 120 pm

### Pharmazeutische Wirkstoffe:



(Contraceptiva)



## 4. Aromaten

### 4.1 Benzol, Aromatizität und „Aromaten“

„Aromatische Verbindungen“

„Benzol“ (heute: **Benzen**):

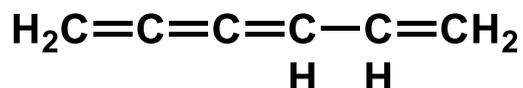
Entdeckung: Faraday, 1825

Summenformel  $C_6H_6$ : Mitscherlich, 1834

Struktur: Kekulé, 1865

Bindungstheorie: Hückel, 1931 (Hückel-Regel)

$C_6H_6$

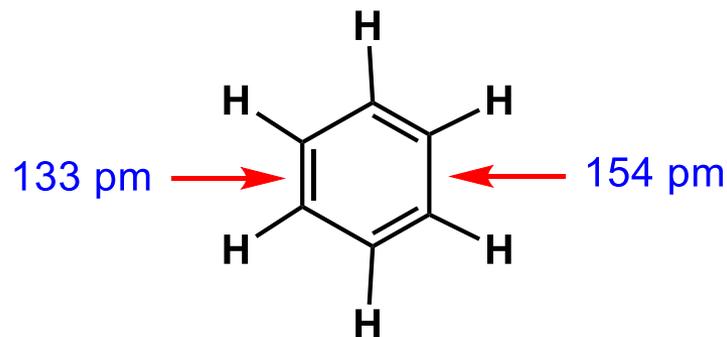


⇒ stark ungesättigt ?

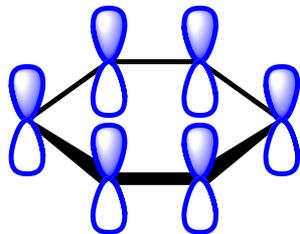
⇒ reaktionsfreudig, Additionsreaktionen !!

aber:

$C_6H_6$  Benzol ist stabil und gibt keine Additionsreaktionen, sondern Substitutionsreaktionen !

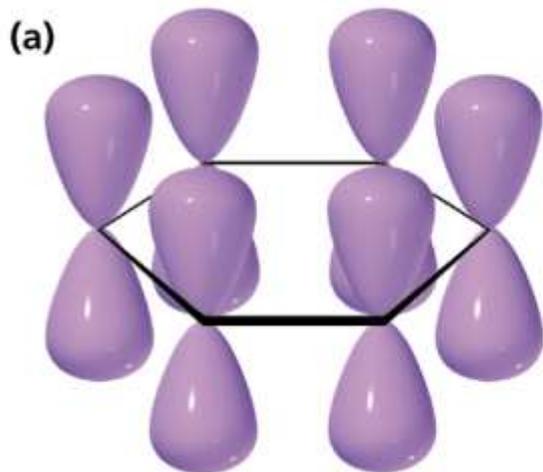
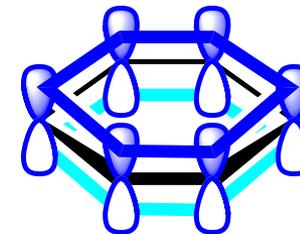


## Bindungstheorie:

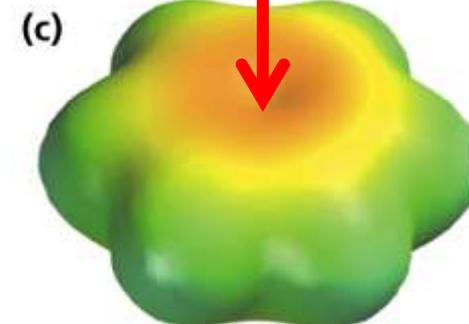


alle  $sp^2$

Wenn alle p-Orbitale **parallel in einer Ebene** stehen, können sie zu einem gemeinsamen "Bindungssystem" überlappen



hohe Elektronendichte



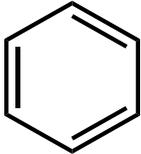
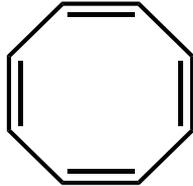
© 2007 Pearson Studium / Abbildung aus: Bruice: Organische Chemie, 5. Aufl. / ISBN: 978-3-8273-7190-4

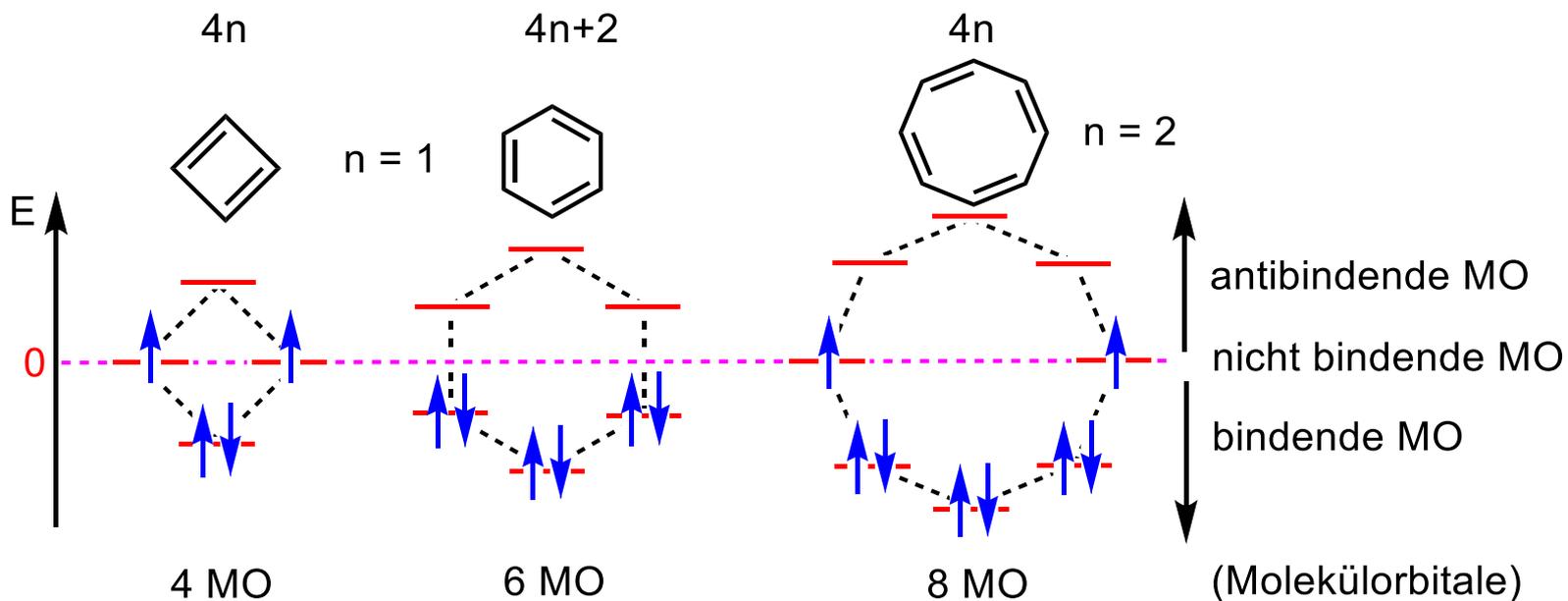
Dieses „Bindungssystem“ ist im Falle von Benzol besonders stabil !?

## Hückel-Regel:

Cyclisch konjugierte planare Systeme  
mit  $(4n + 2)$   $\pi$ -Elektronen sind **stabilisiert**.

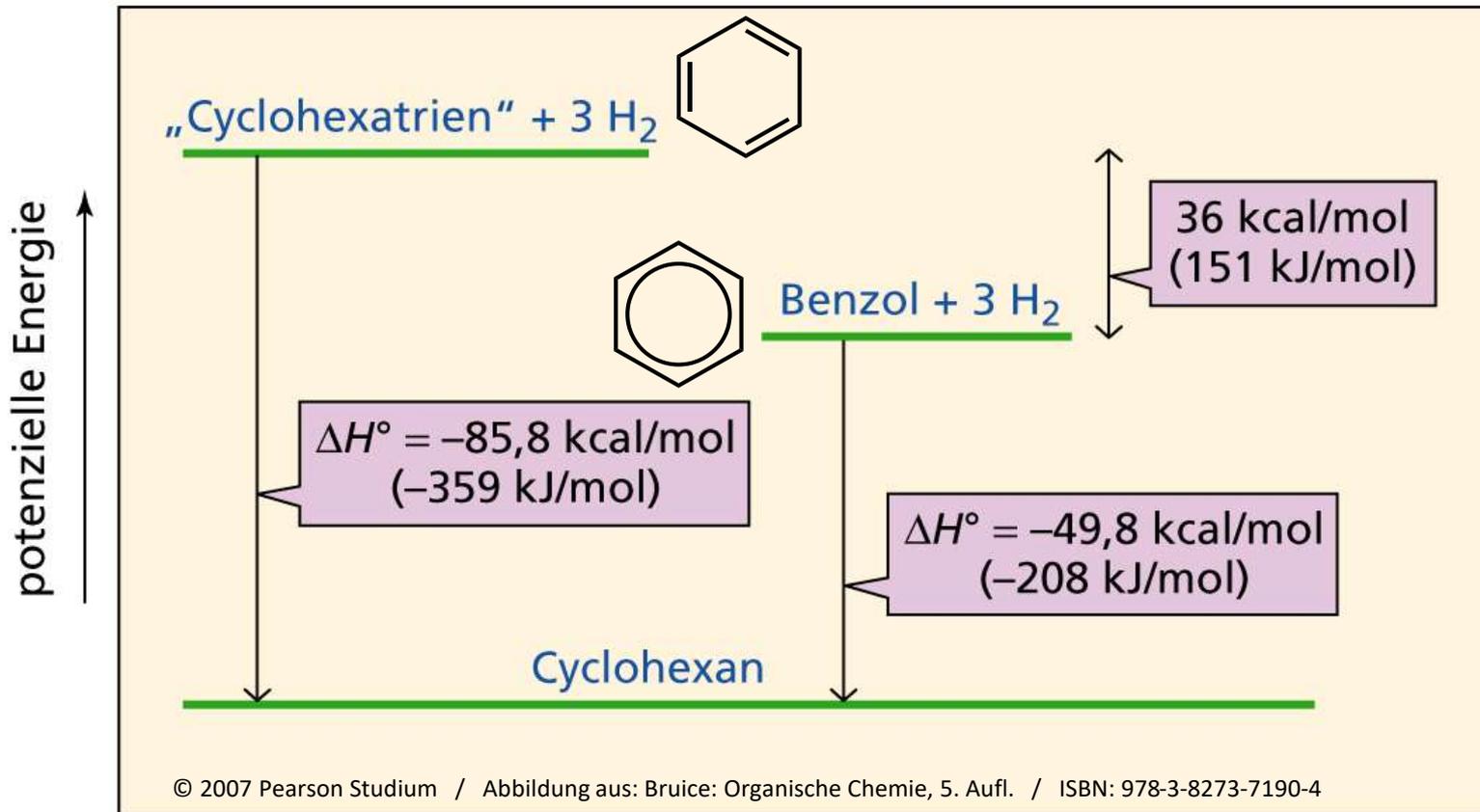


Wieso ist  stabil und nicht  oder  ?



Das (Hückel-)aromatische „Bindungssystem“ ist besonders stabil.

Beweis: Hydrierungsenergien (theoretisch-experimentell):

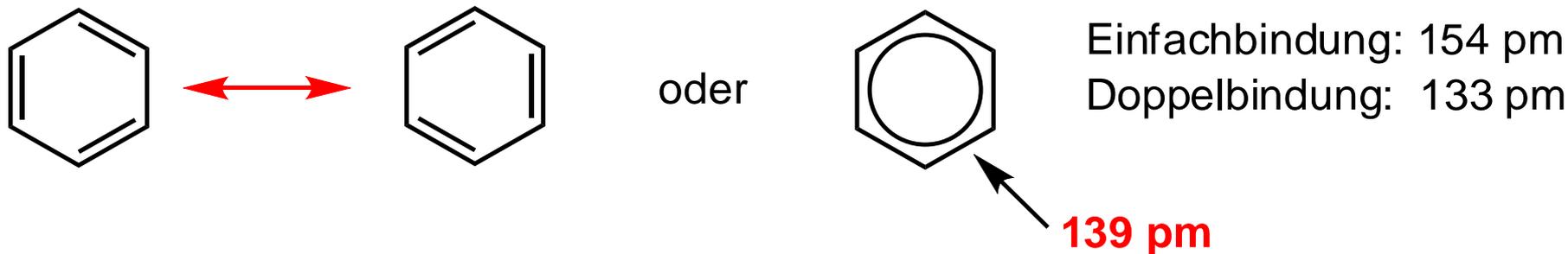


Stabilisierungsenergie = Resonanzenergie = Mesomerie-Energie: ~ 150 kJ/mol

## Mesomerie (Resonanz), Delokalisierung:

Die Elektronenverteilung in einem Molekül kann nicht mit einer, sondern nur durch mehrere (konventionelle) Strukturformeln beschrieben werden.

Der „wahre“ Bindungszustand liegt zwischen diesen **mesomeren Grenzformeln**.

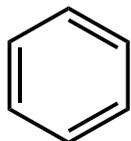


- cyclisch, konjugiert, planar,  $4n+2$   $\pi$ -Elektronen
- alle C–C und alle C–H-Bindungen gleich(wertig)
- mesomeriestabilisiert (150 kJ/mol)
- keine Additionsreaktionen, sondern

**➔ Substitutionsreaktionen**

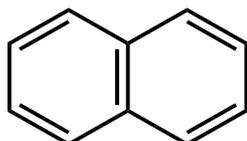
## Homologe des Benzols:

n = 1



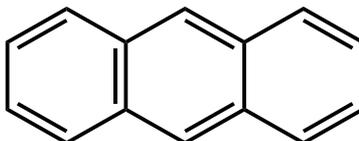
**Benzol(-en),**  
**C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**  
cancerogen

n = 2



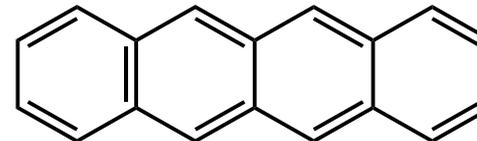
**Naphthalin(-en)**  
**C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>**

n = 3

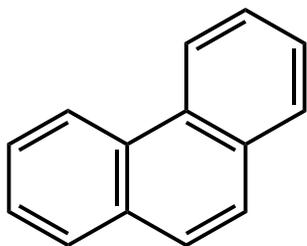


**Anthracen, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>**

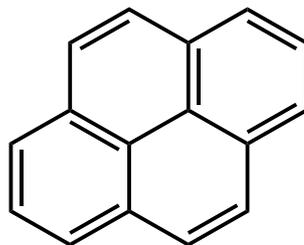
n = 4



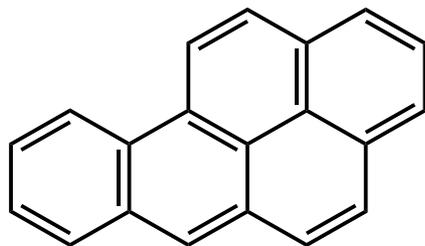
**Tetracen, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>**



**Phenanthren, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>**

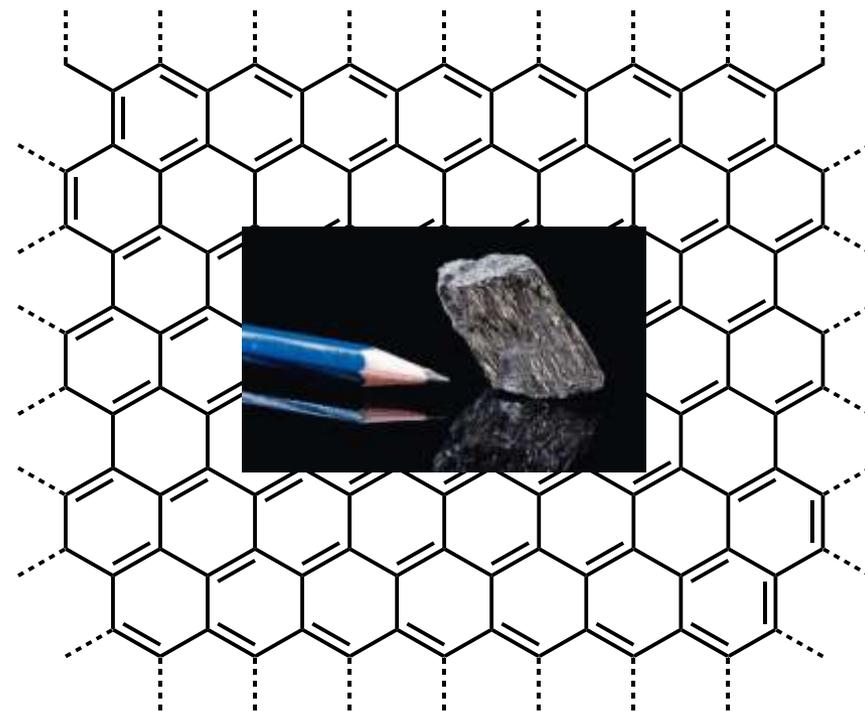


**Pyren**



**Benzpyren**  
cancerogen

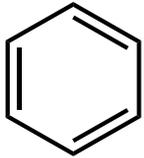
nur sp<sup>2</sup>



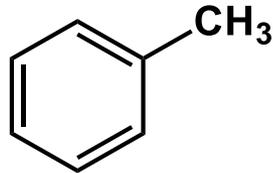
**Graphit, C<sub>∞</sub>H<sub>0</sub>**

PAK: Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe

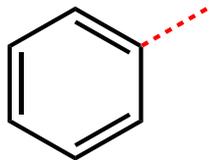
Nomenklatur:



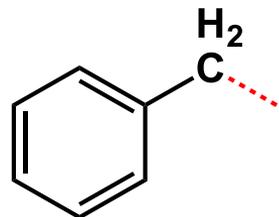
**Benzol, Benzen**  
Benz-1,3,5-trien



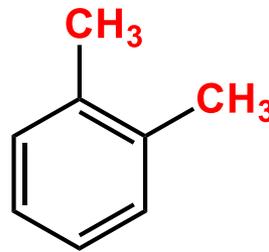
**Toluol, Toluen**



Phenyl-(Rest)  
Aryl-(Rest)

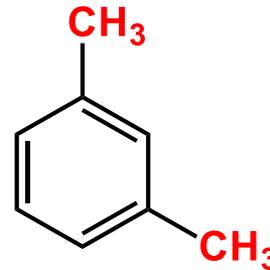


Benzyl-(Rest)



1,2-

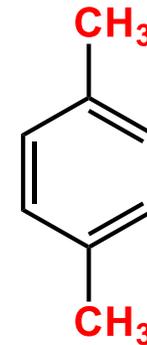
**ortho** =  
aufrecht



1,3-

**Dimethylbenzol**  
("Xylol")

**meta** =  
zwischen

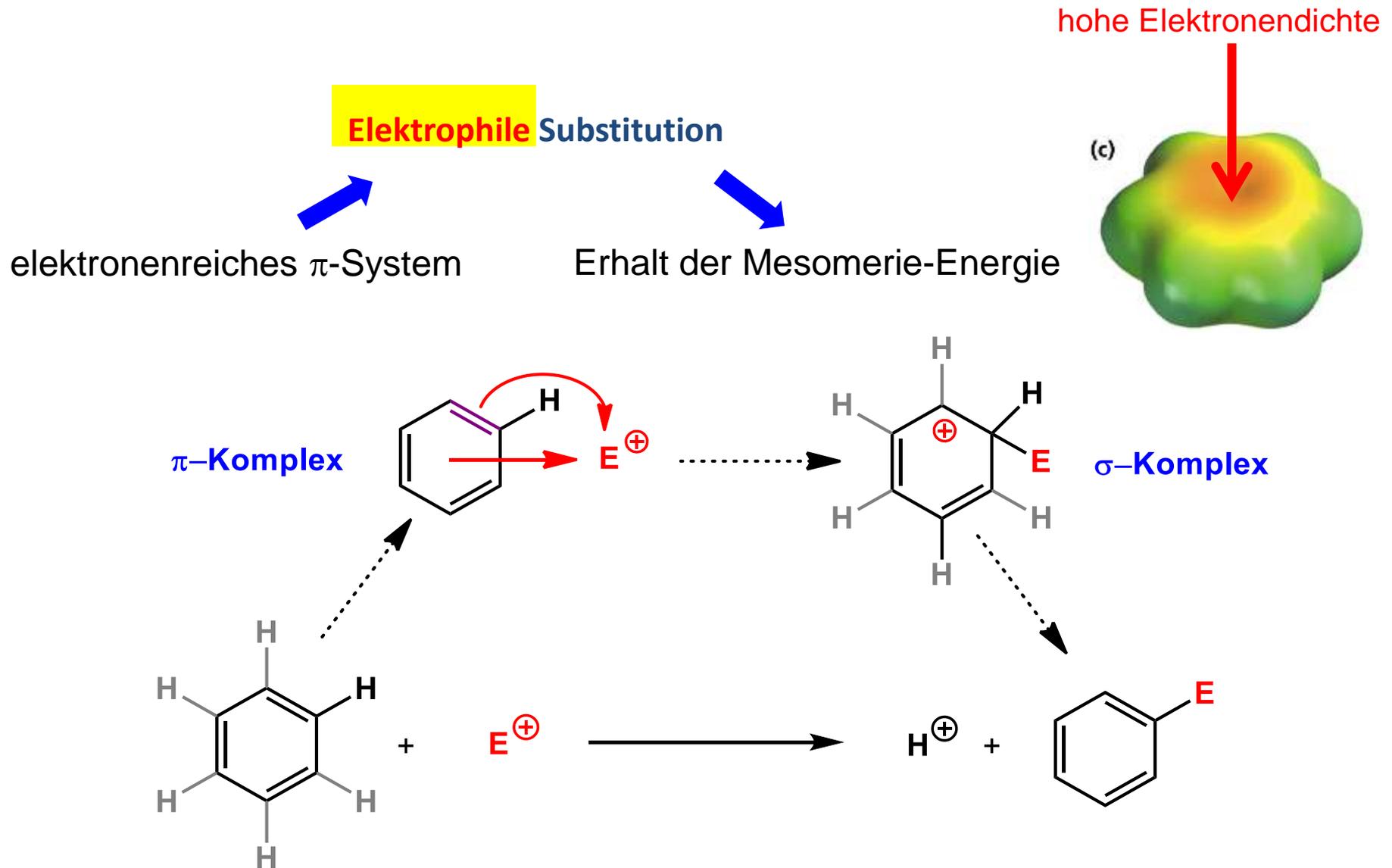


1,4-

**para** =  
entgegen

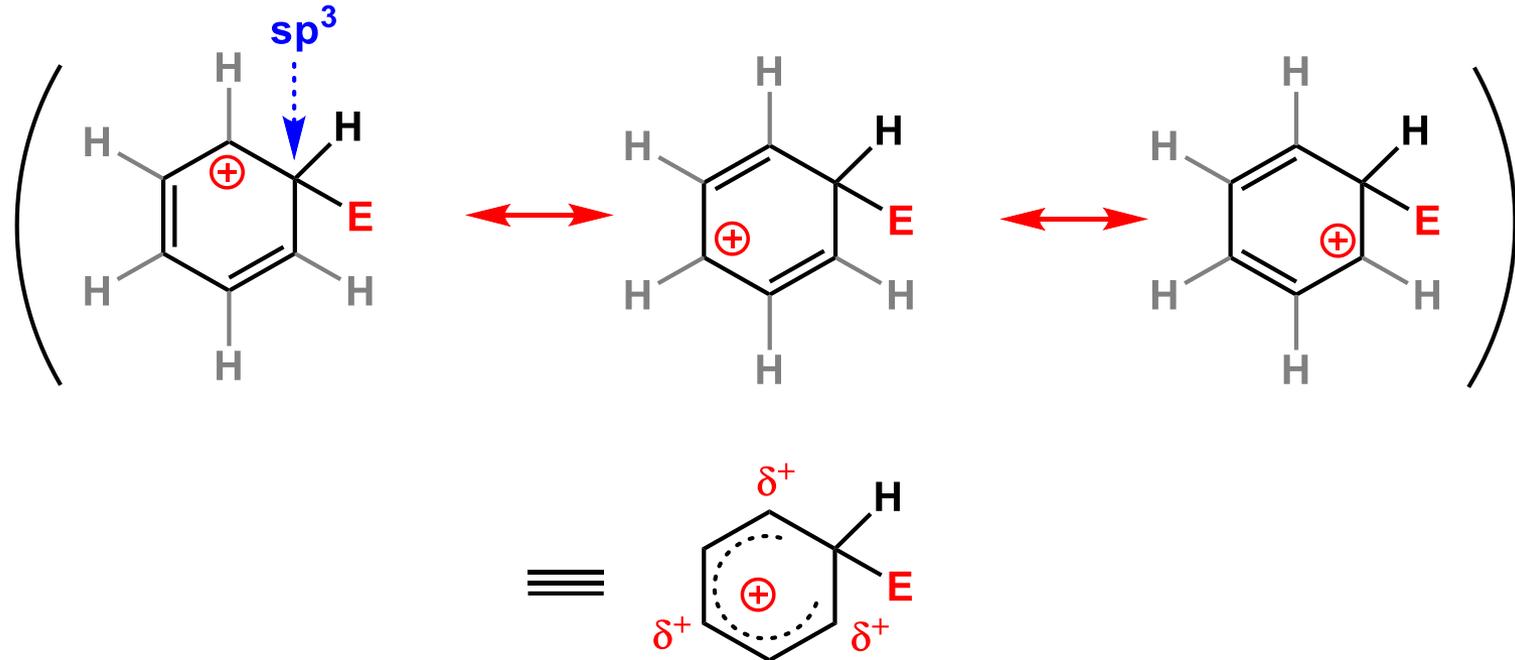


# 4.2 Elektrophile Substitution an Aromaten

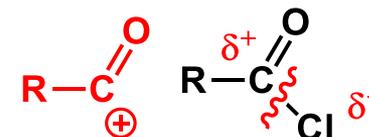
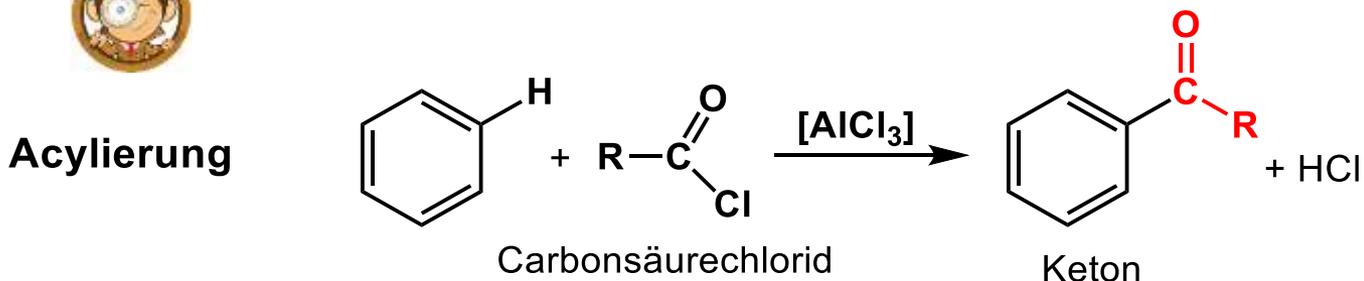
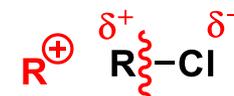
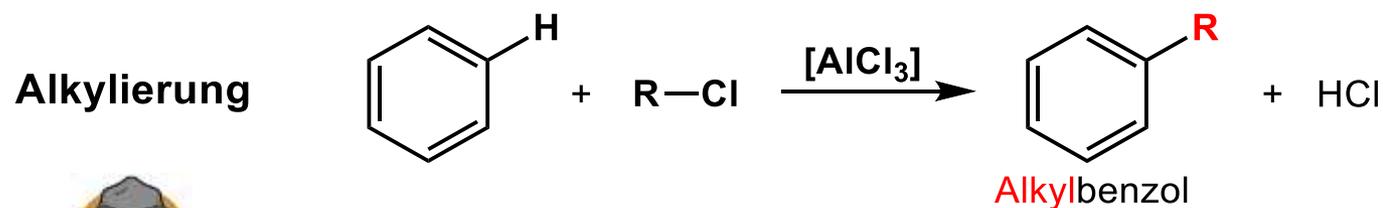
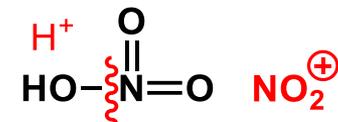
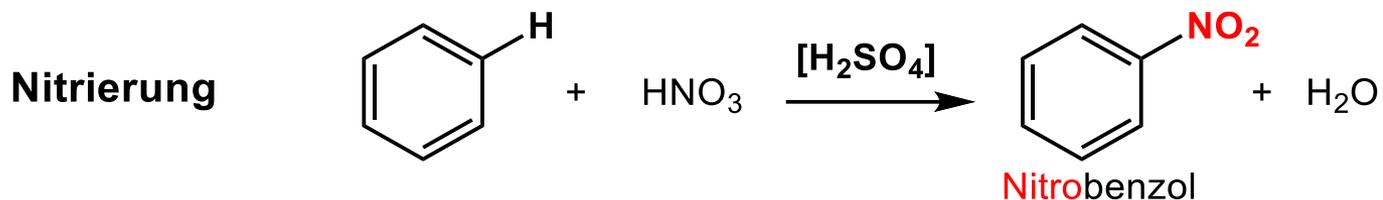
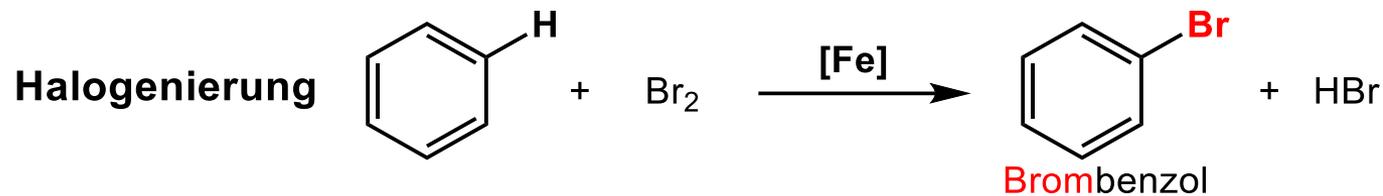


Der  $\sigma$ -Komplex:

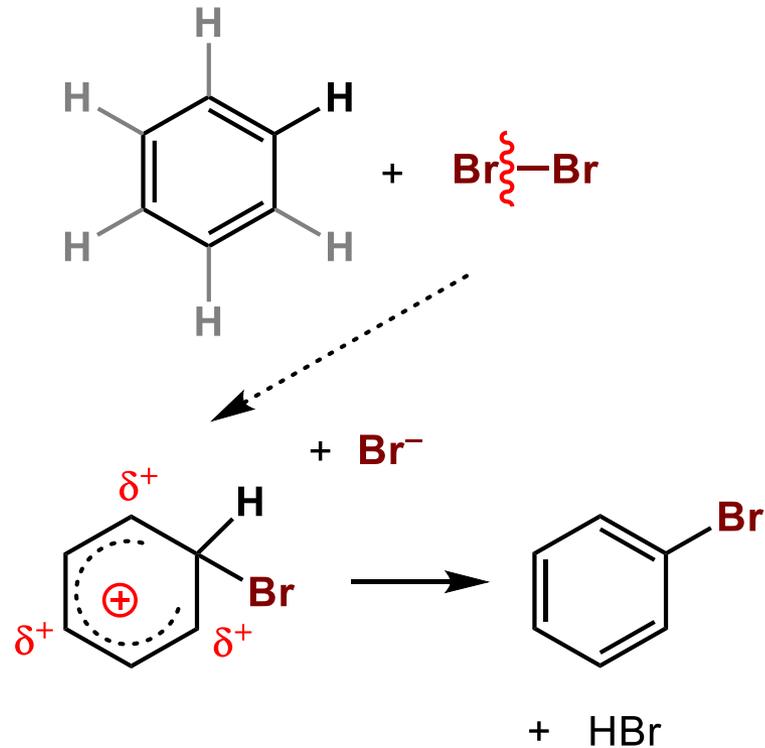
- mesomeriestabilisiert (mesomere Grenzstrukturen)
- nicht aromatisch
- positive (Partial-)Ladung *ortho* und *para* zum neuen Substituenten



Elektrophil  $E^+$ :



## Halogenierung:

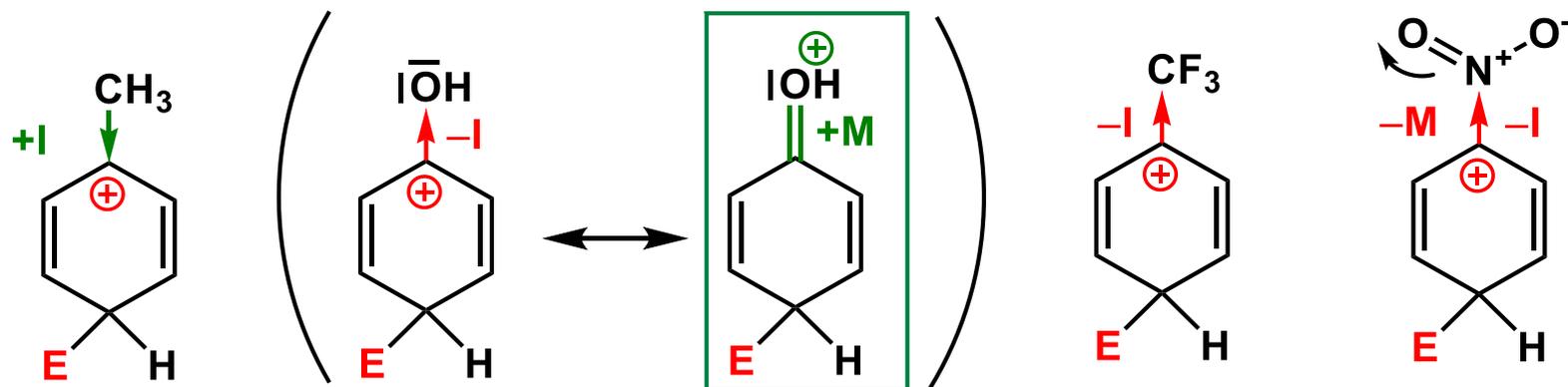


## Geschwindigkeit der elektrophilen Substitutionen an Aromaten ( $S_EAr$ )

positive Ladung im  $\sigma$ -Komplex

→ elektronenschiebende Substituenten stabilisieren  $\sigma$ -Komplex und

→ **beschleunigen** die Reaktion („Zweitsubstitution“)



(ortho- und) **para**-Position **begünstigt**

Substituenten 1. Ordnung:

**+I, +M-Effekt, (+M > -I)**

Alkylgruppen, -OH, -OR, -NR<sub>2</sub>, ...

**+M:** Atome mit *nicht bindenden* Elektronenpaaren

(ortho- und) **para**-Position **ungünstig**

Substituenten 2. Ordnung:

**-I, -M-Effekt**

-CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -C=O, ...

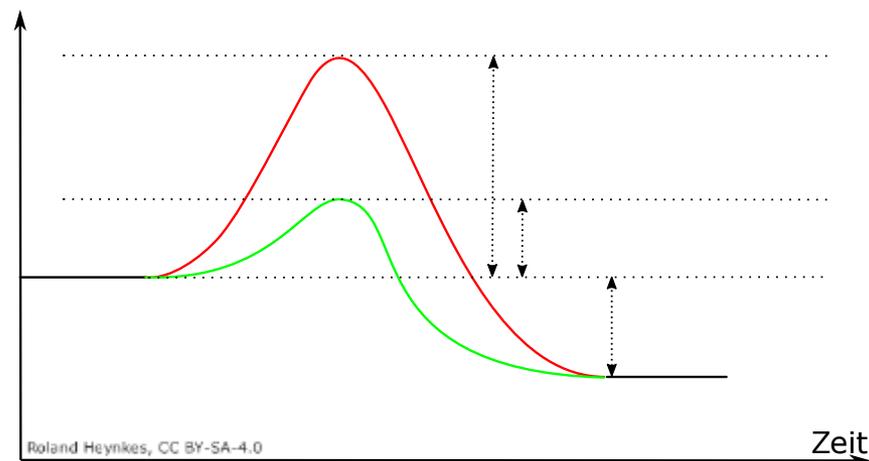
**meta**-Position **relativ günstig**

**-M:** Atome mit Doppelbindung zu elektronenziehendem Bindungspartner

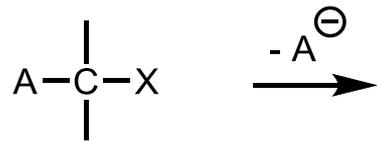
## Induktive und mesomere Effekte:



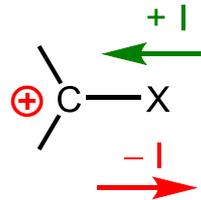
- Die Effekte nutzt man zur Erklärung von **Stabilitäten**, wenn in Teilchen (an Atomen) **Elektronenmangel** oder **-überschuss** besteht.
- „elektronenschiebende **(+)**“ oder „elektronenziehende **(-)**“ Gruppen
- **induktiv** bedeutet über die **Einfachbindungen** zwischen den Atomen je nach **EN**
- Bei **mesomeren** Effekten sind entweder **Doppelbindungen** im Spiel oder „**nicht bindende**“ Elektronenpaare und man kann den Effekt durch **mesomere Grenzformeln** beschreiben.
- **Elektronenmangel** wird durch **+Effekte** stabilisiert, **Elektronenüberschuss** durch **-Effekte** und **umgekehrt**.
- „Eigentlich instabile“ aber durch Effekte **stabilisierte** Teilchen bilden sich **leichter** und Reaktionen über solche Teilchen verlaufen **schneller**, da niedrigere Aktivierungsenergien



induktive Effekte:

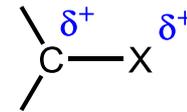


"stabil"



EN klein → "gut"

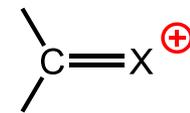
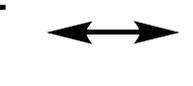
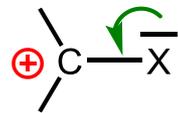
+I:



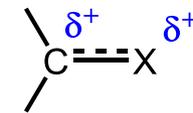
EN groß → "schlecht"

mesomere Effekte:

+M:



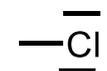
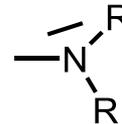
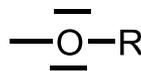
+M:



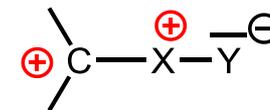
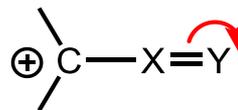
Mesomerie

"delokalisiert"

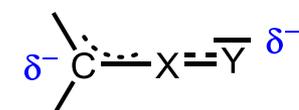
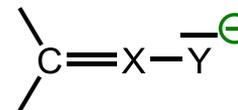
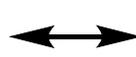
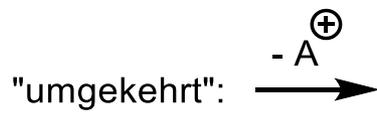
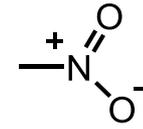
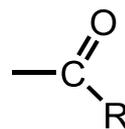
Beispiele:



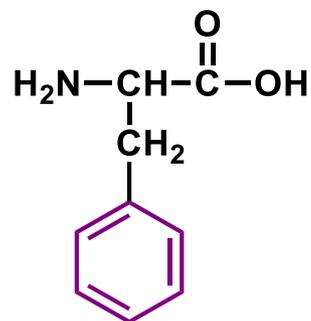
-M:



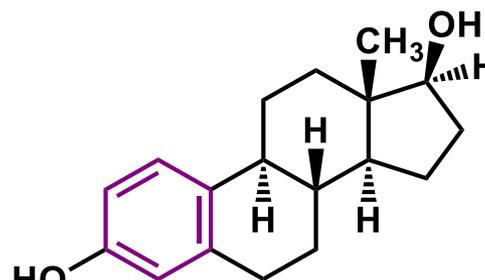
Beispiele:



## Naturstoffe mit Benzen als Baustein:



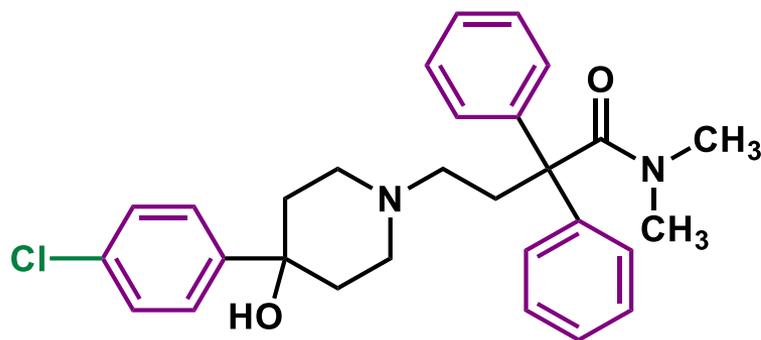
Phenylalanin



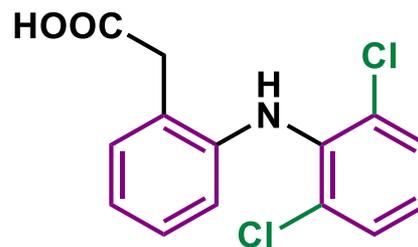
Östradiol (Östrogene)



## Pharmazeutische Wirkstoffe:

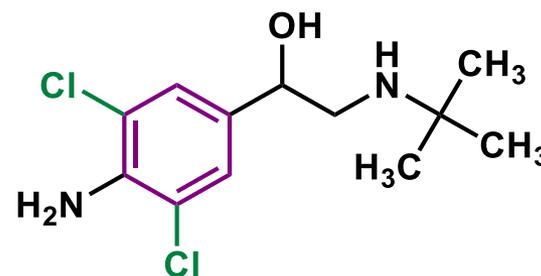


Loperamid



Diclofenac

(entzündungshemmend, antirheumatisch)

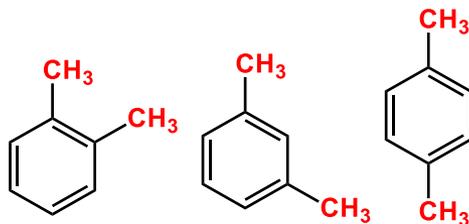
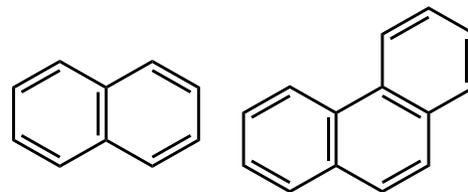
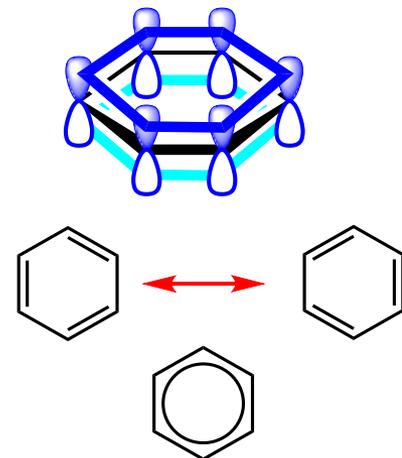


Clenbuterol

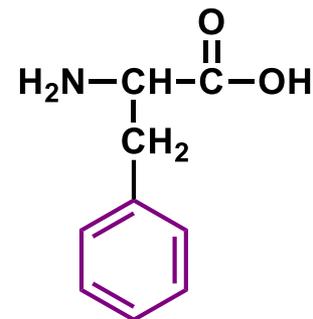
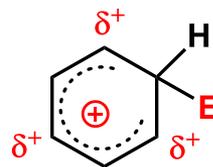
(Bronchiodilator)

# Zusammenfassung: Aromaten

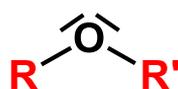
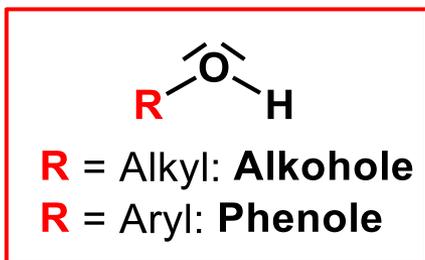
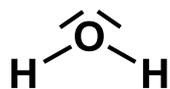
- Aromaten: konjugierte Alkene mit spezieller Elektronenverteilung (**Mesomerie/Delokalisierung**) und Bindungsverhältnissen
- **Hückel-Regel** und Mesomeriestabilisierung: **Cyclisch konjugierte planare** Systeme mit  $(4n + 2)$   $\pi$ -Elektronen sind stabilisiert ( $\sim 150$  kJ/mol)
- „Benzol“ (Benzen) als wichtigster Vertreter
- Homologe des Benzols
- ortho-, meta-, para-Substitution



- **Elektrophile Substitution** (statt Addition)
- über  **$\sigma$ -Komplex** als Zwischenstufe  
(bestimmt Reaktivität und Zweitsubstitution)
- wichtiges Bauelement in Naturstoffen und Wirkstoffen



# 5. Alkohole, Phenole, Ether, Schwefelverbindungen



**Ether**

R, R': C-Rest, kein weiteres  
"Heteroatom" am ersten C

Die alkoholische Gärung:



Bierbrauen in Ägypten (ca. 2400 v.Chr.)  
Rohstoffe: Korn und Hefe  
Maische wird durch einen Filter gepresst



## 5.1 Alkohole („Alkanole“) und Phenole

Funktionelle Gruppe: **-OH** „Hydroxy- oder Hydroxyl-Gruppe“ Hydroxid

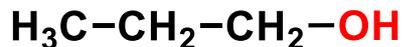
Typen I: Einwertige / **zweiwertige / mehrwertige** Alkohole



Methanol: Sdp. 64°C



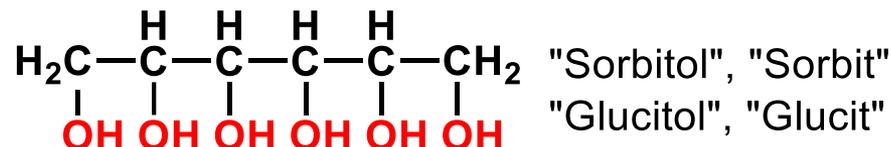
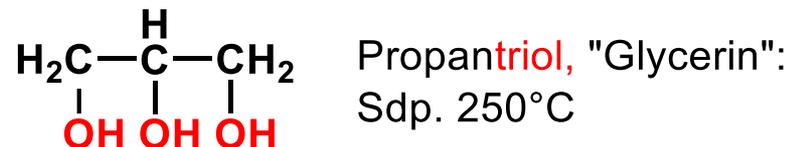
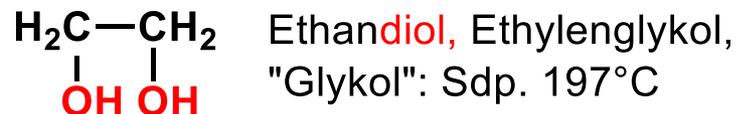
Ethanol: Sdp. 78°C



1-Propanol (n-Propanol)



1-Butanol (n-Butanol)

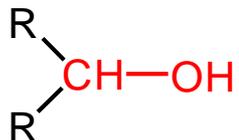


Typen II: Stellungsisomere und Gerüstisomere:



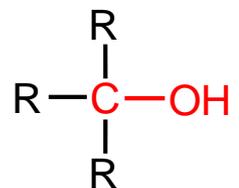
primäre Alkohole

OH am primären C-Atom



sekundäre Alkohole

OH am sekundären C-Atom



tertiäre Alkohole

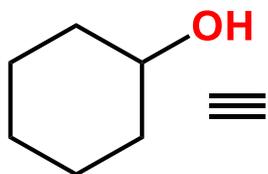
OH am tertiären C-Atom



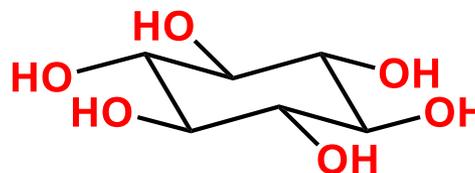
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{prim.}}{\text{CH}_2}-\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{sek.}}{\text{CH}}(\text{OH})-\text{CH}_3$
1-Propanol, Sdp. 97°C	2-Propanol, Isopropanol, Isopropylalkohol Sdp. 82°C

$\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{prim.}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{sek.}}{\text{CH}}(\text{OH})-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{prim.}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{tert.}}{\underset{\text{OH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}}-\text{CH}_3$
<i>n</i> -Butanol, 1-Butanol Sdp. 118°C	<i>sek</i> -Butanol, 2-Butanol Sdp. 99°C	<i>iso</i> -Butanol 2-Methyl-1-propanol Sdp. 108°C	<i>tert</i> -Butanol 2-Methyl-2-propanol Sdp. 83°C

Typen III:

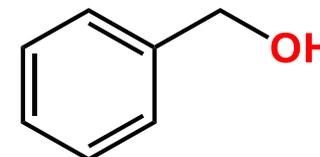


Cyclohexanol



"Inositol"

(zelluläre Signalübermittlung)

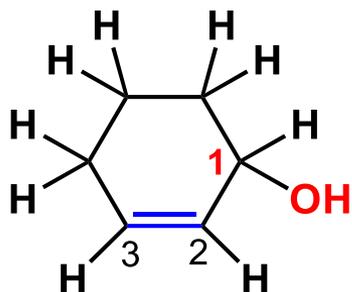


Benzylalkohol

**Systematische Nomenklatur (IUPAC-Nomenklatur):**

- längste Kette, die die OH-Gruppe trägt, gibt Bezeichnung
- OH-tragendes C-Atom erhält die *kleinstmögliche* Ziffer
- weitere Ziffern erhalten die Substituenten, die an der Grundstruktur sitzen.

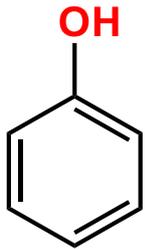
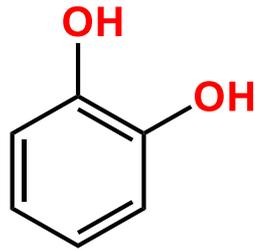
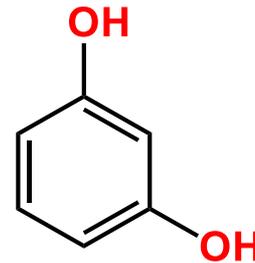
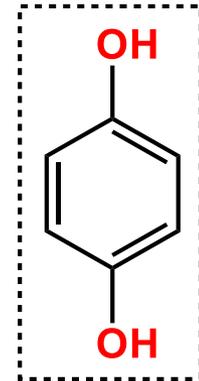
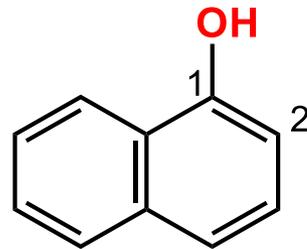
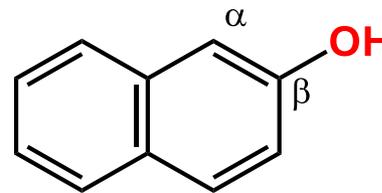
Beispiel:



Cyclohex-2-en-1-ol

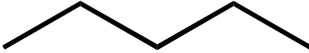
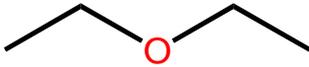
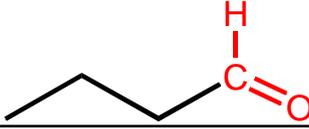
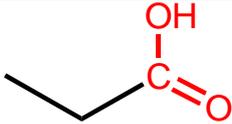
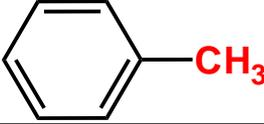
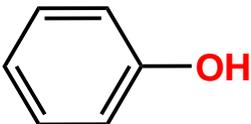
2-Cyclohexen-1-ol

2-Cyclohexenol

**Phenole:** Hydroxygruppe direkt am aromatischen SystemPhenol  
(Hydroxybenzol)"Brenzkatechin, Catechol"  
(1,2-Dihydroxybenzol)"Resorcin(ol)"  
(1,3-Dihydroxybenzol)"Hydrochinon"  
(1,4-Dihydroxybenzol)1-Naphthol  
( $\alpha$ -Naphthol)2-Naphthol  
( $\beta$ -Naphthol)

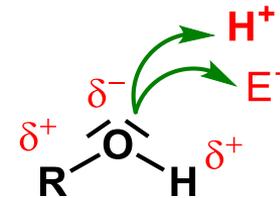
## Physikalische Eigenschaften

Siedepunkt: Methan:  $-161^{\circ}\text{C}$ , Methanol:  $+64^{\circ}\text{C}$ Ethan:  $-89^{\circ}\text{C}$ , Ethanol:  $+78^{\circ}\text{C}$ 

		MG	Dipolmoment [D]	Sdp. ( $^{\circ}\text{C}$ )
<b>n-Pentan</b>		72	0	+36
<b>Diethylether</b>		74	1.18	+35
<b>1-Chlorpropan</b>		79	2.10	+47
Butanal		72	2.72	+76
<b>n-Butanol</b>		74	1.63	+118 (!)
Propansäure		74	1.68	+141 (!)
<b>Toluol</b>		92	0.40	+111
<b>Phenol</b>		94	1.42	+182

## Alkohole...

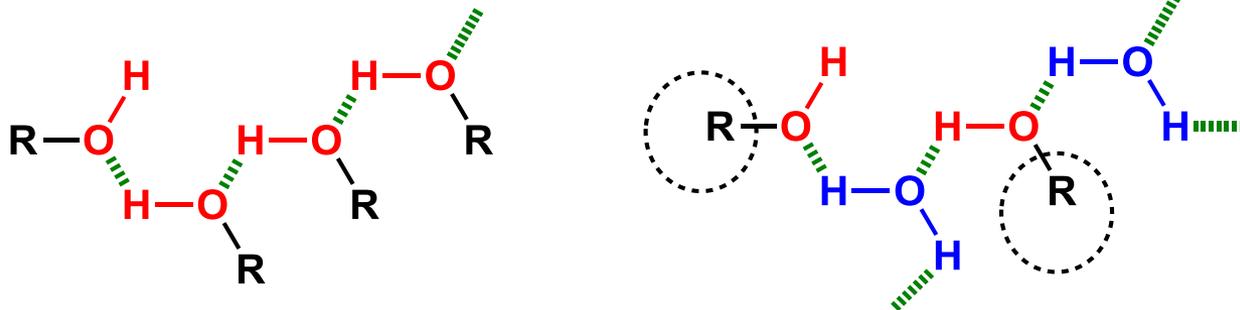
- haben **hohe** Siedepunkte
- sind bis C<sub>4</sub> beliebig mit Wasser mischbar (**hydrophil**)
- abnehmende Löslichkeit mit zunehmend lipophilem Rest
- sind **schwache Basen**
- sind sehr schwache Säuren
- sind **Nucleophile** (am Sauerstoff)



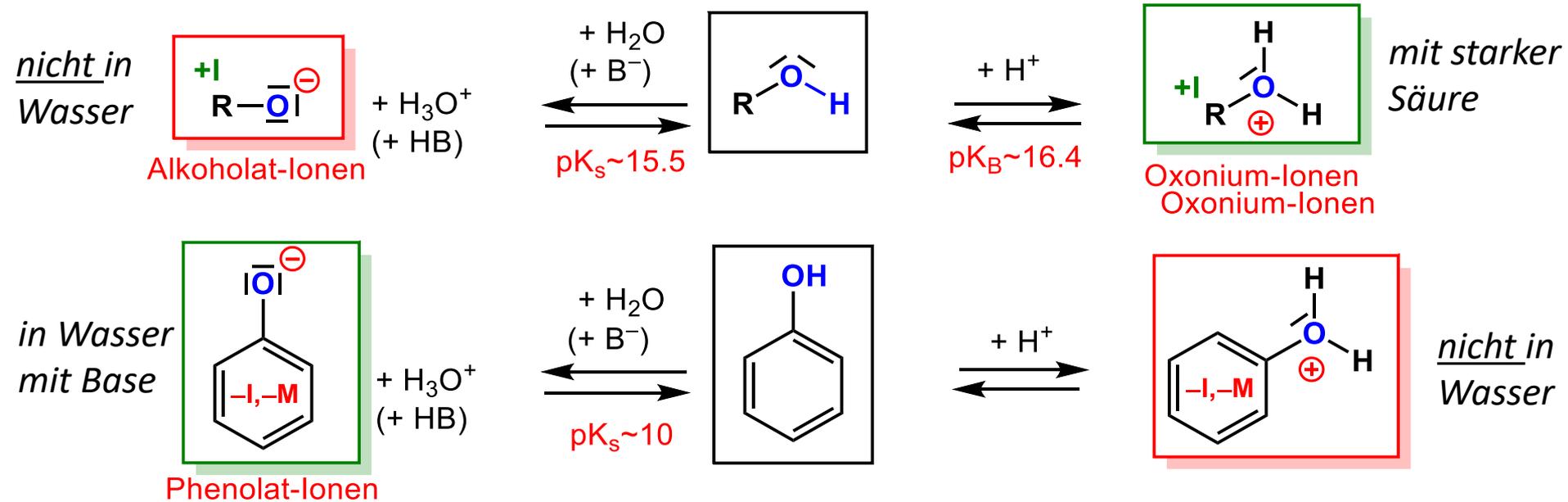
EN:  
C: 2.6  
O: 3.4  
H: 2.2

lipophil - hydrophil

- polare  $\overset{\delta^+}{\text{C}}-\overset{\delta^-}{\text{O}}$ -Bindung, polare  $\overset{\delta^-}{\text{O}}-\overset{\delta^+}{\text{H}}$ -Bindung
- **Wasserstoffbrückenbindungen** (Donor + Akzeptor)

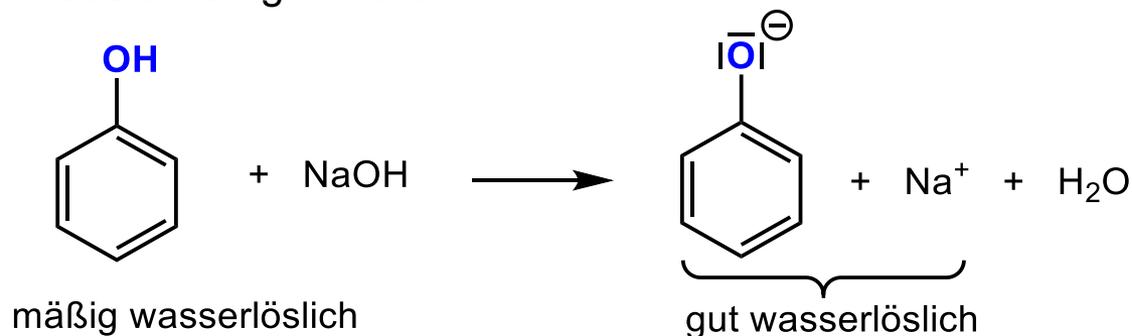


## Säure-Base Eigenschaften von Alkoholen / Phenolen (Versuch 3.5)

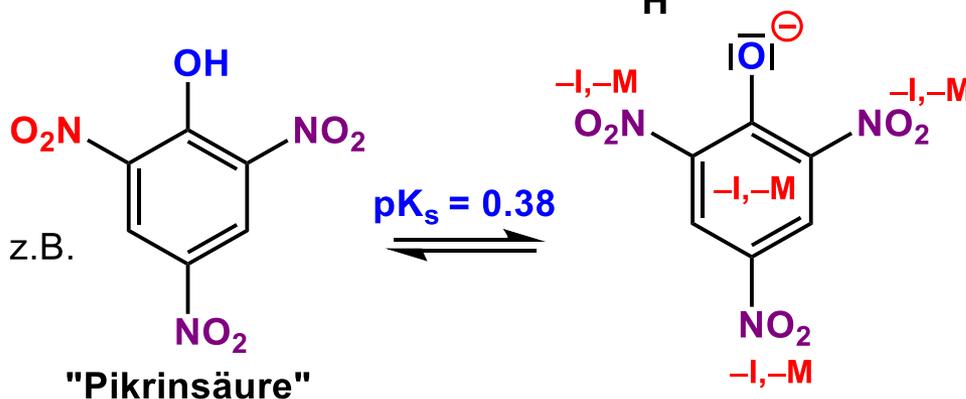
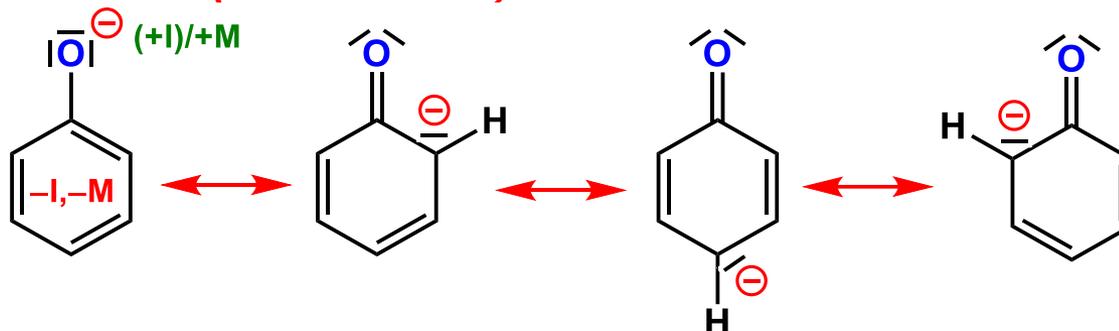


Phenole sind **stärkere Säuren**, Alkohole sind stärkere Basen !

Phenole sind im basischen gut löslich:

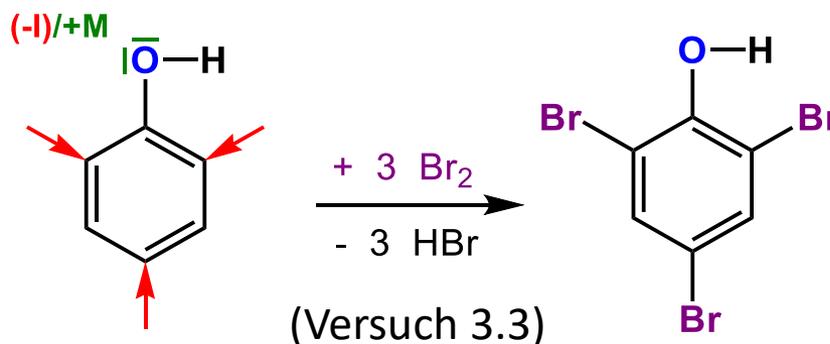


Phenolat-Ionen sind (*mesomerie-*)*stabilisiert*:



**Phenole** sind aktivierte Aromaten:

- schnelle  $S_EAr$ -Reaktion
- dirigierend in *ortho*- und *para*-Position
- OH-Gruppe ist *Substituent 1. Ordnung*



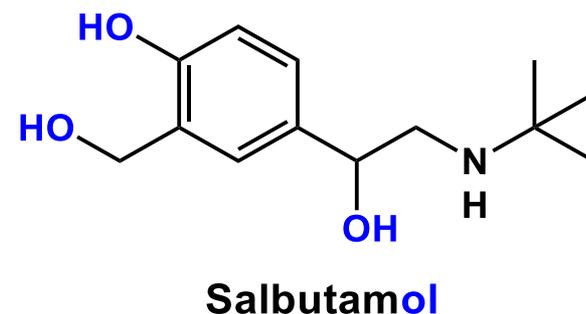
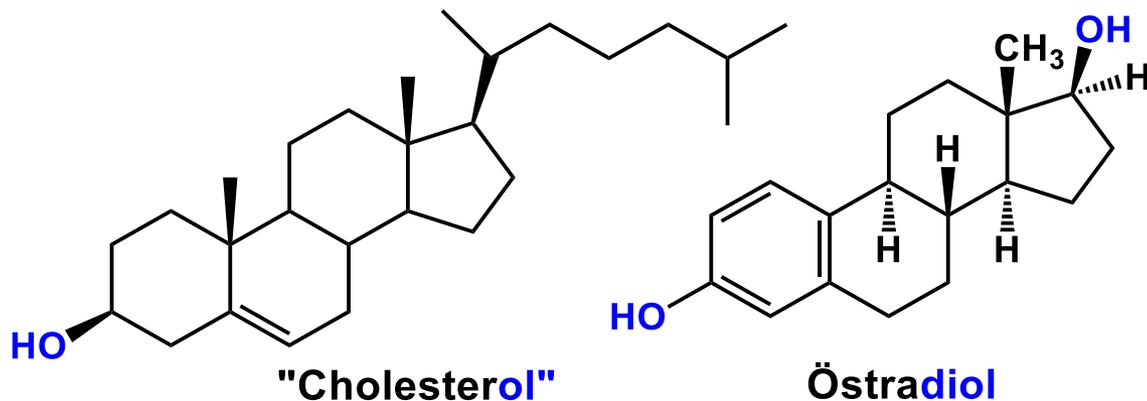


## Methanol:

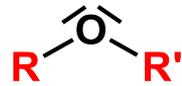
- Vergiftung bei geringen Dosen
- Ursache: Giftwirkung der Oxidationsprodukte *Formaldehyd* und *Ameisensäure*
- akute Therapie: Gabe von Ethanol

## Ethanol:

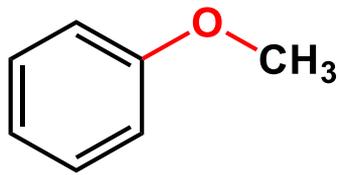
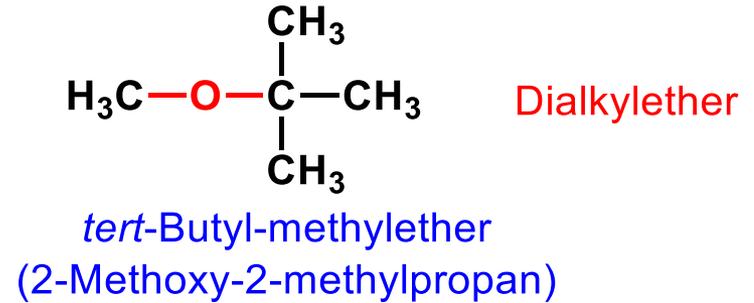
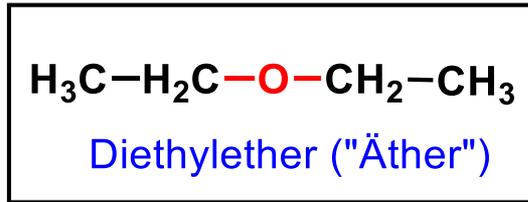
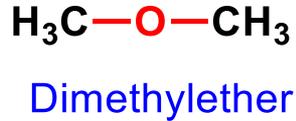
- letale Dosis im Blut: 4 ‰ (4 mg/ml)
- Oxidation zu *Acetaldehyd* und *Essigsäure* (Alkoholdehydrogenasen, NAD<sup>+</sup>)
- Abusus: > 60 g/Tag
- als Desinfektionsmittel (alternativ: Isopropanol)



## 5.2 Ether

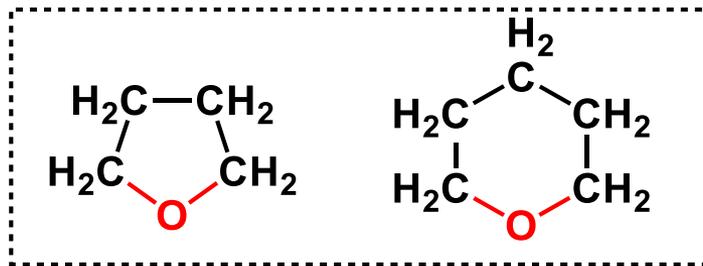
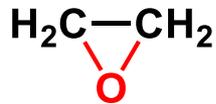


R, R': C-Rest  
kein weiteres Heteroatom am ersten C  
symmetrisch oder unsymmetrisch

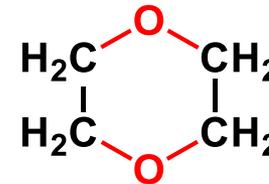


Methylphenylether  
(Methoxybenzol, "Anisol")

Alkylarylether



Tetrahydrofuran    Tetrahydropyran



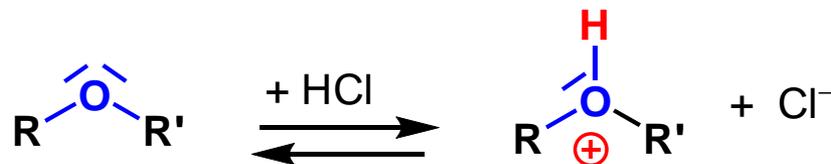
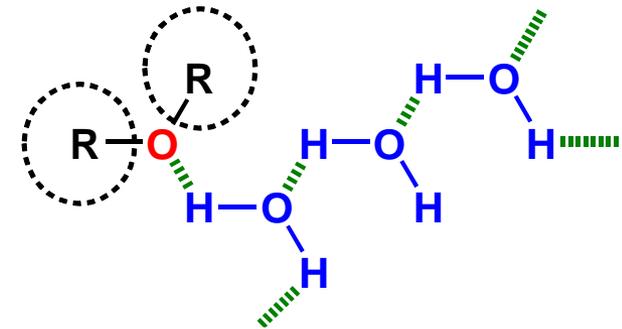
cyclische  
Ether

- charakteristisch riechende Flüssigkeiten
- **niedrige Siedepunkte**
- ausgezeichnete Löse- und Extraktionsmittel (für lipophilere Substanzen)
- leichter als Wasser und **mit Wasser nicht mischbar**
- keine (wechselseitigen) H-Brücken (nur H-Brücken-Akzeptoren)
- schwache Basen (aber stärker als Alkohole)



→ Löslichkeit in starken wässrigen Säuren (z.B. konz. HCl)

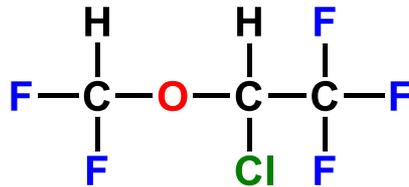
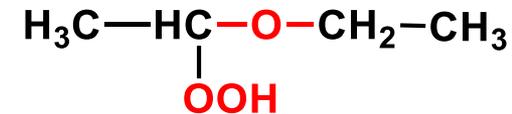
	Formel	M	Sdp.
n-Pentan		72	36°C
n-Butanol		74	118°C
<b>Diethylether</b>		74	35°C



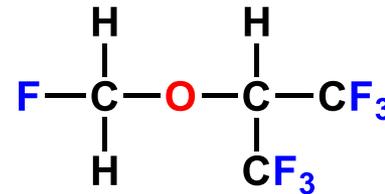
(Dialkyl)oxonium-Ion

## Diethylether („Äther“) als Inhalationsnarkotikum:

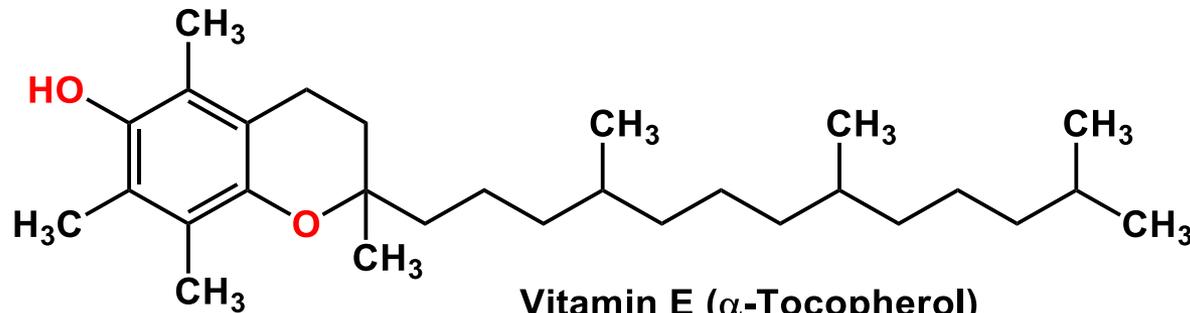
- ab 4 Vol% in der Atemluft
- + Überdosierung unproblematisch
- Explosionsgefahr (Ether-Luft-Gemische, Etherperoxide)
- postnarkotisches Erbrechen



Isofluran

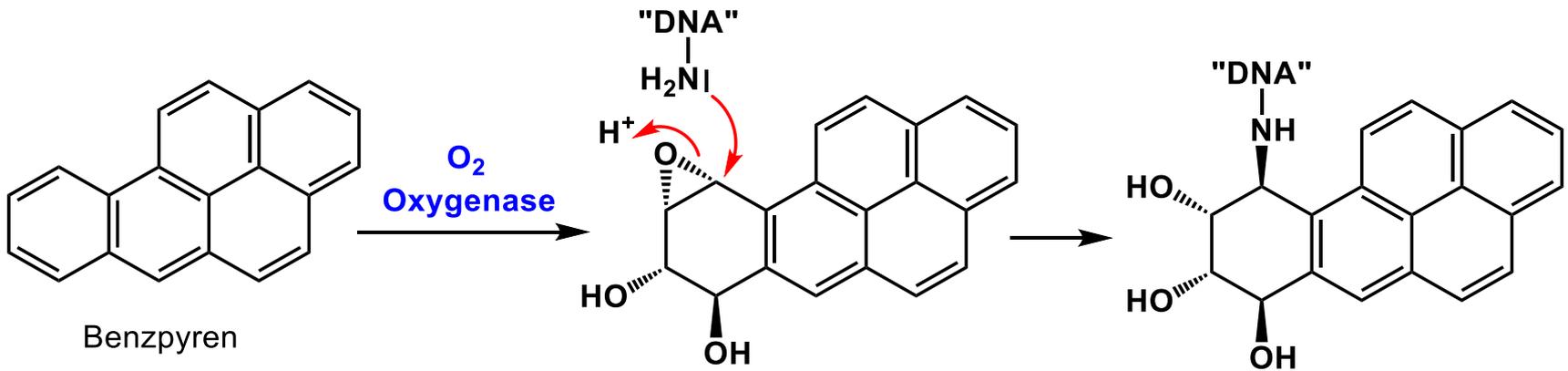
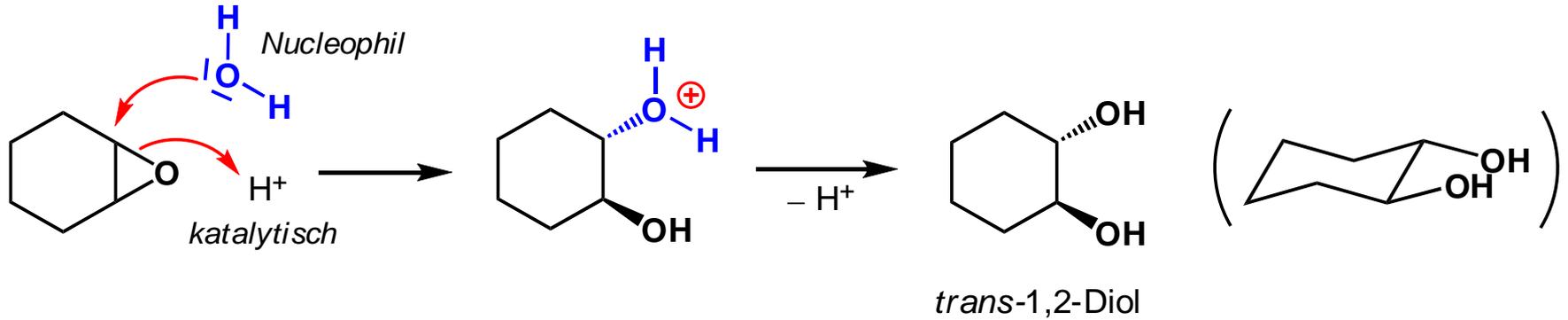


Sevofluran



Vitamin E ( $\alpha$ -Tocopherol)

**Oxirane (Epoxide):** durch Ringspannung sehr reaktiv → Ringöffnung



## 5.3 Darstellung von Alkoholen und Ethern

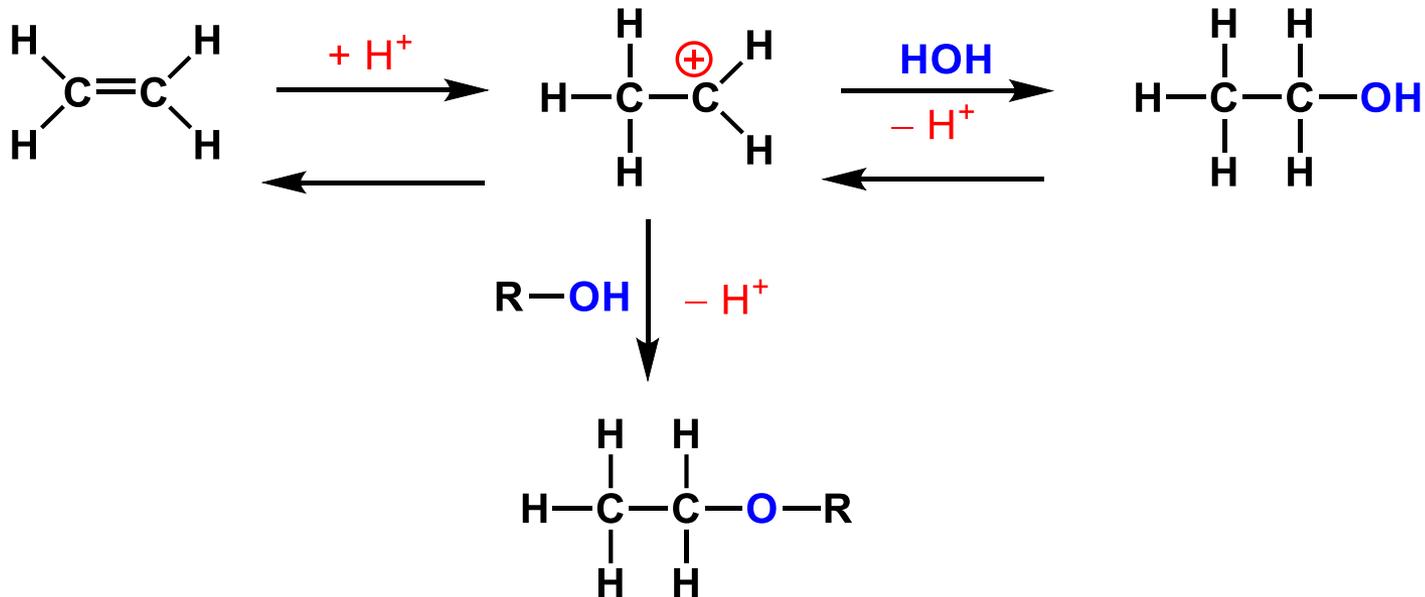
**Ethanol:**

Alkoholische Gärung: bis max. 15 % Alkoholgehalt

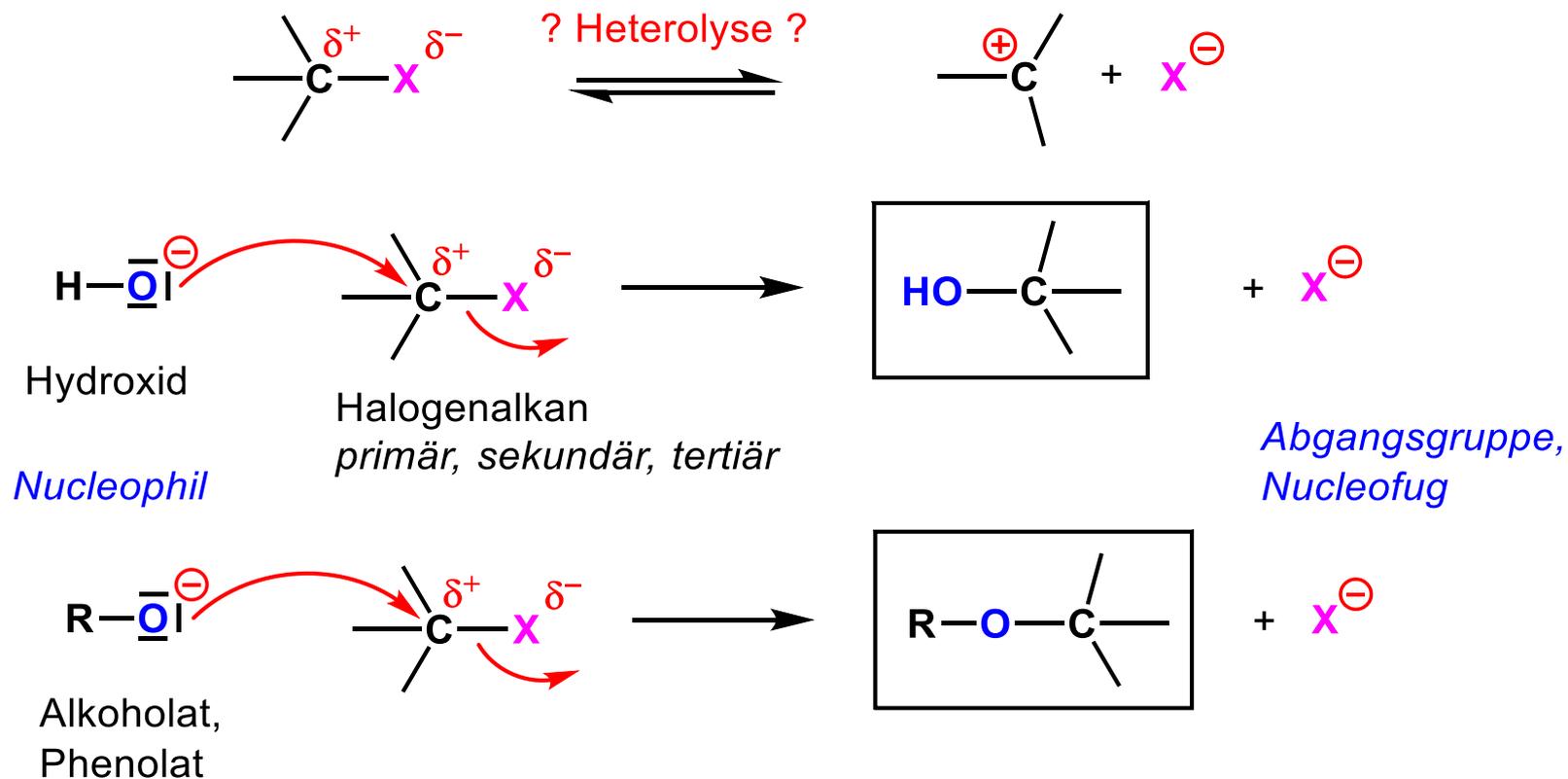


**Alkohole:**

→ **Hydratisierung** von Alkenen: **Elektrophile Addition**  
← **Dehydratisierung** von Alkoholen: **Eliminierung**



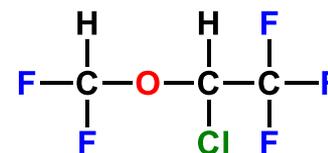
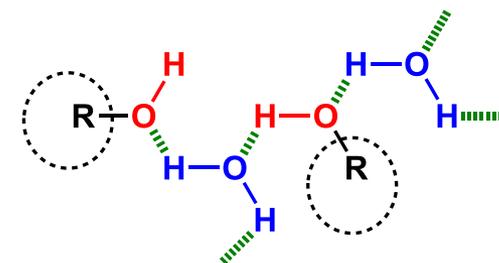
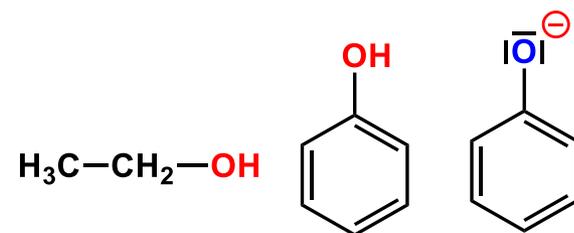
**Ether:**

Chemische Reaktivität der **Halogenalkane**:**Nucleophile Substitution: S<sub>N</sub>**

# Zusammenfassung: Alkohole, Phenole, Ether

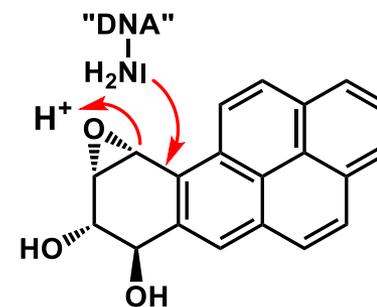
## Alkohole, Phenole:

- Funktionelle Gruppe: **-OH**
- wichtige Vertreter: Methanol, Ethanol, Phenol
- einwertige und mehrwertige
- polar, Wasserstoff-Brückenbindungen
- schwache Basen, schwache Säuren, **Phenole** stärker sauer
- **Darstellung von Alkoholen:** Hydratisierung von Alkenen, Nucleophile Substitution, Gärung



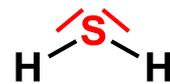
## Ether:

- unpolar, stärker basisch als Alkohole
- Inhalationsnarkotika
- cyclische Epoxide
- Darstellung: Nucleophile Substitution



# 5.4 Organische Schwefelverbindungen

- intensiv im Geruch!
- gänzlich anderes Oxidationsverhalten als Sauerstoffverbindungen!

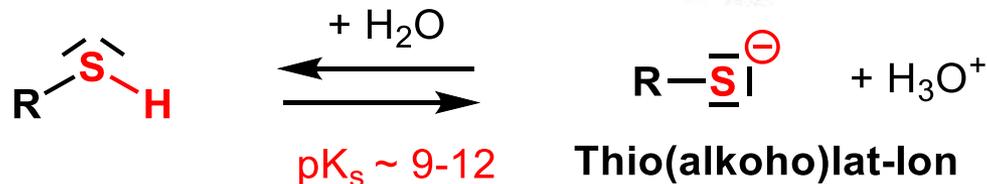


Schwefel: gr. "theion"

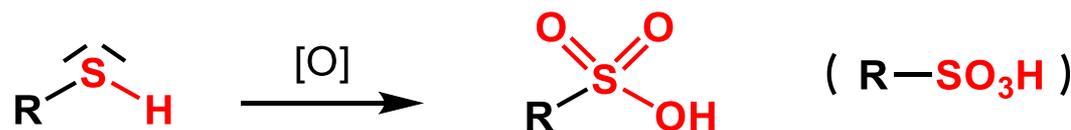


**Thiole:**  $\text{R}-\text{SH}$  z. B. **Methanthiol**

- auch „Mercaptane“
- schwächere Wasserstoffbrückenbindungen als Alkohole
- acider als Alkohole



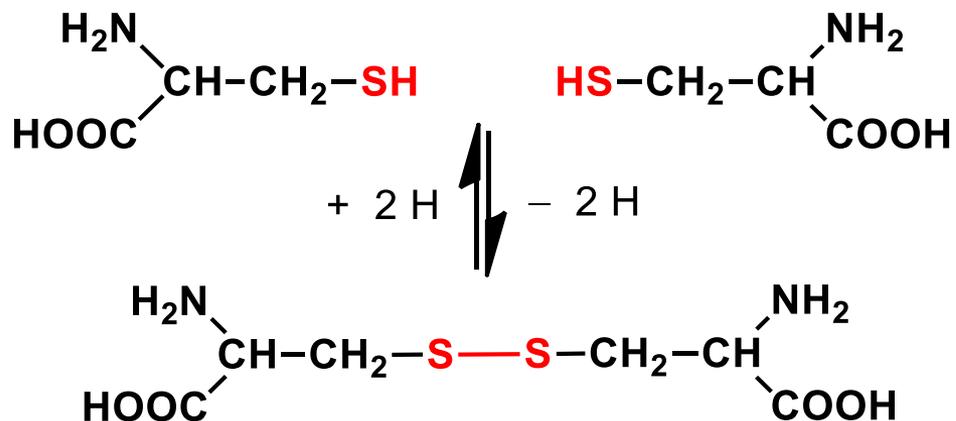
- Oxidation zu „Sulfonsäuren“



- Oxidation zu „**Disulfiden**“  $\text{R}-\text{SH} + \text{HS}-\text{R} \xrightarrow{-2\text{H}}$
- z.B. **Dimethyldisulfid**      Thiole

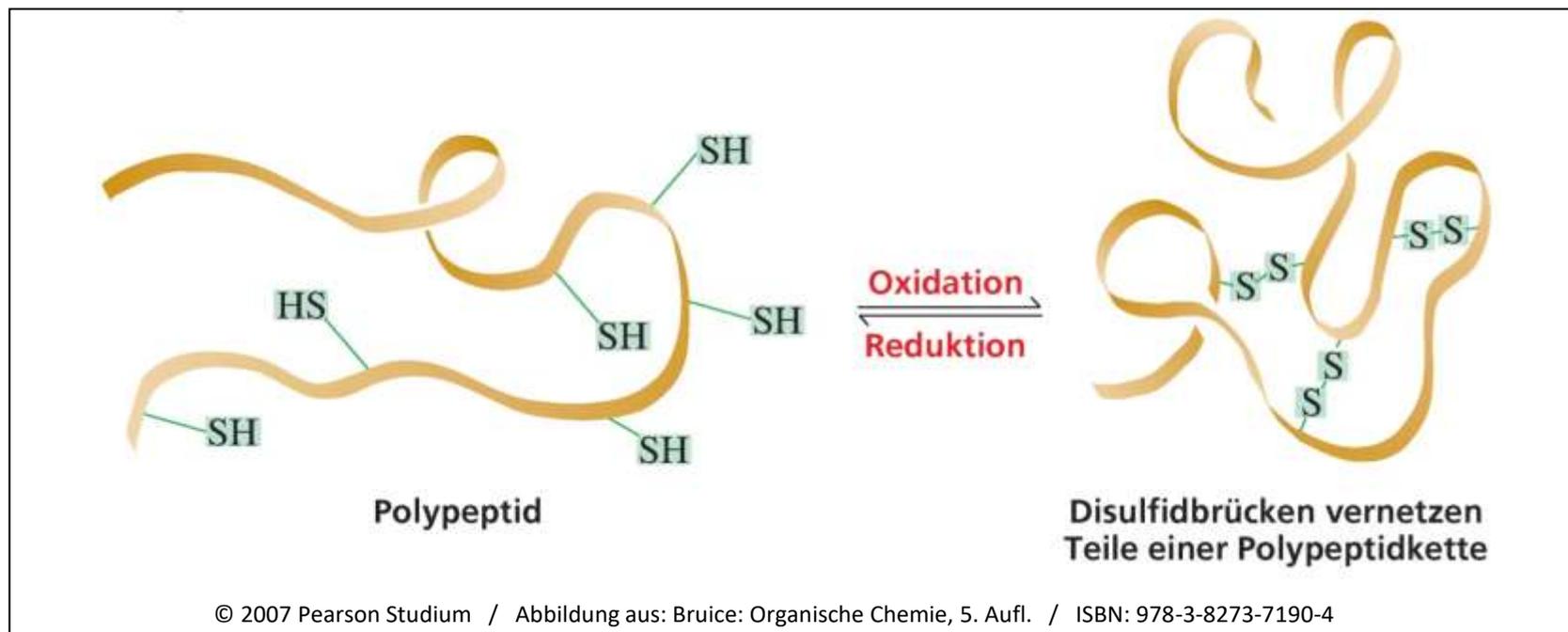


## Thiole und Disulfide:



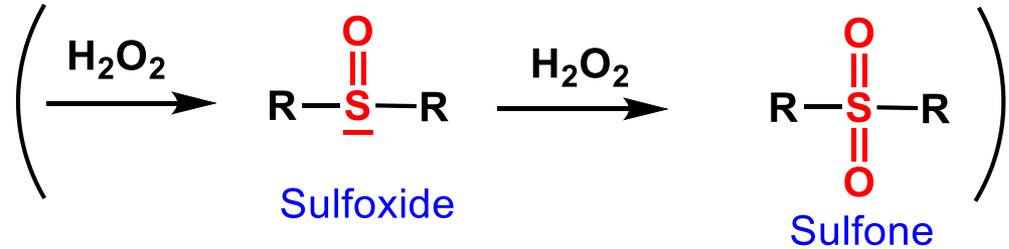
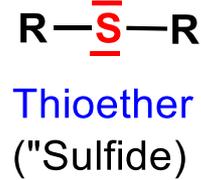
Cystein

Cystin



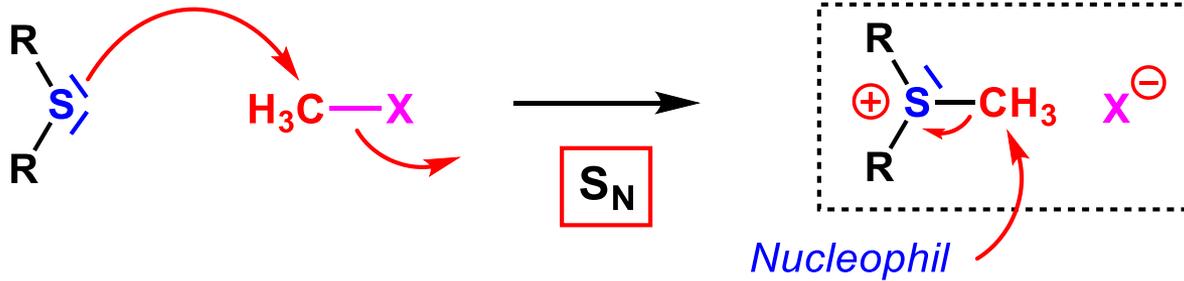
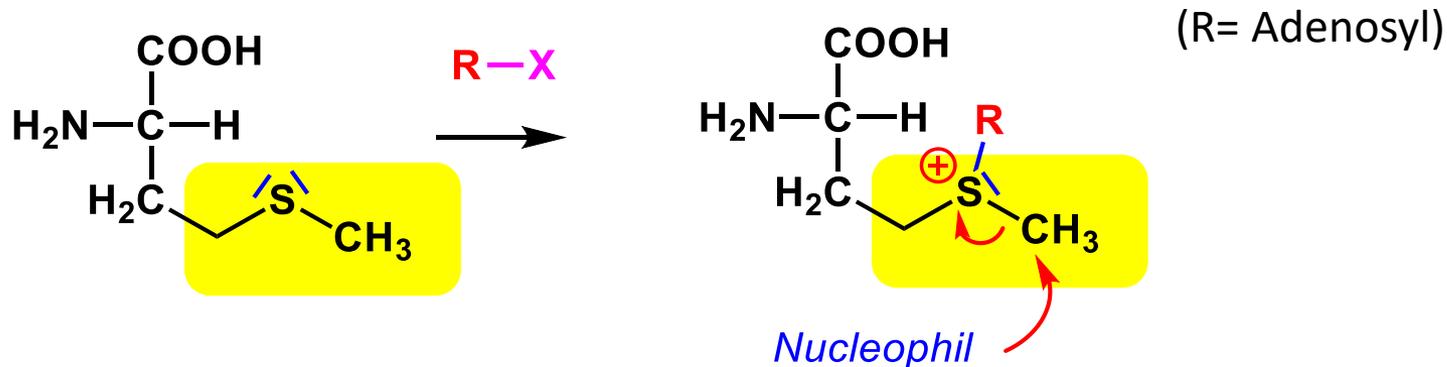
**Thioether:**

z. B. Dimethylsulfid



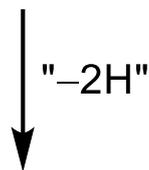
z. B. "Dimethylsulfoxid"

- als Nucleophil: Bildung von „Sulfoniumsalzen“:

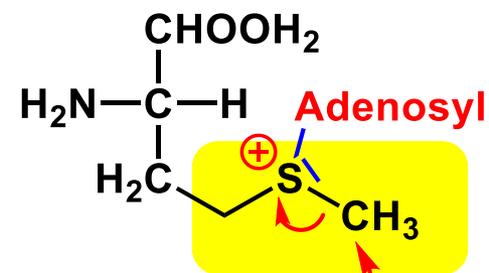
übertragen selbst wiederum Methylgruppen: „aktives Methyl“ (Coenzym von *Methyltransferasen*)Beispiel: Aminosäure **Methionin**

## Schwefelverbindungen:

- Thiole, Thioether
- Oxidation zu Sulfonsäuren, **Disulfiden**, Sulfoxiden,...
- S-Adenosylmethionin (SAM) als „aktives Methyl“

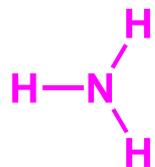


S-Adenosylmethionin (SAM)

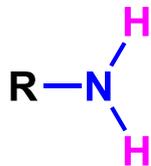


Substrat (*Nucleophil*)

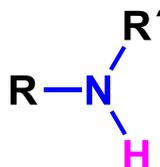
# 6. Amine – Einfache Organische Stickstoffverbindungen



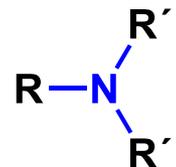
Ammoniak



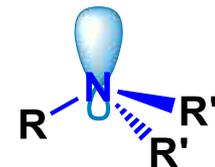
primäres Amin



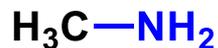
sekundäres Amin



tertiäres Amin



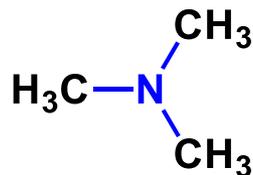
aliphatisch:



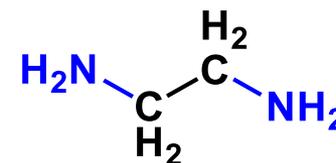
Methylamin  
(Aminomethan)  
(Gas)



Dimethylamin

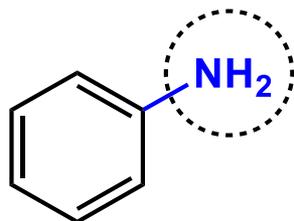


Trimethylamin



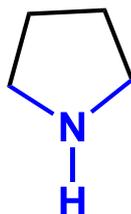
Ethyldiamin  
1,2-Diaminoethan  
(Chelat-Ligand)

aromatisch:

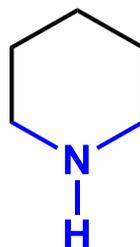


Anilin  
(Aminobenzol)

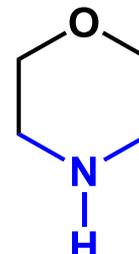
cyclisch:



Pyrrolidin



Piperidin

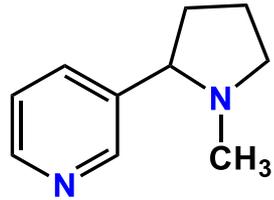


Morpholin

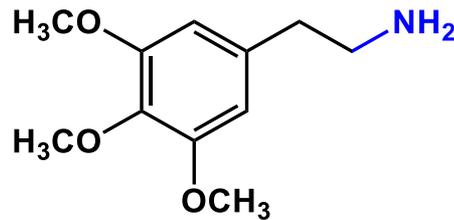
→ Alkaloide

## Alkaloide:

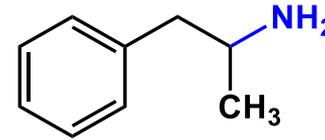
- vorwiegend in Pflanzen vorkommende „**basische**“ Naturstoffe mit einem oder mehreren, meist „cyclisch“ eingebauten Stickstoff-Atomen im Molekül
- häufig ausgeprägte **pharmakologische** Wirkung
- psychotrope Substanzen (Morphin, Cocain,...)
- N-Atome entstammen biosynthetisch überwiegend Aminosäuren.



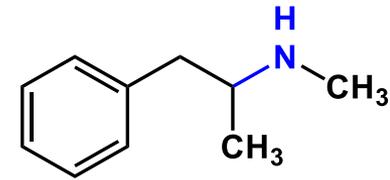
Nicotin



Mescaline

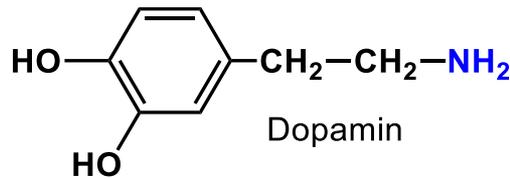


Amphetamin  
"Speed"

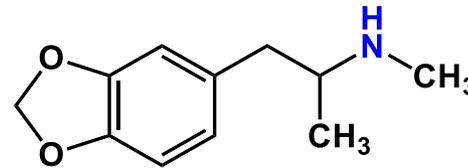


Methylamphetamin  
"Crystal Meth"

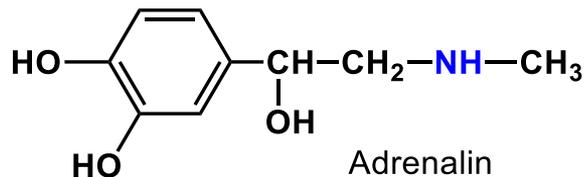
## Catecholamine: Neurotransmitter



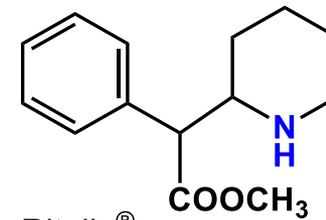
Dopamin



Ecstasy



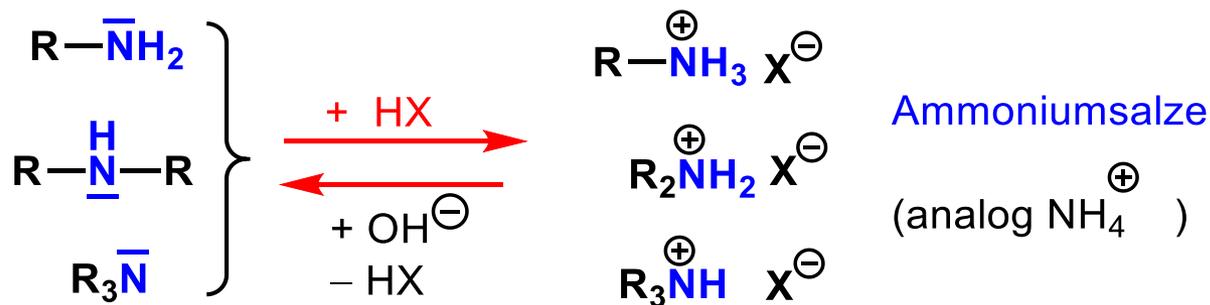
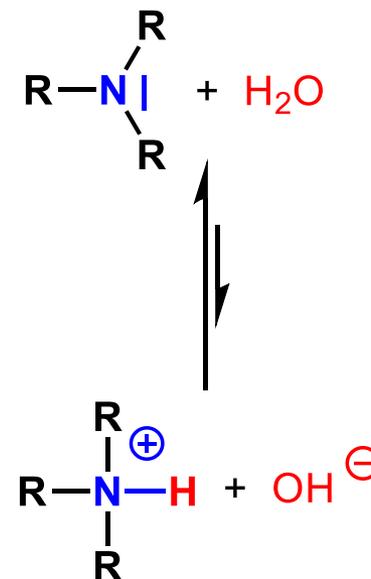
Adrenalin



Ritalin®

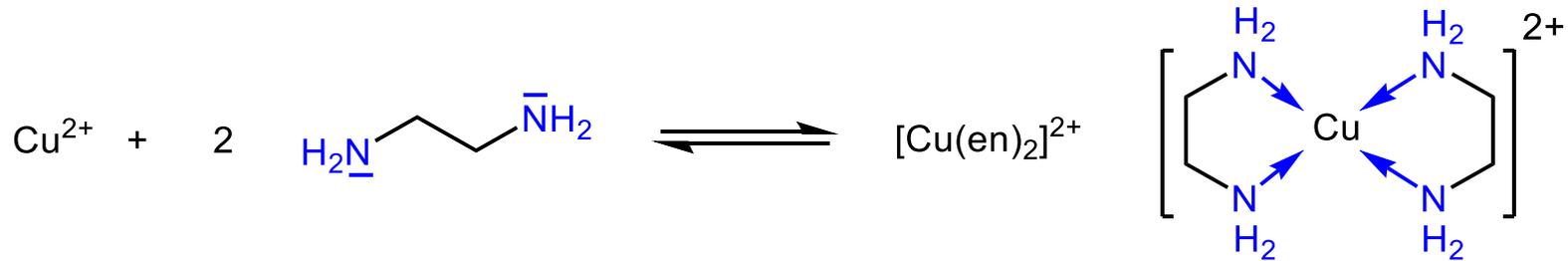
Amine sind (schwache) Basen:

Amin	pK <sub>B</sub>	
NH <sub>3</sub>	4.79	
H <sub>3</sub> C—NH <sub>2</sub>	3.36	<i>Aliphatische</i> Amine sind <b>stärker</b> basisch als NH <sub>3</sub> ( +I -Effekt )
H <sub>3</sub> C—NH—CH <sub>3</sub>	3.29	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4.26	
Anilin: Ph-NH <sub>2</sub>	9.42	<i>Aromatische</i> Amine sind <b>schwächer</b> basisch als NH <sub>3</sub> (-I, -M - Effekt)
Diphenylamin: Ph <sub>2</sub> NH	13.1	

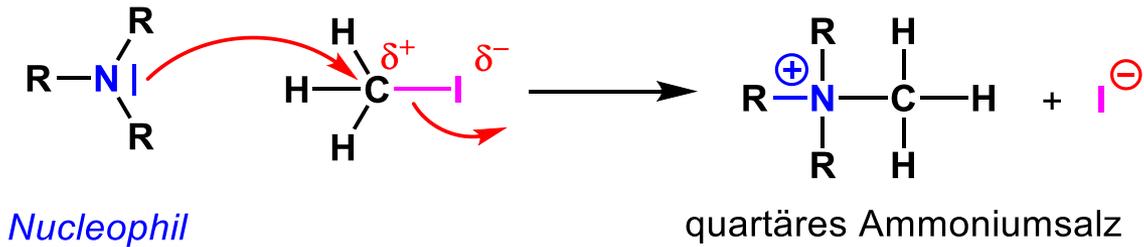


(Versuch 3.4)

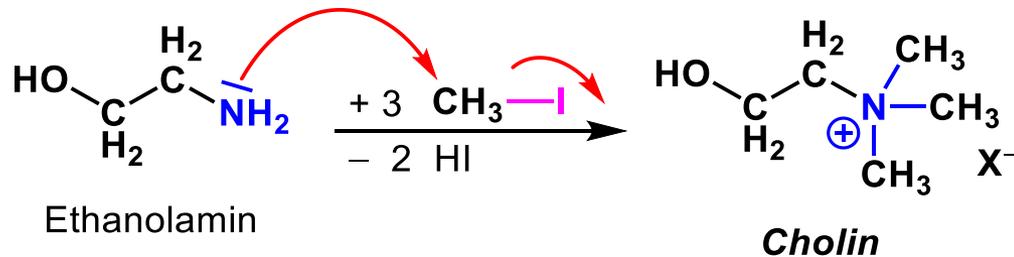
**Amine sind gute Komplexliganden:**



**Amine sind gute Nucleophile:**



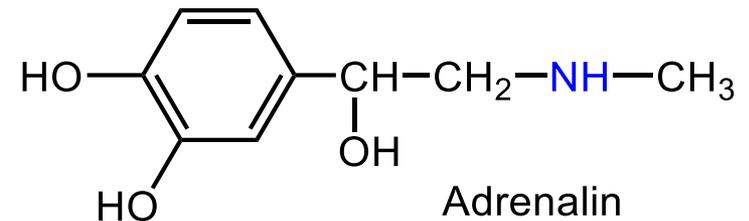
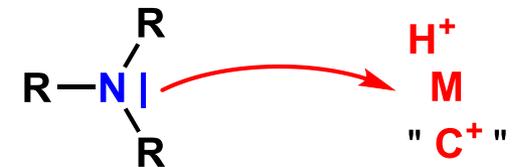
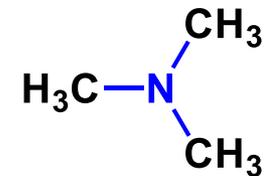
**Nucleophile Substitution: S<sub>N</sub>**



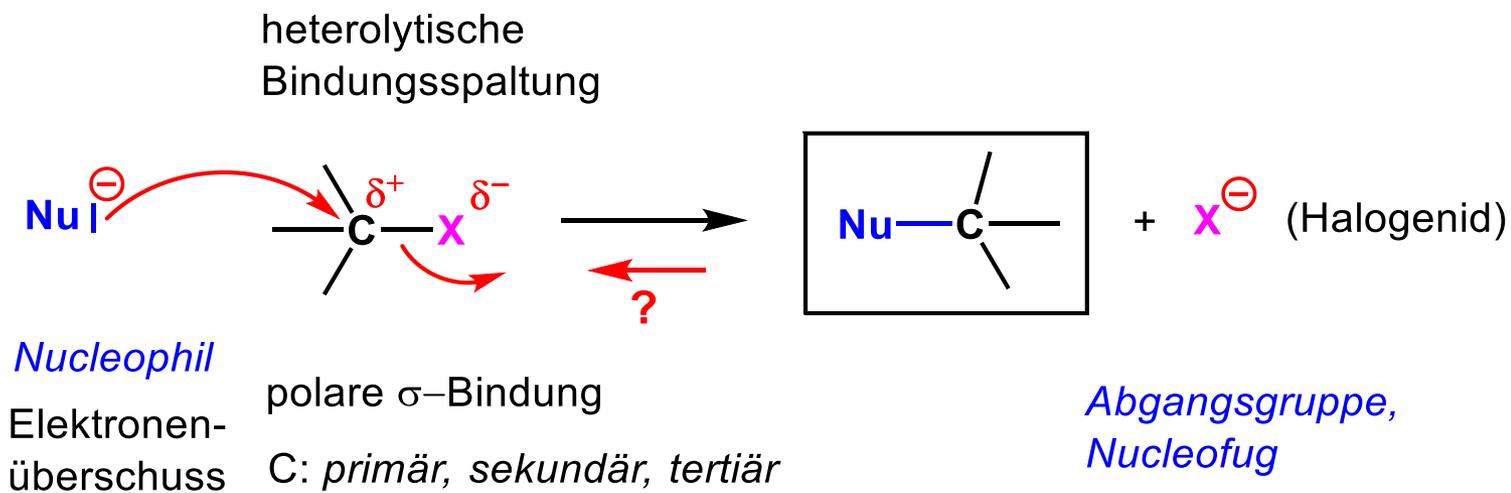
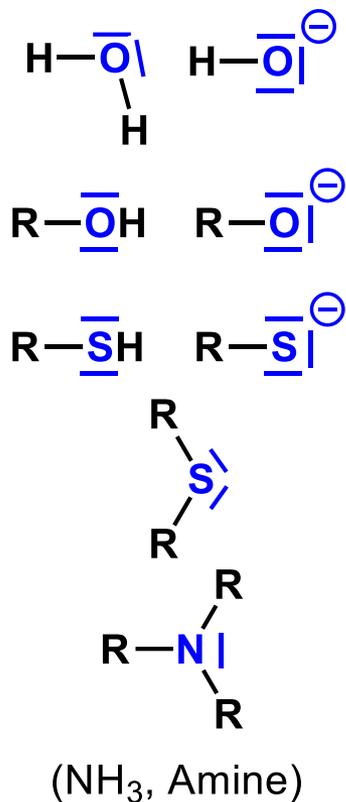
# Zusammenfassung: Amine



- abgeleitet von Ammoniak
  - *primäre, sekundäre, tertiäre; quartäre Ammoniumsalze*
  - Basisch → Ammoniumsalze
  - nucleophil
  - hohe medizinische Relevanz
- (Versuch 3.4)



# 7. Nucleophile Substitution ( $S_N$ ), Reaktionskinetik

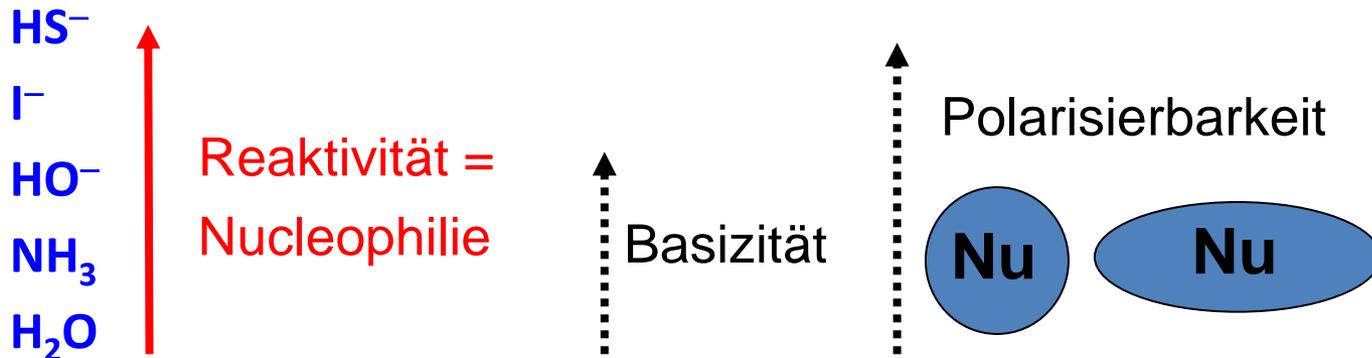


Produkte:  
Alkohole, Ether, Thioether, Amine, ...

gute Nucleophile „Nu“

mindestens: nicht bindendes Elektronenpaar

gut: **negative** Ladung



gute Abgangsgruppen X: schwach basisch



Negative Ladung wird stabilisiert

**Merke:** Anionen starker Säuren !

schlechte Abgangsgruppen X:



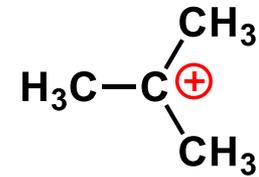
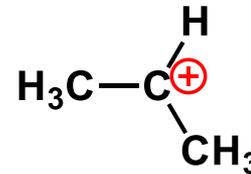
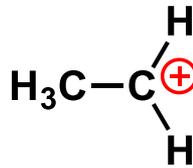
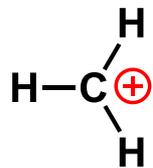
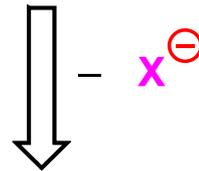
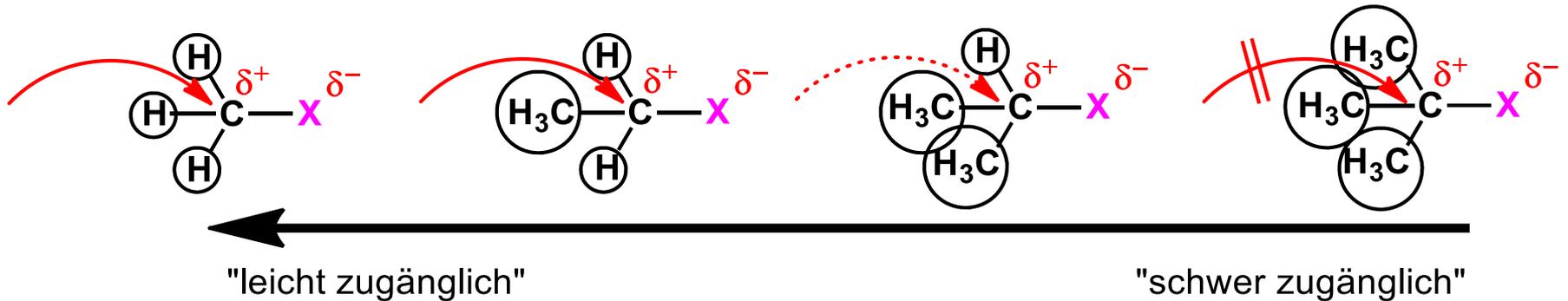
## 7. Nucleophile Substitution ( $S_N$ ), Reaktionskinetik

### Substratstruktur ?

*primäres*

*sekundäres*

*tertiäres*



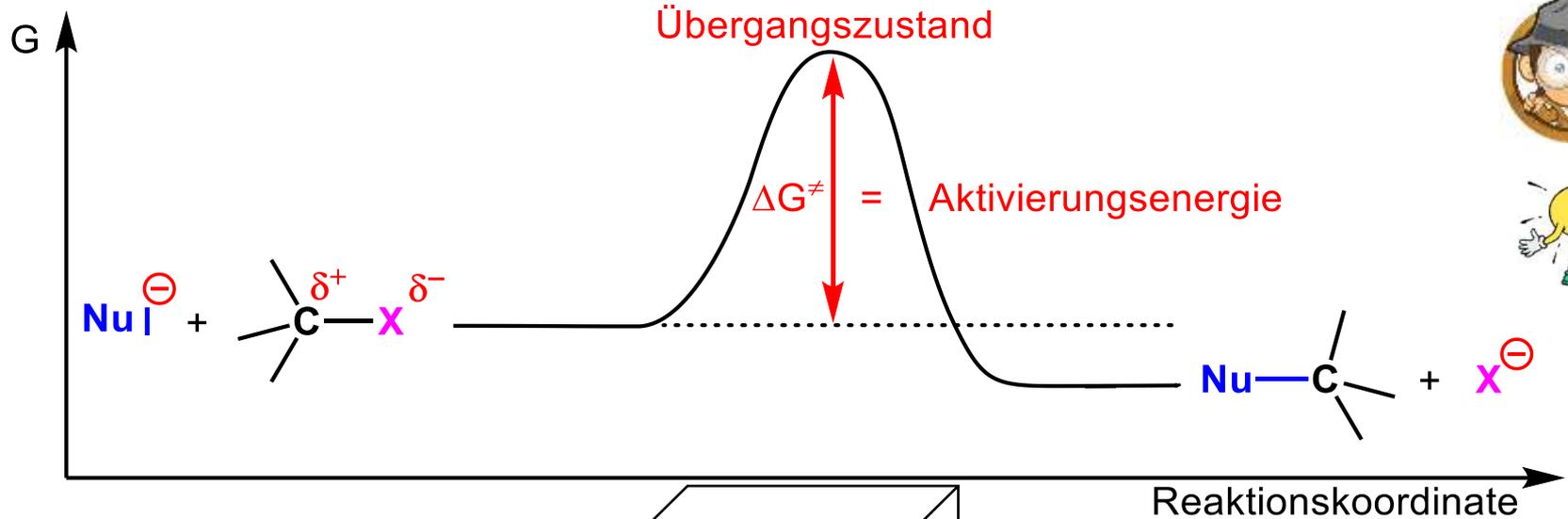
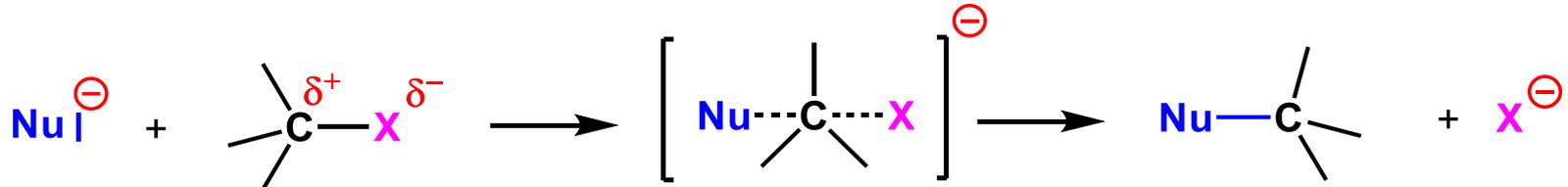
Stabilität des **Carbokations** nimmt zu !



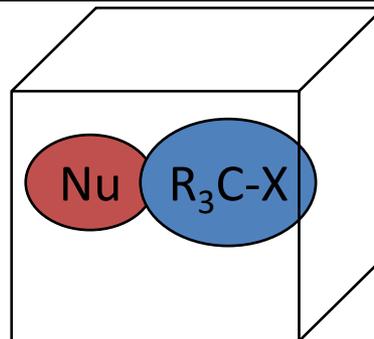
zwei Mechanismen der **nucleophilen Substitution** !



“Bimolekulare” nucleophile Substitution:  $S_N2$

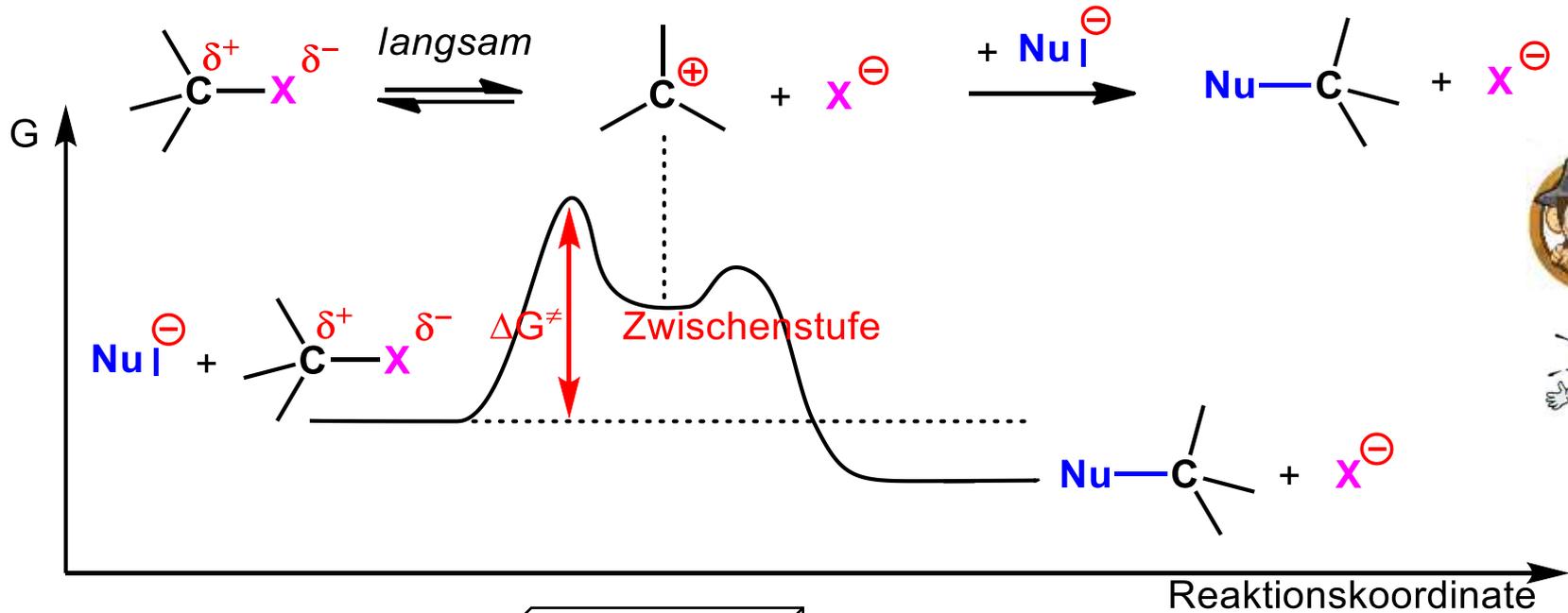


$S_N2$  – Reaktion:

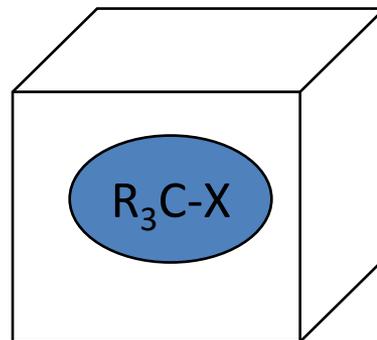


„Regenschirm-Mechanismus“  
(Walden-Umkehr, Inversion)

“Monomolekulare” nucleophile Substitution:  $S_N1$



$S_N1$  – Reaktion:



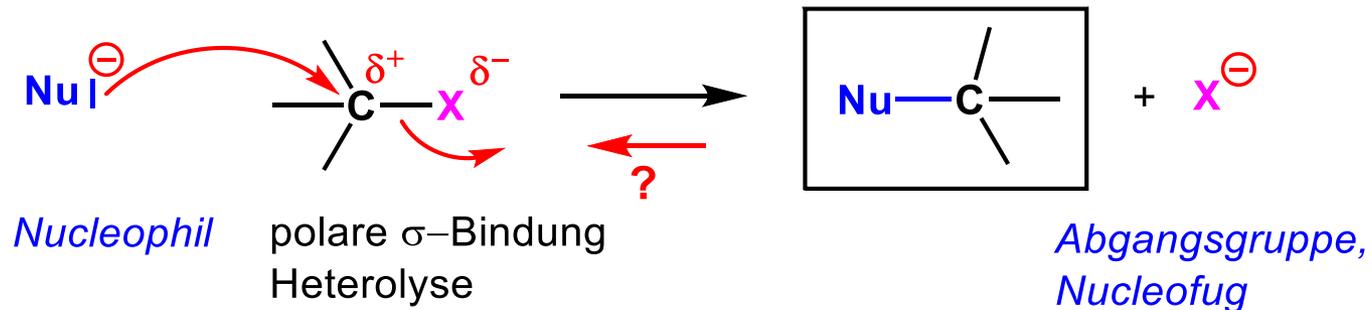
## Zusammenfassung:

Elementare **Reaktionstypen** der Organischen Chemie:

- Substitution:  $S_R$  ✓,  $S_{E,Ar}$  ✓,  $S_N$  ✓
- Addition:  $A_E$  ✓
- Eliminierung ✓
- Redoxreaktionen

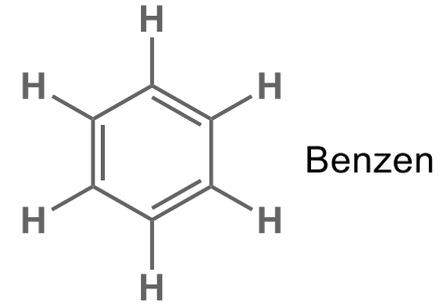
**Reaktive Teilchen:** Radikale ✓, Elektrophile ✓, **Nucleophile** ✓

**Energieprofile chemischer Reaktionen, Reaktionskinetik**

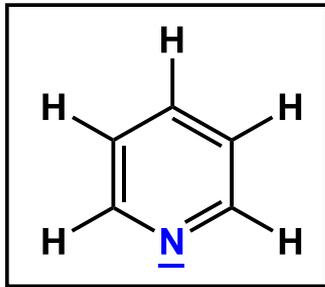


# 8. Heterocyclen

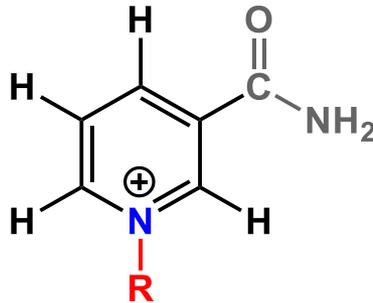
- **Hetero**atom(e) im **Ring** (N, O, S, ...)
- gesättigt, ungesättigt, **aromatisch**
- Fünf- und Sechsringe, einzeln oder „kondensiert“
- wichtig: **N**-Heterocyclen: Ersatz von =CH- gegen =N-



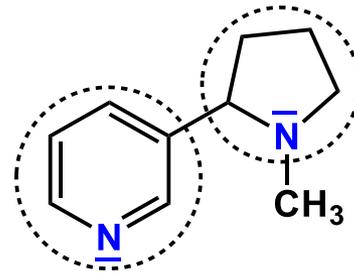
## Sechsring, aromatisch ( $6\pi$ ):



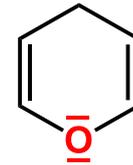
Pyridin



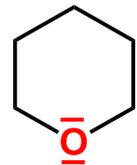
NAD<sup>+</sup>



Nicotin

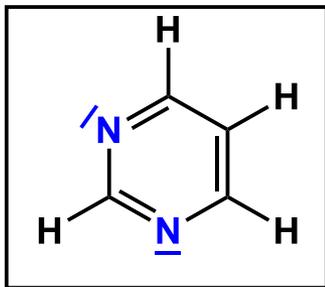


Pyran

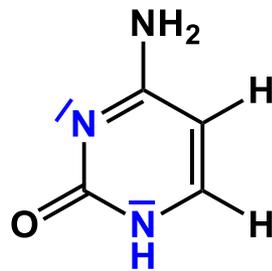


Tetrahydro-  
pyran

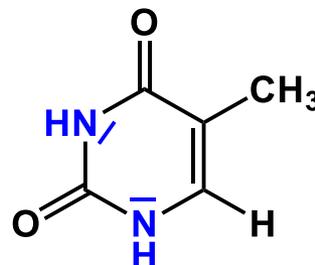
"Pyranoseform" von Zuckern



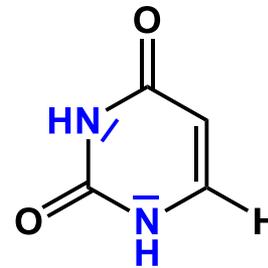
Pyrimidin



Cytosin (C)



Thymin (T)



Uracil (U)

"Pyrimidinbasen"

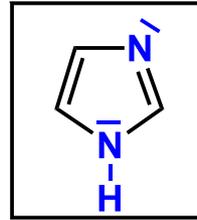
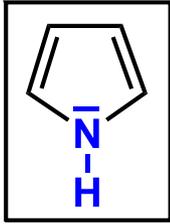
(aromatisch ?)



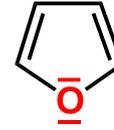
## 8. Heterocyklen

### Fünfring, aromatisch ( $6\pi$ ):

Pyrrol



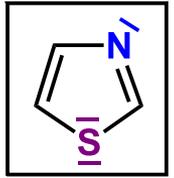
Imidazol



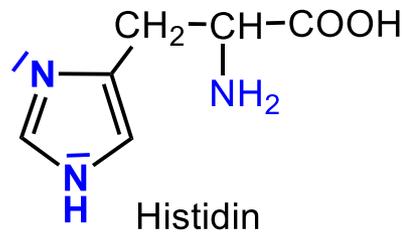
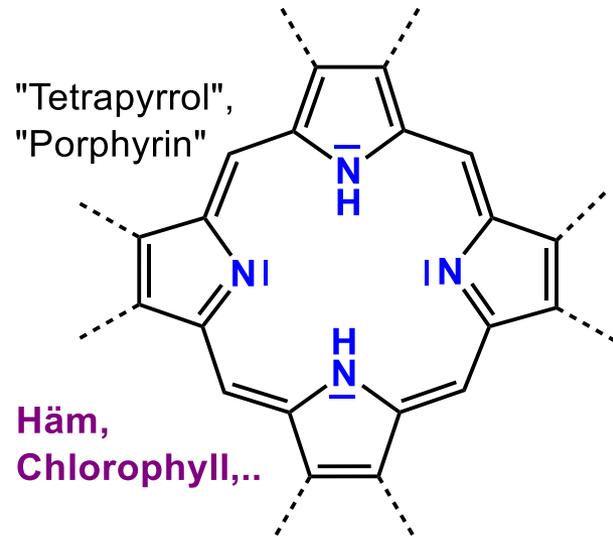
Furan



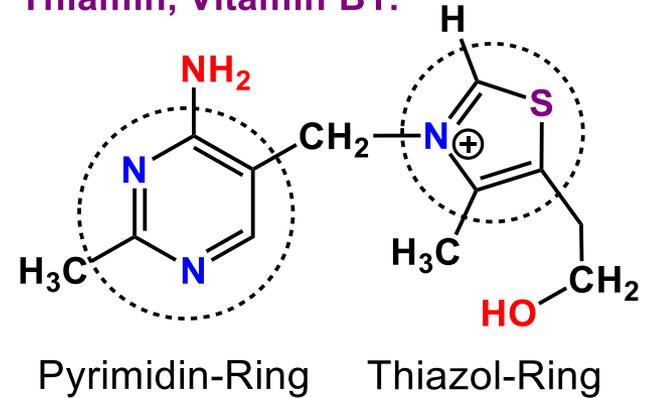
Thiophen



Thiazol

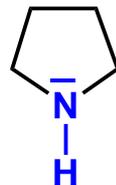


### Thiamin, Vitamin B1:

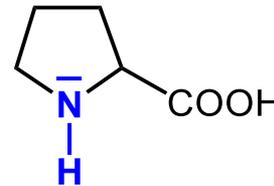


### Fünfring, nicht aromatisch:

Amine?



Pyrrolidin



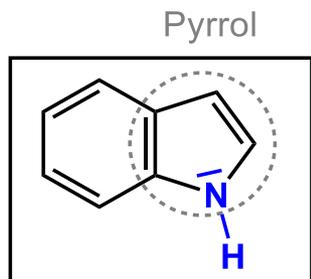
Prolin



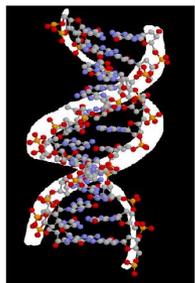
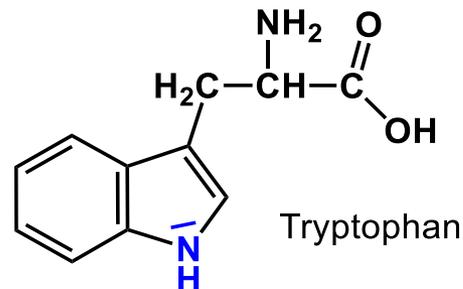
Tetrahydrofuran

"Pyranoseform" von Zuckern

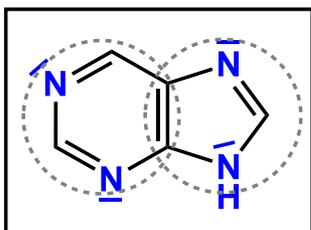
Fünfring/Sechsring, kondensiert, aromatisch ( $10\pi$ ):



Indol

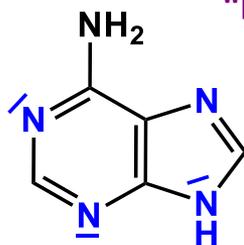


Pyrimidin/Imidazol

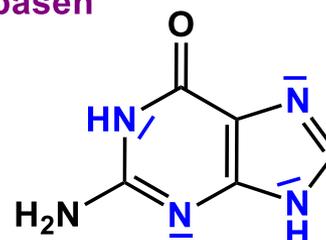


Purin

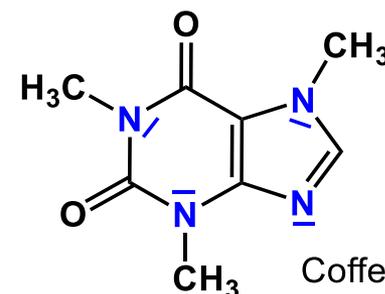
"Purinbasen"



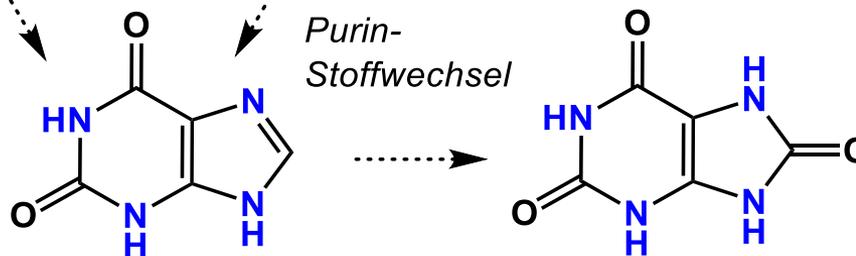
Adenin



Guanin

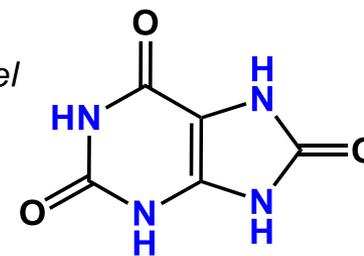


Coffein



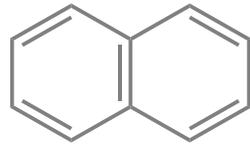
Xanthin

Purin-  
Stoffwechsel



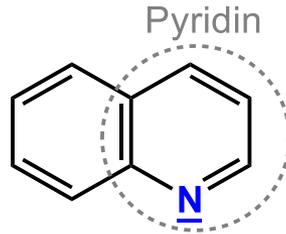
Harnsäure

Sechsringe kondensiert, aromatisch ( $10\pi$ ):

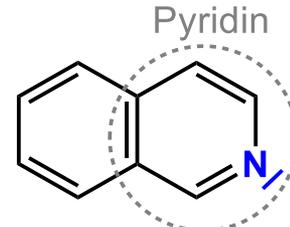


Naphthalin

(Alkaloide)

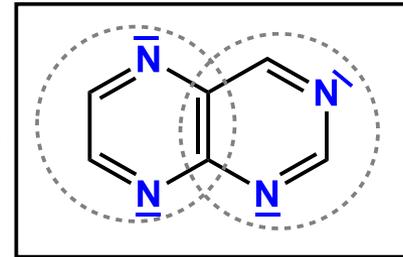


Chinolin



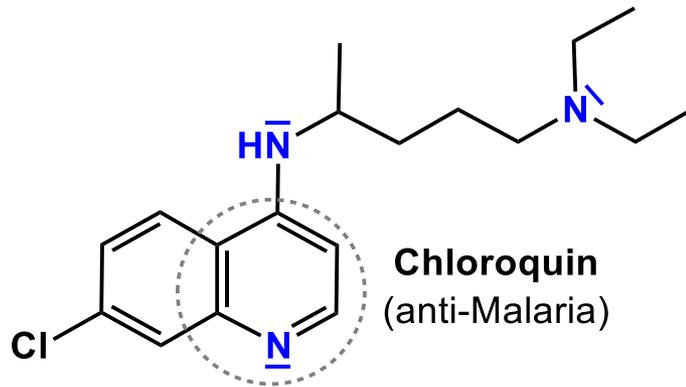
Isochinolin

Pyrazin Pyrimidin



Pteridin

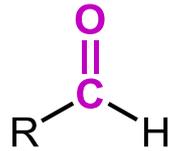
(Baustein von Folsäure)



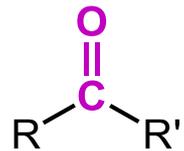
**Chloroquin**  
(anti-Malaria)

# 9. Carbonylverbindungen: Aldehyde, Ketone, Chinone

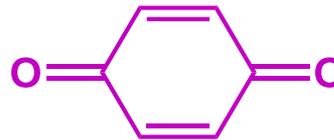
(1) Übersicht: „einfache“ Carbonylverbindungen:



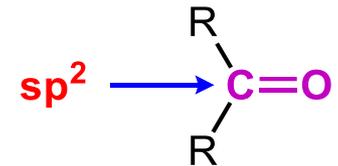
Aldehyde



Ketone

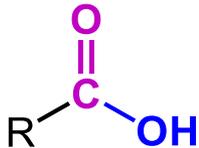


Chinone

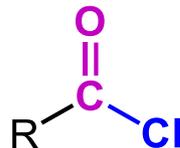


R = H, Alkyl, Aryl

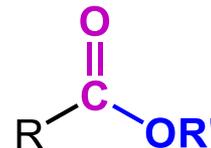
(2) zum Vergleich: *Carbonsäure-Derivate:*



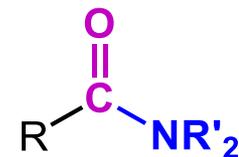
Carbonsäuren



Carbonsäure-  
chloride



Carbonsäure-  
ester

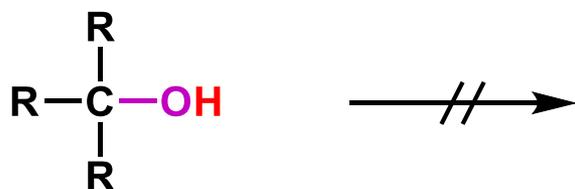
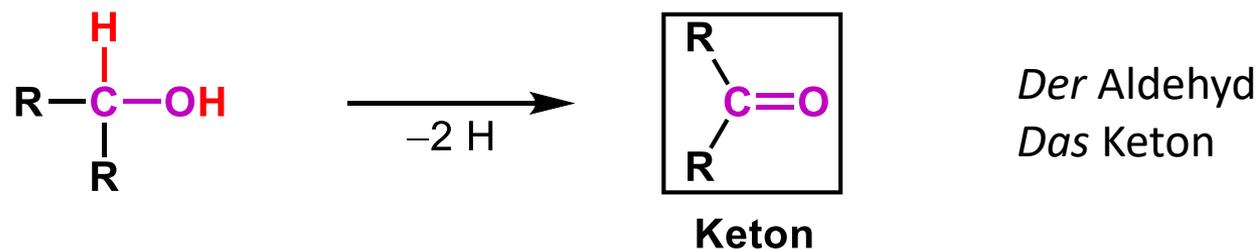
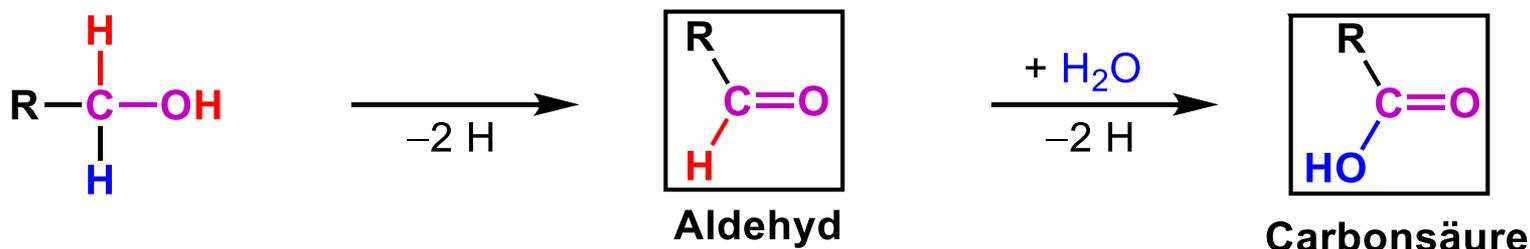


Carbonsäure-  
amide

# 9. Carbonylverbindungen: Aldehyde, Ketone, Chinone

## 9.1 Aldehyde und Ketone: Herstellung und Nomenklatur

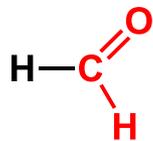
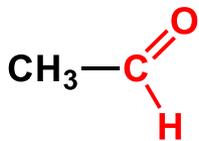
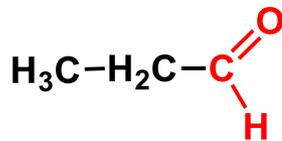
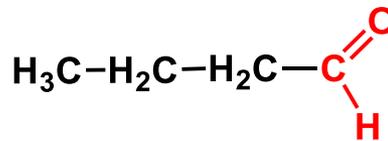
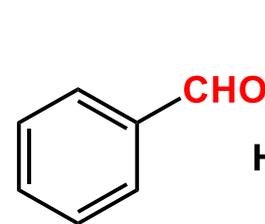
Oxidation von Alkoholen: Der *Alcohol dehydrogenatus*



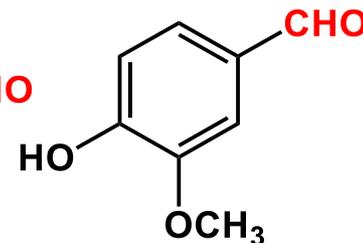
(Versuch 3.6)



## Aldehyde:

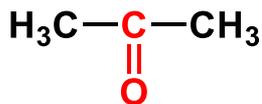
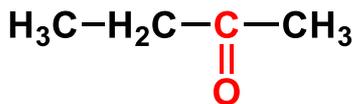
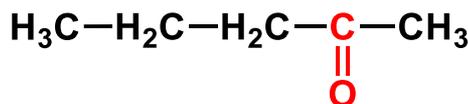
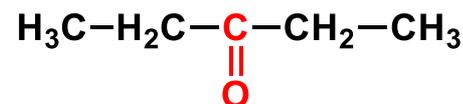
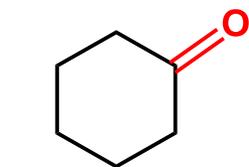
Formaldehyd  
(Methanal)Acetaldehyd  
(Ethanal)Propionaldehyd  
(Propanal)Butyraldehyd  
(Butanal)

Benzaldehyd

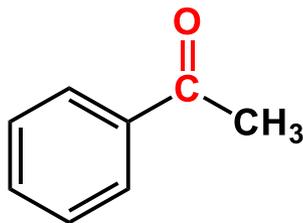
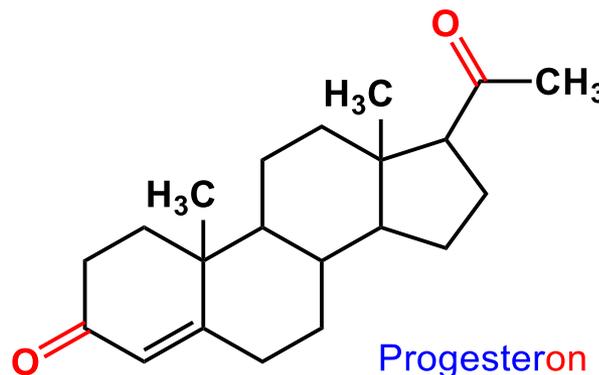


Vanillin

## Ketone:

Aceton  
Propanon  
DimethylketonEthylmethylketon  
ButanonMethyl-n-propylketon  
2-PentanonDiethylketon  
3-Pentanon

Cyclohexanon

Acetophenon  
Methylphenylketon

Progesteron

## 9.2 Eigenschaften, Reaktivität

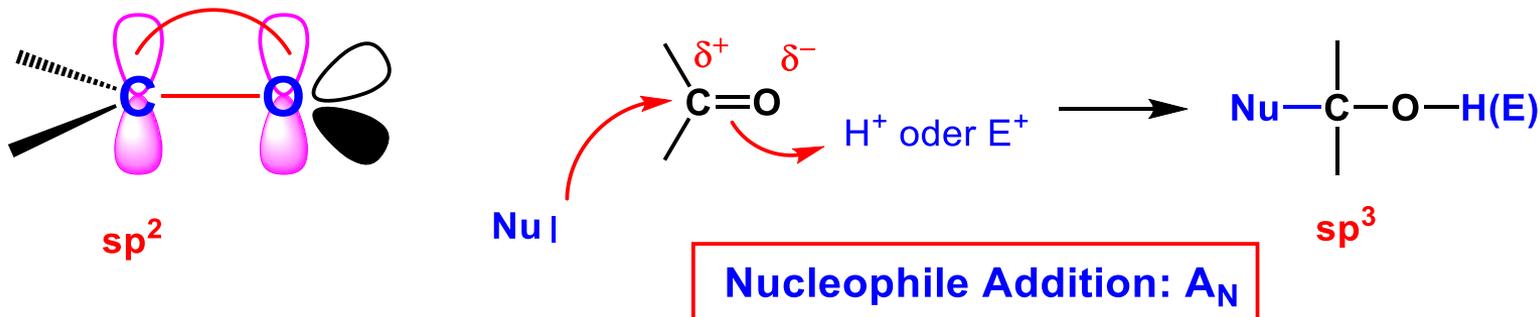
	Formel	Sdp.
Propan	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$-44^\circ\text{C}$
Propanal	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	$49^\circ\text{C}$
Propanon (Aceton)	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$56^\circ\text{C}$
2-Propanol	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	$82^\circ\text{C}$
Propansäure	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	$141^\circ\text{C}$



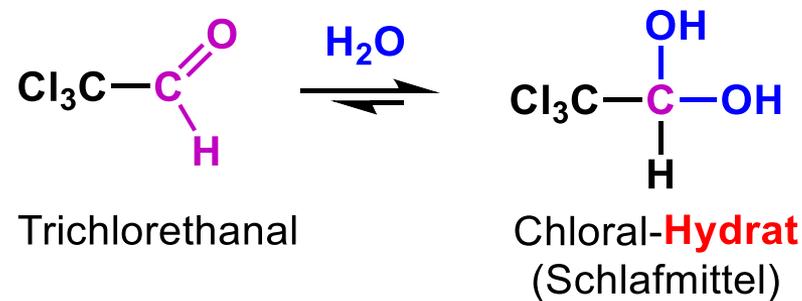
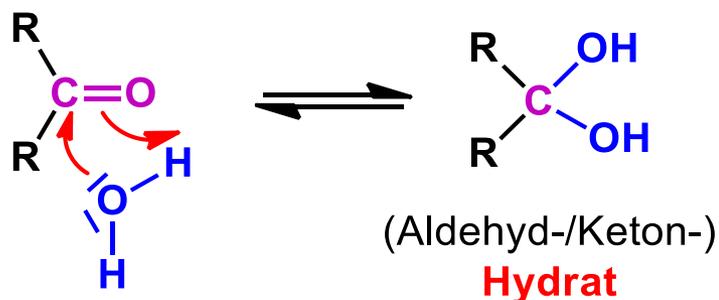
**Formaldehyd:** gasförmig, wasserlöslich

**Acetaldehyd:** leicht flüchtig, wasserlöslich

**Aceton:** wassermischbar, **gutes Lösemittel**



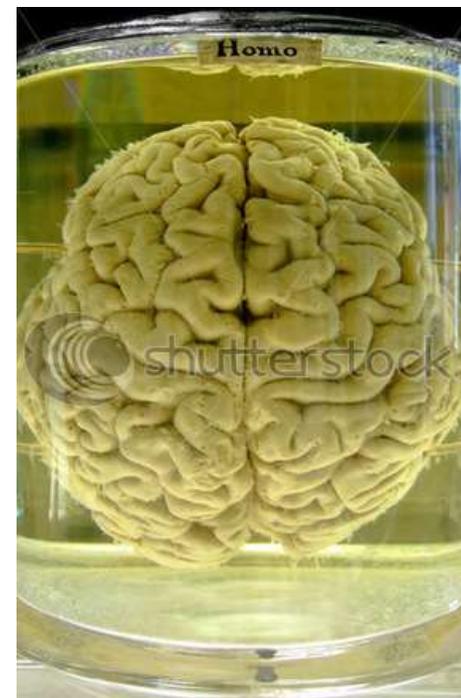
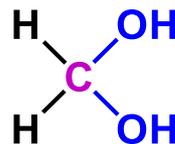
### Addition von Wasser ...



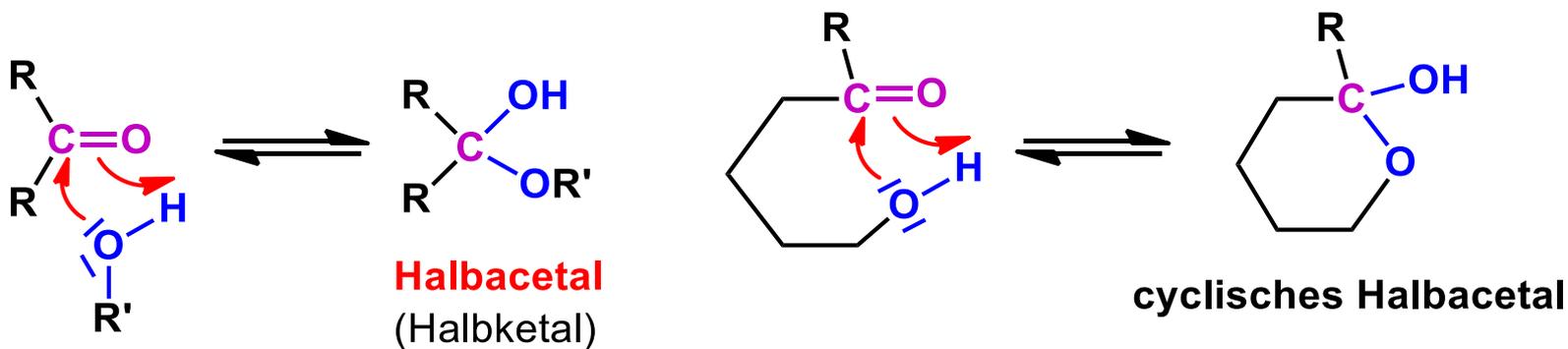
### Nucleophile Addition: $A_N$

#### Formaldehyd:

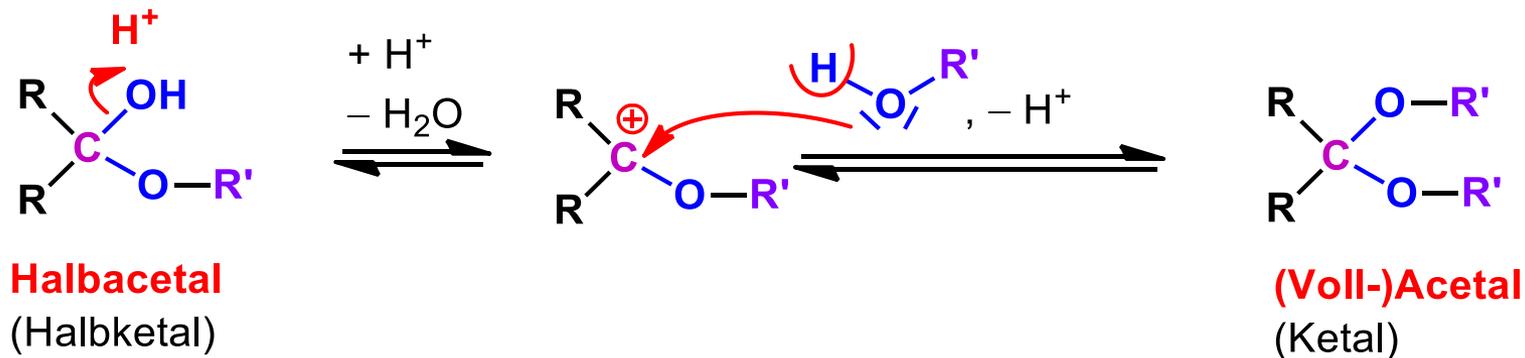
- farbloses Gas, stechend riechend (ab 0.05-1 ml/m<sup>3</sup> wahrnehmbar)
- sehr gut wasserlöslich: **Formalin**(-Lösung) bis 37 Gew.%
- Histologisches Fixationsmittel: 4-8 %ige Lösung – Protein-vernetzend und konservierend
- Stoffwechsel-Zwischenprodukt: 10-100 µg/m<sup>3</sup> Atemluft, 2-3 mg/l im Blut
- Großtechnisches Zwischenprodukt
- Akut toxisch (ab 30 ml/m<sup>3</sup> Luft), allergen, kanzerogen?



... und Alkoholen



Nucleophile Addition: A<sub>N</sub>

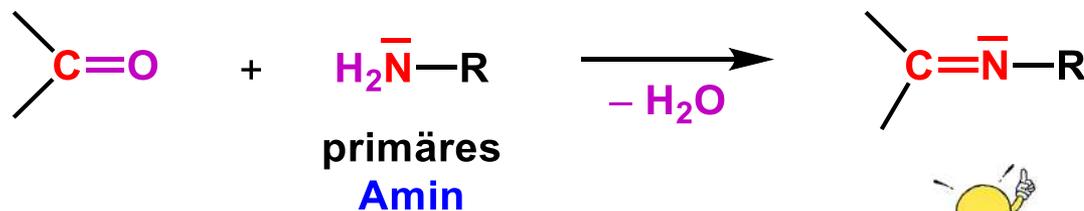
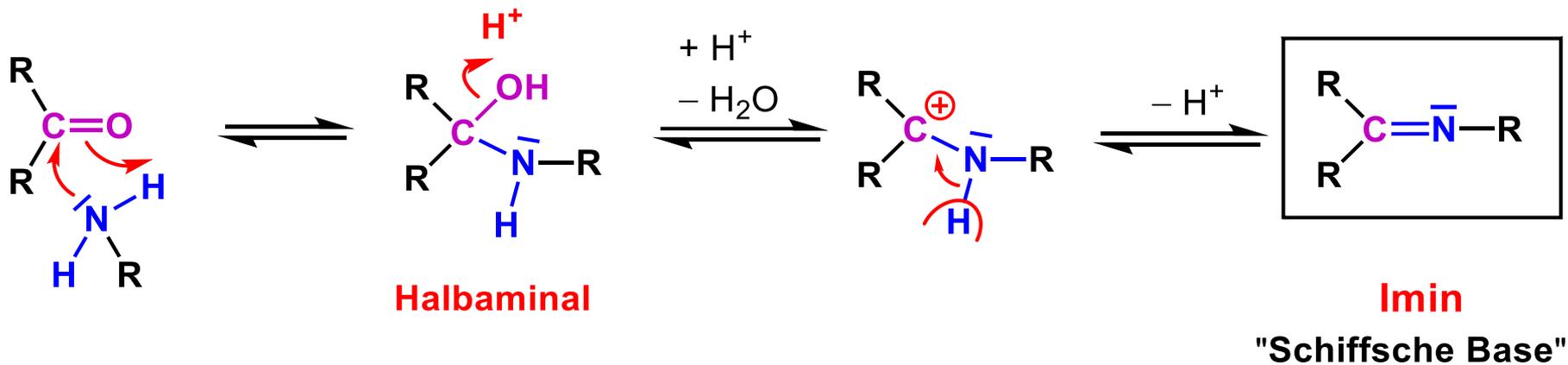


(Halb)Acetale sind keine Ether !!

→ Zuckerchemie

## Reaktion mit Aminen

### Nucleophile Addition: $A_N$

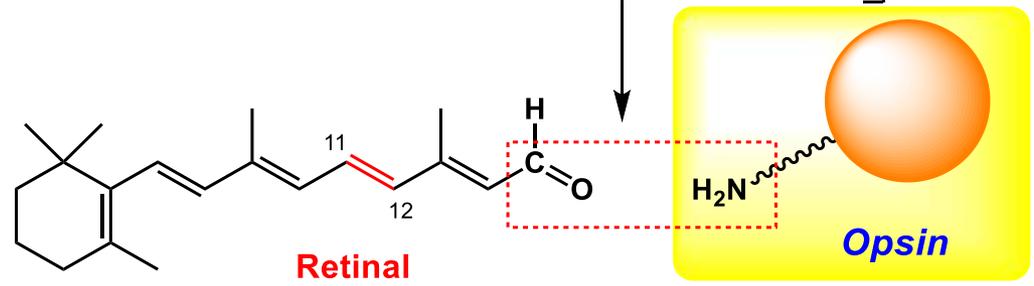
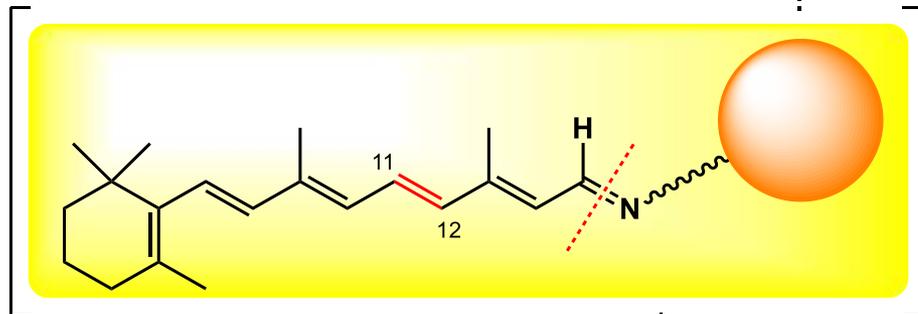
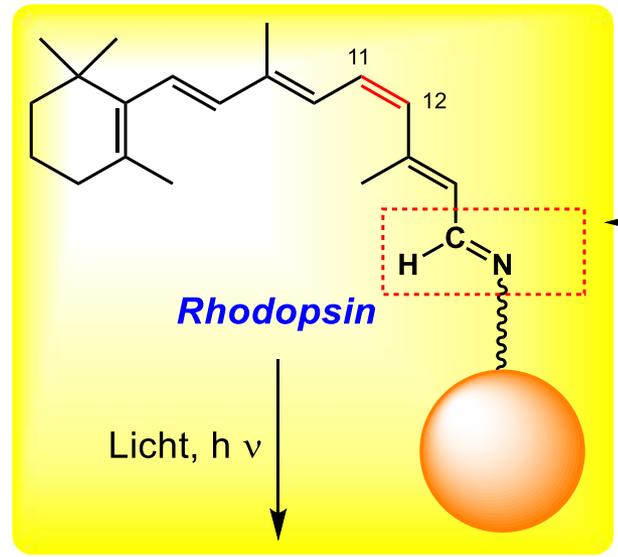


Imine:

(1) Chemie des **Sehvorgangs**:  
Wh. (Kap. 3.3)



Retinal-  
Isomerase

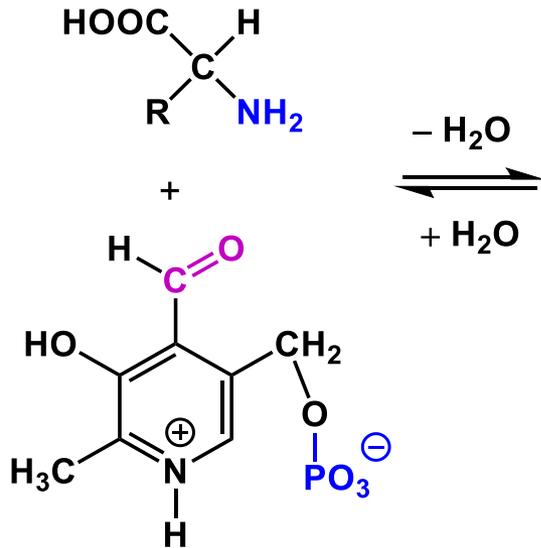


(2) „Transaminierung“ über Imine:



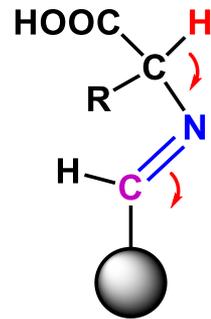
z.B.  
 $\alpha$ -Aminocarbonsäure

z.B.  
 $\alpha$ -Ketocarbonsäure



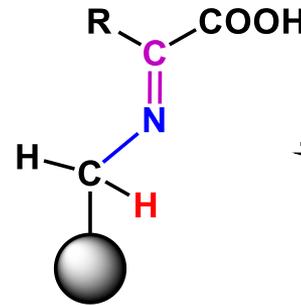
Pyridoxal(-Phosphat)

Pyrioxine (Vitamin B6)

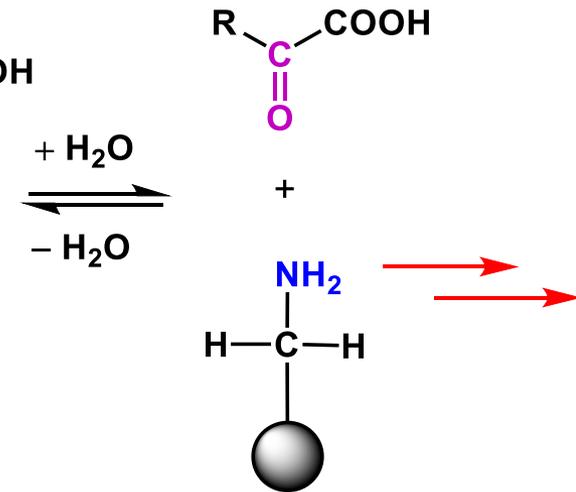


Imin 1

Tautomerie



Imin 2

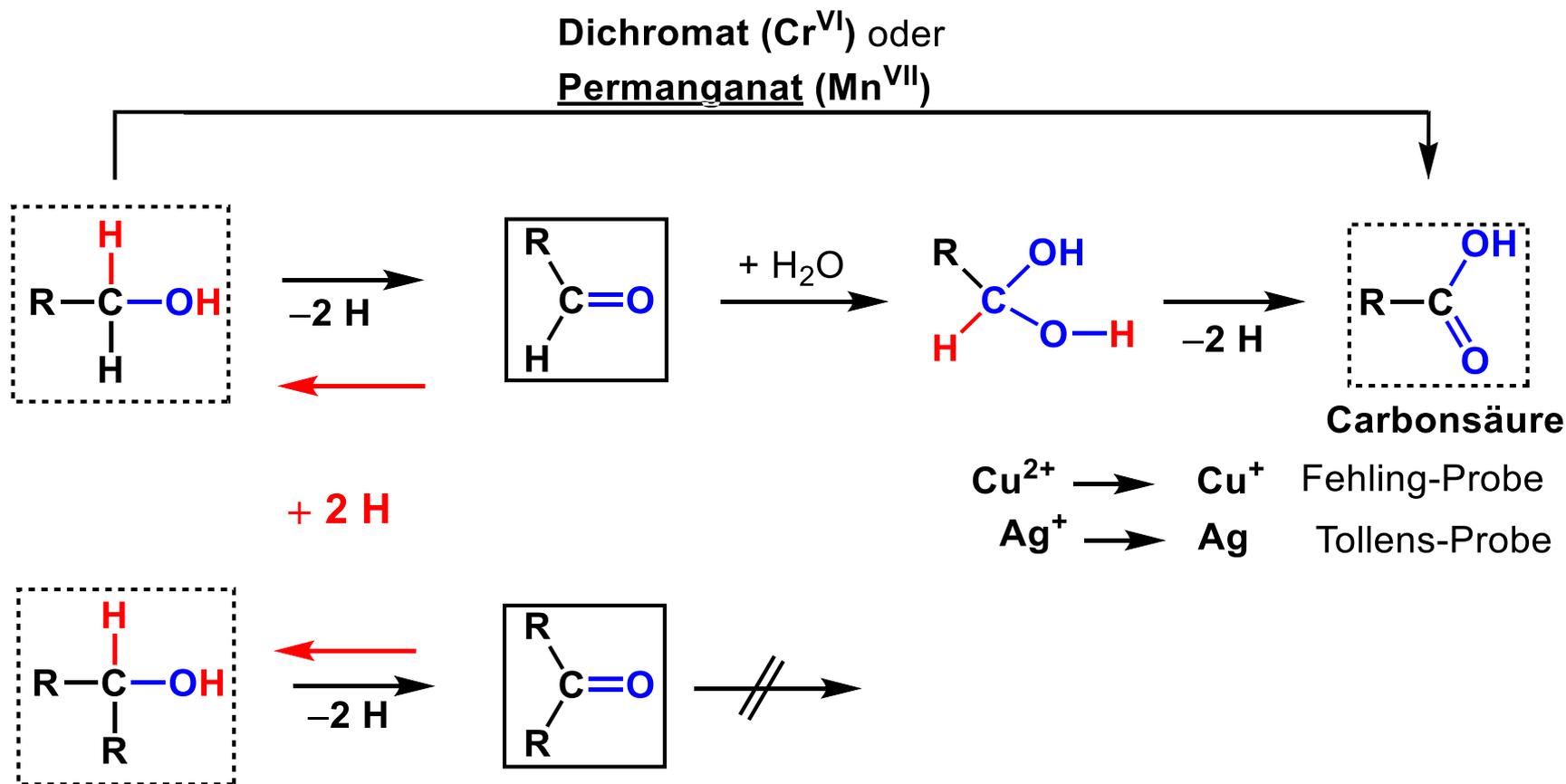


Pyridoxamin(-Phosphat)



- Übertragung von **Amino**gruppen von Amino-Carbonsäuren auf Keto-Carbonsäuren
- Enzyme: **Aminotransferasen** (älter: Transaminasen)

## Reduktion und Oxidation von Aldehyden und Ketonen

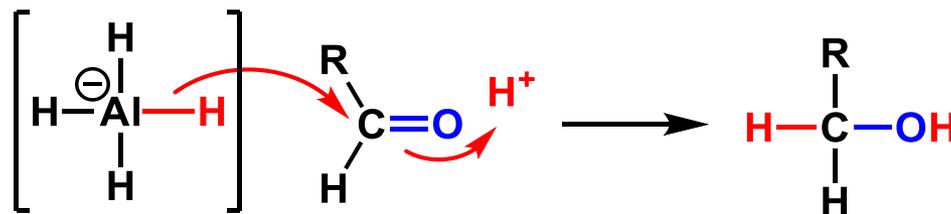


(Versuch 3.6)

„Reduktionsmittel“:

im Labor:

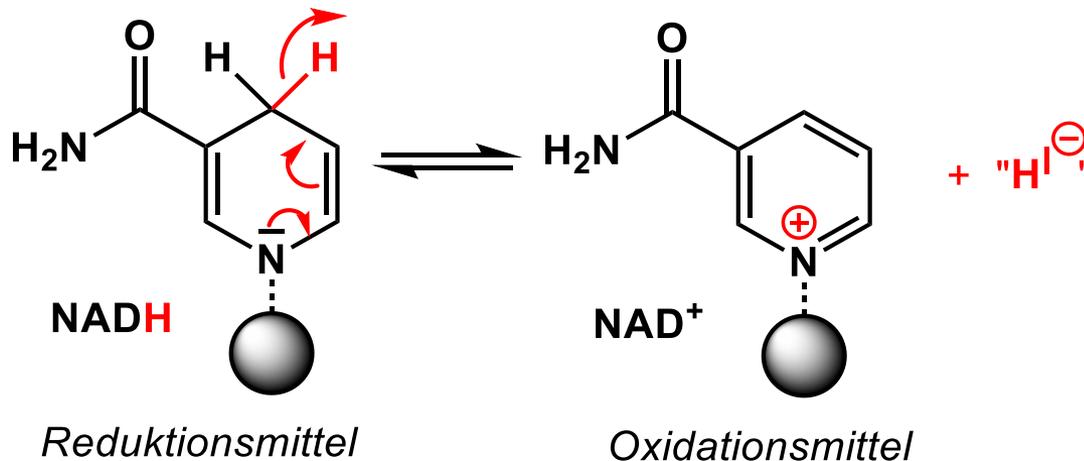
Wasserstoff oder "Metallhydride":



im Stoffwechsel:

"Alkoholdehydrogenasen"

mit Coenzym:



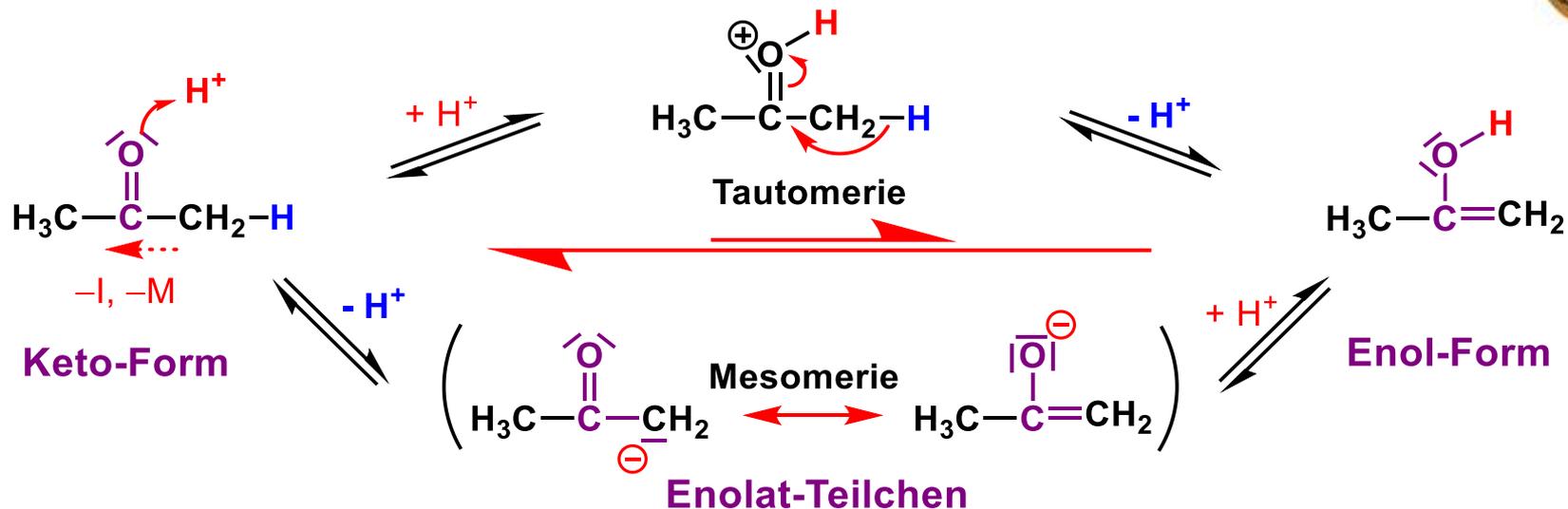
Elementare **Reaktionstypen** der Organischen Chemie:

- Substitution,  $S_R$  ✓,  $S_E, Ar$  ✓,  $S_N$  ✓
- Addition,  $A_E$  ✓,  $A_N$  ✓
- Eliminierung ✓
- Redoxreaktionen ✓

**Reaktive Teilchen:** Radikale ✓, Elektrophile ✓, Nucleophile ✓

basisch am **O**

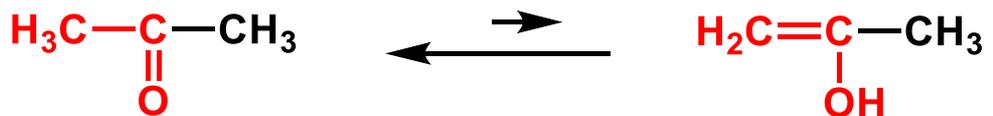
sehr schwach sauer (acide) am **benachbarten  $\alpha$ -C** ( $pK_S \sim 18-20$ )



**Tautomerie:** Strukturisomere stehen im chemischen Gleichgewicht

**Keto-Enol-Tautomerie** bei Ketonen (und Aldehyden):

Aceton, einfache Ketone: >98 % Ketoform

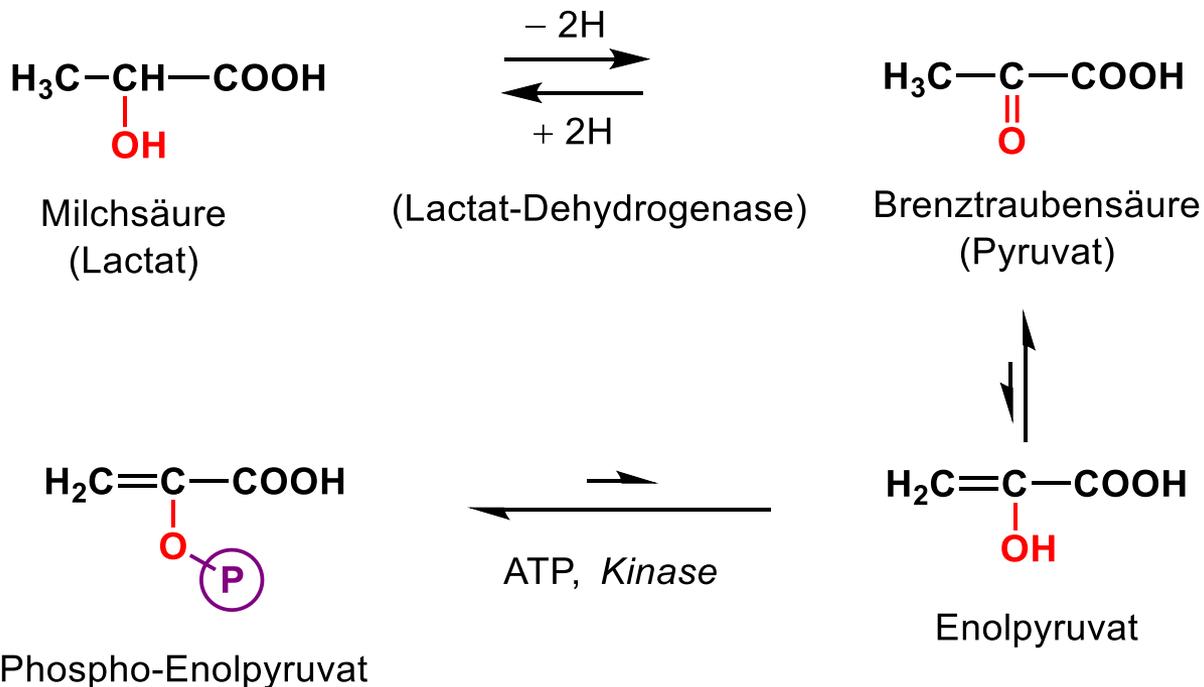
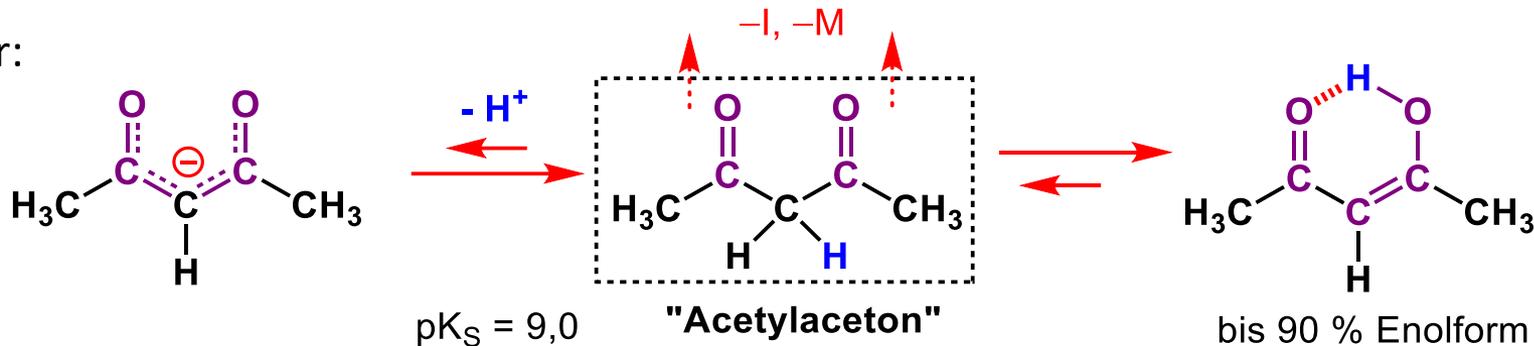


Aceton: Ketoform

Aceton: Enolform

9. Carbonylverbindungen: Aldehyde, Ketone, Chinone  
 9.4 Keto-Enol-Tautomerie,  $\alpha$ -C-H-Aciditat und Aldolreaktion

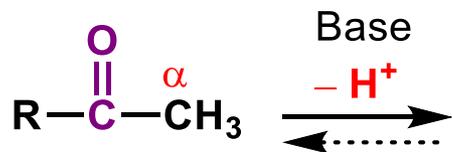
Aber:



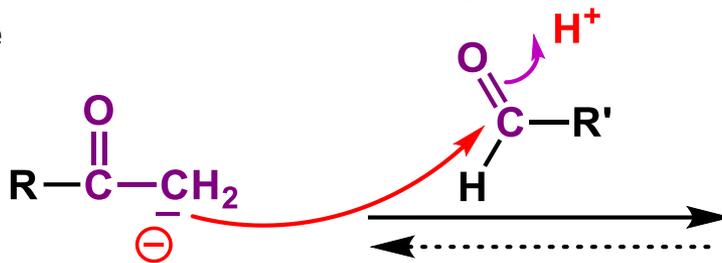
## Die Aldolreaktion

Aldehyd/Keton als ...

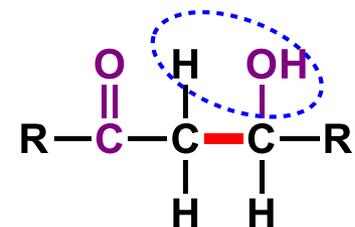
... C-H -acide Komponente



... Carbonylkomponente



C-C-Verknufung

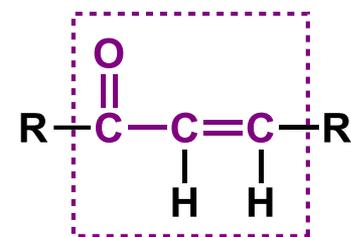
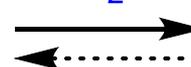


"Aldol"

Nucleophile Addition ( $A_N$ )

"Aldoladdition"

$-\text{H}_2\text{O}$

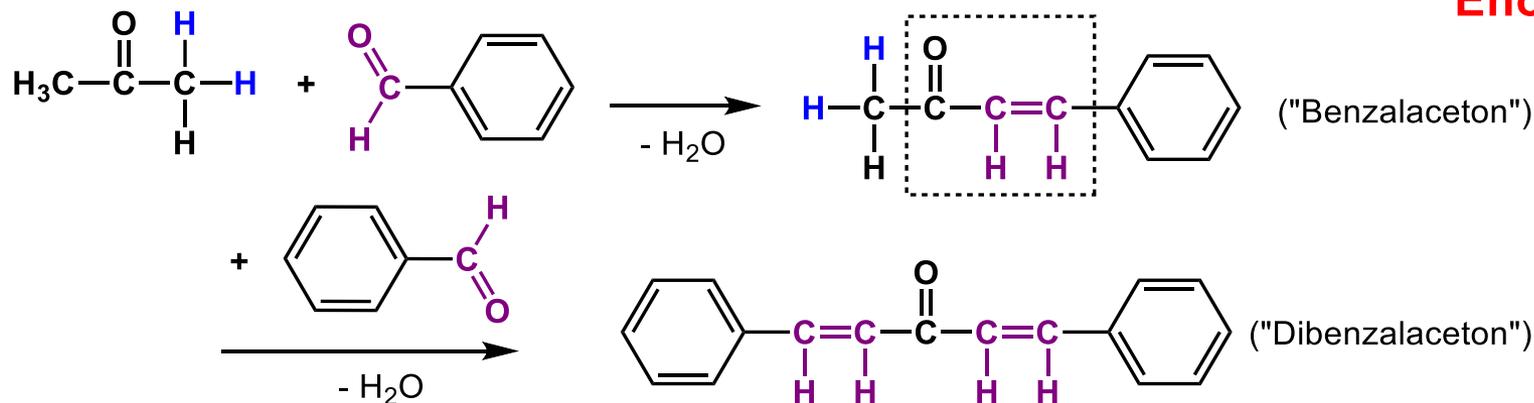


"Enon"

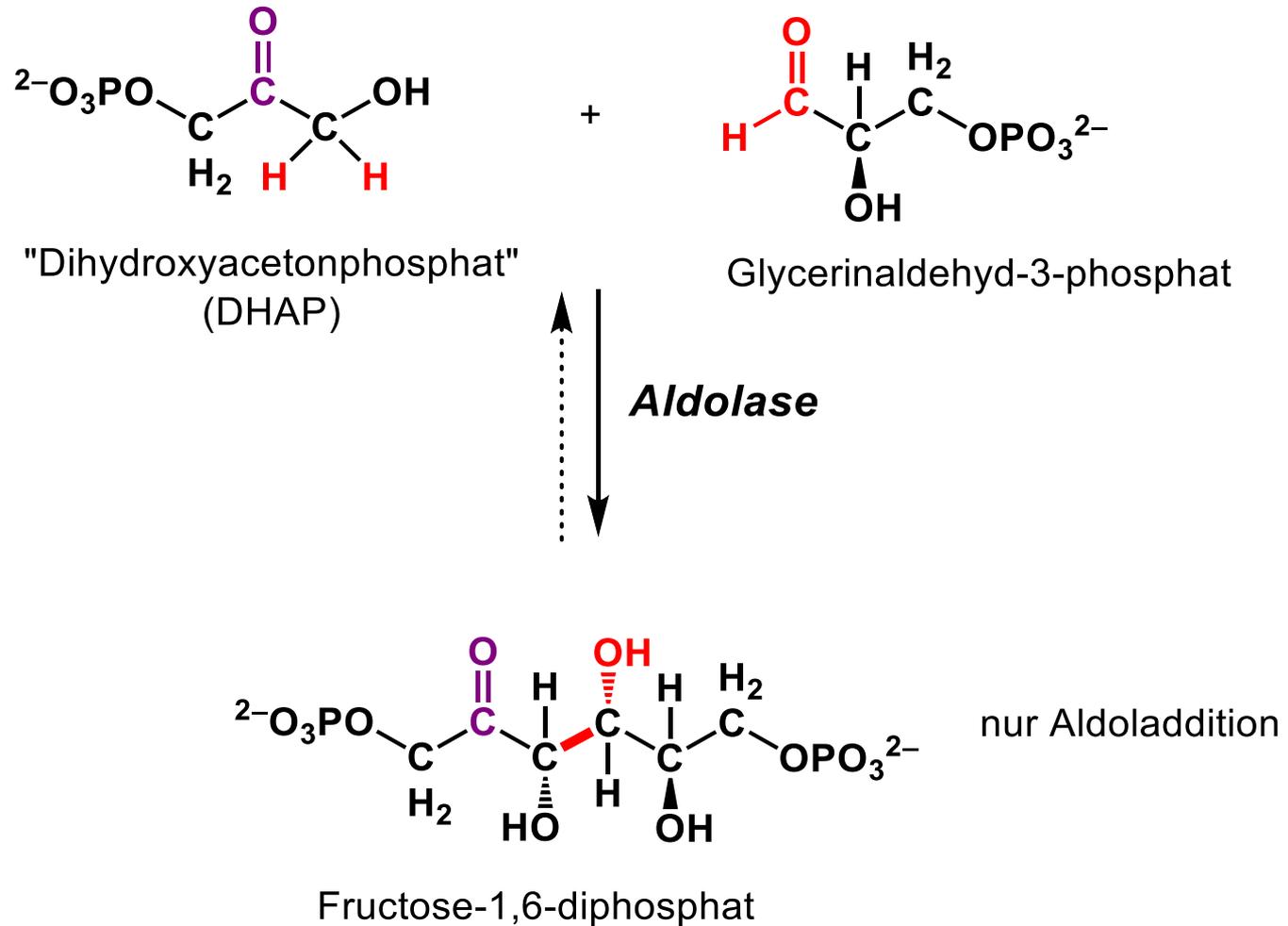
"Aldolkondensation"



Praktikum: Versuch 4.1:

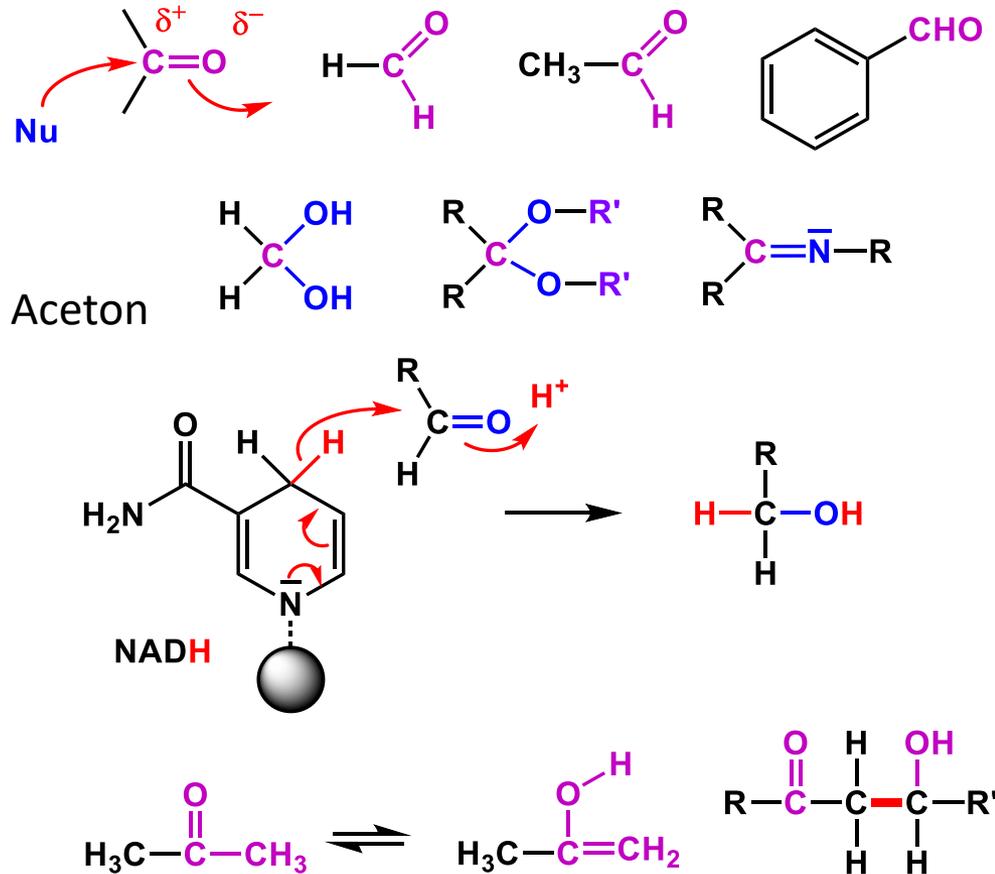


9. Carbonylverbindungen: Aldehyde, Ketone, Chinone  
9.4 Keto-Enol-Tautomerie,  $\alpha$ -C-H-Aciditat und Aldolreaktion

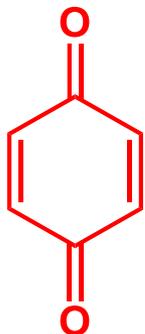


## Aldehyde, Ketone:

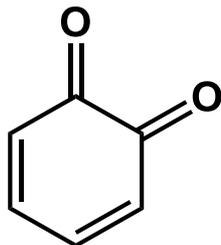
- Funktionelle Gruppe: C=O
- Wichtige Vertreter:  
Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Aceton
- **Nucleophile Addition** ( $A_N$ )
- Hydrate, Halbacetale, Acetale
- Imine (Azomethine, Schiffsche Basen)
- **Reduktion** und **Oxidation**
- Keto-Enol-Tautomerie
- $\alpha$ -C-H-Aciditat
- Aldolkondensation



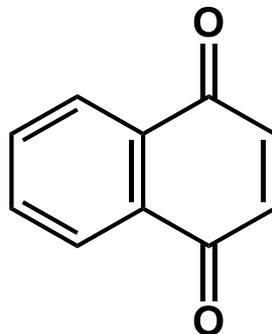
## 9.4 Chinone



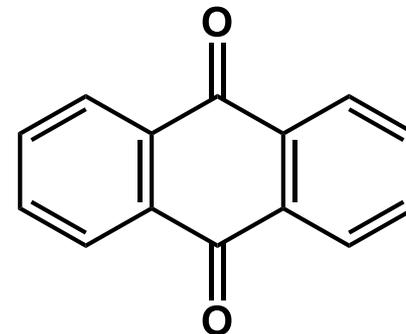
1,4-Benzochinon  
"Chinon"



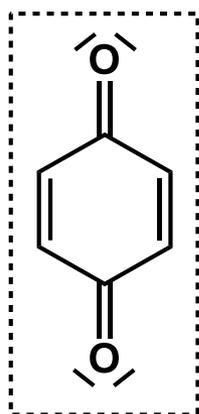
1,2-Benzochinon  
"o-Chinon"



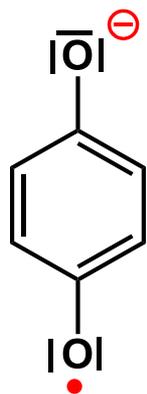
Naphtochinon



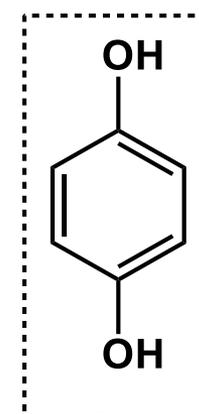
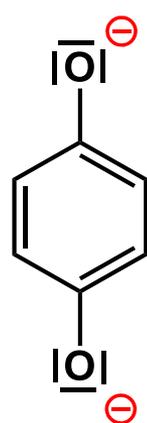
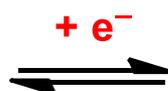
Anthrachinon  
*Farbstoffe*



Chinon



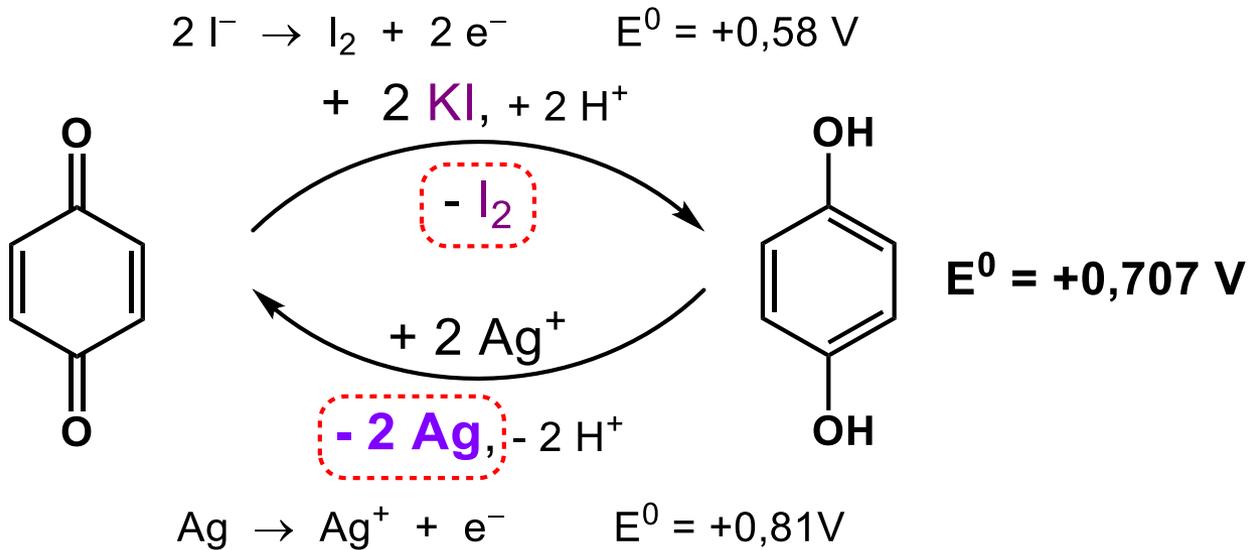
"Semichinon"



Hydrochinon

$E^0 = +0,707 \text{ V}$

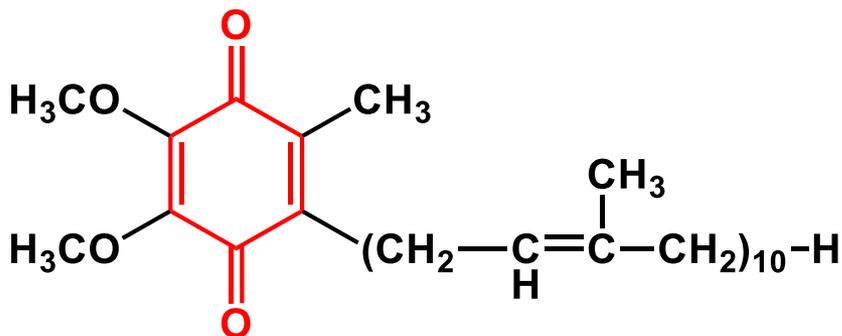
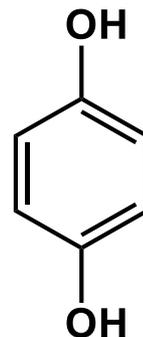
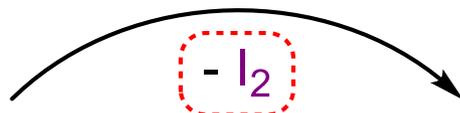
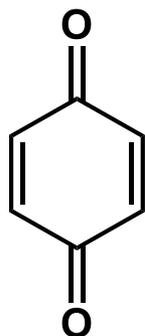
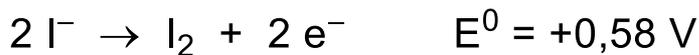
pH-abhängig  $\rightleftharpoons$  pH-Elektroden



 [Redoxpaar Chinon/Hydrochinon](#)

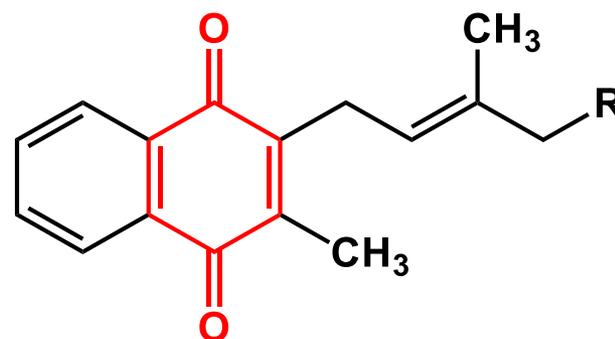
9. Carbonylverbindungen: Aldehyde, Ketone, Chinone  
 9.4 Chinone

 Redoxpaar Chinon/Hydrochinon



**Ubichinon (Coenzym Q<sub>10</sub>)**

*Atmungskette in Mitochondrien*



**Phyllochinone (Vitamin K)**

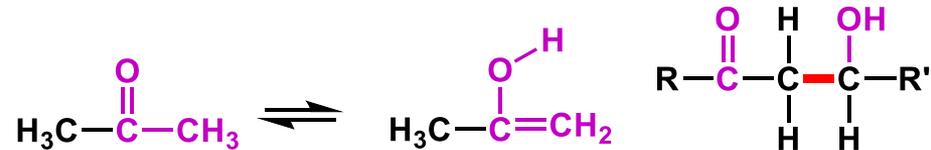
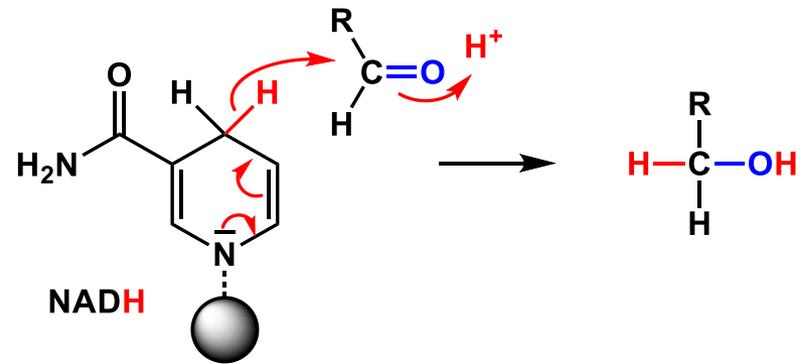
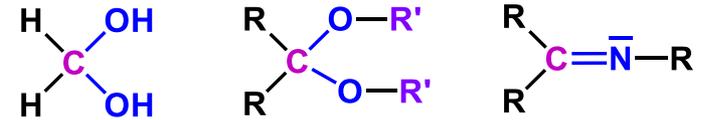
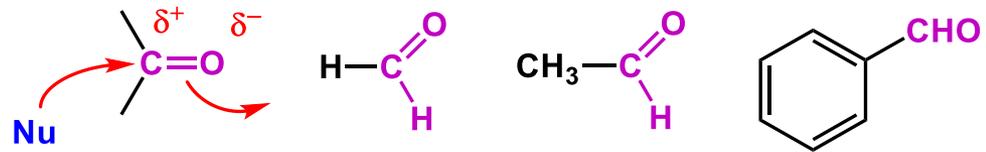
(Blutgerinnung)



# Zusammenfassung: Aldehyde, Ketone, Chinone

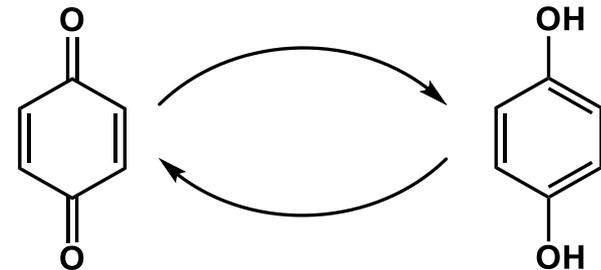
## Aldehyde, Ketone:

- Funktionelle Gruppe: C=O
- Wichtige Vertreter:  
Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Aceton
- **Nucleophile Addition** ( $A_N$ )
- Hydrate, Halbacetale, Acetale
- Imine (Schiffsche Basen)
- **Reduktion** und **Oxidation**
- Keto-Enol-Tautomerie
- $\alpha$ -C-H-Aciditat
- Aldolkondensation



## Chinone

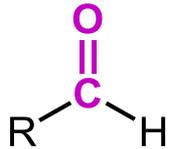
- Konjugierte C=C und C=O-Doppelbindungen
- Redoxsystem Chinon/Hydrochinon



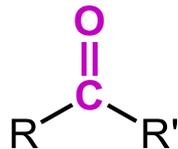
# 10. Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate

*zum Vergleich:*

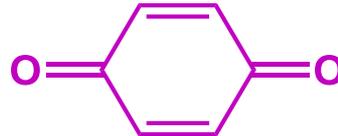
(1) bisher: „einfache“ Carbonylverbindungen:



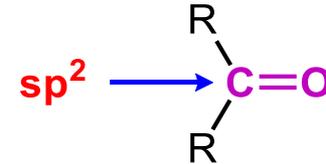
Aldehyde



Ketone



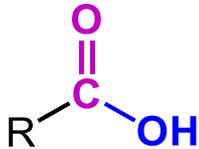
Chinone



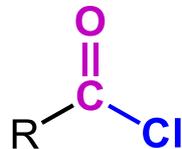
R = H, Alkyl, Aryl

**Nucleophile Addition:  $A_N$**

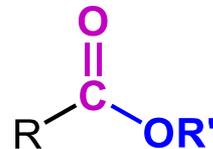
(2) neu: *Carbonsäure-Derivate:*



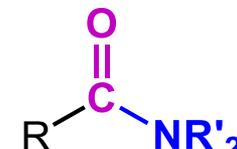
Carbonsäuren



Carbonsäure-  
chloride



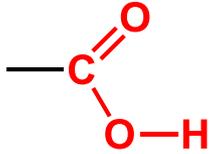
Carbonsäure-  
ester



Carbonsäure-  
amide

**Nucleophile Substitution ( $S_N$ ) am  $sp^2$  C-Atom**

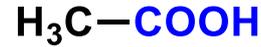
# 10. Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate



Carboxyl-Gruppe

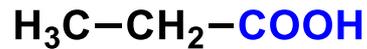


Ameisensäure  
Methansäure



Essigsäure  
Ethansäure  
Methancarbonsäure

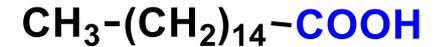
Fettsäuren??



Propionsäure  
Propansäure  
Ethancarbonsäure



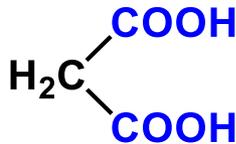
Buttersäure  
Butansäure  
Propancarbonsäure



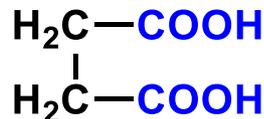
Palmitinsäure (C<sub>16</sub>)



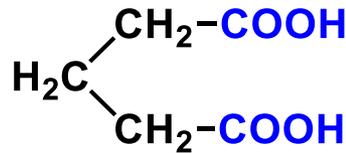
Oxalsäure  
Ethandisäure



Malonsäure



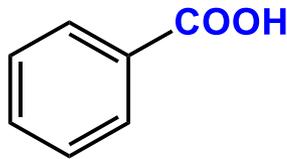
Bernsteinsäure



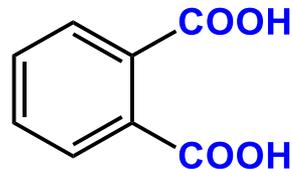
Glutarsäure



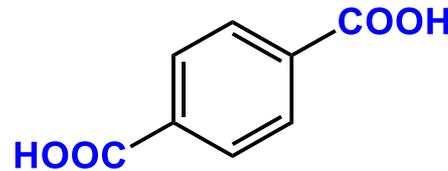
Adipinsäure  
Hexandisäure  
Butan-1,4-dicarbonsäure



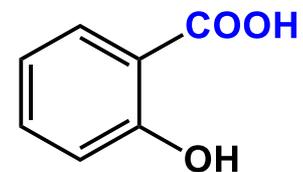
Benzoessäure



Phthalsäure



Terephthalsäure

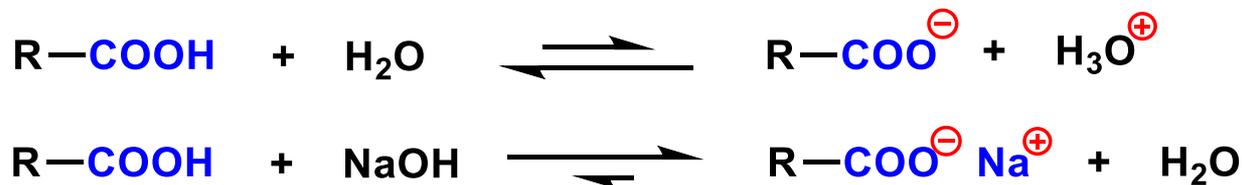
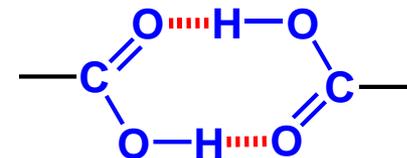


Salicylsäure

# 10. Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate

## 10.1 Carbonsäuren: Struktur und Eigenschaften

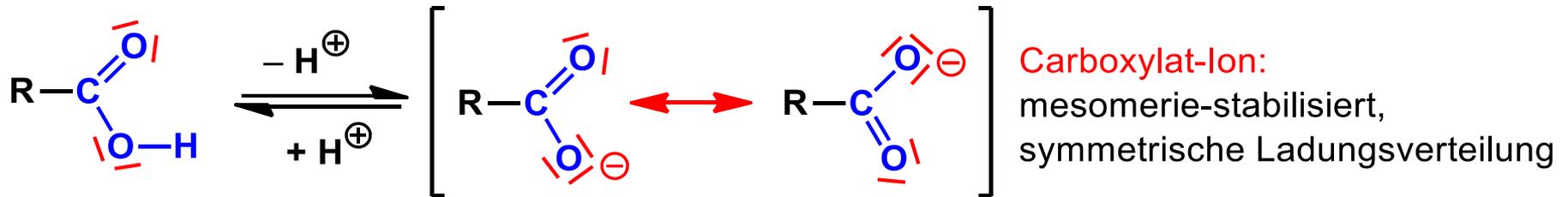
- Schmelz- und **Siedepunkte** noch **höher** als bei Alkoholen
- stark assoziiert über **H-Brücken**
- in Lösung und in Gasphase **dimere Assoziat**
- C1 – C4 **wasserlöslich**, ab C4 zunehmend schwerer löslich
- **Acidität:** saure Reaktion in Wasser  
→ mit Basen Bildung wasserlöslicher Salze

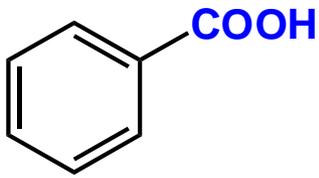


### Acidität von Carbonsäuren !!

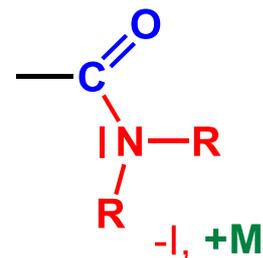
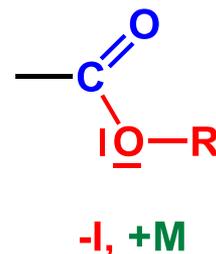
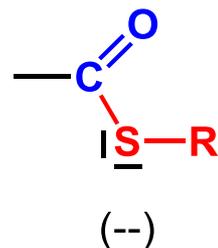
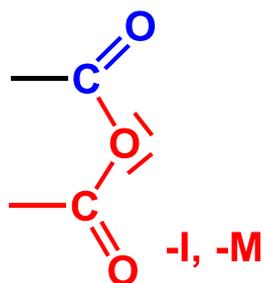
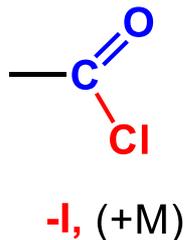
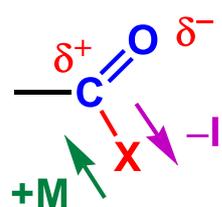
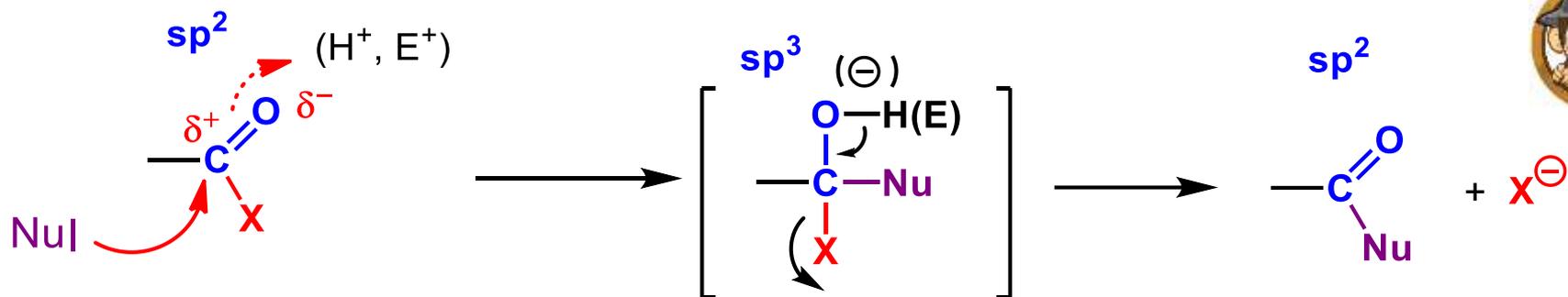
Acidität allgemein: **Carbonsäuren** > Phenole > Wasser > Alkohole  
pK<sub>s</sub> (5) (9) (14) (16)

10. Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate  
 10.1 Carbonsäuren: Struktur und Eigenschaften



	pK <sub>s=</sub>	(Praktikum: Versuch 4.2)	pK <sub>s=</sub>
H-COOH	3.8	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	4.9
CH <sub>3</sub> -COOH	4.76		
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	4.9	$  \text{CH}_3-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{COOH}  $	2.81
F-CH <sub>2</sub> -COOH	2.58		
Cl-	2.81	$  \text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOH}  $	4.06
Br-	2.90		
I-	3.17	$  \underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}  $	4.52
CH <sub>3</sub> -COOH	4.76		
ClCH <sub>2</sub> -COOH	2.81		4.22
Cl <sub>2</sub> CH-COOH	1.29		
Cl <sub>3</sub> C-COOH	0.89		

## 10.2 Carbonsäure-Derivate: Reaktivität



Säure-

Chlorid

Anhydrid

Thioester

Ester

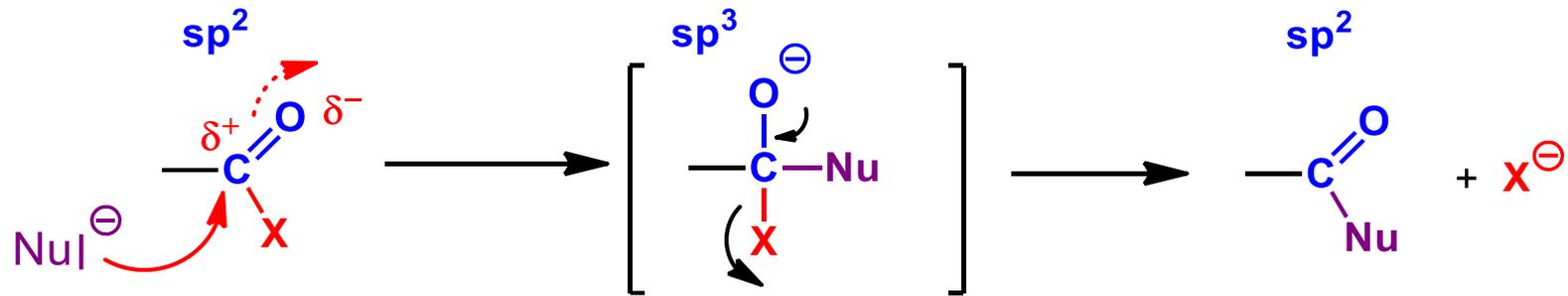
Amid



Polarisierung der C=O-Bindung steigt



Reaktivität steigt

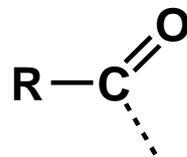


An der C=O-Gruppe:

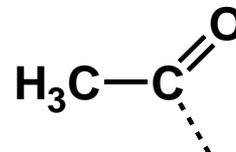
**Nucleophile Substitution (S<sub>N</sub>)** am sp<sup>2</sup> C-Atom (über tetraedrische Zwischenstufe)

Am Nucleophil:

**Acylierung**, Übertragung einer **Acyl-Gruppe**



Acyl-Rest

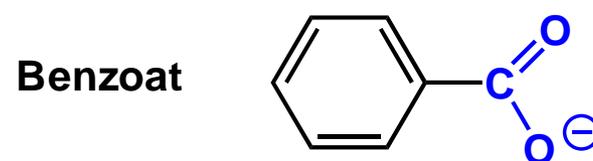
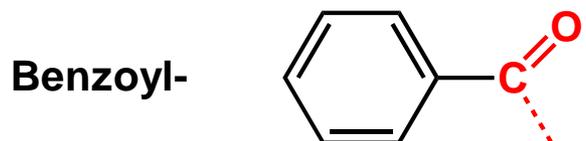
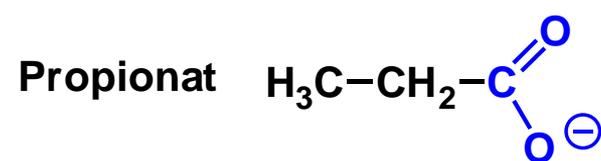
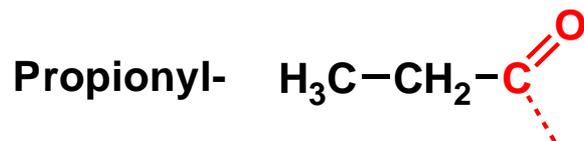
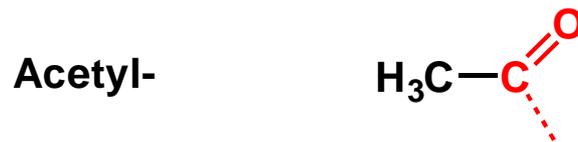


Acetyl-Rest

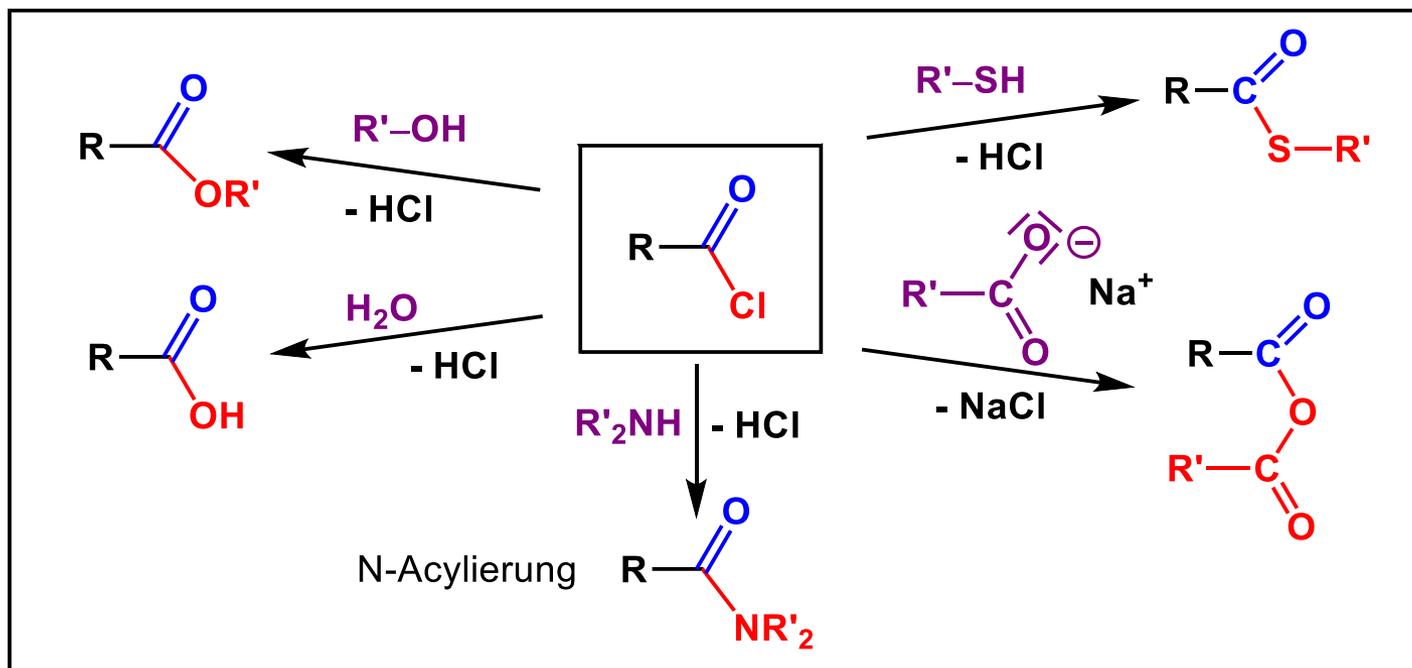
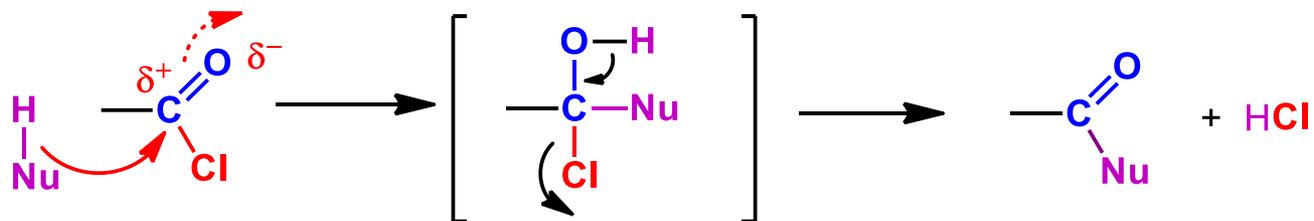
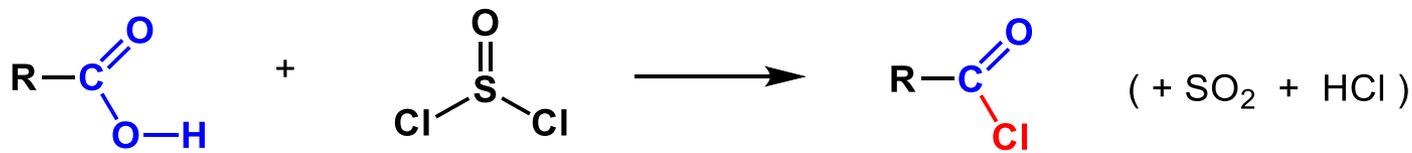


Nicht verwechseln mit **Acetat!!**

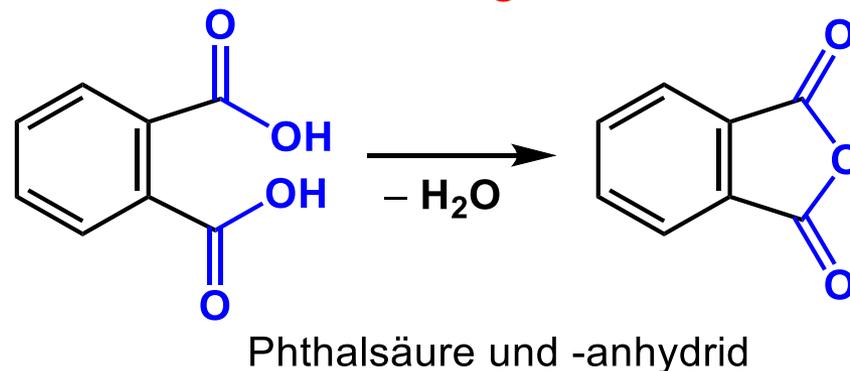
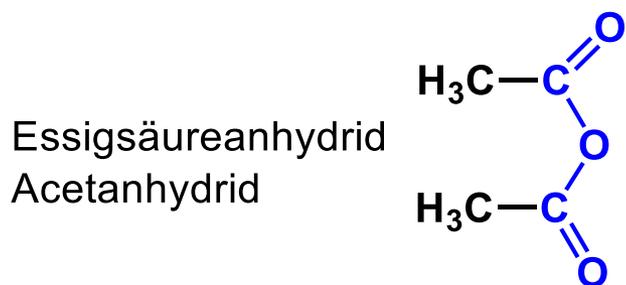
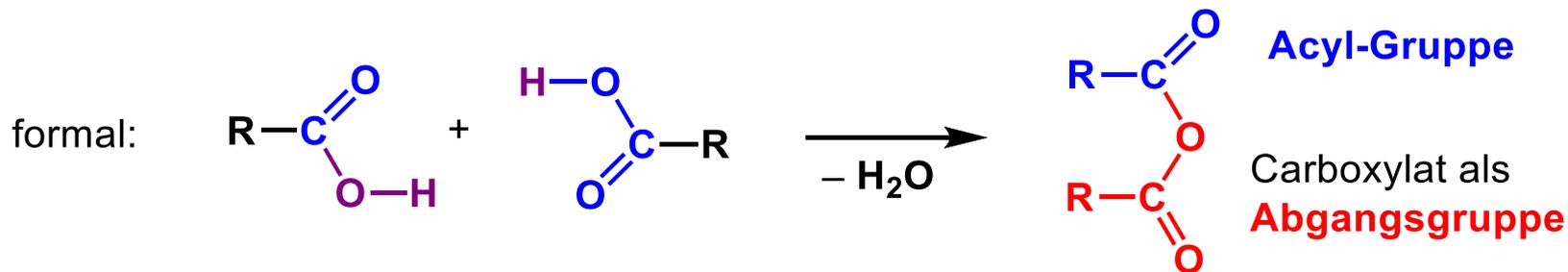
## Carbonylreste und Carboxylat anionen



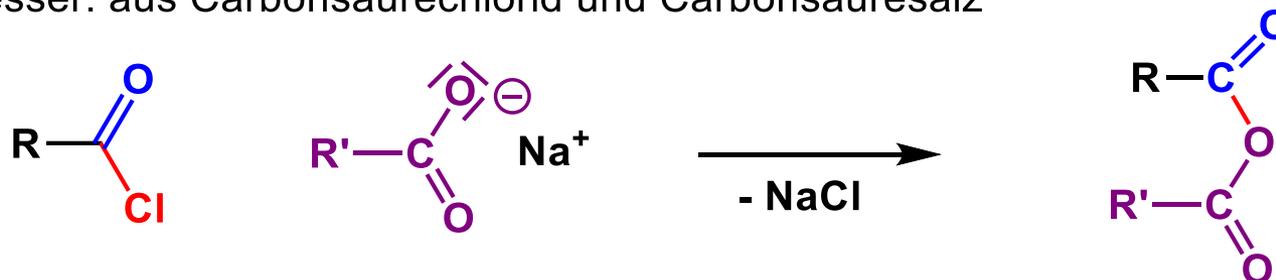
# 10.3 Carbonsäure-Chloride



# 10.4 Carbonsäure-Anhydride



besser: aus Carbonsäurechlorid und Carbonsäuresalz



**Merke:**

Carbonsäure-**chloride** (und **-anhydride**) sind die Acylierungsreagenzien des Chemikers

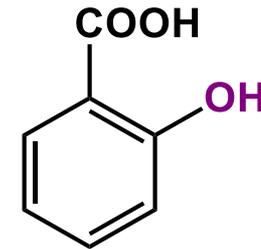
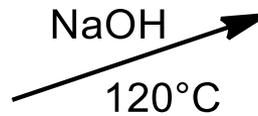
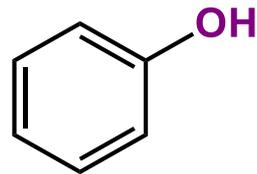
## Acetylsalicylsäure (ASS)



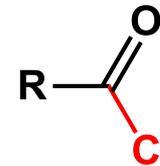
Weidenrinde



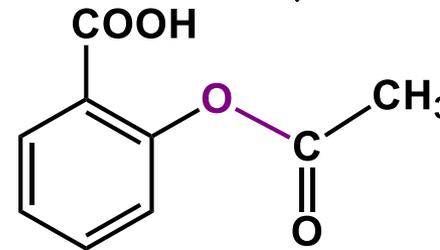
Gerbstoffe, Farbstoffe, **Wirkstoffe:**



**Salicylsäure**



1897 Hoffmann



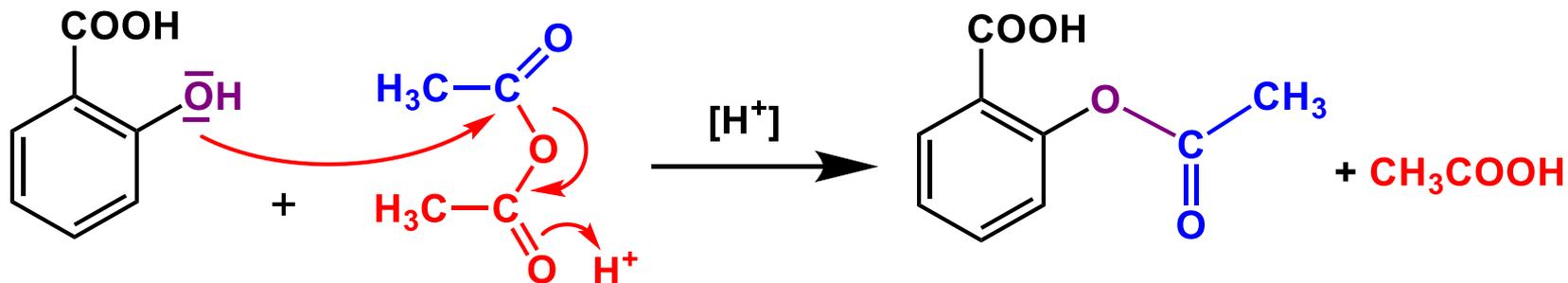
**Acetylsalicylsäure**



- Schmerzmittel
- fiebersenkend
- entzündungshemmend
- Thrombozytenaggregationshemmer



## Synthese von ASS (Versuch 4.4): O-Acylierung

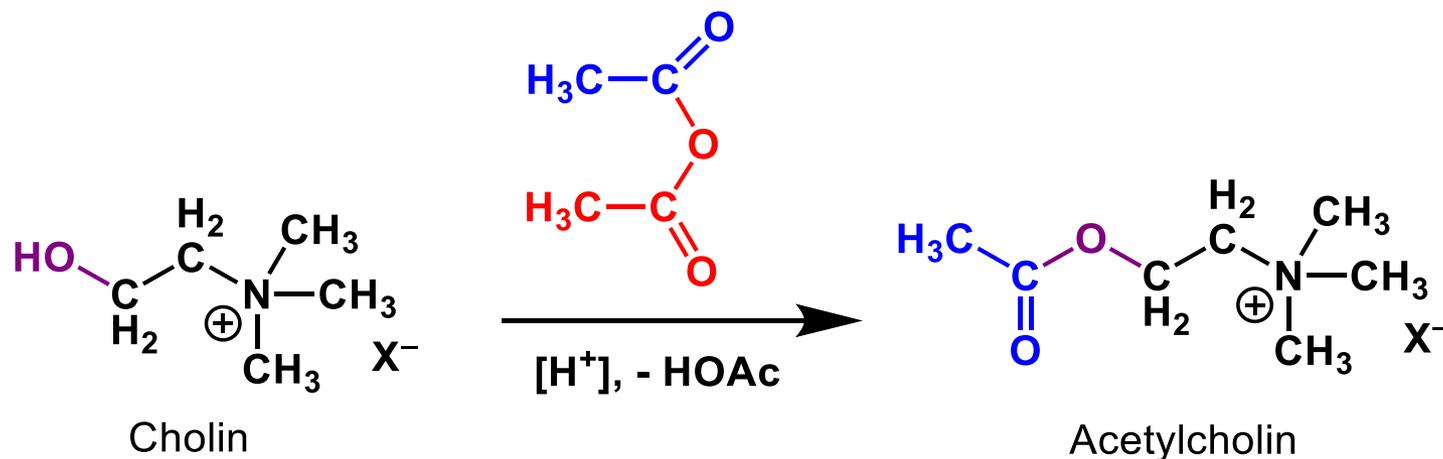


Salicylsäure  
(o-Hydroxybenzoesäure)

Essigsäureanhydrid  
(Acetanhydrid)

ASS, Aspirin<sup>TM</sup>  
( Ester aus Essigsäure und einem Phenol )

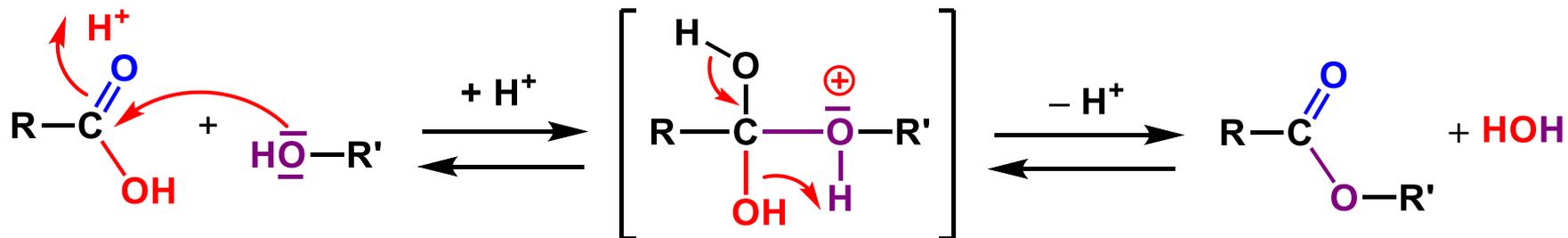
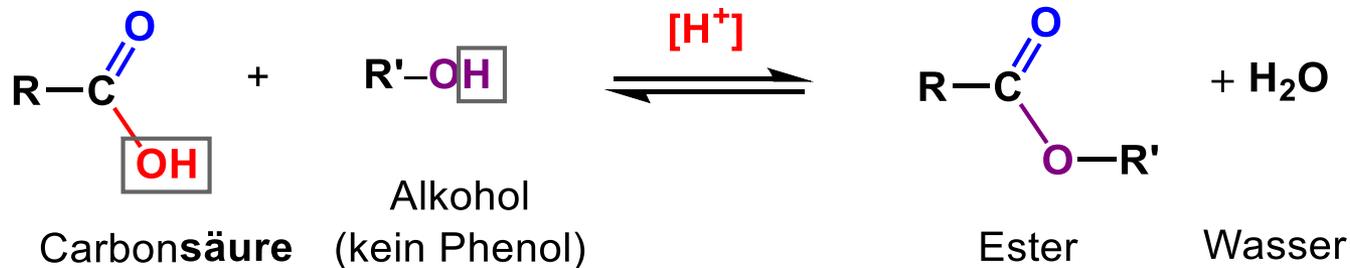
## Acetylierung unter physiologischen Bedingungen ?



Cholin

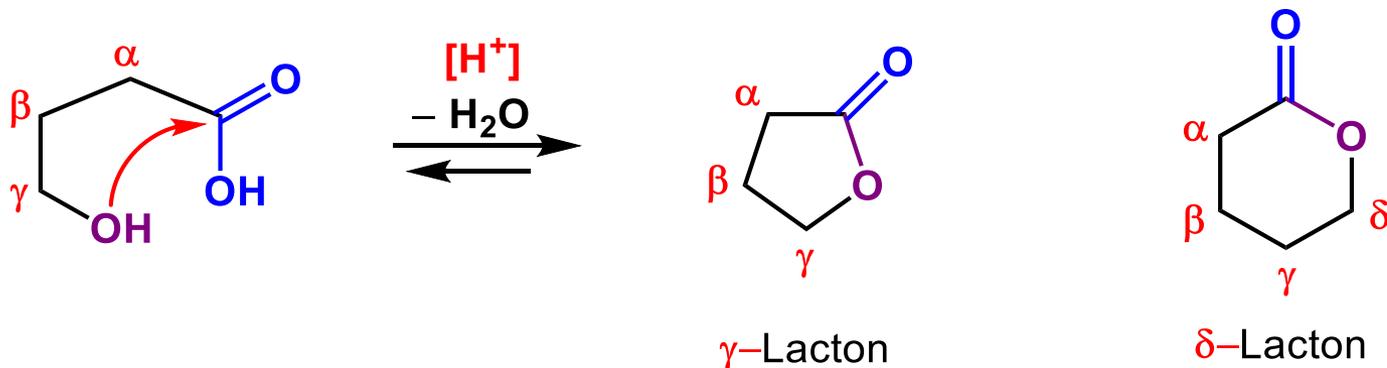
Acetylcholin

## 10.5 Carbonsäure-Ester

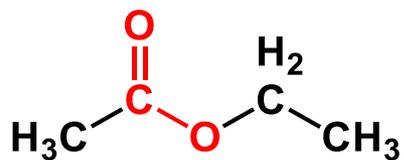


Die „saure“ Veresterung ist **reversibel** !

### Cyclische Ester: **Lactone**



## 10.5 Carbonsäure-Ester



Essigsäureethylester

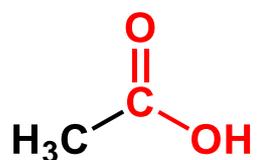
"Essigester"

Ethylacetat

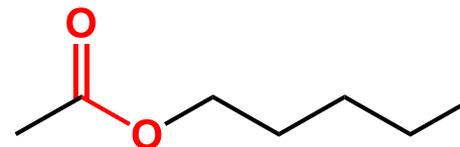
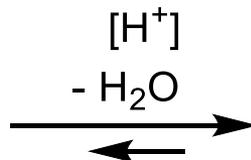
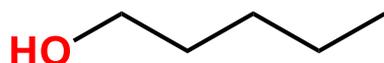
Sdp. 77°C



Versuch 4.3:

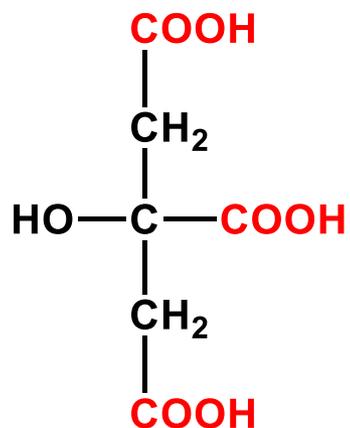


+



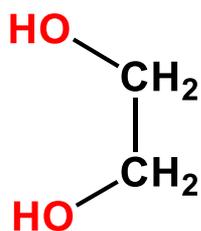
1-Pentanol  
(n-Amylalkohol)

"Amylacetat"

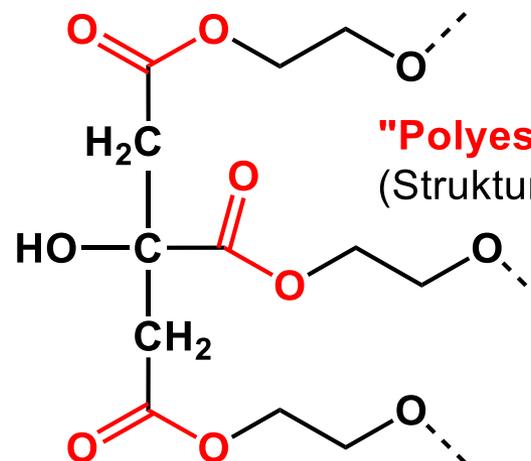
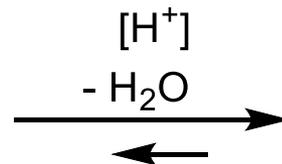


Citronensäure

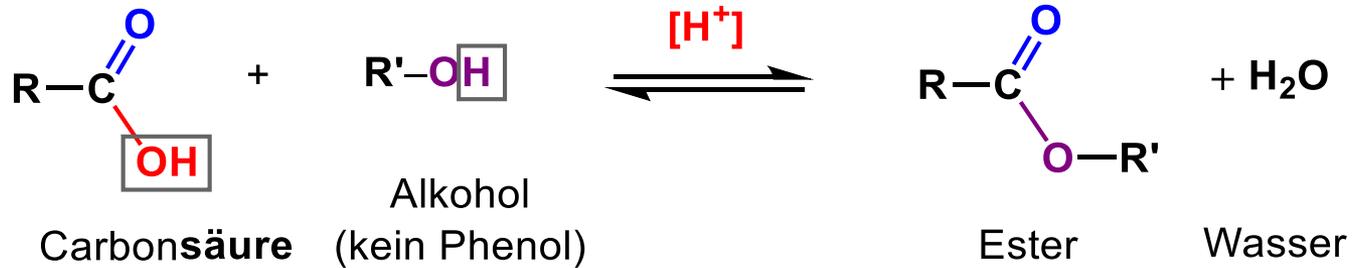
+



Ethandiol  
"Glykol"

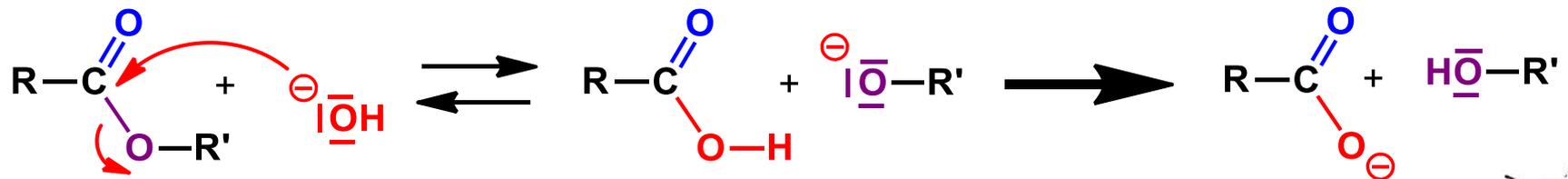


"Polyester"  
(Strukturausschnitt)



Die „saure“ Veresterung ist reversibel  $\rightarrow$  saure Hydrolyse

### Die „Verseifung“ von Carbonsäure-Estern



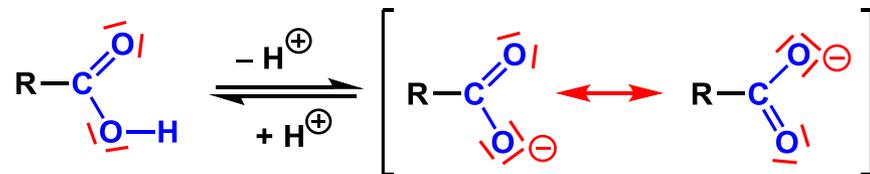
Die „Verseifung“ ist **irreversibel** !

Wieso Verseifung ?

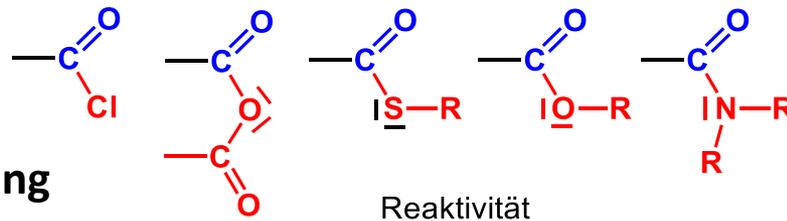


# Zusammenfassung I: Carbonsäuren und Carbonsäurederivate

- Funktionelle Gruppe: **-COOH**
- Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure
- Carbonsäuren sind **sauer**, Anionen: Carboxylate



- Carbonsäurederivate:  
**-chloride, -anhydride, -ester, -thioester, -amide**

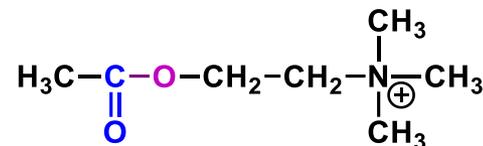
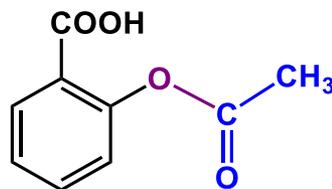
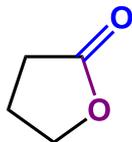
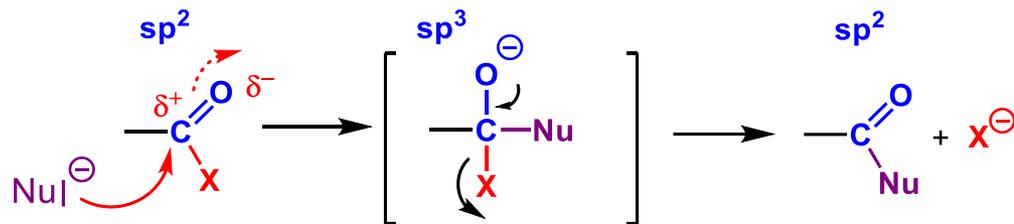


- **Nucleophile Substitution** am  $\text{sp}^2$  - C-Atom, **Acylierung**

- **Carbonsäurechloride und -anhydride: ASS**

- **Carbonsäureester:**

- saure Veresterung (reversibel)
- Verseifung von Estern (irreversibel)
- Lactone

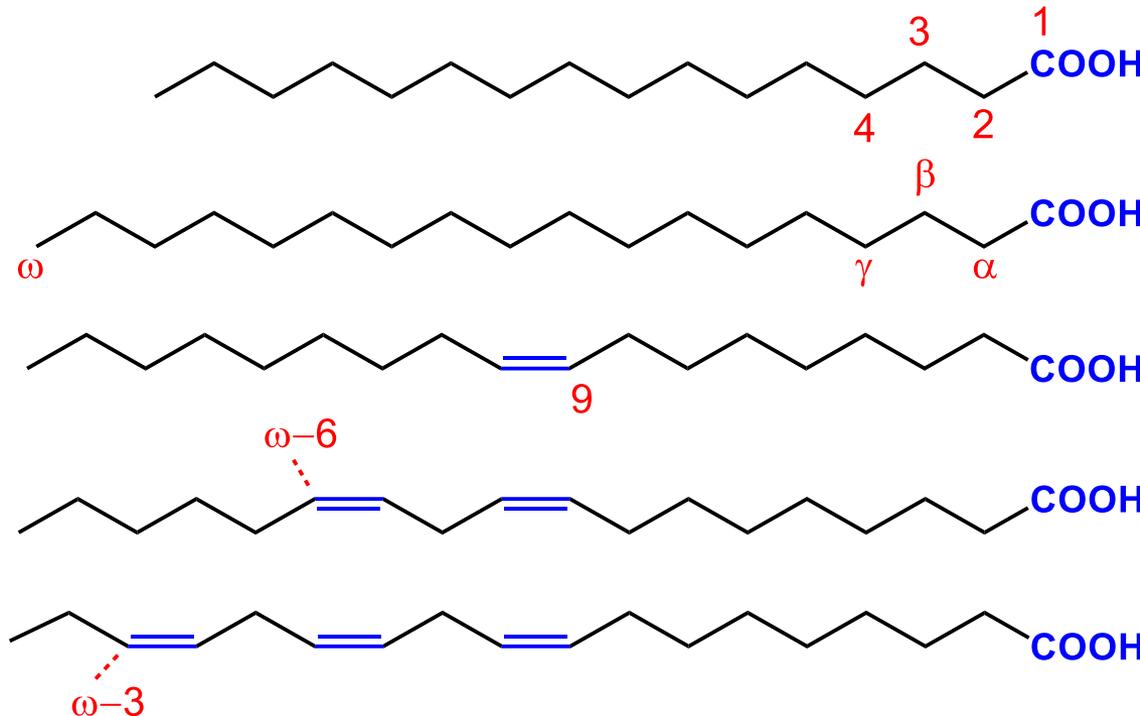


- Ester des Glycerins mit Fettsäuren: Triglyceride (Lipide)

## 10.6 Fettsäuren, Fette (Triglyceride), Lipide

### „Fettsäuren“:

- **gerade** Anzahl C (Biosynthese aus Acetat)
- **eine** Carboxylgruppe
- Doppelbindungen: 0-3 → **Kurzbezeichnung!**
  - immer **isoliert**
  - immer **cis**
  - im tierischen Organismus Biosynthese bis max. Pos. 9 → **essentielle** Fettsäuren



Palmitinsäure (**16:0**)  
 $C_{15}H_{31}COOH$

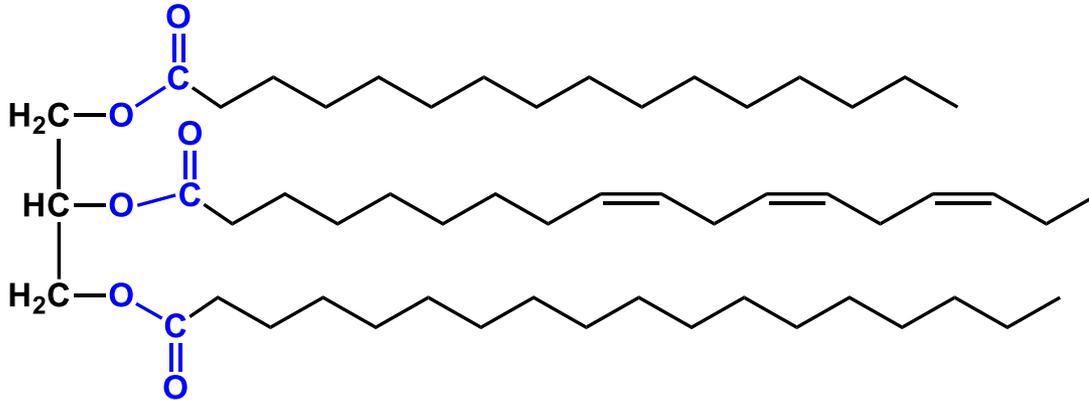
Stearinsäure (**18:0**)  
 $C_{17}H_{35}COOH$

Ölsäure (**18:1**)  
(*cis*-9-Octadecensäure)

Linolsäure (**18:2**)  
(v. a. in Pflanzenölen)

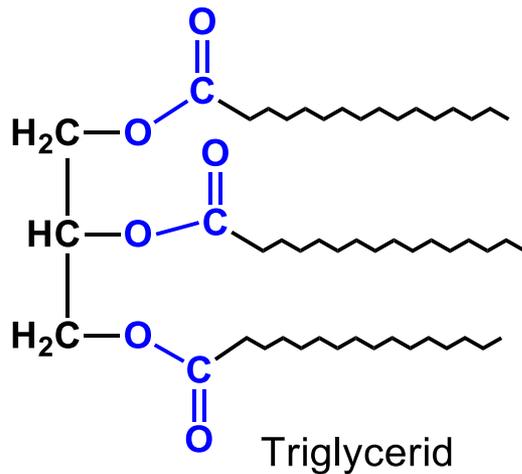
Linolensäure (**18:3**)  
(v. a. in Fischölen)

## Triglyceride (Fette und Öle, Neutralfette)

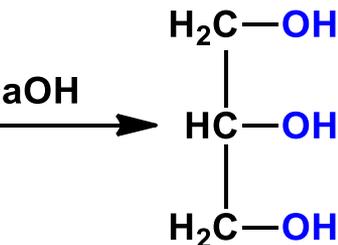


- wenig(!) Mono- und Diglyceride (Zwischenprodukte)
- einfache (nur eine Fettsäuresorte)
- gemischte

## Verseifung, Seifen, Tenside

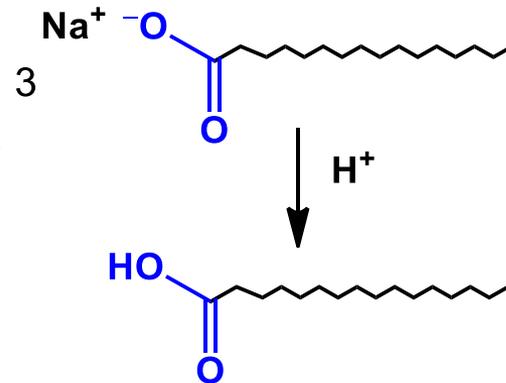


NaOH



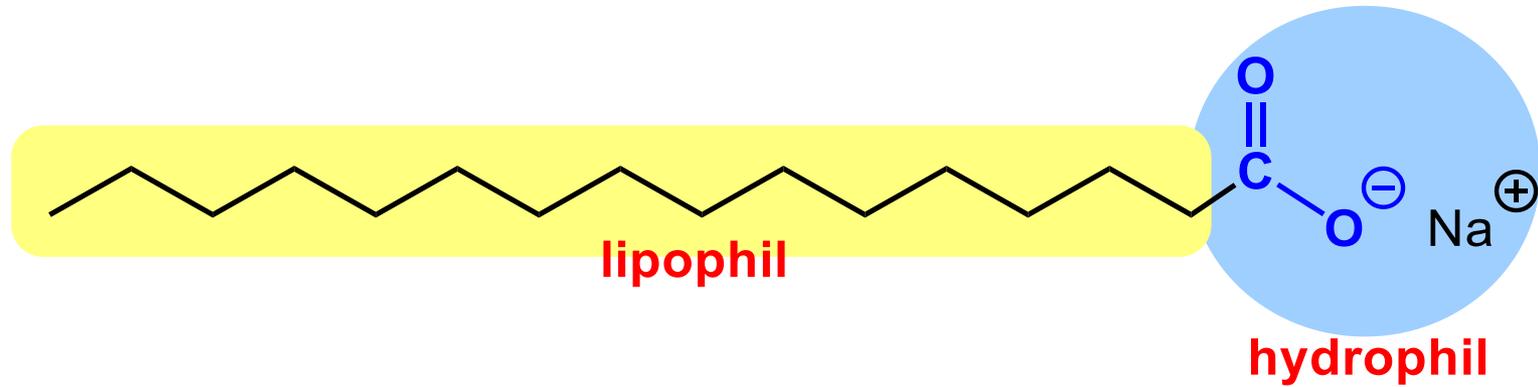
(Versuch 4.5)

wasserlösliche Salze ("Seifen")

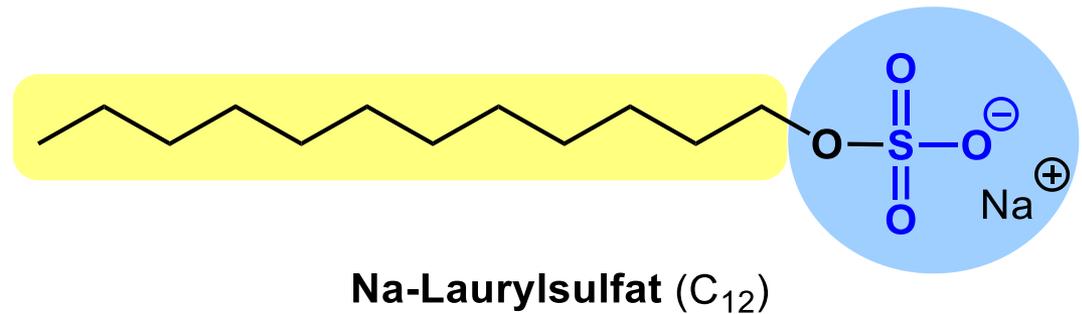
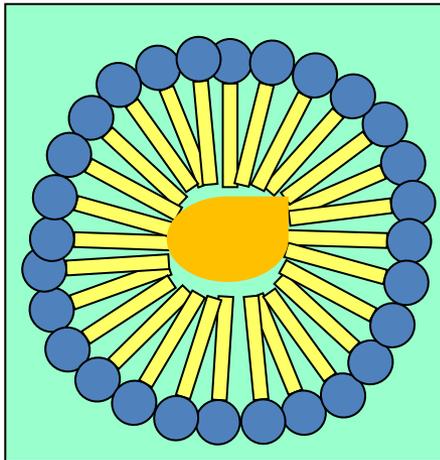


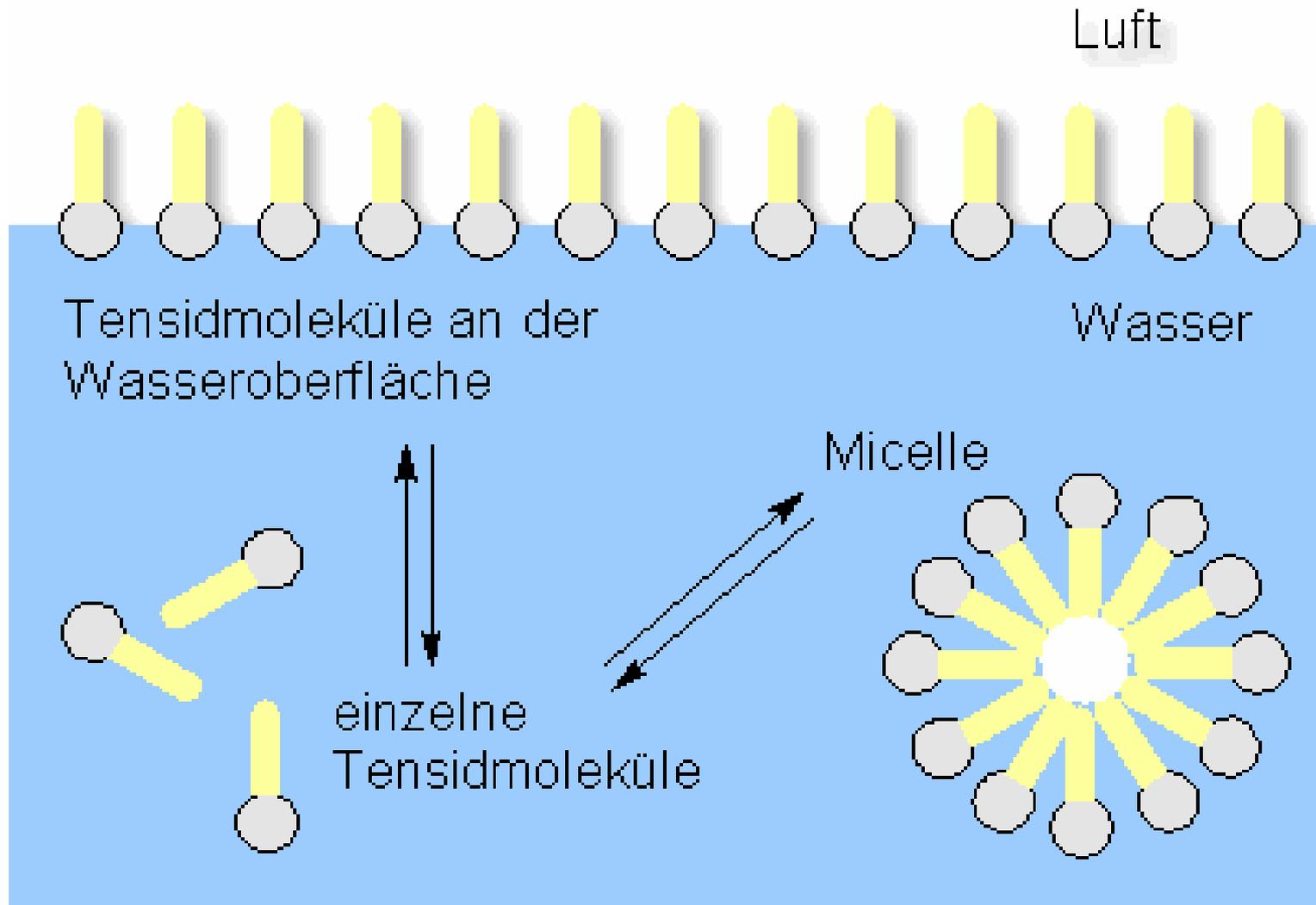
Fettsäuren, wasserunlöslich

## Seifenwirkung: als Tenside



Mizelle





## Zusammensetzung von Zahnpasta

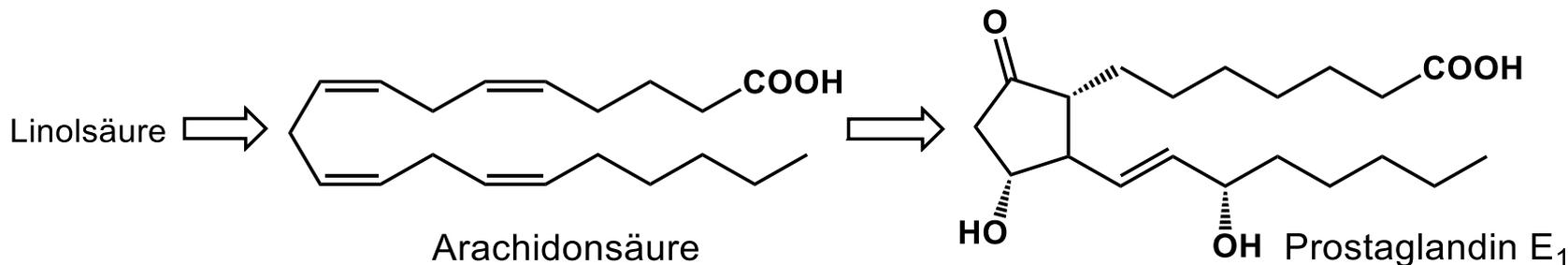
Inhaltsstoffe	Chemische Verbindung	Zweck
<b>Putzkörper</b>	Calciumcarbonat Siliciumdioxid Dicalciumphosphat Natriumhexametaphosphat	Reinigung der Zahnoberfläche ohne sie zu verkratzen oder zu abradieren
<b>Feuchthaltemittel</b>	Sorbit Glycerin Propylenglycol	geben der Paste Geschmeidigkeit und schützt sie vor dem Austrocknen
<b>Bindemittel</b>	Carrageen, Xanthan Gum, Alginate Carboxymethylcellulose	Verdickungsmittel, Stabilisator ergibt die cremige Konsistenz
<b>Schaumbildner, Tenside</b>	Natriumlaurylsulfat Sarkosinate, Taurate med. Seife	fördern die Benetzung durch Herabsetzung der Oberflächenspannung; wirken leicht antibakteriell
<b>Konservierungsmittel</b>	p-Hydroxybenzoesäureester Kaliumsorbat, Natriumbenzoat	Schutz vor mikrobieller Zersetzung
<b>Aroma- und Geschmacksstoffe</b>	Pfefferminzöl, Menthol, Krauseminz, Süßstoffe	Frischegefühl, Überdeckung des Geschmacks bitterer Inhaltsstoffe



(Prof. Dr. G. Lang, Kosmetikchemie – Chemie in der Mundhöhle)

Moderne Zahnpflege aus chemischer Sicht: Chemie in unserer Zeit 2018, 52, 218.

## „Fettsäuren“ als Bausteine im Stoffwechsel:



- in geringen Mengen in sehr vielen Organen, Geweben und Körperflüssigkeiten
- Kontraktion glatter Muskulatur
- blutdrucksenkend
- Hormonproduktion, u.a.

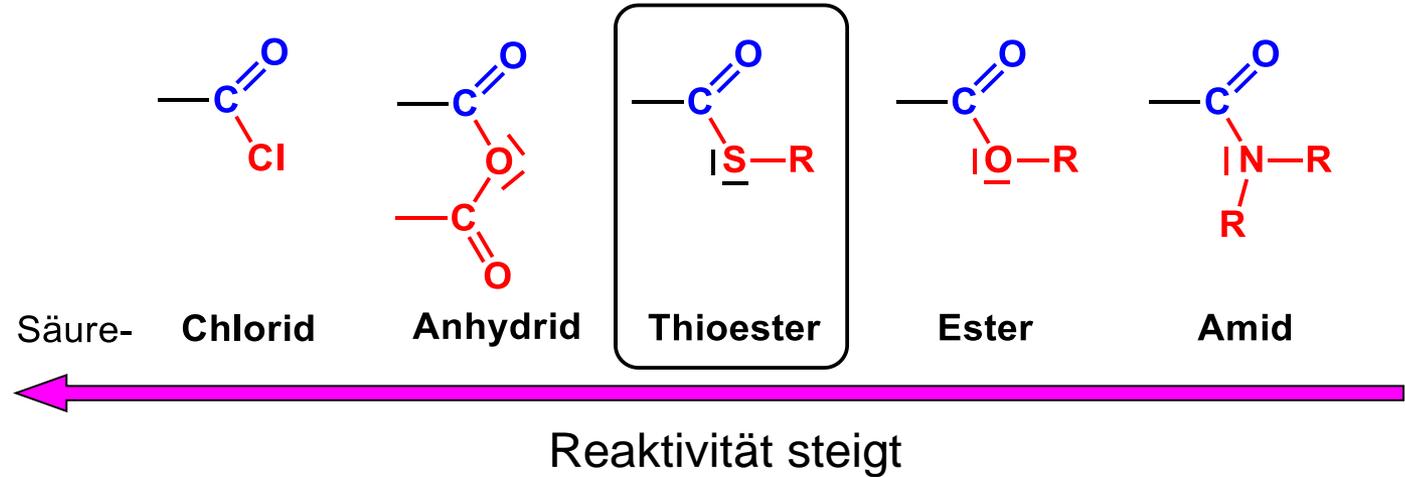
**Prostaglandine**

## „Lipide“

„In der Biosphäre vorkommende Verbindungen, die in Wasser nur wenig, aber in organischen Lösemitteln gut löslich sind. Sie gehören verschiedenen Verbindungsklassen an. Einziges gemeinsames Strukturmerkmal ist eine relativ große hydrophobe (**lipophile**) Teilstruktur.“

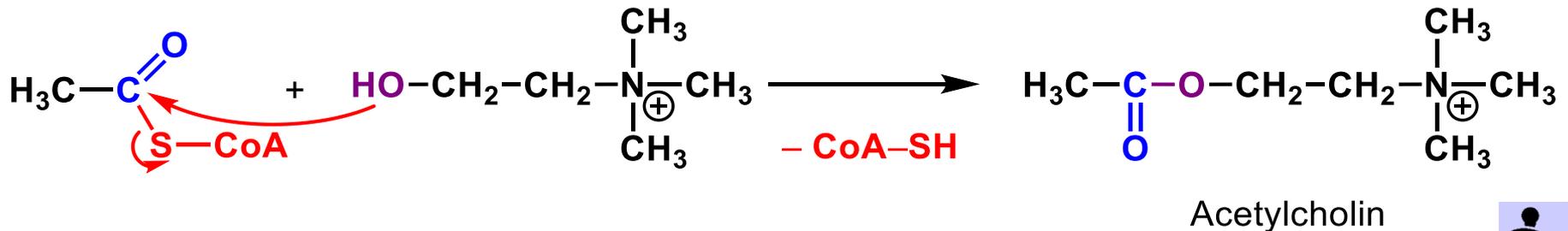
- Isopren-Derivate (Terpene, Carotinoide, Steroide)
- langkettige Alkohole
- langkettige Carbonsäuren (“Fettsäuren”)
- **Ester (Triglyceride, u. a.)**
- Phospholipide
- Glycolipide

# 10.7 Carbonsäure-Thioester



**Merke:**

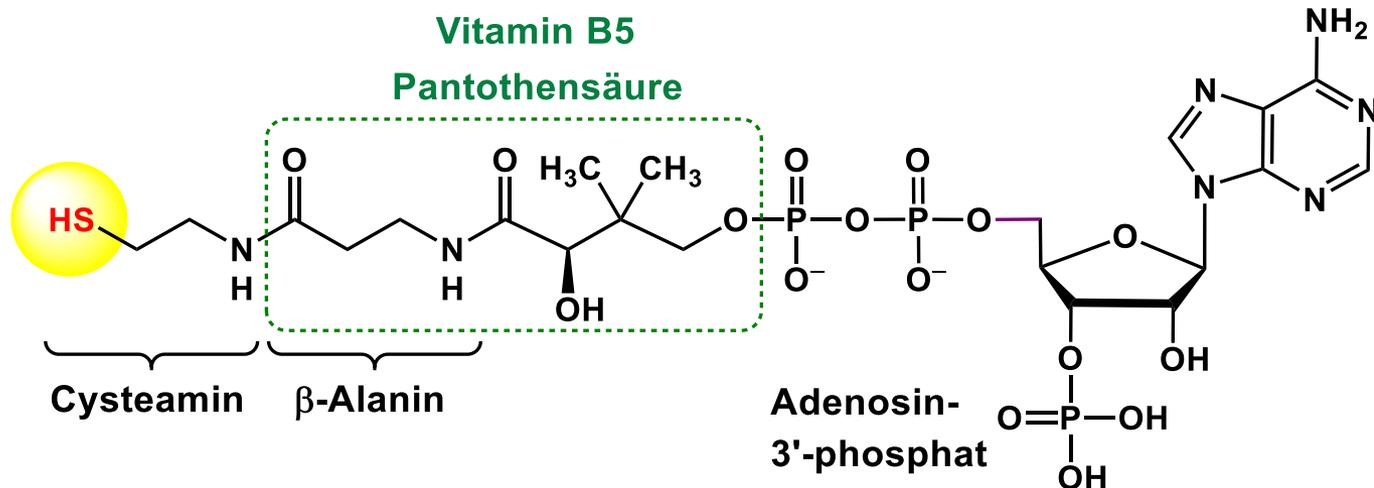
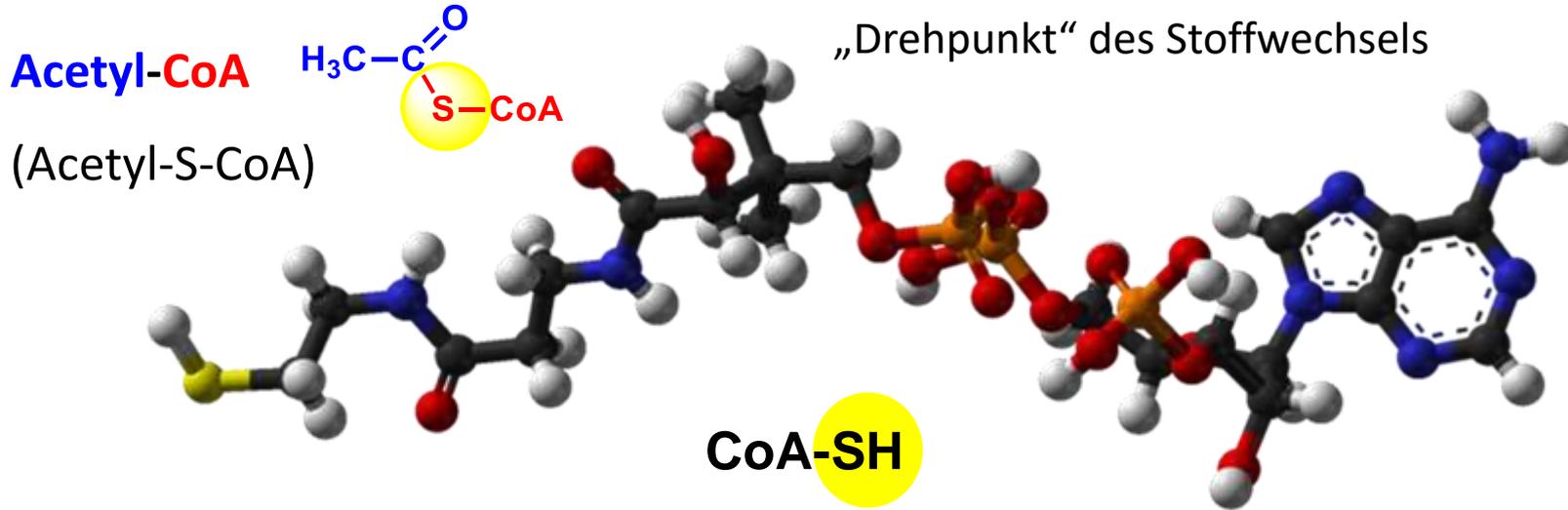
Carbonsäure-Thioester sind die Acylierungsreagenzien des Stoffwechsels



→ Übertragung einer **Acyl-(Acetyl-)**gruppe auf **Sauerstoff**

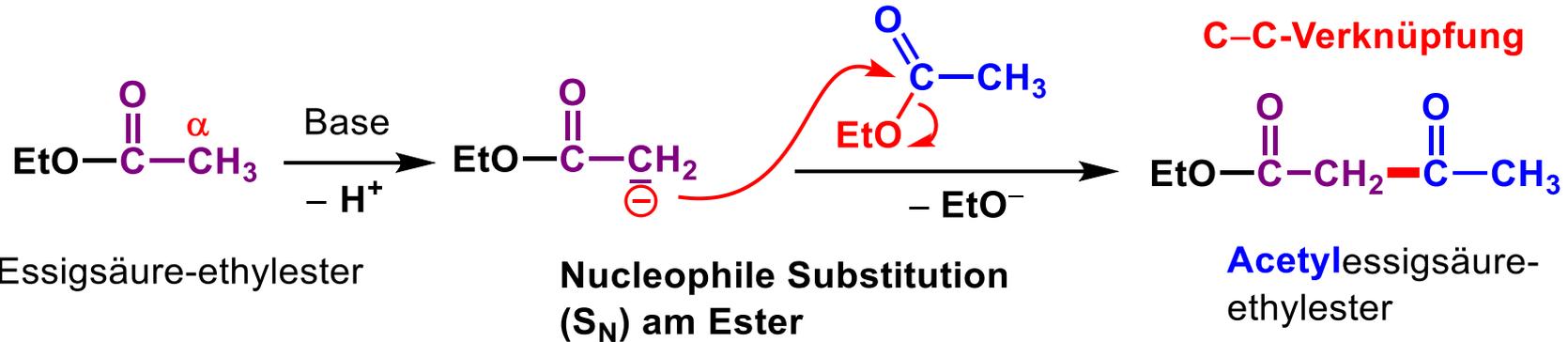


## Coenzym A

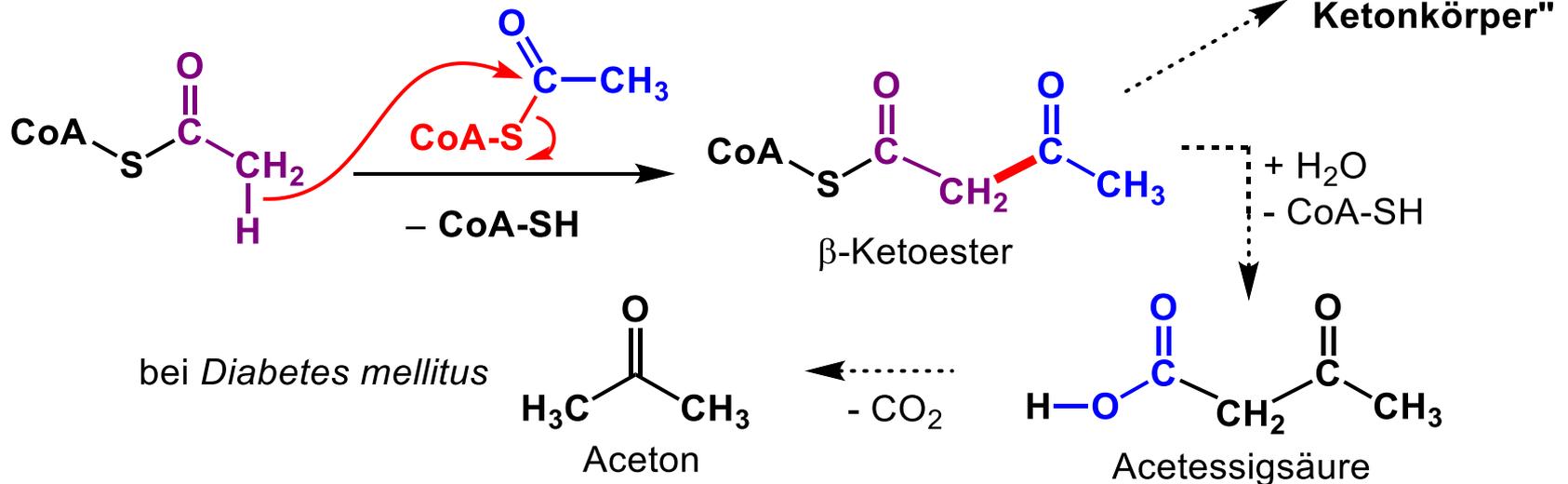


Übertragung einer **Acyl-(Acetyl-)**gruppe auf **Kohlenstoff**:

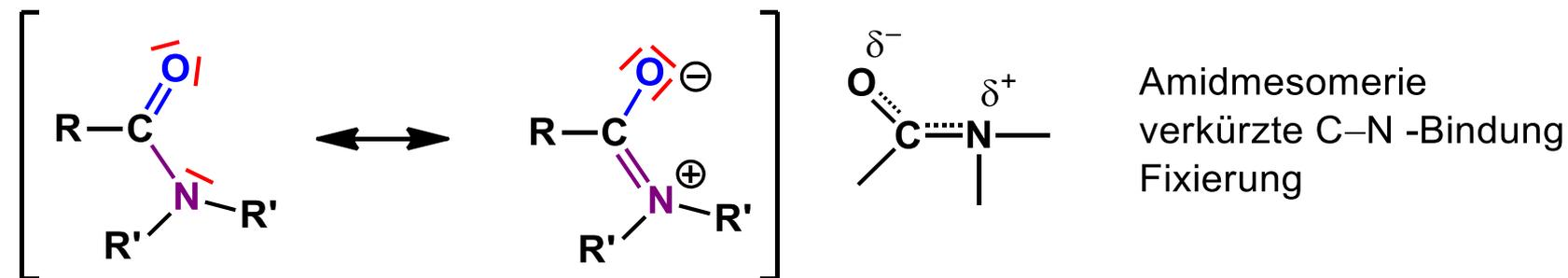
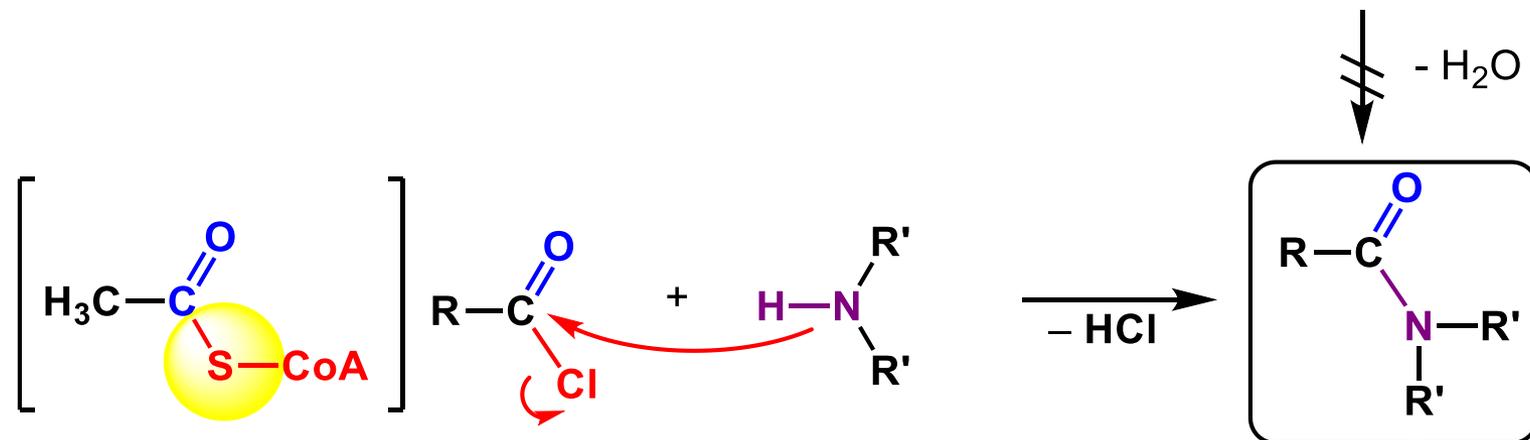
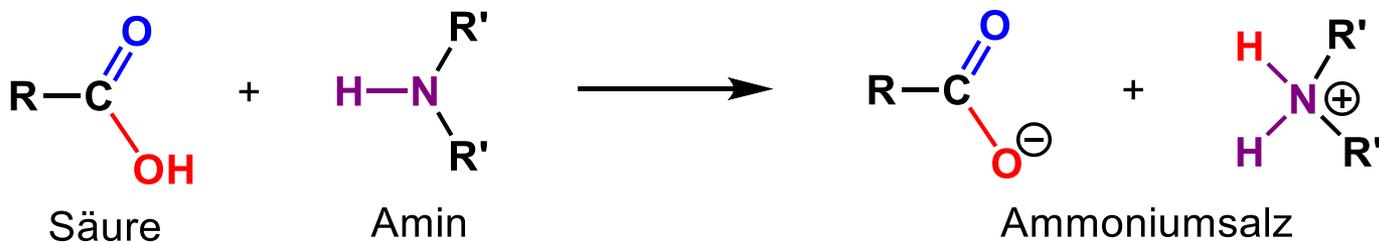
„Chemie“:



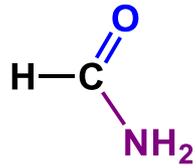
„Biosynthese“: u.a. Fettsäurebiosynthese mit Acetyl-CoA



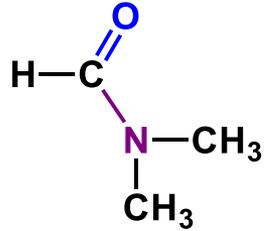
## 10.8 Carbonsäureamide



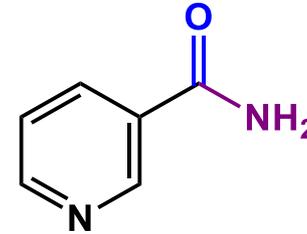
→ Hohe Stabilität (geringe Reaktivität) der Carbonsäureamide!



Formamid

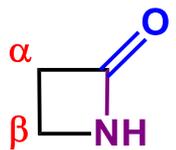
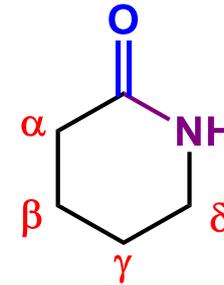
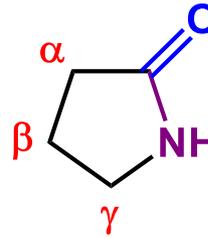
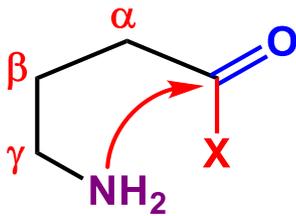


Dimethylformamid (DMF)

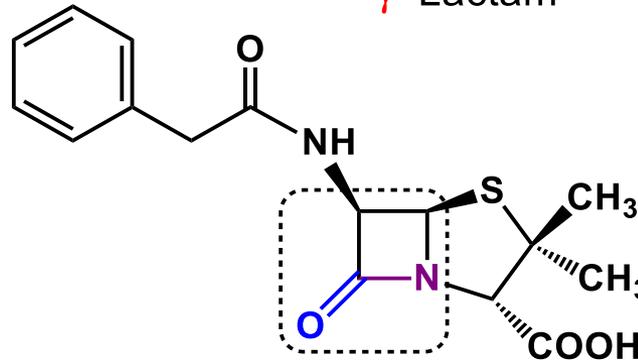


Nicotin(säure)amid  
Vitamin B<sub>3</sub>, in NAD<sup>+</sup>

### Cyclische Amide: Lactame



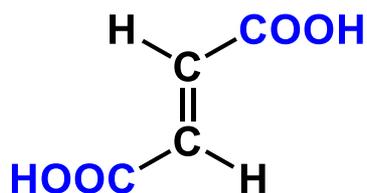
$\beta$ -Lactam



Penicillin G



# 10.9 Carbonsäuren mit weiteren funktionellen Gruppen

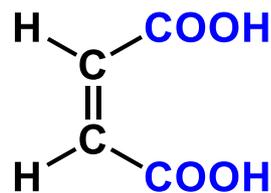


Fumarsäure

*trans*

Schuppenflechte,  
Multiple Sklerose

(Autoimmunerkrankungen)

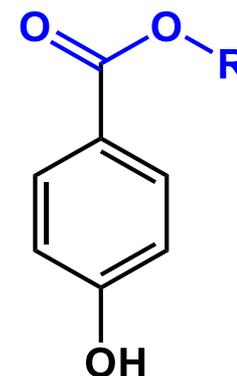


Maleinsäure

*cis*



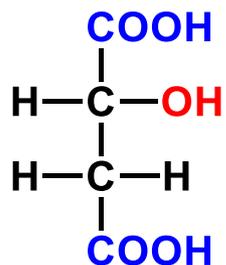
Sorbinsäure



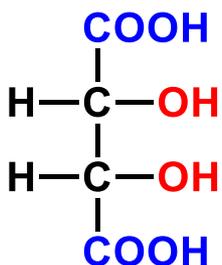
p-Hydroxybenzoate  
("Parabene")



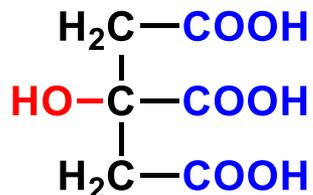
$\alpha$ -Aminocarbonsäuren  
"Aminosäuren"



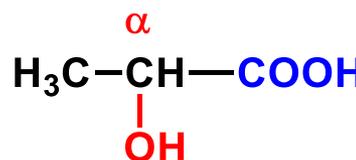
Äpfelsäure  
(Malat)



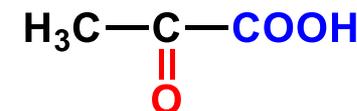
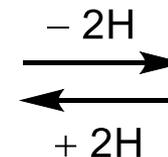
Weinsäure  
(Tartrat)



Citronensäure  
(Citrat)



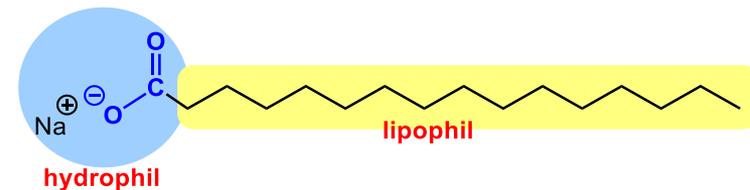
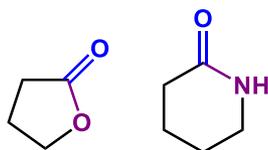
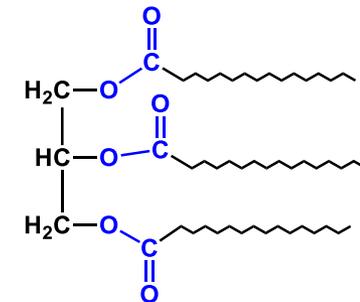
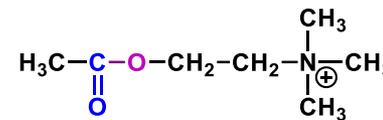
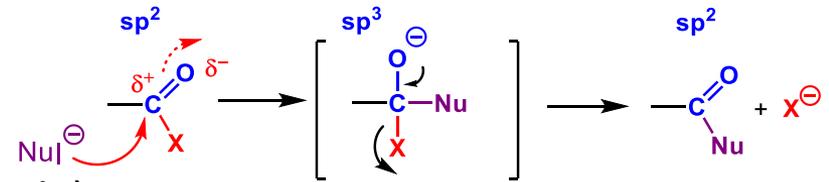
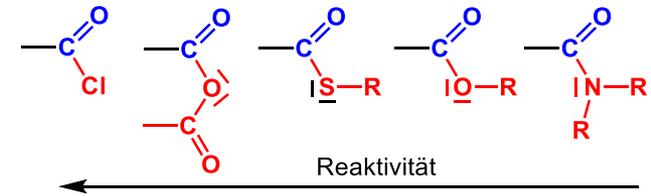
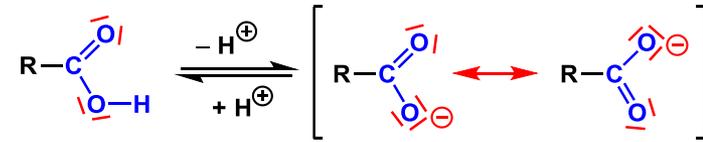
Milchsäure  
(Lactat)



Brenztraubensäure  
(Pyruvat)

# Zusammenfassung: Carbonsäuren und Carbonsäurederivate

- Funktionelle Gruppe: **-COOH**
- Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure
- Carbonsäuren sind **sauer**, Anionen: Carboxylate
- Carbonsäurederivate:  
-chloride, -anhydride, -thioester, -ester, -amide
- **Nucleophile Substitution** am  $sp^2$  - C-Atom, **Acylierung**
- **Carbonsäurechloride und -anhydride: ASS**
- **Carbonsäureester:**
- saure Veresterung (reversibel)
- Verseifung von Estern (irreversibel)
- Ester des Glycerins mit Fettsäuren: Triglyceride (Lipide)
- Thioester zur „biochemischen“ Acylierung
- O-Acylierung und C-Acylierung
- Carbonsäureamide: z. B. Peptide
- cyclische Derivate: Lactone, Lactame



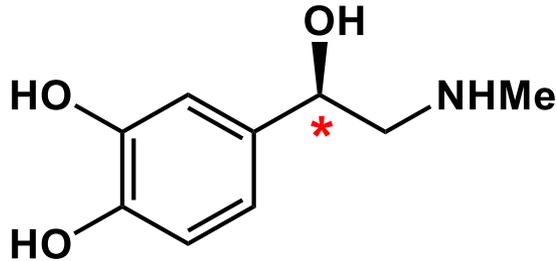
# 11. Stereochemie und Stereoselektivität

Räumlicher Aufbau



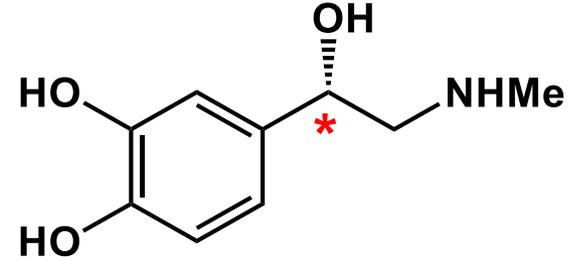
Funktion

biochemisch relevanter Verbindungen

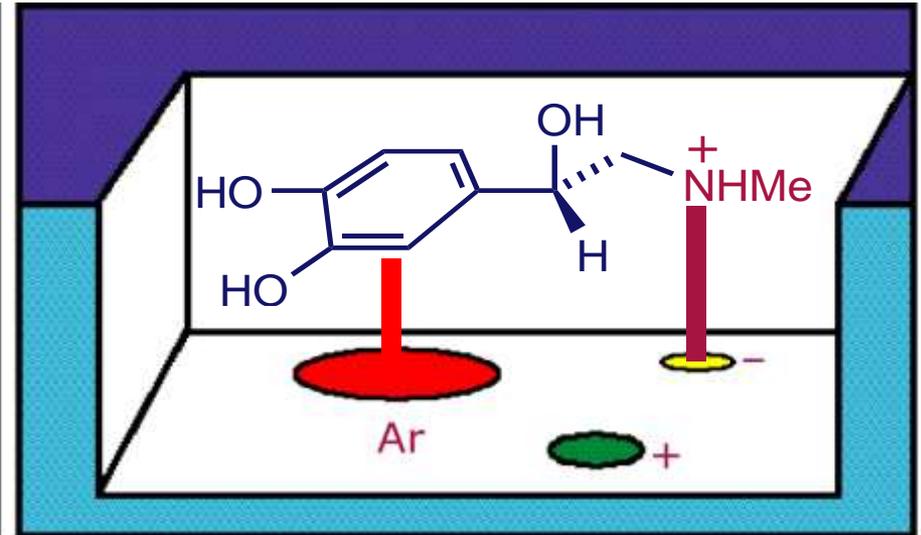
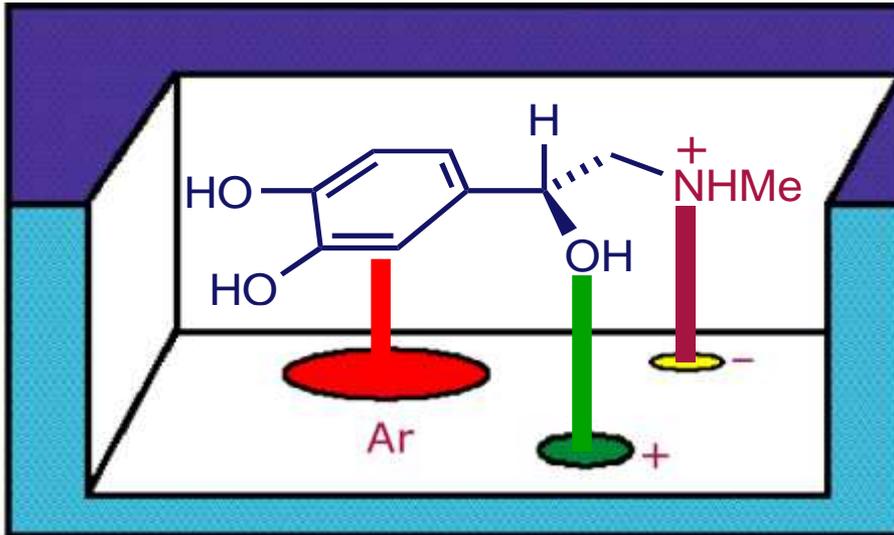


**(R)-(-)-Adrenalin**

Erhöht Blutdruck und Herzfrequenz



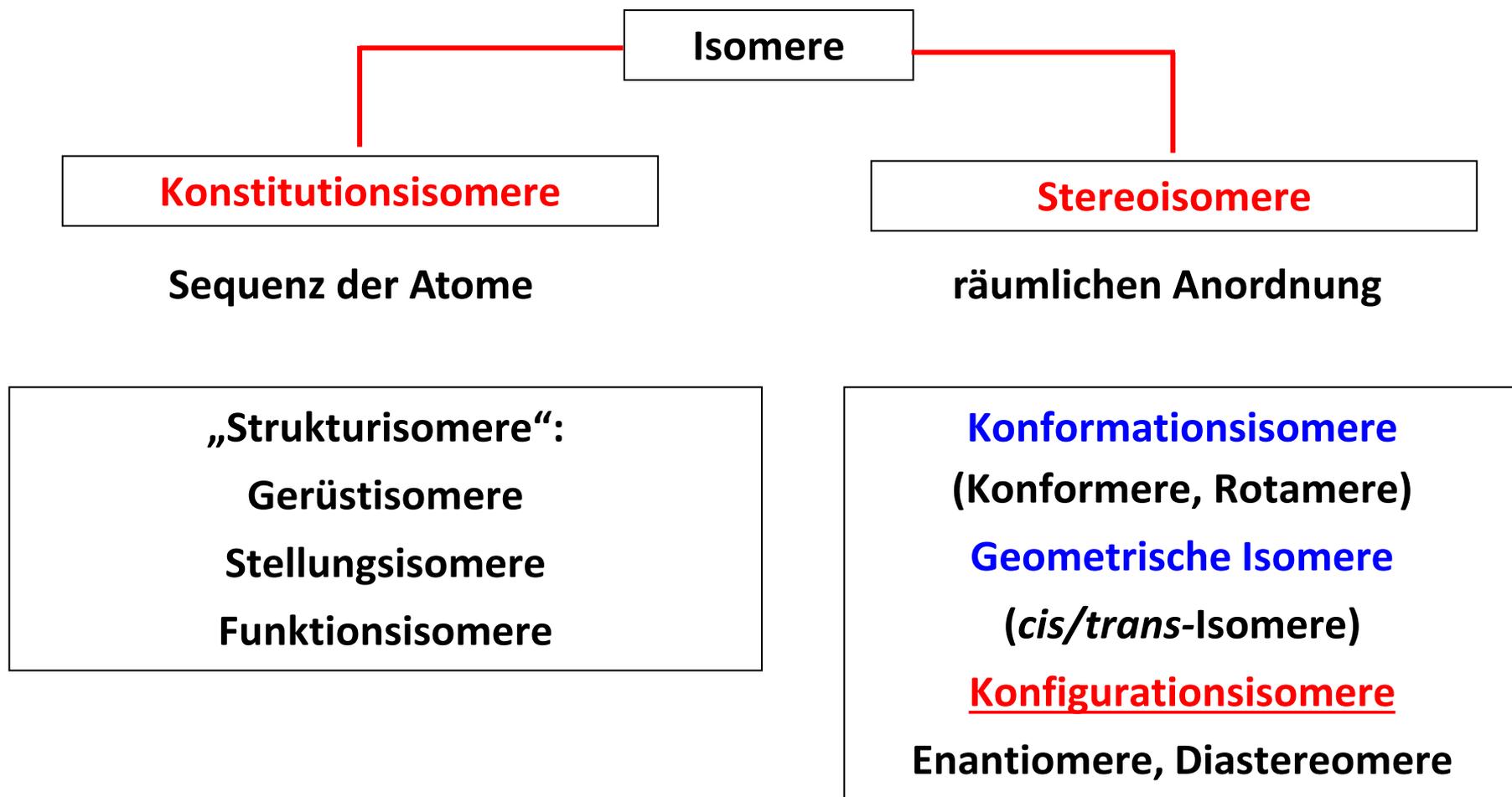
**(S)-(+)-Adrenalin**



# 11. Stereochemie und Stereoselektivität

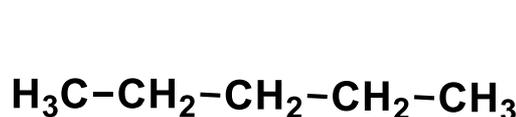
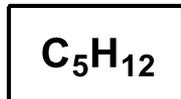
## 11.1 Konstitution, Konformation, Konfiguration

Isomere: gleiche Summenformel **aber** „andere Struktur“

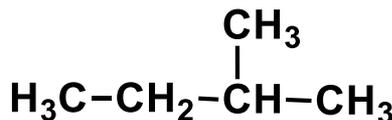


## Konstitutionsisomere:

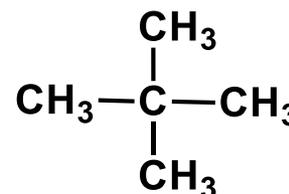
Gerüstisomere unterscheiden sich im **Kohlenstoffgerüst**



n-Pentan

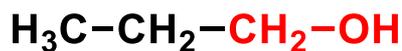


2-Methylbutan

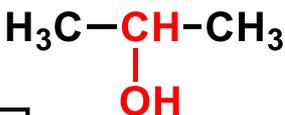
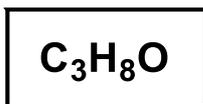


2,2-Dimethylpropan

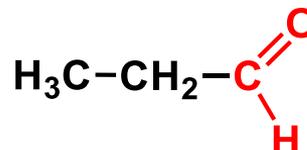
Stellungsisomere unterscheiden sich in Position einer **funktionellen Gruppe**



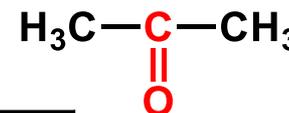
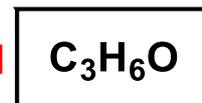
1-Propanol



2-Propanol

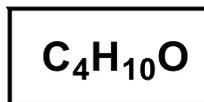


Propanal



Propanon

Funktionsisomere enthalten unterschiedliche funktionelle Gruppen

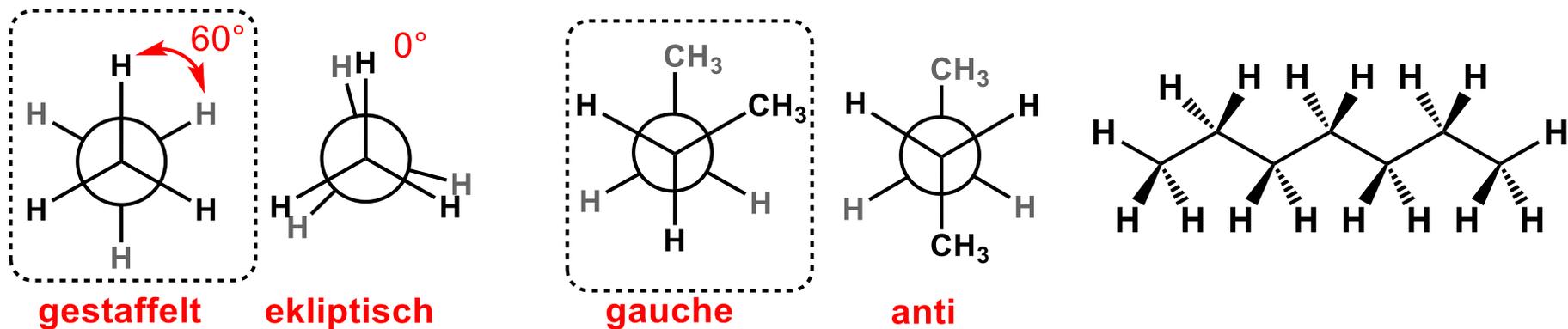


1-Butanol



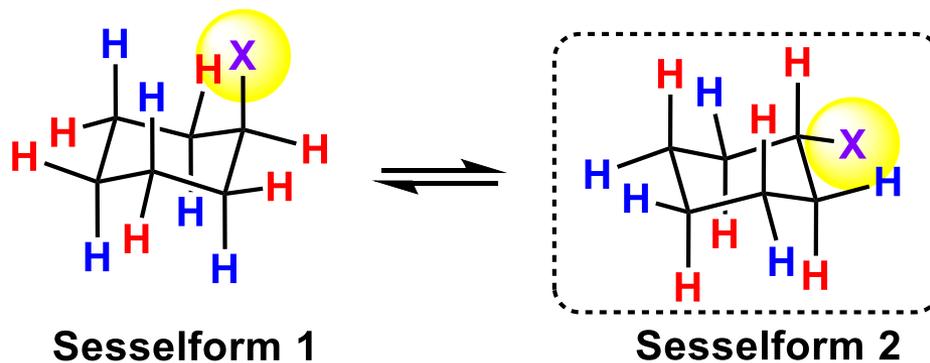
Diethylether

## Konformationen und Konformere:



**Konformationen** entstehen durch Rotation an Einfachbindungen.

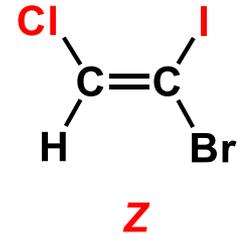
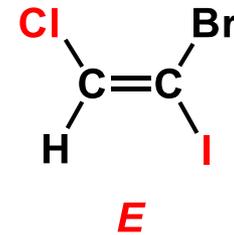
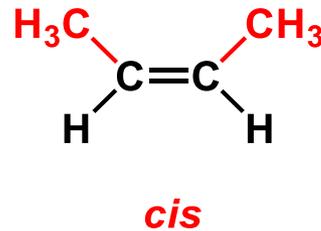
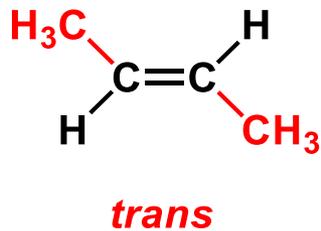
**Konformere** sind energetisch günstige Konformationen.



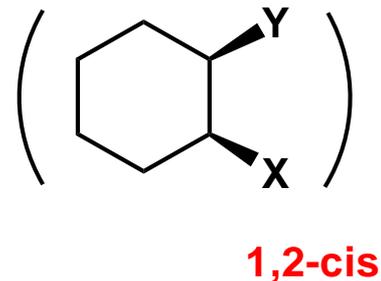
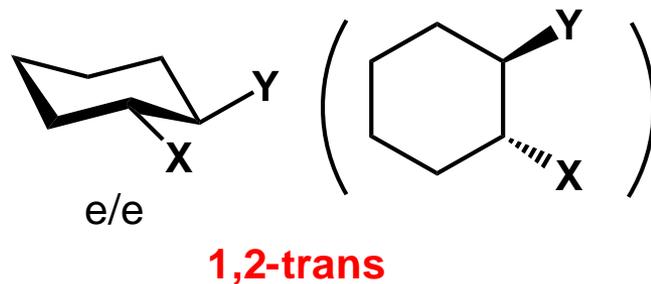
## Geometrische Isomere (cis-/trans-Isomere)

fixierte räumlichen Anordnung von Substituenten

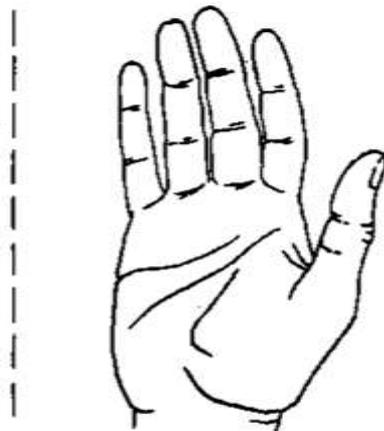
- an einer **Doppelbindung:**



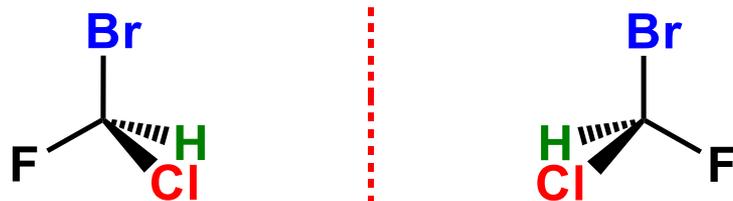
- an **Ringsystemen:**



## 11.2 Chiralität



Ein Objekt ist chiral, wenn es mit seinem Spiegelbild nicht identisch ist / nicht zur Deckung zu bringen ist !



gleiche Konstitution  
gleiche Konformation  
**unterschiedliche  
Konfiguration:**

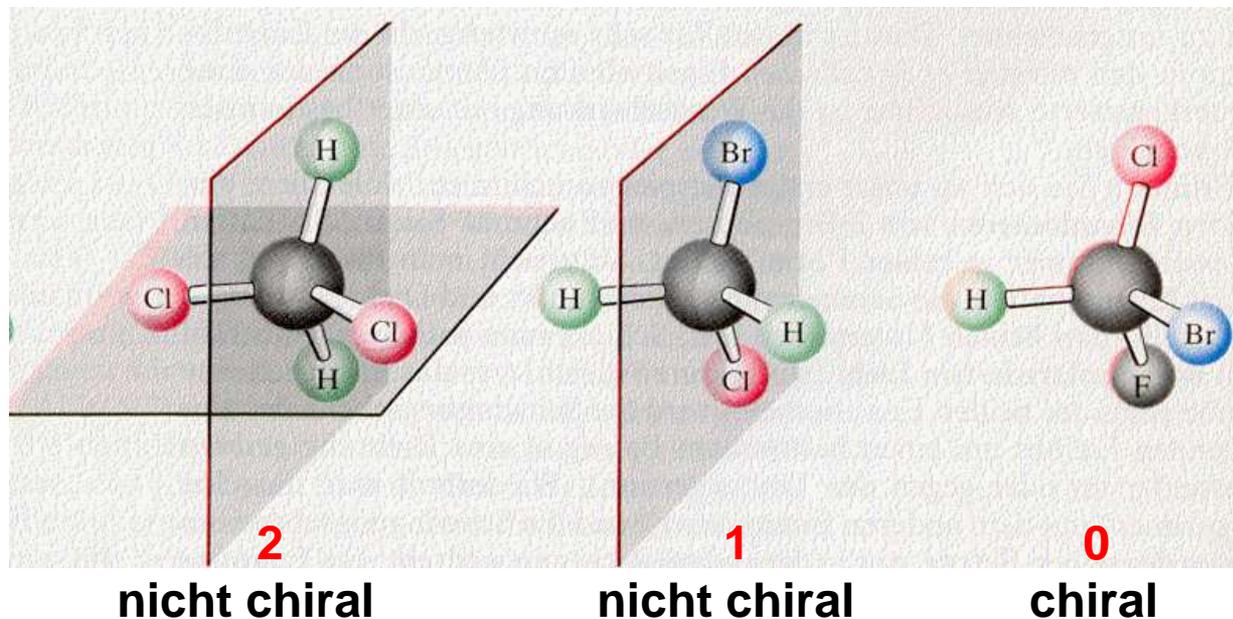
„Absolute“ Anordnung im Raum

**Stereoisomere: Konfigurationsisomere**

## Wann ist ein Molekül chiral ?

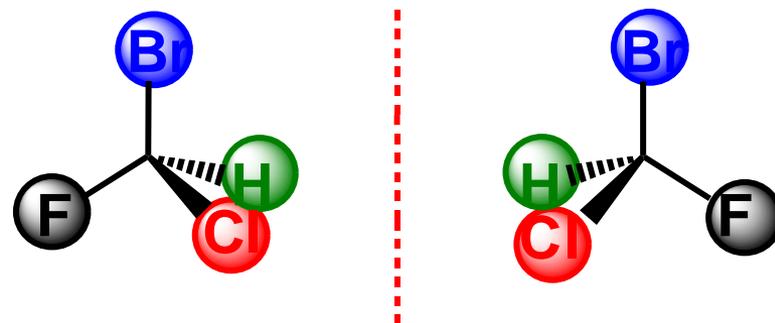
Faustregel: im Molekül  
keine Spiegelebene,  
kein Inversionszentrum

Symmetrie-Ebenen:



### (1) Chiralitätszentrum:

- Zentrales Atom mit 4 verschiedenen Substituenten
  - Meist C ( $sp^3$ ); auch bei P, S, N...möglich
- Asymmetrie-Zentrum, stereogenes Zentrum



## (2) Chiralitätsachse:

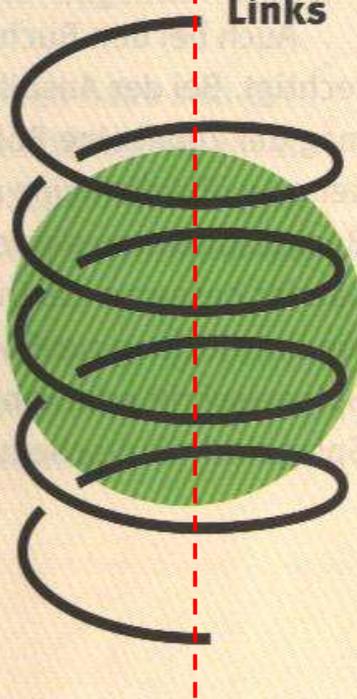
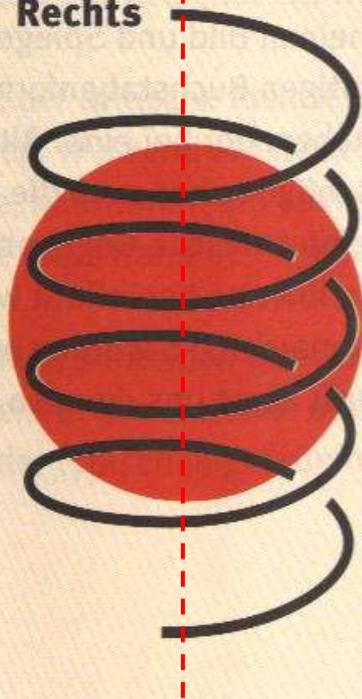


Achse

Spiegel

Rechts

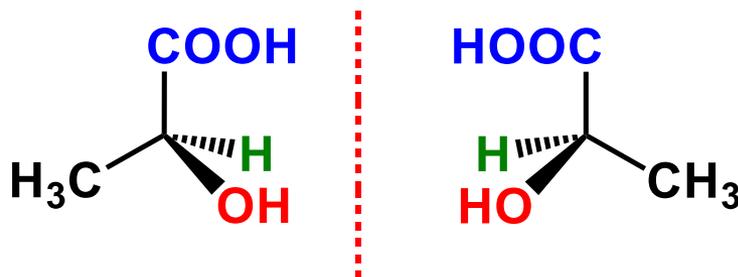
Links

 $\alpha$  $\beta$ 

H. Brunner, Rechts oder links, Wiley-VCH 1999

 $\alpha$ : Vom Beobachter weg **im** Uhrzeigersinn $\beta$ : ...**gegen** den Uhrzeigersinn„Schraube“  $\rightarrow$  **helikale** Strukturen, $\rightarrow$  vgl.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Helix (Proteine, DNA)

## Chirale Moleküle:



2-Hydroxypropansäure  
(Milchsäure)



**2 Stereoisomere: Konfigurationsisomere**

**Konfiguration:**

„Absolute“ Anordnung im Raum

**Enantiomere**

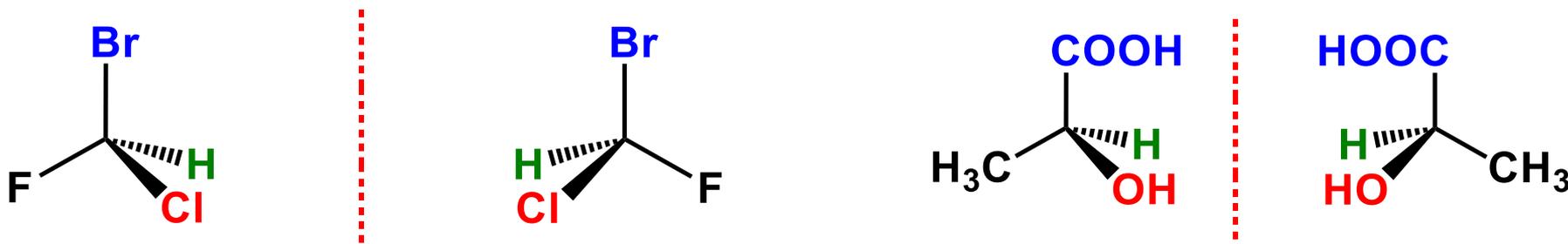
**Zwei Moleküle, die sich wie Objekt und Spiegelbild verhalten,  
aber nicht identisch sind, nennt man **Enantiomere!****

Benennung??

## Schreibweisen und Nomenklatur in der Stereochemie

### (1) R,S-Nomenklatur (Cahn-Ingold-Prelog Regeln, 1964)

Zeichnen eines Tetraeders entsprechend der realen räumlichen Gestalt:



Wie unterscheidet man im Namen Bild und Spiegelbild ?

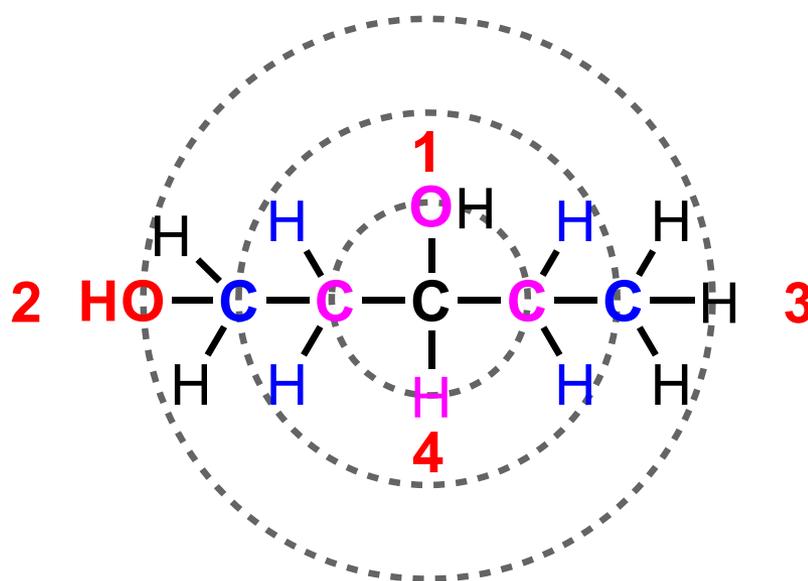
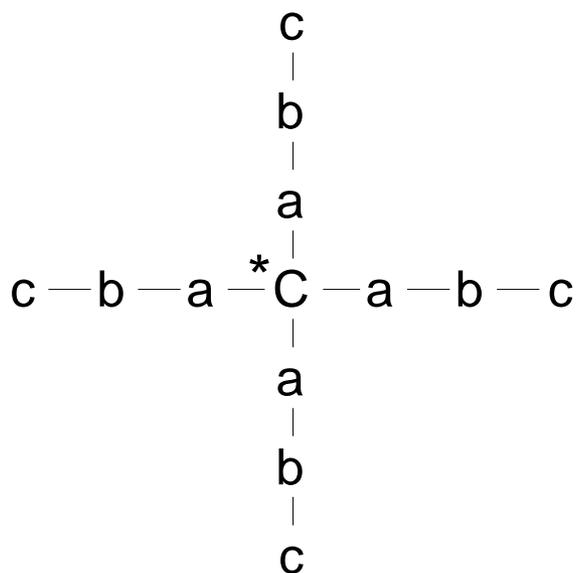
**R,S-Nomenklatur** → Grundlage: **Priorität** der 4 Substituenten

## 1. Festlegung der Prioritätenreihenfolge:

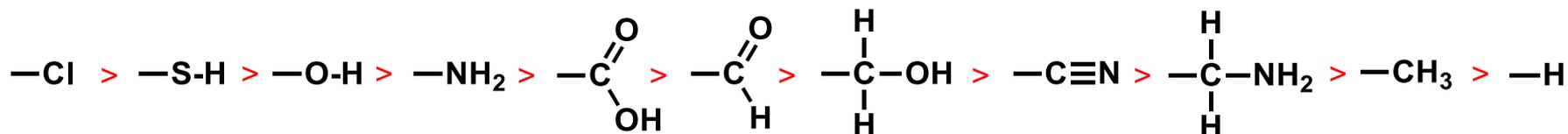
Die direkt an das asymmetrische \*C-Atom gebundenen Atome (a) werden nach fallender **Ordnungszahl** betrachtet:

**höhere Ordnungszahl → höhere Priorität.**

gleichwertig → Betrachtung der weiteren „Bindungssphären“ b, c, d.... ,



**Mehrfachbindungen** zählen als mehrere Einfachbindungen;





## 2. Betrachtung des Moleküls:

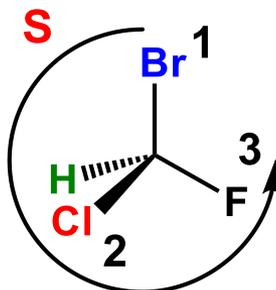
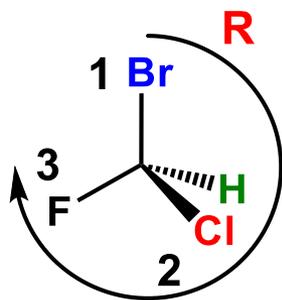
- Substituent **niedrigster** Priorität (meist H) zeigt nach **hinten**  
(Blick „von vorne“ über das asymmetrische C-Atom in die C-H-Bindung)
- Reihenfolge der restlichen drei Substituenten nach abnehmender Priorität geordnet entspricht:

Drehung im Uhrzeigersinn

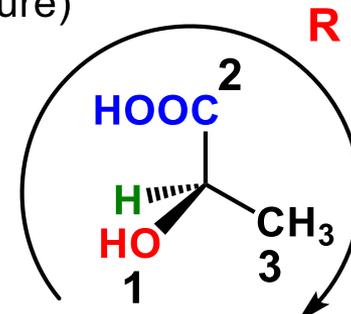
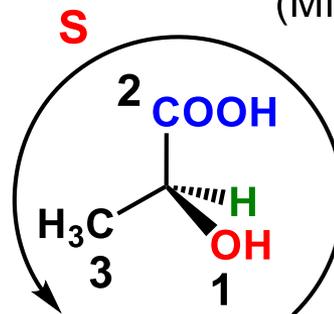
→ **R-Konfiguration** (*rectus*)

Drehung im Gegenuhrzeigersinn

→ **S-Konfiguration** (*sinister*)



2-Hydroxypropansäure  
(Milchsäure)



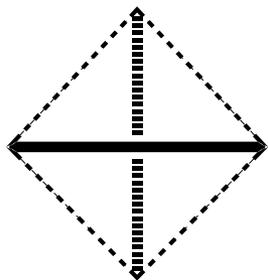
## (2) D,L-Nomenklatur (nach Emil Fischer, 1900)



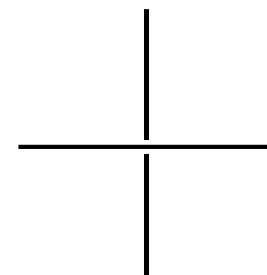
Nur für spezielle Verbindungen möglich und gebräuchlich !!

$\alpha$ -substituierte Aldehyde  $\rightarrow$  Zucker !!

$\alpha$ -substituierte Carbonsäuren  $\rightarrow$  Aminosäuren, Hydroxysäuren



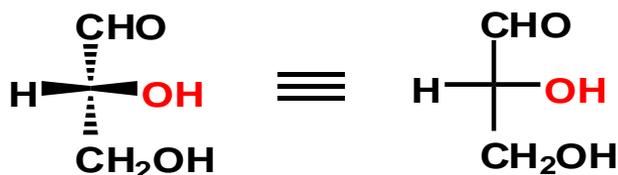
auch realistische Tetraeder-Darstellung:  
zwei Kanten stehen senkrecht aufeinander !  
Projektion aller Bindungen in die Schreibe ebene



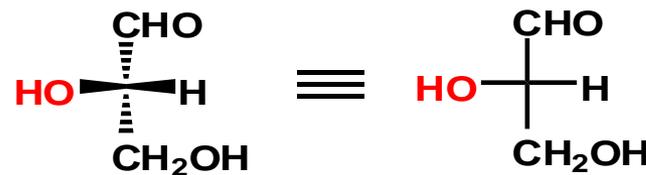
Konvention: **Projektionsformeln** nach *Fischer*:

**Höchst oxidiertes** Substituent an der senkrechten Kante nach **oben + hinten**

Relevanter  $\alpha$ -Substituent an der horizontalen Kante nach vorne, **rechts** oder **links** !



**D**-Glycerinaldehyd  
*dexter*

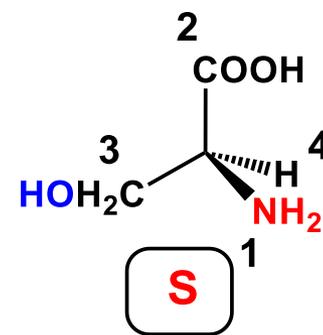
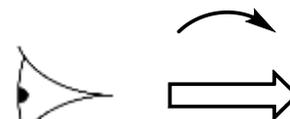
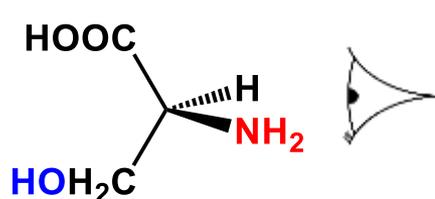
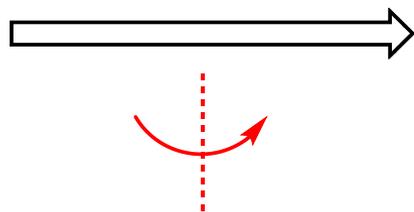
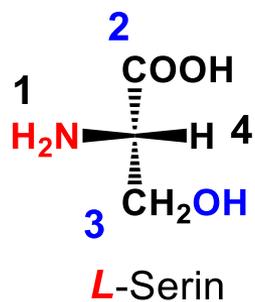


**L**-Glycerinaldehyd  
*laevus*

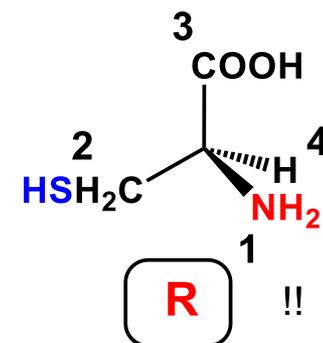
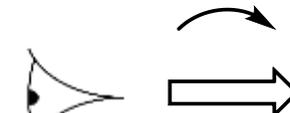
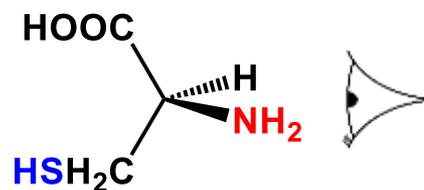
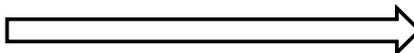
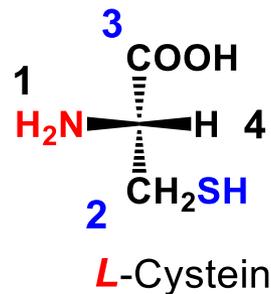
Bedeutet **D = R** und **L = S** ???  
 Wie kann ich R/S aus D/L **ableiten** ??



R/S ist neu (1964) und **universell**  
 D/L ist „alt“ und **speziell**



mit Blickrichtung vorne  
 um 90° nach rechts in  
 Tafel Ebene drehen



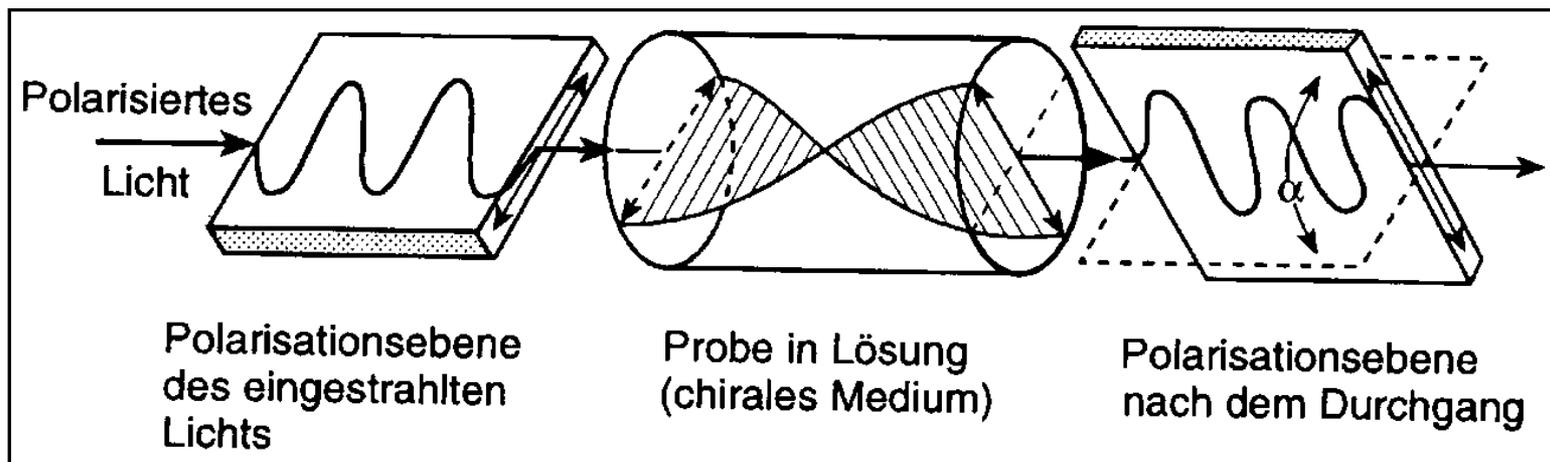
"gleiche Konfiguration"

In welcher physikalischen Eigenschaft unterscheiden sich

- 1) **chirale** von **achiralen** Verbindungen und
- 2) **Enantiomere** untereinander ?

→ **Optische Aktivität**

Die **Ebene des polarisierten Lichts** wird in einem chiralen Medium **gedreht**:



**Enantiomere** drehen die Polarisationsebene von linear polarisiertem Licht - unter sonst gleichen Bedingungen - um den **gleichen Betrag  $\alpha$**   
 nach **links: (-)** bzw. **rechts (+)**

Messung: **Polarimeter** → **Polarimetrie**

Das Ausmaß der Drehung ist **proportional**

...der **Konzentration**  $c$  der Lösung (angegeben in  $\text{g}/100 \text{ cm}^3$ )

...und der **Schichtdicke**  $l$  (angegeben in  $\text{dm}$ ):

$$\alpha \sim c \cdot l$$

$$\rightarrow \alpha = [\alpha] \cdot c \cdot l$$

### spezifischer Drehwert

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{c \cdot l}$$

$[\alpha]_{\lambda}^T$ : spezifischer Drehwert  
 $\alpha$ : gemessener Drehwert  
 $c$ : Konzentration in  $\text{g}/\text{cm}^3$   
 $l$ : Länge der Küvette (Schichtdicke) in  $\text{dm}$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$$

Messtemperatur  
 Na-D-Linie (589 nm)  
 (Na-Dampf-Lampe)

### Merke:

Es besteht **kein Zusammenhang** zwischen

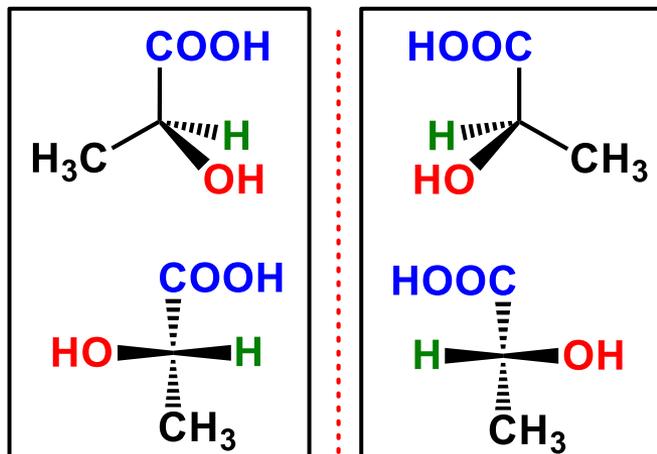
optischem **Drehsinn**: (+) oder (-)

Bezeichnung nach **Fischer**: D oder L

Bezeichnung nach **CIP**: R oder S



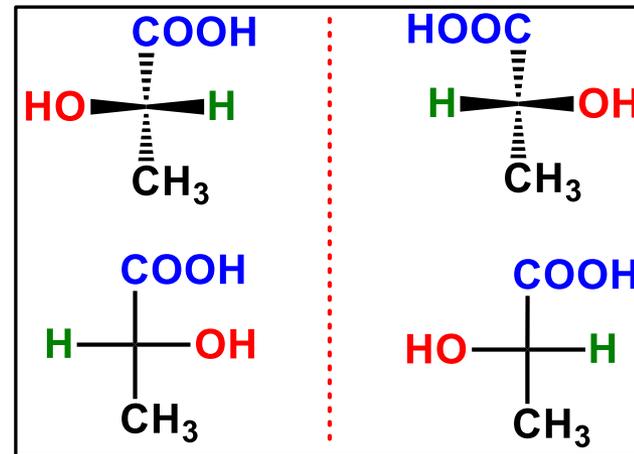
Die reinen Substanzen: **Enantiomere**



*S*- oder *L*-  
(+)-Milchsäure  
 $[\alpha]_D = + 3.8$

*R*- oder *D*-  
(-)-Milchsäure  
 $[\alpha]_D = - 3.8$

Das 1:1 Gemisch: **Racemat**



$[\alpha]_D = 0$



**Racemisierung:** Prozess der Überführung eines Enantiomers in das **Racemat**

**Racematspaltung:** Trennung eines Racemats in die beiden **Enantiomere**

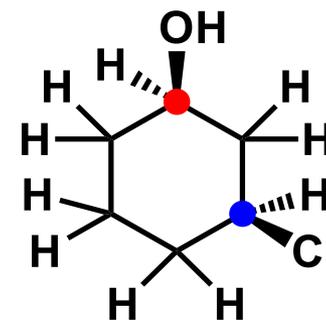
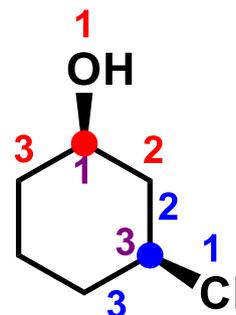
**Inversion:** Überführung eines Enantiomers in das spiegelbildliche

### 11.3 Verbindungen mit mehreren Chiralitätszentren: Enantiomere, Diastereomere, *meso*-Verbindungen

**rot** und **blau**: Asymmetriezentren mit Prioritäten;  
**violett** ist die Nummerierung in der Nomenklatur

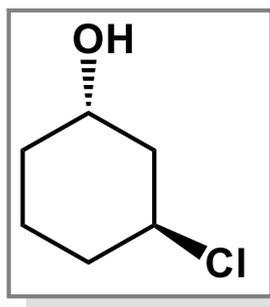
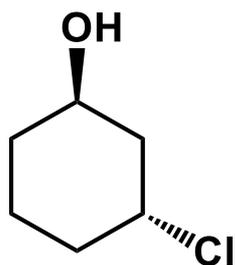
→ Jedes Stereozentrum mit ***R*** oder ***S***  
bezeichnen und Deskriptoren im Namen!

Wie viele Stereoisomere gibt es von  
diesen Verbindungen ?



(***1R***, ***3S***)-3-Chlorcyclohexan-1-ol

beide *trans*

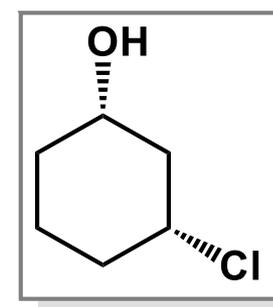
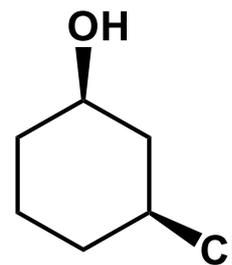


***1R***, ***3R*** Objekt und  
Spiegelbild ***1S***, ***3S***

weder identisch  
noch Spiegelbild



beide *cis*



***1R***, ***3S*** Objekt und  
Spiegelbild ***1S***, ***3R***

1 Asymmetrie-Element → 2 Enantiomere → 2 Stereoisomere

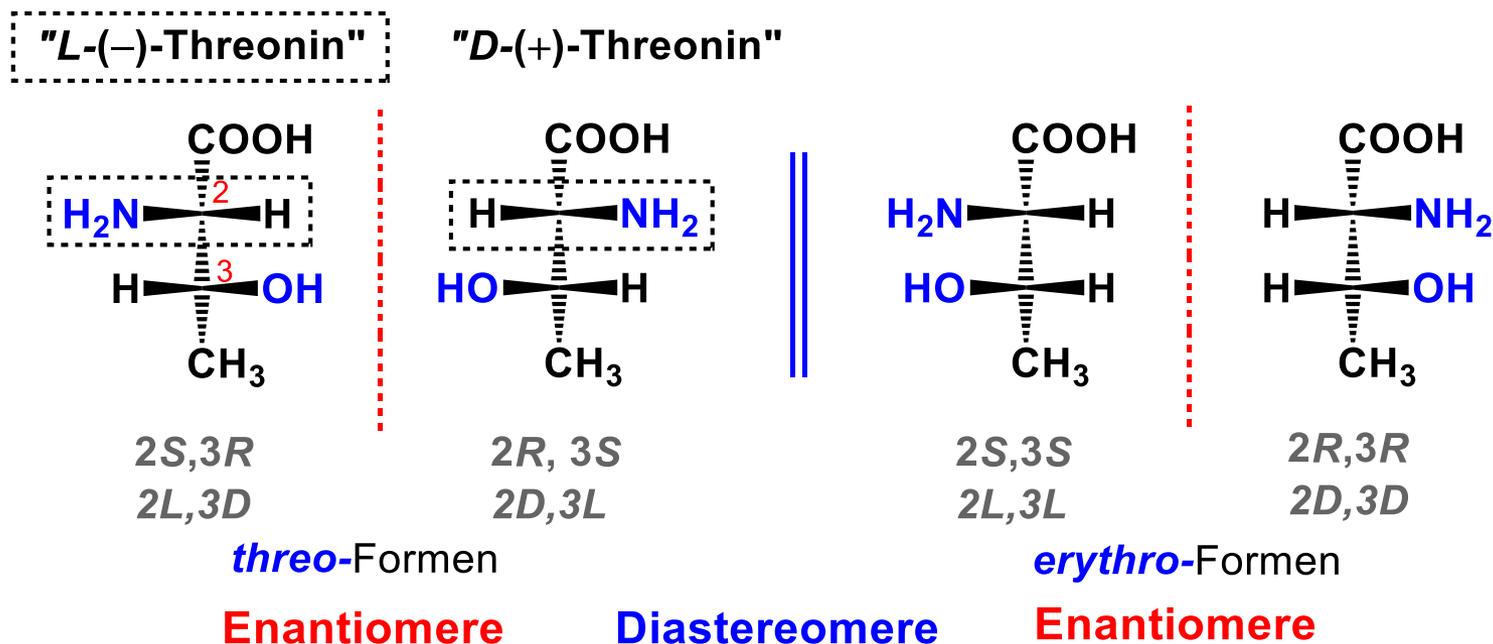
2 Asymmetrie-Elemente → 2 Enantiomeren-Paare (diastereomer) → 4 Stereoisomere

**n Chiralitätselemente** (unterschiedlich substituiert!)

→ **2<sup>n</sup> Stereoisomere** → **Enantiomere und Diastereomere**



Enantiomere und Diastereomere in **Fischer-Projektion**:



(1) Zwei **Enantiomere** haben an **allen** Asymmetrie-Zentren **entgegen**gesetzte Konfiguration.

- **Enantiomere** verhalten sich wie **Objekt und Spiegelbild**.  
Sie lassen sich nicht zur Deckung bringen.
- **Enantiomere haben die gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften** (Schmelzpunkte, Siedepunkte, etc.).
- Sie **unterscheiden** sich nur in ihrer Wechselwirkung mit polarisiertem Licht:  
**optische Aktivität** → **entgegengesetzter optischer Drehsinn**

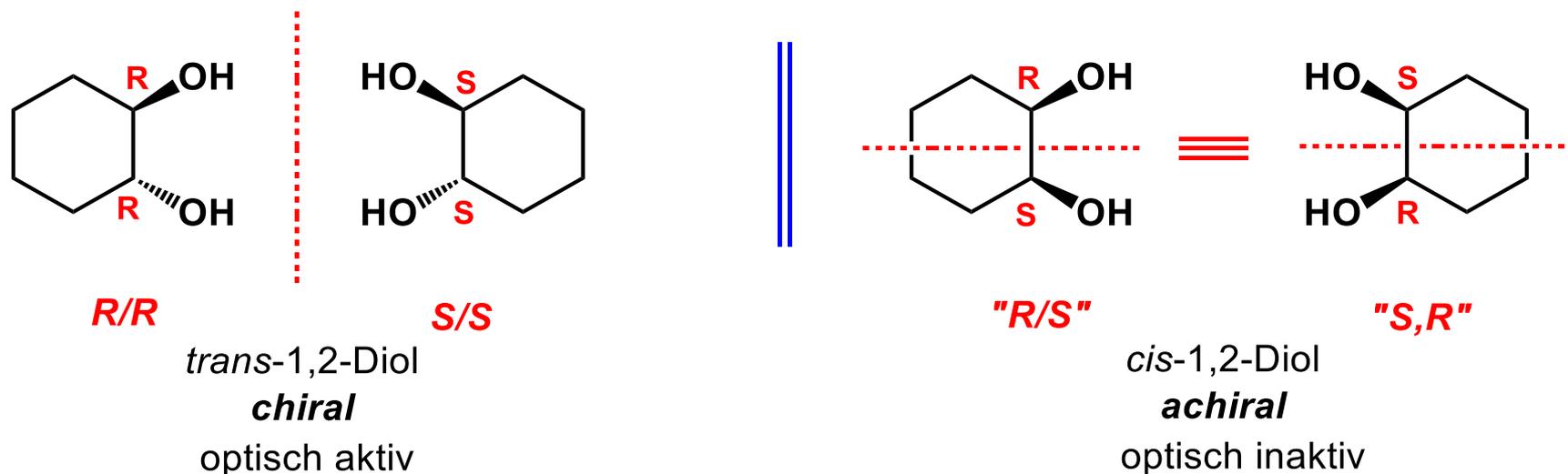


(2) **Diastereomere** unterscheiden sich **nicht an allen**, d.h.  $0 < x < n$  **Stereozentren**

- **Diastereomere** verhalten sich **nicht** wie Bild und Spiegelbild.  
Sie haben prinzipiell **unterschiedliche** chemische und physikalische Eigenschaften.

(3) Zwei **Stereoisomere** sind **entweder** enantiomer **oder** diastereomer zueinander.

## *meso*-Verbindungen



**Sonderfall:** z. B. Molekül mit

**2 Stereozentren** die aber die **gleichen** vier (verschiedenen) **Substituenten** tragen

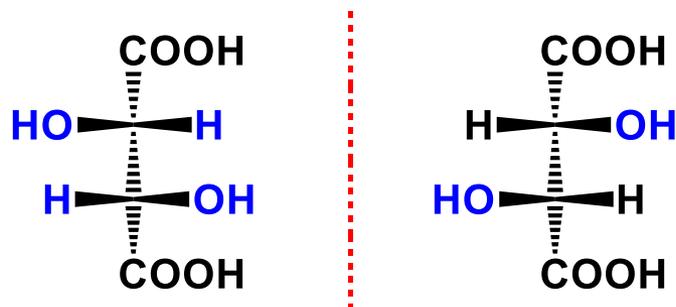
→ **Spiegelebene** in einem Stereoisomer = ***meso*-Form**

→ Es existieren **2 Enantiomere** und **1 *meso*-Verbindung**

- Die *meso*-Verbindung ist **nicht chiral** (und auch nicht optisch aktiv).

Klassisches Beispiel in **Fischer-Projektion**:

**Enantiomere**



**2S, 3S**

D(-)- Weinsäure

**optisch aktiv**

$[\alpha]_D = -12$

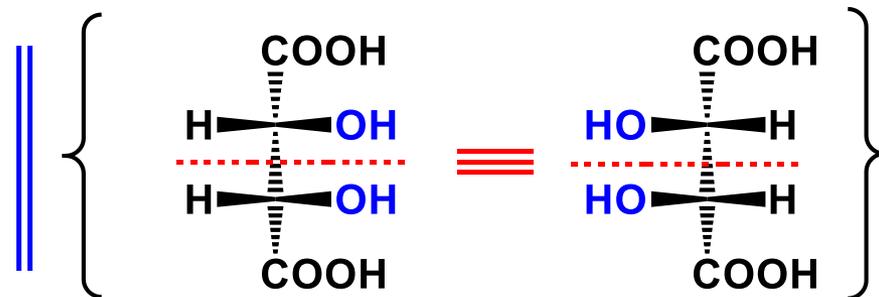
Schmp. 174°C

**2R, 3R**

L(+)-

174°C

**Diastereomere**



**2R, 3S**

*meso*-Weinsäure oder "D,L-Weinsäure"

**2S, 3R**

**optisch inaktiv**

0

148°C

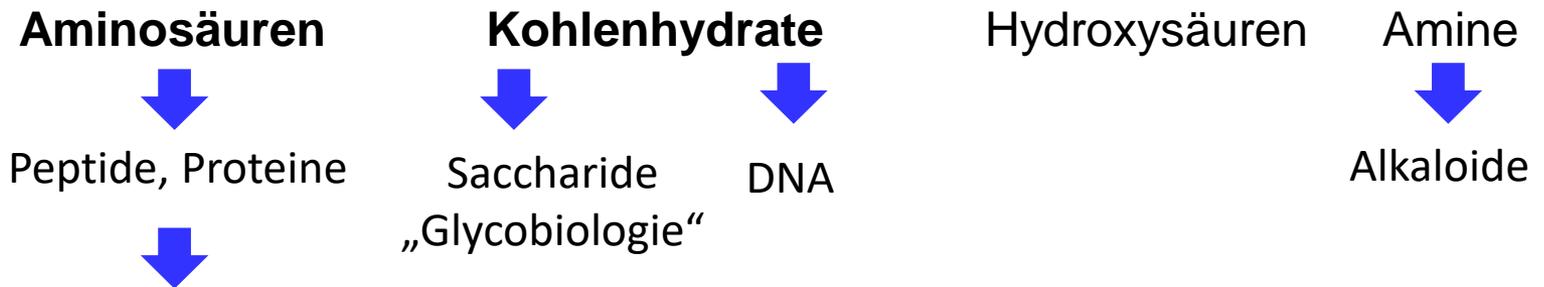


- Salze: „Tartrate“
- Chelat-Ligand

## 11.4 Biologische Eigenschaften von Enantiomeren

➔ „Die Natur ist chiral“: mikroskopisch, makroskopisch

➔ Viele **Biomoleküle** sind chiral:



➔ **Enzyme** und **Rezeptoren** sind chiral, insbesondere das aktive Zentrum.

⇒ Die Wechselwirkungen mit chiralen **Substraten** entsprechen **diastereomeren** Relationen und sind unterschiedlich.

**Enantiomere** und **Rezeptoren** ⇔ **molekulare Erkennung**

➔ Enantiomere binden an unterschiedliche Rezeptoren oder unterschiedlich gut.

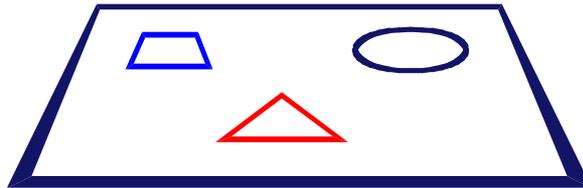
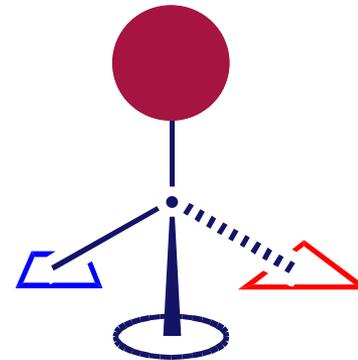
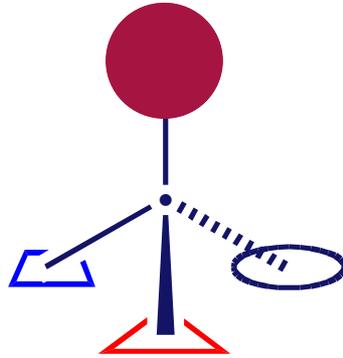
⇒ Die biologische Wirkung ist unterschiedlich.

Moderne **Pharmazeutika** sollen chiral sein.

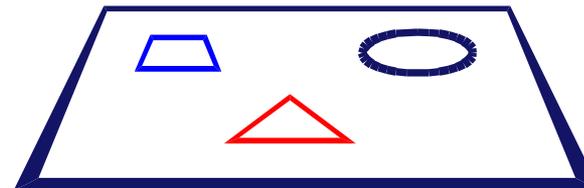
➔ **Trennung** von Enantiomeren oder enantiomerenreine **Synthese**

## Enantiomere und Rezeptoren/Enzyme $\leftrightarrow$ molekulare Erkennung

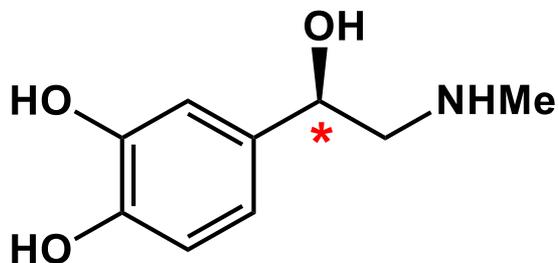
**→** Drei-Punkt-Wechselwirkung (1933)



**Passt**

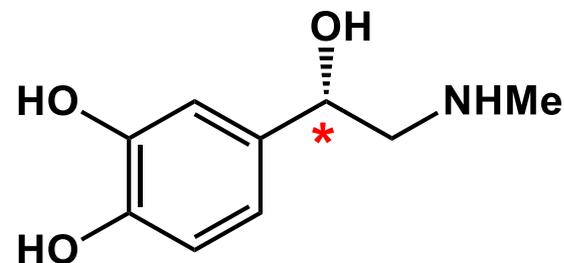


**Passt nicht**



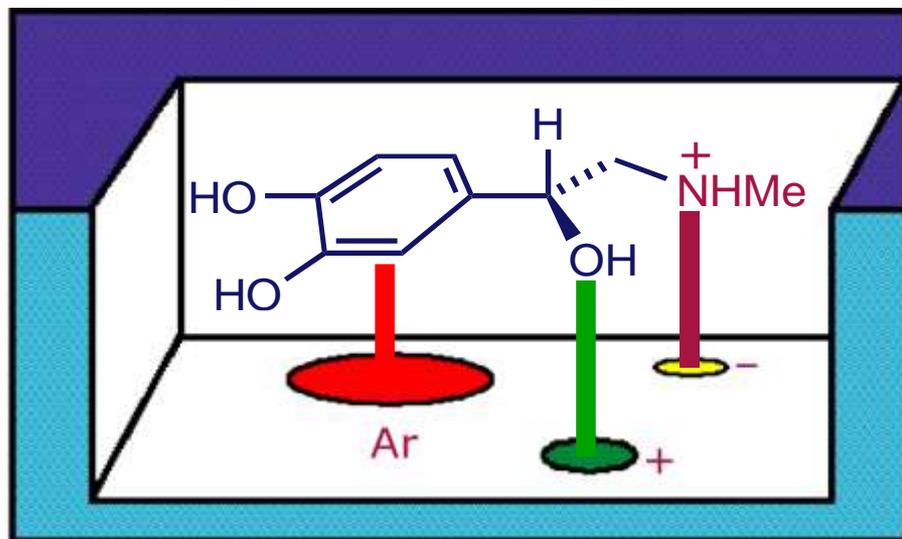
**(R)-(-)-Adrenalin**

erhöht Blutdruck und Herzfrequenz

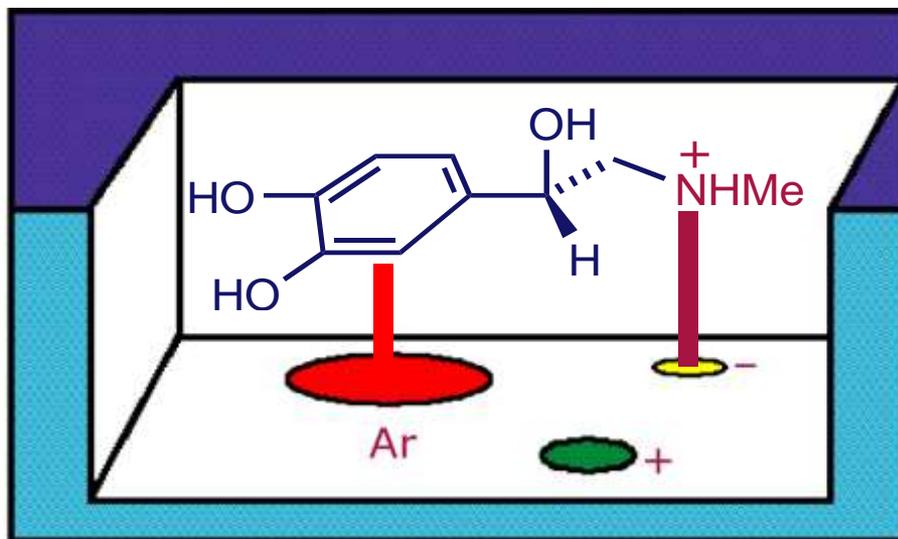


**(S)-(+)-Adrenalin**

schwache Wirkung

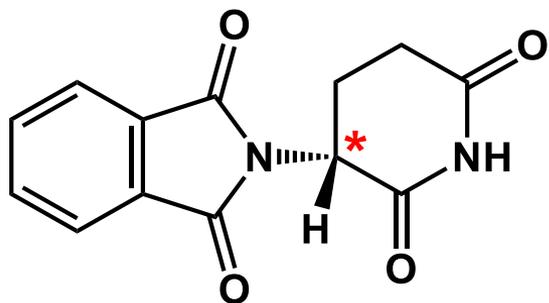


gute Bindung von **(R)-(-)-Adrenalin**  
an den Adrenalin-Rezeptor



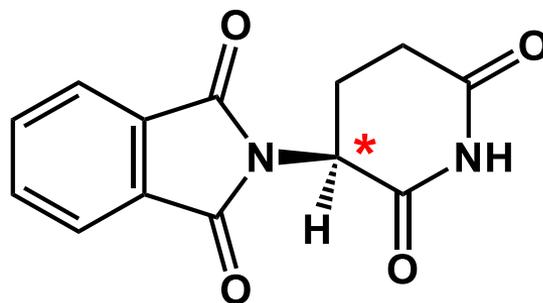
schwächere Bindung von **(S)-(+)-**  
an den Adrenalin-Rezeptor

11. Stereochemie und Stereoselektivität  
11.4 Biologische Eigenschaften von Enantiomeren



**(R)-(+)-Thalidomid**

- Antidepressivum
- Beruhigungsmittel

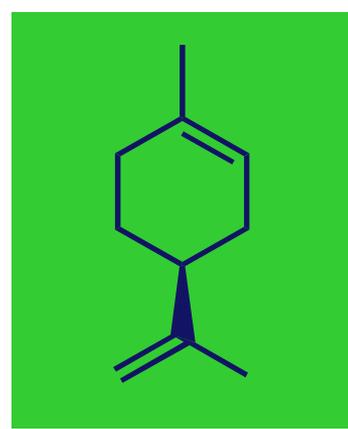
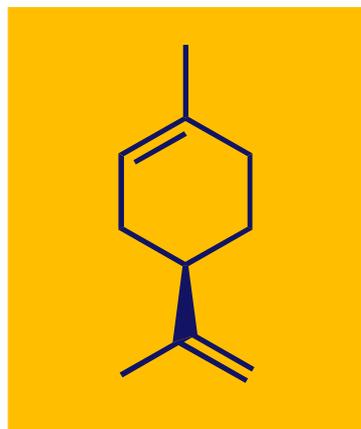


**(S)-(-)-Thalidomid**

- toxisch, teratogen
- „Contergan“-Affäre



(R)-(+)-Limonen  
„Citrusduft“



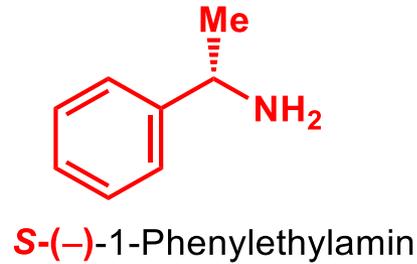
(S)-(-)-Limonen  
„Fichtennadeln“

**➔ Trennung** von Enantiomeren (Racematspaltung) oder

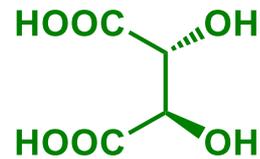
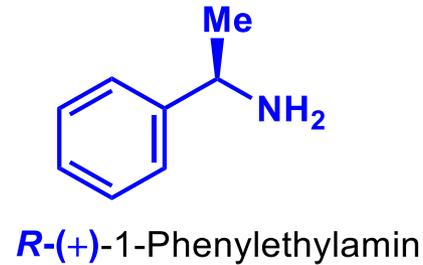
**➔ Synthese reiner** Enantiomere



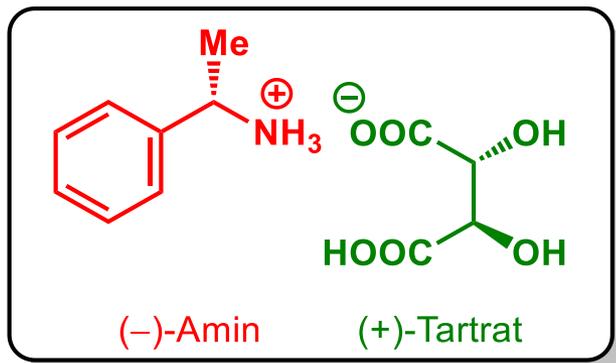
## Trennung von Enantiomeren (Racematspaltung)



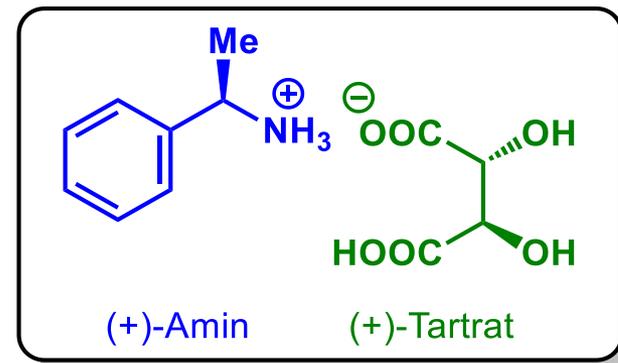
+



**(R,R)-(+)-Weinsäure**  
aus dem "chiral pool" der Natur

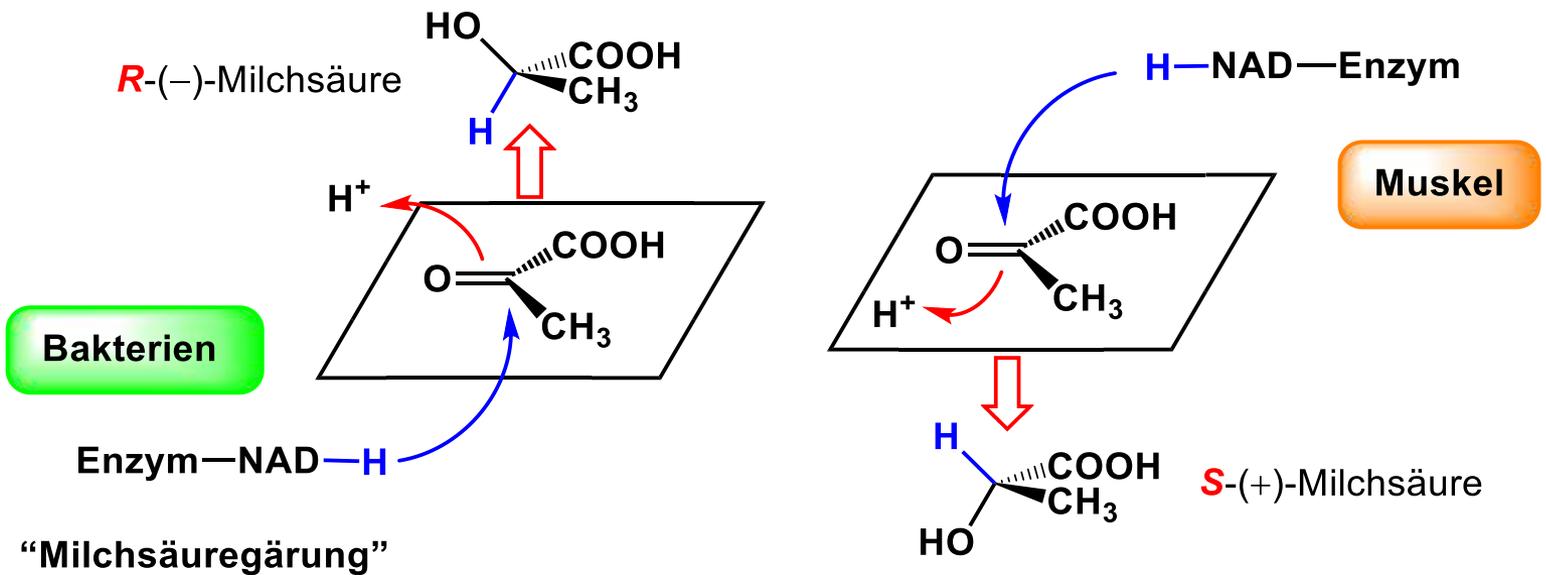
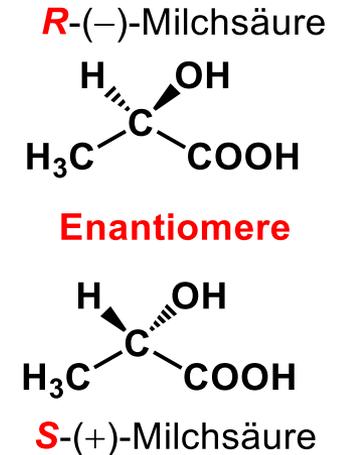
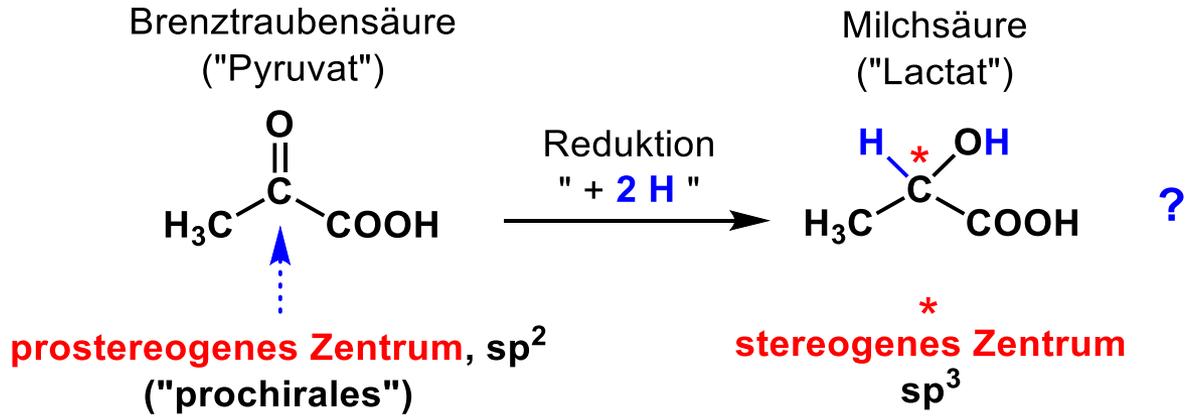


kristallisiert in Prismen



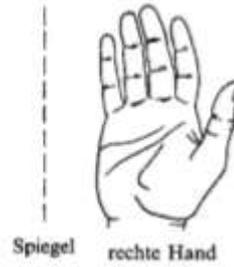
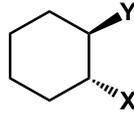
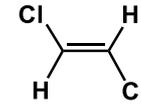
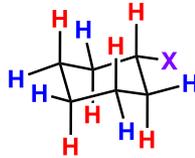
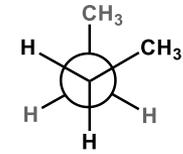
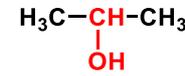
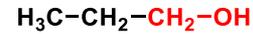
bleibt in Lösung

➔ **Synthese reiner Enantiomere**

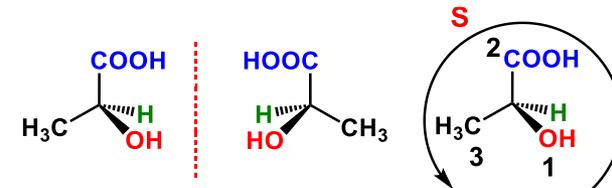


# Zusammenfassung: Stereochemie

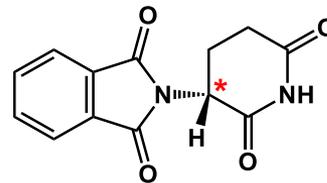
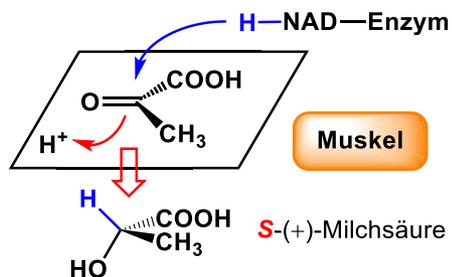
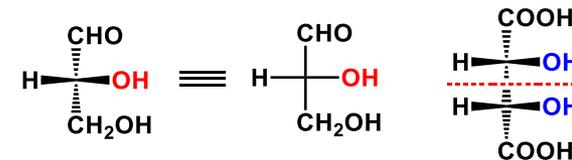
- Isomerie: Konstitution, Konformation, **Konfiguration**
- Geometrische Isomere (cis/trans)
- **Stereoisomere**: Enantiomere und Diastereomere
- Chiralität, Symmetrieelemente, Chiralitätselemente (Zentrum, Achse)
- Chirale Moleküle: R/S-Nomenklatur, Fischer-Nomenklatur (D/L)
- optische Aktivität, spezifischer Drehwert
- Enantiomere, Racemat, Diastereomere, meso-Verbindungen
- pharmakologische Eigenschaften von Enantiomeren
- stereoselektive (enantioselektive) Synthese



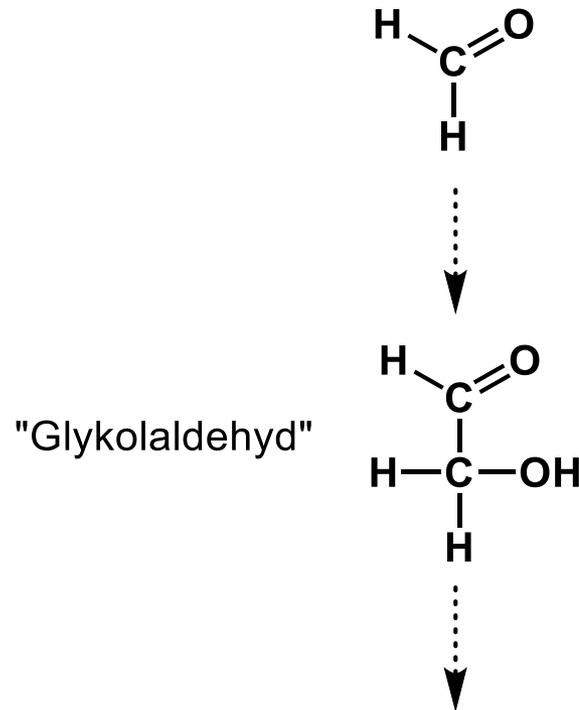
linke Hand Spiegel rechte Hand



$[\alpha]_D$

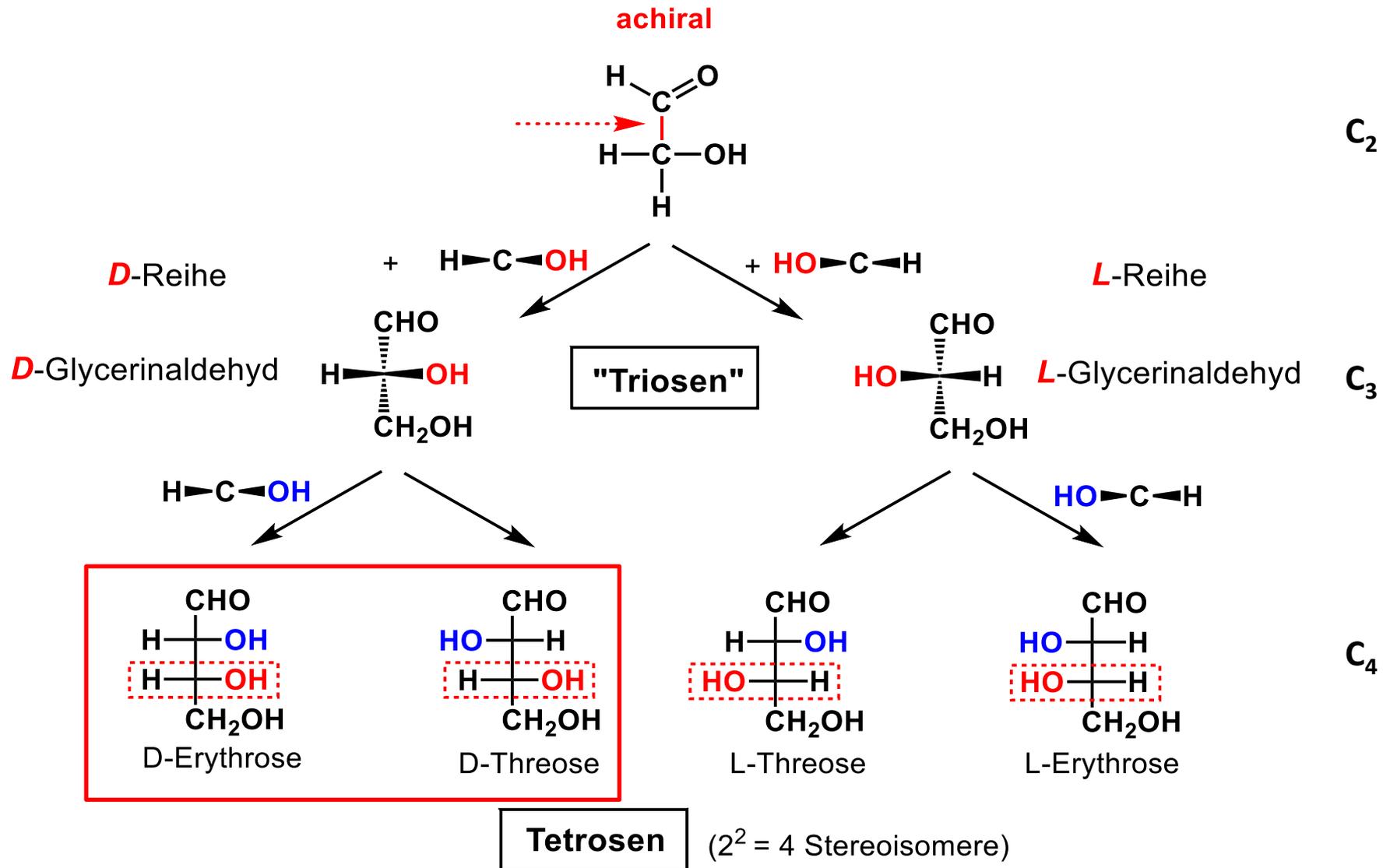


# 12. Kohlenhydrate



# 12. Kohlenhydrate

## 12.1 Aufbau von Kohlenhydraten - Monosaccharide

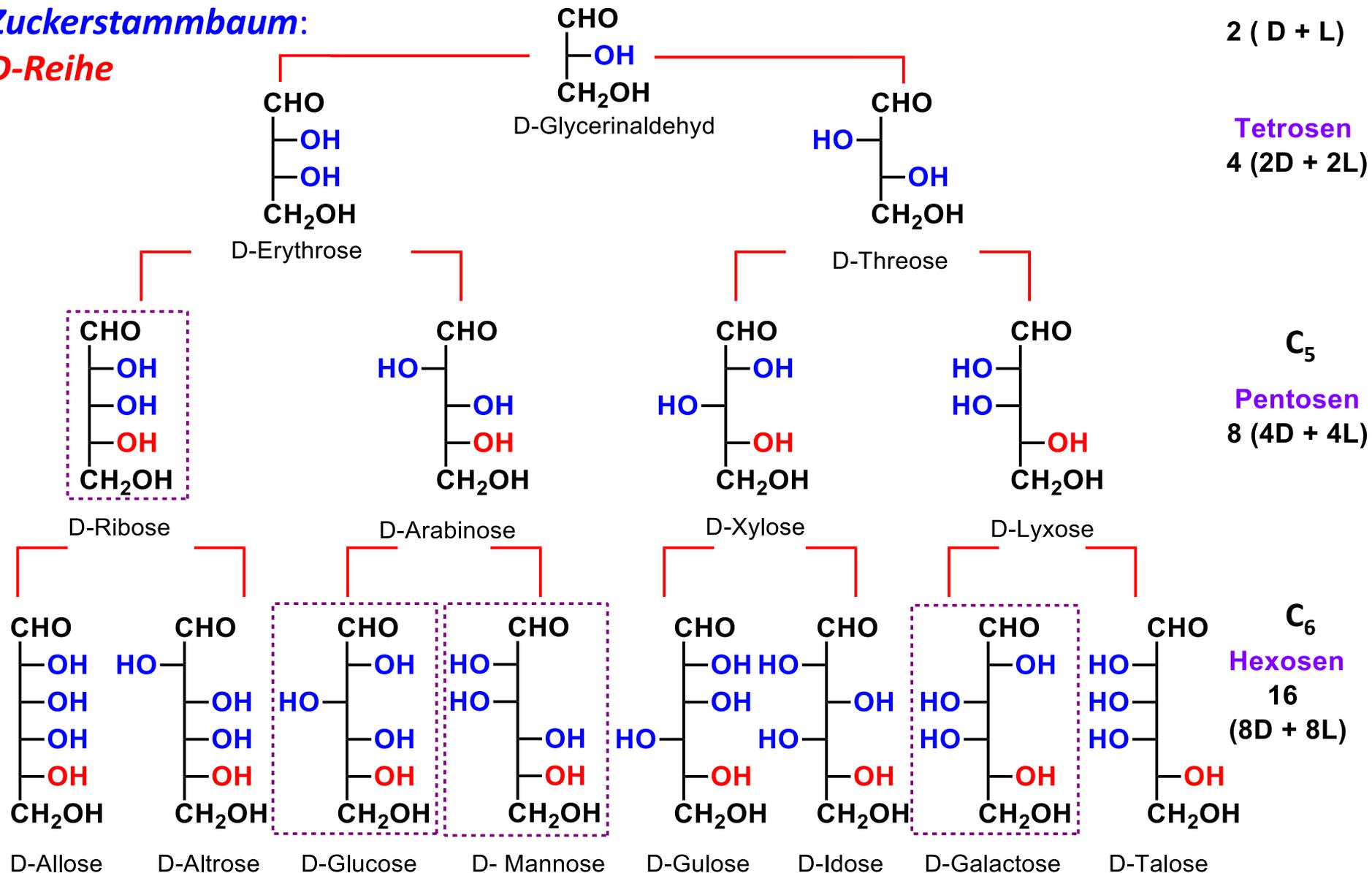


## 12. Kohlenhydrate

### 12.1 Aufbau von Kohlenhydraten - Monosaccharide

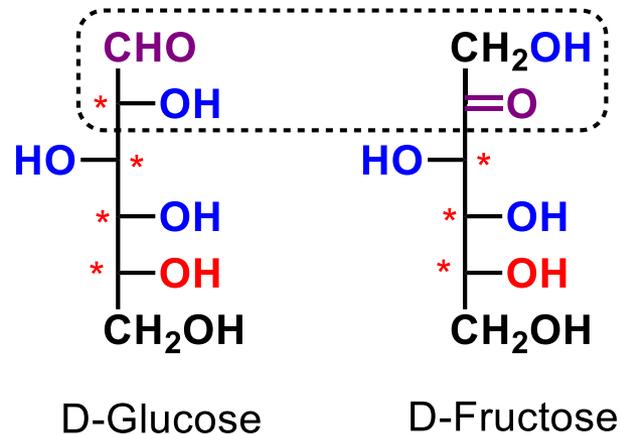
#### Zuckerstammbaum:

#### D-Reihe





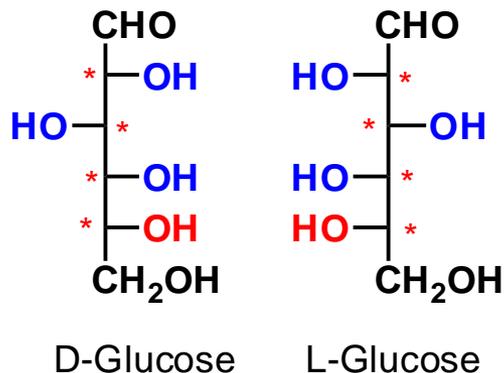
- Monosaccharide: 1 Zuckerbaustein
- Stammverbindung: D- bzw. L-Glycerinaldehyd
- Anzahl der Kohlenstoffatome: 4-6 → **Tetrose**, **Pentose**, **Hexose**, (Heptose)
- 1 Carbonylgruppe: **Aldosen** und **Ketosen** (Tetrulosen, Pentulosen, Hexulosen)
- OH-Gruppen an allen anderen C
- asymmetrische C-Atome (Stereozentren)



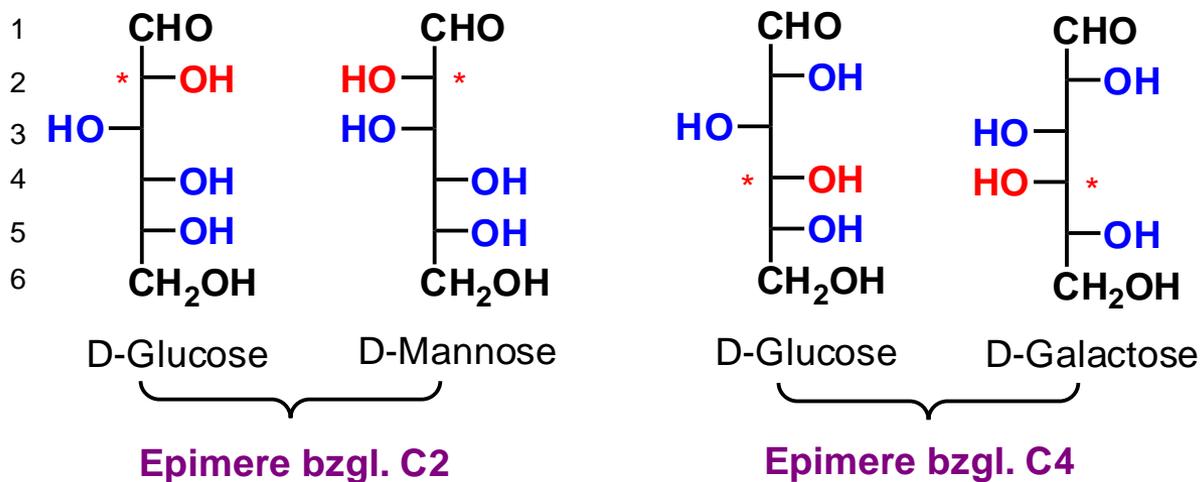
- acyclisch ??

## Stellungsisomere

**Enantiomere** Zucker unterscheiden sich an **allen** asymmetrischen C:



**Epimere** Zucker unterscheiden sich an genau **einem** asymmetrischen C:

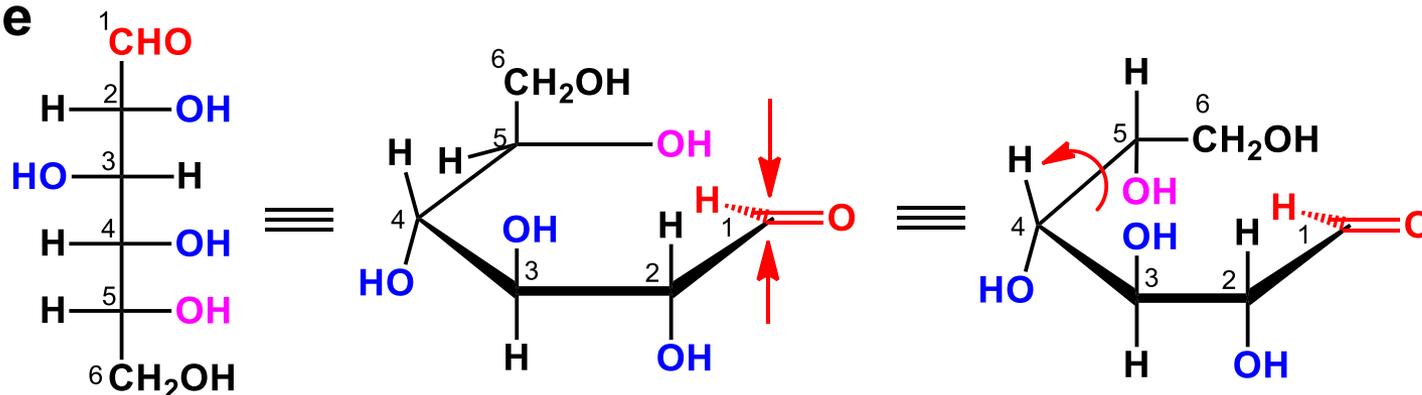


**Diastereomere** Zucker unterscheiden sich an  $0 < x < n$  asymmetrischen C

Ringstruktur von Monosacchariden: cyclische **Halbacetalform**

D-Glucose

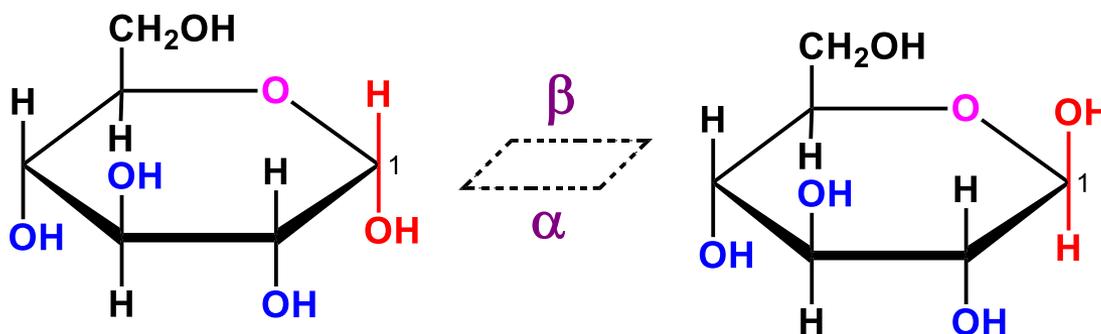
Ringoffene Form



Bildung eines cyclischen Halbacetals

Cyclische Form

HAWORTH-Darstellung

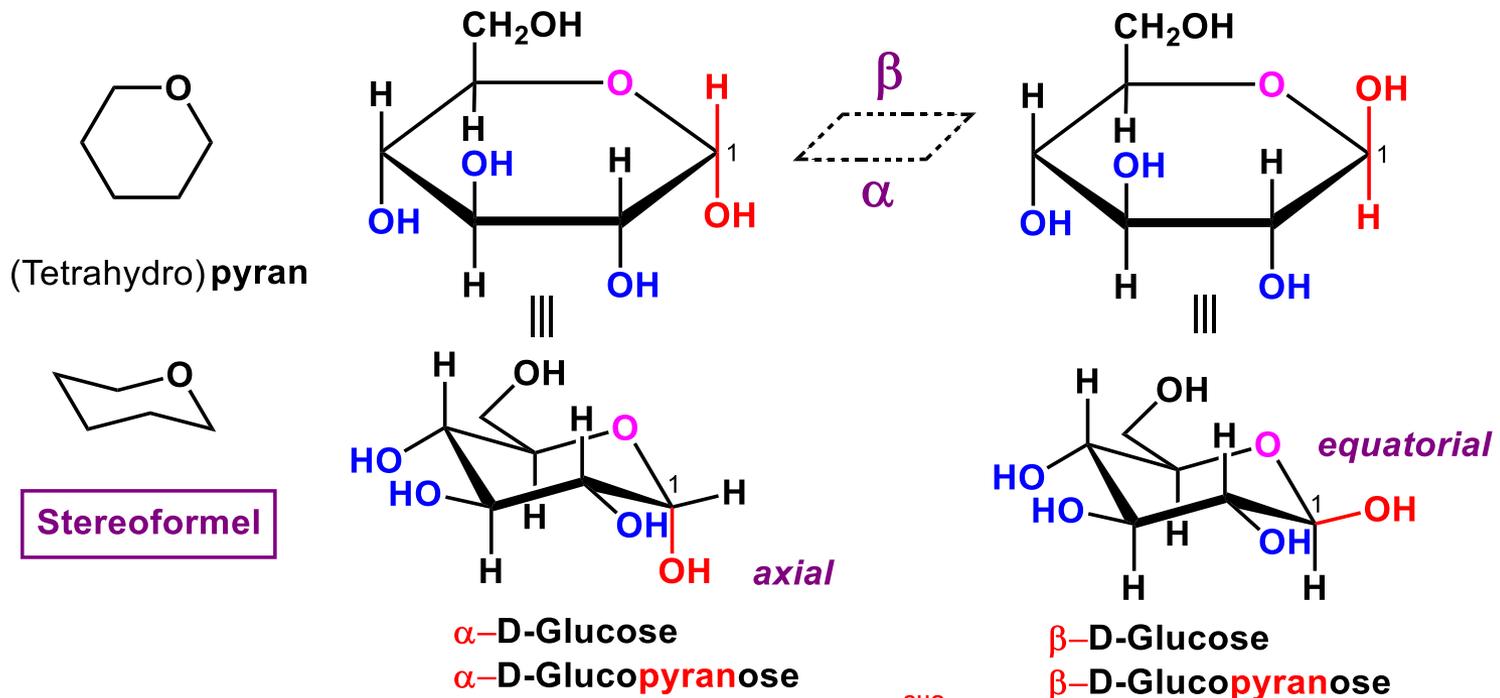


$\alpha$ -D-Glucose  
 $\alpha$ -D-Glucopyranose

$\beta$ -D-Glucose  
 $\beta$ -D-Glucopyranose

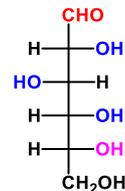
## 12. Kohlenhydrate

### 12.1 Aufbau von Kohlenhydraten - Monosaccharide



neutrale Lösung:  
36:64 ,  $[\alpha]_D = + 52$

$$[\alpha]_D = + 109 \rightleftharpoons$$



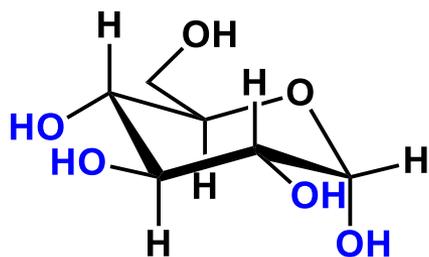
0.02 %

$$\rightleftharpoons [\alpha]_D = + 20$$

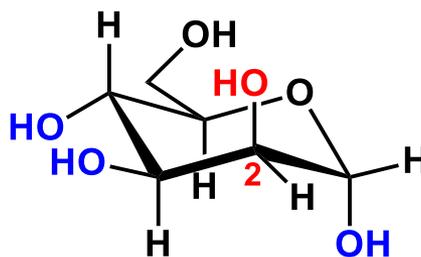
- **Anomere** Zucker unterscheiden sich in der Konfiguration am **anomeren Zentrum** = **Acetal-C** der cyclischen Form (bei Aldosen C-1):  $\alpha$  und  $\beta$
- Anomere Zucker können in Lösung über die ringoffene Form im Gleichgewicht stehen  
→ **Mutarotation**



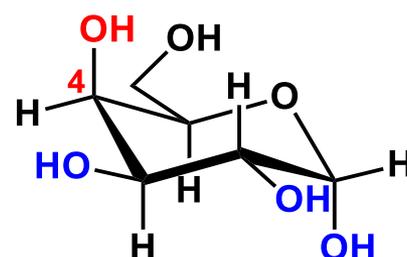
## Pyranosen und Furanosen



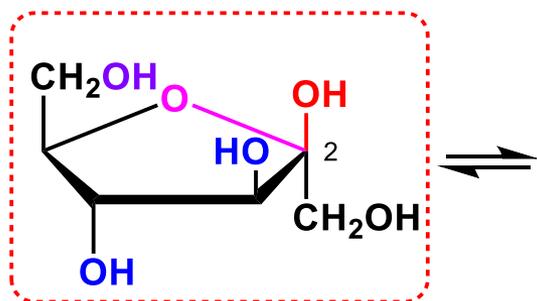
$\alpha$ -D-**Gluc**opyranose



$\alpha$ -D-**Mann**opyranose

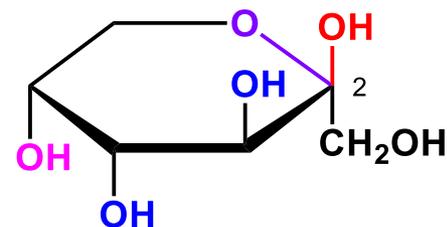
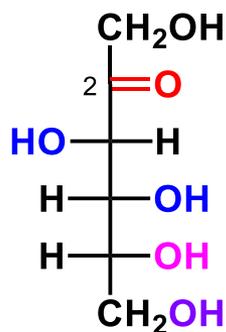


$\alpha$ -D-**Galact**opyranose



$\beta$ -D-**Fructo**furanose  
 in Lösung und in Disacchariden  
 (Rohrzucker)

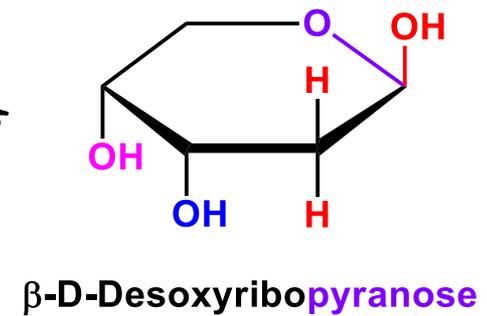
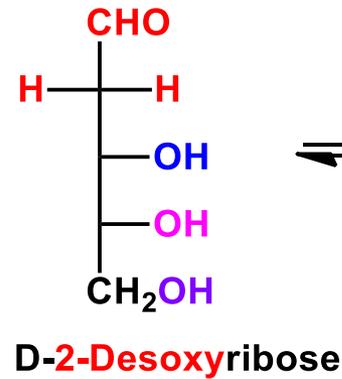
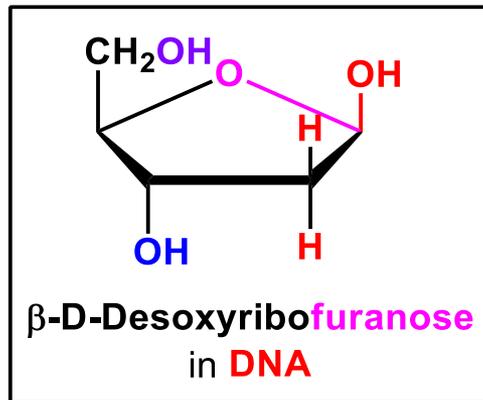
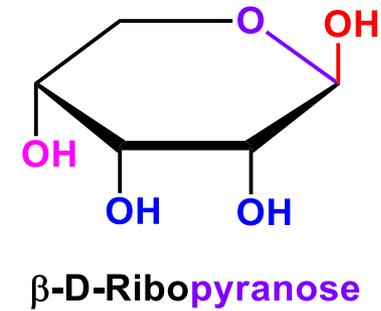
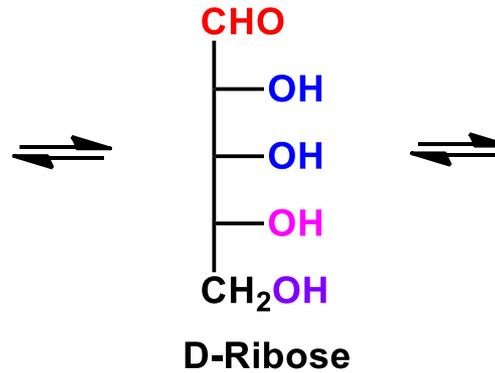
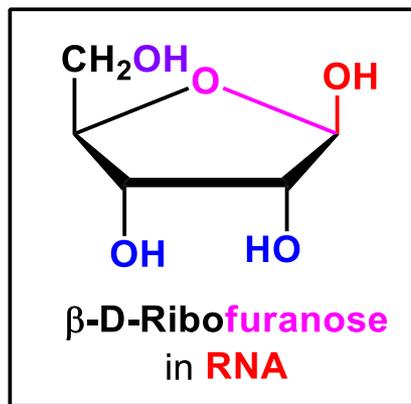
D-Fructose:



$\beta$ -D-**Fructo**pyranose  
 Struktur in fester Form



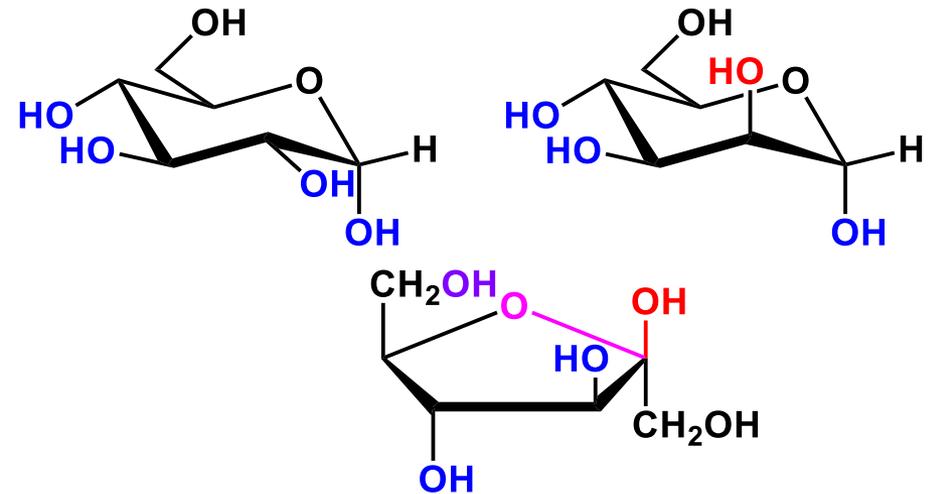
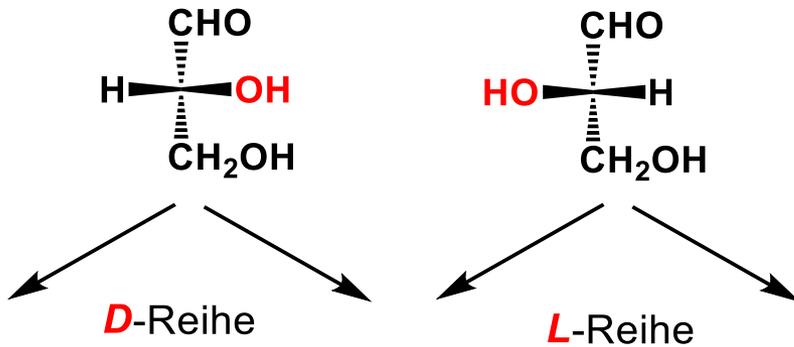
## Ribose und Desoxyribose



# Zusammenfassung: Kohlenhydrate I

# Übungsfragen I

- $C_n(H_2O)_n$ : Photosynthese und Verbrennung
- Zuckerstammbäume ausgehend von D,L-Glycerinaldehyd
- Tetrosen/Pentosen/Hexosen – Aldosen/Ketosen
- Chiralitätszentren: Enantiomere, Diastereomere, Epimere
- cyclische Halbacetale, Anomere ( $\alpha/\beta$ ), Pyranosen und Furanosen



Welche Monosaccharide sind Epimere ?

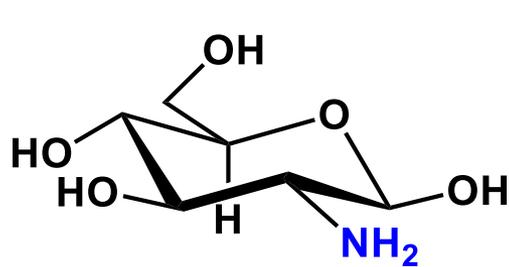
- A** D-Glucose und D-Fructose
- B** D-Glucose und D-Mannose

D-Galaktose und L-Galaktose sind

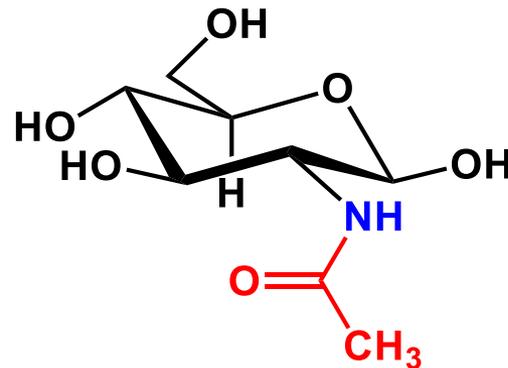
- A** Anomere
- B** Enantiomere

„Spezielle“ Zucker:

- „Desoxyzucker“, z. B. **Desoxyribose**
- **Aminozucker**:  $\text{NH}_2$ - statt OH-Gruppen:



$\beta$ -D-Glucosamin

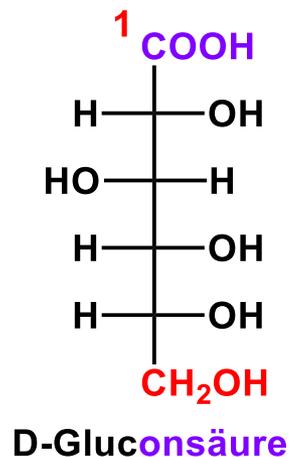


**N-Acetyl-** $\beta$ -D-Glucosamin  
" GlcNAc "

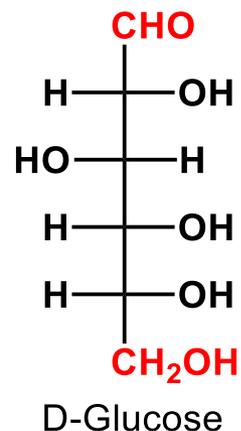
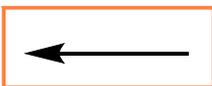
- in Hyaluronsäure („Gelenkschmiere“)  
und Knorpel
- in Antibiotika (Glykosid-Antibiotika) u.a.

## Eigenschaften von Monosacchariden

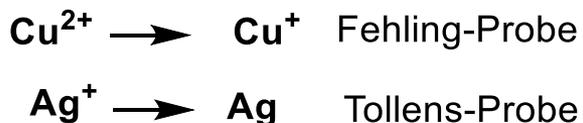
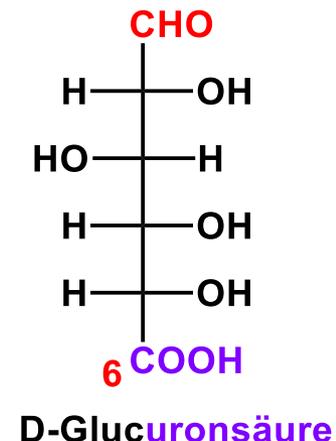
- Oxidation und Reduktion



Oxidation

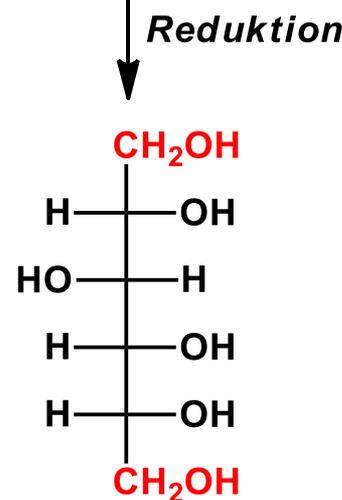


Oxidation



Aldosen sind „reduzierende“ Zucker!

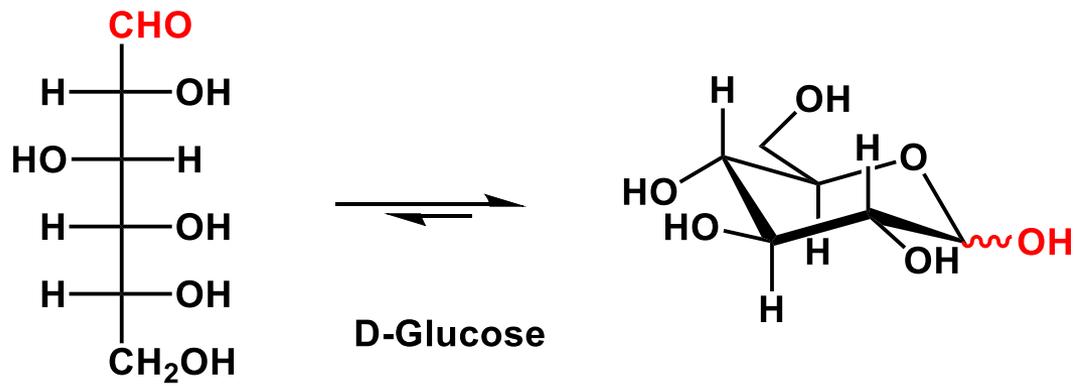
(Versuch 5.1)



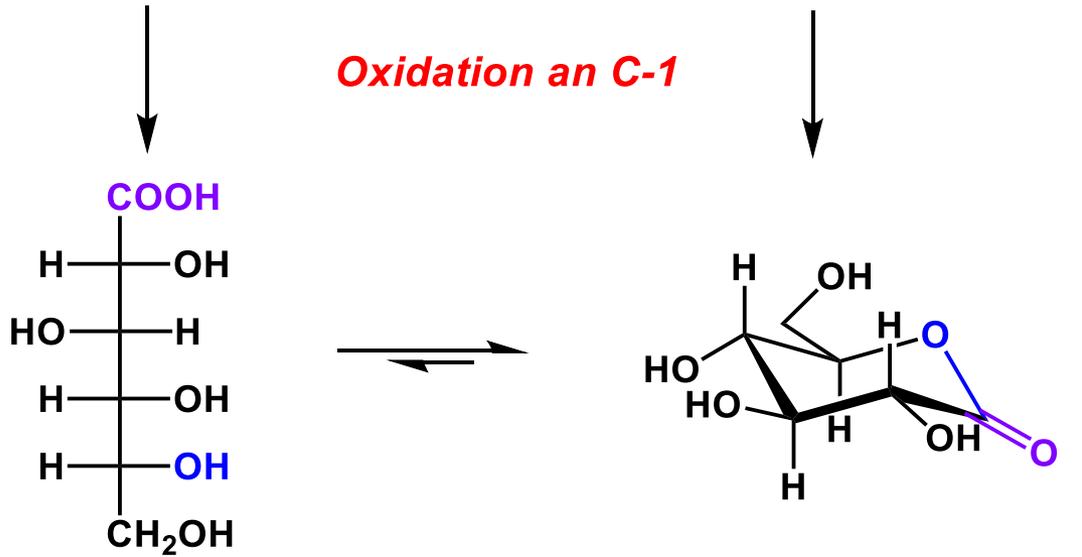
D-Glucitol, D-Sorbit, D-Sorbitol



12. Kohlenhydrate  
 12.1 Aufbau von Kohlenhydraten - Monosaccharide



*Oxidation an C-1*



**D-Gluconsäure**

Salze: **Gluconate**

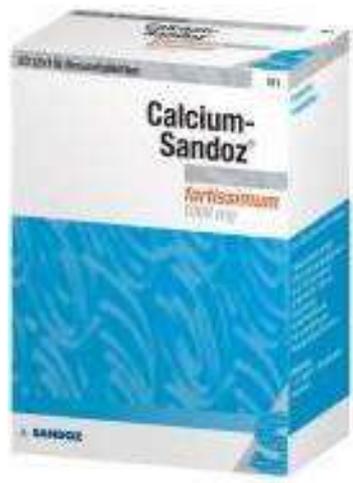
Ca-Salz: bei Calciummangel

Fe-Salz: schwarze Oliven (E579)

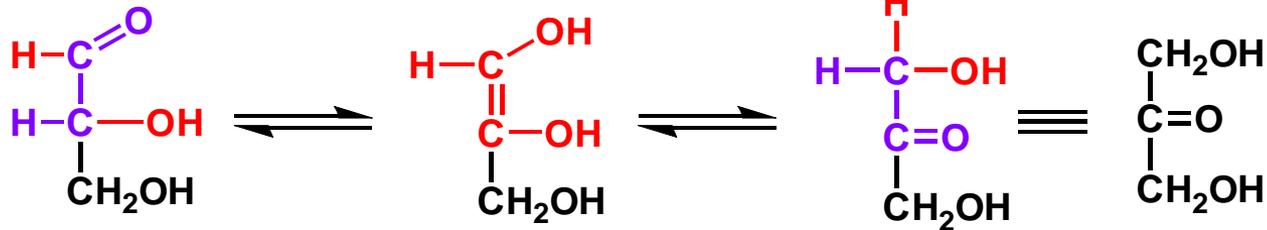
**D-Glucono- $\delta$ -lacton**

Säuerungsmittel (E575)

z. B. in Backpulver



- Isomerisierung über die „Endiolform“

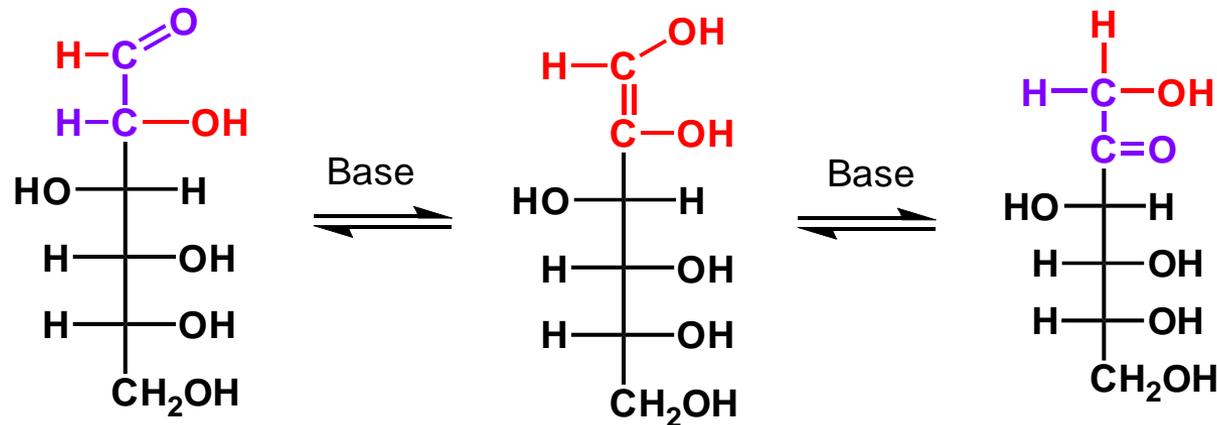


(D-)Glycerinaldehyd

"Endiol"

Dihydroxyaceton

eine **Ketotriose**  
(Triulose)



D-Glucose

"Endiol"

D-Fructose

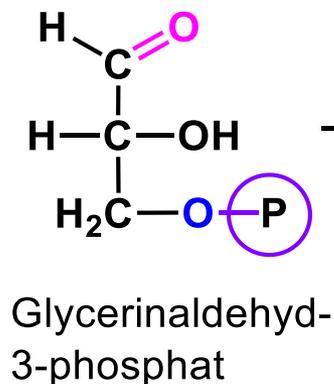
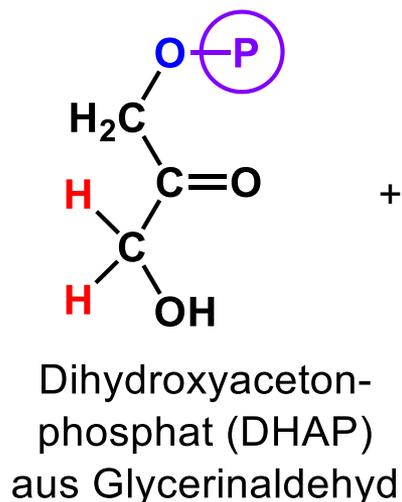
eine **Ketohexose**  
(Hexulose)

- im stark basischen Medium
  - auch mit **Isomerasen**
- Ketosen wirken im basischen ebenfalls reduzierend !

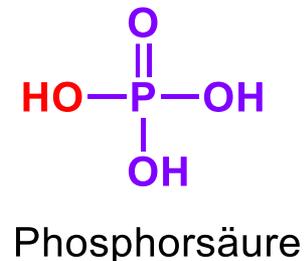
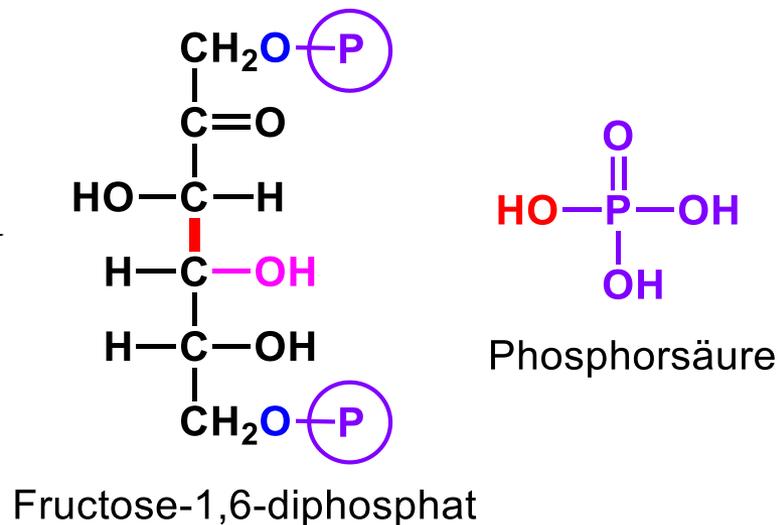
## 12. Kohlenhydrate

### 12.1 Aufbau von Kohlenhydraten - Monosaccharide

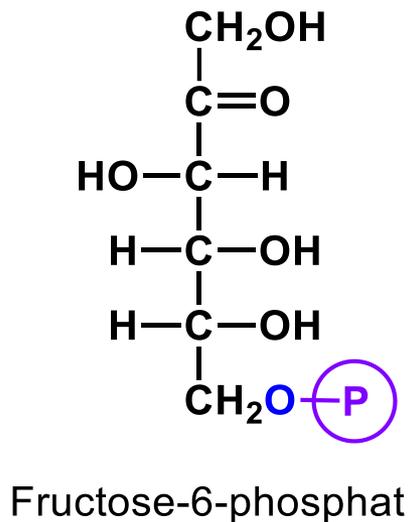
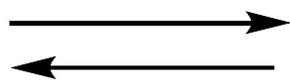
- als Phosphate im Stoffwechsel:



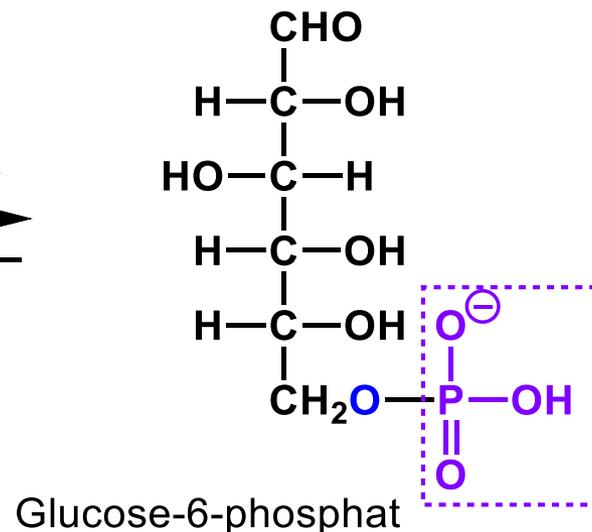
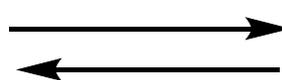
Aldolase



Kinase

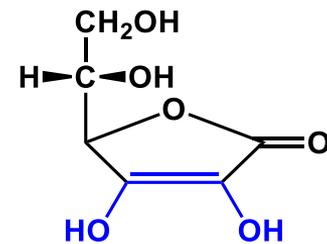
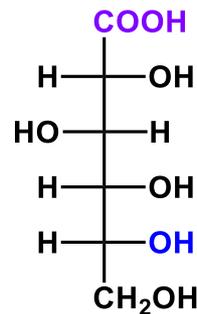
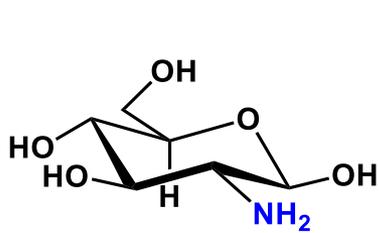
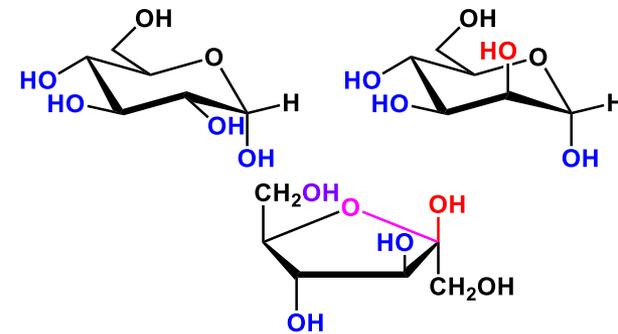
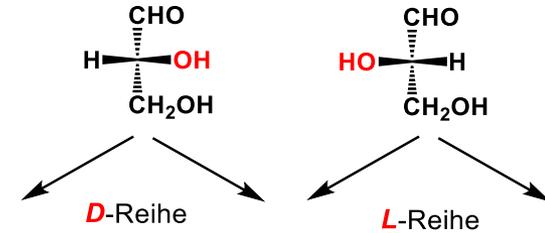


Isomerase

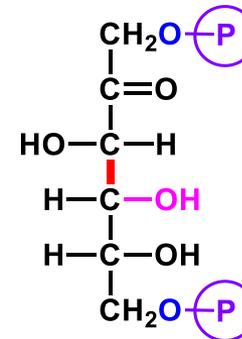


# Zusammenfassung: Kohlenhydrate II

- $C_n(H_2O)_n$ : Photosynthese und Verbrennung
- Zuckerstammbäume ausgehend von D,L-Glycerinaldehyd
- Tetrosen/Pentosen/Hexosen – Aldosen/Ketosen
- Chiralitätszentren: Enantiomere, Diastereomere, Epimere
- cyclische Halbacetale, Anomere ( $\alpha/\beta$ ), Pyranosen und Furanosen
- Aminozucker
- Oxidation und Reduktion
- Endiolform (Aldose-Ketose, Vitamin C  $\rightarrow$  Vitamine)
- Phosphatierung

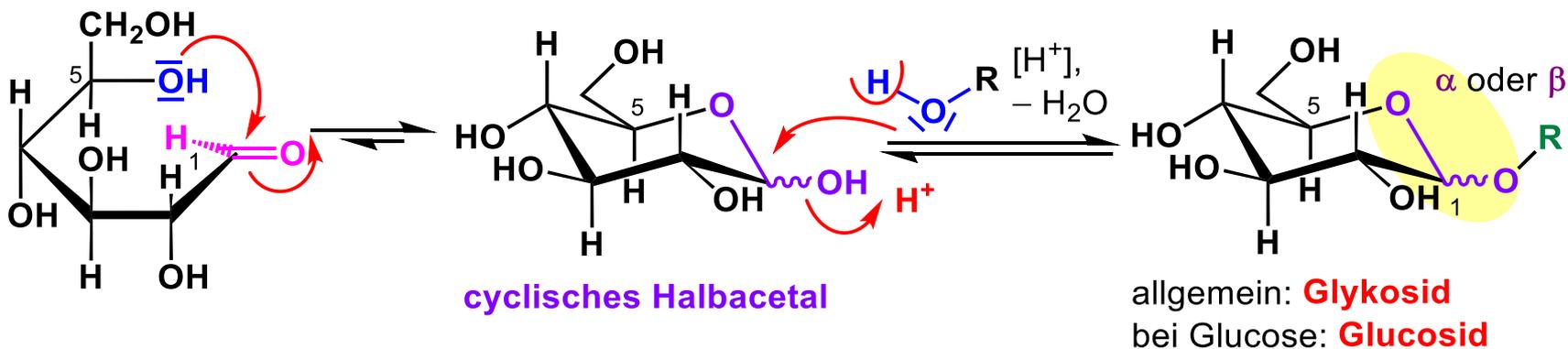
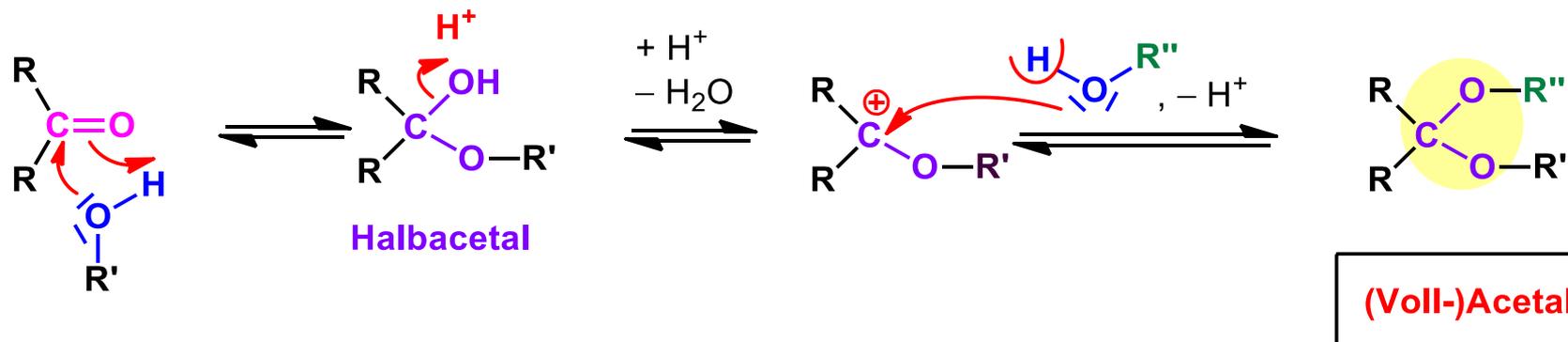


Ascorbinsäure (Vitamin C):  
Ein Endiol

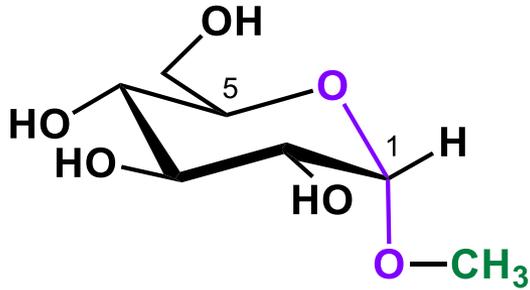


(Voll)Acetale: **Glycoside**

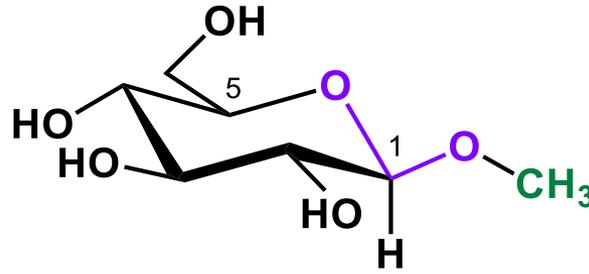
Wiederholung:



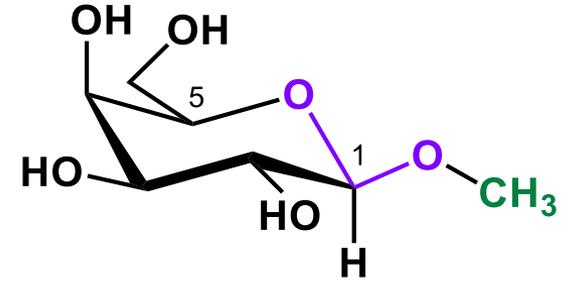
Beispiele mit einfacher Alkoholkomponente:



Methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid



Methyl- $\beta$ -D-glucopyranosid



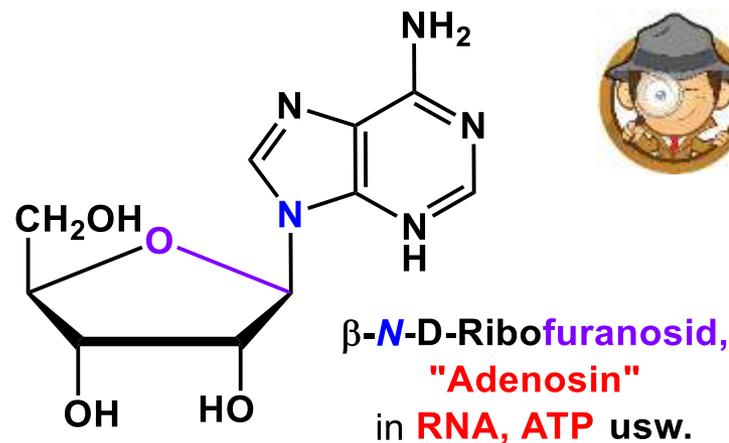
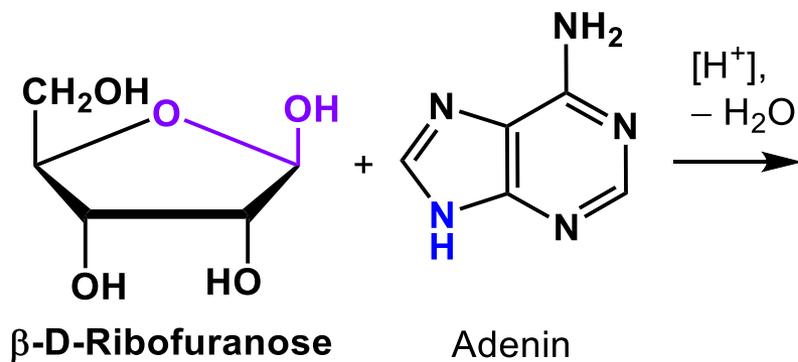
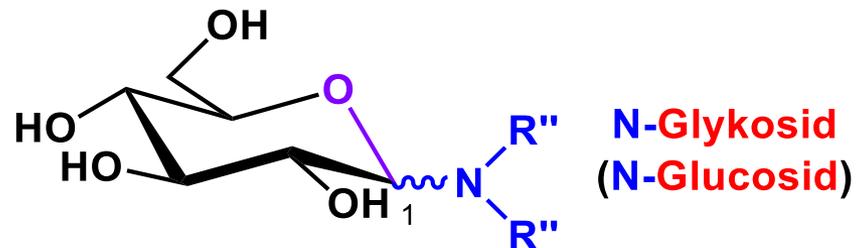
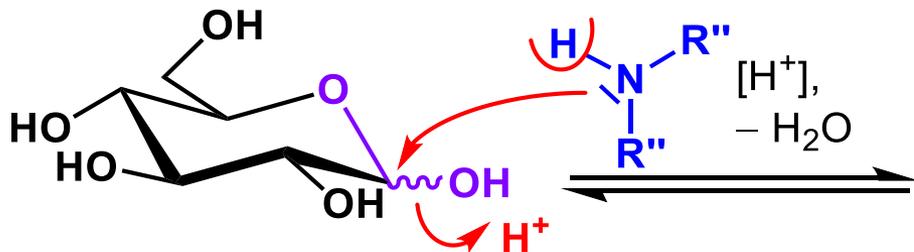
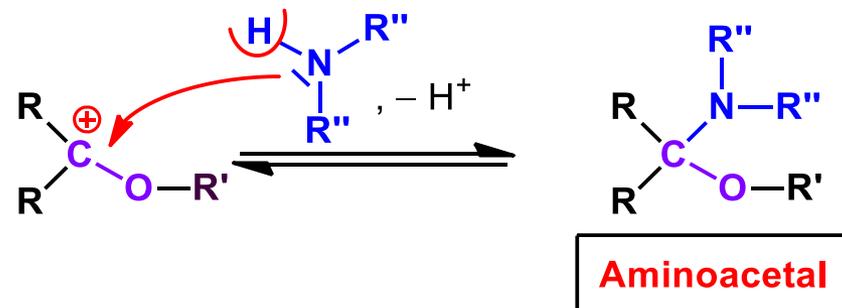
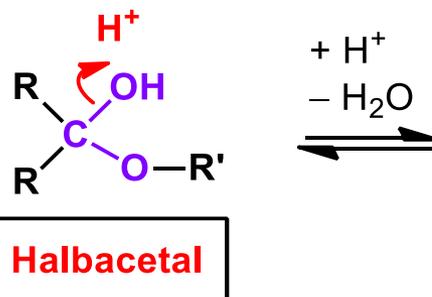
Methyl- $\beta$ -D-galactopyranosid

**Glycoside** sind (wie Acetale):

- labil gegen wässrige Säure
- stabil gegen Basen
- stabil gegen Reduktionsmittel
- stabil gegen Oxidationsmittel, d.h. nicht reduzierend (Fehling/Tollens –)

„O-Glycoside“

• N-Glycoside:

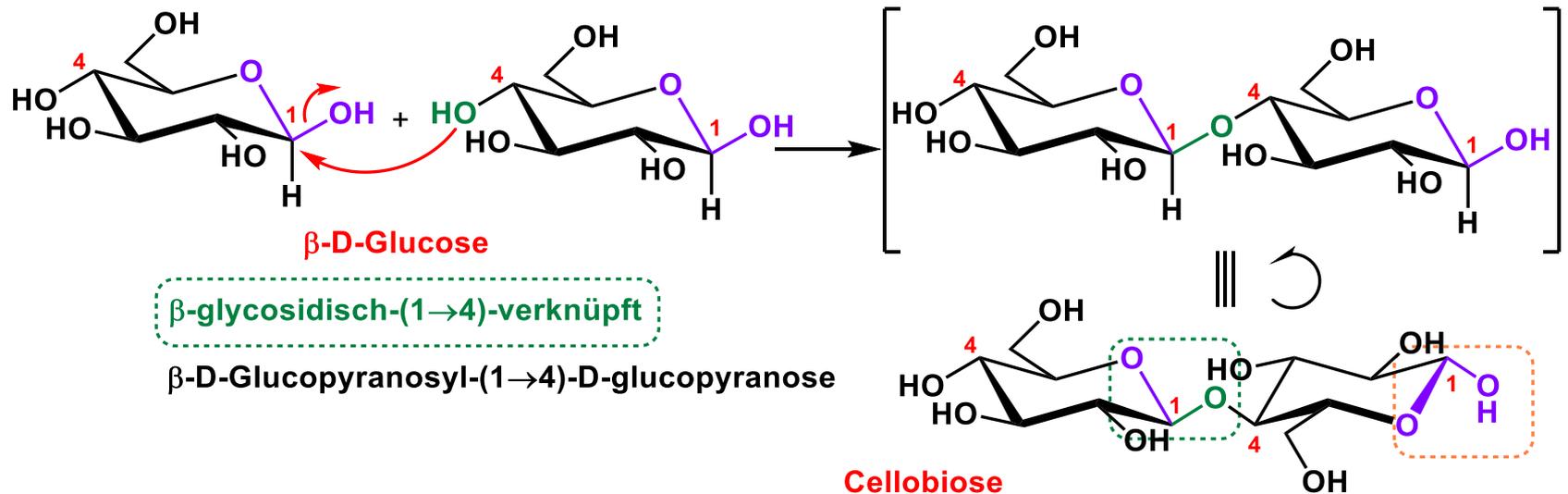
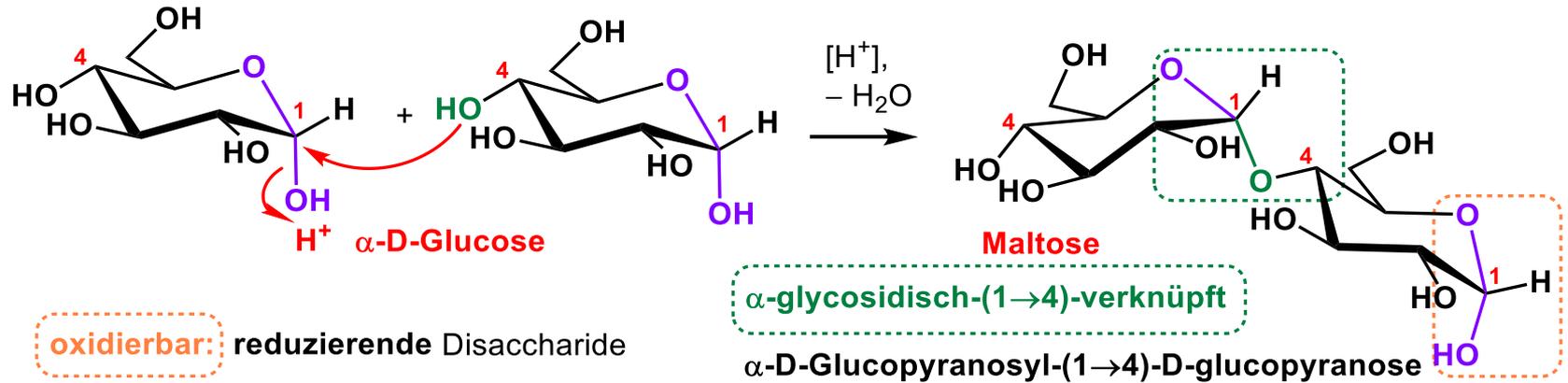


# 12. Kohlenhydrate

## 12.2 Disaccharide

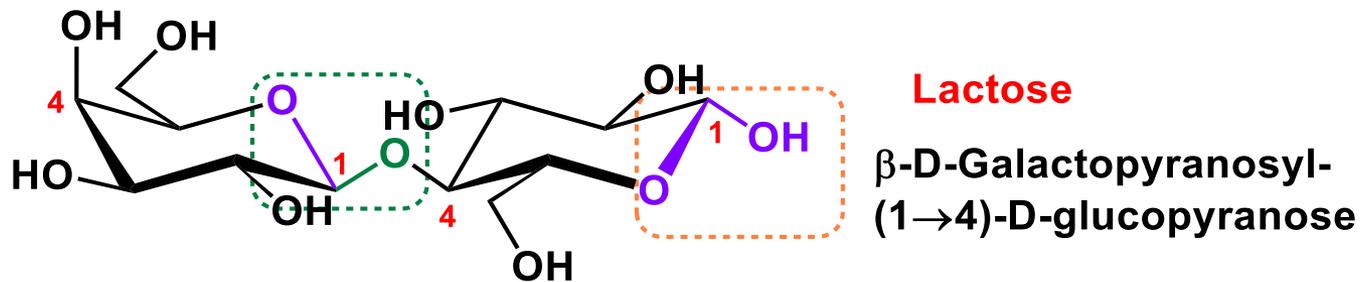


→ (Voll-)Acetale mit einem 2. Monosaccharid als **Alkoholkomponente**:



= Disaccharide **Typ I**: Verknüpfung **anomeres OH** + **alkoholisches OH**

→ **reduzierende Disaccharide**

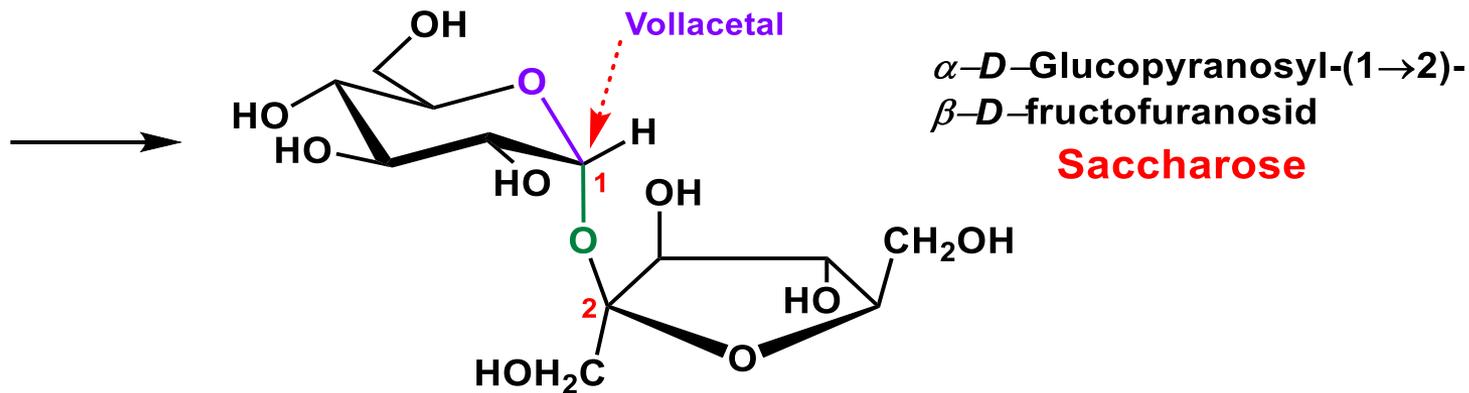
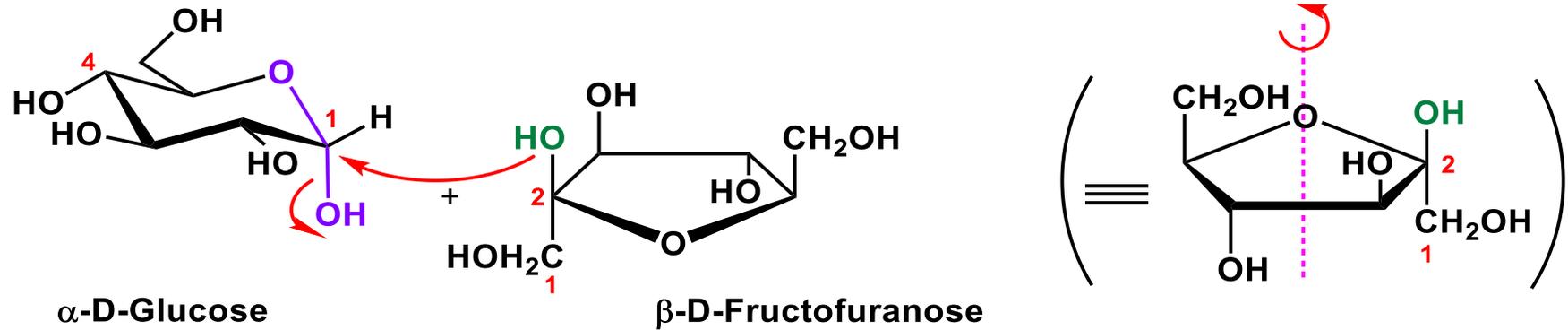


- Muttermilch: 5,5 – 7,5 % **Lactose** (primäre Kohlenhydratquelle für Säuglinge)
- **Lactase** zur Spaltung
- „Lactose-Intoleranz“: Lactase fehlt beim Heranwachsen
- „Abschaltung“ des Lactase-Gens bei 10-15 % der Erwachsenen
- Lactase als Verdauungshelfer

= Disaccharide **Typ II**: Verknüpfung **anomeres OH** + **anomeres OH**

→ Nur **Vollacetal**-Struktur → **nicht reduzierende** Disaccharide

→ bei Aldosen: **1 → 1 verknüpft**, bei einer Ketose: **1 → 2 verknüpft**

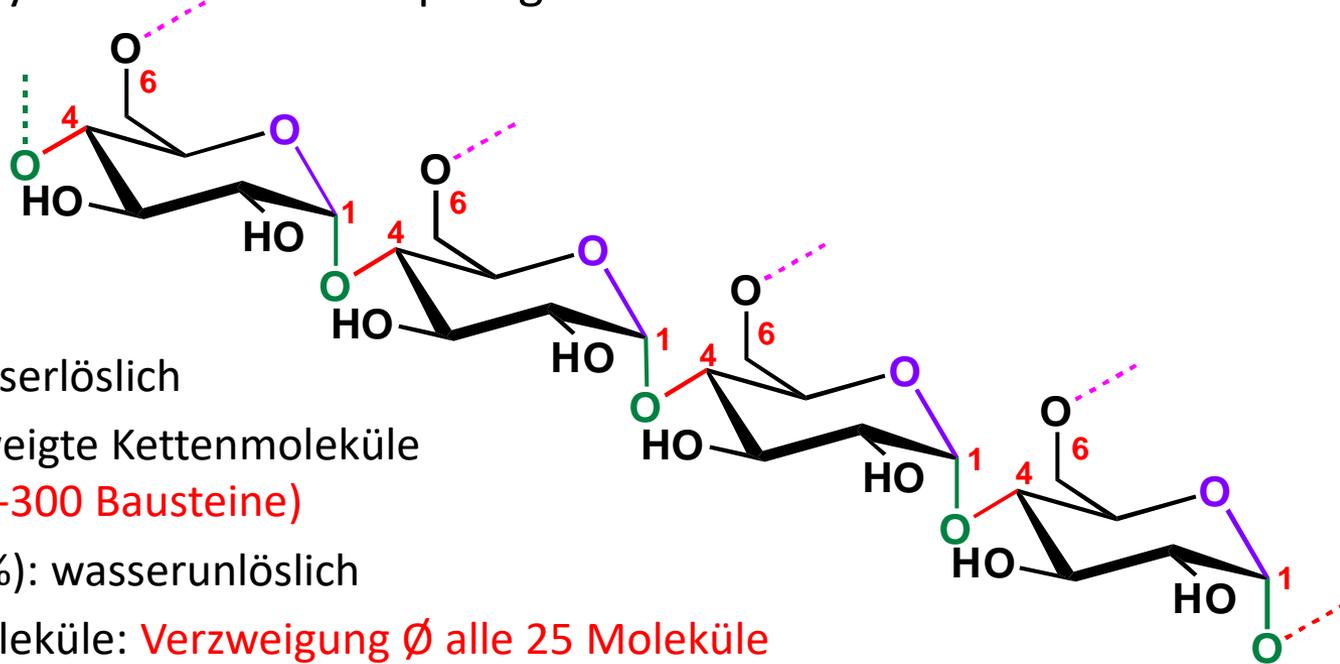


## 12. Kohlenhydrate

### 12.3 Polysaccharide

# Stärke und Glycogen

Grundstruktur: **1,4- $\alpha$ -glycosidische** Verknüpfung von  **$\alpha$ -D-Glucose**einheiten



**Amylose** ( $\approx 20\%$ ): wasserlöslich

(im wesentlichen) unverzweigte Kettenmoleküle

MG 10.000 – 50.000 ( $\sim 60$ -300 Bausteine)

**Amylopektin** ( $\approx 80\%$ ): wasserunlöslich

stark verzweigte Kettenmoleküle: Verzweigung  $\emptyset$  alle 25 Moleküle

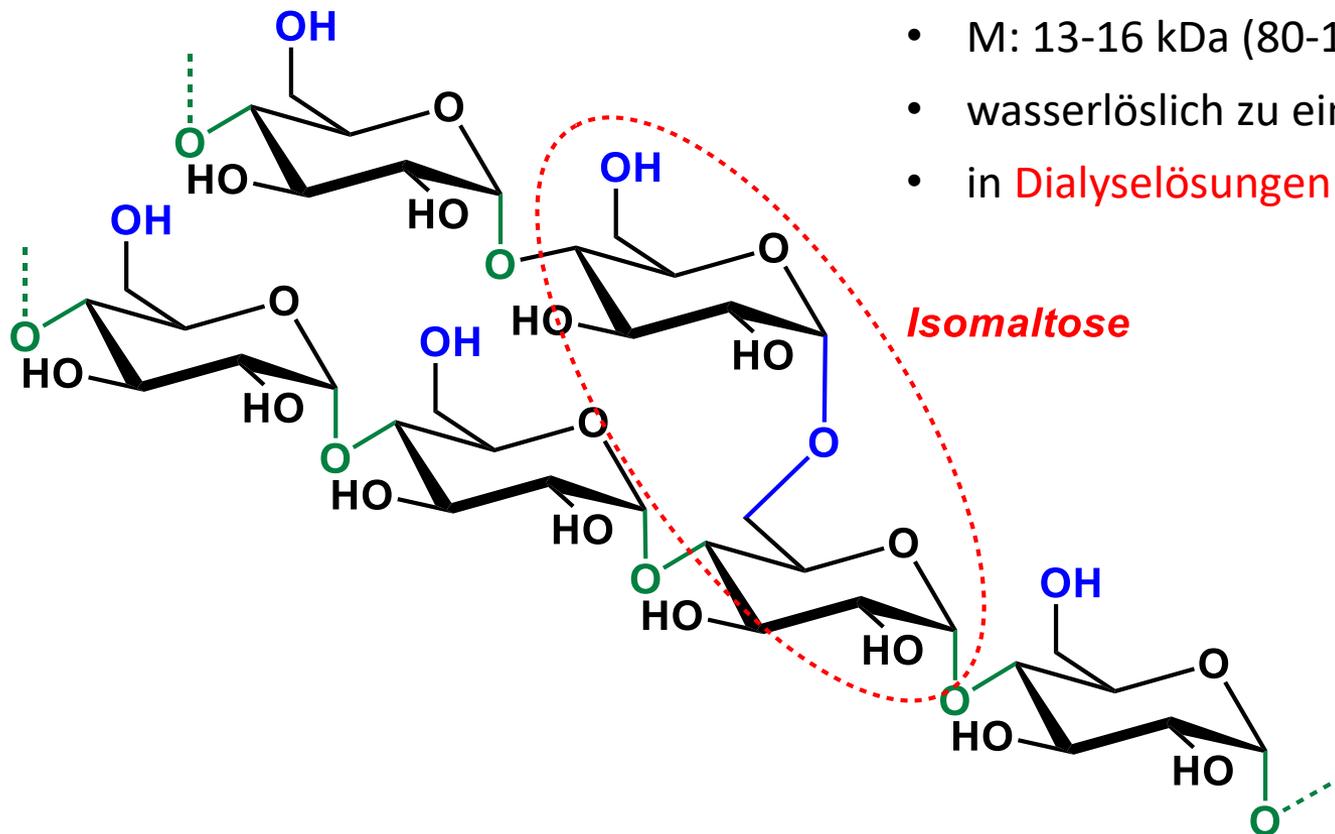
Hauptketten **1,4-glycosidisch**, Verzweigungen **1,6-glycosidisch** („Isomaltose“)

MG 50.000 – 180.000 ( $\sim 300$ -1100 Bausteine)

**Glycogen**: wasserunlöslich; MG 1000 – 10.000 kDa ( $\sim 6000$ -60.000 Bausteine)

ähnlich Amylopektin 1,4-verknüpft und 1,6-verzweigt, deutlich **höherer** Verzweigungsgrad:

Verzweigung  $\emptyset$  alle 10 Moleküle



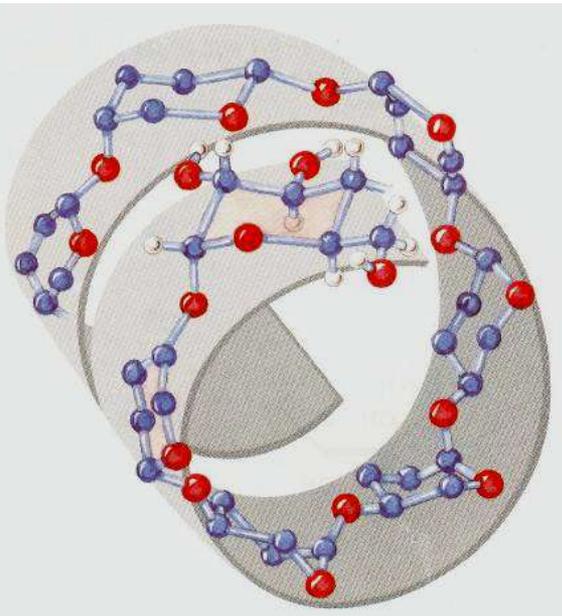
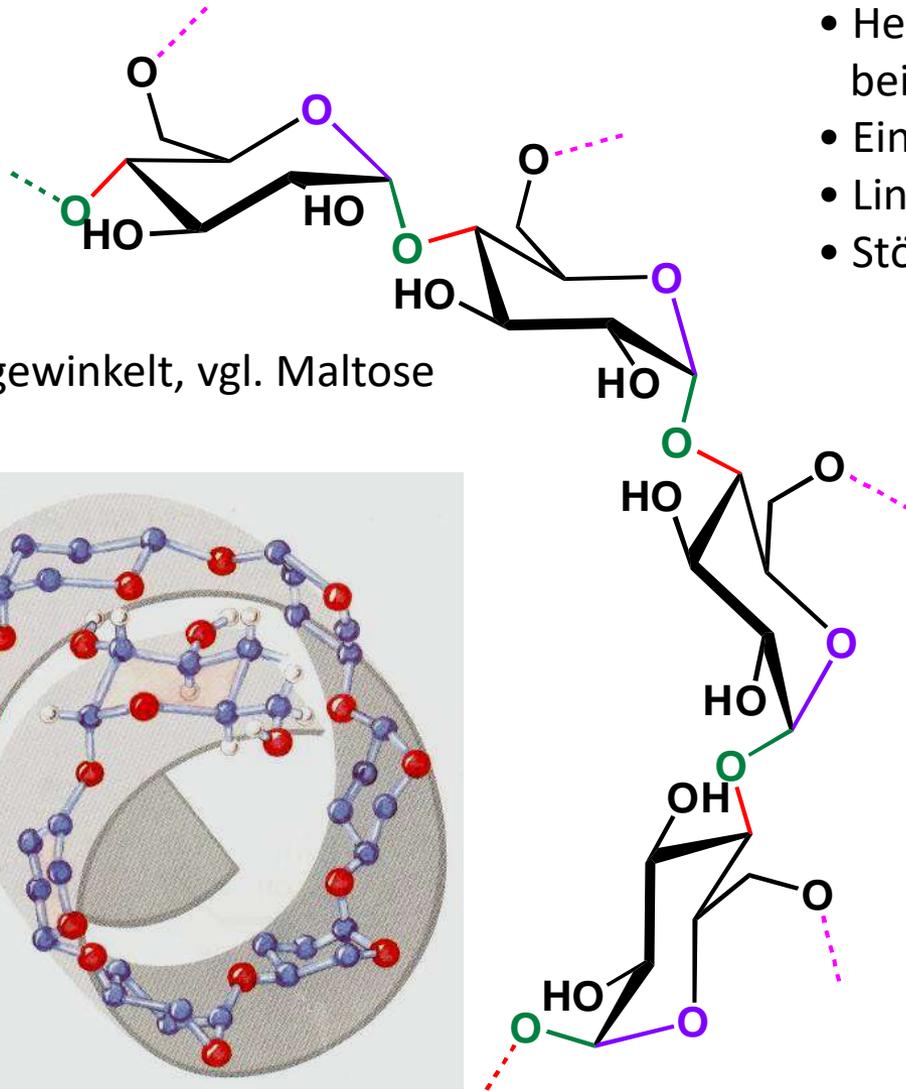
### Icodextrin:

- von Stärke abgeleitetes Glucose-Polymer
- (1→4)  $\alpha$ -glycosidisch verknüpft
- mit < 10%  $\alpha$ -(1-6)-Verzweigung
- M: 13-16 kDa (80-100 Bausteine)
- wasserlöslich zu einer klaren Lösung
- in **Dialyselösungen (Peritonealdialyse)**

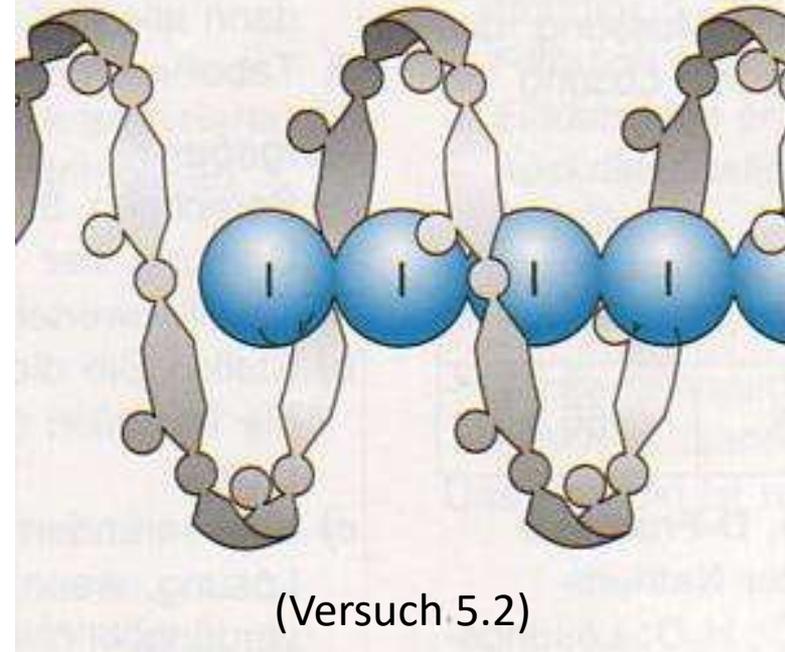
## Amylose

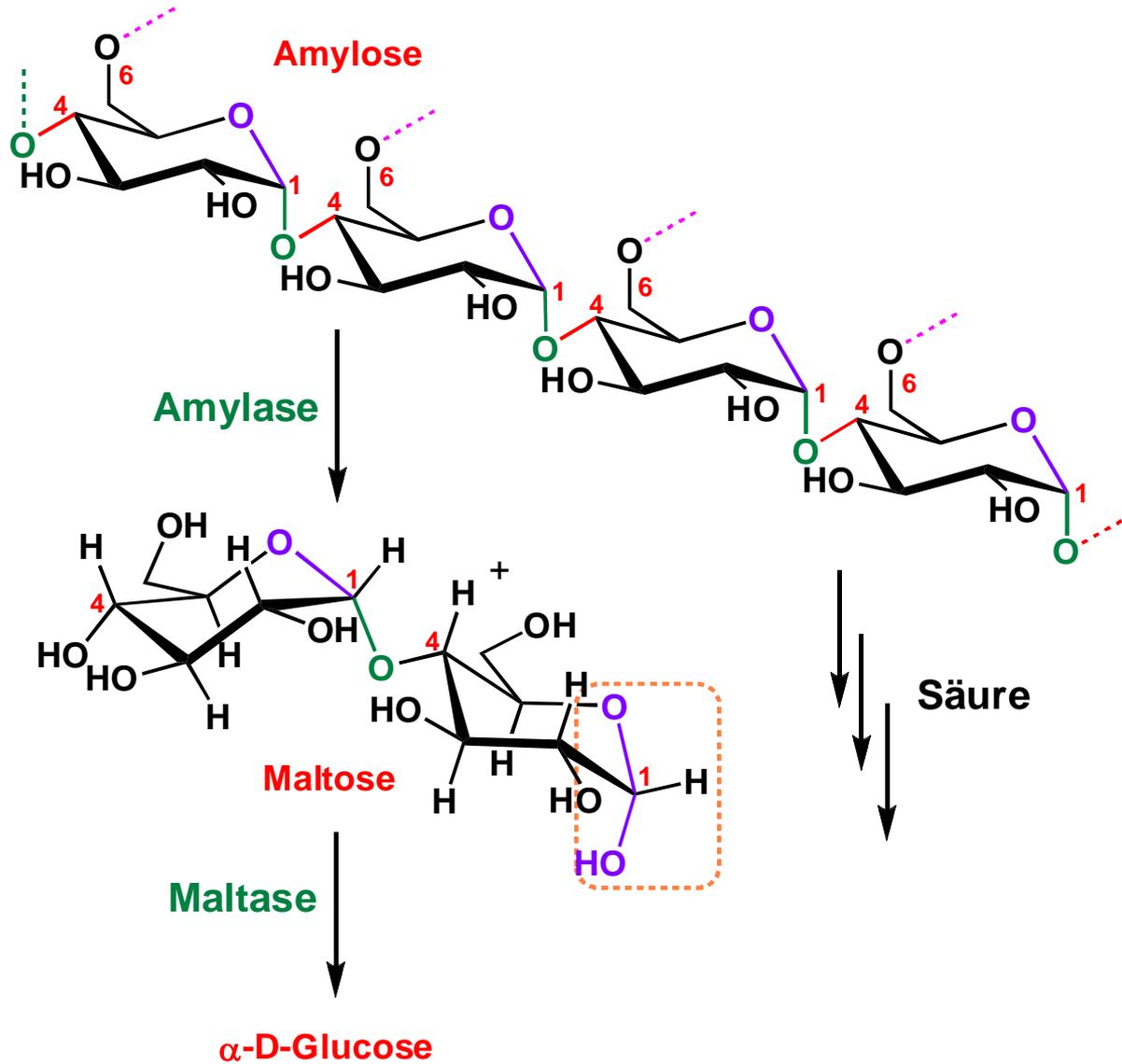
- Helixstruktur mit „durchgängigem“ Hohlraum bei Raumtemperatur
- Einlagerung von Iod
- Lineare Anordnung führt zu Farbeffekt
- Störung bei erhöhter Temperatur

• gewinkelt, vgl. Maltose

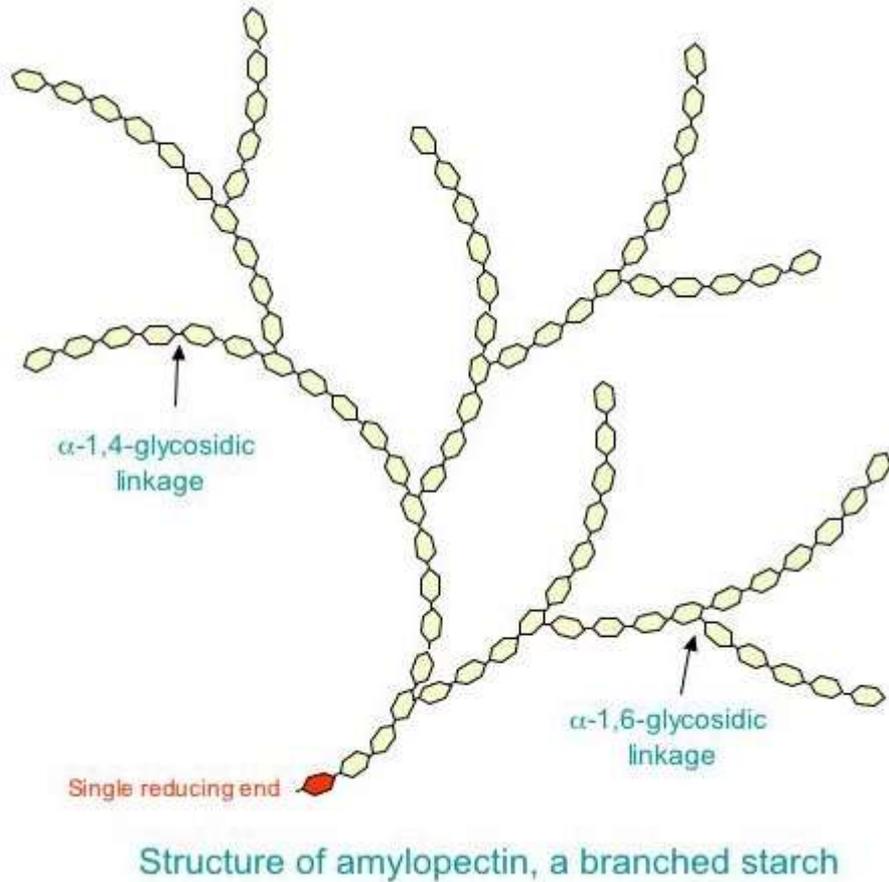


### Iod-Stärke-Reaktion





## Amylopektin

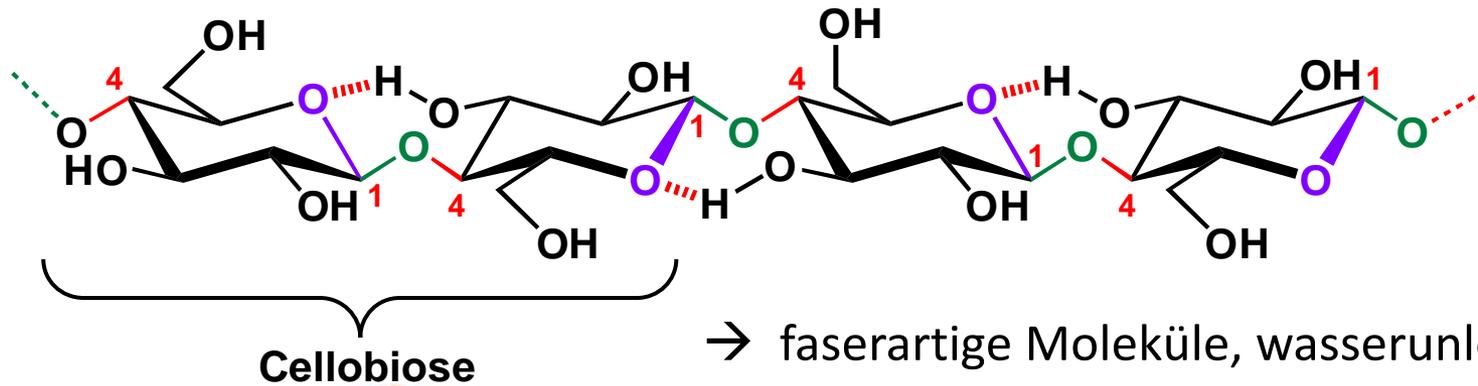


## Glykogen



# Cellulose

Grundstruktur: **1,4- $\beta$** glycosidische Verknüpfung von  **$\beta$ -D-Glucose**einheiten

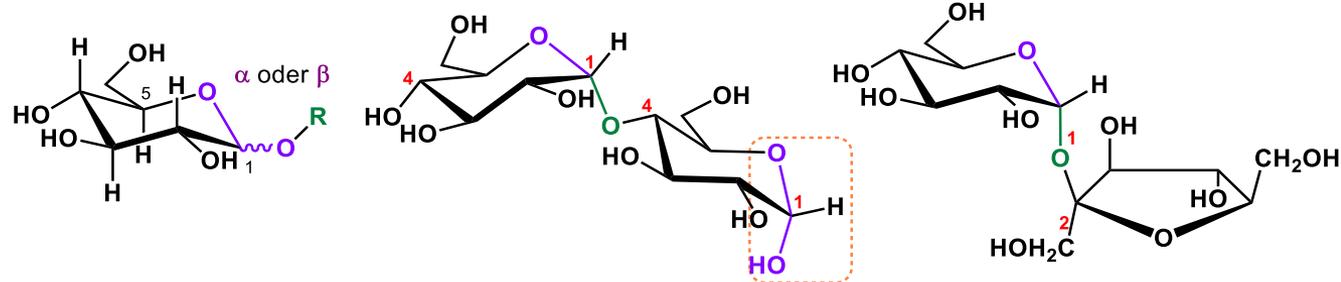
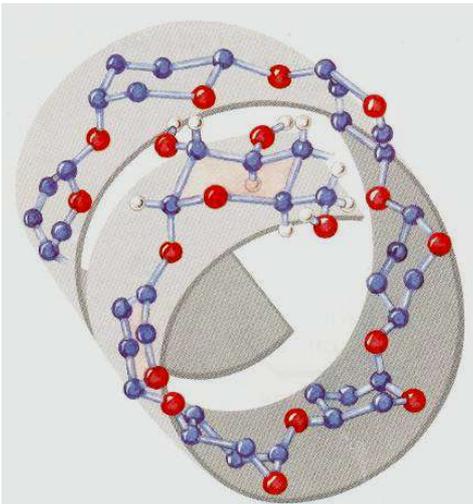
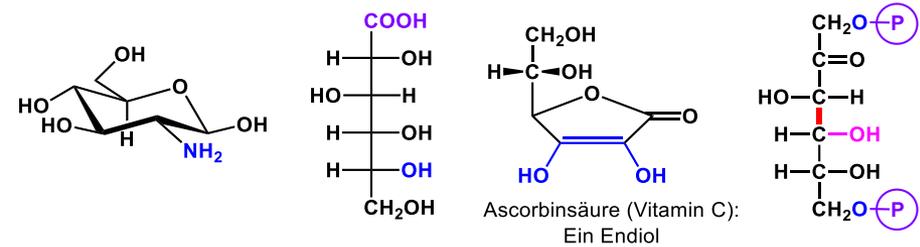
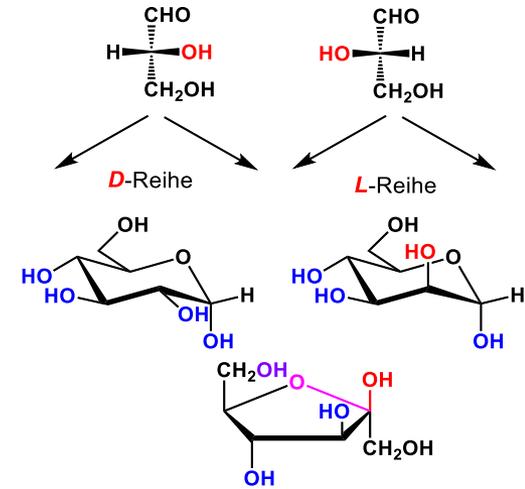


→ faserartige Moleküle, wasserunlöslich  
Cellulose unter dem Mikroskop:



# Zusammenfassung: Kohlenhydrate III

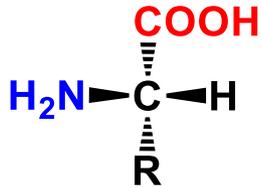
- $C_n(H_2O)_n$ : Photosynthese und Verbrennung
- Zuckerstammbäume ausgehend von D,L-Glycerinaldehyd
- Tetrosen/Pentosen/Hexosen – Aldosen/Ketosen
- Chiralitätszentren: Enantiomere, Diastereomere, Epimere
- cyclische Halbacetale, Anomere ( $\alpha/\beta$ ), Pyranosen und Furanosen
- Oxidation und Reduktion
- Endiolform (z. B. Vitamin C)
- Phosphatierung
- Vollacetale: glykosidische Bindung, O- /N-Glycoside
- Disaccharide Typ I und II
- Polysaccharide:  
Stärke/Glykogen – Cellulose



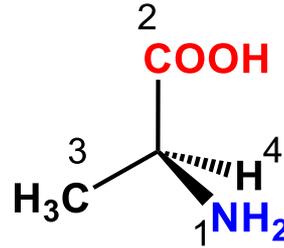
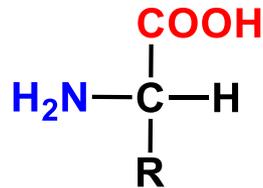
# 13. Aminosäuren und Peptide

## 13.1 Aminosäuren

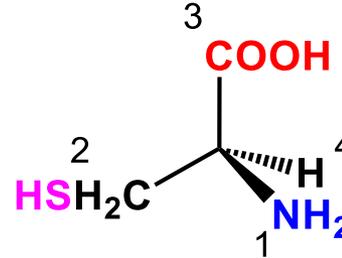
### $\alpha$ -Aminocarbonsäuren



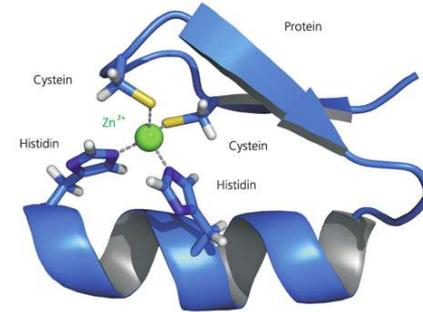
L-



(S)-Alanin

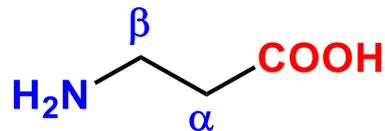


(R)-Cystein



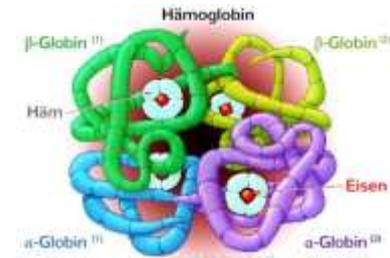
proteinogen: 20 (+1)

essentiell: 10 (+1)

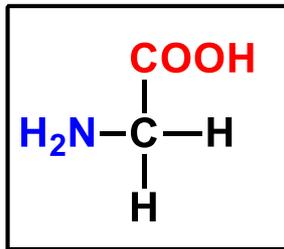


$\beta$ -Alanin

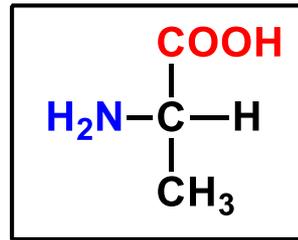
nicht proteinogen  
in Pantothensäure (Coenzym A)



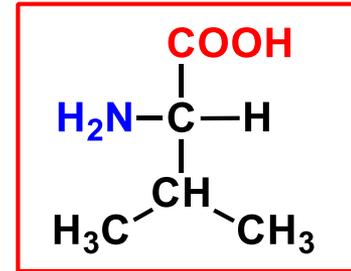
Aminosäuren mit **unpolaren** aliphatischen Seitenketten



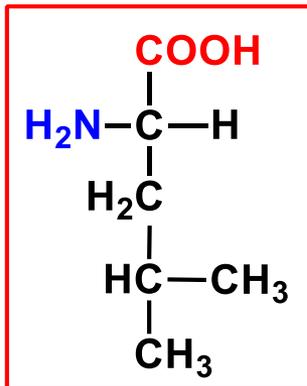
Glycin  
Gly, G



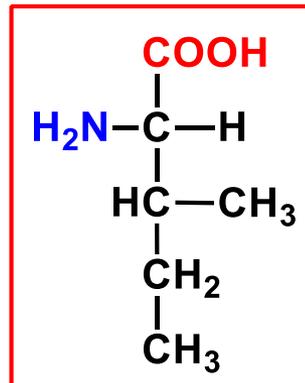
Alanin  
Ala, A



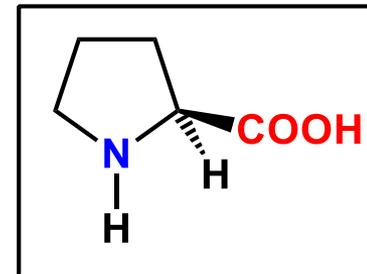
Valin  
Val, V



Leucin  
Leu, L

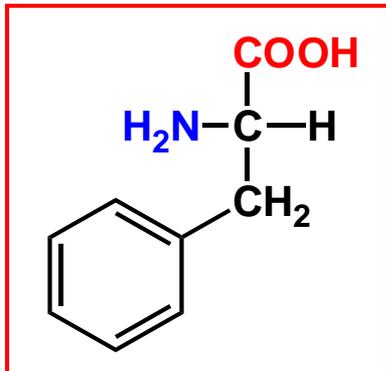


Isoleucin  
Ile, I

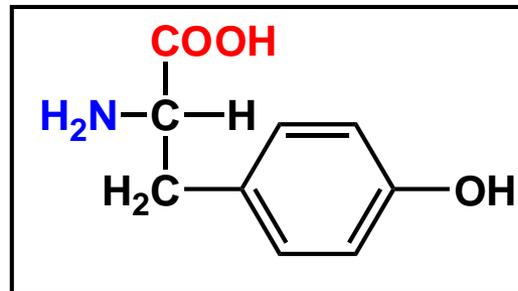


Prolin  
Pro, P

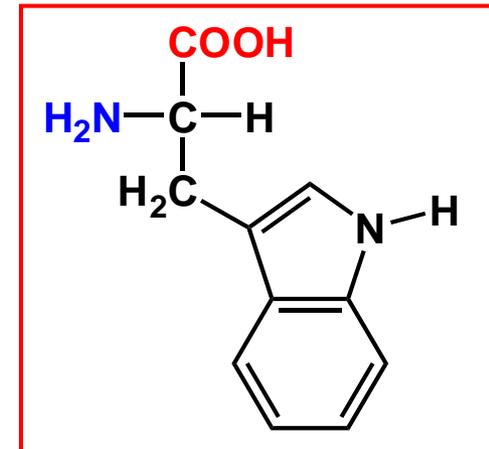
mit **aromatischen** Seitenketten



Phenylalanin  
Phe, F



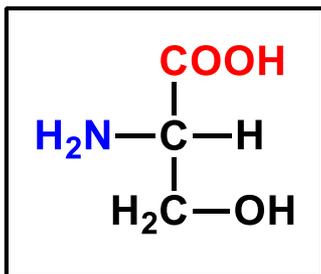
Tyrosin  
Tyr, Y



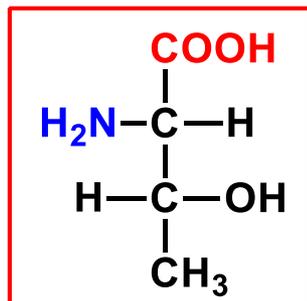
Tryptophan  
Try, W

aber:  
aus Phenylalanin !

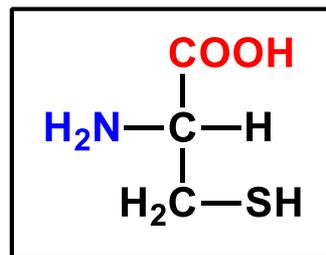
mit **polaren**, ungeladenen (neutralen) Seitenketten



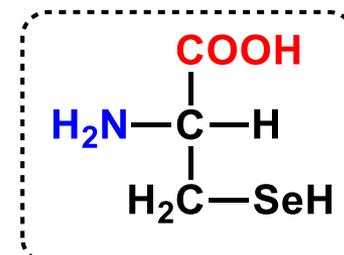
Serin  
Ser, S



Threonin  
Thr, T

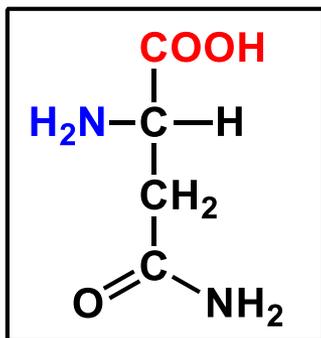


Cystein  
Cys, C

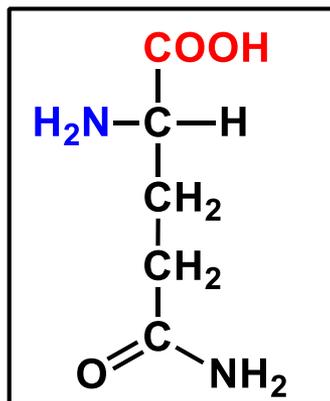


Selenocystein  
Sec, U

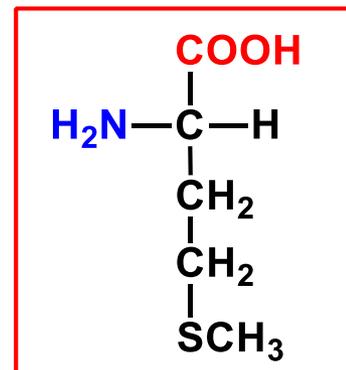
Nr. 21



Asparagin  
Asn, N

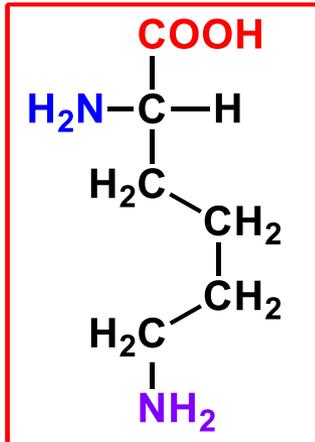


Glutamin  
Gln, Q

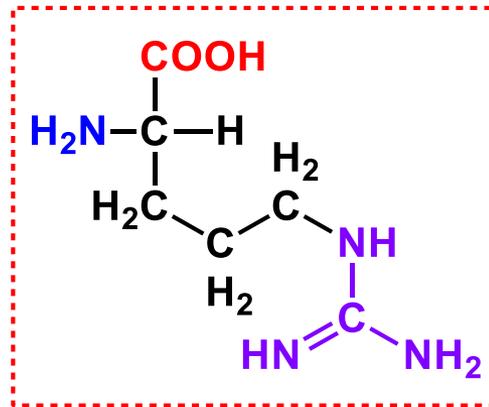


Methionin  
Met, M

mit polaren, **basischen** Seitenketten

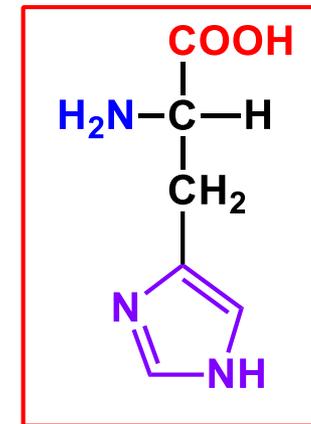


**Lysin**  
Lys, K



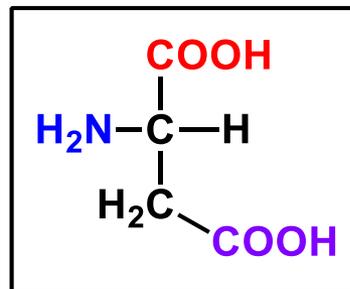
**Arginin**  
Arg, R

Heranwachsende: essentiell

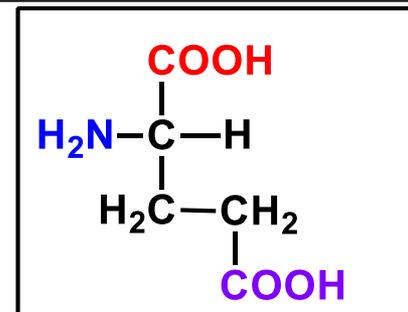


**Histidin**  
His, H

mit polaren, **sauren** Seitenketten

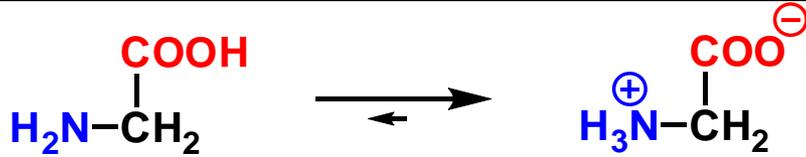


**Asparaginsäure**  
Asp, D



**Glutaminsäure**  
Glu, E

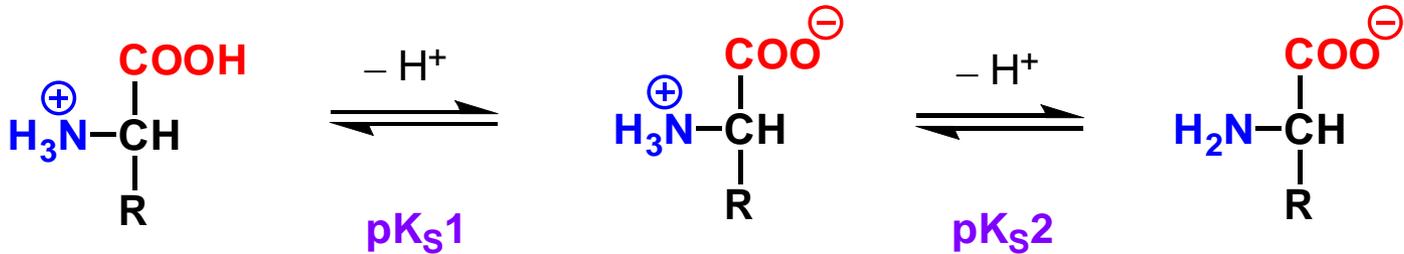
Aminosäuren als Betaine, Zwitterionen, Ampholyte



Glycin:  
 $pK_S \sim 10.0$   
 $pK_B \sim 12.0$

$pK_S$  Carbonsäure:  $\sim 4.8$   
 $pK_B$  Amin:  $\sim 3.4$

$pK_S$  Ammonium:  $\sim 10.6$   
 $pK_B$  Carboxylat:  $\sim 9.2$



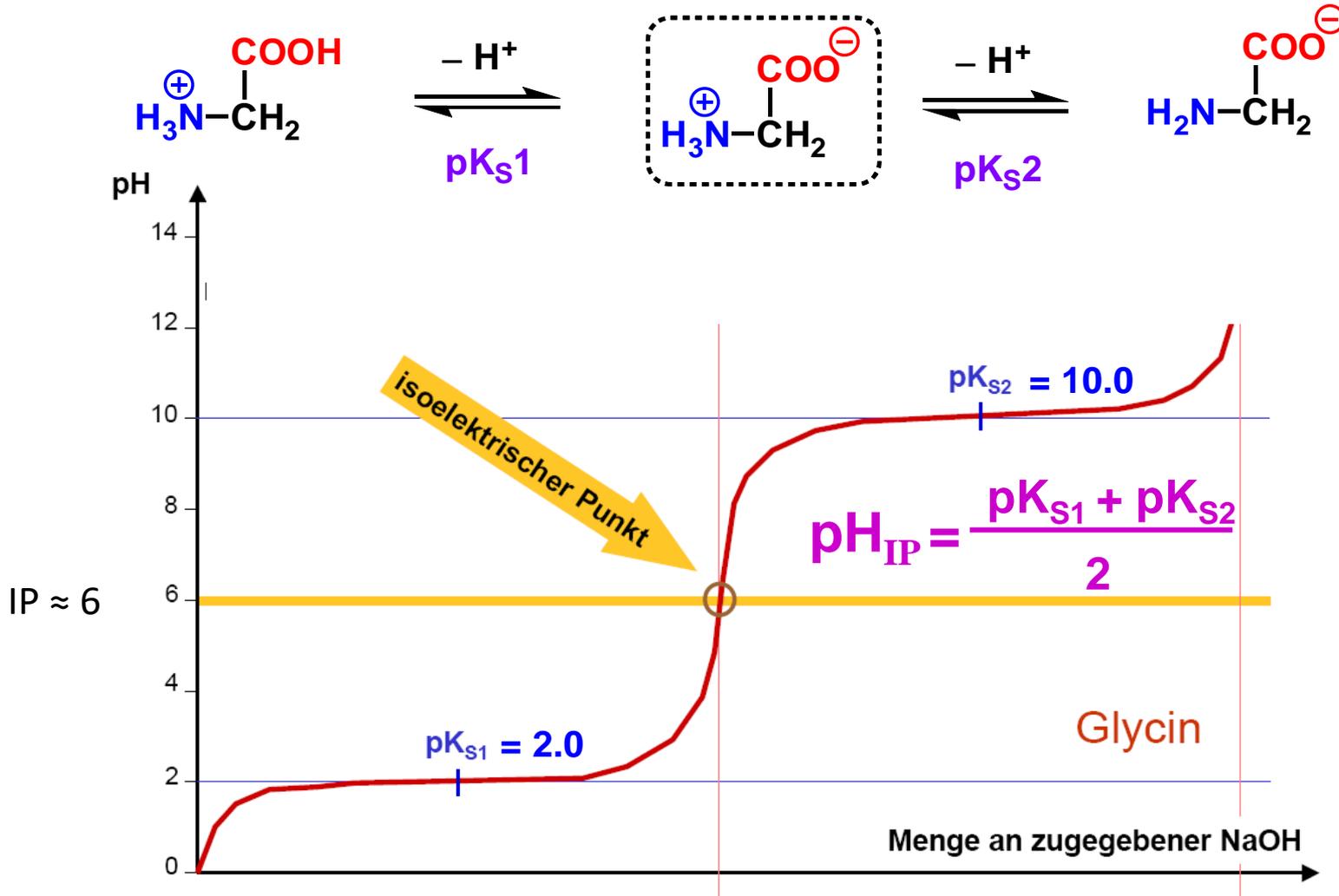
positiv  
geladen

neutral bei einem  
definierten pH-Wert:  
„**Isoelektrischer Punkt**“

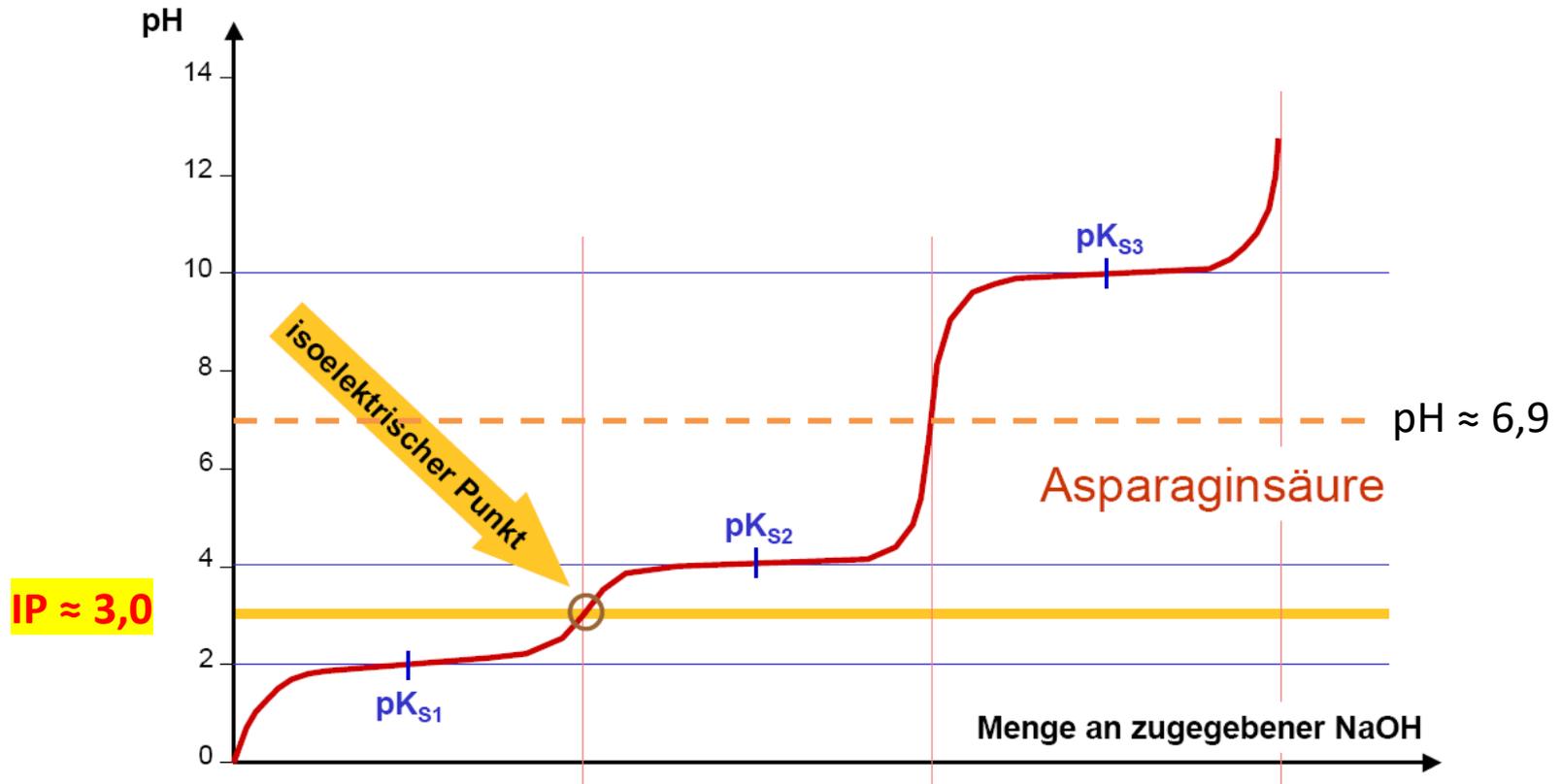
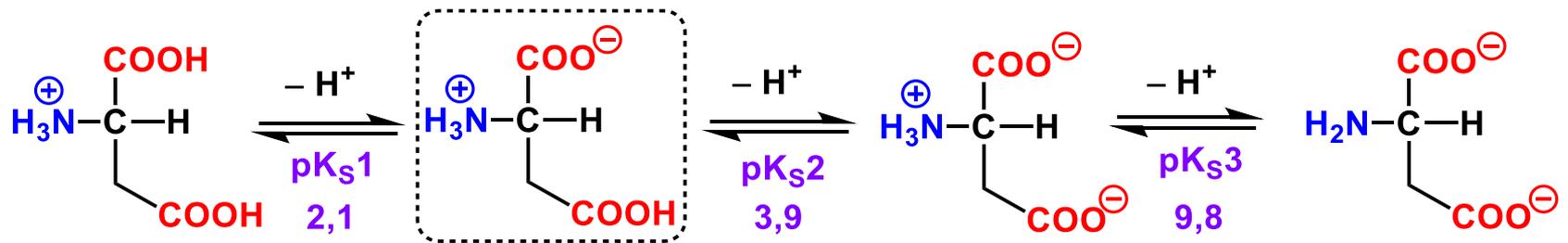
negativ  
geladen

$$pH_{IP} = \frac{pK_{S1} + pK_{S2}}{2}$$

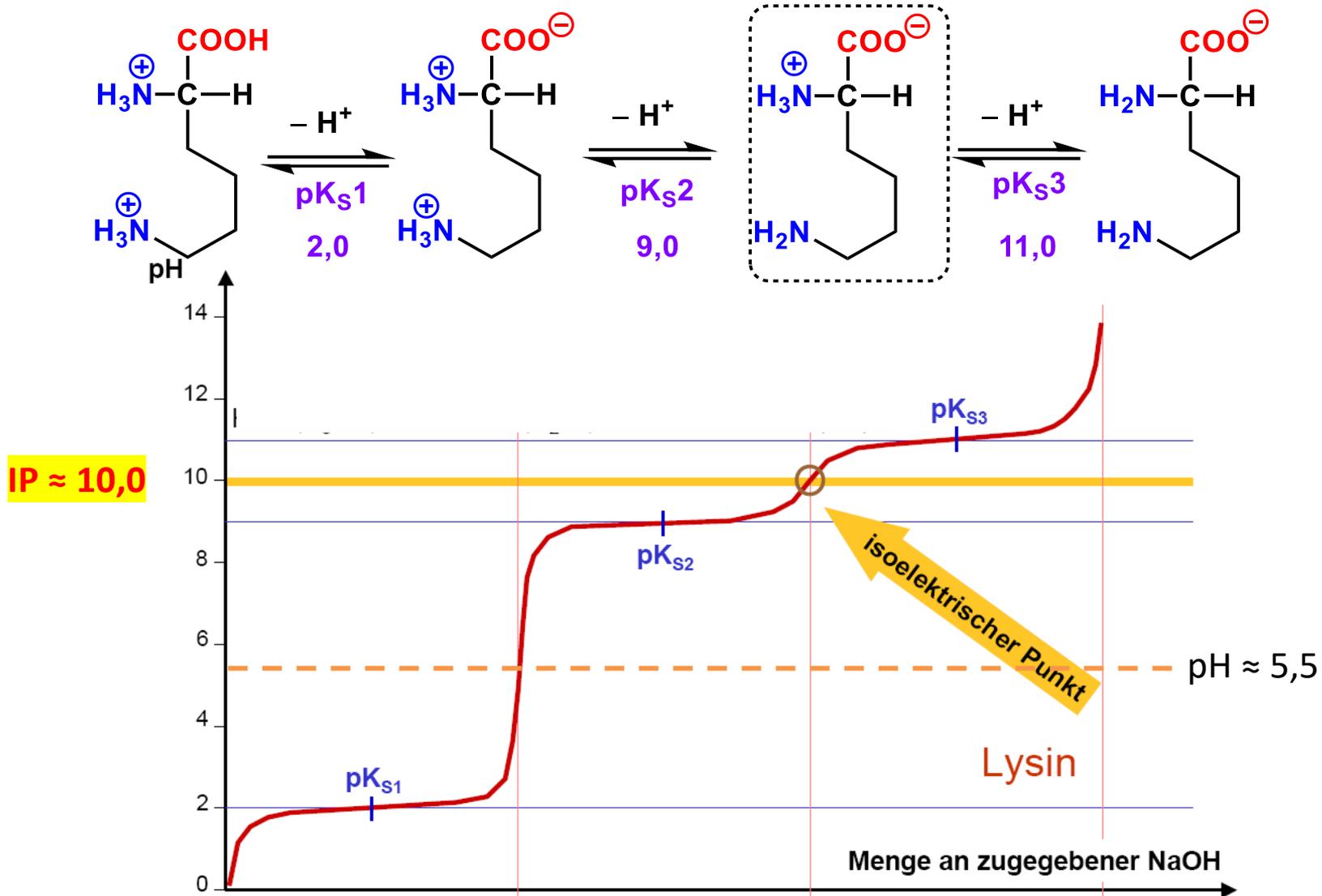
Titrationkurve einer **neutralen** Aminosäure



### Titrationskurve einer sauren Aminosäure



Titrationskurve einer **basischen** Aminosäure

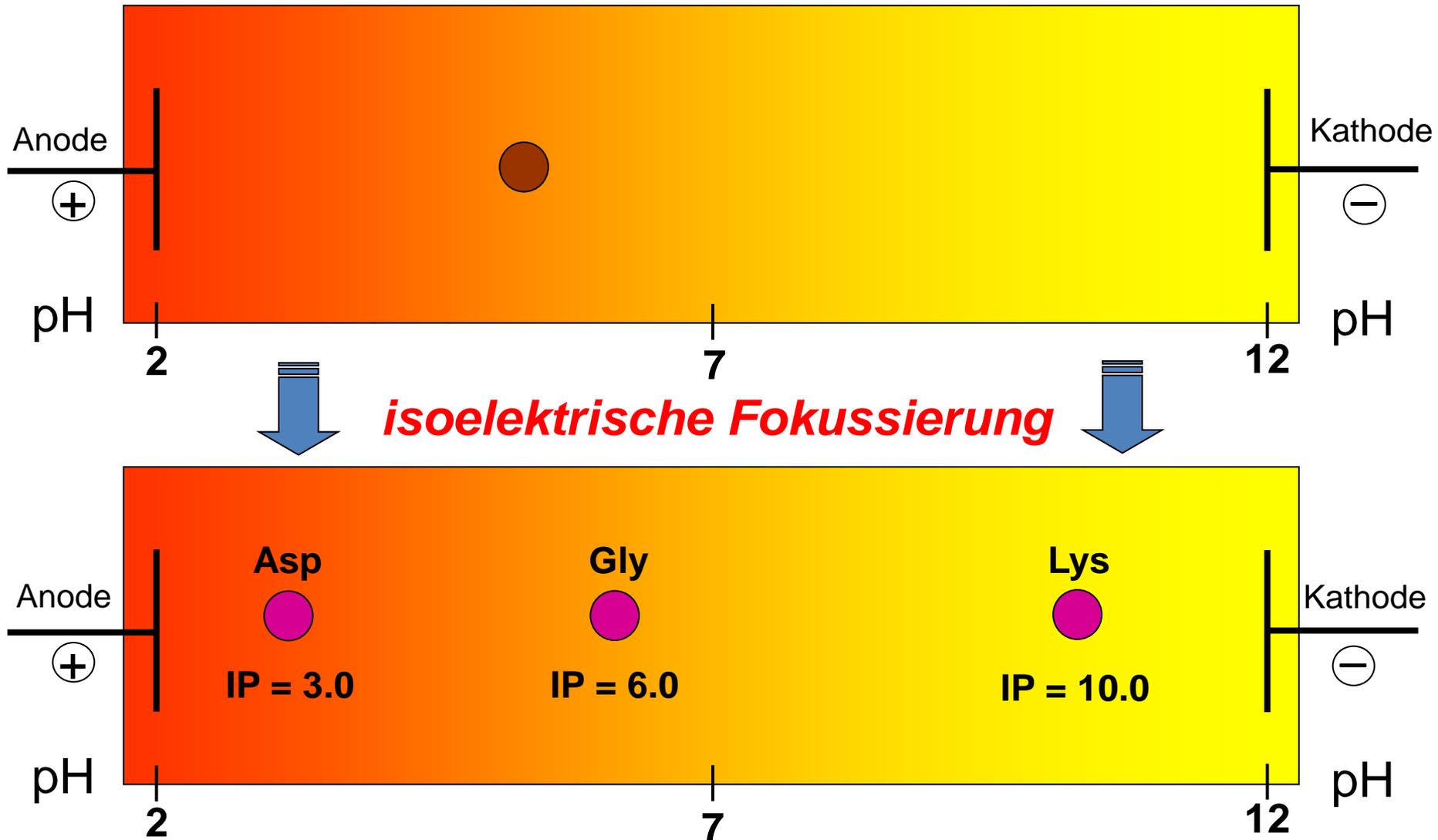


Aminosäure	IP
Asparaginsäure	2,77
Glutaminsäure	3,22
Asparagin	4,38
Glutamin	4,40
Cystein	5,05
Phenylalanin	5,48
Tyrosin	5,66
Serin	5,68
Methionin	5,74
Tryptophan	5,89

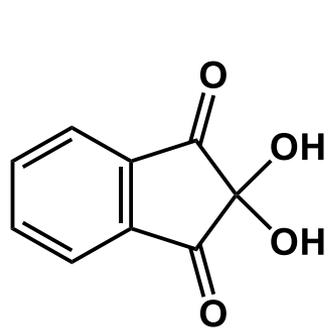
Aminosäure	IP
Valin	5,96
Glycin	5,97
Isoleucin	5,98
Alanin	6,00
Threonin	6,00
Leucin	6,02
Prolin	6,30
Histidin	7,59
Lysin	9,74
Arginin	10,76

Quelle: Wachter-Hauser-Reibnegger, Chemie in der Medizin, de Gruyter 2008

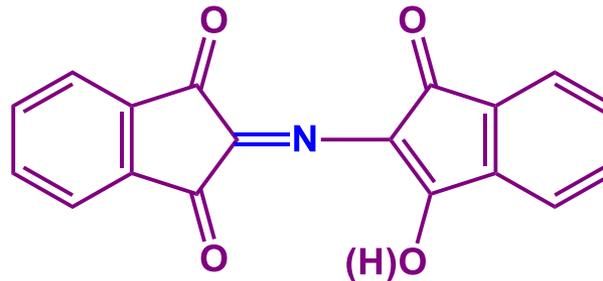
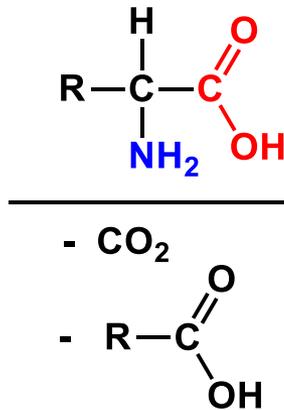
Nachweis von Aminosäuren: über den **isoelektrischen Punkt (IP)**



## Nachweis von Aminosäuren: Ninhydrin-Test (Versuch 5.3)



"Ninhydrin"



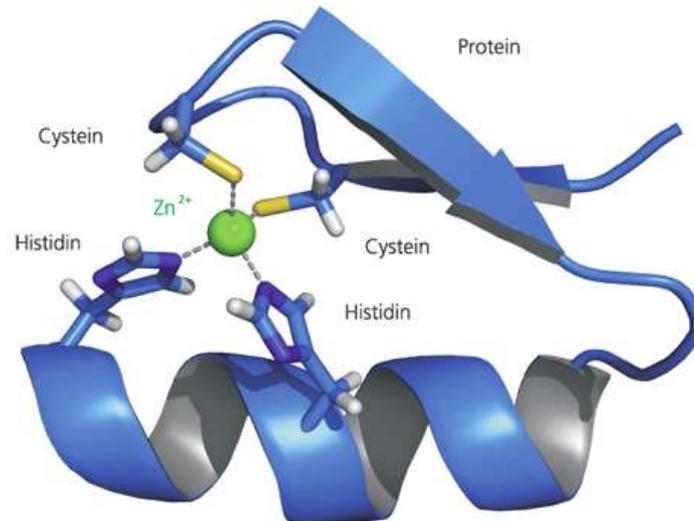
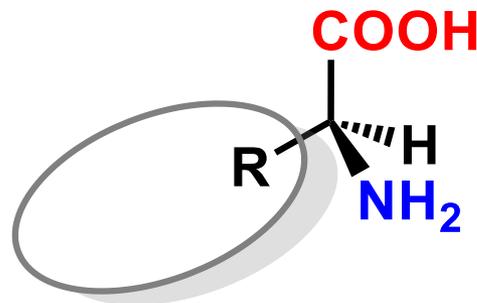
violetter Farbstoff



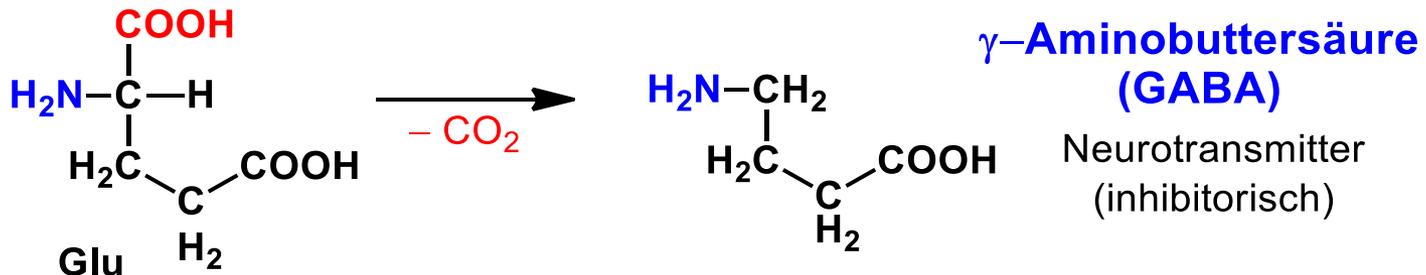
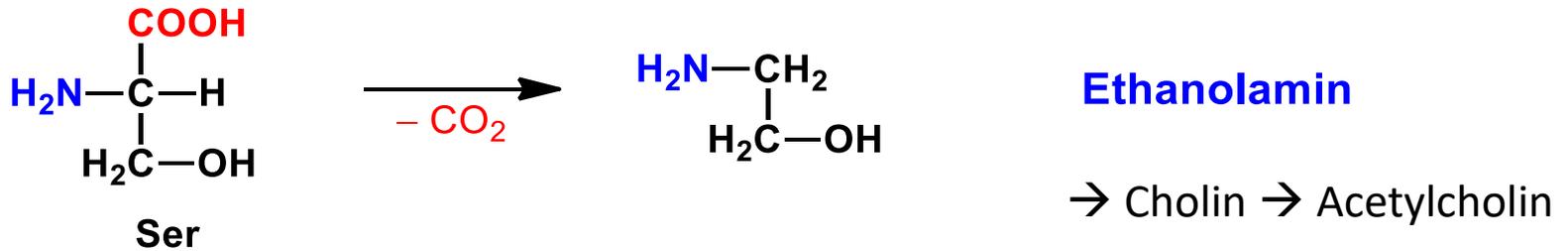
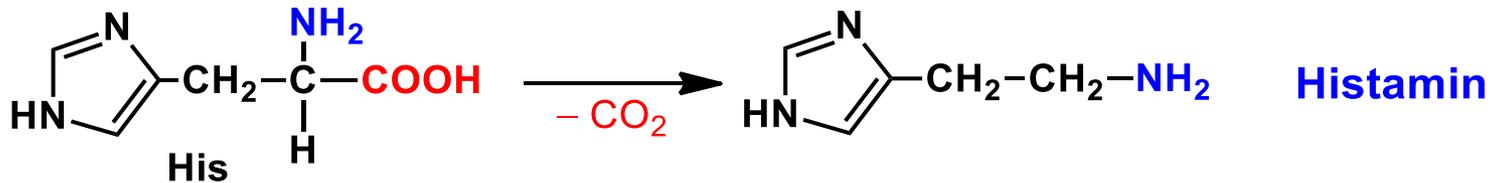
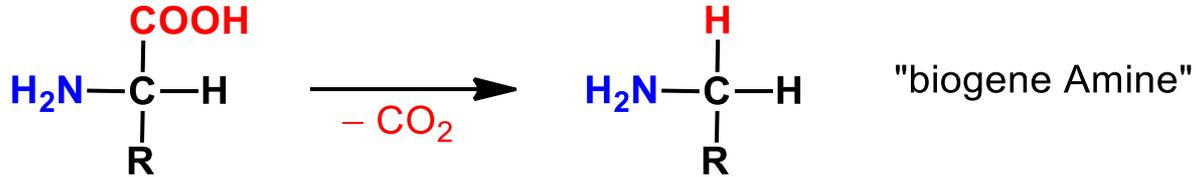
## Seitenketten:

- Volumen
- Polarität
- Ladungen
- Komplexbildung
- chemische Reaktion
- u.a.

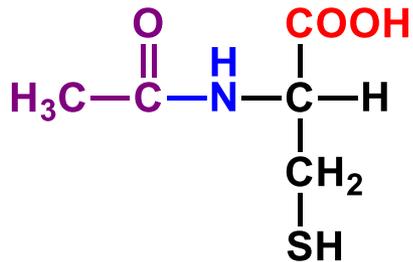
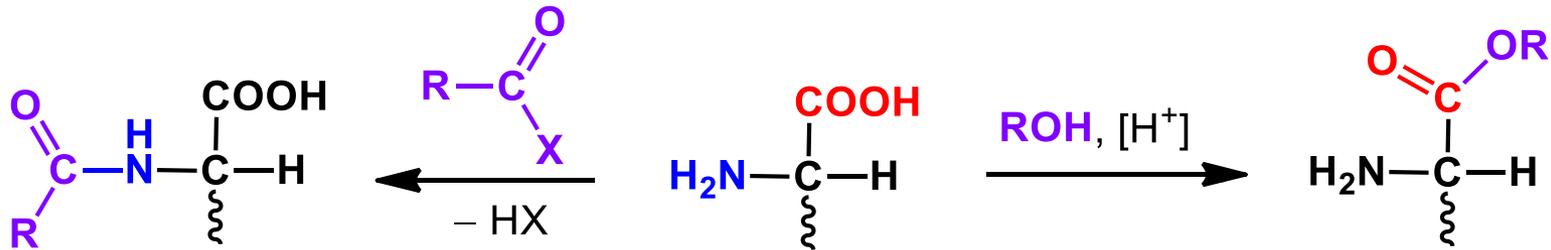
→ sterische, physikalische, chemische Wechselwirkungen



## Decarboxylierung von Aminosäuren



## Acylierung und Veresterung von Aminosäuren



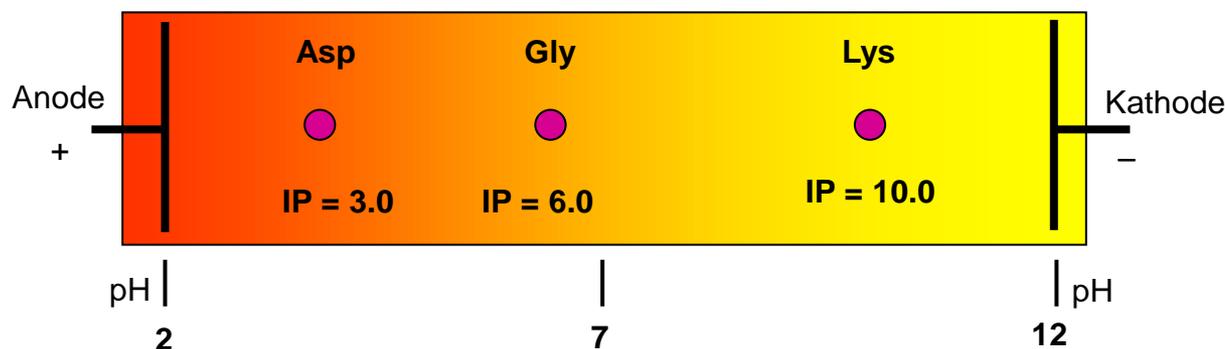
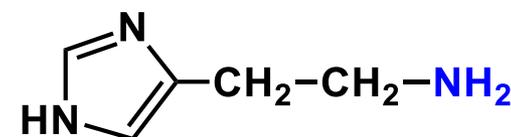
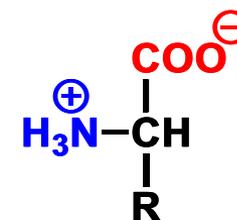
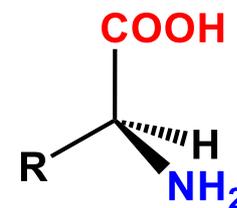
N-Acetylcystein

Mucolytikum, Antioxidans



# Zusammenfassung: Aminosäuren und Peptide I

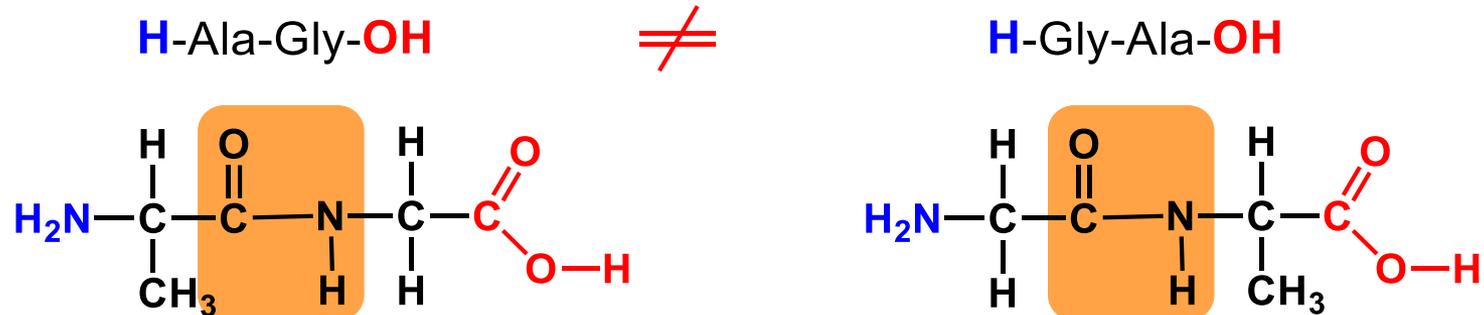
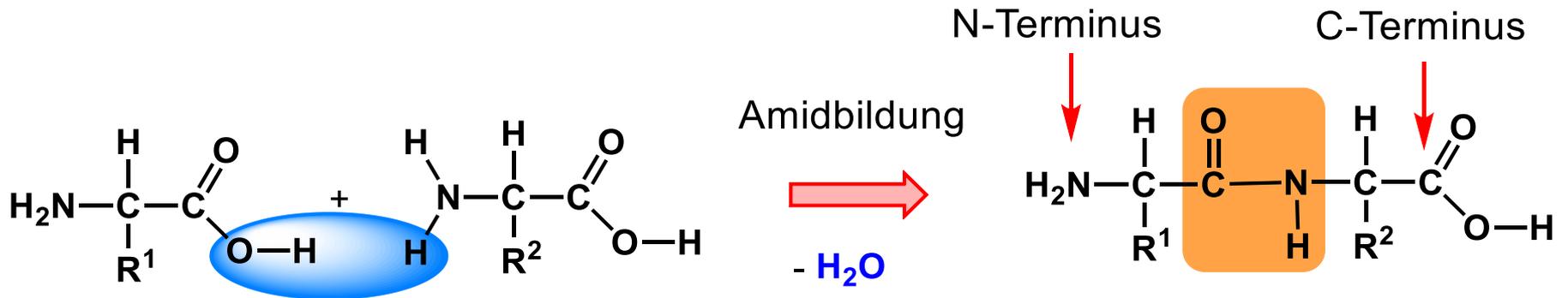
- insbesondere  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren
- proteinogen, z. T. essentiell
- Einteilung nach Seitenkette, Buchstaben-Codes
- Betaine, Ampholyte, Titration, isoelektrischer Punkt
- Decarboxylierung zu biogenen Aminen
- Peptidbindung als Spezialfall der Amidbindung
- Peptidsynthese, Sequenzanalyse
- Polypeptide: Primär-, Sekundär-, Tertiär-, Quartärstruktur
- Proteine
- Enzyme als Biokatalysatoren
- synthetische Polyamide



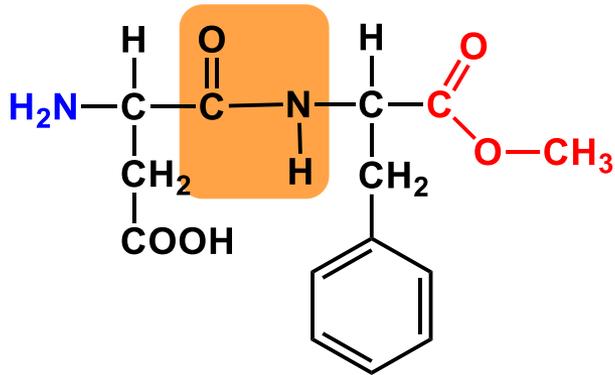
$$pH_{IP} = \frac{pK_{S1} + pK_{S2}}{2}$$

## 13.2 Peptide, Polypeptide, Primärstruktur

### Peptidbindung und Dipeptide:



### H-Asp-Phe-OCH<sub>3</sub>



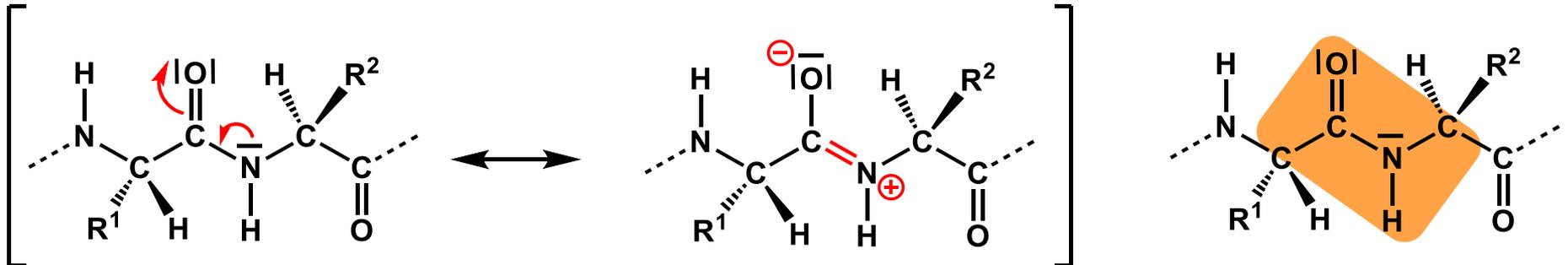
### Aspartam

„Phenylalaninquelle“:

nicht bei Patienten mit **Phenylketonurie**

- angeborene Stoffwechselstörung (1 : 80.000)
- Anreicherung von Phe
- → Hirnschädigung (Störung der geistigen Entwicklung)

## Mesomerie und Geometrie der Peptidbindung



- „**Peptid-Mesomerie**“
- 6 Atome der Peptidbindung in **einer Ebene**
- Partieller Doppelbindungscharakter der C–N –Bindung
- Sterische Fixierung; meist **trans** an „-C=N-“

2 beliebige Aminosäuren



$2^2 = 4$  Konstitutionsisomere

Dipeptide:

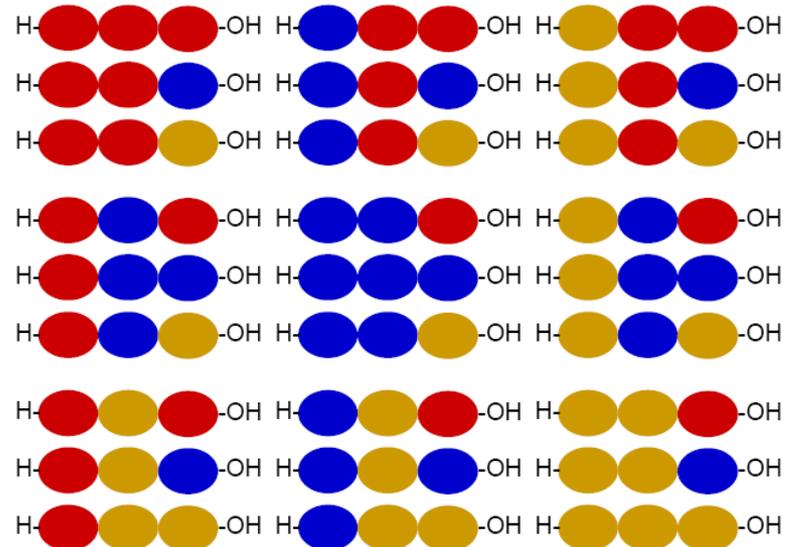


3 beliebige Aminosäuren



$3^3 = 27$  Konstitutionsisomere

Tripeptide:



**Oligopeptide:** 2-10 AS

**(Poly)Peptide:** 11-100 AS      MG      bis 10.000 (1-10 kDa)

**Proteine:** >100 AS      MG      10-1000 kDa

**Primärstruktur: Aminosäuresequenz:** Abfolge der Aminosäuren in der Kette

Peptidsynthese

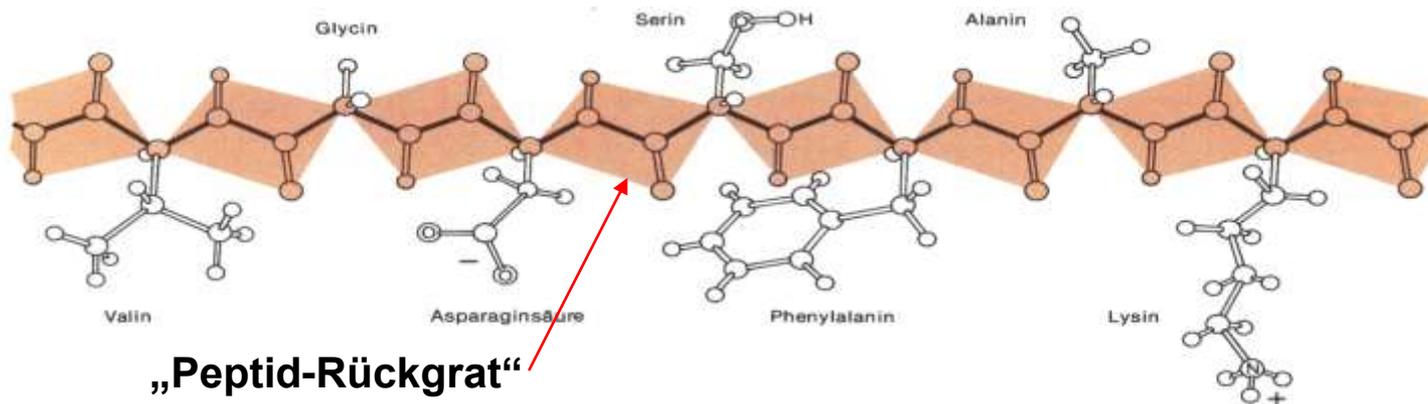
Biosynthese

Sequenzanalyse

Peptidspaltung

sequenziell im Labor:  
automatisiert

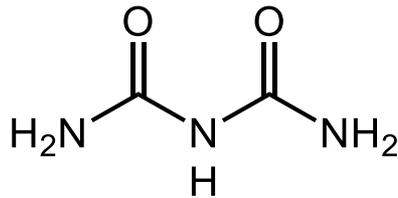
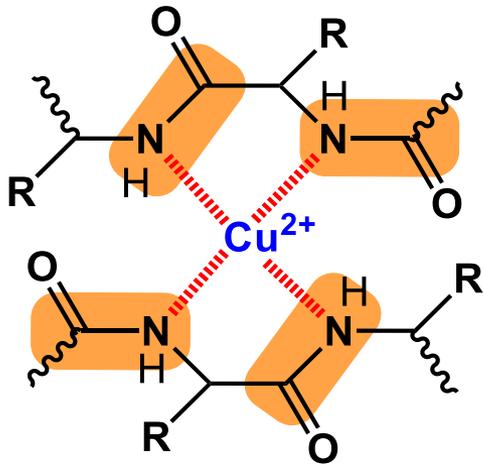
Geometrie in der Primärstruktur:



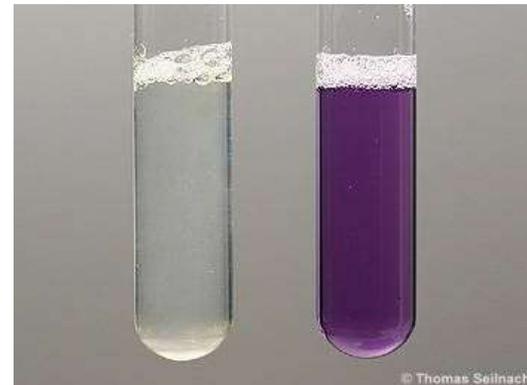
## “Biuret-Reaktion”

Verbindungen mit mindestens **zwei Peptidbindungen** geben in wässrig-alkalischer Lösung einen farbigen Komplex mit **zweiwertigen Kupferionen**:

mind. 2 Peptidbindungen



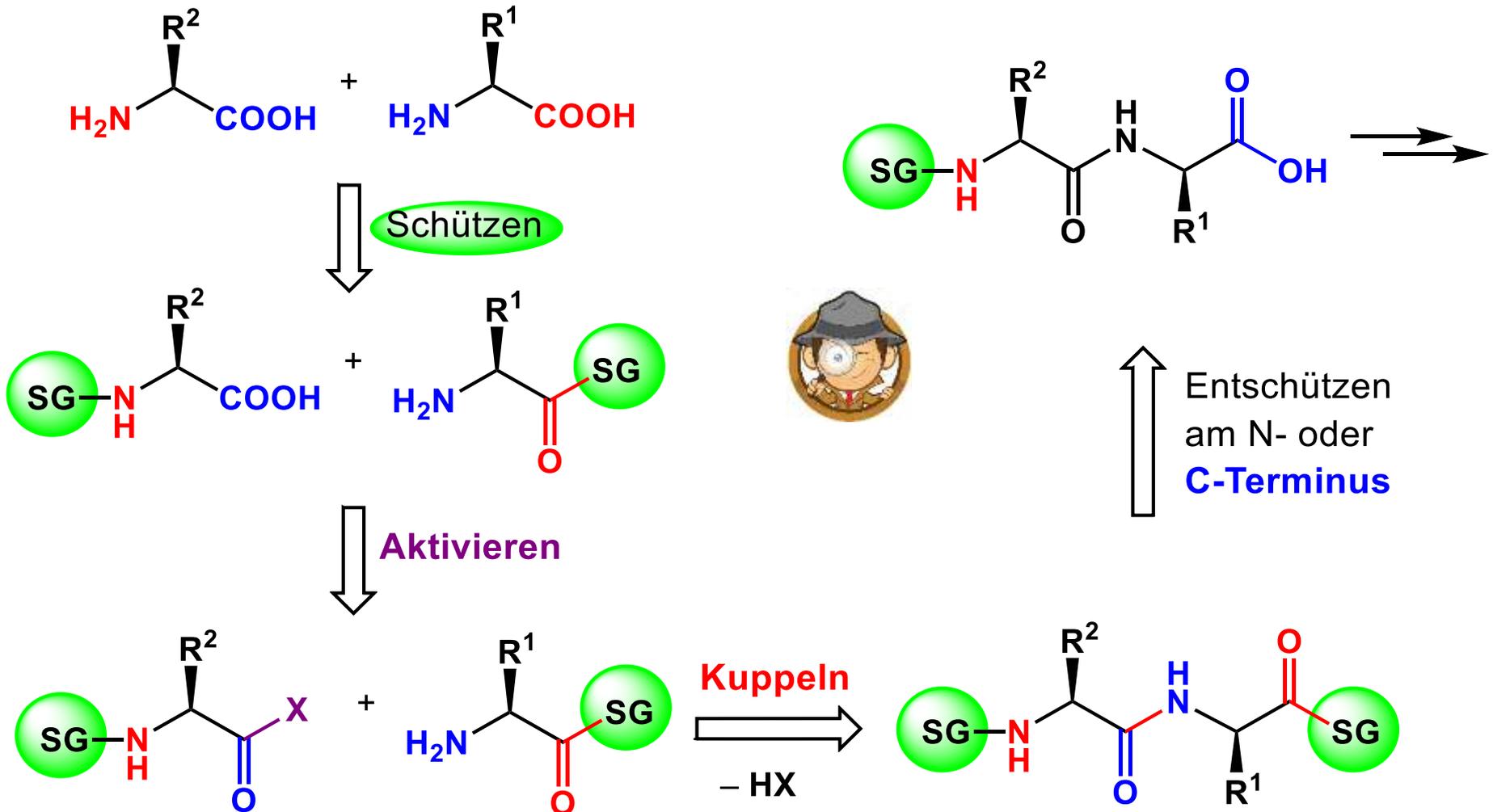
“Biuret”



**(dunkel)violette Lösung**

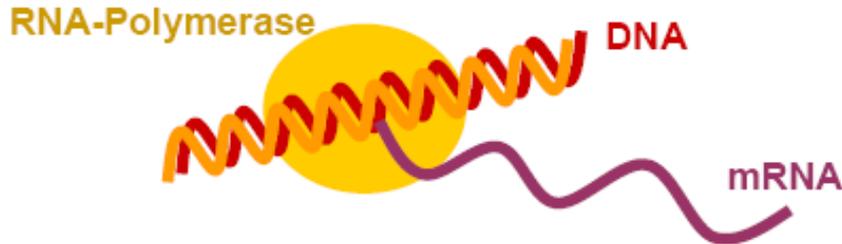
- qualitativer Nachweis für Peptide und Proteine
- quantitative photometrische Bestimmung (Kap. 15.3)

## Peptidsynthese im Labor

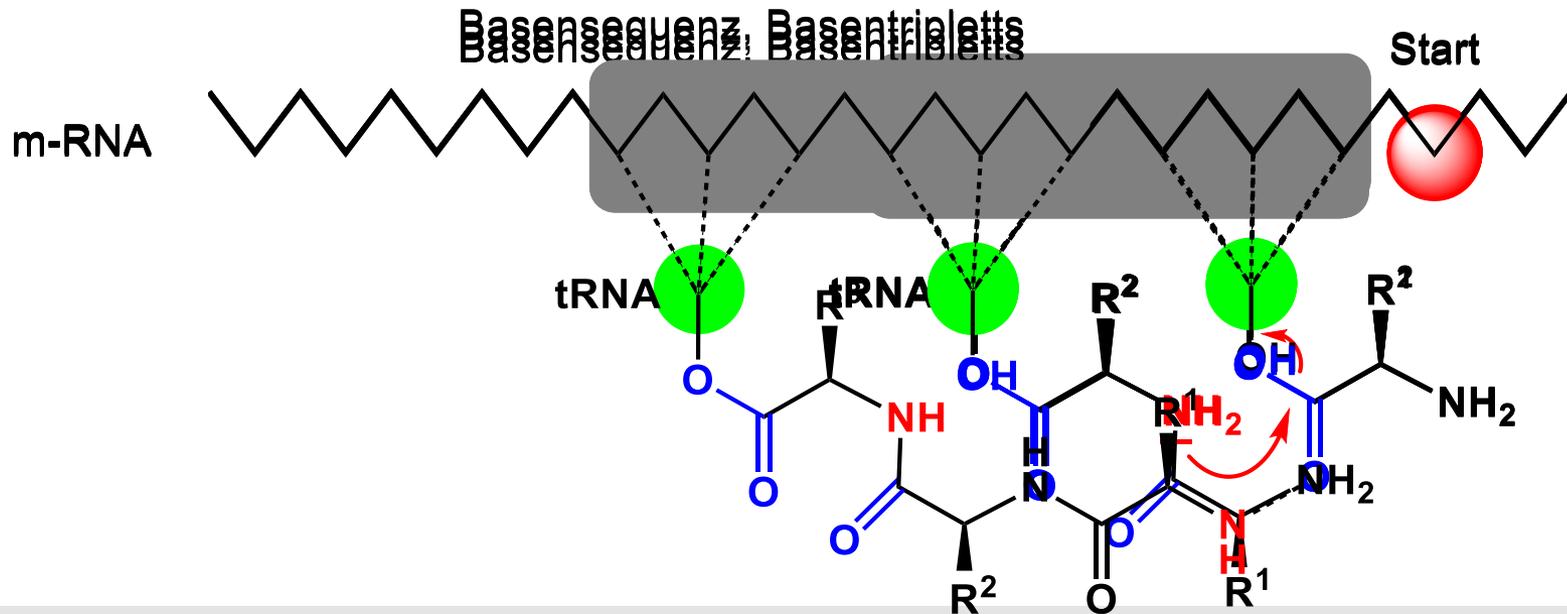
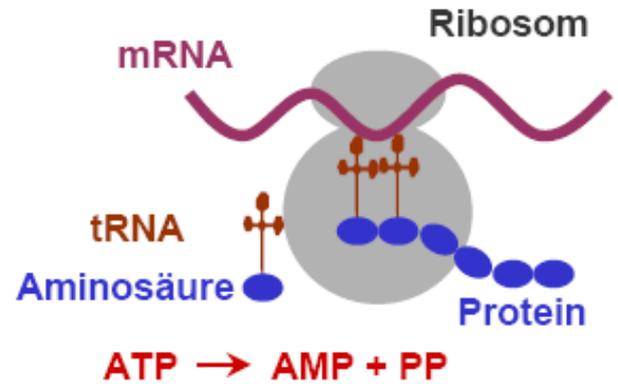


# Protein-Biosynthese

Transkription im Zellkern

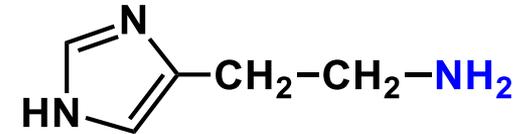
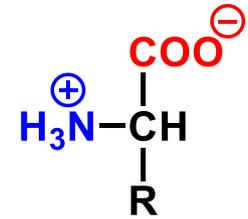
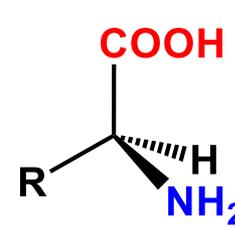


Translation am Ribosom



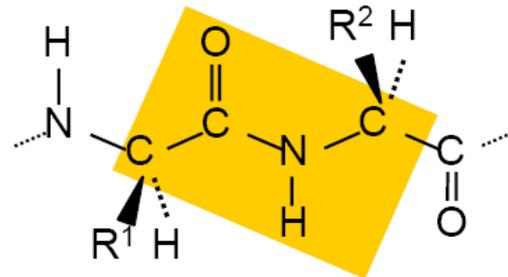
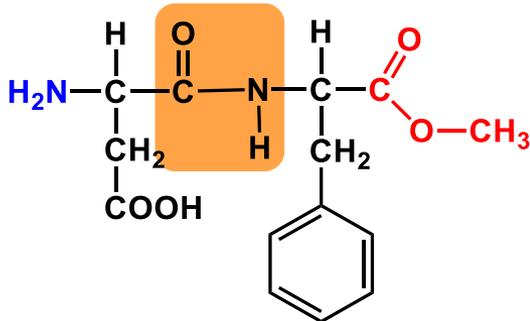
# Zusammenfassung: Aminosäuren und Peptide II

- insbesondere  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren
- proteinogen, z. T. essentiell
- Einteilung nach Seitenkette, Buchstaben-Codes
- Betaine, Ampholyte, Titration, isoelektrischer Punkt
- Decarboxylierung zu biogenen Aminen
- **Peptidbindung als Spezialfall der Amidbindung**
- **Peptidsynthese, Sequenzanalyse**
- **Polypeptide: Primär-,** Sekundär-, Tertiär-, Quartärstruktur
- Proteine
- Enzyme als Biokatalysatoren
- synthetische Polyamide

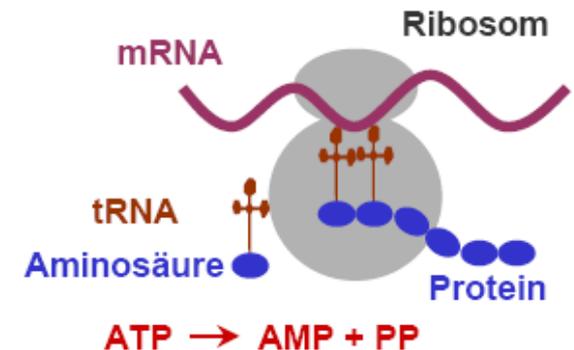


$$pH_{IP} = \frac{pK_{S1} + pK_{S2}}{2}$$

H-Asp-Phe-OCH<sub>3</sub>



Translation am Ribosom

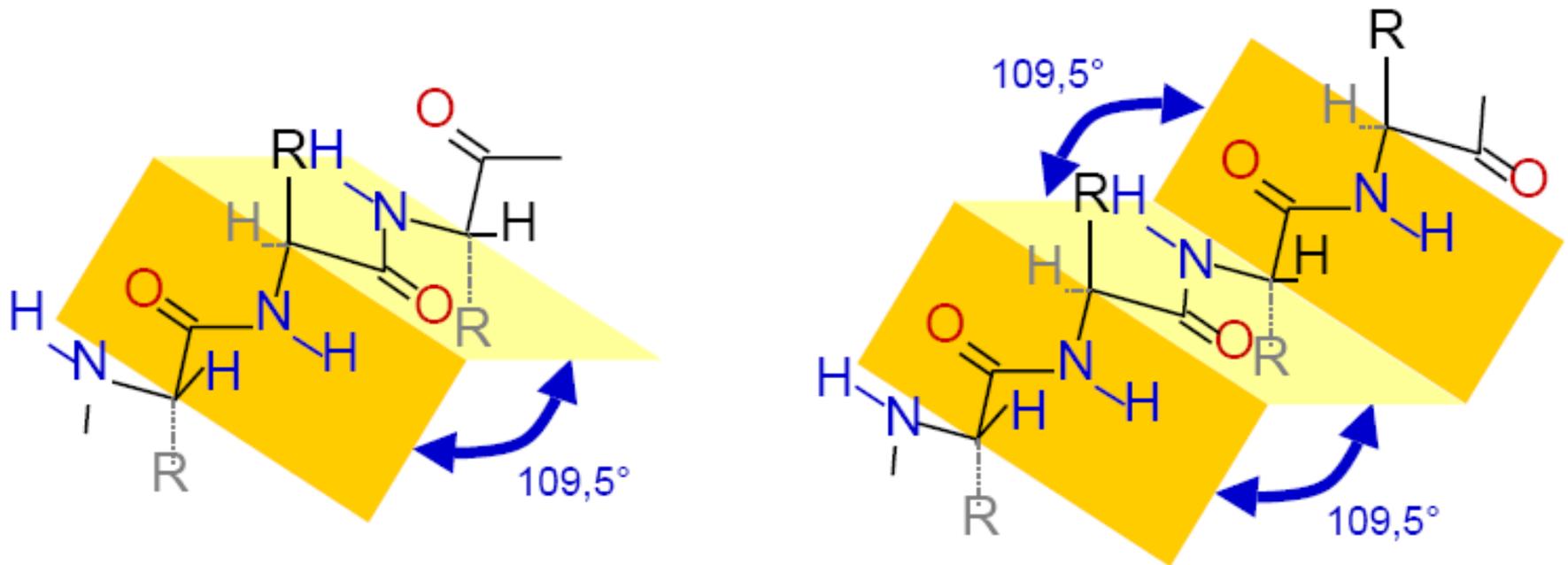


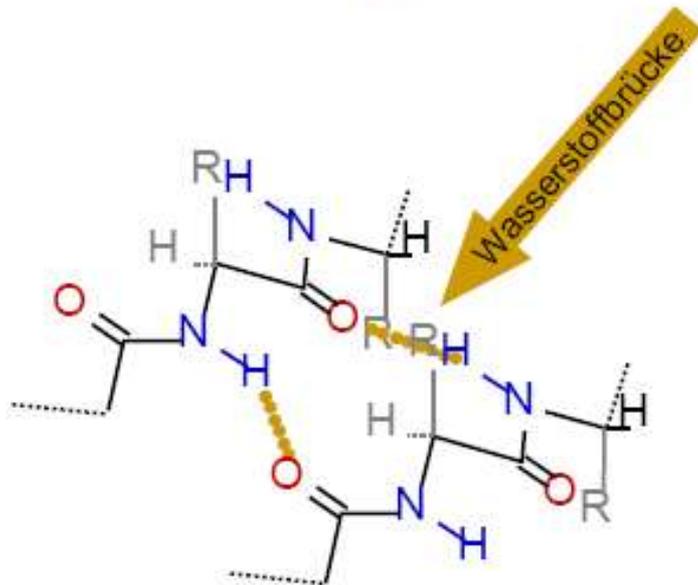
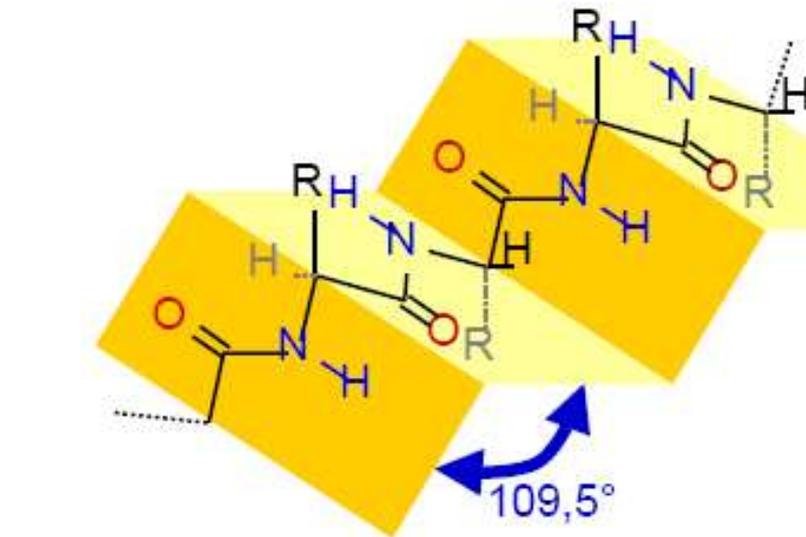
## 13.3 Sekundärstrukturen



Optimierung von Geometrie (Konformation) im Peptid-Rückgrat sowie von polaren Wechselwirkungen / H-Brücken

**Faltblatt** - Struktur:  $\beta$ -Struktur (von  $\beta$ -Keratin)

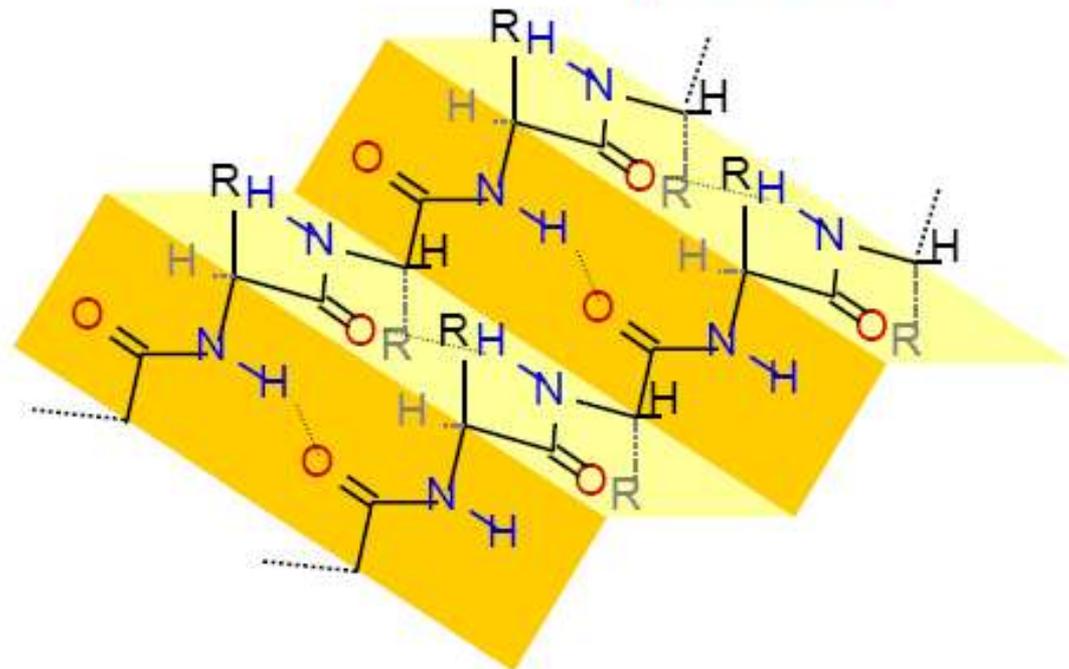




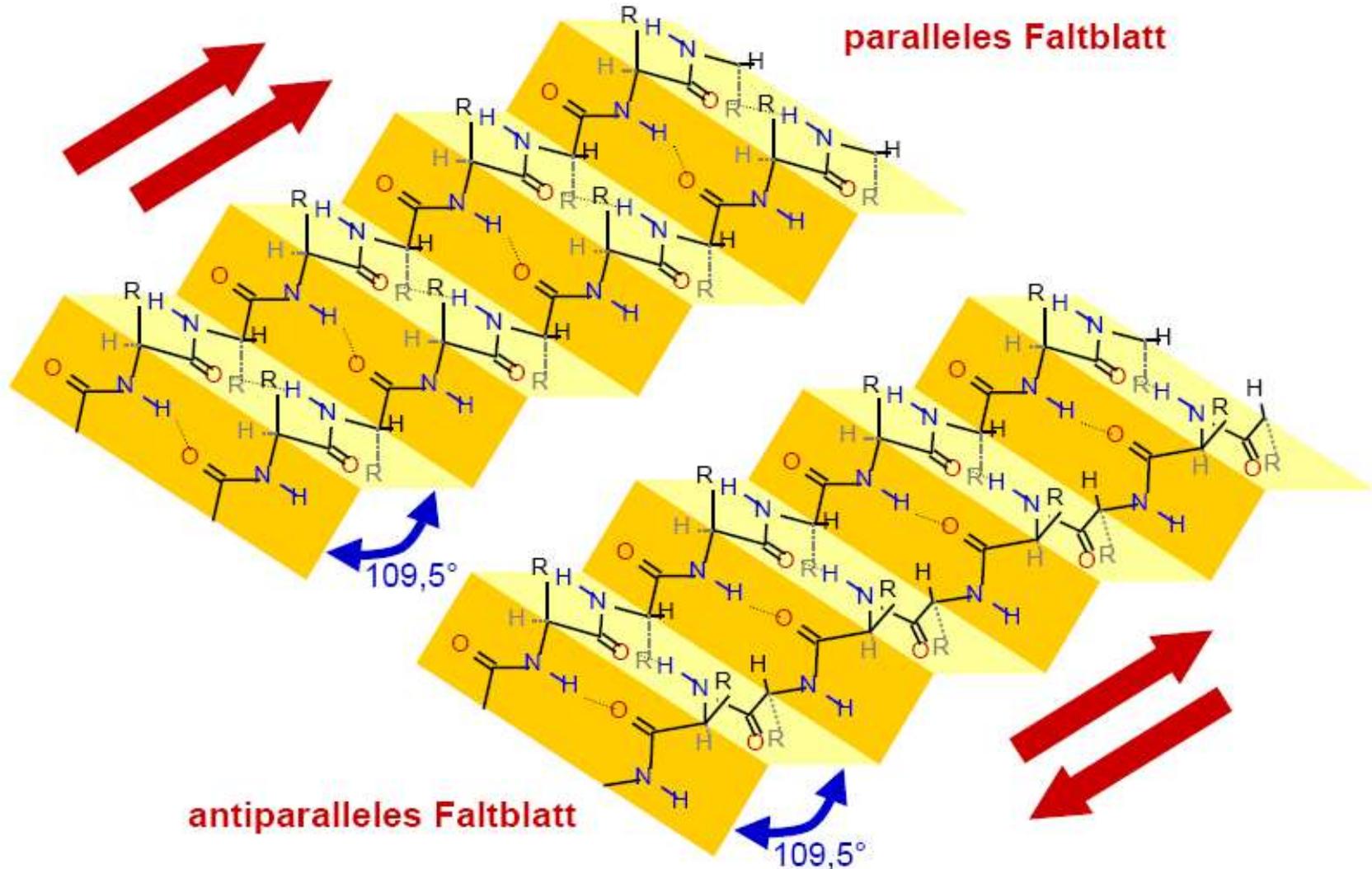
## Peptidkette

- Zusammenlagerung **zweier** gefalteter Kettenabschnitte
- H-Brücken **zwischen** den beiden Kettenabschnitten

## $\beta$ -Faltblatt

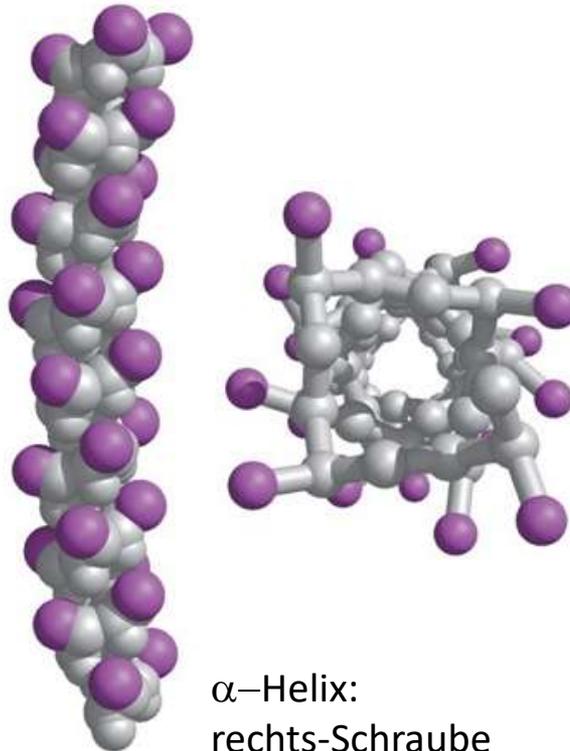
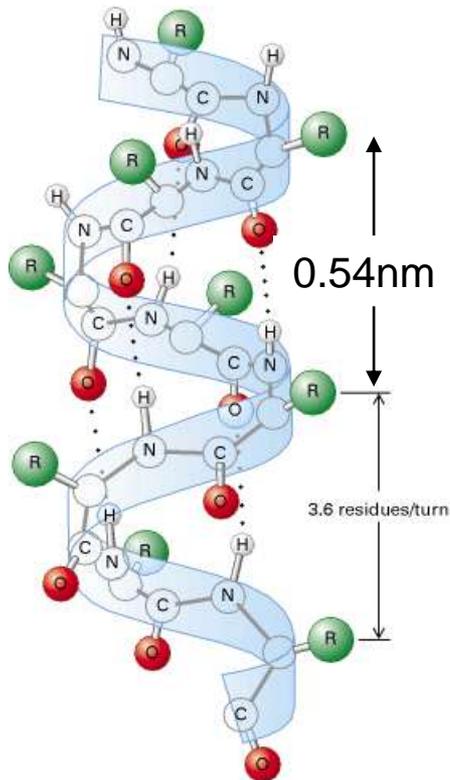


- Seitenketten **R** alternierend nach „oben“ oder „unten“;
- H-Brücken zwischen gegen- oder gleichläufigen Ketten**abschnitten**

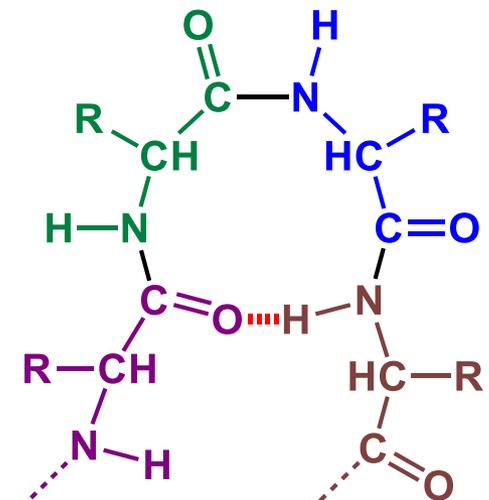


## $\alpha$ - Helix - Struktur:

- schraubenförmige Anordnung i.d.R. **3,6 Aminosäuren pro Windung**
- H-Brücken **innerhalb** der *gleichen* Helix:
- C=O und NH-Gruppen von Windung zu Windung in passendem Abstand
- H-Brücken in Richtung der Schraubenachse  $\rightarrow$  erhöhte Stabilität
- Seitenketten stehen nach außen und können weiter „wechselwirken“

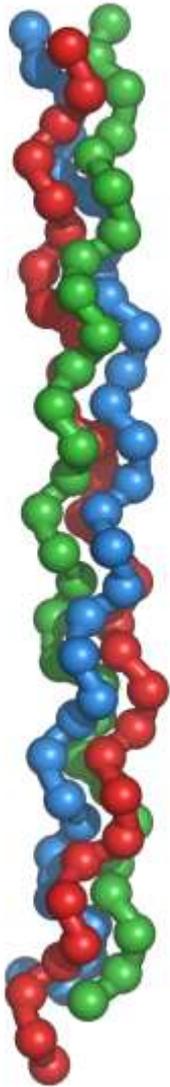
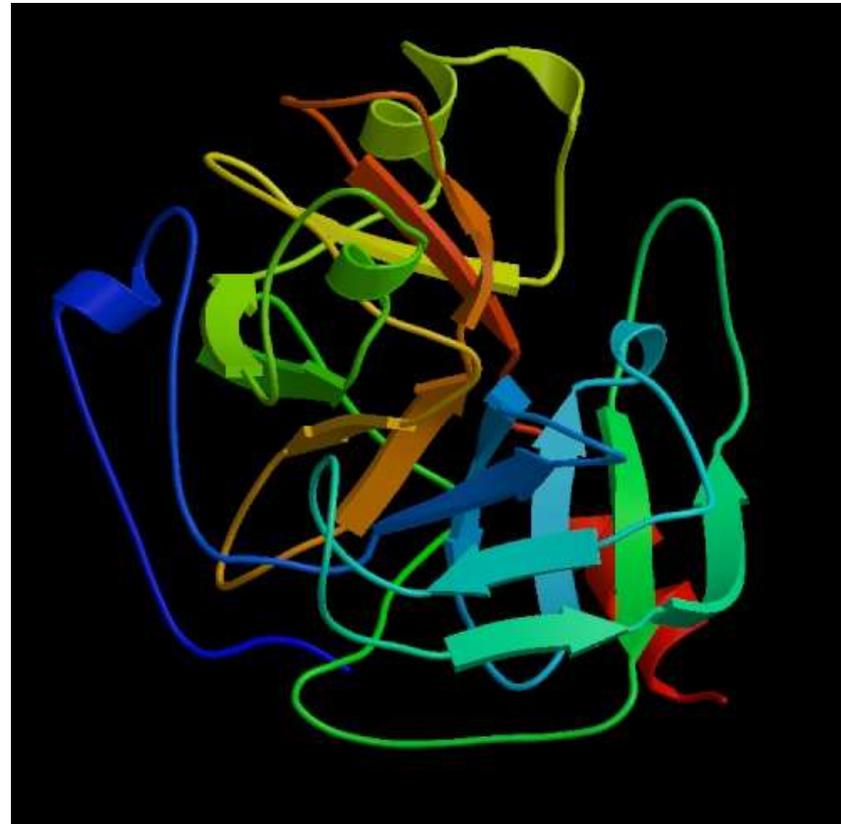
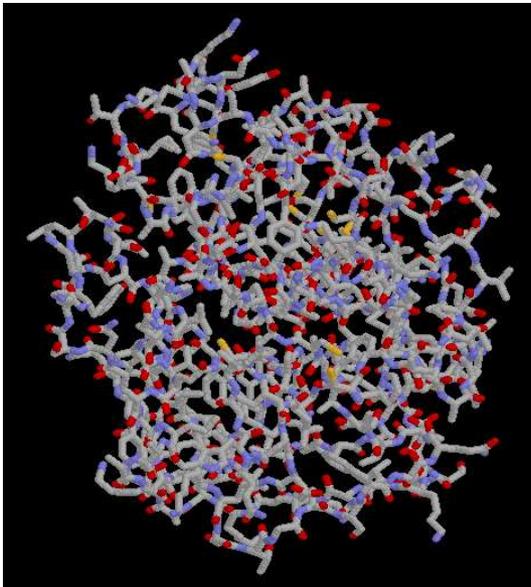


## $\beta$ -Schleife



## 13.4 Tertiärstrukturen

- **Supersekundärstrukturen** („Überstrukturen, Motive“):
  - „Arrangement“ von Sekundärstrukturabschnitten (Helices / Faltblätter / **Schleifen** , „turns“, sowie Abschnitten, die keiner Sekundärstruktur angehören)
- Stabilisierung über Seitenketten:
  - **Disulfid-Bindungen** zwischen Cystein-Resten
  - **H-Brücken**
  - **ionische** Wechselwirkungen
  - **hydrophobe** Wechselwirkungen
- Nur **eine** Polypeptideinheit



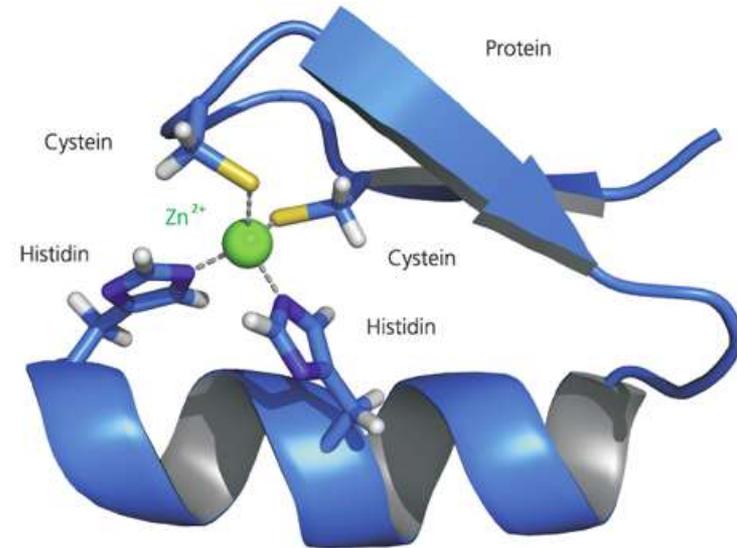
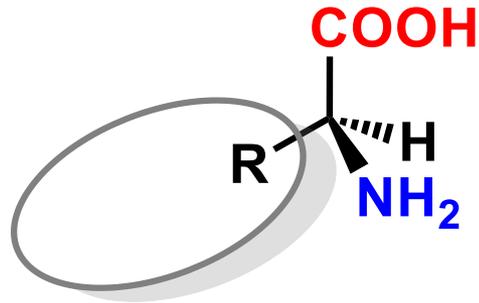
## Seitenketten:

- Volumen
- Polarität
- Ladungen
- Komplexbildung
- chemische Reaktion
- u.a.

→ sterische, physikalische,  
chemische Wechselwirkungen

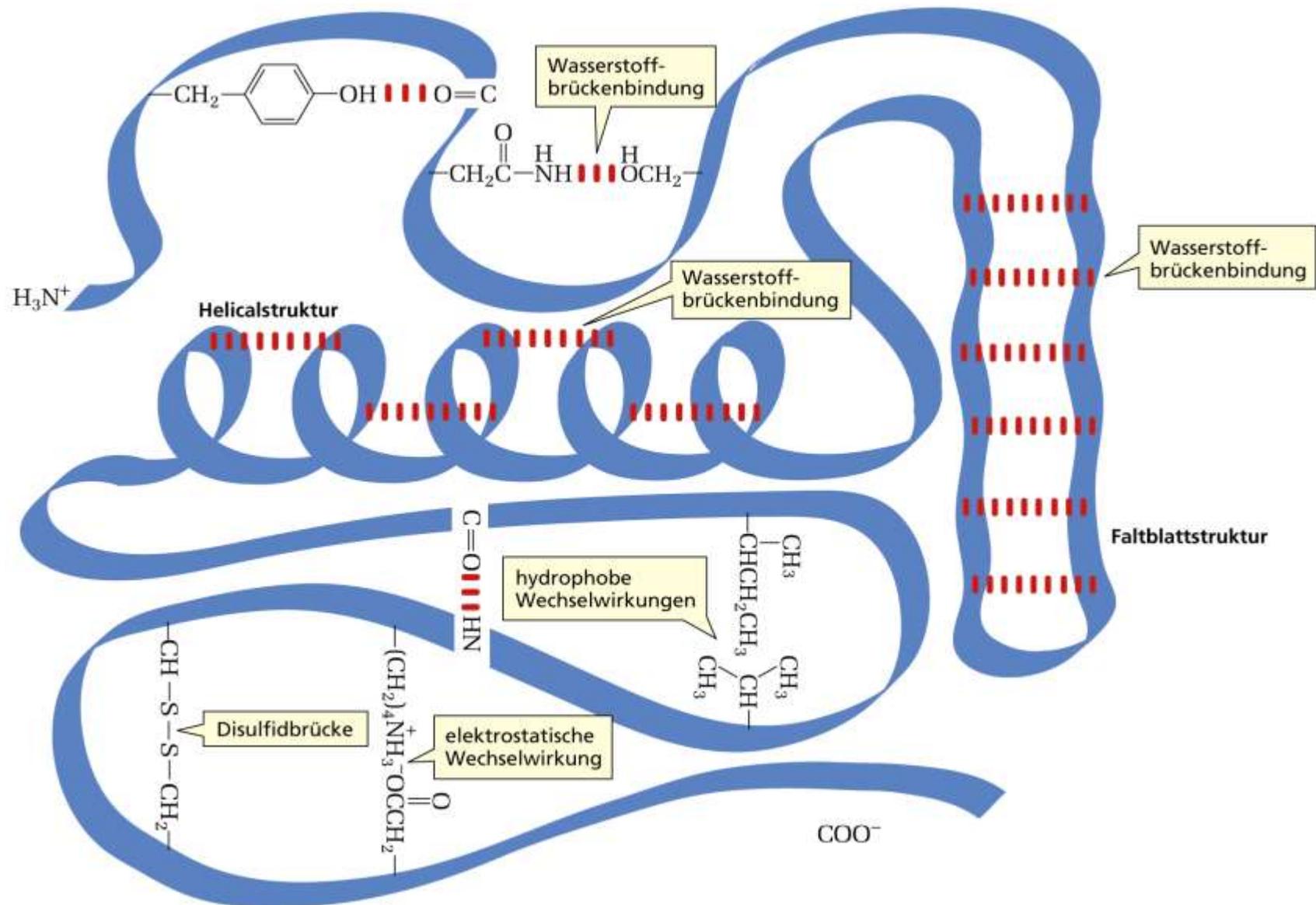


- Stabilität der **Tertiär-** und **Quartärstruktur**
- Bindung von **Substraten** (ES-Komplexe)
- Stabilisierung von **Übergangszuständen**
- Bindung von Cofaktoren und **Cosubstraten**
- ...



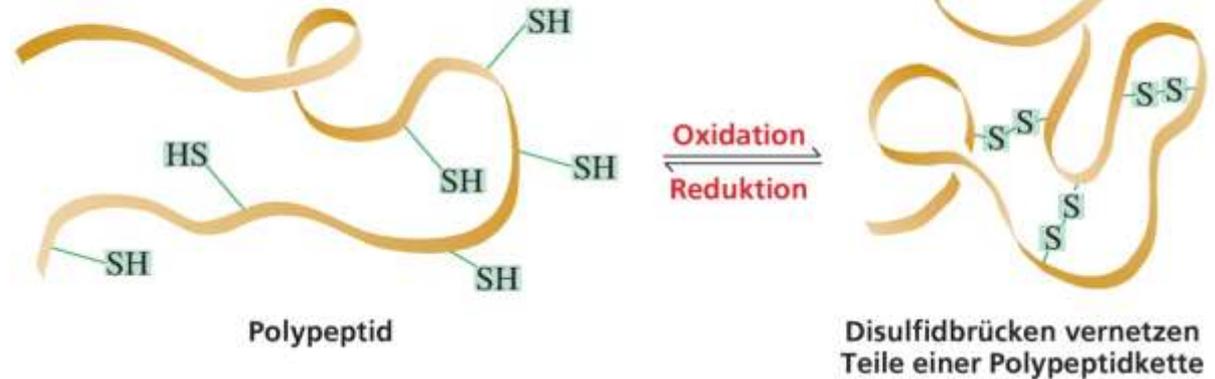
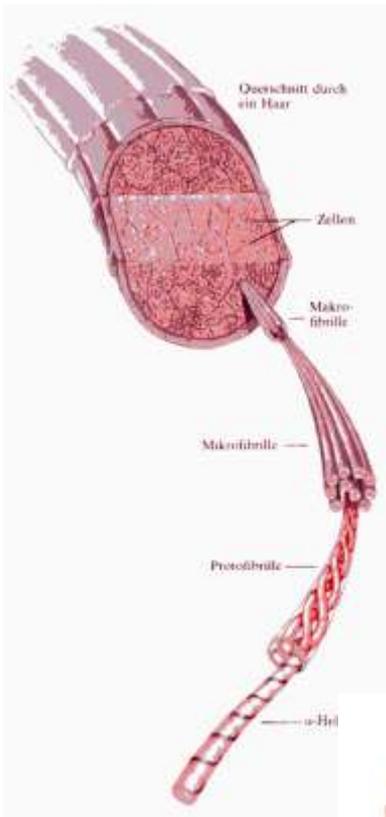
**„Zink-Finger-Proteine“**  
Spezifische Bindung an DNA  
(Transkriptionsfaktoren)

13. Aminosäuren und Peptide  
 13.4 Tertiärstrukturen

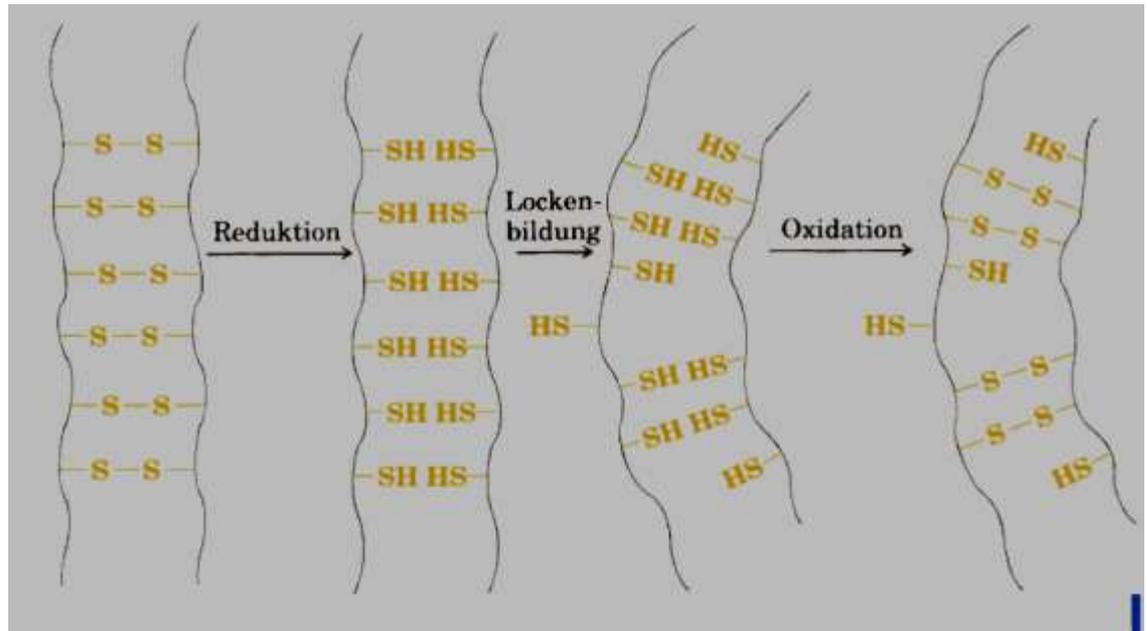


© 2007 Pearson Studium / Abbildung aus: Bruice: Organische Chemie, 5. Aufl. / ISBN: 978-3-8273-7190-4

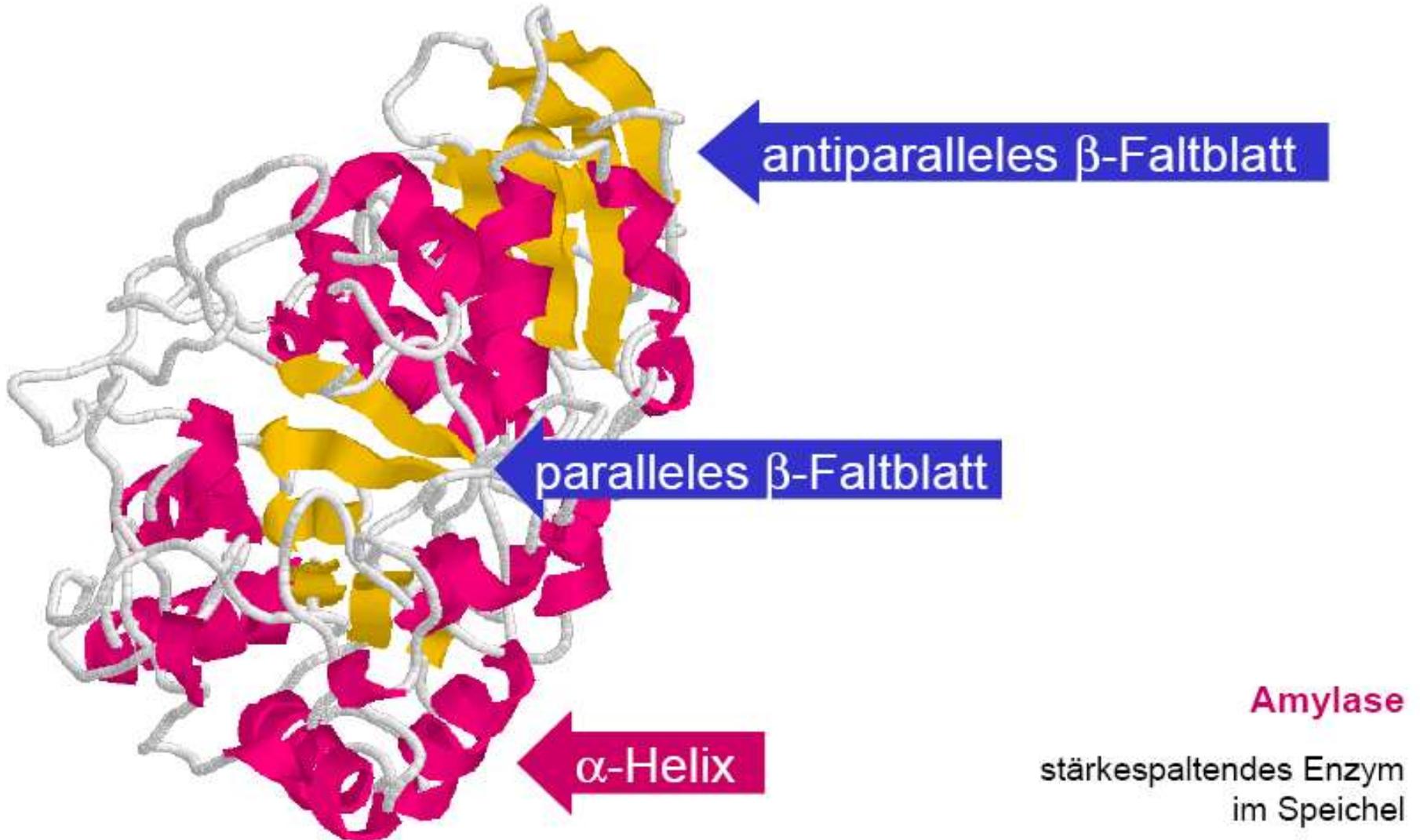
## Disulfid-Brücken zwischen Cystein-Resten



## Das Haar

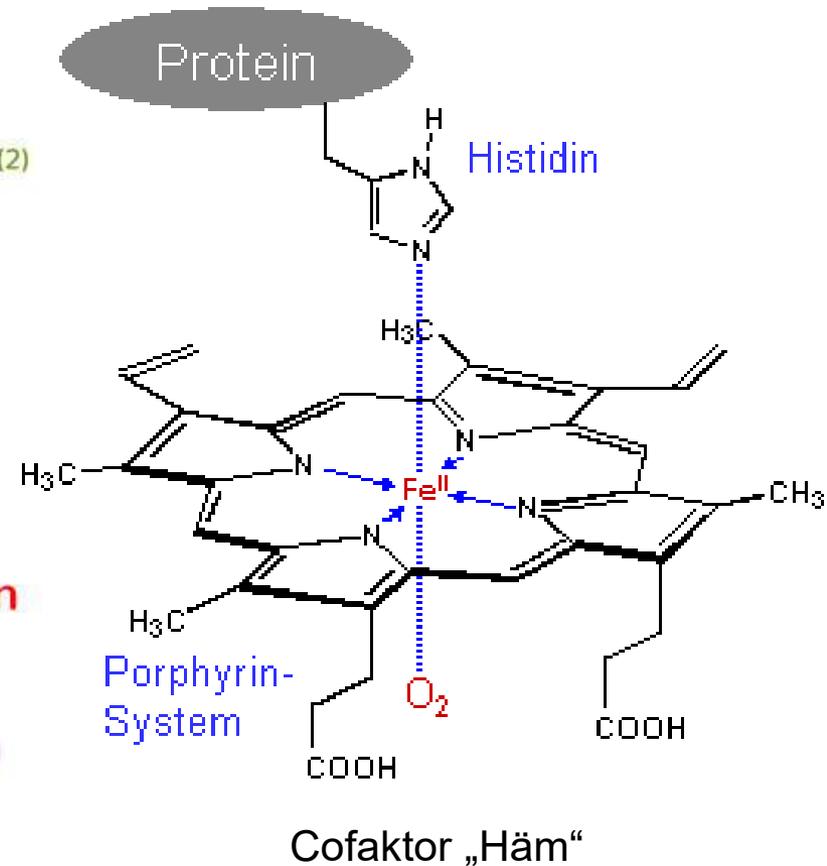
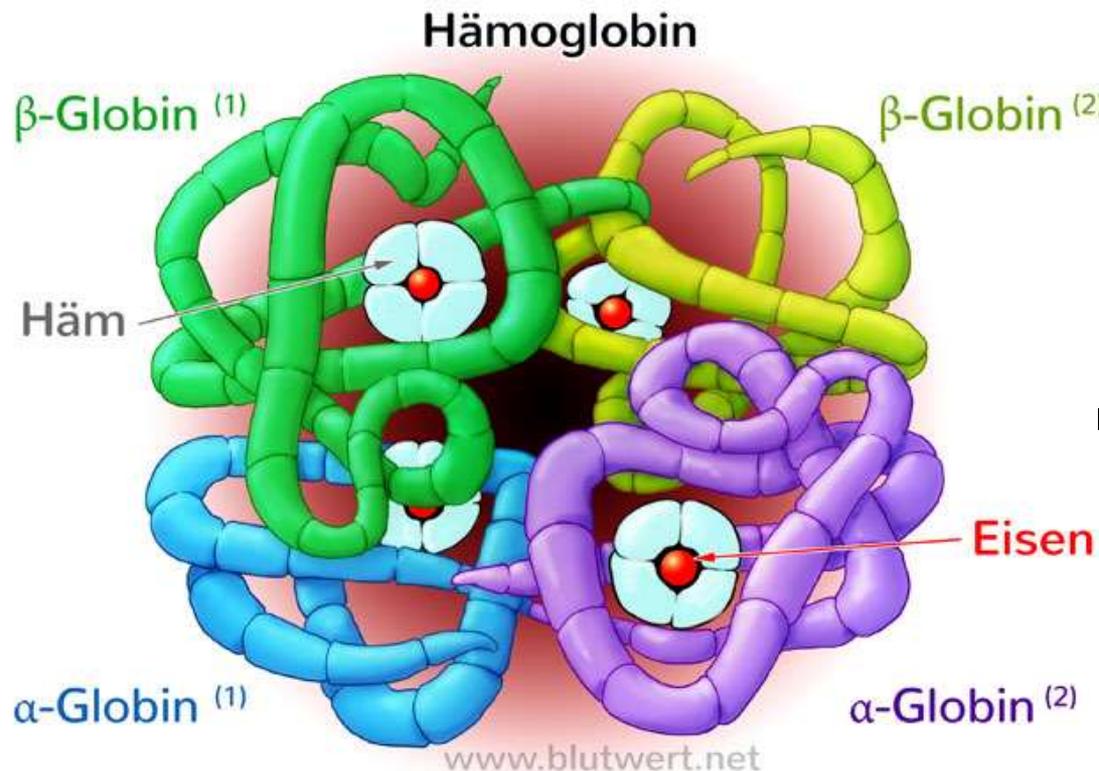


Beispiel Tertiärstruktur:

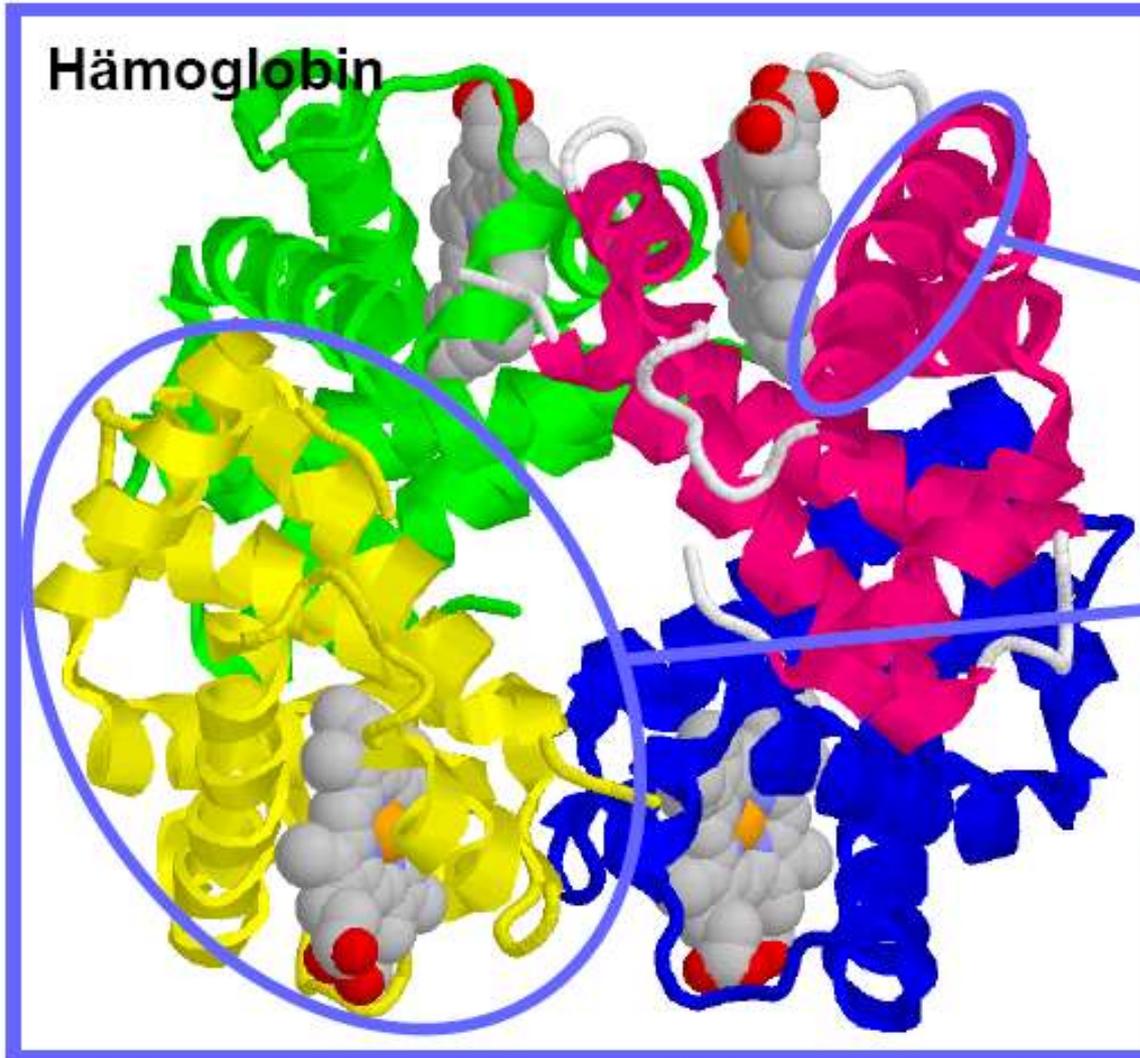


# 13.5 Quartärstrukturen

- **Aggregate** aus Peptidketten-Untereinheiten (typisch 2-6, bis zu 20)
- **Cofaktoren und Coenzyme**
- **Kooperativität:** Bindung kleiner Moleküle



**Quartärstruktur des Hämoglobins:** Tetramer aus 4 UE von 2 verschiedenen Typen  $\alpha$  und  $\beta$



Primärstruktur  
= Aminosäuresequenz  
...-Ala-Leu-Phe-Lys-...

Sekundärstruktur  
 $\alpha$ -Helix oder  $\beta$ -Faltblatt

Tertiärstruktur  
Faltung im Raum

Quartärstruktur:  
Zusammenlagerung  
mehrerer Proteine

## Cofaktoren und Coenzyme

begrenzte „chemische Potenz“ nackter Enzyme, z. B. zur **Elektronenübertragung**.

**Metallionen:**  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ..... am Enzym spezifisch koordiniert

**Cofaktoren** oder **prosthetische** („zusätzliche“) **Gruppe**; z. B. Häm

- niedermolekulare Verbindungen, enthalten häufig Metall-Ionen
- **permanent** an das Enzym gebunden (meist kovalent)
- Regeneration der aktiven Form im katalytischen Cyclus

**Coenzyme** oder **Cosubstrate**, z. B. NADH

- relativ niedermolekular
- in einem **Assoziations- / Dissoziationsgleichgewicht** an Enzym gebunden
- ausreichend hohe Konzentration erforderlich



**Proteine: Einteilung nach Funktion und Zusammensetzung:**

**Skleroproteine:** Gerüst- und Faserproteine (z. B. Bindegewebe): **wasserunlöslich**

**Sphäroproteine** (globuläre Proteine): **wasserlöslich**

u. a. Transportproteine, **Enzyme**

**Proteinkomplexe** („Proteide“): **Protein-** + **Nichtproteinanteil**

Glykoproteine (Valenzbindung)

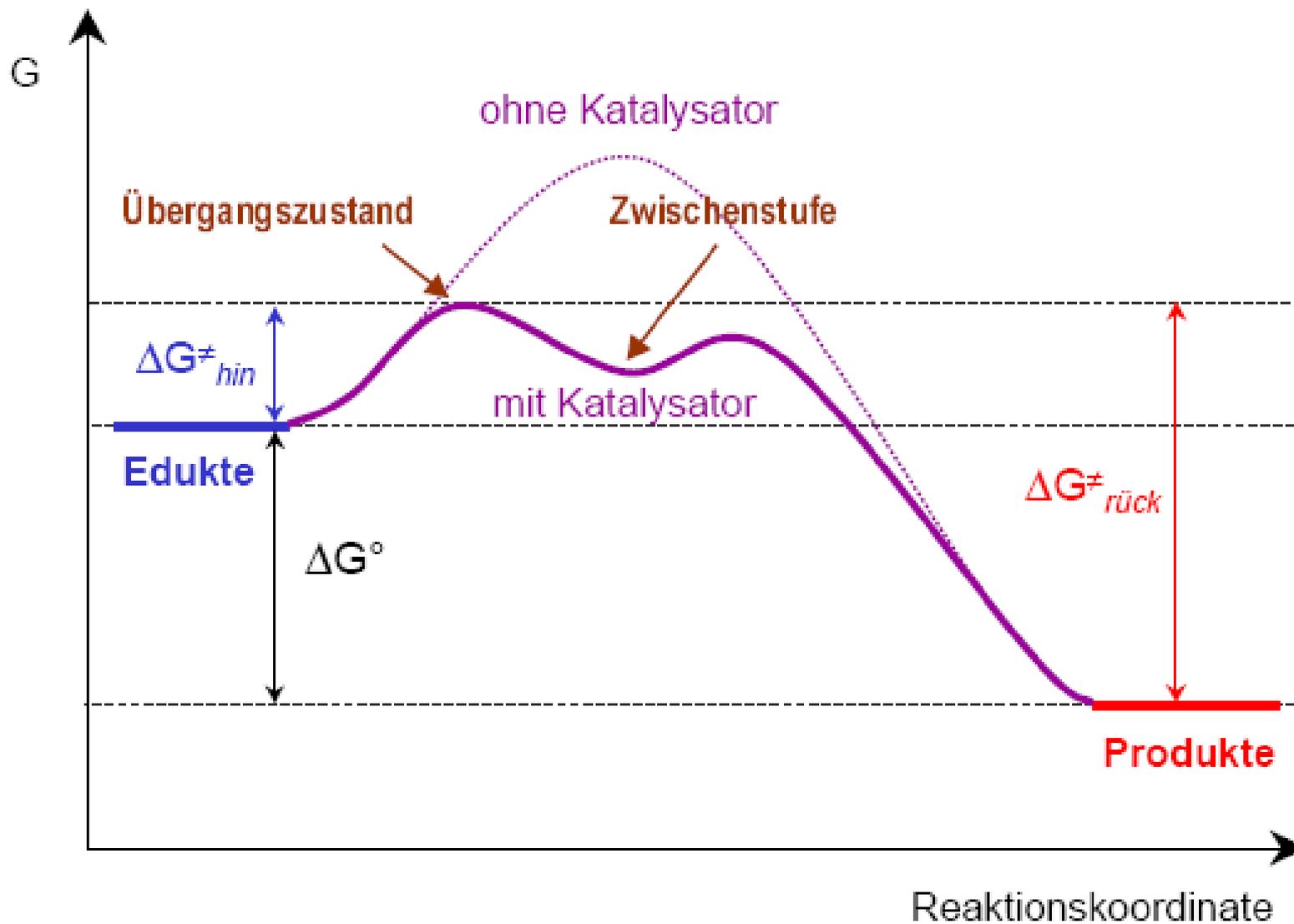
Phosphoproteine (Valenzbindung)

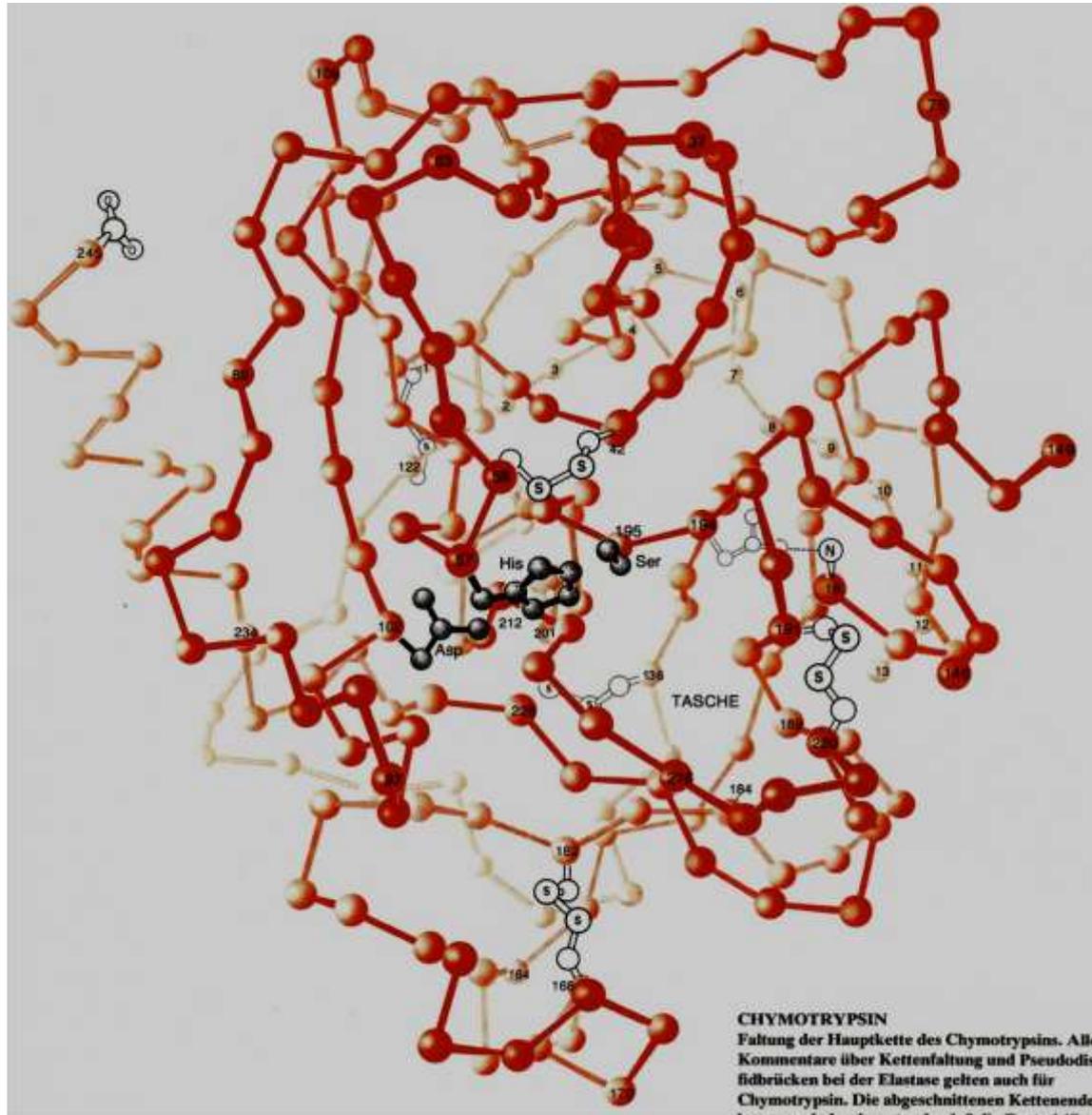
Lipoproteine (lose Aggregate)

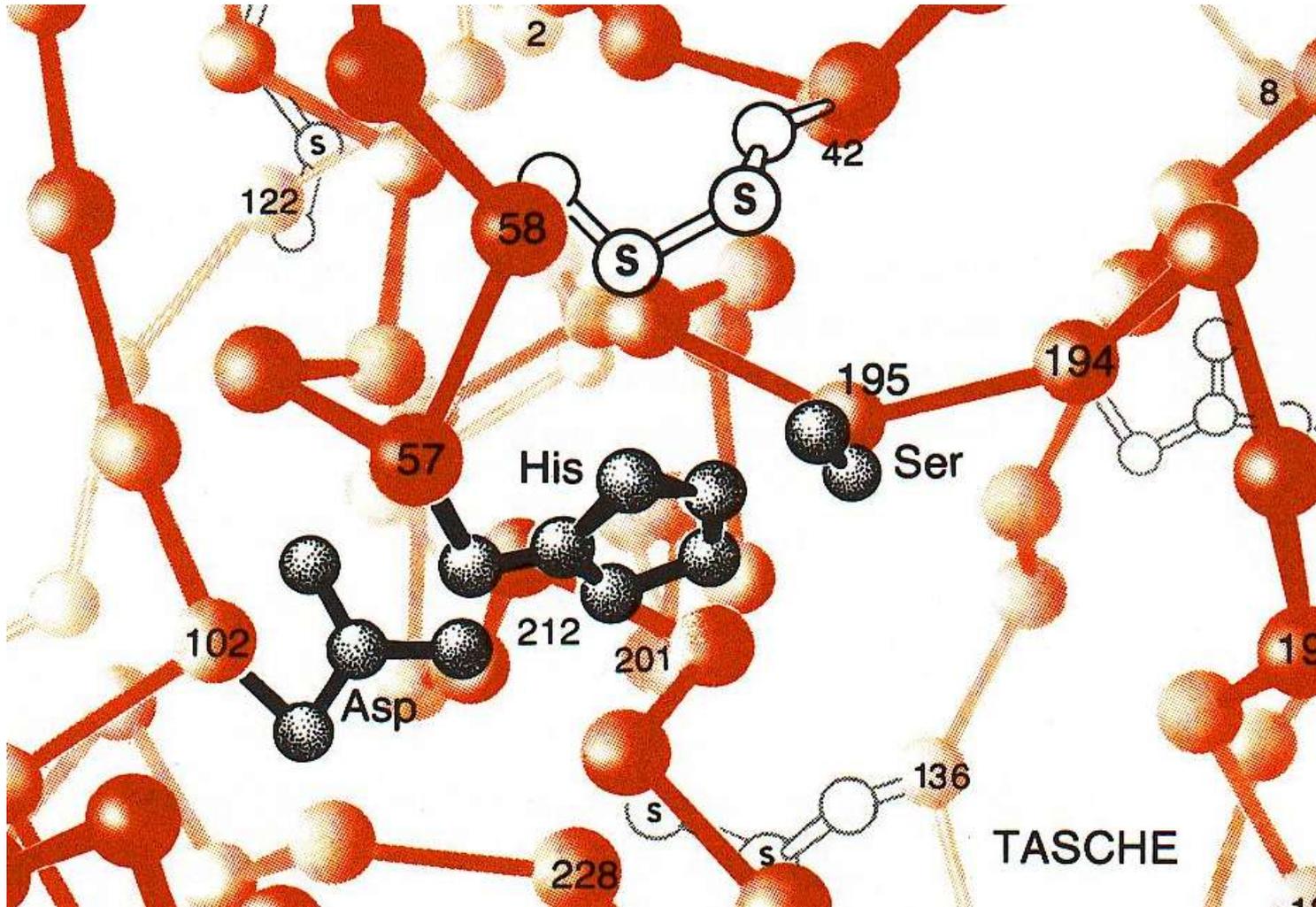
Metalloproteine (Komplexbindung)

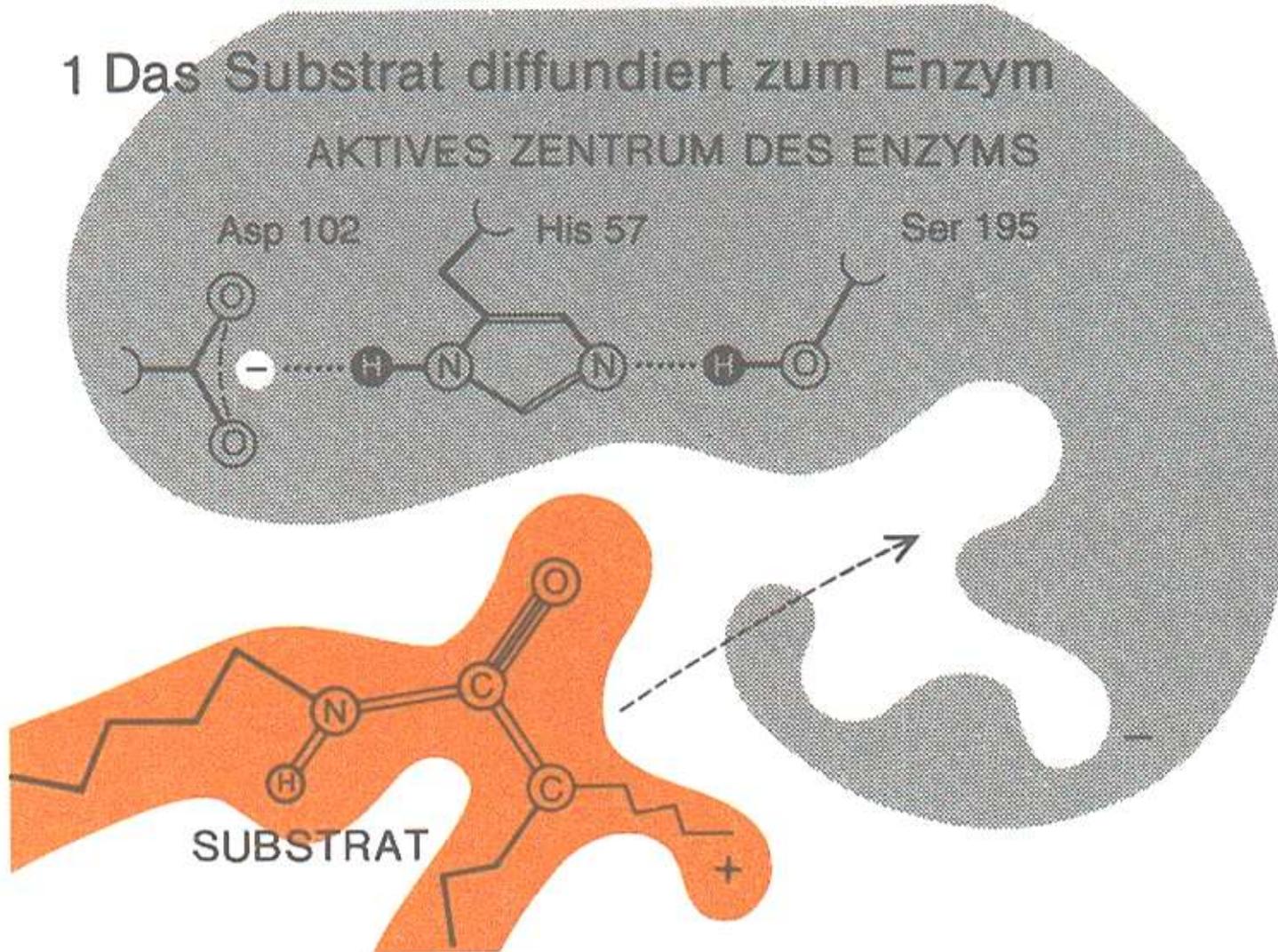
**Enzyme: Biokatalysatoren**

## 13.6 Enzymkinetik

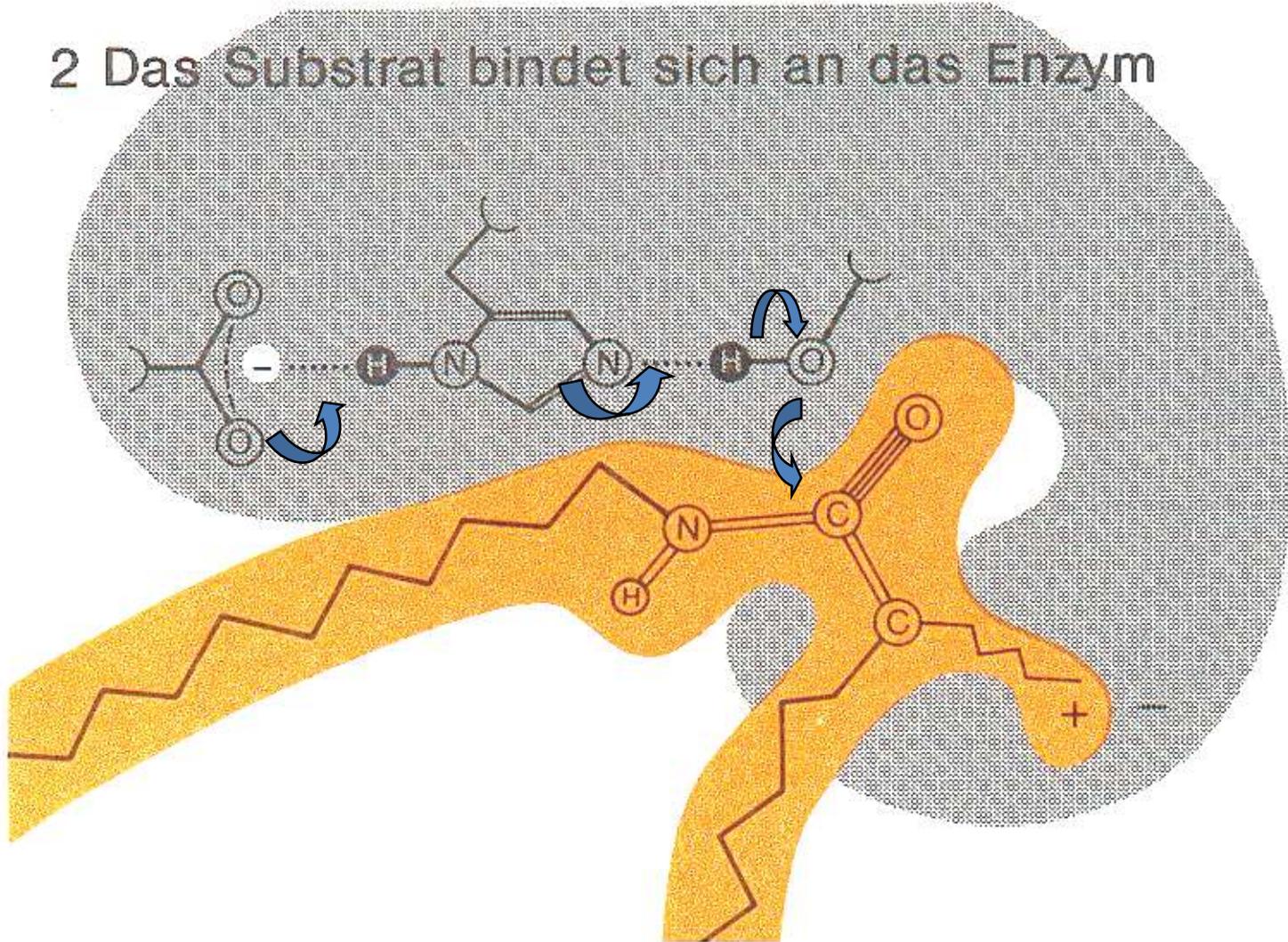




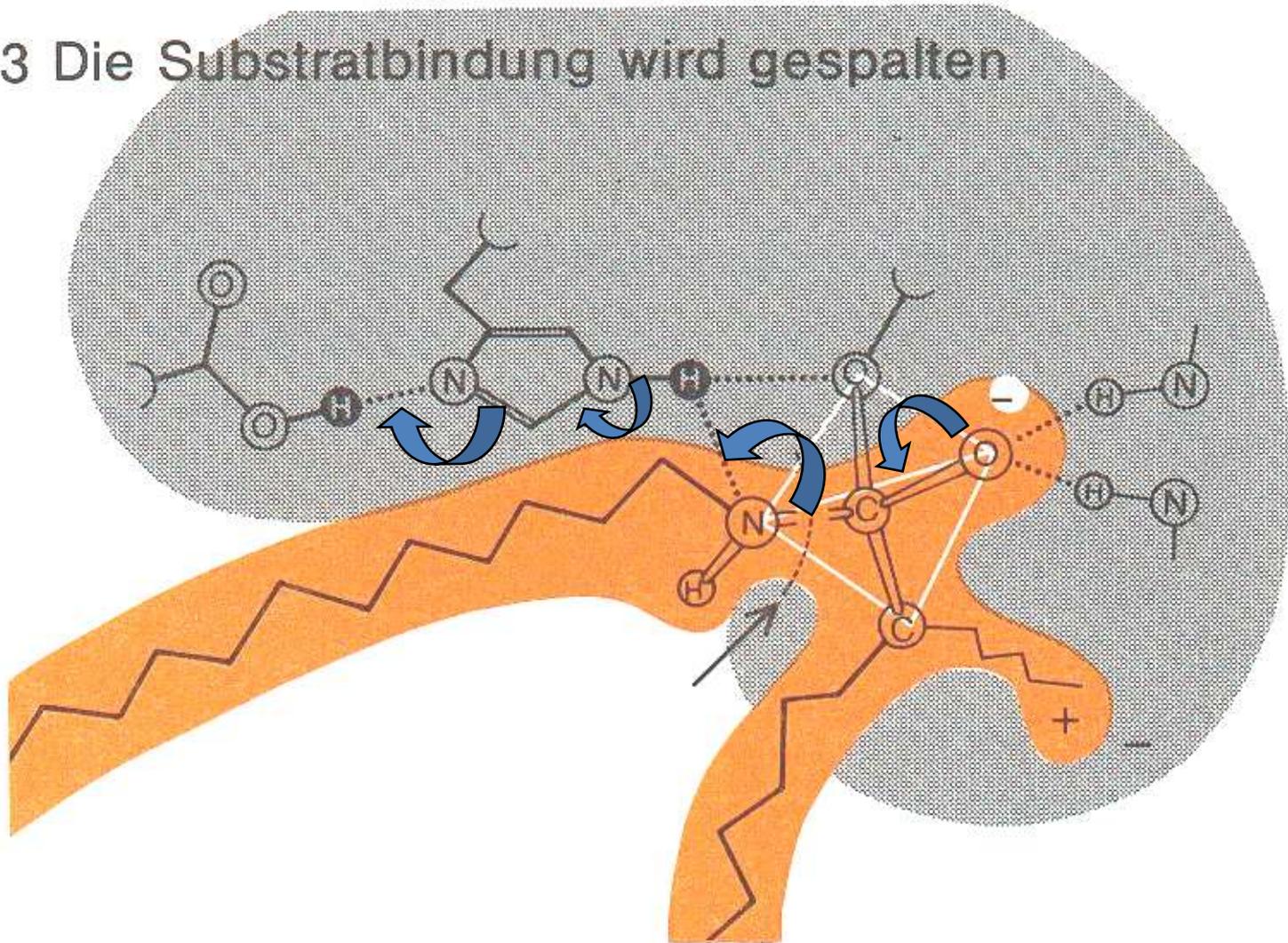


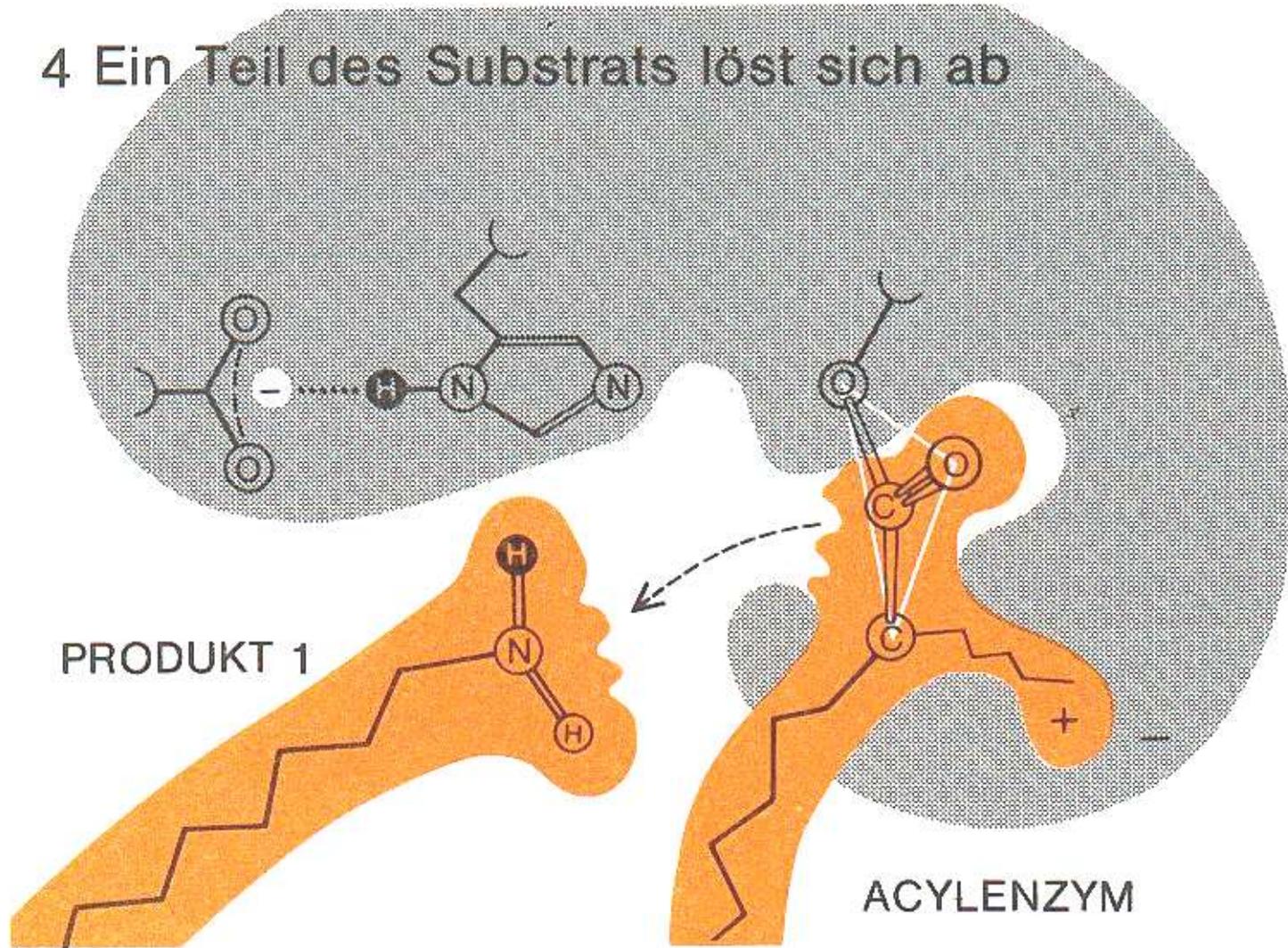


## 2 Das Substrat bindet sich an das Enzym

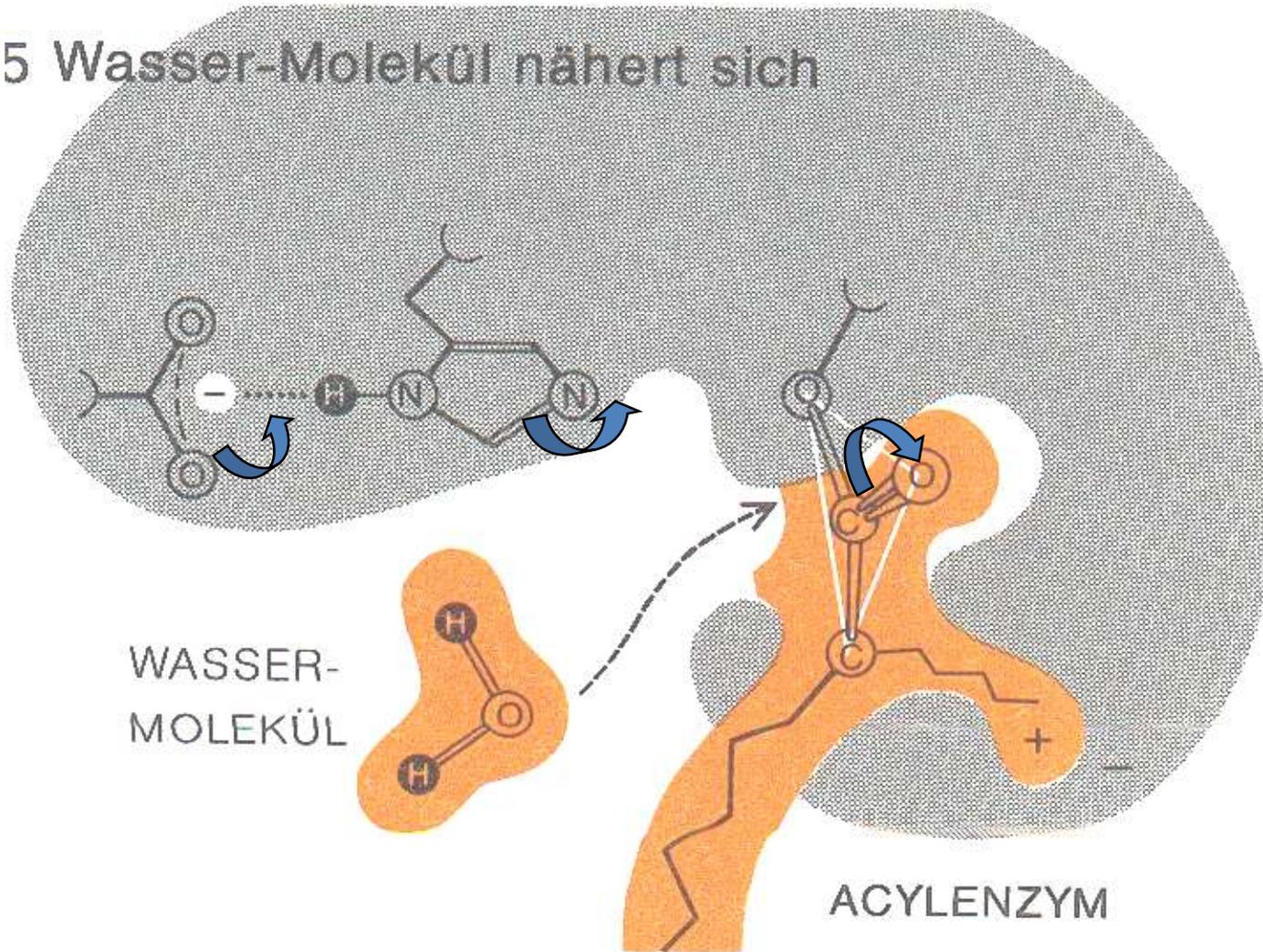


## 3 Die Substratbindung wird gespalten

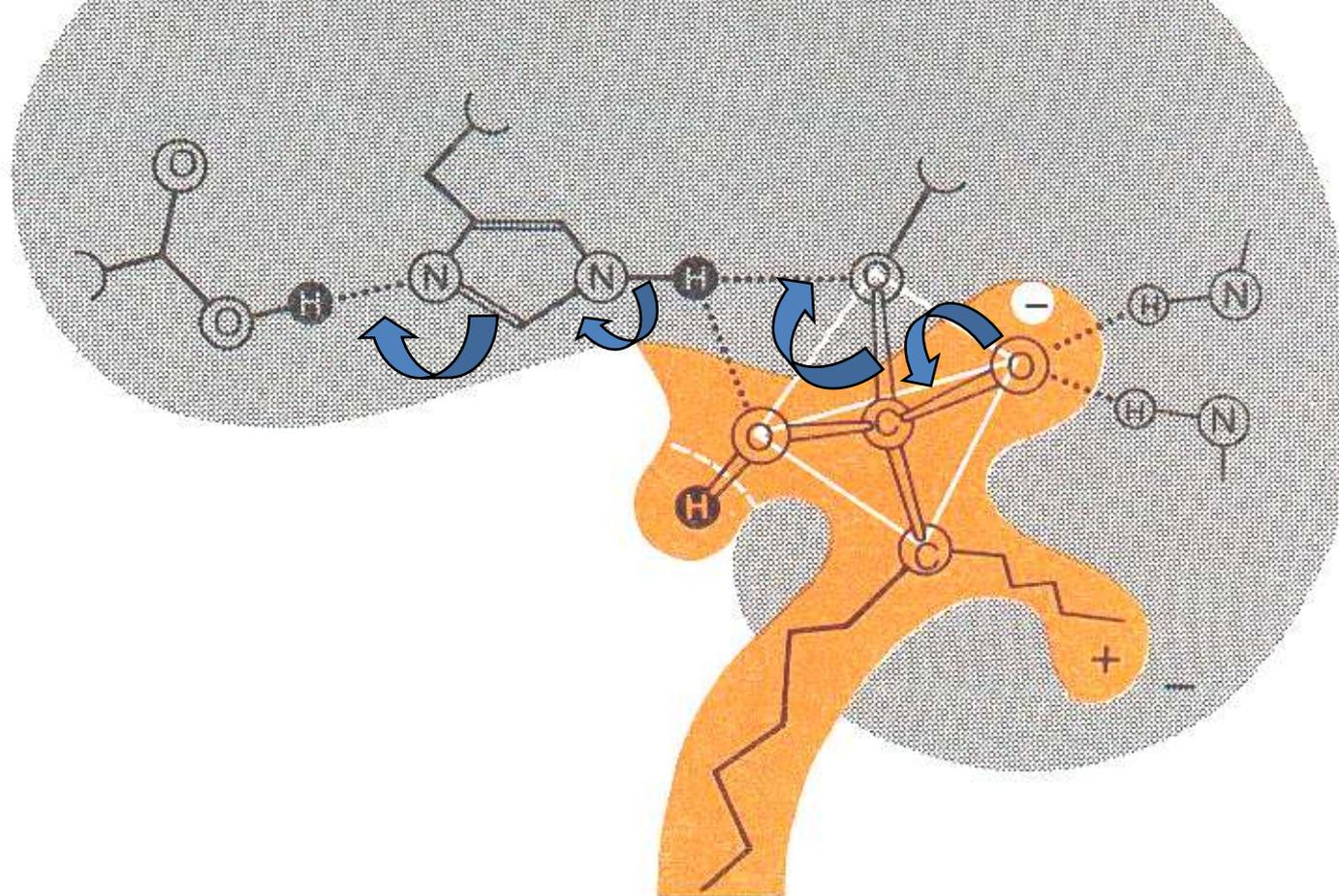




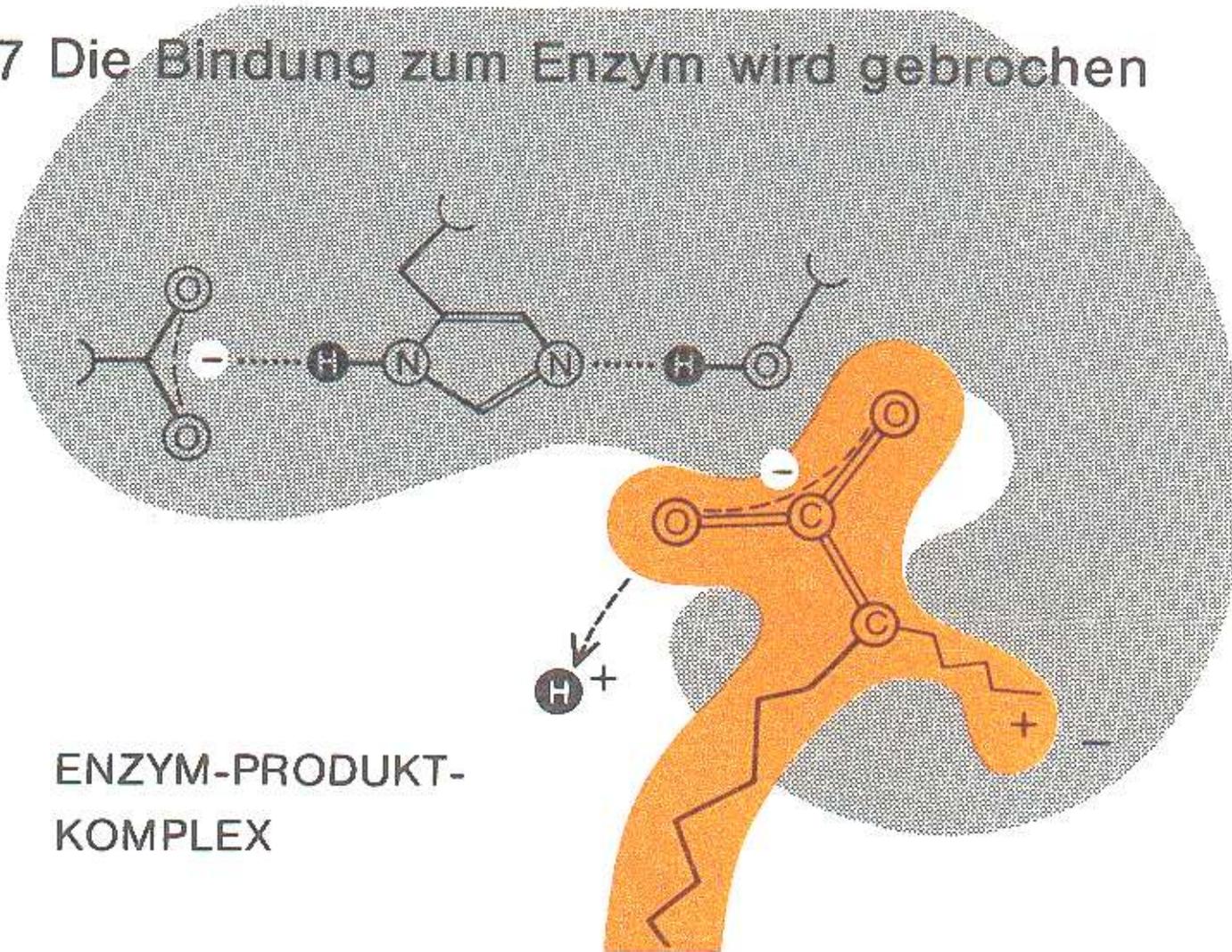
5 Wasser-Molekül nähert sich



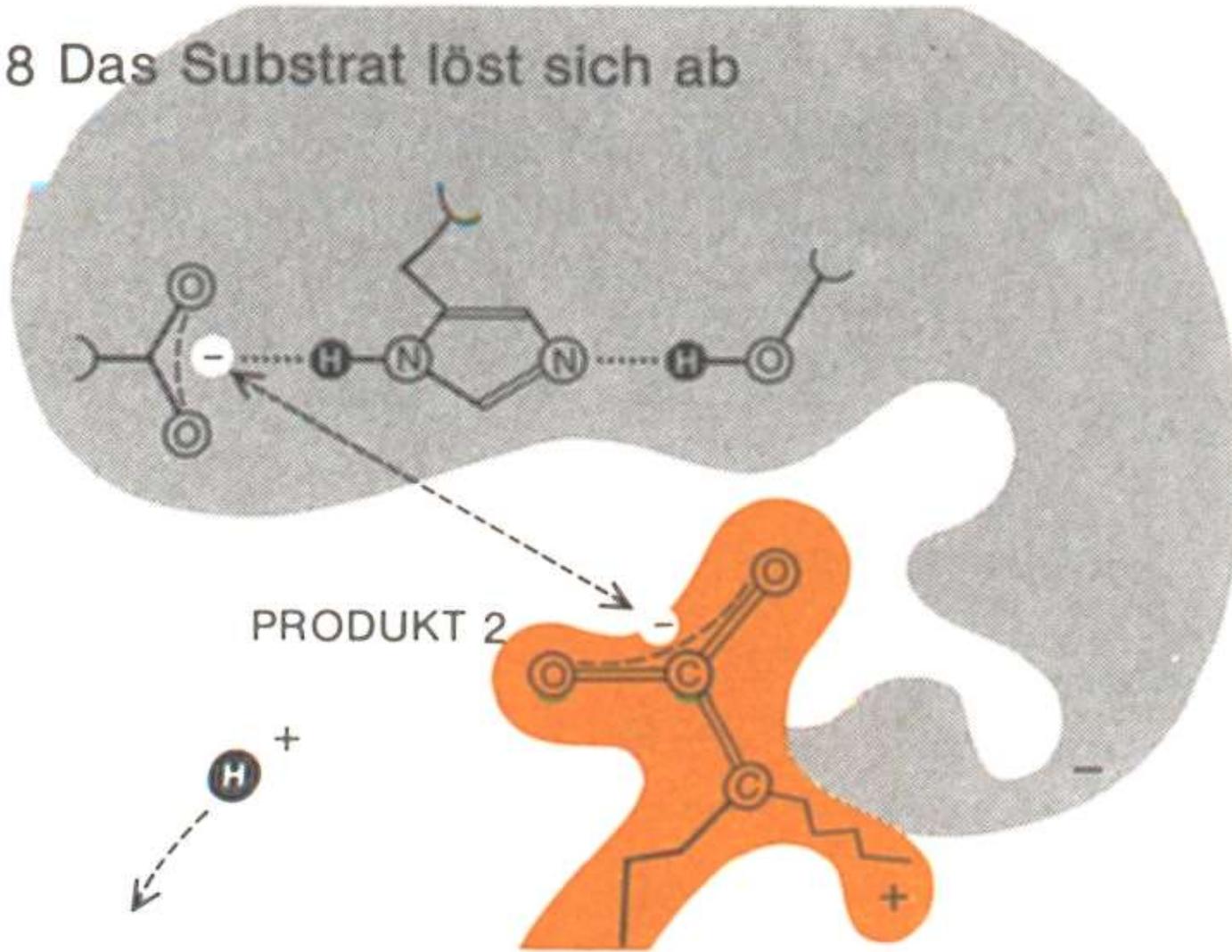
6 Die C—O-Bindung bildet sich aus

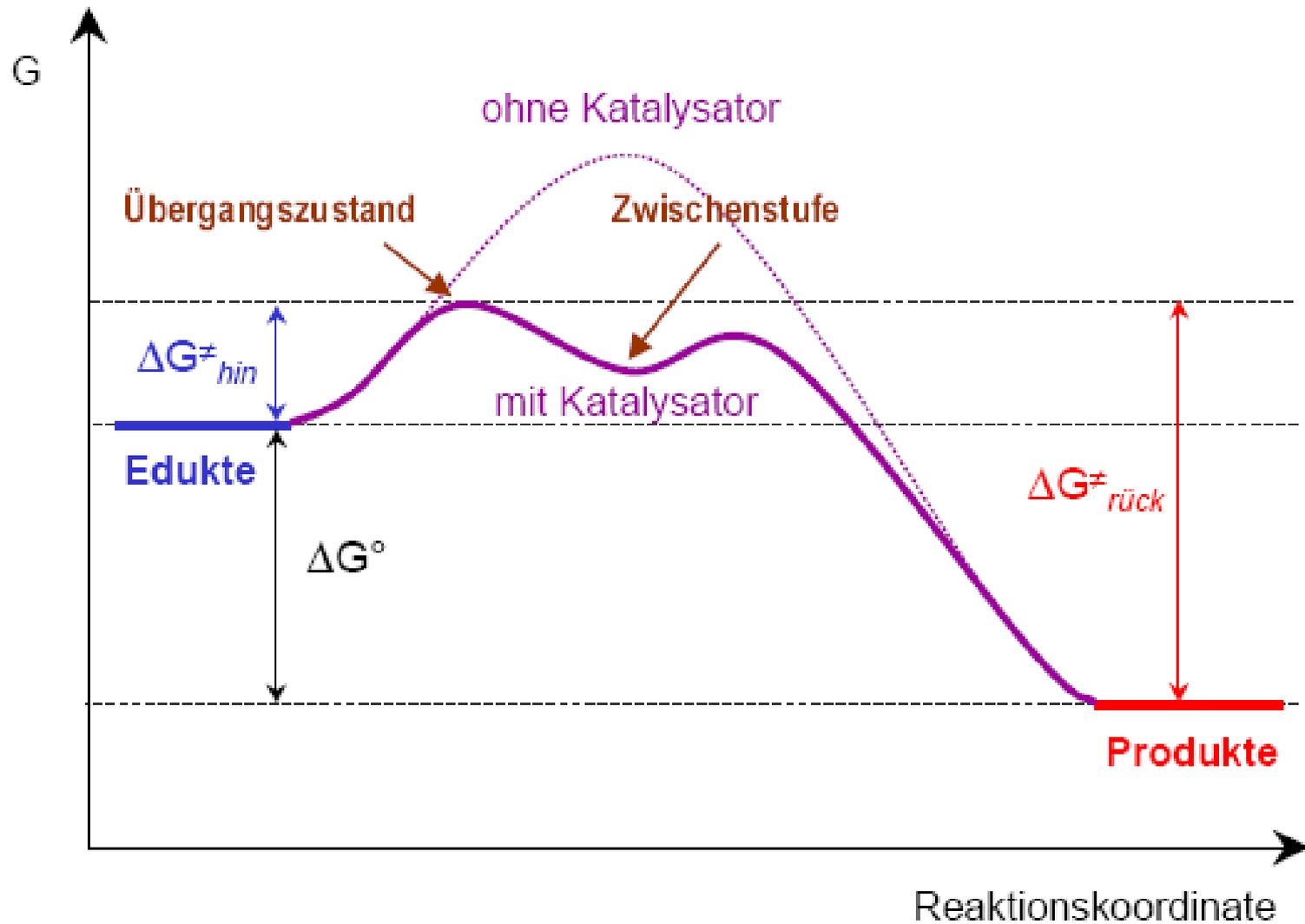


## 7 Die Bindung zum Enzym wird gebrochen



## 8 Das Substrat löst sich ab

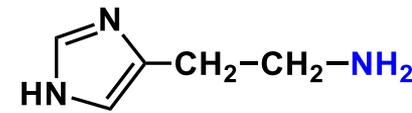
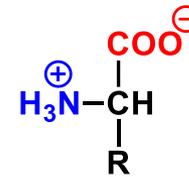
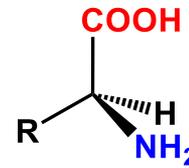




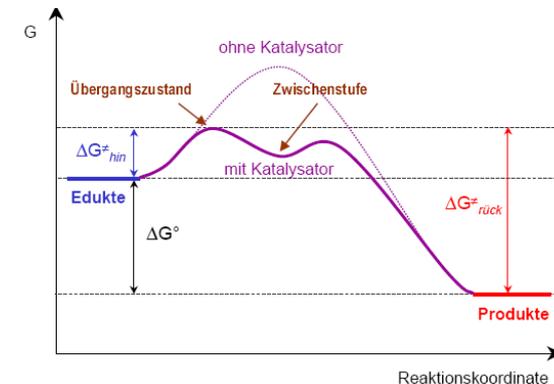
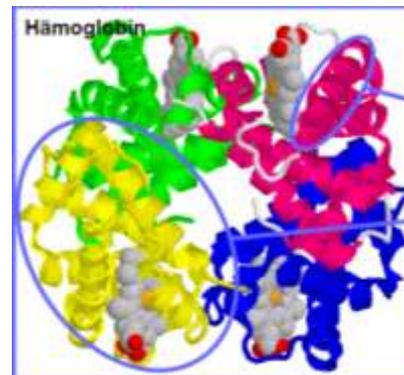
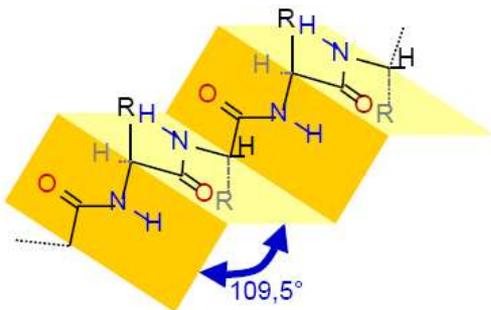
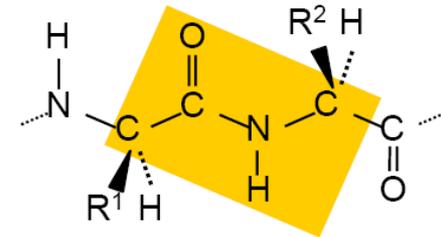
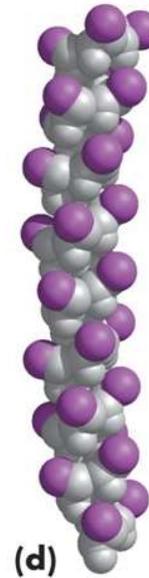
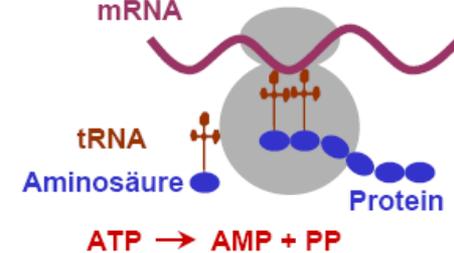
## Enzymkinetik - Sättigungskinetik (Michaelis u. Menten)

# Zusammenfassung: Aminosäuren und Peptide III

- insbesondere  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren
- proteinogen, z. T. essentiell
- Einteilung nach Seitenkette, Buchstaben-Codes
- Betaine, Ampholyte, Titration, isoelektrischer Punkt
- Decarboxylierung zu biogenen Aminen
- Peptidbindung als Spezialfall der Amidbindung
- Peptidsynthese, Sequenzanalyse
- Polypeptide: Primär-, **Sekundär-, Tertiär-, Quartärstruktur**
- **Cofaktoren/Coenzyme, Proteine**
- **Enzyme als Biokatalysatoren**
- synthetische Polyamide ( $\rightarrow$  Werkstoffe)



Translation am Ribosom



# 14. Medizinisch relevante Werkstoffe

Krankenhaus-  
textilien



Hygiene



Quelle: TITV-Geiz



Bandagen und  
Kompressen



Implantate



Quelle: Ethicon



Quelle: Fresenius

Filtration

Wundauflagen



Quelle: Hartmann



Quelle: Vivometric

Telemedizin/  
Monitoring

- Medizinische Hilfsmittel
- Ersatz der körpereigenen „Grundausstattung“

# 14. Medizinisch relevante Werkstoffe

## 14.1 Einführung

## 14.2 Metalle und Legierungen

## 14.3 Keramik

## 14.4 „Natürliche Materialien“

## 14.5 „Kunststoffe“ = künstliche Polymere

# 14. Medizinisch relevante Werkstoffe

## 14.1 Einführung

**Biomaterialien** sind natürliche oder künstliche Substanzen oder Kombinationen von Substanzen, die für eine bestimmte Zeit dazu benutzt werden, Gewebe, Organe oder eine Körperfunktion zu behandeln, zu verbessern oder zu ersetzen (keine Arzneimittel, keine Organtransplantate).

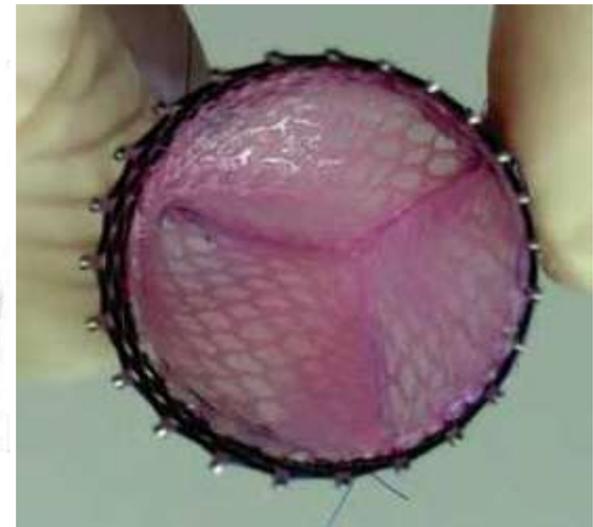
**Biomaterialien** stehen in direktem oder indirektem Kontakt mit lebendem Gewebe oder Körperflüssigkeiten



[www.lohmann-rauscher.de](http://www.lohmann-rauscher.de)



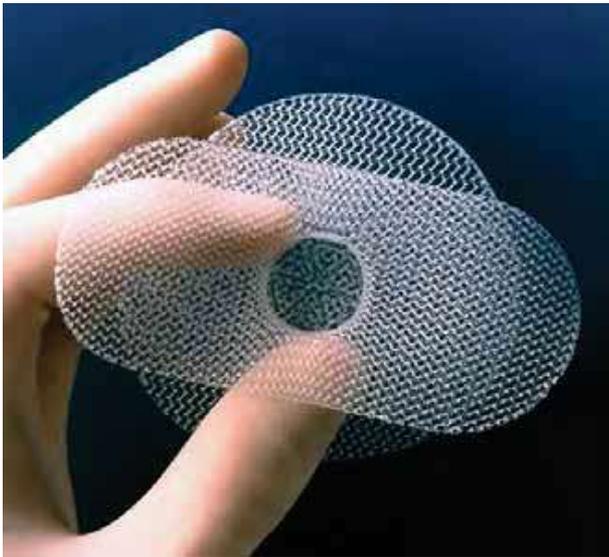
Kreuzband-Prothese



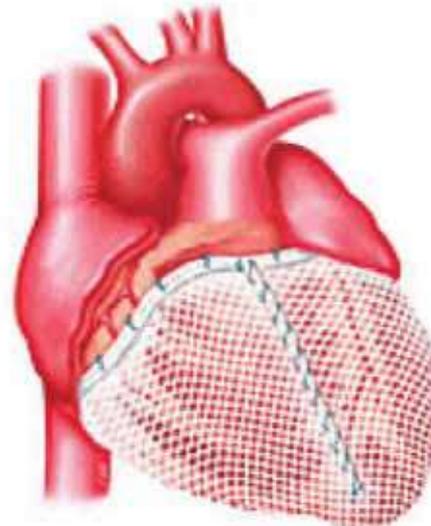
Aortenklappen-Prothese

## Biokompatibilität:

- Material darf in keiner Weise den Organismus schädigen
- Material darf in keiner Weise durch Einwirkung des biologischen Milieus geschädigt werden
- Biokompatibilität als Kombination von
  - ✓ **Chemische** Kompatibilität (Substanz): toxisch, thrombogen, allergen,...?
  - ✓ **Strukturelle** Kompatibilität (im Vergleich zum umgebenden Gewebe)
  - ✓ **Mechanische** Kompatibilität (Biegung, Dehnung, Kraftverteilung, ...)



Herniennetze



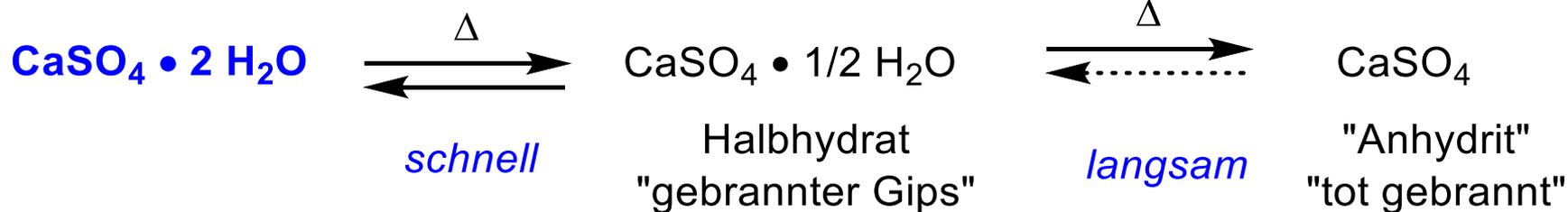
Netz zur Unterstützung  
des Herzmuskels

## Werkstoffe für Biomaterialien:

- Metalle
- Keramik
- **Natürliche Materialien** (mineralisch, textilartig,...)
- **Kunststoffe** (Polymere): nicht resorbierbar/resorbierbar

## Gips:

Calciumsulfat,  $\text{Ca}[\text{SO}_4]$



## 14.2 Metalle und Legierungen:

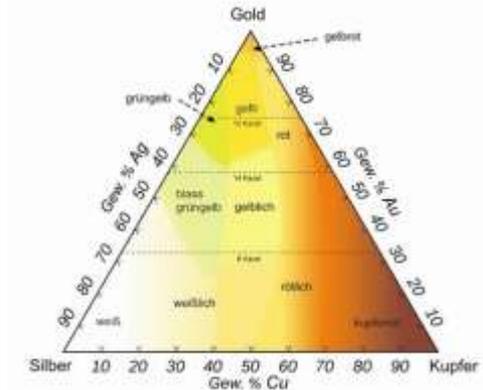
- hohe mechanische Belastung
- von stabil bis elastisch/dehnbar/formbar
- i.d.R. nicht biologisch abbaubar (vgl. Korrosion, aber Passivierung)

### Legierungen („intermetallische Phasen“):

- keine Stoffgemische beliebiger Zusammensetzung
- definierte Zusammensetzungen ergeben Metallgitter spezifischer Eigenschaften
- andere physikalische Eigenschaften als die Reinkomponenten, z. B. Härte, Leitfähigkeit, Korrosionsbeständigkeit

### Typische metallische Elemente (als Reinmetall oder Komponente in Legierungen):

- Titan, Eisen, Chrom, Nickel, Molybdän, Aluminium, Vanadium, Gold, Silber, Quecksilber



Beispiele in der (Zahn-)Medizin:

Material	Komponenten	Beispiel	Typische Anwendung
Edelstahl	Fe, Cr, Ni, Mo, V	AISI* 316L	Implantate, Endoprothesen, Platten-Osteosynthese, orthodontische Drähte
Titan	Ti > 92%	ASTM** F67	Unfallchirurgie, Implantate in Medizintechnik und Zahnheilkunde
Titan-Legierung	Ti mit Al und V Höhere Härte	Ti-6A-4V	Endoprothesen, Osteosynthese, Zahnimplantate
Titan-Legierung	Ti mit Ni	Nitinol	Stents (Formgedächtnis der Legierung), orthodontische Drähte
Cobalt-Legierung	Co mit Cr, Mo	ASTM F75	Ähnlich Titan, z.B. zementierte Hüft- und Kniegelenke
<b>Amalgame</b>	<b>Hg, Ag, Sn, Cu, In</b>		Zahnfüllung
<b>Zahngold</b>	<b>Au + Pt, Pd, Ag, Cu</b>		Zahnfüllung, Zahnersatz

\* American Iron and Steel Institute

\*\* American Society for Testing and Material

**Mikrostent  
aus Nitinol**



**Titan:**

- hoch biokompatibel, hoch korrosionsbeständig
- nicht immunogen
- über Bildung von  $\text{TiO}_2$  an der Oberfläche:
- Osteointegration
- weniger störend bei Kernspintomographie
- teuer
- doch besser „chirurgischer Stahl“?



**Endoprothese: Ti-Al-V**



## Osteosynthese



© A. Speicher, 2014

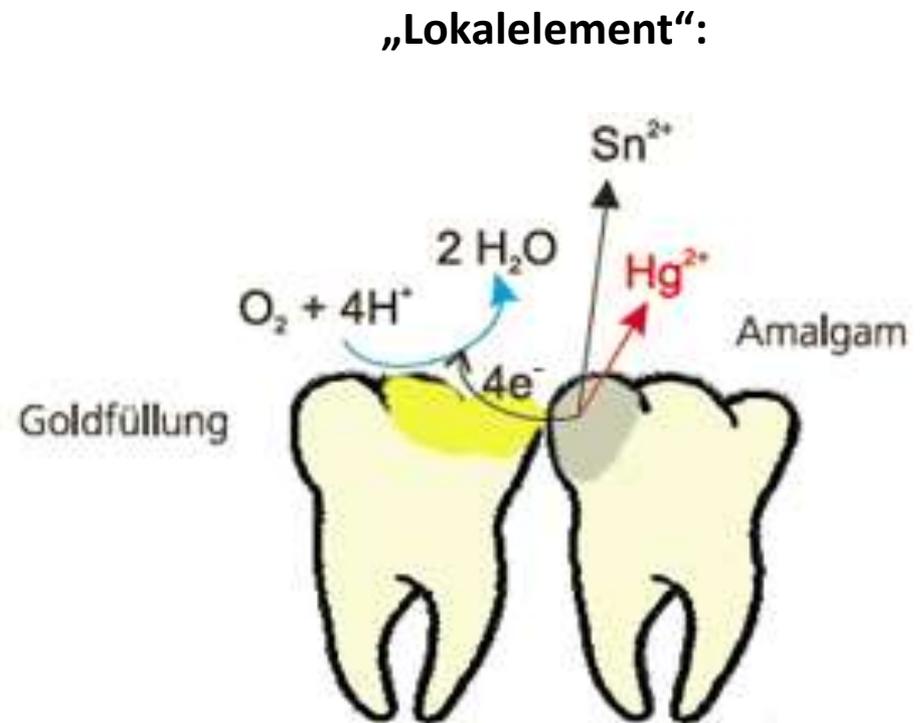
## Zahnmedizin:

- Amalgame: Legierungen mit Quecksilber (**Silber** + Zinn + Kupfer + Indium)
- Spargold: Au + Pt, Pd, Ag, Cu



„Silberamalgam“

- **Amalgamfüllung:** Vergiftungsproblem?
- **Amalgam** ist kein Quecksilber und enthält auch kein Quecksilber (im Sinne eines Stoffgemisches), aber:



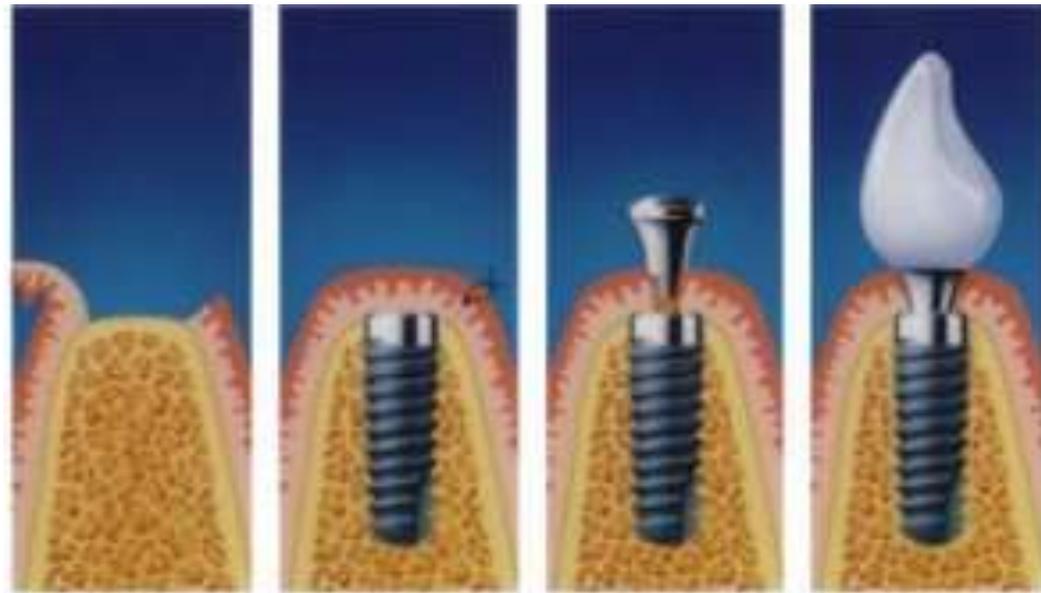
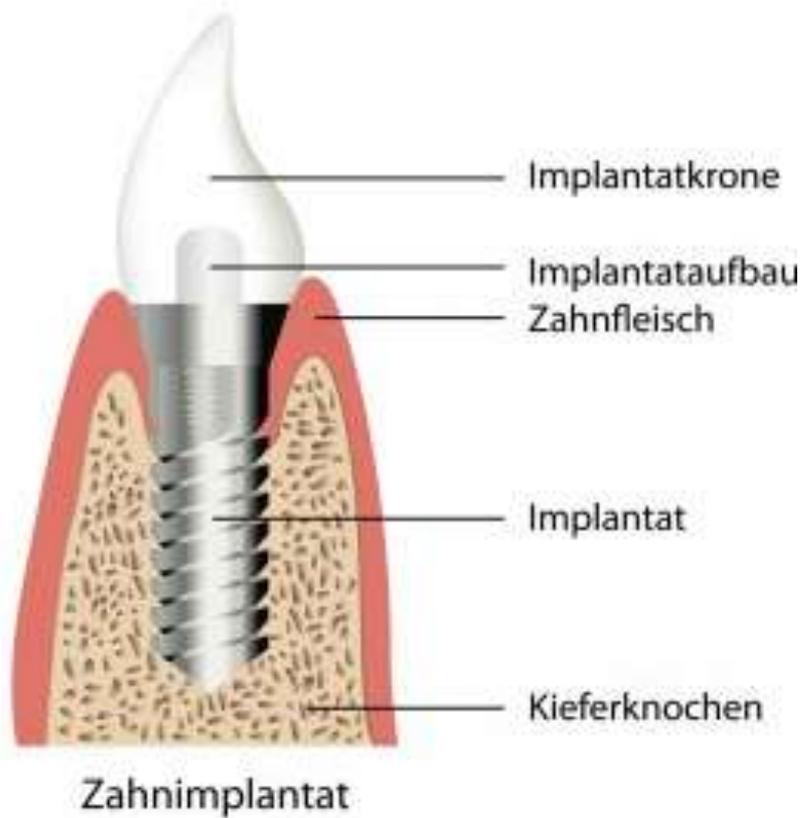
© 2008 Pearson Studium / Chemie für Mediziner

### Keramik:

„Keramiken sind weitgehend aus nichtmetallischen anorganischen, feinkörnigen Rohstoffen unter Wasserzugabe bei Raumtemperatur geformte und danach getrocknete Gegenstände (sogen. Grünkörper), die in einem anschl. Brennprozess oberhalb 700 °C zu härteren, dauerhafteren Gegenständen gebrannt werden.“

- hohe Variabilität in der Zusammensetzung
- Je heißer, desto härter und weniger porös (ab ca. 1200 °C: Sinterung)
- hoch formstabil aber oft „spröde“
- hoch biokompatibel und Osteointegration

Material	Komponenten	typische Anwendung
Aluminiumoxid	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Endoprothesen
Zirkondioxid	$\text{ZrO}_2$	Endoprothesen, Zahnkronen
Feldspatkeramik	$\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$	Zahnersatz, Brückenüberzug
Lithiumdisilikat	$\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{SiO}_2$	Zahnersatz
Calciumphosphat	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Knochenersatz, Beschichtung von Metallimplantaten
Bioglas	$\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{CaO}$ , $\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{SiO}_2$	Knochenersatz





# 14. Medizinisch relevante Werkstoffe

## 14.1 Einführung

## 14.2 Metalle und Legierungen

## 14.3 Keramik

## 14.4 „Natürliche Materialien“

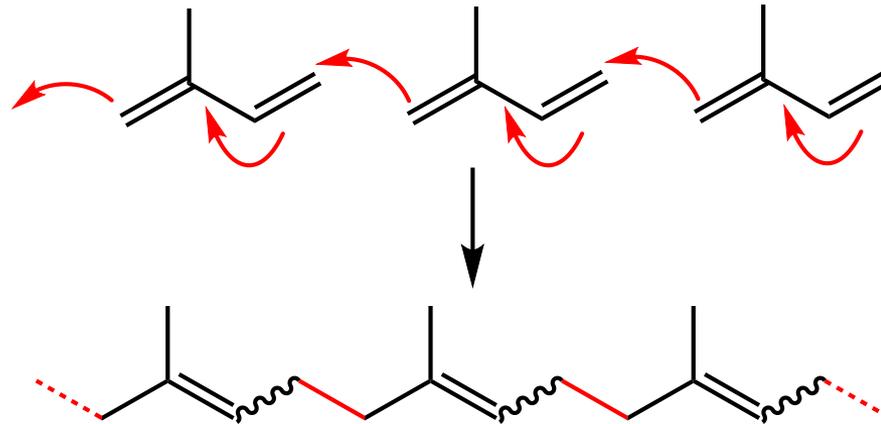
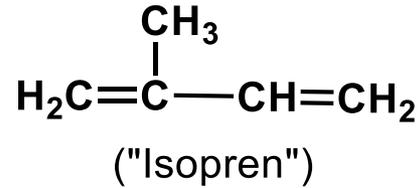
## 14.5 „Kunststoffe“ = künstliche Polymere

## Natürliche Materialien

### Polyalkane/-alkene:

→ Naturkautschuk, Latex

Durch "Polymerisation" von



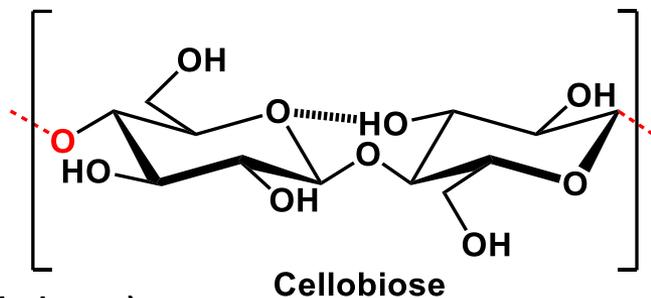
immer *cis*: Kautschuk  
immer *trans*: Guttapercha



## Kohlenhydrate:

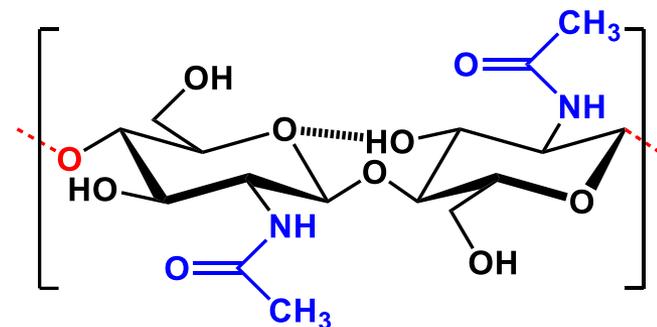
### Cellulose

- Baumwolle
- Viskose (aus regenerierter Cellulose)
- Leinen (Faser des *Gemeinen Leins*)



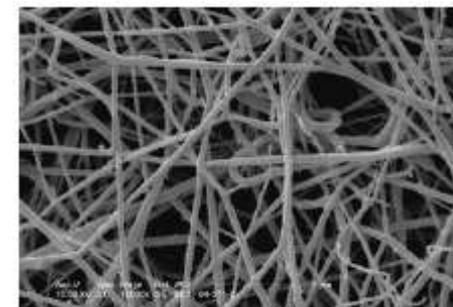
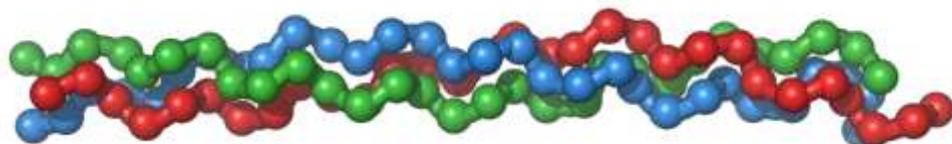
### Poly(N-Acetyl-Glucosamin)

- Chitin, Chitosan (deacetyliert)



## Polypeptide:

- Seide (Kokon der Seidenraupe)
- Kollagen
- Fibrin



# 14. Medizinisch relevante Werkstoffe – 14.5 „Kunststoffe“ = künstliche Polymere



## Anwendungen:

Verpackungen

Haushaltsartikel

Textilindustrie

Automobilbau

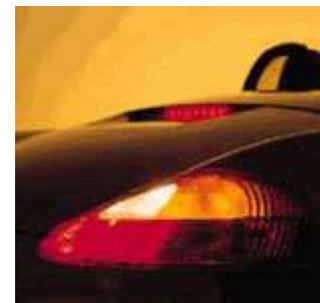
Baustoffe

Unterhaltungstechnik

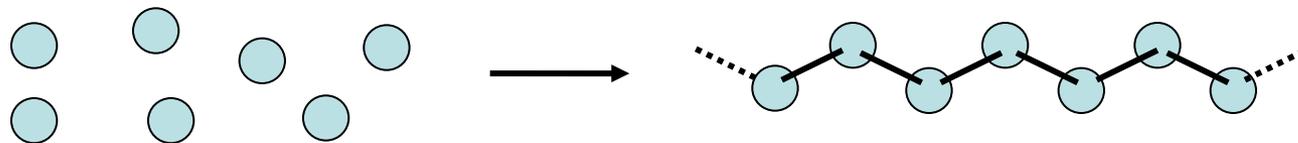
**Medizintechnik**

....

<http://www.teli.de/jdc/mdm-ca.html>



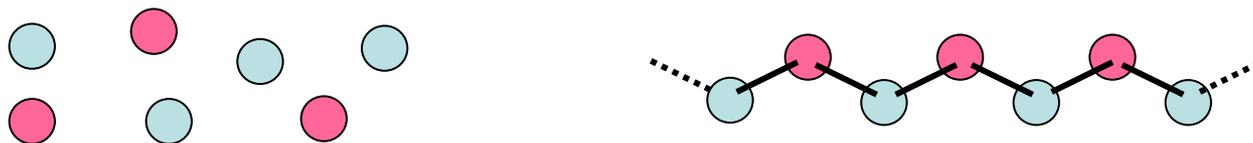
# 14. Medizinisch relevante Werkstoffe – 14.5 „Kunststoffe“ = künstliche Polymere



**Homopolymere**

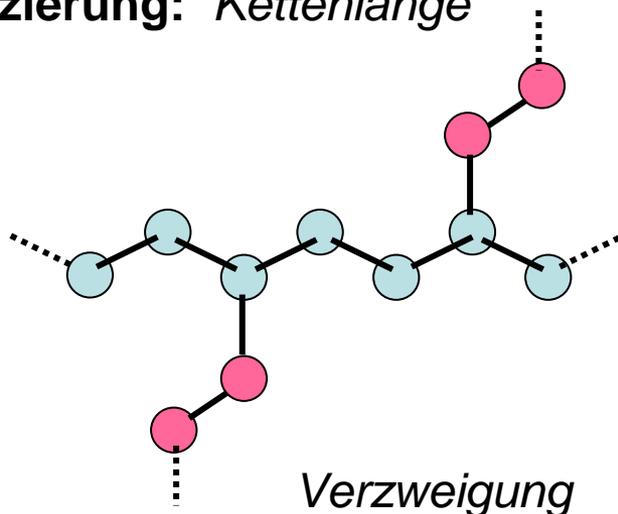
Grundstoffe: Monomere      *Polymerisation*      Polymere

**Variation** durch Wahl der Monomere oder Mischung verschiedener Monomere:



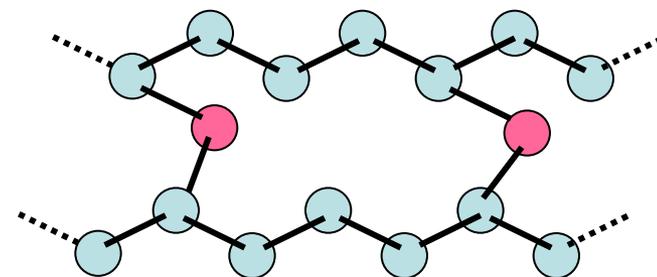
**Copolymere**

**Modifizierung:** *Kettenlänge*



*Verzweigung*

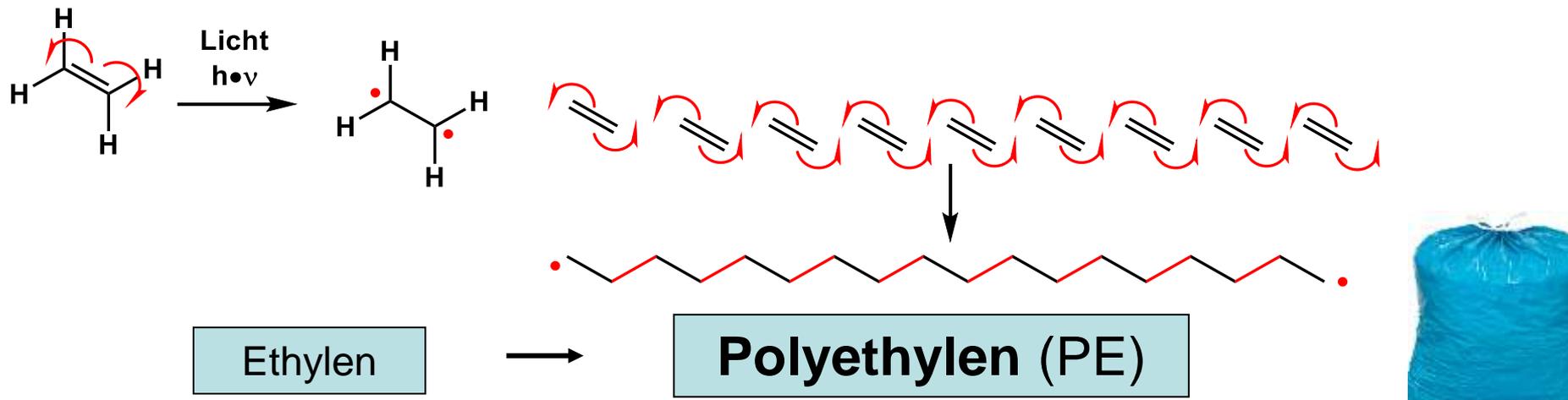
„Natur“: Blutgerinnung, Zellwand in Bakterien, ...  
„(Medizin-)Technik“: Kleben



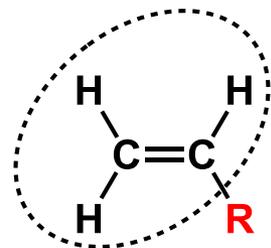
*Vernetzung*

## Kunststoffe durch Polymerisation von Alkenen → „Polyalkane“

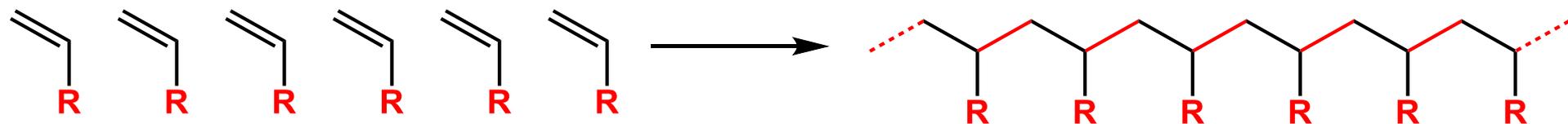
Start: (kationisch, anionisch, radikalisch):



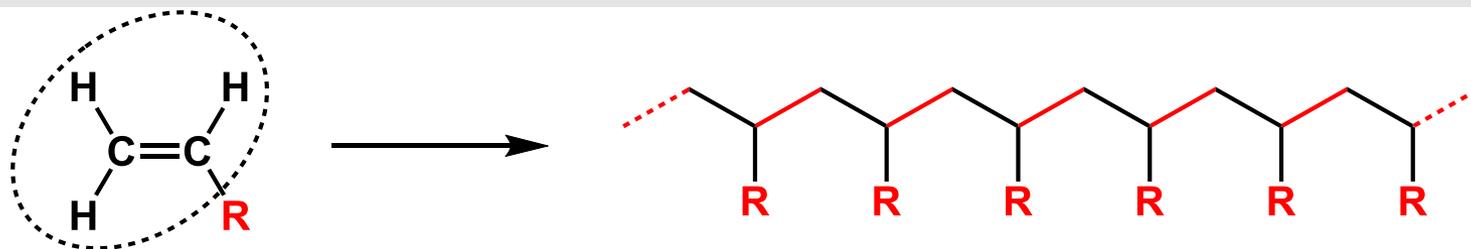
„substituierte“ Polyethylene:



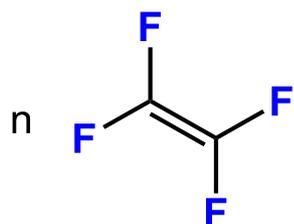
„Vinylrest“  
→ Vinylpolymere



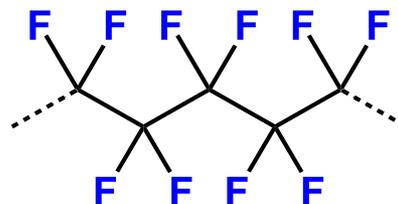
## 14. Medizinisch relevante Werkstoffe – 14.5 „Kunststoffe“ = künstliche Polymere



R =	Monomer	Name	kurz	Verwendung in der <b>Medizintechnik</b> , z. B.
-H	Ethen	Polyethylen	<b>PE</b>	Implantate (Hüfte, Knie, Wirbelsäule), Sehnen und Bänder
-CH <sub>3</sub>	Propen	Polypropylen	<b>PP</b>	Netz- und Nahtmaterial...
-Cl	Vinylchlorid	Polyvinylchlorid	<b>PVC</b>	Katheter, Gefäß- und Gesichtsprothesen
-Ph	Styrol	Polystyrol	<b>PS</b>	(Verpackungen, Isolierung/Dämmung)



Tetrafluorethen

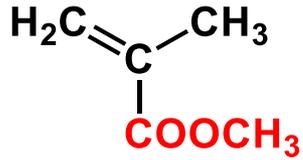


Polytetrafluorethen = **TEFLON**



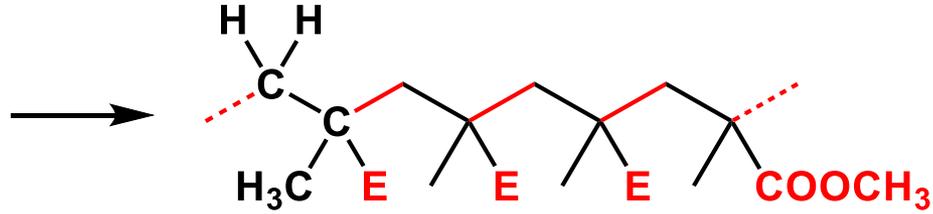
- nicht brennbar, nicht benetzbar, wenig Reibung
- hochkristallin, hochfest → *Pulverbeschichtung* →
- temperatur-, witterungs-, chemikalienbeständig
- Gefäßprothesen
- Stents
- Schläuche

## 14. Medizinisch relevante Werkstoffe – 14.5 „Kunststoffe“ = künstliche Polymere



Meth(yl)acrylsäure-  
methylester

„Acrylate“

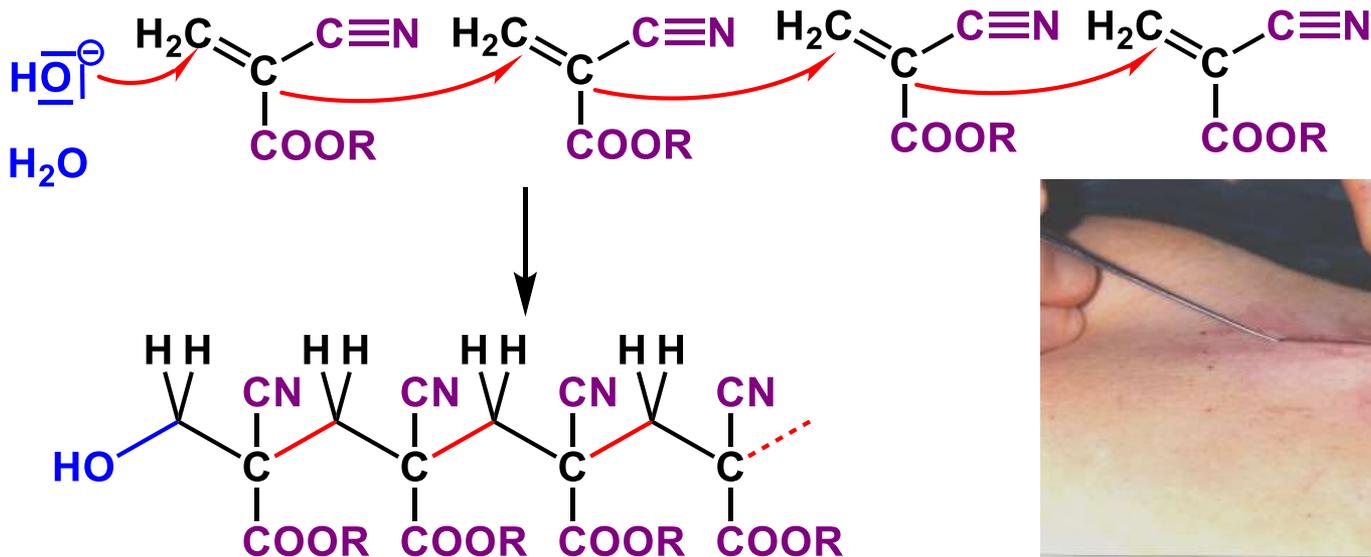


„Polymethylmethacrylat“: **PMMA**, Plexiglas

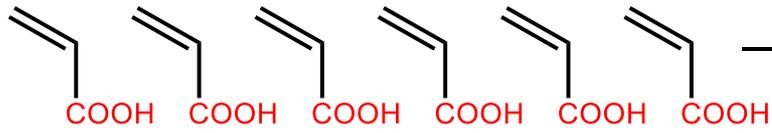
- transparent
- oberflächenhart
- Augenheilkunde
- Knochenzement



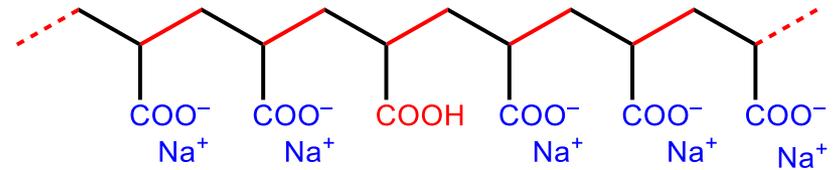
„Sekundenkleber“: Monomer: „Cyanacrylat“ - Initiierung durch Luftfeuchte:



## Funktionale Polymere: Superabsorber



Acrylsäure

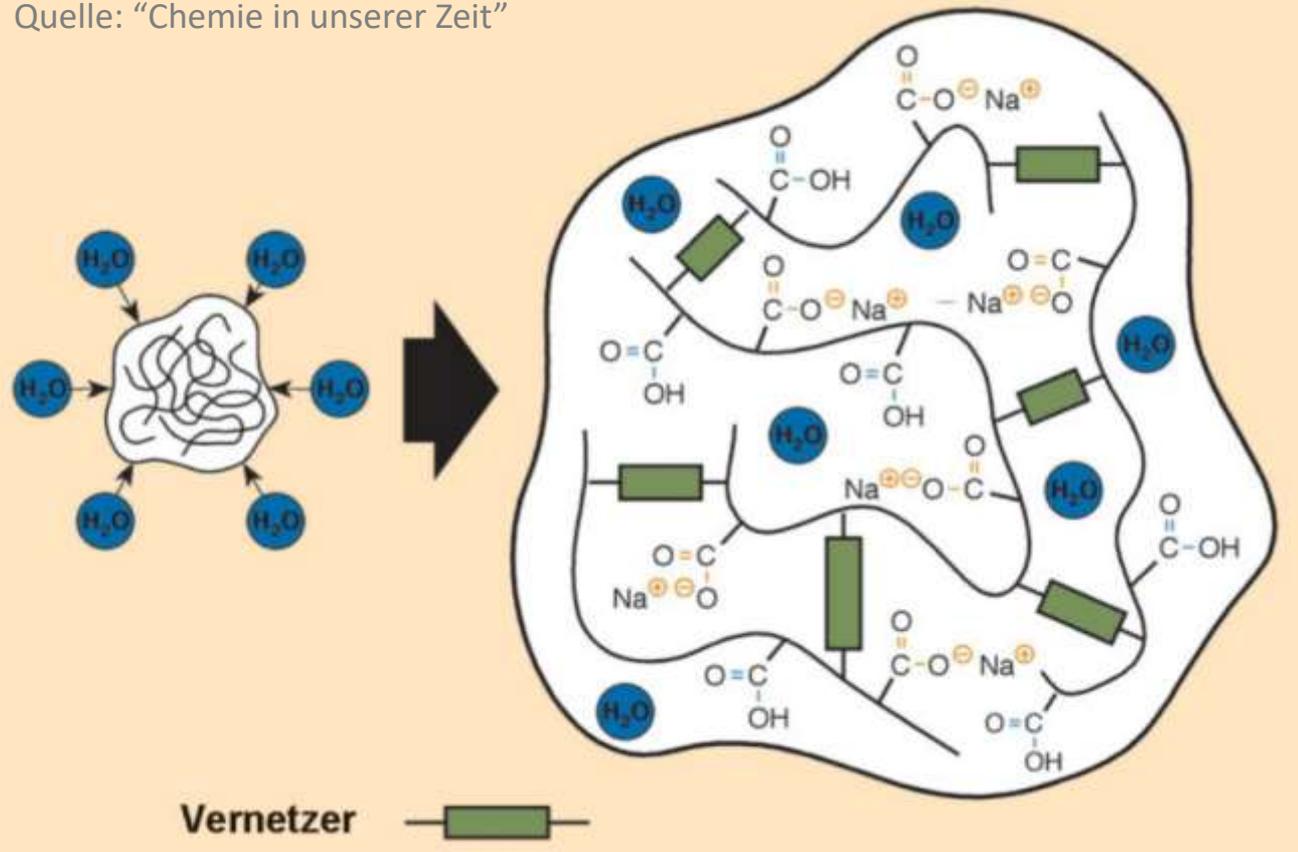


Polyacrylsäure/Polyacrylat



Versuch: 5.5

Quelle: "Chemie in unserer Zeit"



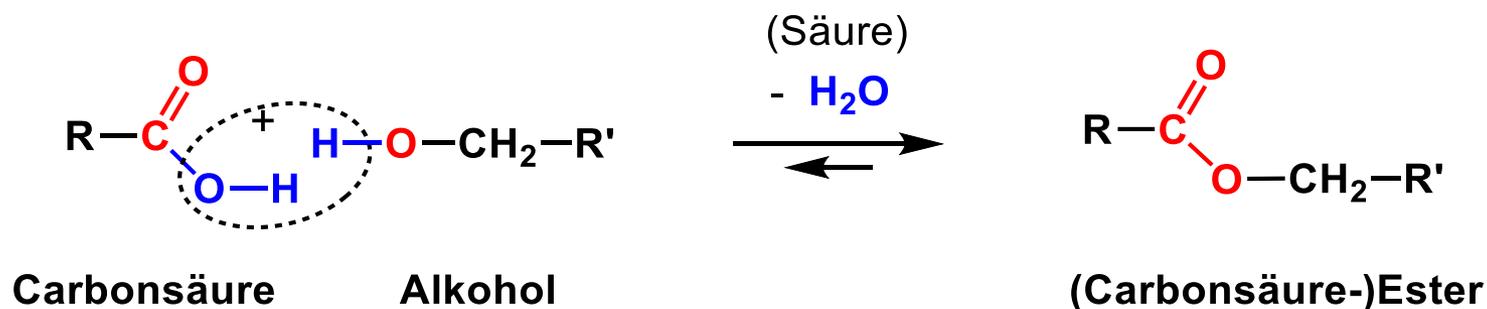


## Adhäsive Füllungstherapie

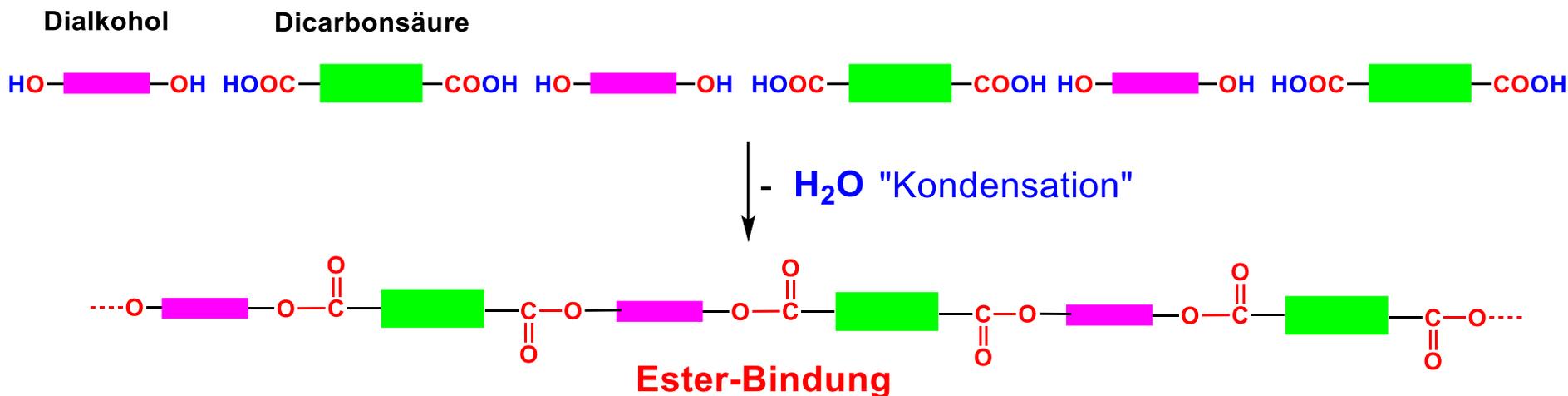
Kompositmaterial aus  
Keramik und photochemisch  
härtbarem Kunststoff.

## Kunststoffe (Polymere) durch Polykondensation:

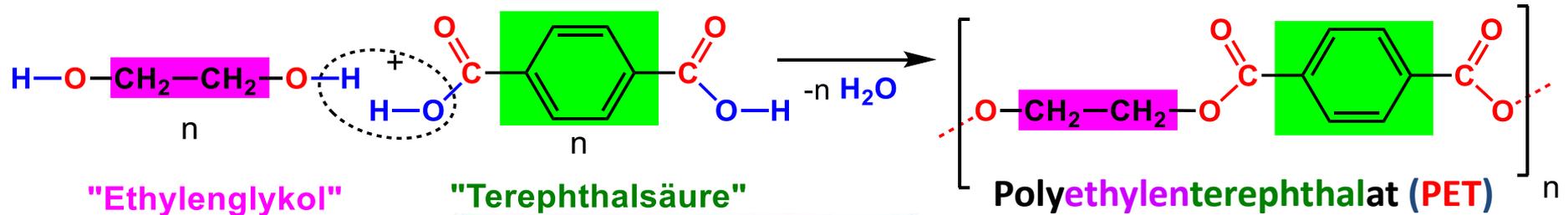
### Veresterung:



### Polyester durch Polykondensation:



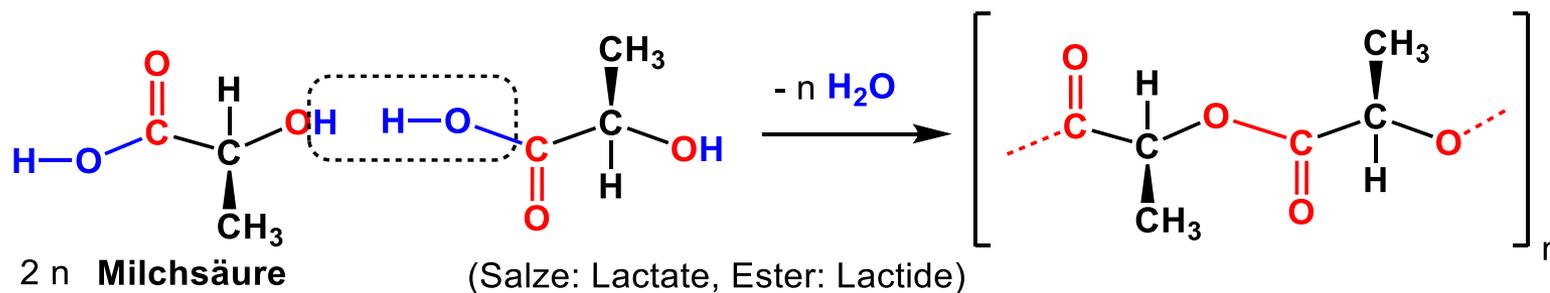
## Polyester durch Polykondensation:



- Nahtmaterial (nicht resorbierbar)
- Sehnen-/Bänderersatz
- Künstliche Blutgefäße



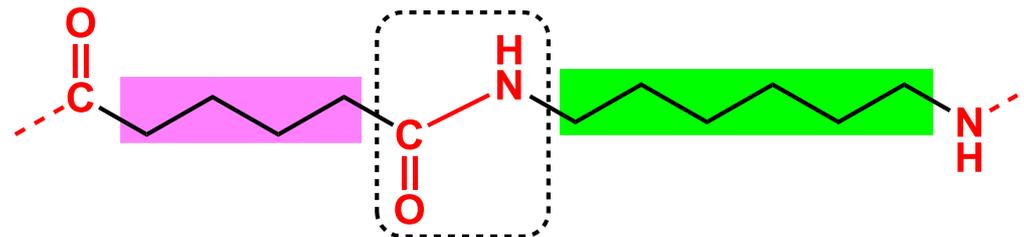
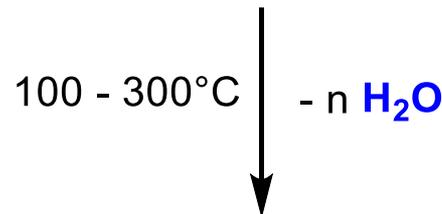
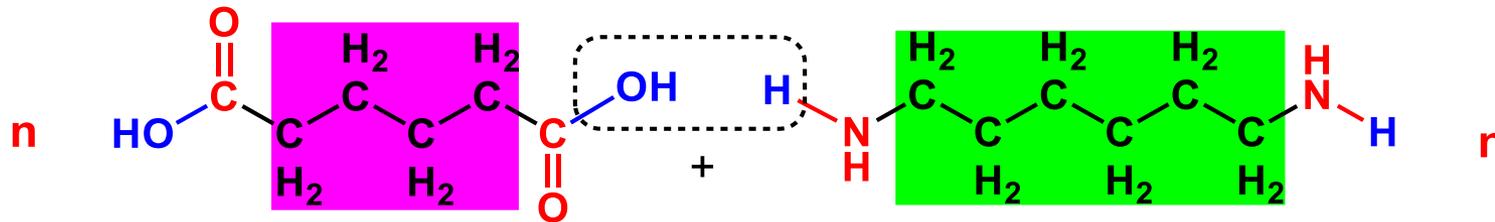
## Polyester: Polylactide



- Nahtmaterial (resorbierbar)



## Polyamide durch Polykondensation:



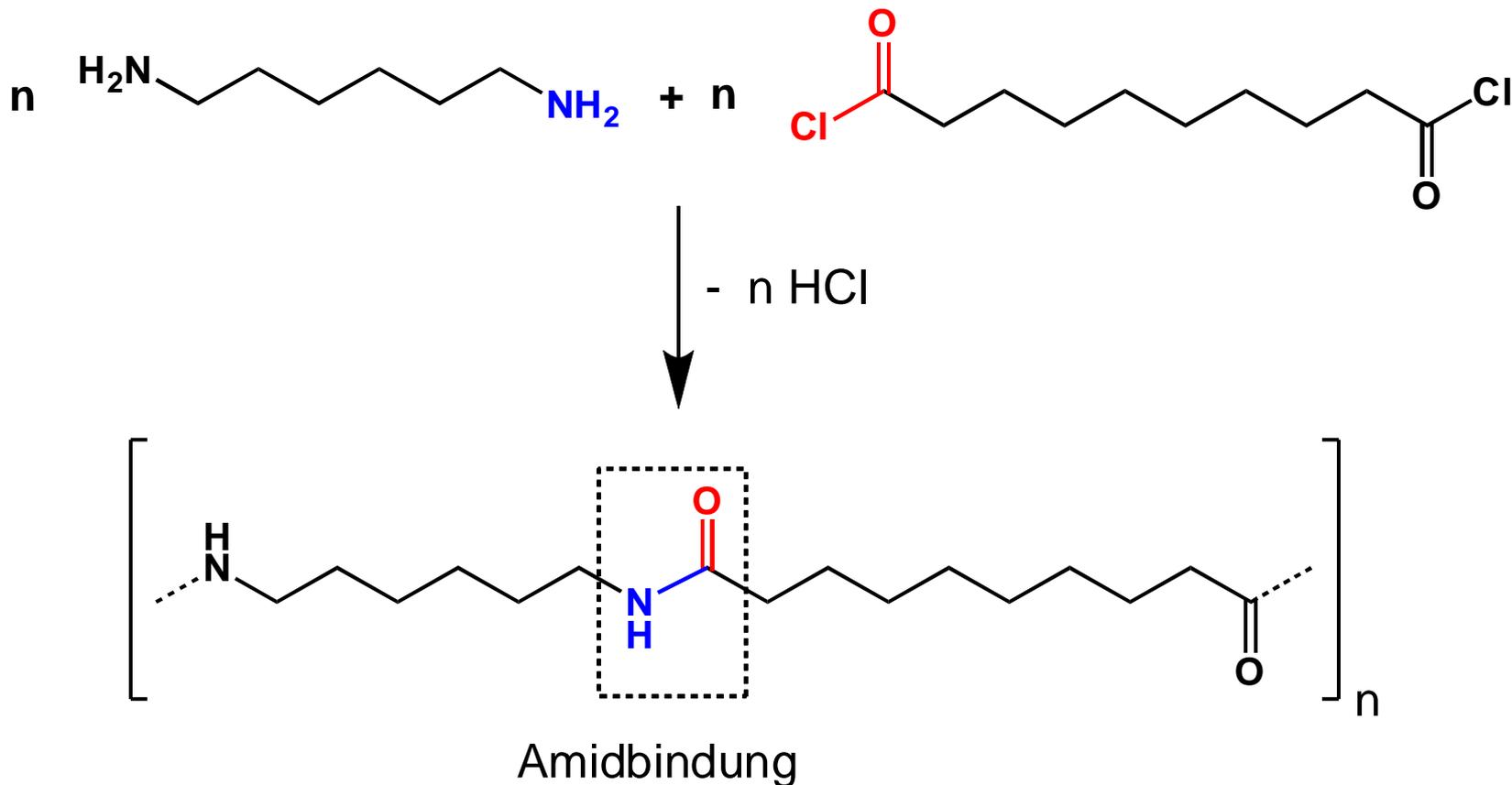
*Carbonsäureamid*

**Polyamid 6.6: Nylon**

- Nahtmaterial (nicht resorbierbar)
- Katheter



## Polyamide durch Polykondensation:



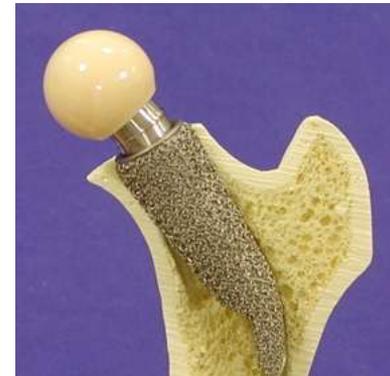
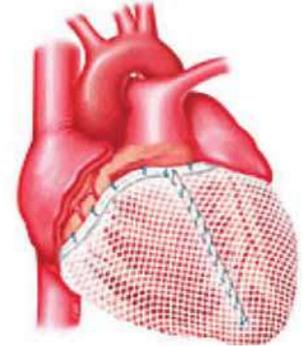
Versuch: Nylon-Seiltrick (5.4)

# Zusammenfassung: Medizinisch relevante Werkstoffe

- Biomaterialien
- Biokompatibilität

## Materialien:

- Metalle und Legierungen
- Keramik
- „Natürliche Materialien“
- „Kunststoffe“ = künstliche Polymere



# 15. Stofftrennung und Spektroskopie

➔ Medizinische Diagnostik, Klinische Chemie

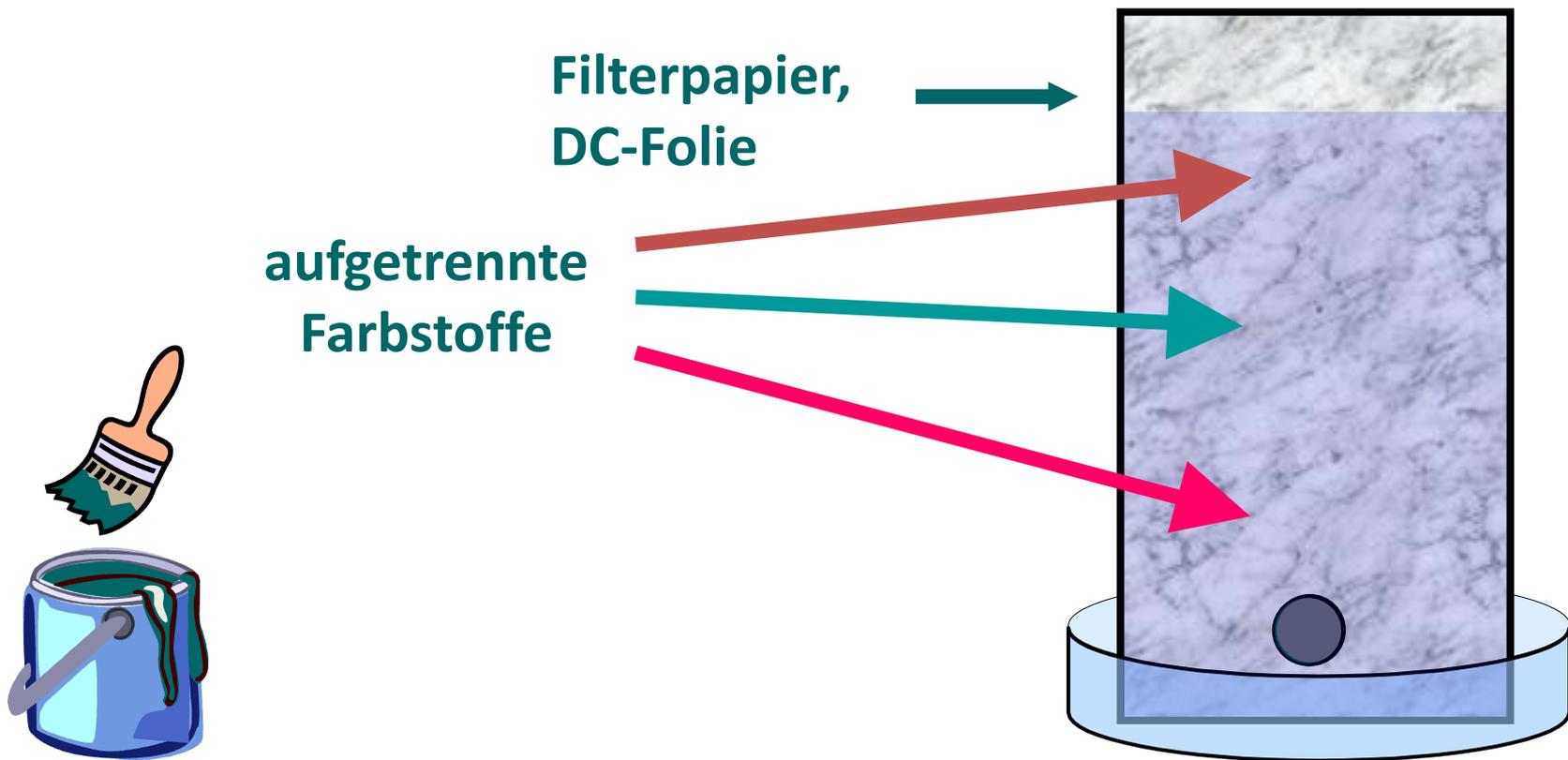


## Trenn- und Reinigungsverfahren:

- Destillation
  - Sublimation/Gefriertrocknung
  - Kristallisation (V. 4.4)
  - Zentrifugation
  - Dialyse/Ultrafiltration
  - Extraktion/ Verteilung (flüssig/flüssig: V. 4.2)
  - **Chromatographie** (V. 1.4, 5.3)
- ➔ Vorlesungsteil Allgemeine/Anorganische Chemie !

# Dünnschichtchromatographie (DC): *analytisch*

Verteilung: fest/flüssig



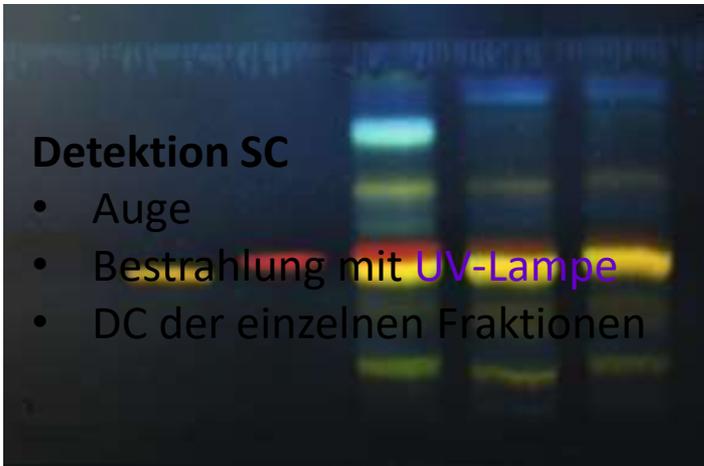
### **Analytische** DC: Detektion

- Auge (Eigenfarbe, ggf. nach Anfärbe-Reaktion)
- Betrachtung unter **UV-Lampe**



### Detektion SC

- Auge
- Bestrahlung mit **UV-Lampe**
- DC der einzelnen Fraktionen



## Säulenchromatographie (SC)

*präparativ*



Danke an Philippe Compain, UNI Strasbourg

**HPLC:** Hochdruck- oder Hochleistungs-  
Flüssigkeitschromatographie

**Instrumentelle Detektion:**

(Brechungsindex, **UV/VIS**,..., Massenspektrometrie)

# Massenspektrometrie (MS)

Bestimmung der **Molekülmasse**

einer Verbindung durch

Erzeugung von Ionen und

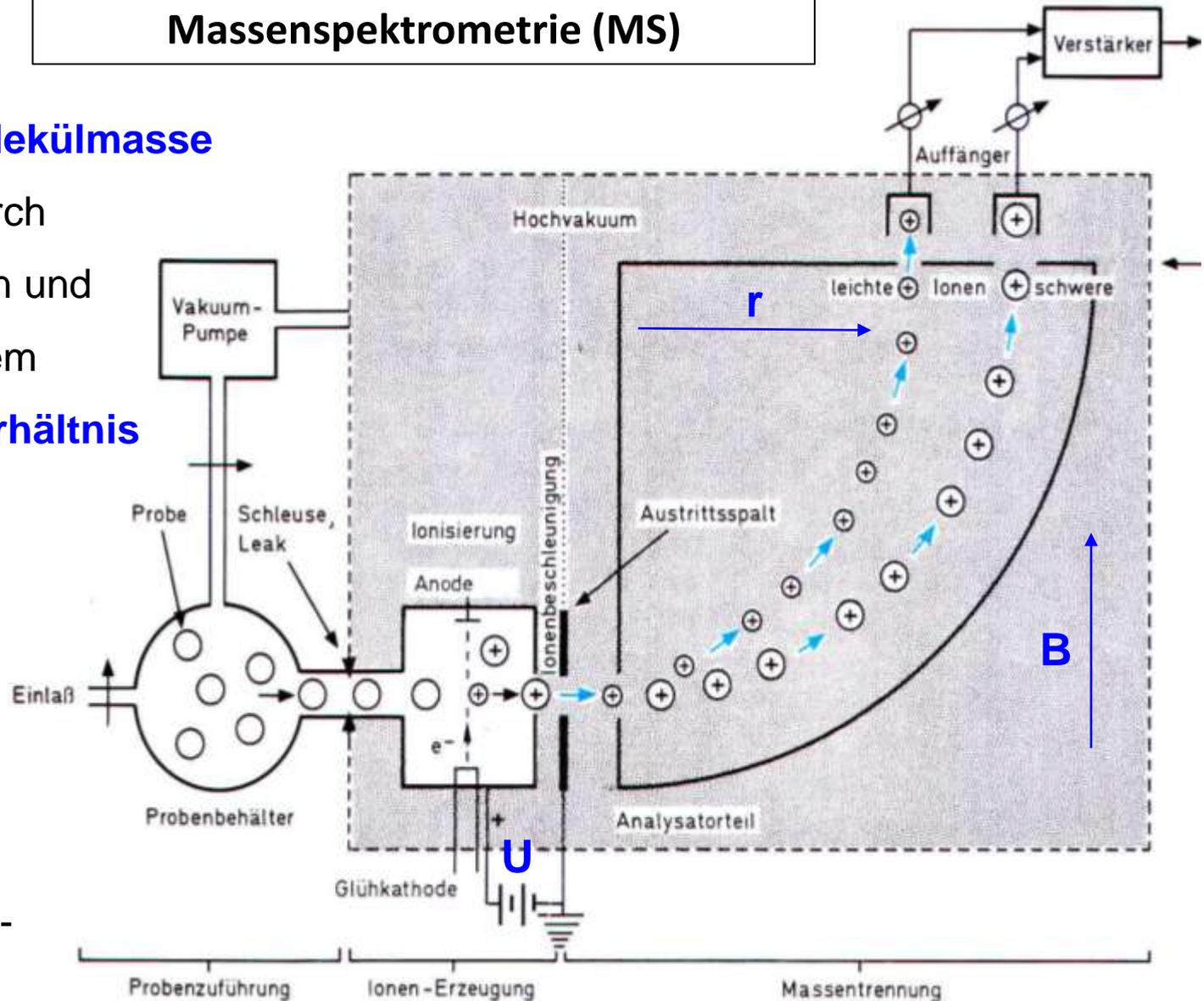
Auftrennung nach dem

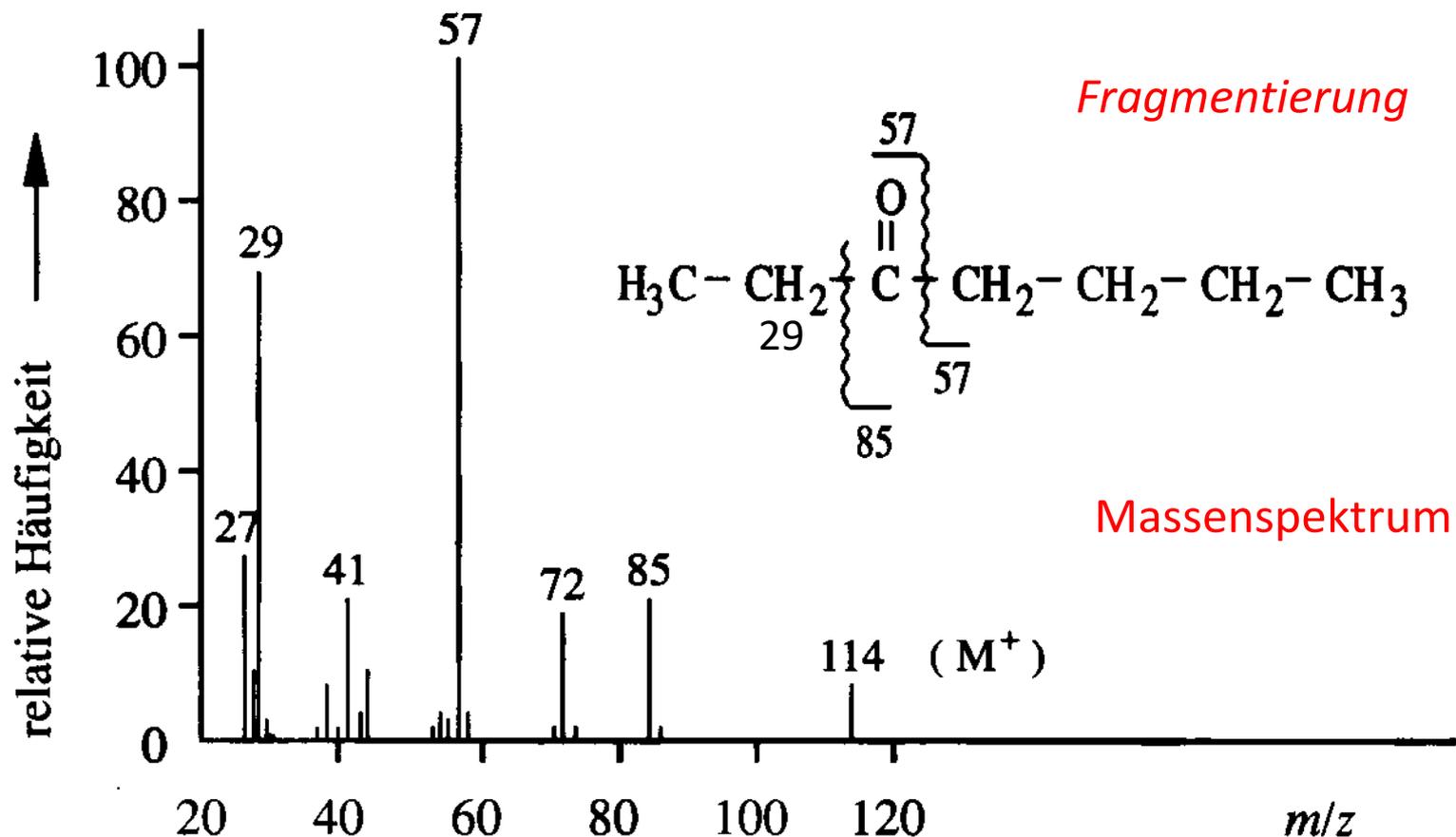
**Masse/Ladungs-Verhältnis**

$$m/z = \frac{r^2 B^2}{2 U}$$

B: Feldstärke

U: Beschleunigungsspannung





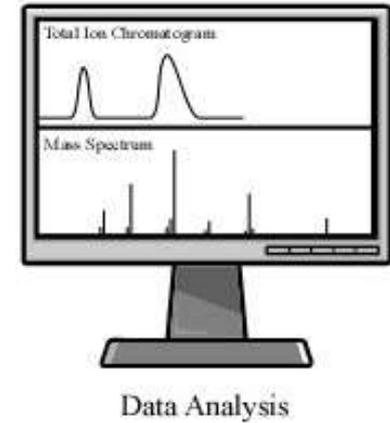
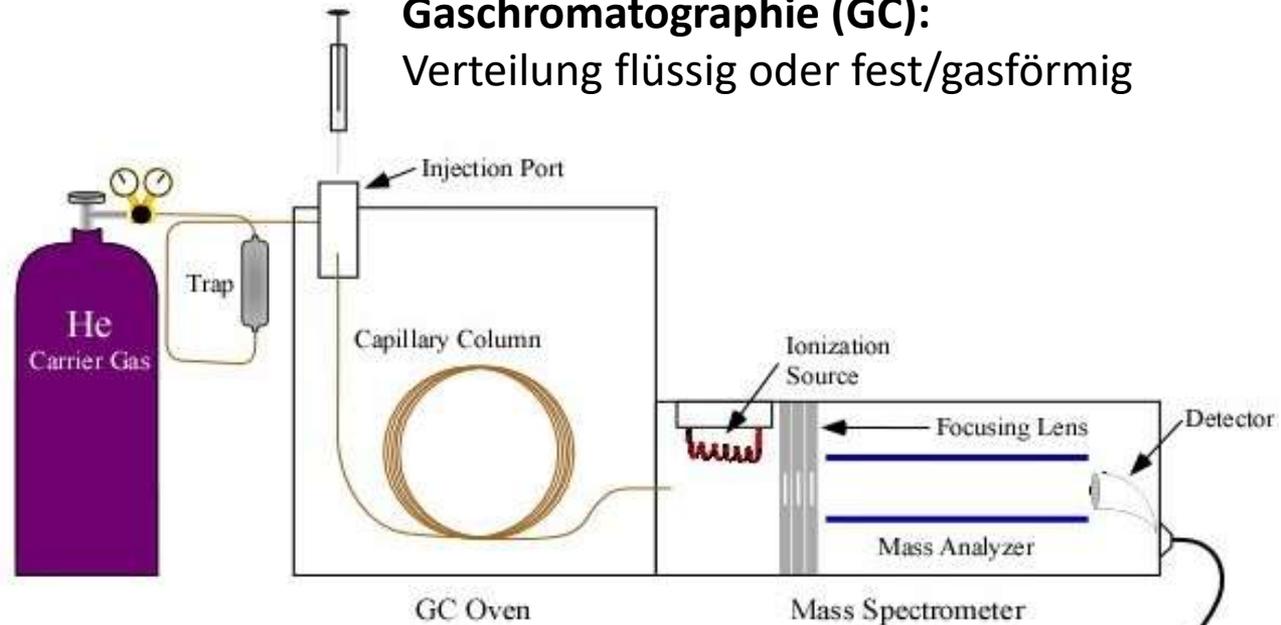
Heute: auch komplexe, schwerflüchtige und schwere Moleküle,  
z. B. Kohlenhydrate und **Peptide** ! → Nobelpreise 2002

- eigenständige Methode mit zahlreichen Varianten (MALDI-MS, ESI-MS, ...)
- als zusätzlicher Detektor für GC und HPLC

**Kopplung:**

- HPLC-MS
- GC-MS

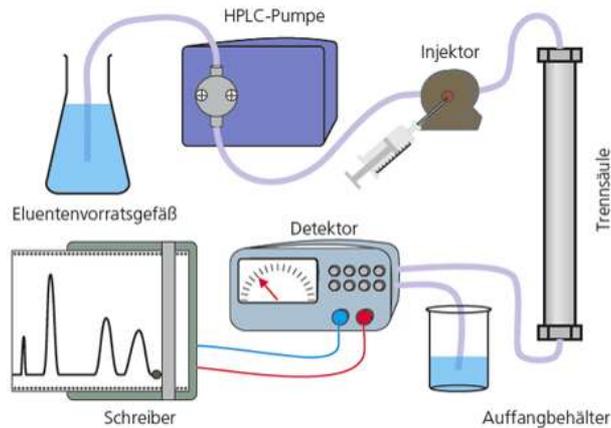
**Gaschromatographie (GC):**  
Verteilung flüssig oder fest/gasförmig



# Zusammenfassung: Stofftrennung, Übungsaufgabe

## Stofftrennung:

- Chromatographie: DC, SC, HPLC, GC
- moderne Methoden zur Detektion, z.B. MS, **UV/VIS**
- moderne Analytiksysteme

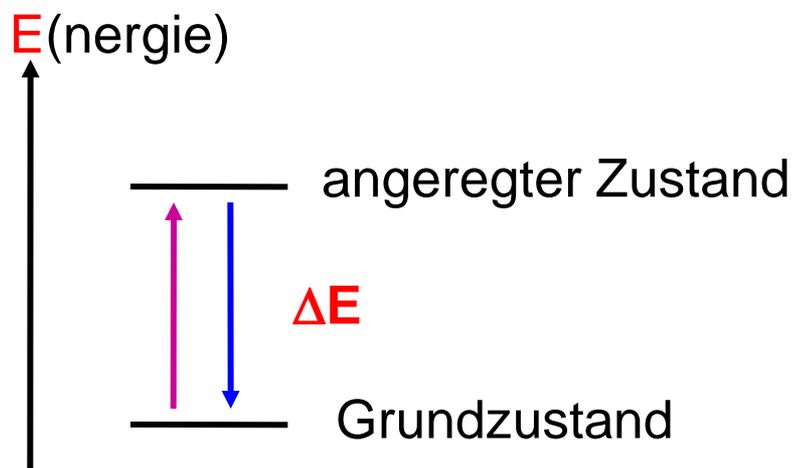


Bei der Säulenchromatographie

- A** bewegt sich die mobile Phase durch die Schwerkraft oder Anlegen eines Druckes.
- B** wird die mobile Phase als dünner Film in einer Kapillaren aufgebracht.

## 15.2 Spektroskopische Verfahren: Grundlagen

### Molekülanregung:



Messung: **Absorption**, **Emission**

$\Delta E$  als Wärme und/oder

**Elektromagnetische Strahlung:**

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

$h = 6.62 \cdot 10^{-34}$  Js (Planck-Konstante)

$\nu$ : Frequenz der Strahlung [1/s]

vgl.  $\nu = c/\lambda$

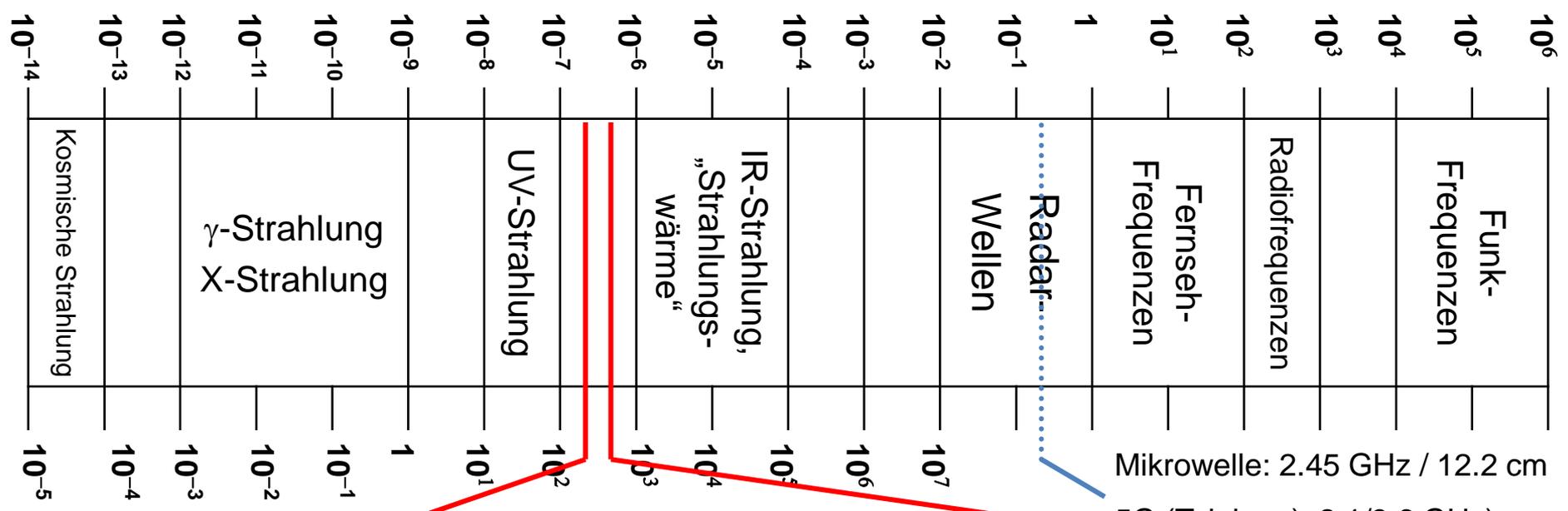
$\lambda$ : Wellenlänge (meist in **nm**= $10^{-9}$  m)

$c$ : Lichtgeschwindigkeit

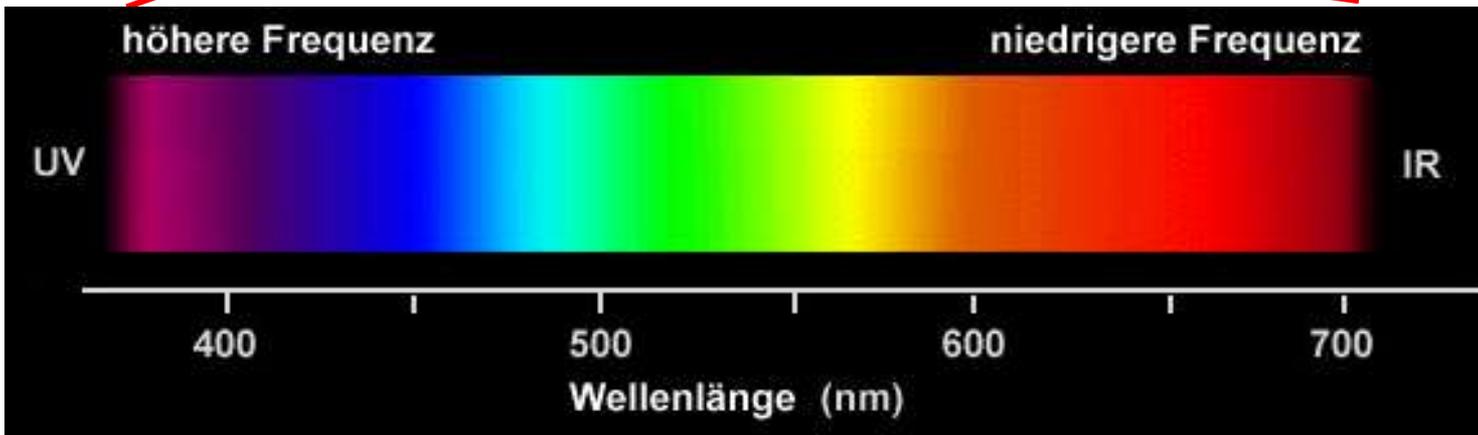
**Elektromagnetische Strahlung:  $\Delta E = h \cdot \nu$  mit  $\nu = c/\lambda$**

Wellenlänge  $\lambda$

[m]



[nm]

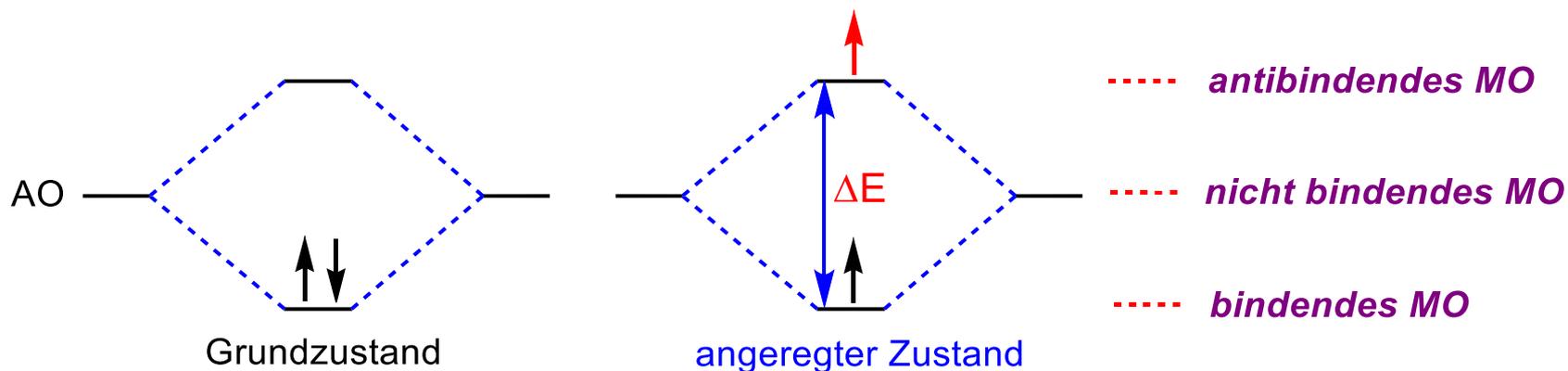


Mikrowelle: 2.45 GHz / 12.2 cm  
 5G (Telekom): 2.1/3.6 GHz

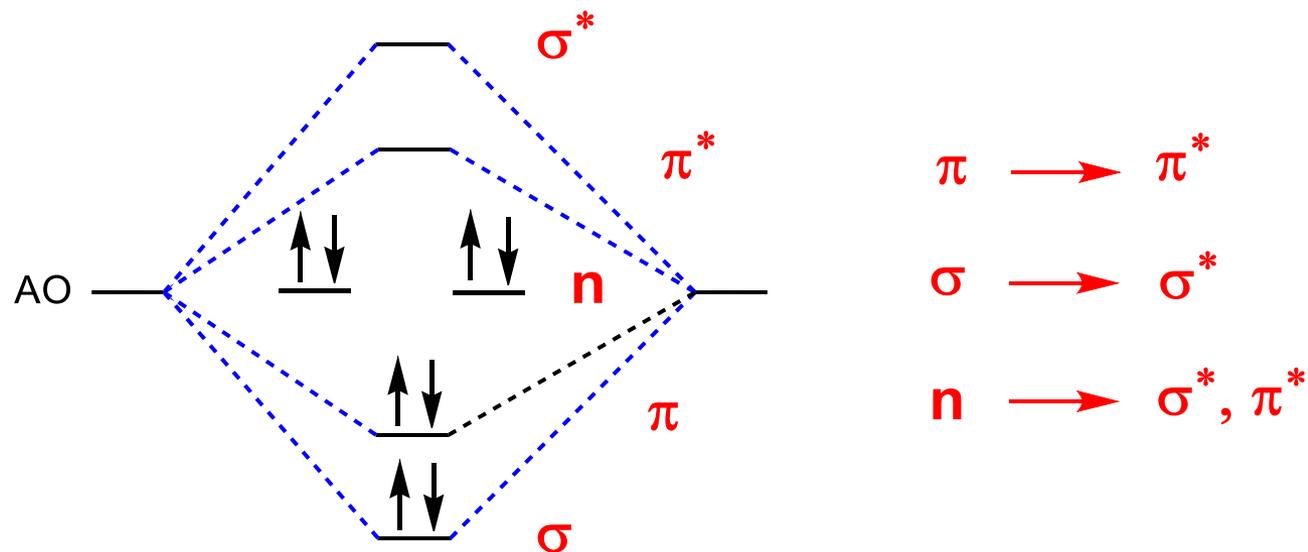
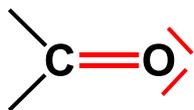
# 15.3 UV / VIS – Spektroskopie

angeregt werden: energiereichere elektronische Zustände: **Elektronenanregung**

**Elektronenübergänge:** zwischen Molekülorbitalen unterschiedlicher Energie



Beispiel:



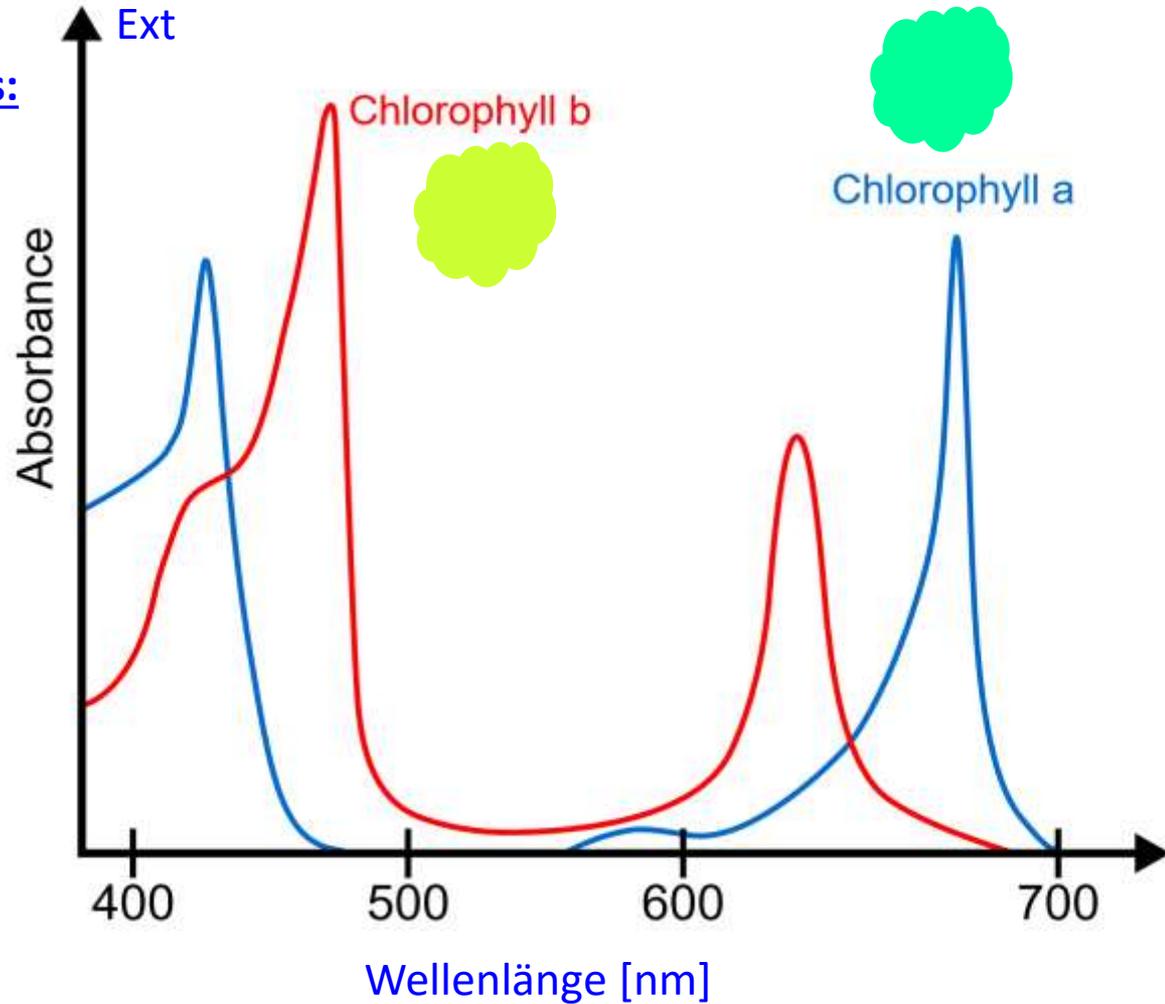
Aufnahme eines UV/VIS-Spektrums:

**Absorption (Ext) als Funktion der Wellenlänge (200-1000 nm)**

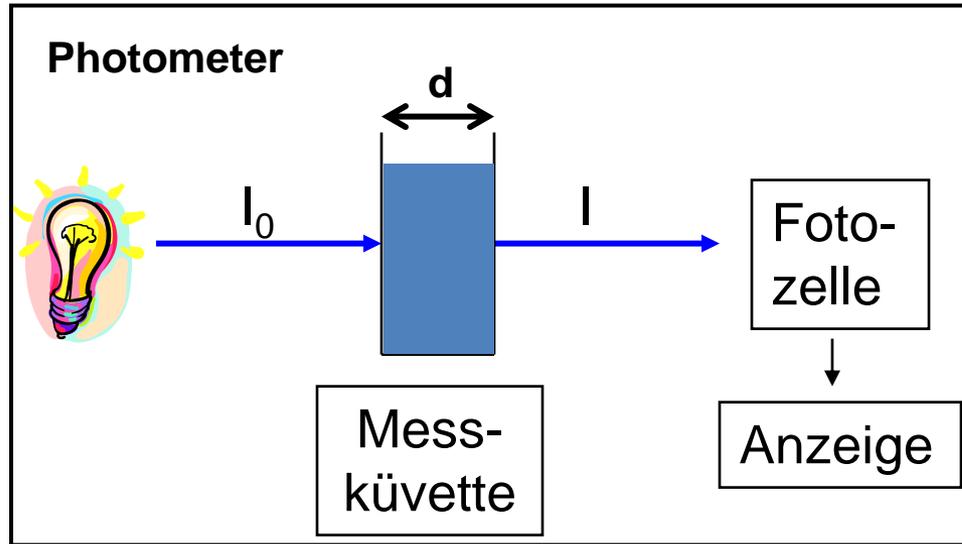
- Bandenspektrum
- Lage und Intensität der Bande
- Farbigeit von Substanzen
- Substanz**charakterisierung**
- Substanz**quantifizierung**

Chemie: Versuch 5.6

Biochemie: NADH/NAD<sup>+</sup>



<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=20509583>

Messung bei einer Wellenlänge: **Photometrie**

Lambert-Beersches Gesetz:  $^{10}\log I_0/I = \text{Ext(inktion)} = \epsilon \cdot c \cdot d$

$\epsilon$ : molarer Extinktionskoeffizient (Substanz- und Wellenlängen-abhängig)

Dimension: z. B.  $\text{dm}^2/\text{mol}$

(Versuch 5.6)

→ Konzentrationsbestimmung:  $\text{Ext} \sim c$

→ Diagnostik (z. B. Blutuntersuchungen)

→ Reaktionskinetik

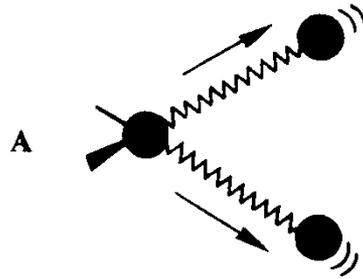
(Versuch 5.7)

# 15.4 Infrarotspektroskopie (IR)

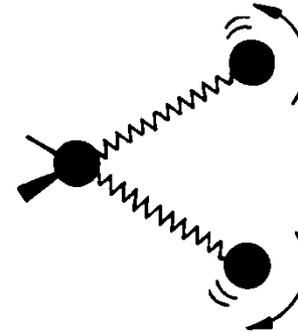
angeregt werden: **Molekülschwingungen** ( $\lambda = 2-15 \mu\text{m}$ )

Hookesches  
Gesetz:

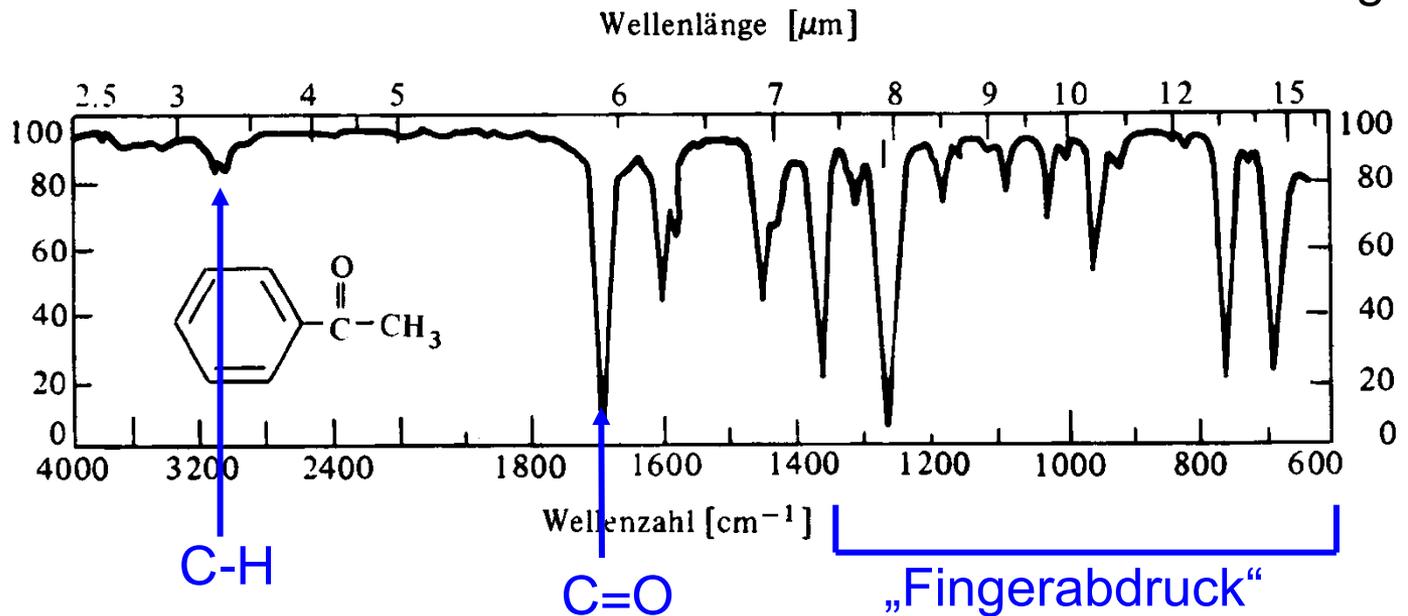
$$E_{Pot} = \frac{1}{2} D s^2$$



Valenzschwingung

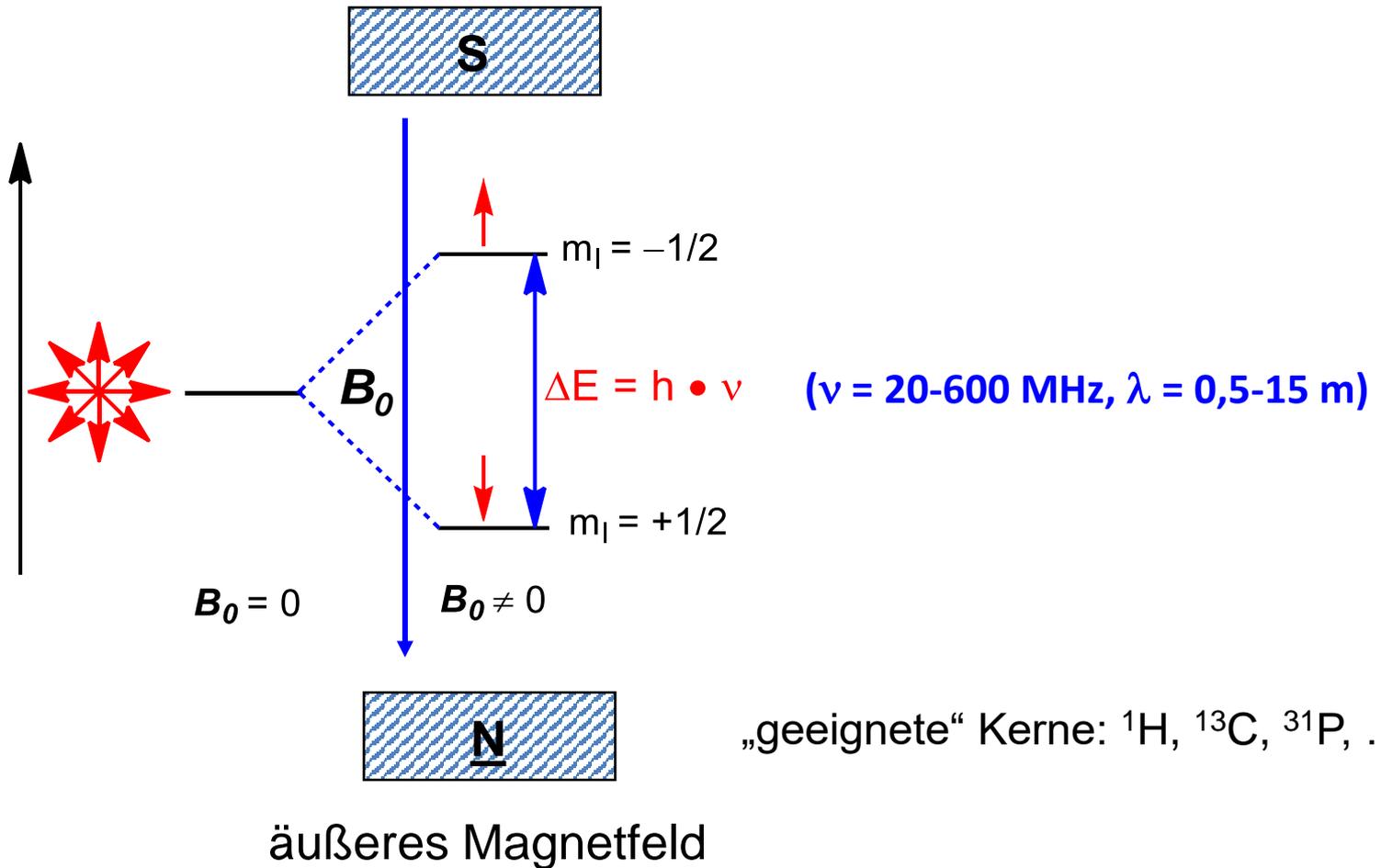


Deformationsschwingung



## 15.5 Kernresonanzspektroskopie (NMR="Nuclear Magnetic Resonance")

angeregt werden: **Ausrichtung** des magnetischen Momentes eines **Atomkernes** **entgegen** die Feldrichtung eines **äußeren Magnetfeldes**

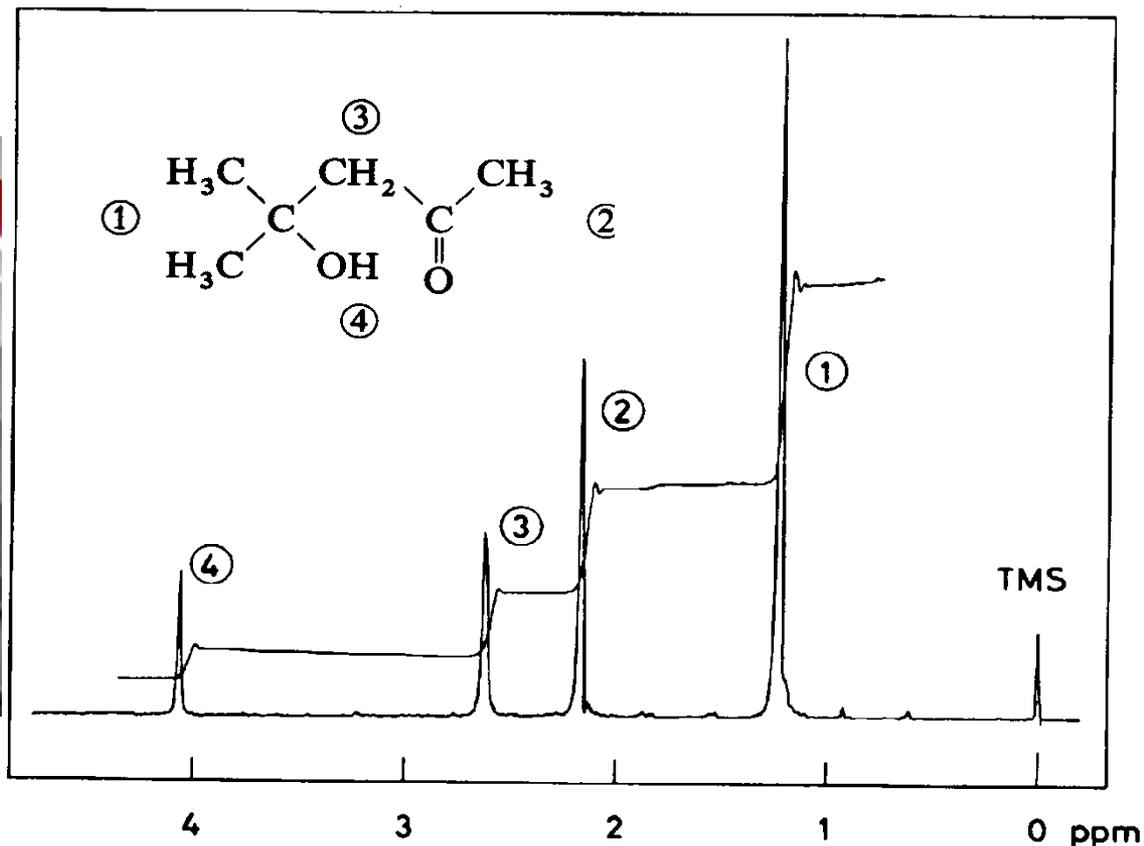


## NMR-Spektrometer



Magnetfeldstärke: 1,5-15 Tesla

## NMR-Spektrum einer Einzelsubstanz

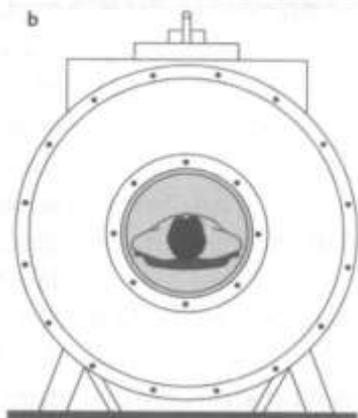
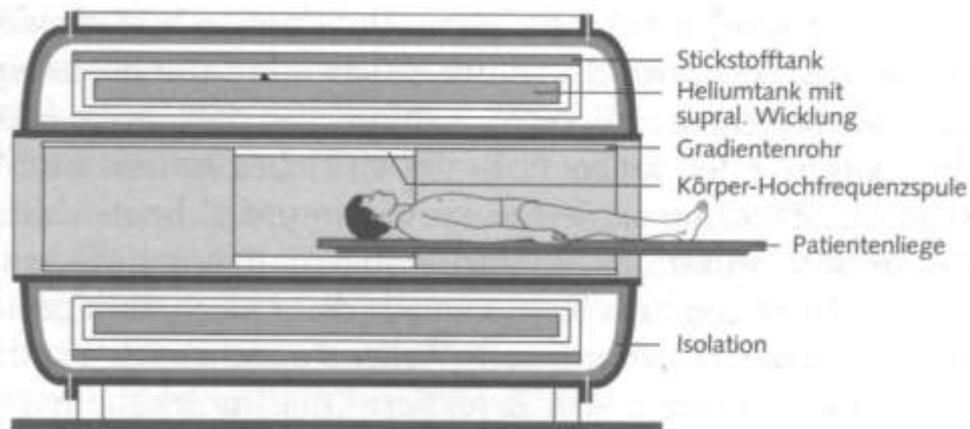


„Chemische Verschiebung“ von Protonen im Magnetfeld

am Menschen: **Kernspin-Tomographie (MagnetResonanzTomographie)**

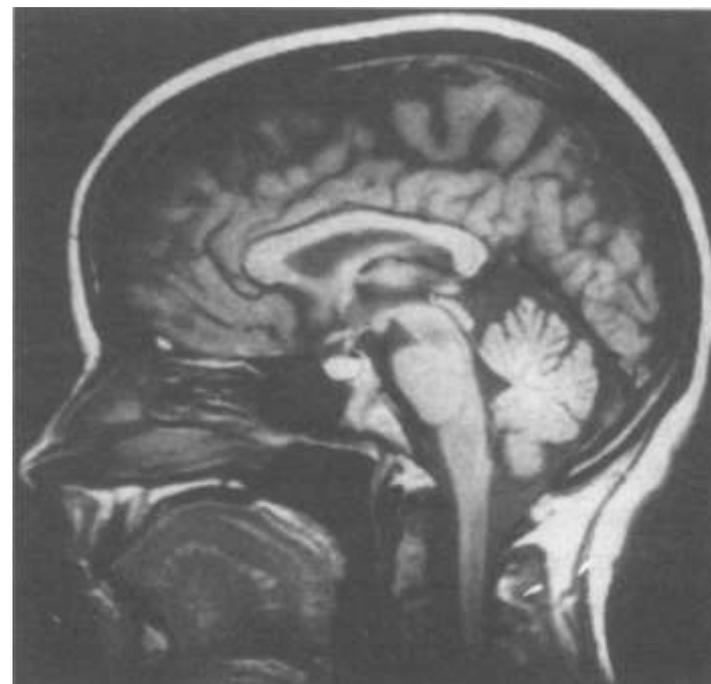
„Vermessung“ der Protonen von Wasser- und Fettbestandteilen im Organismus

- Hell-Dunkel-Kontraste (hier: wasserreich: dunkel; wasserarm: hell, z.B. Knochen)
- Abbildung von Organen und unterschiedlichen Gewebearten
- z. B. Gefäßerweiterungen, Ausdehnung von Tumoren



Magnetfeldstärke: 1,5-3 Tesla

7 Tesla: nominiert für den „Deutschen Zukunftspreis 2019“

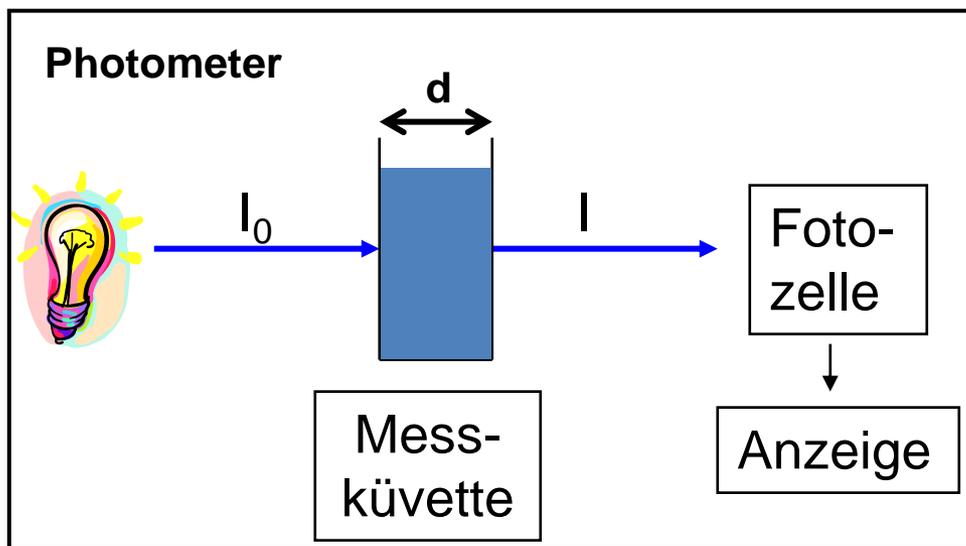
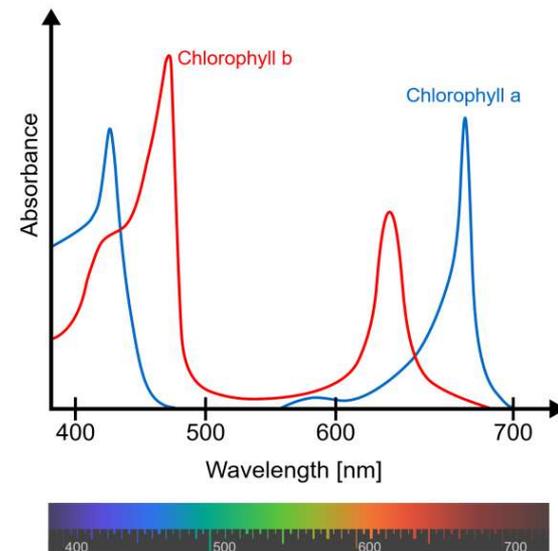


- Schichtweise Aufnahme
- **Keine** energiereiche Strahlung

# Zusammenfassung: Spektroskopie

## Spektroskopie:

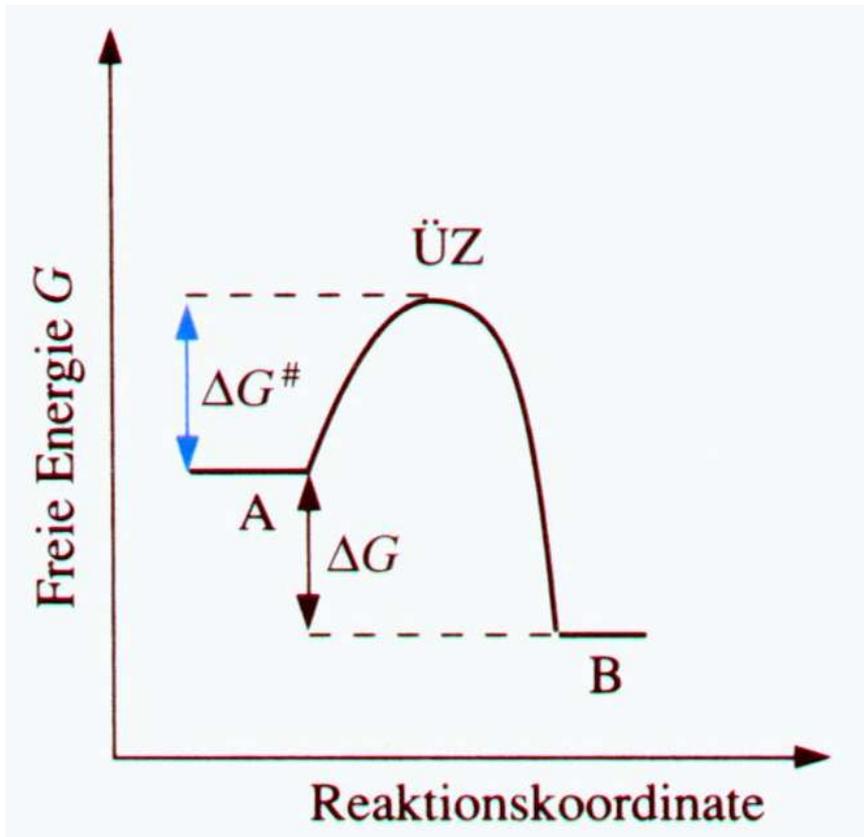
- UV/Vis: Elektronenanregung  
→ UV/Vis-Spektrum und Photometrie; Lambert-Beer-Gesetz
- IR-Spektroskopie: Molekülschwingungen
- NMR-Spektroskopie / Kernspin-Tomographie (MRT)



$$Ext = \epsilon \cdot c \cdot d$$



# 16. Reaktionskinetik



Reaktion:



Definition:

Reaktionsgeschwindigkeit:

$$RG = v = - \frac{d[A]}{d t} = \left( \frac{d[B]}{d t} \right)$$

Reaktionskinetik:

- **Geschwindigkeit** einer chemischen Reaktion (RG):  
**Abnahme der Edukt-Konzentration** (oder) **Zunahme Produkt-Konzentration**  
mit der Zeit

Reaktion 0. Ordnung:



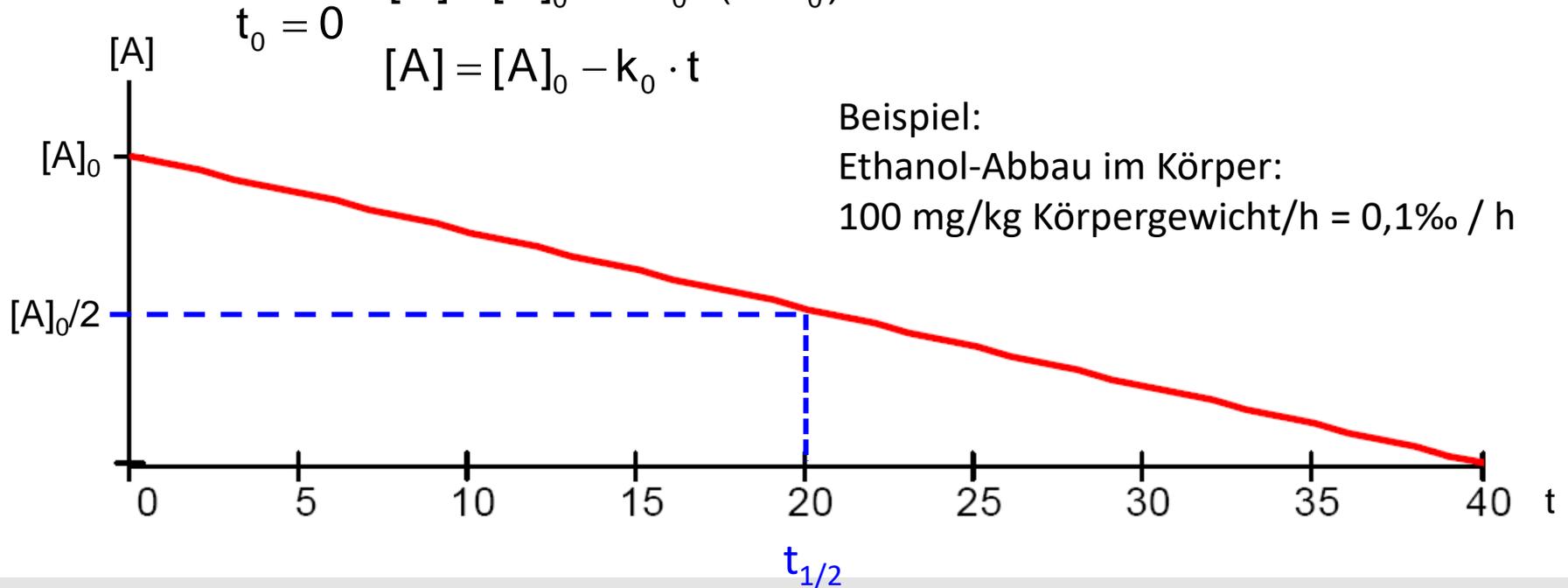
- Die RG ist konstant, d.h. von **keiner Eduktkonzentration** abhängig:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_0 \Leftrightarrow d[A] = -k_0 \cdot dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k_0 \cdot \int_{t_0}^t dt$$

$$[A] - [A]_0 = -k_0 \cdot (t - t_0)$$

$$[A] = [A]_0 - k_0 \cdot t$$



**Abhängigkeit** der RG von Konzentrationen der Ausgangstoffe (Edukte):

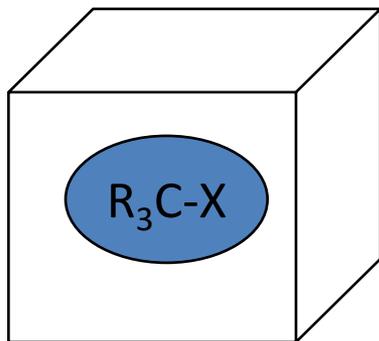
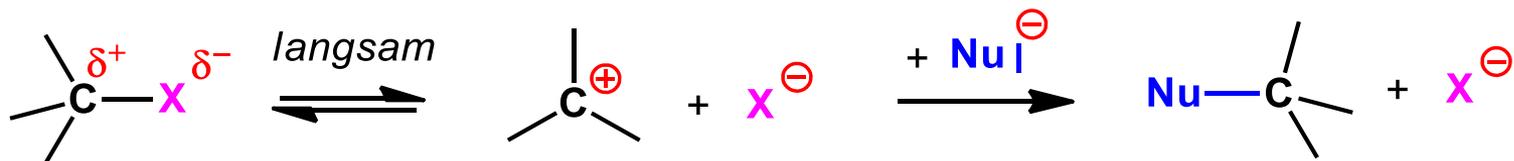
**Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung:**

- Die RG ist proportional zu **1 Eduktkonzentration**:



- z. B. **monomolekulare Reaktion: 1 Teilchen** ist am **langsamen** und daher die Geschwindigkeit bestimmenden Schritt beteiligt

**S<sub>N</sub>1 – Reaktion:**



$$v = -\frac{d[R_3C-X]}{dt} = k_1 \cdot [R_3C-X]$$

Reaktion 1. Ordnung:

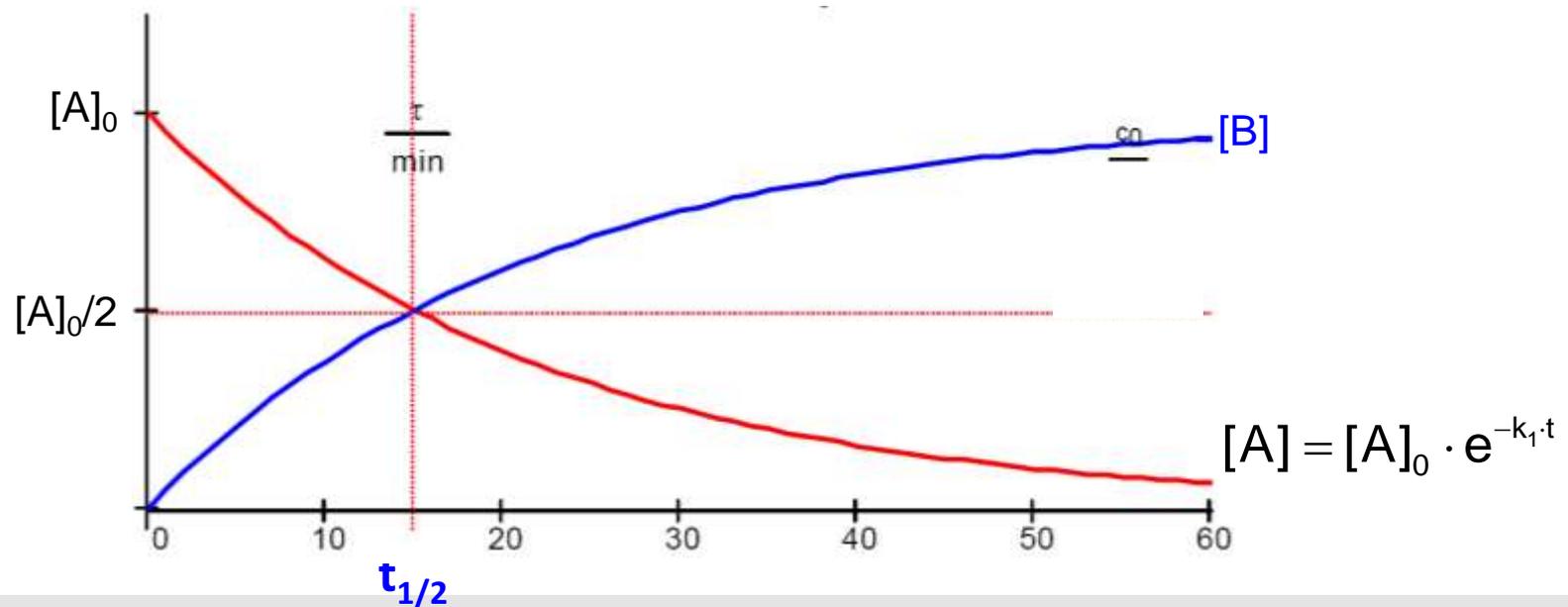


$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1 \cdot [A]$$

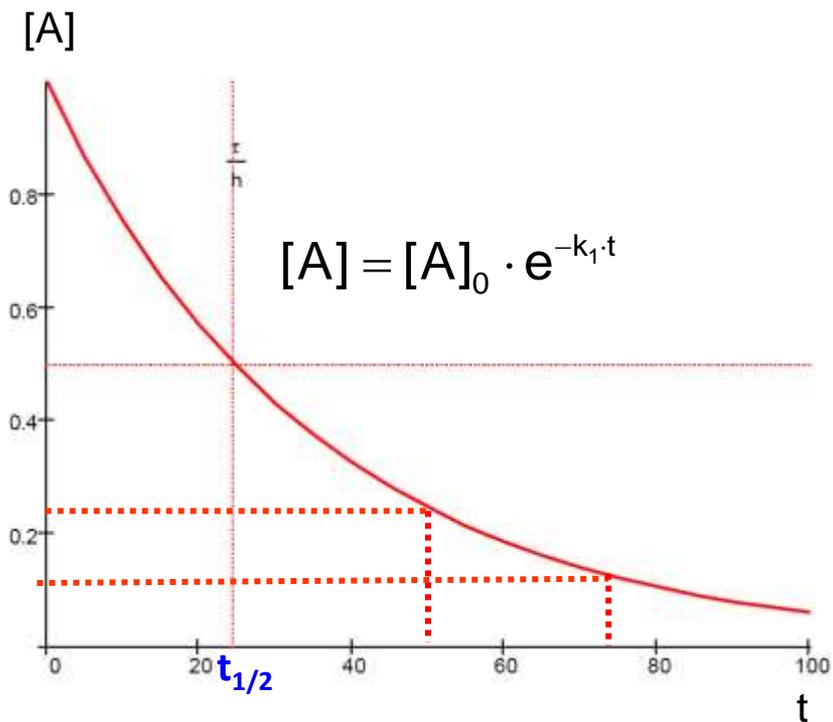
$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_{t_0}^t k_1 \cdot dt$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - k_1 \cdot t \Rightarrow [A] = [A]_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

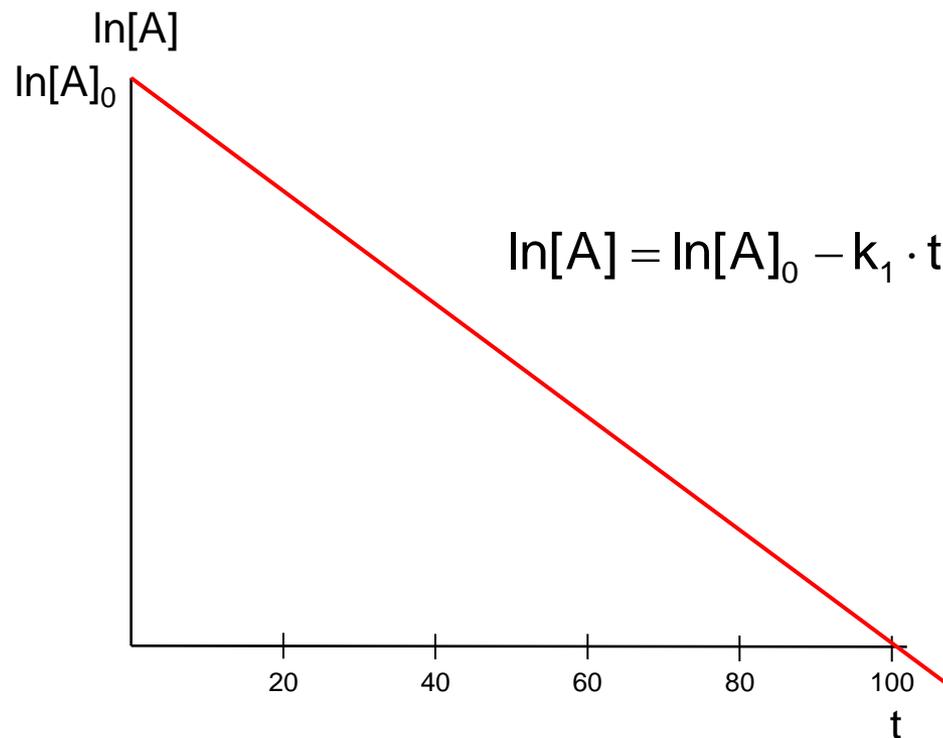
Halbwertszeit:  $t_{1/2}$  wenn:  $[A] = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$



## Auswertung einer Reaktionskinetik 1. Ordnung:



$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

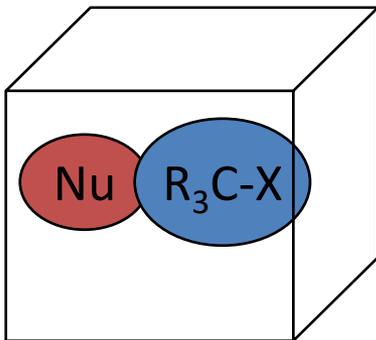
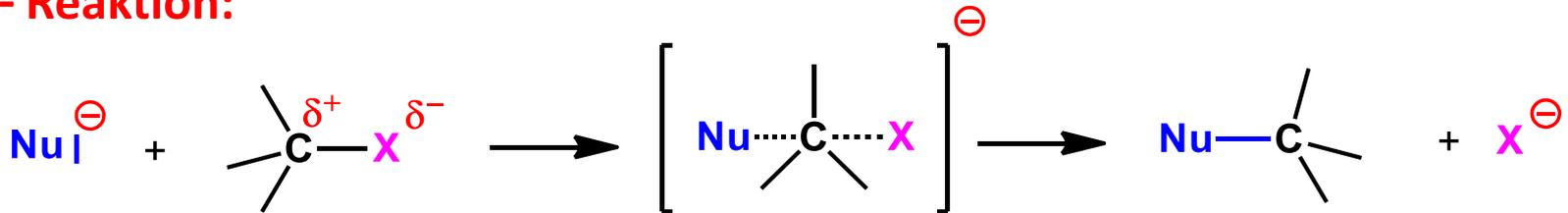


## Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung:

- Die RG ist proportional zu **2 Eduktkonzentrationen**:



- (i.d.R.) **bimolekulare Reaktion**; **2 Teilchen** (Atome, Moleküle) sind am **langsamen** und daher die Geschwindigkeit bestimmenden Schritt beteiligt

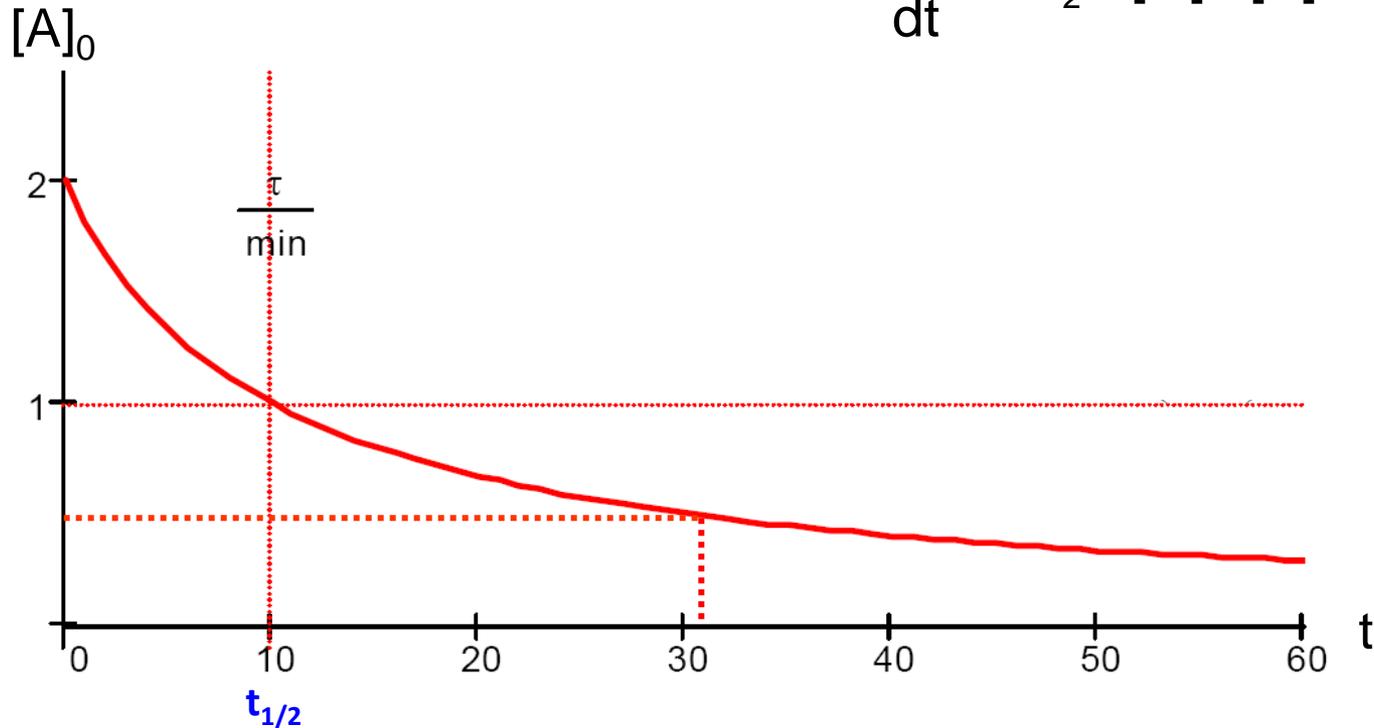
**S<sub>N</sub>2 – Reaktion:**

$$v = -\frac{d[\text{R}_3\text{C-X}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{Nu}] \cdot [\text{R}_3\text{C-X}]$$

Reaktion **2. Ordnung**:



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_2 \cdot [A] \cdot [B]$$



Reaktion **pseudoerster** Ordnung:  
eine Konzentration konstant

$$k_2 \cdot [B] = k'_2 \longrightarrow v = k'_2 \cdot [A]$$

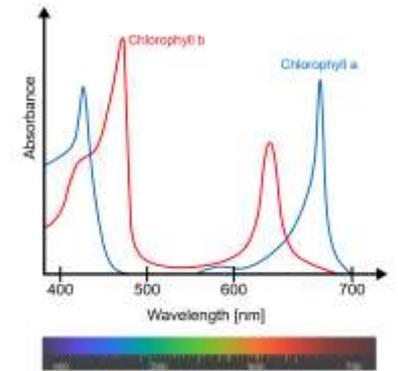
# Zusammenfassung: Stofftrennung und Spektroskopie, Reaktionskinetik

## Stofftrennung:

- Chromatographie: DC, SC, HPLC, MS
- moderne Methoden zur Detektion, z.B. MS
- moderne Analytiksysteme

## Spektroskopie:

- UV/Vis: Elektronenanregung  
→ UV/Vis-Spektrum und Photometrie; Lambert-Beer-Gesetz
- IR-Spektroskopie: Molekülschwingungen
- NMR-Spektroskopie / Kernspin-Tomographie (MRT)

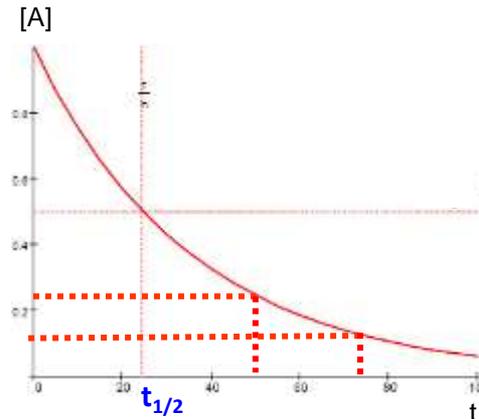


## Reaktionskinetik:

- Definition: Reaktionsgeschwindigkeit
- Reaktionsordnung und Zeitgesetze
- Messung einer Reaktionskinetik durch Photometrie



$$RG = v = - \frac{d[A]}{dt} = \left( \frac{d[B]}{dt} \right)$$

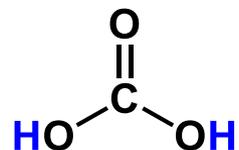
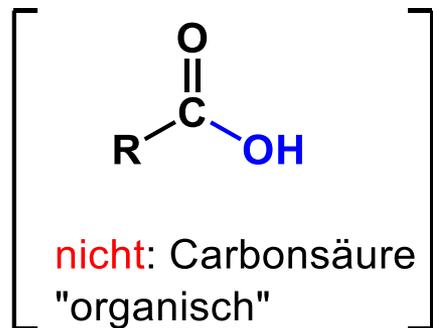


$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k_1 \cdot [A]$$

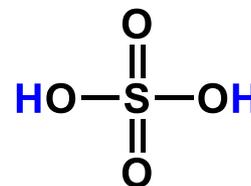
$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k_1 t}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

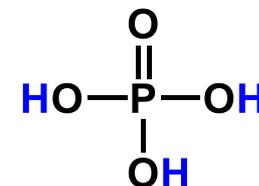
# 17. Derivate anorganischer Säuren (Ester, Amide, ...)



Kohlensäure



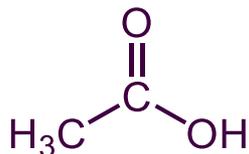
Schwefelsäure



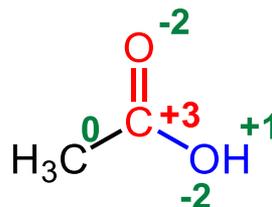
Phosphorsäure

## Eine Übungsfrage zu Beginn!

Welche Oxidationszahl besitzt das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe in der folgend dargestellten Strukturformel?

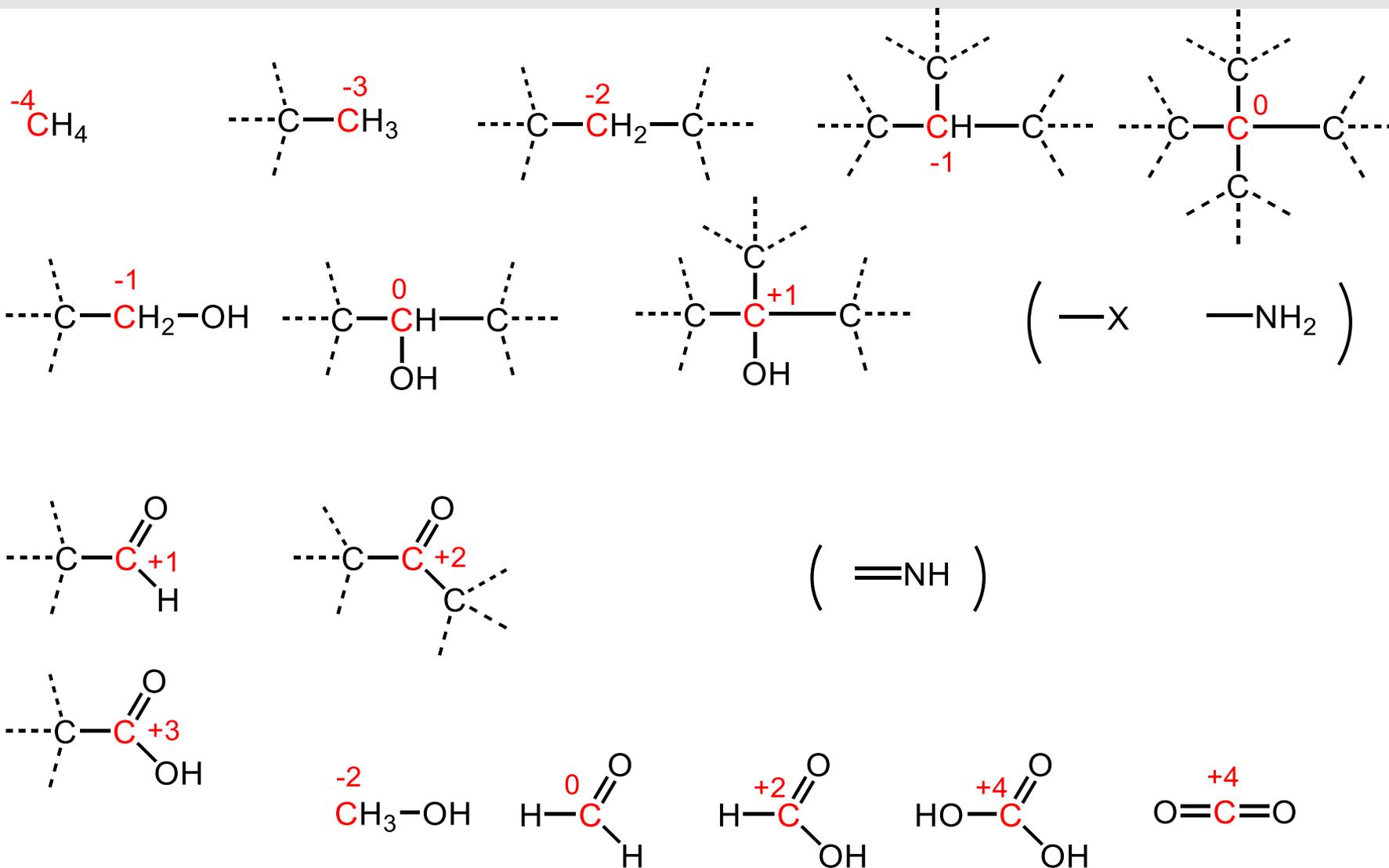


- A 0
- B +1
- C +2
- D +3
- E +4

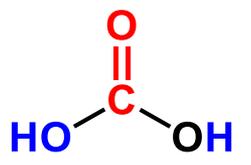
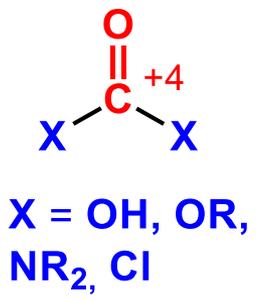


- A 0
- B +1
- C +2
- D +3
- E +4

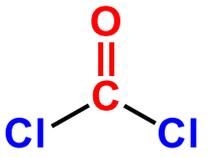
# Oxidationszahlen bei organischen Verbindungen:



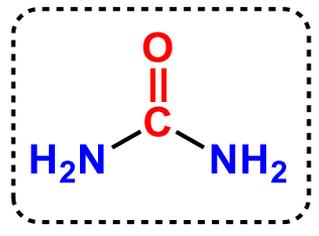
# 17.1 Derivate der „Kohlensäure“



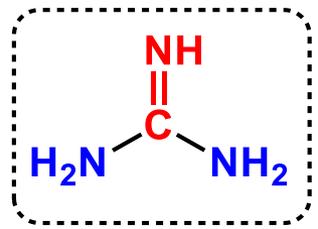
Kohlensäure



"Phosgen"

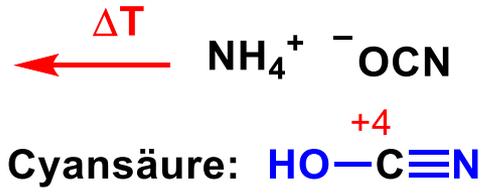
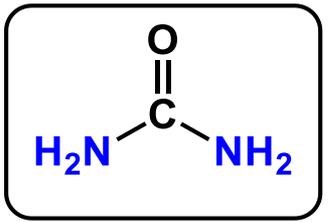


Harnstoff



Guanidin

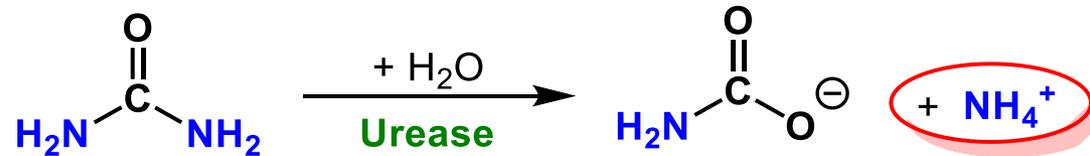
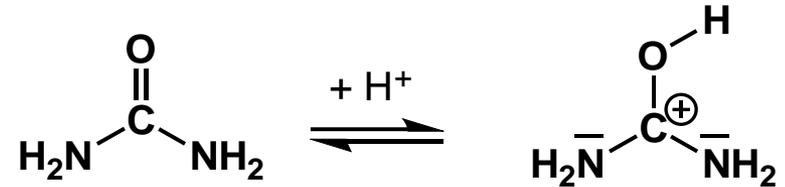
**Harnstoff**



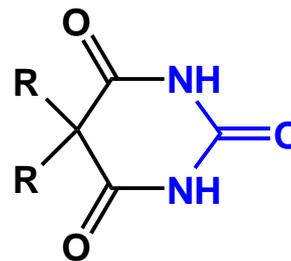
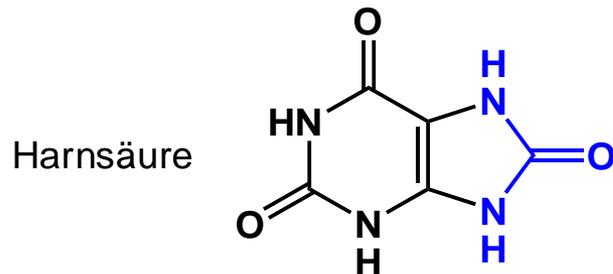
## Harnstoff

### Harnstoff:

- farblos, wasserlöslich
- **wenig basisch:**  $pK_B = 13.8$
- Ausscheidung: 20-50 g in 24 h
- Abbau stickstoffhaltiger Verbindungen („Harnstoff-Cyclus“)
- enzymatische Hydrolyse in Bakterien durch **Urease**  
 → **photometrische Bestimmung**



- als Funktionalität in:

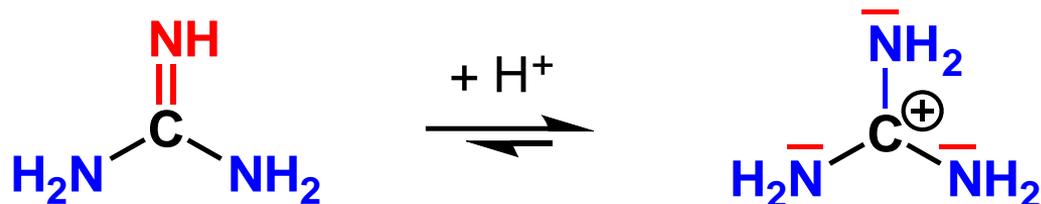


"Barbiturate"

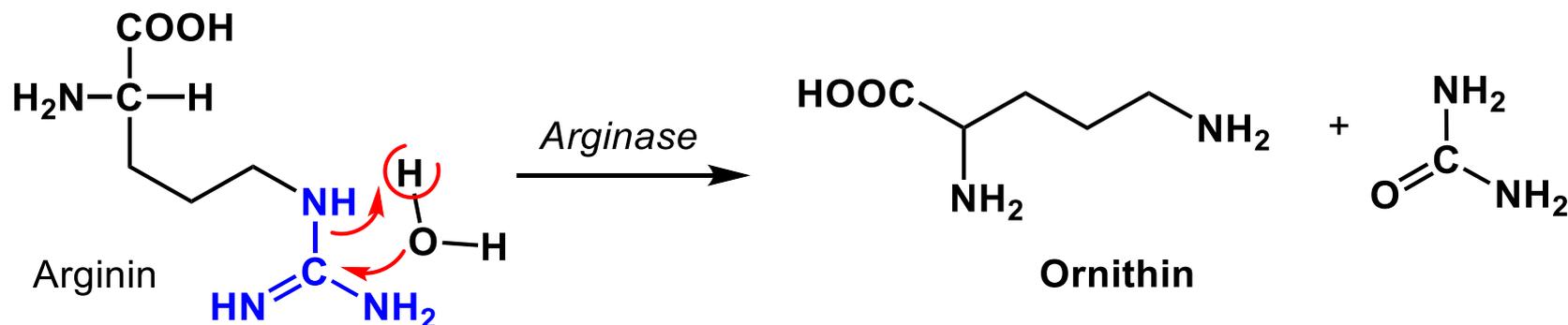
R = H: Barbitursäure

R = Ethyl: Veronal

Guanidin



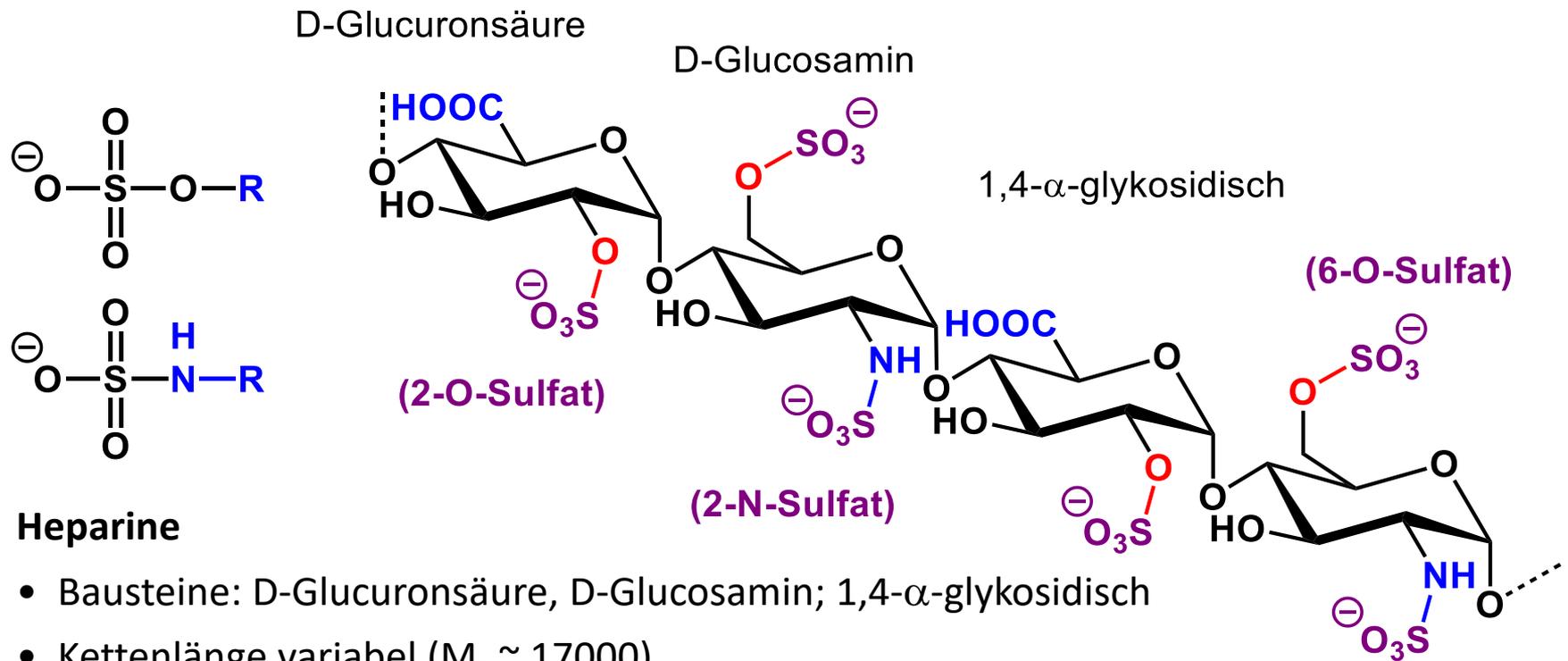
stark basisch:  $pK_B = 0.3$  !



„funktionelle“ Aminosäure

u.a. Muskeldurchblutung

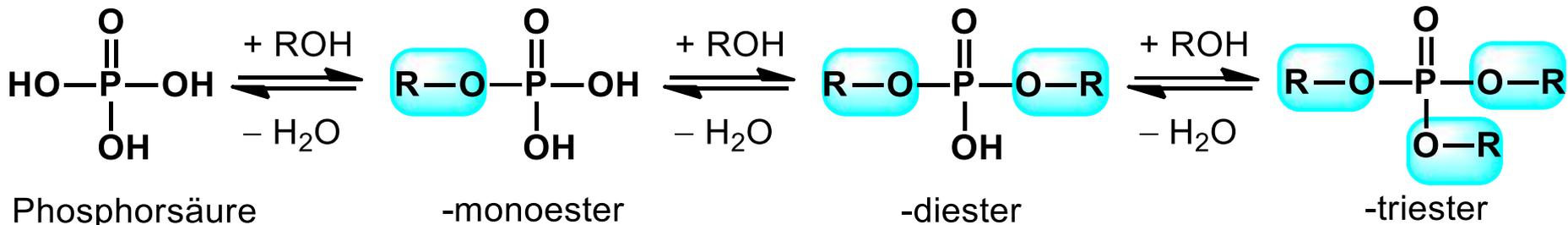
## 17.2 Derivate der Schwefelsäure („Sulfate“)



### Heparine

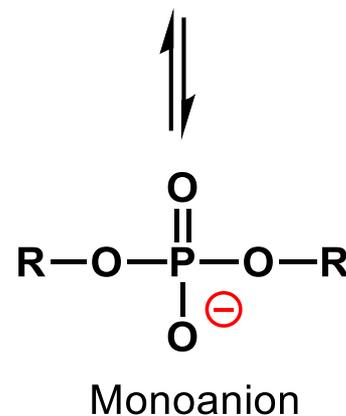
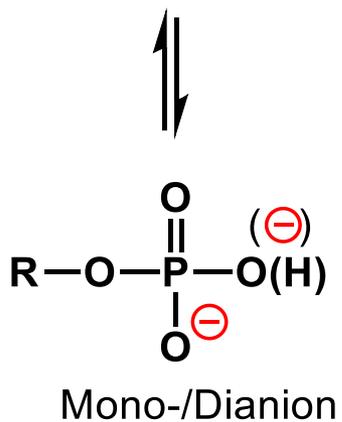
- Bausteine: D-Glucuronsäure, D-Glucosamin; 1,4- $\alpha$ -glykosidisch
- Kettenlänge variabel ( $M_R \sim 17000$ )
- Sulfatgruppen an diversen Positionen,  $\emptyset$  1.25 pro Monosaccharid: **Sulfotransferasen**
- erhöhte Wasserlöslichkeit (anionischer Polyelektrolyt)
- Gewinnung aus tierischen Organen (v. a. Leber, gr. *hepar*)
- als Natrium-Salz (Heparin-Natrium): Injektionslösungen, Salben, Zäpfchen
- Thromboseprophylaxe
- oral unwirksam

# 17.3 Derivate der Phosphorsäure



pK<sub>S</sub>1: 2.0

pK<sub>S</sub>2: 7.2

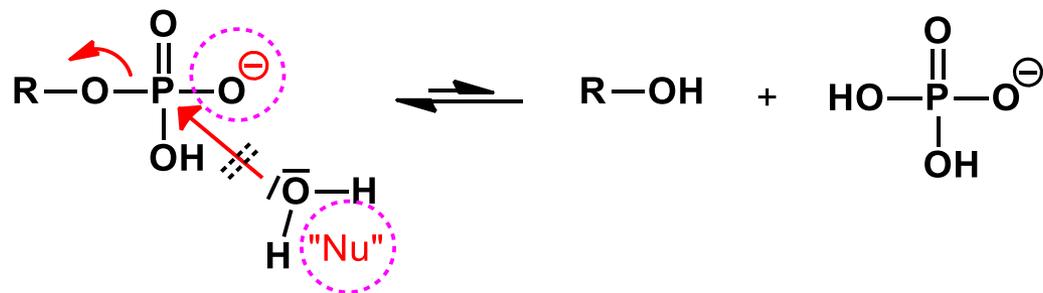


„physiologische“ Bedingungen:

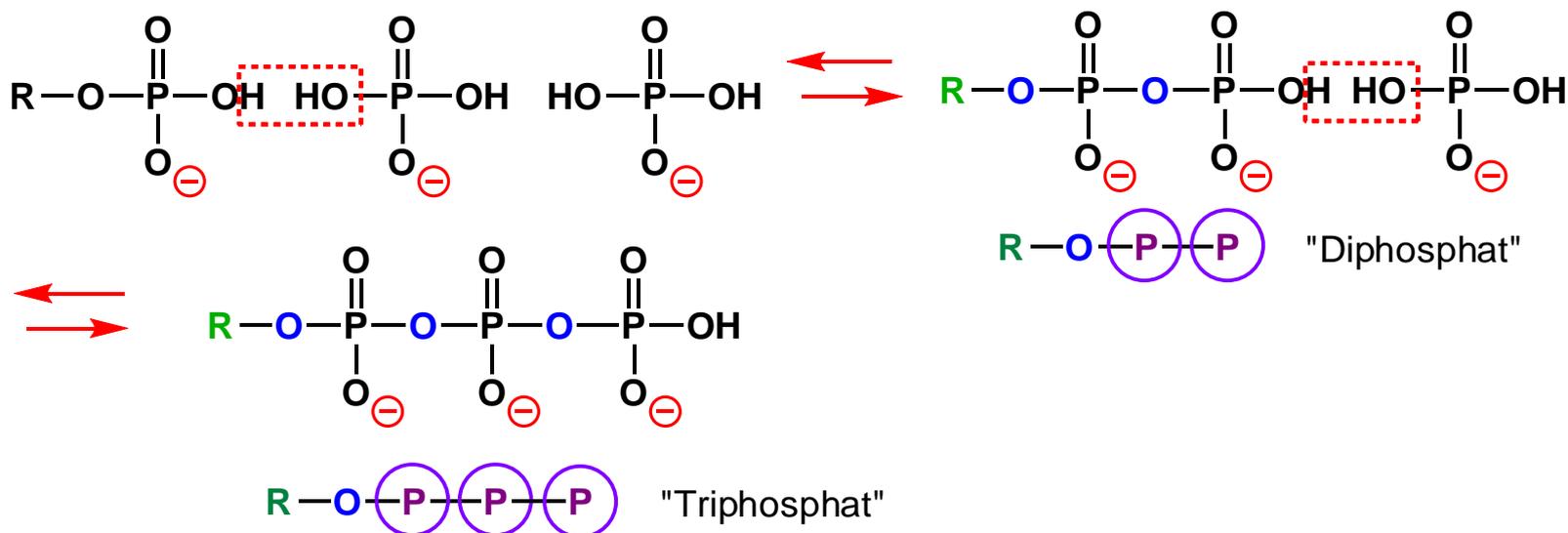
Mono- und Diester als Anionen

→ „Phosphate“

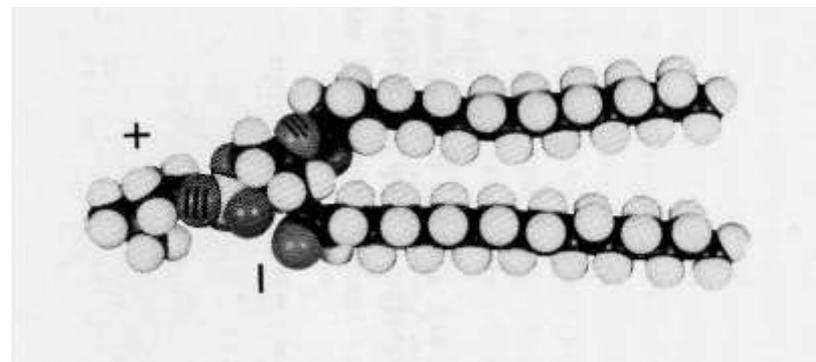
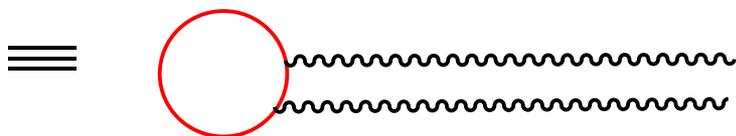
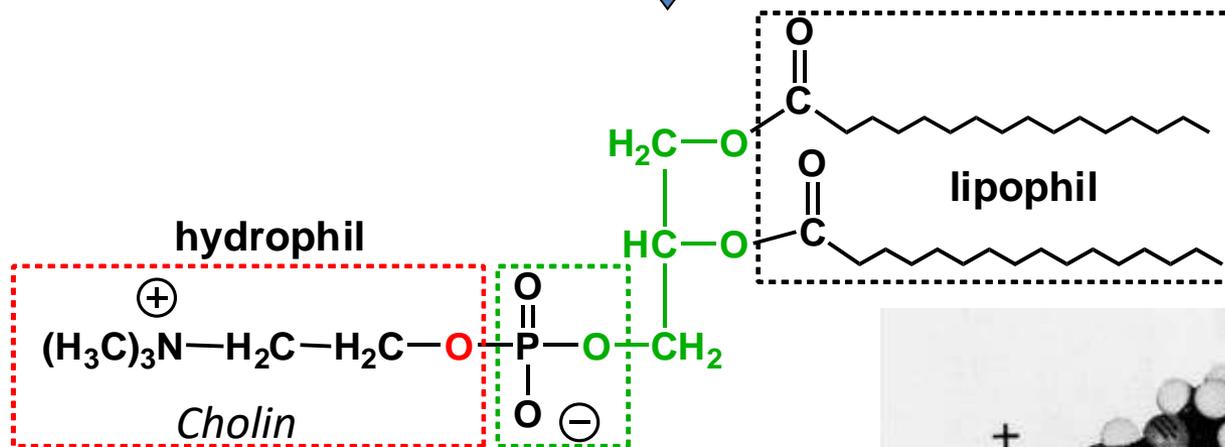
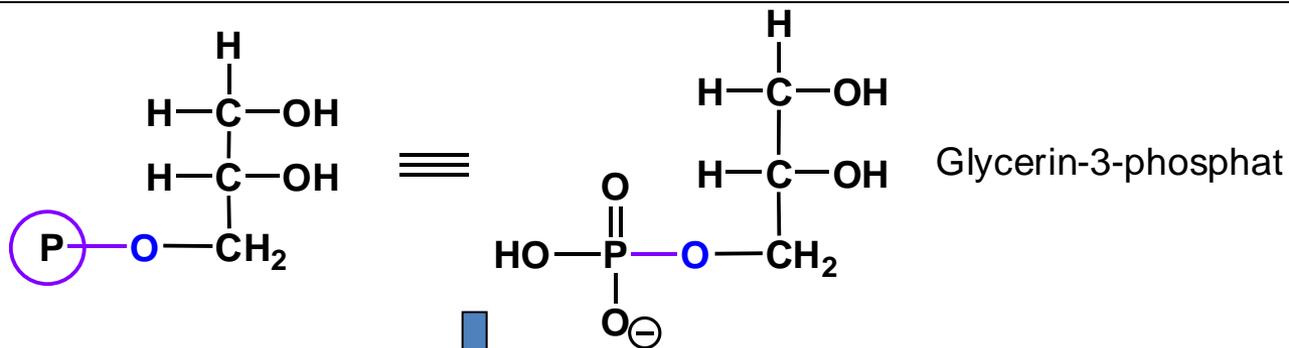
- Phosphate sind sehr gut wasserlöslich; hydrophil
- Phosphate sind unter nicht enzymatischen Bedingungen **hydrolysestabil**



- Phosphorsäure und Phosphate bilden energiereiche „Anhydride“

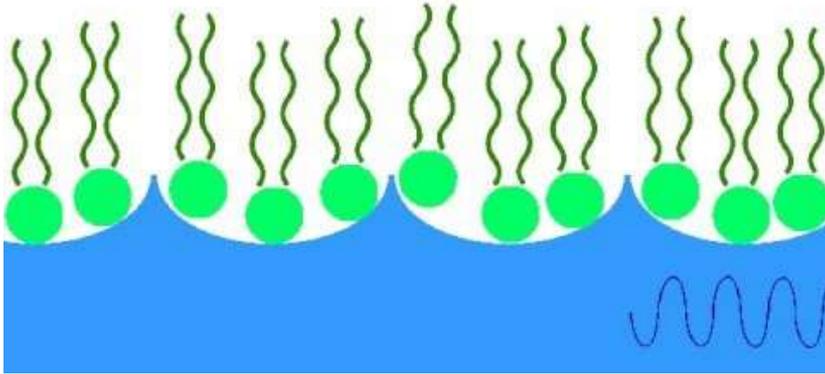


# Phospholipide: **Lecithin**

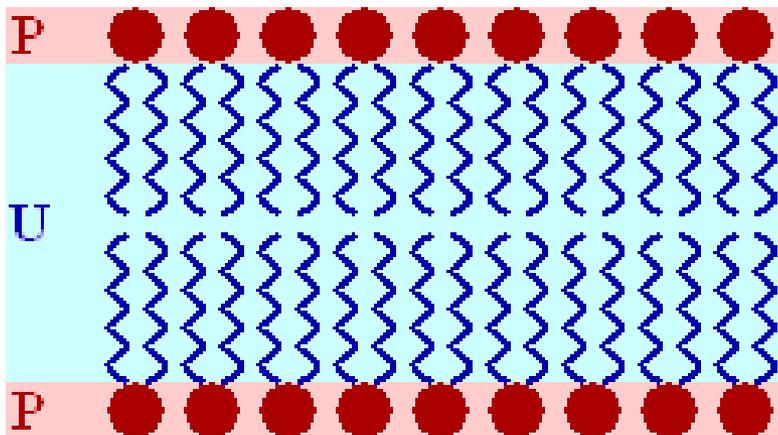


## Phospholipide als Tenside:

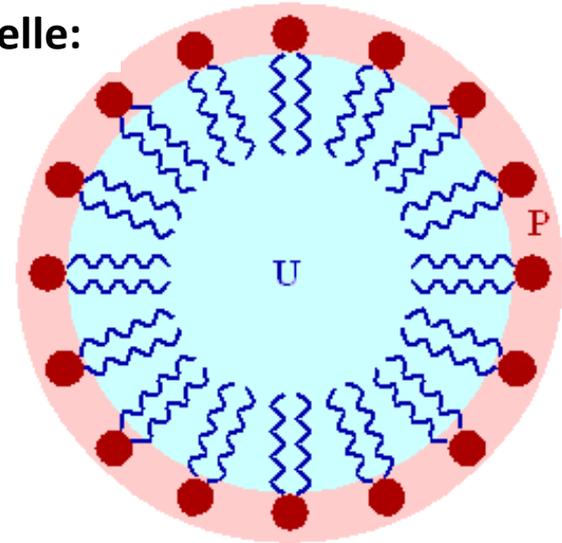
Oberflächenaktiv:



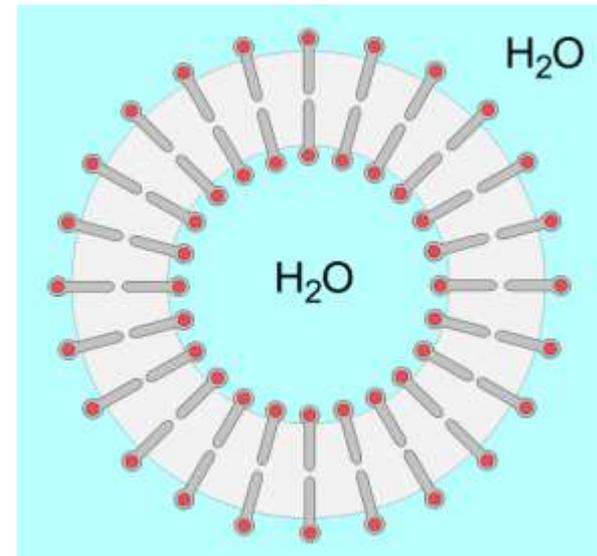
(Lipid-)Doppelschicht:



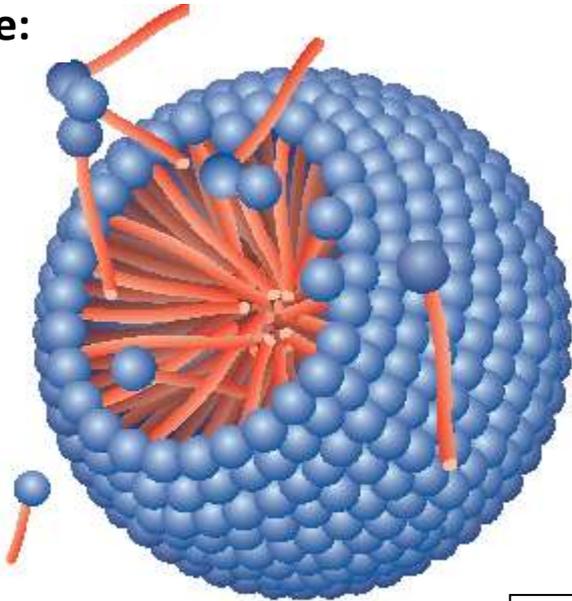
Micelle:



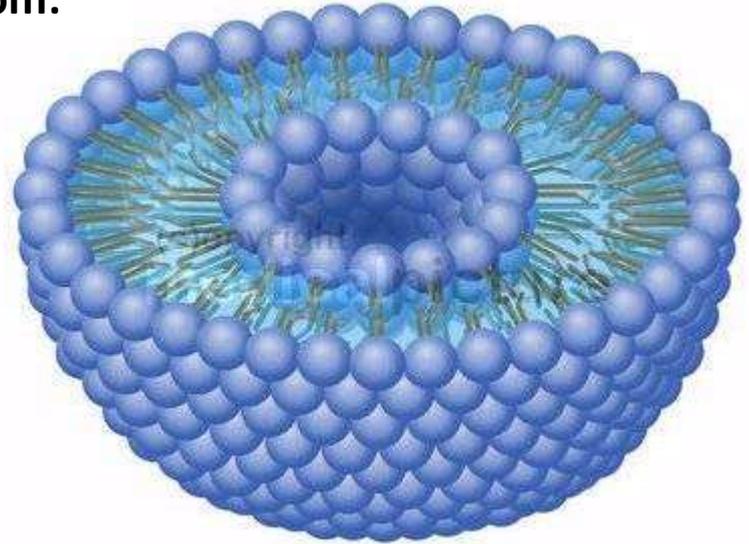
Liposom:



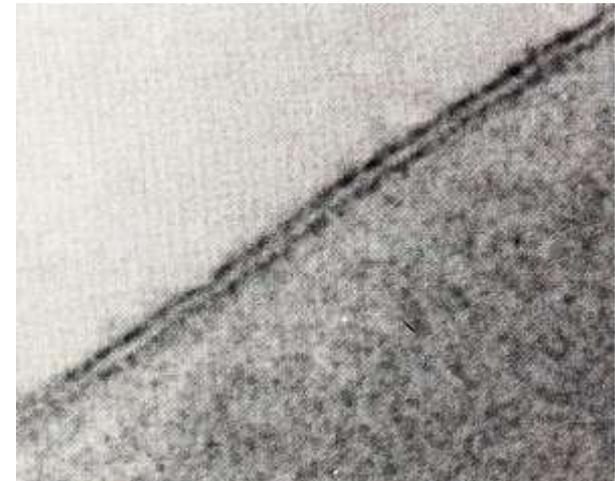
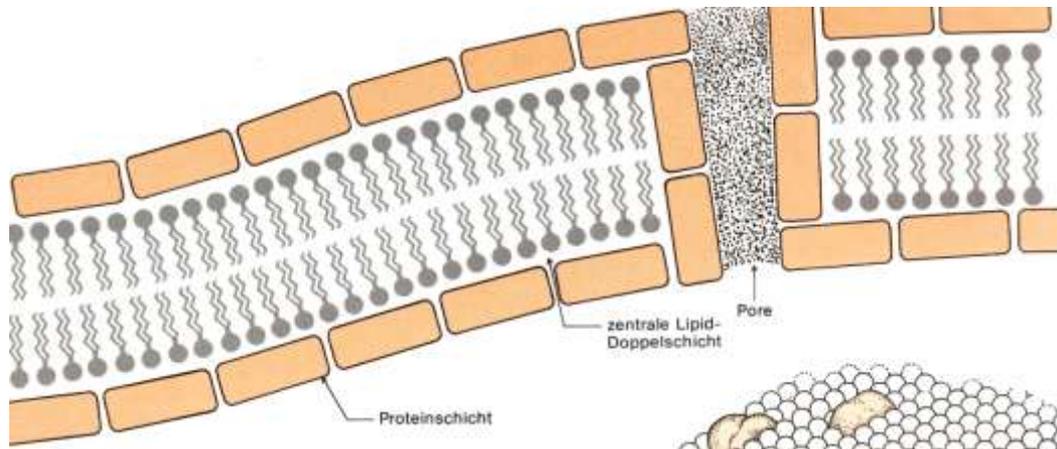
Micelle:



Liposom:



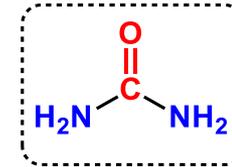
Zellmembranen:



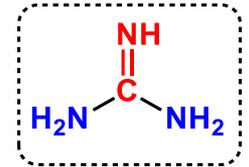
# Zusammenfassung:

## Derivate anorganischer Säuren:

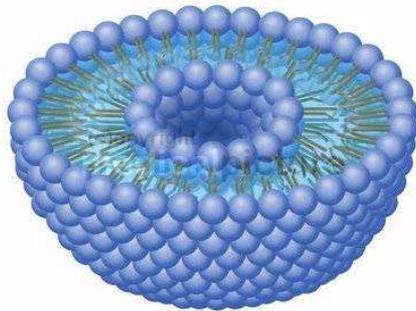
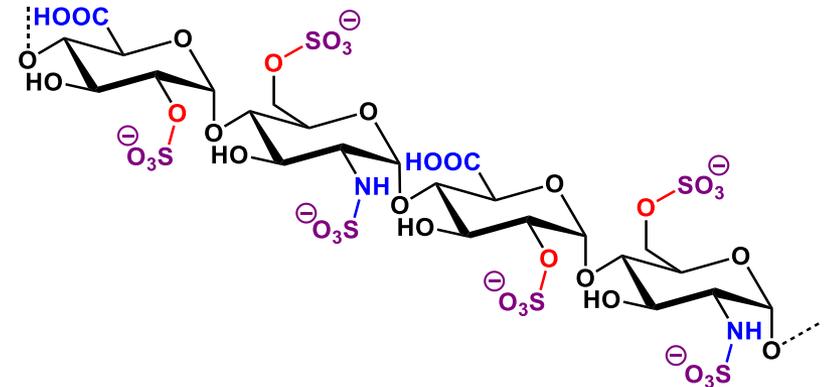
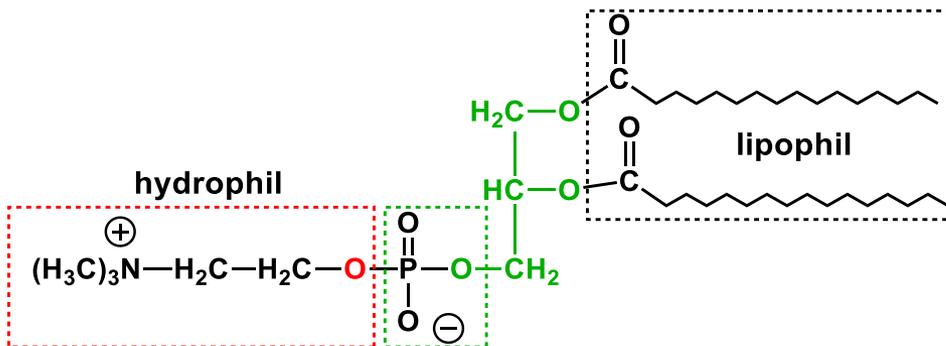
- Kohlensäure-Derivate: Harnstoff und Guanidin
  - Sulfate: z.B. in Heparinen
  - Phosphate: anionisch, wasserlöslich, stabil
- Phospholipide: Micelle, Lipid-Doppelschicht, Liposom



Harnstoff



Guanidin



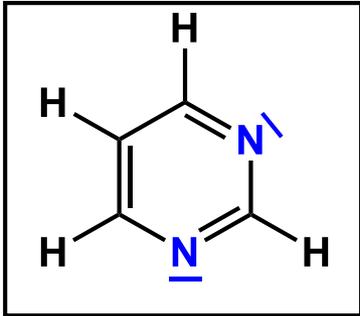
## Nucleoside, Nucleotide, Nucleinsäuren:

- Pyrimidin- und Purinbasen
- Nucleoside
- Nucleotide, z.B. ATP und NADH
- Nucleinsäuren: DNA und RNA, Basenpaarung

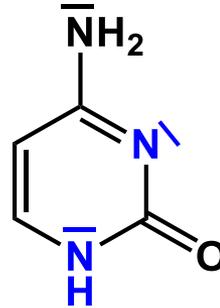
# 18. Nucleoside, Nucleotide und Nukleinsäuren

## Heterocyclische Basen:

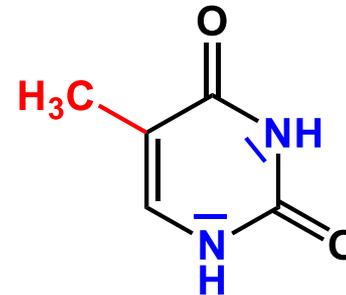
### "Pyrimidinbasen"



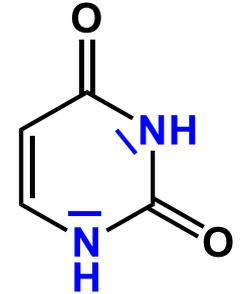
Pyrimidin



Cytosin (C)

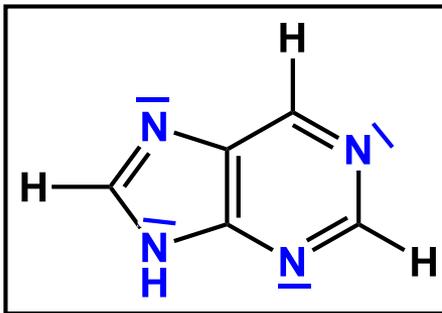


Thymin (T)  
(DNA)

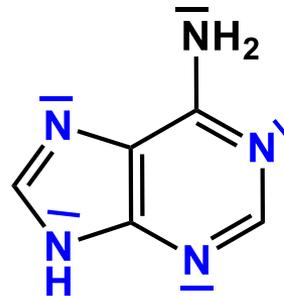


Uracil (U)  
(RNA)

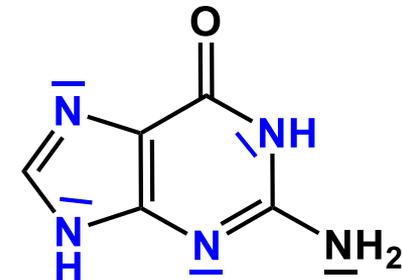
### "Purinbasen"



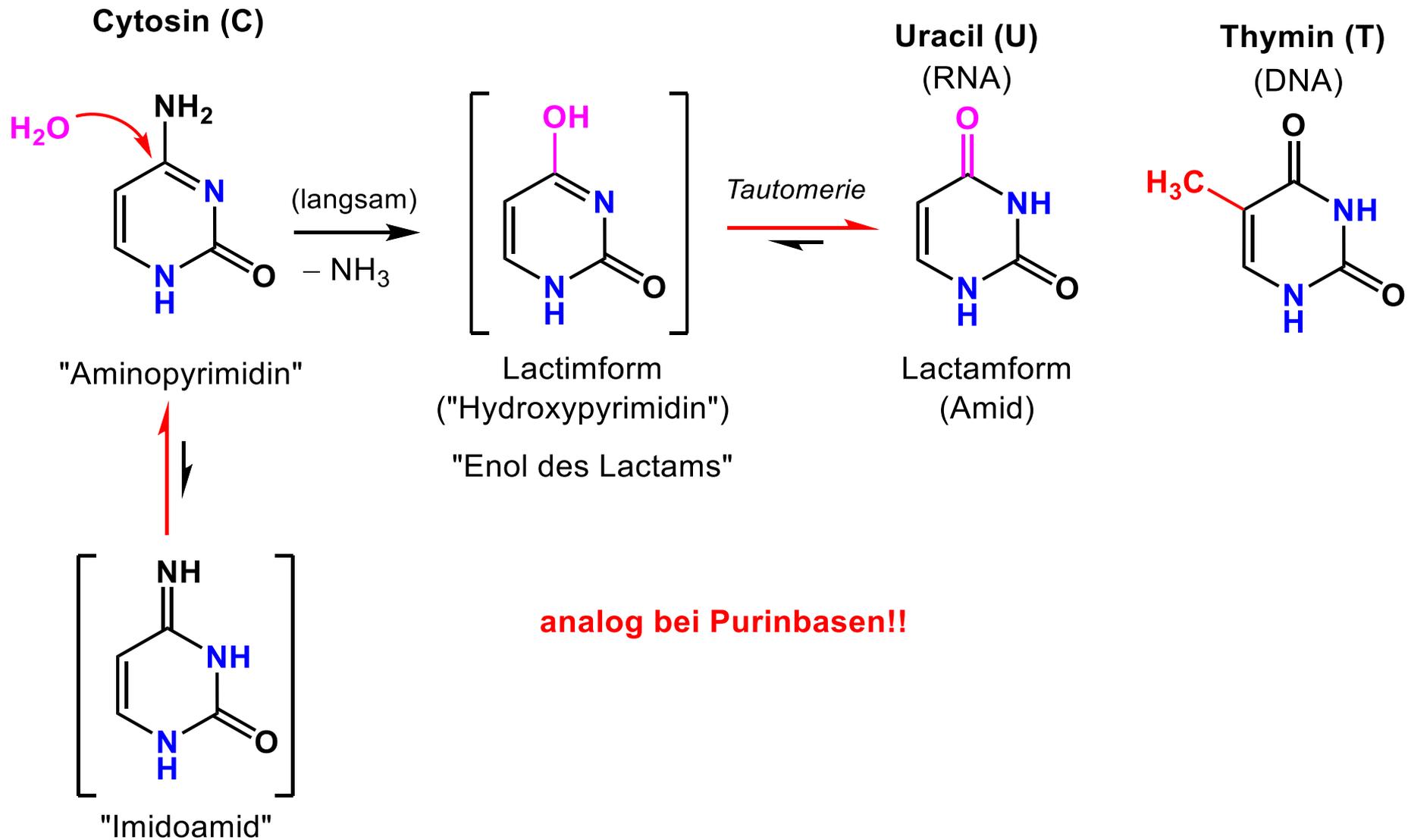
Purin



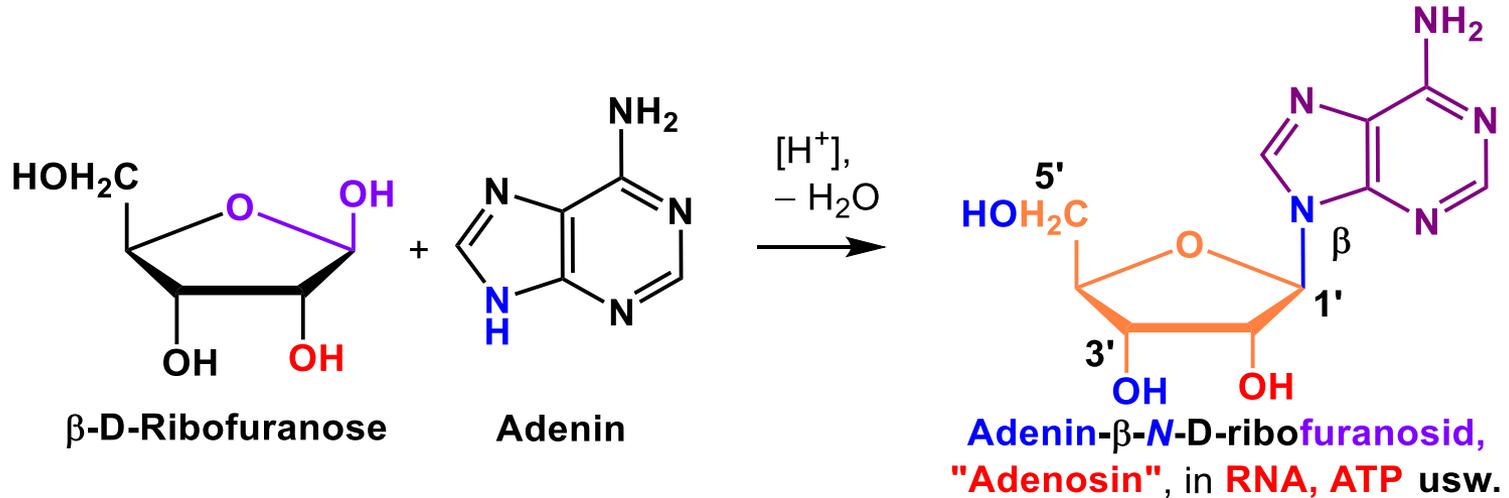
Adenin (A)



Guanin (G)

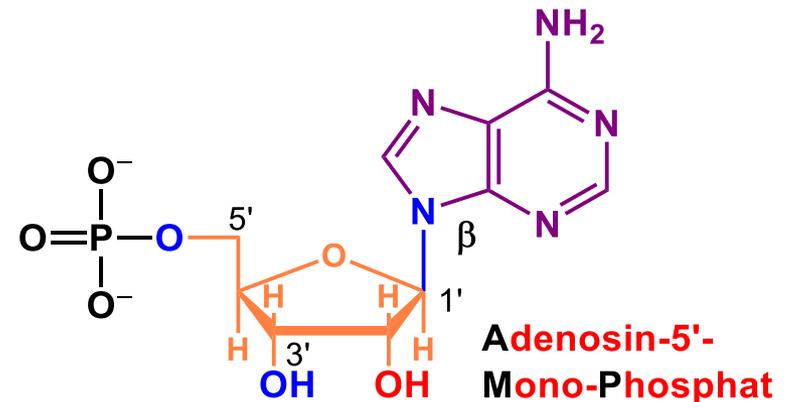


## Nucleoside: heterocyclische Base + (Desoxy)Ribose

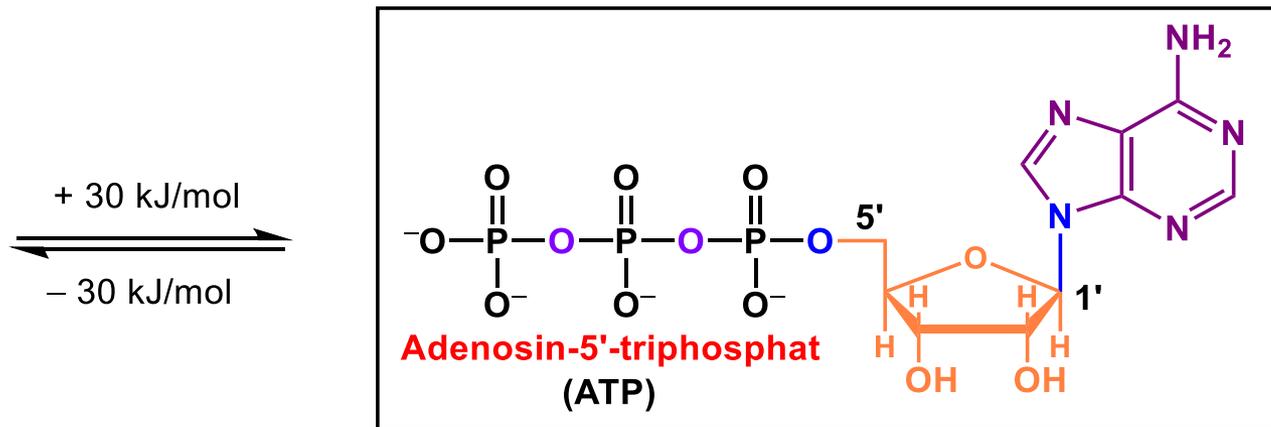
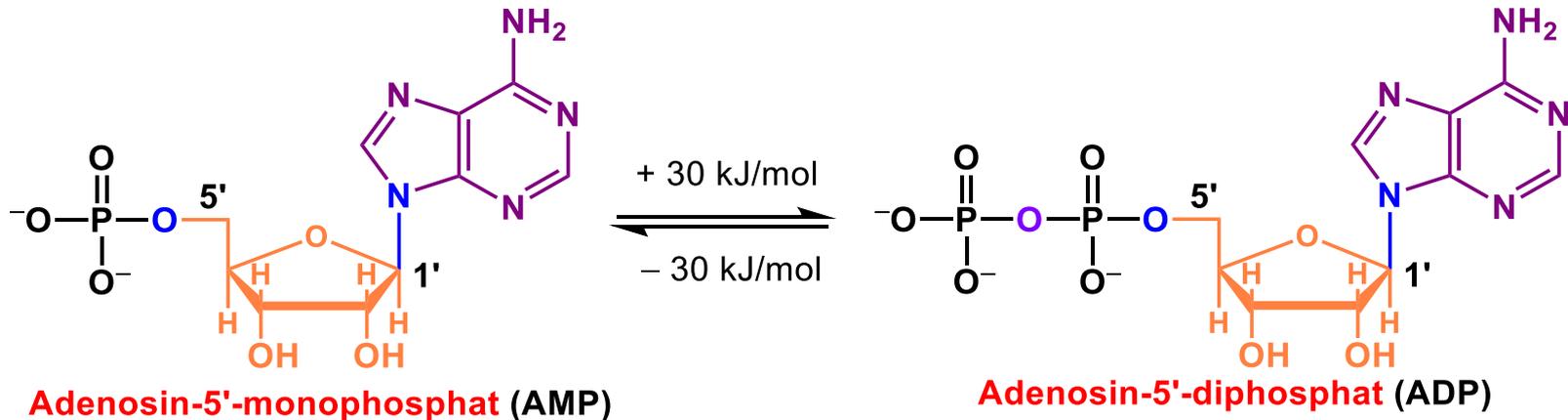


## Nucleotide: Nucleosid-Phosphat

- in DNA / RNA
- Energieüberträger
- Cosubstrate für Redoxreaktionen
- ... für Phosphorylierungsreaktionen
- Botenstoffe („second messenger“)



## Adenosin-Phosphate als Energiespeicher

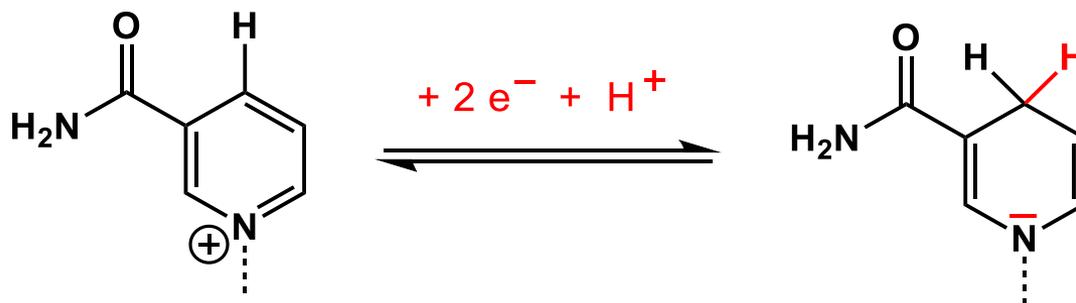
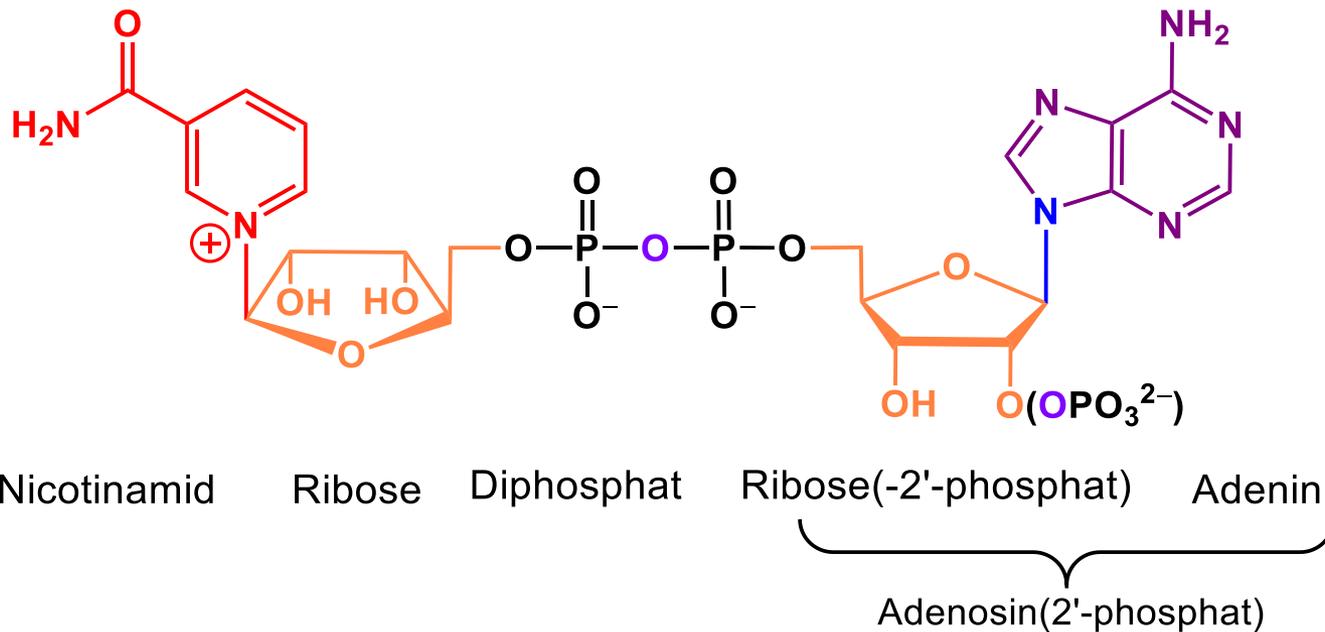


- kontrollierte Energieabgabe (enzymatisch)
- Kopplung mit Energie verbrauchenden Prozessen (oder umgekehrt)
- Phosphatgruppen übertragende Reagenzien und Reaktionen

Coenzym der Dehydrogenasen:

NAD(P)<sup>+</sup> / NAD(P)H:

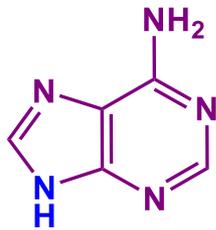
Nicotinamid-adenin-dinucleotid-(phosphat)



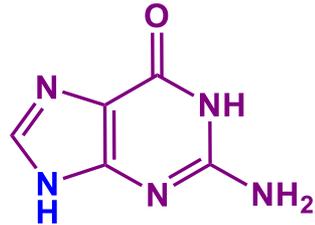
## Heterocyclische Basen:

in RNA

in DNA



Adenin (A)



Guanin (G)

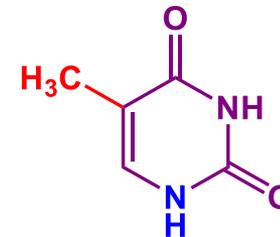


Cytosin (C)



Uracil (U)

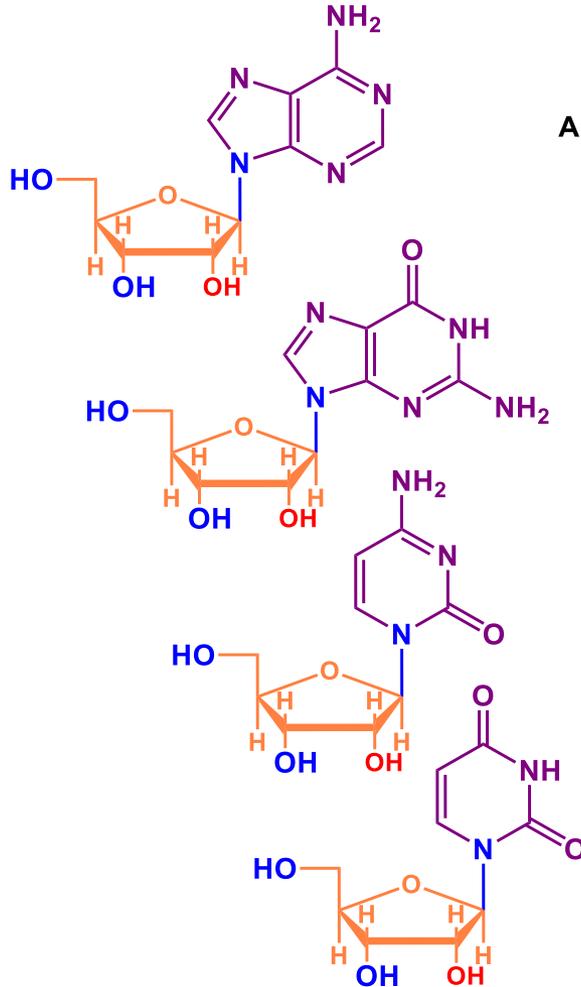
Thymin (T)



## Nucleoside

in RNA

in DNA

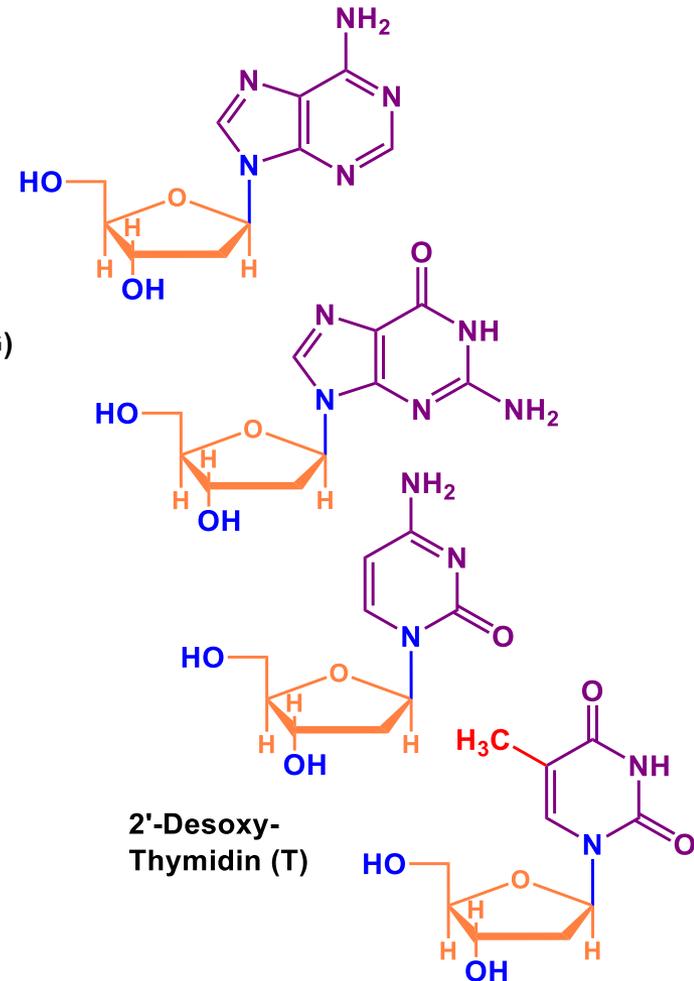


Adenosin (A)

Guanosin (G)

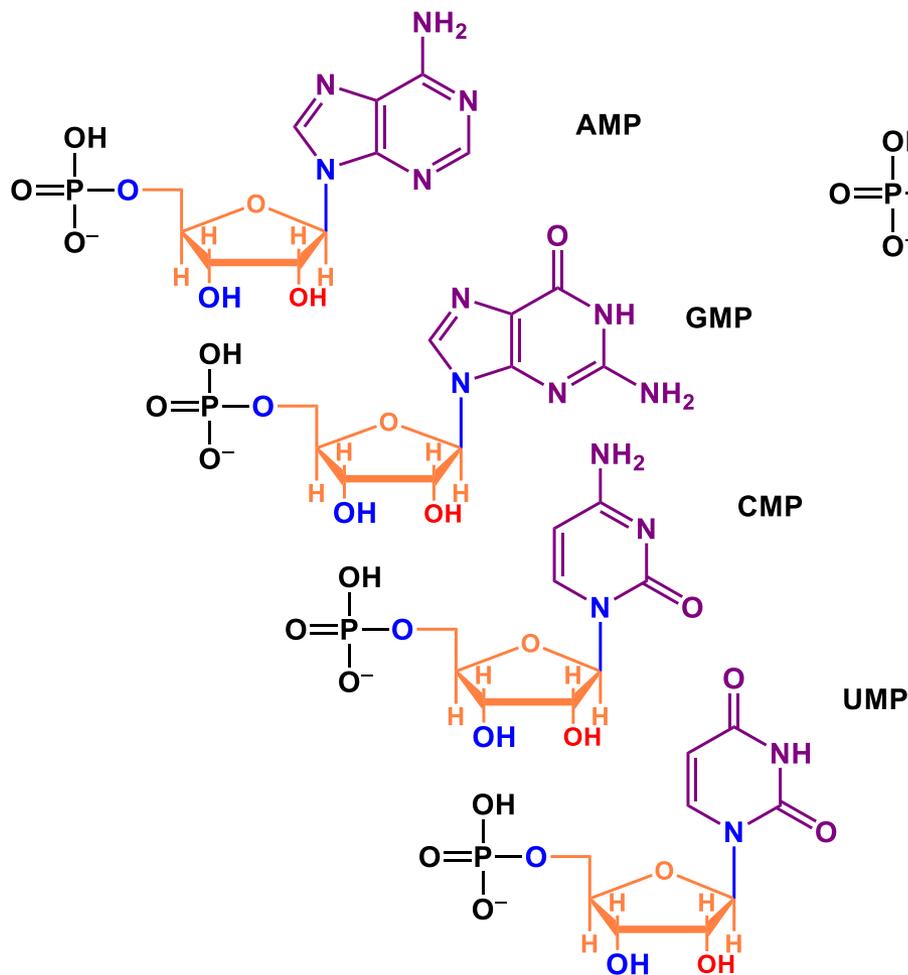
Cytidin (C)

Uridin (U)

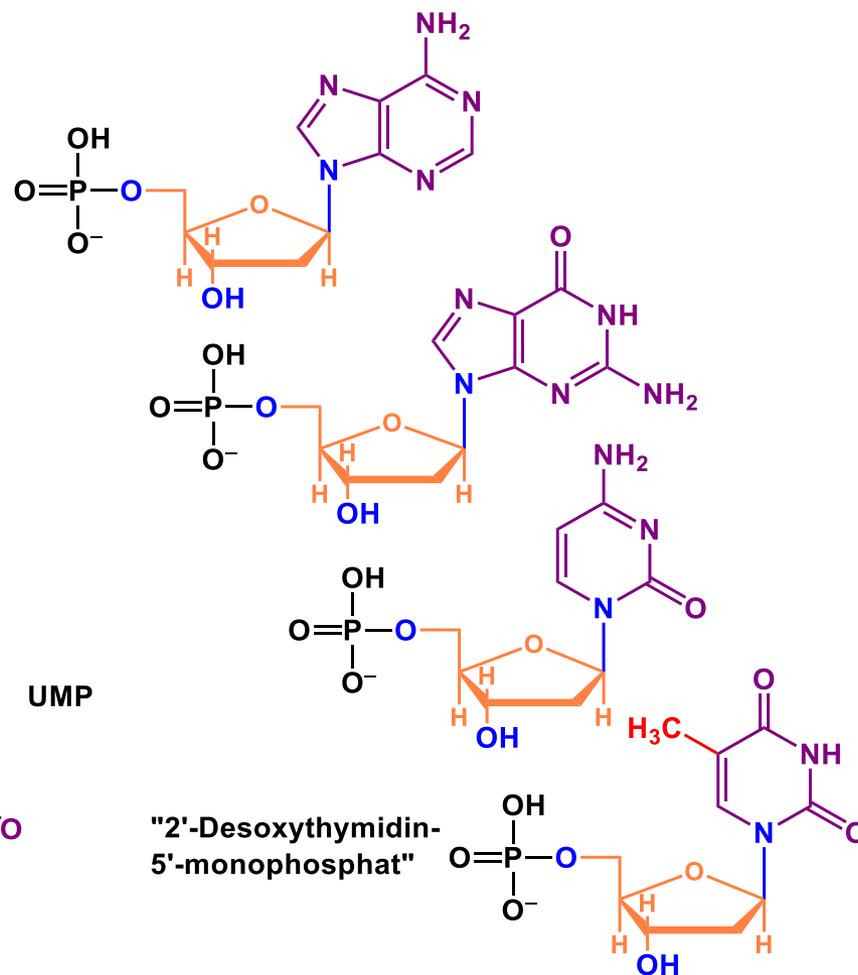
2'-Desoxy-  
Thymidin (T)

# Nucleotide

## in RNA

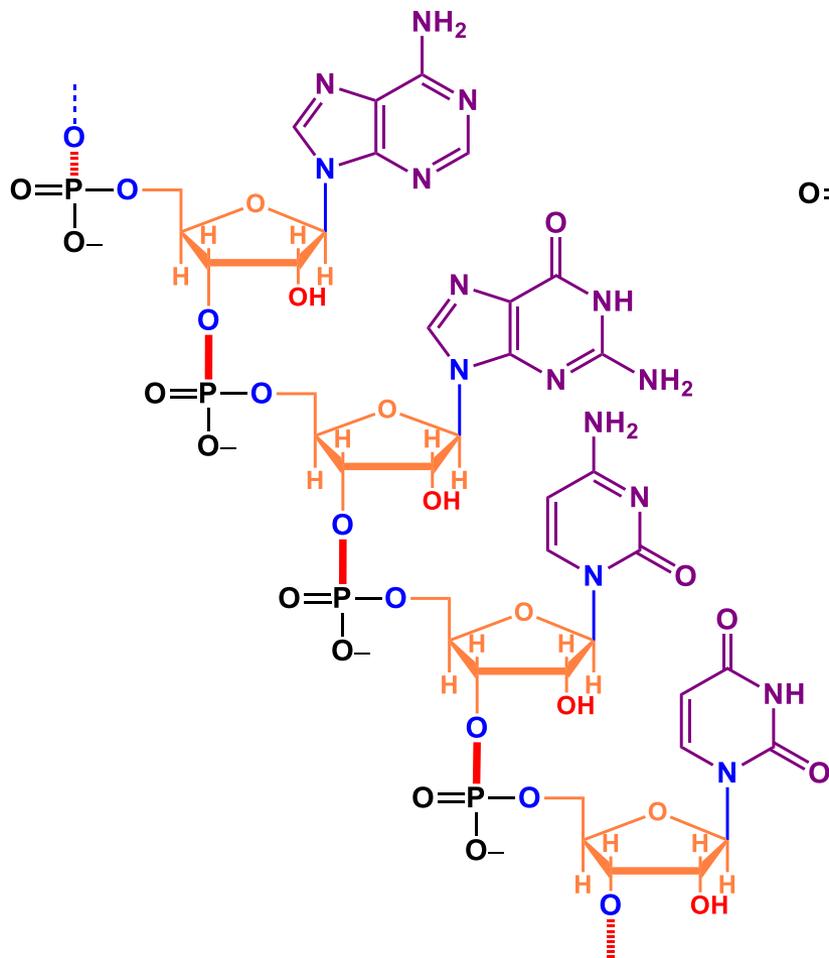


## in DNA

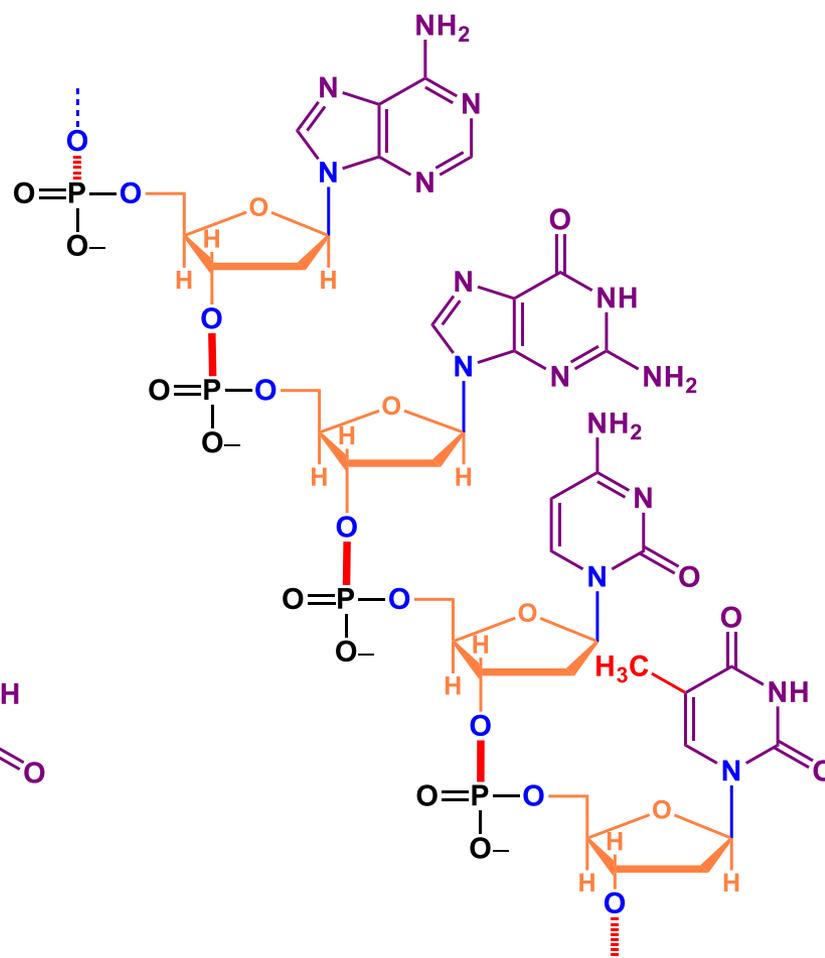


# Nucleinsäuren

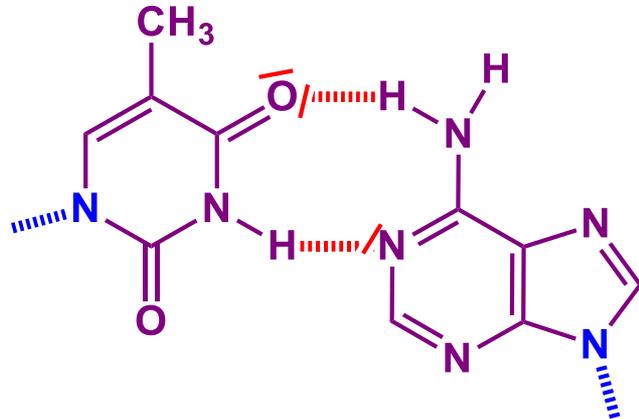
## Ribonucleinsäure (RNA)



## Desoxyribonucleinsäure (DNA)

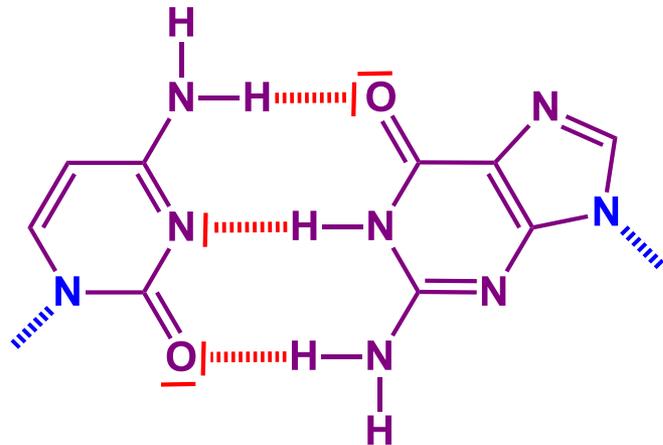


## Basenpaarung: nur in DNA



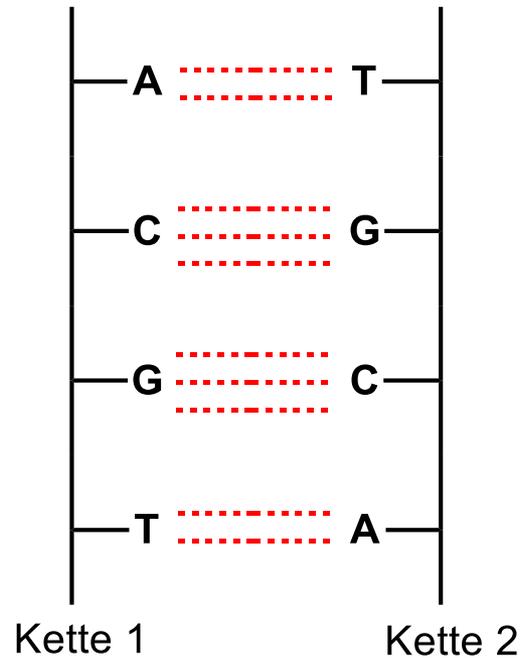
Thymin (T)

Adenin (A)

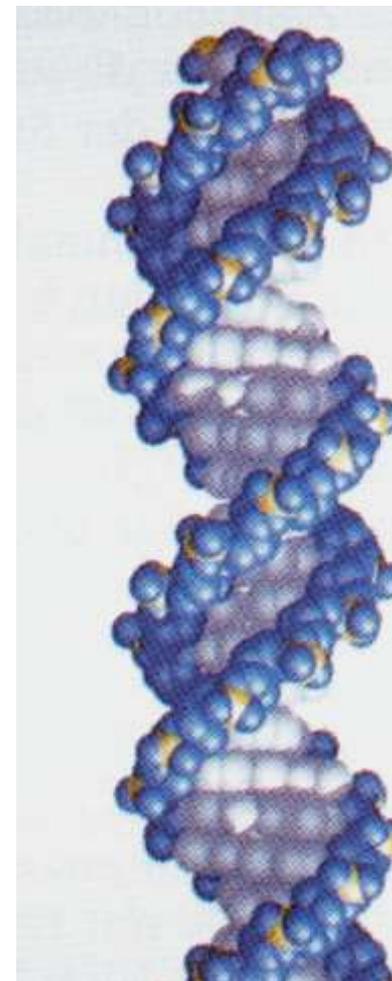
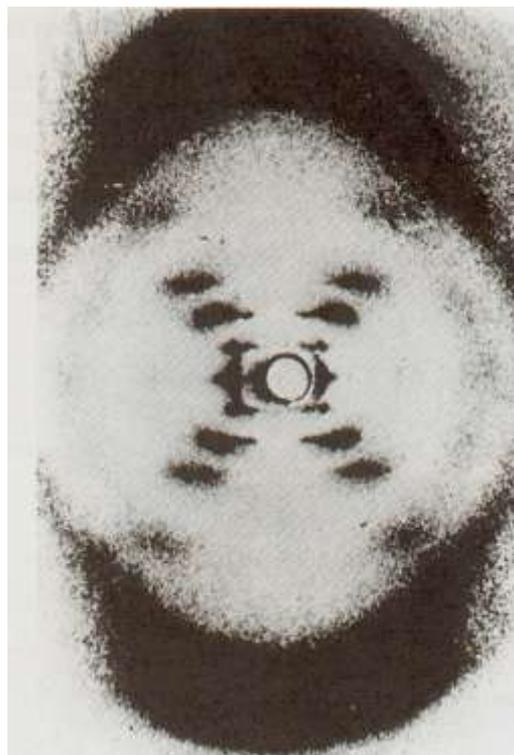
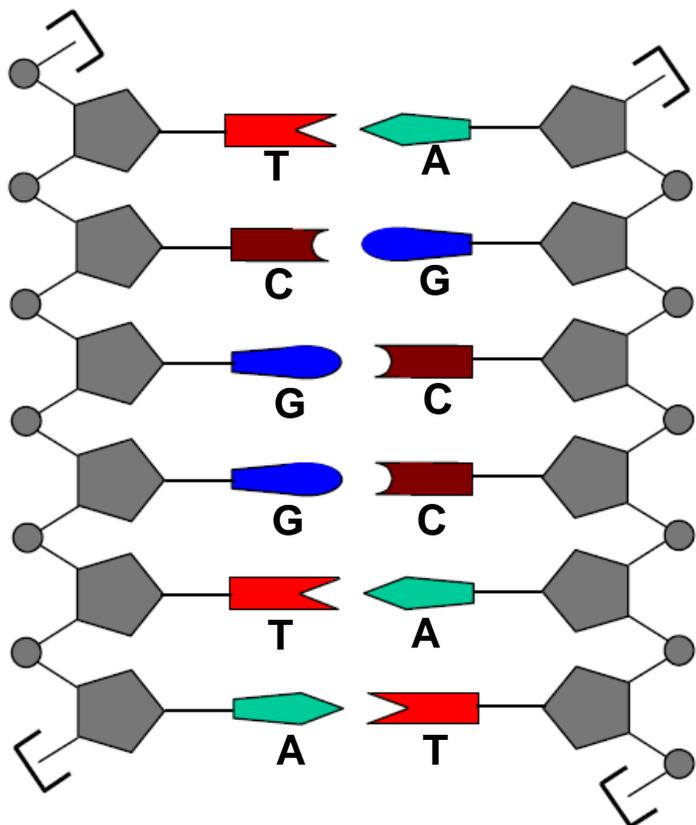


Cytosin (C)

Guanin (G)



## DNA-Doppelhelix



- Doppelhelix-Modell der DNA
- postuliert von Watson und Crick, 1953
- Nobelpreis für Physiologie und Medizin, 1962
- Weiß unterlegt: Gerüst aus Zucker und Phosphorsäurediester

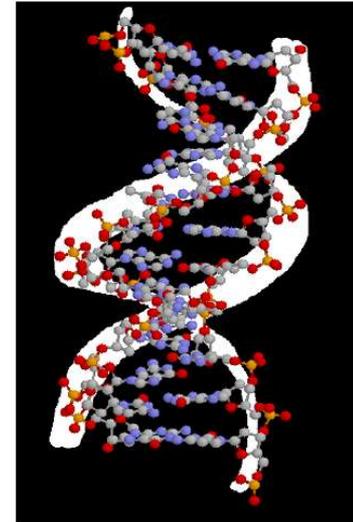
## Nucleinsäuren

### Ribonucleinsäure (RNA)

- fast nur als Einzelstrangmolekül
- sehr verschiedenartige Raumstrukturen
- RNA-Polynucleotide sind recht unterschiedlich lang, im Vergleich zur DNA kurz (einige Tausend Nucleotide)

### Desoxyribonucleinsäure (DNA)

- Jeweils zwei Polynucleotidstränge winden sich um eine gemeinsame Achse
- Stränge werden durch H-Brücken zwischen den Basen zusammengehalten
- DNA-Polynucleotide sind sehr lang:
- Bakterien:  $\sim 2 \times 10^6$ ;
- Mensch:  $3.2 \times 10^9$  Basenpaare



## Die DNA und der genetische Code

- Basentriplets codieren für eine bestimmte Aminosäure
- Tripletts als Start- oder Stopp-Codons
- Genomforschung:
- 2001 Sequenzierung des Humangenoms mit  $3.2 \times 10^9$  Basenpaaren

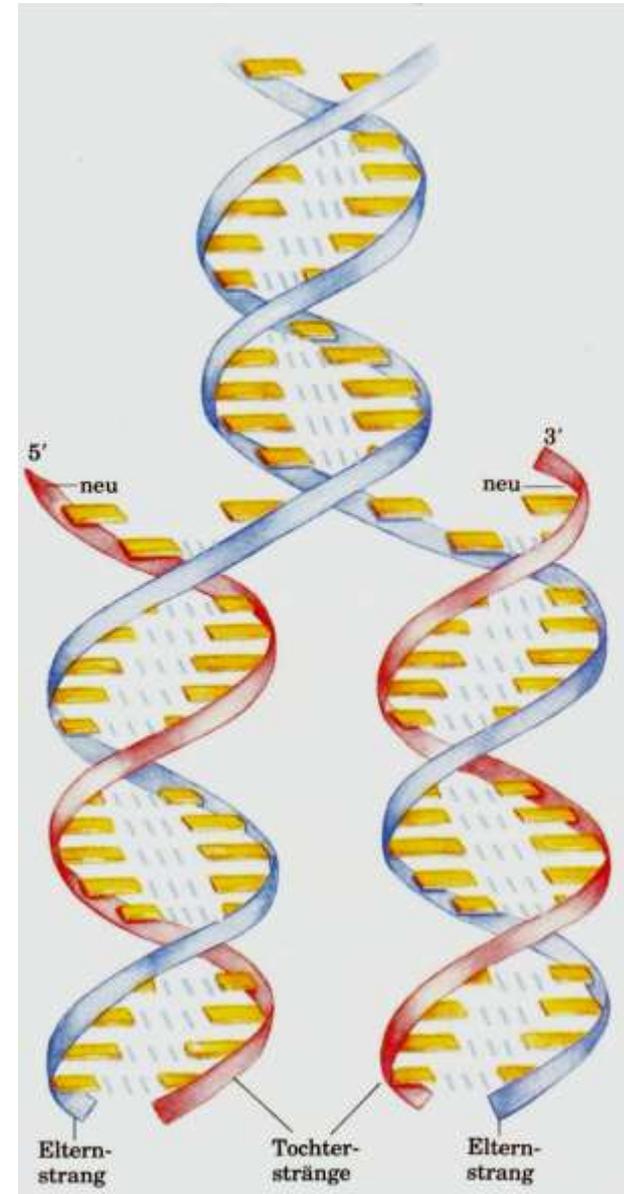
 „Genomics“

- 30.000 – 40.000 Gene
- ? Zuordnung zu ihrer Funktion
- ? Regulierung
- ? Differenzierung

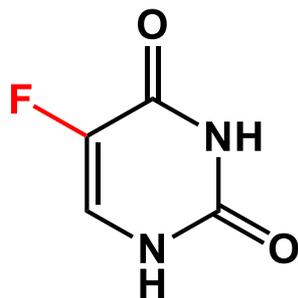
 „Proteomics“

## Replikation der DNA

- DNA kann Information **speichern**
- Die beiden Einzelstränge sind **komplementär** gebaut (wie Positiv / Negativ)
- Die Information lässt sich **kopieren (Replikation)**
- Der Doppelstrang wird aufgetrennt und durch Anlagerung komplementärer Nucleotide identisch verdoppelt.
- Die Information kann **abgelesen** werden und über Botenstoffe aus dem Zellkern ins Cytoplasma gebracht werden, z. B. **Transkription** auf RNA zur Proteinbiosynthese (**Translation**)

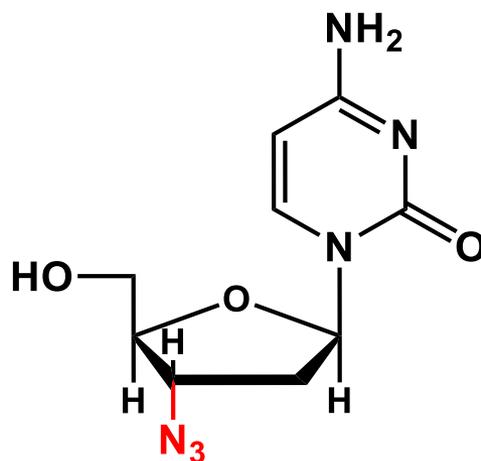


## Die DNA als Target für Medikation:



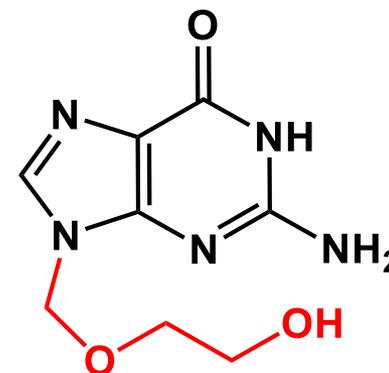
### 5-Fluoruracil

Einbau statt Thymidin  
Krebs-Chemotherapie  
Nebenwirkungen



### Azidothymidin

verhindert bei Retroviren (HIV)  
das Umschreiben von RNA in DNA;  
verzögert Ausbreitung von HIV;  
Nebenwirkungen



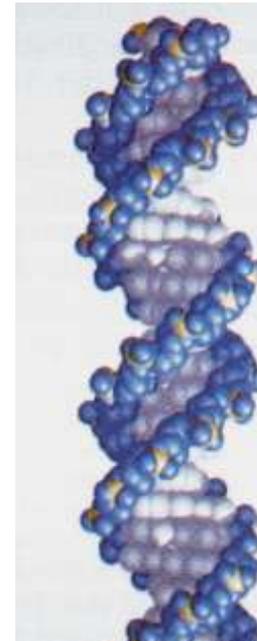
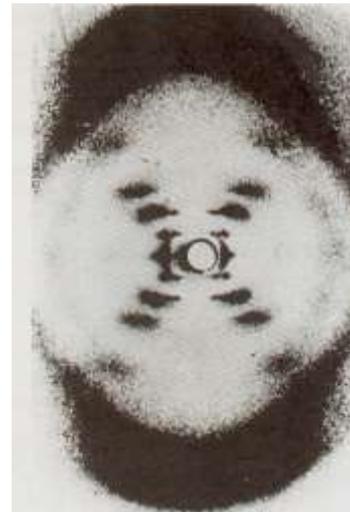
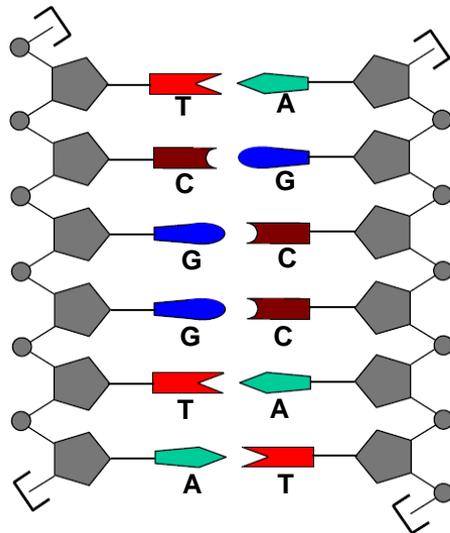
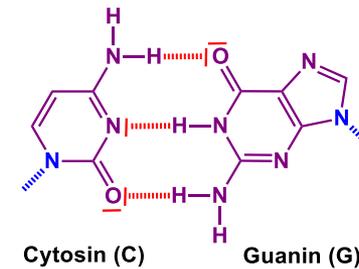
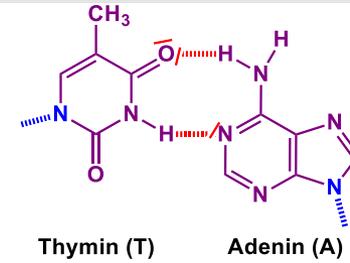
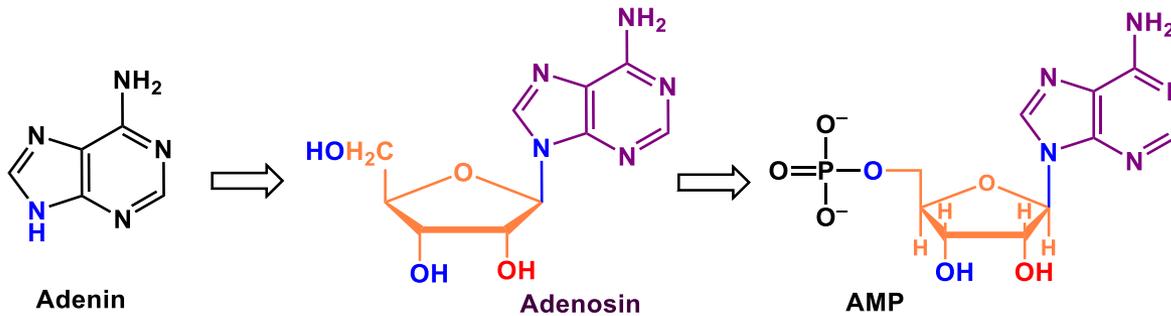
### Aciclovir

Guanosin-Derivat  
verhindert DNA-Replikation  
in von Herpes simplex (HSV)  
infizierten Zellen

# Zusammenfassung:

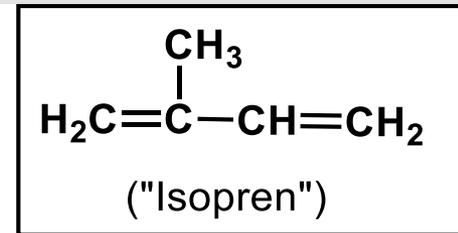
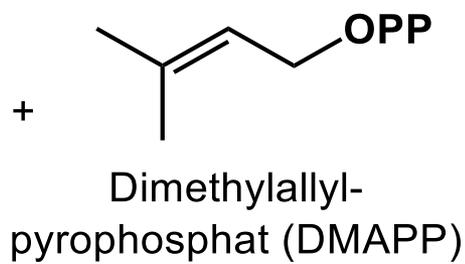
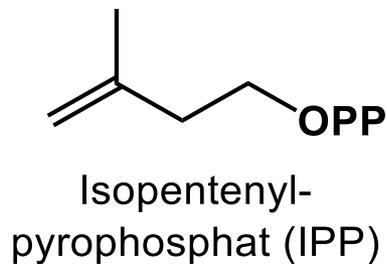
## Nucleoside, Nucleotide, Nucleinsäuren:

- Pyrimidin- und Purinbasen
- Nucleoside
- Nucleotide, z.B. ATP und NADH
- Nucleinsäuren: DNA und RNA, Basenpaarung



# 19. Isoprenoide: Terpene und Steroide

Biosynthese aus Acetyl-CoA



"Hemiterpene": C<sub>5</sub>

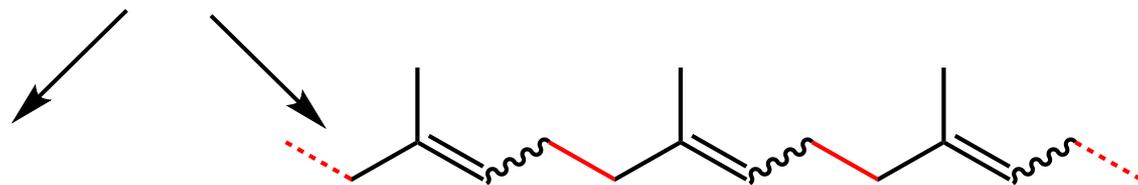
Monoterpene: C<sub>10</sub>

Sesquiterpene: C<sub>15</sub>

Diterpene: C<sub>20</sub>

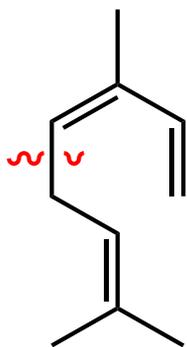
Triterpene: C<sub>30</sub>

Tetraterpene: C<sub>40</sub>

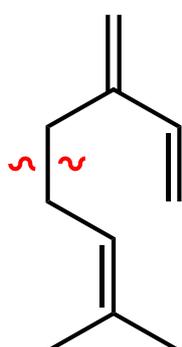


Polymere:

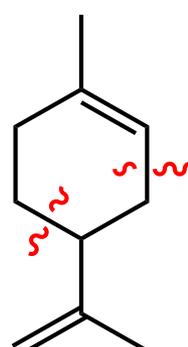
Kautschuk, Guttapercha



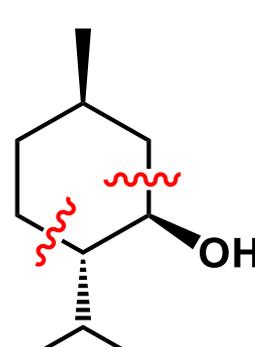
**Ocimen**  
(Basilikum)



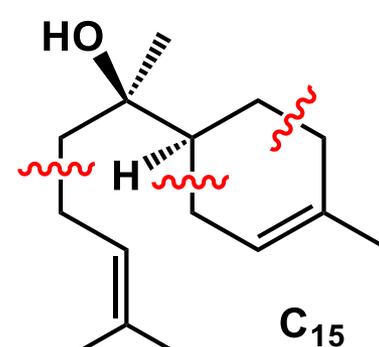
**Myrcen**  
(Lorbeer)



**Limonen**  
(Zitrus, u.a.)



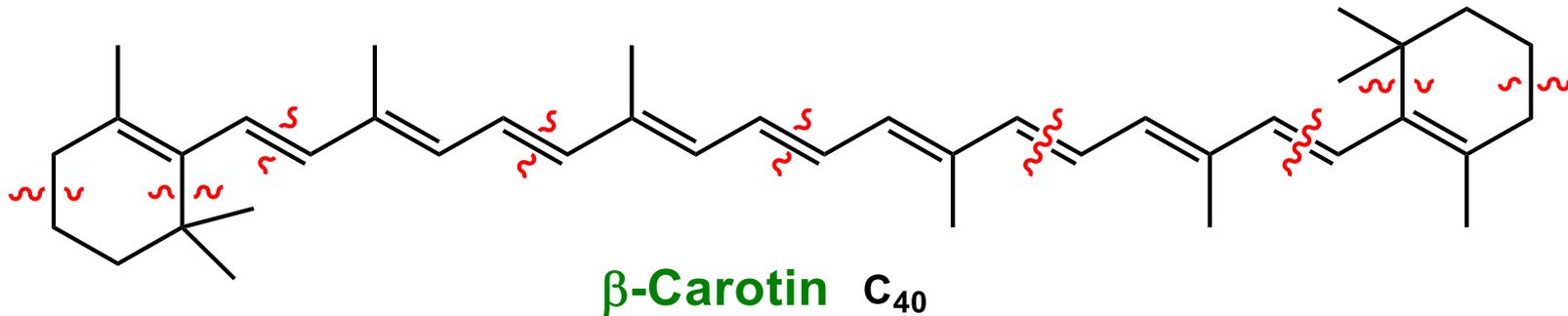
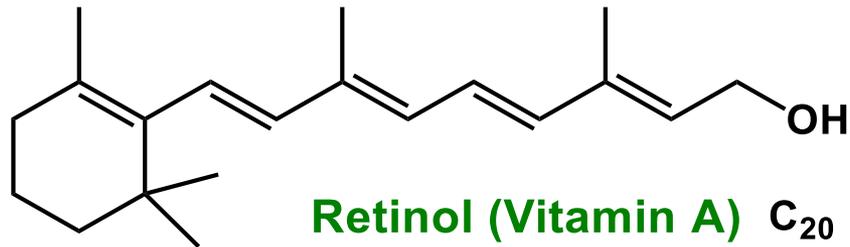
**(-)-Menthol**



**(-)-α-Bisabolol**  
(Kamille)

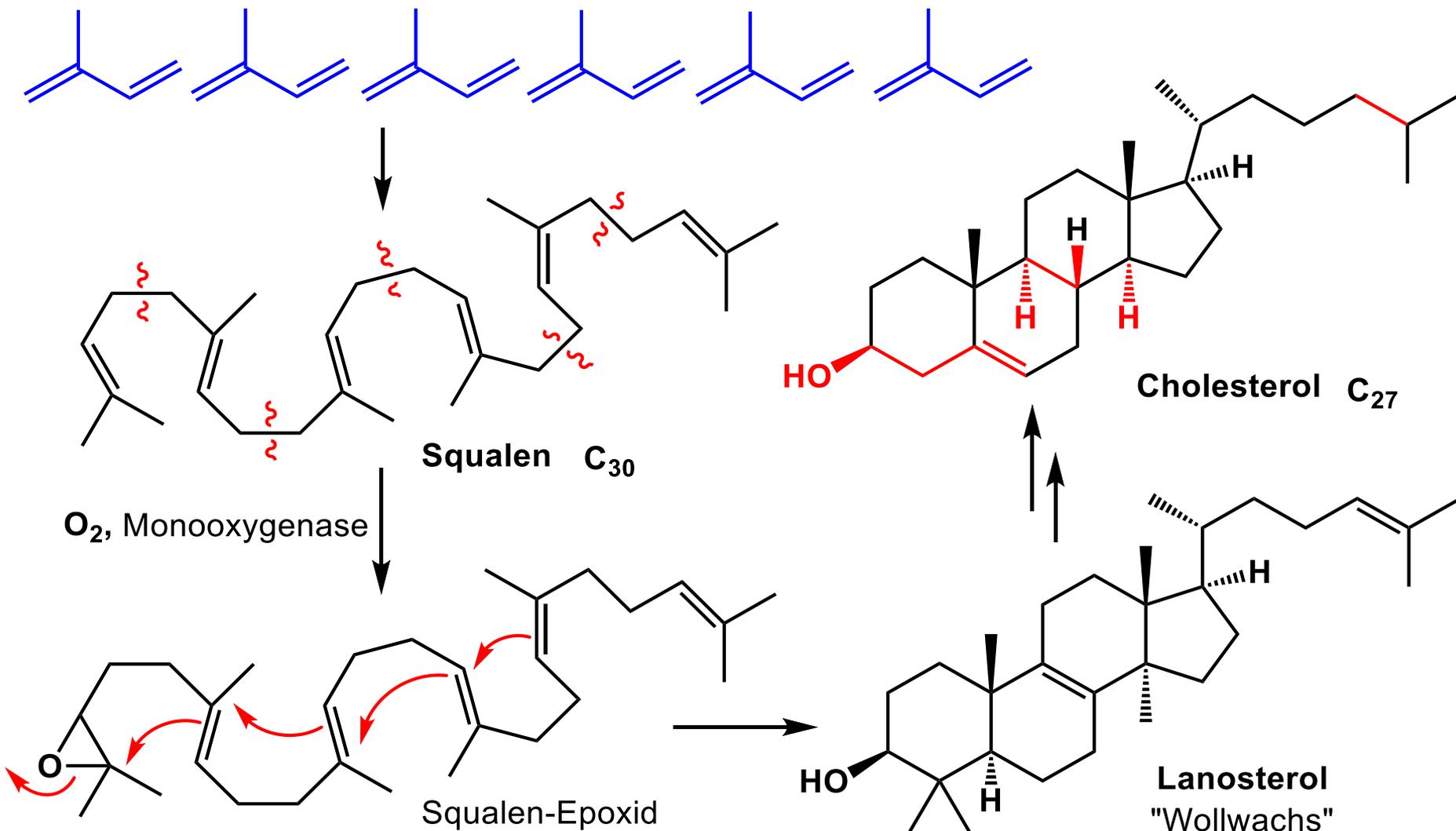
C<sub>15</sub>

## 19. Isoprenoide: Terpene und Steroide



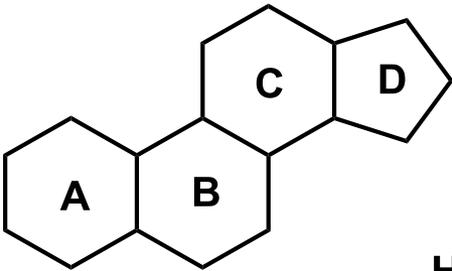
- Naturstoffe: ca. 8000 Terpene und > 30.000 Terpenoide
- Ätherische Öle, Pheromone, biologisch aktive Substanzen
- Biogenetische „Isoprenregel“: Otto Wallach, Leopold Ruzicka (NP 1910/1939)
- Biosynthese: Feodor Lynen, Konrad Bloch (NP 1964 Medizin/Physiologie)

## Steroid-Biosynthese: Grundprinzip

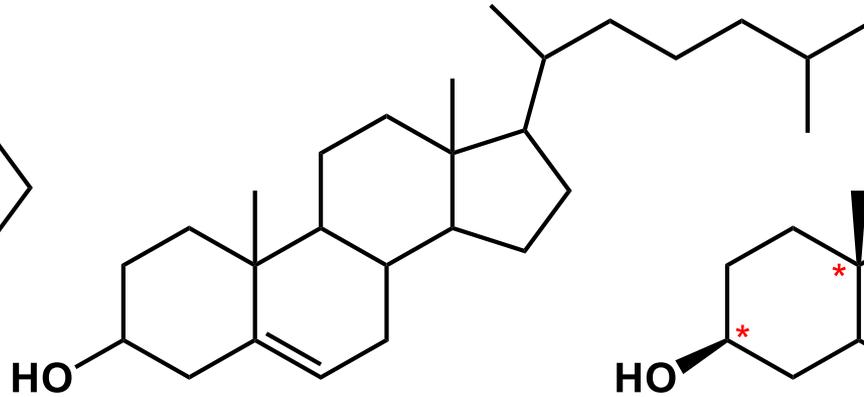


**Steroide:** Grundstruktur (vgl. Cyclohexan)

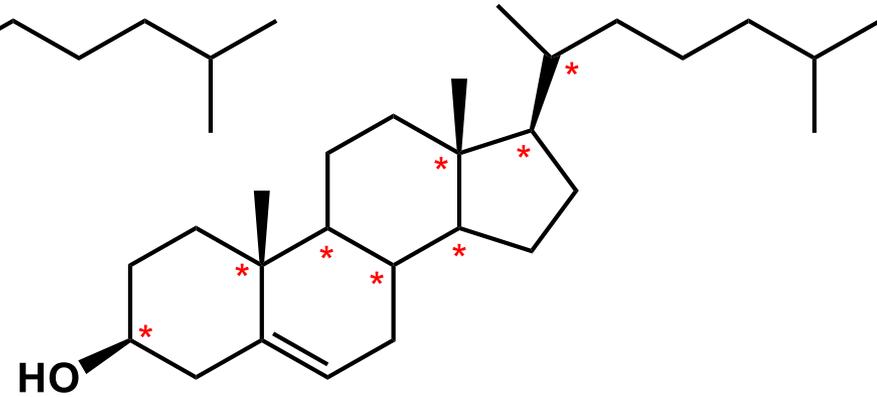
Grundgerüst:



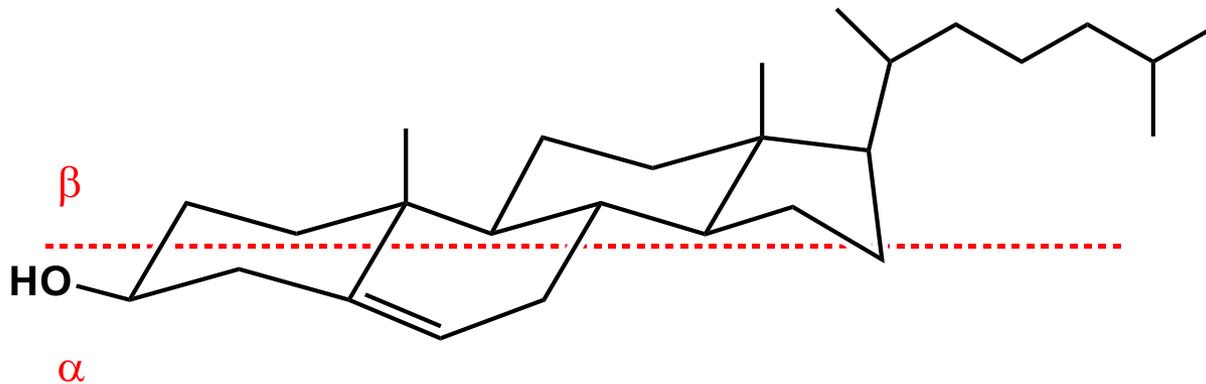
**Steran  
(Gonan)**



**Cholesterol: Konstitution**



**Konstitution und Konfiguration**

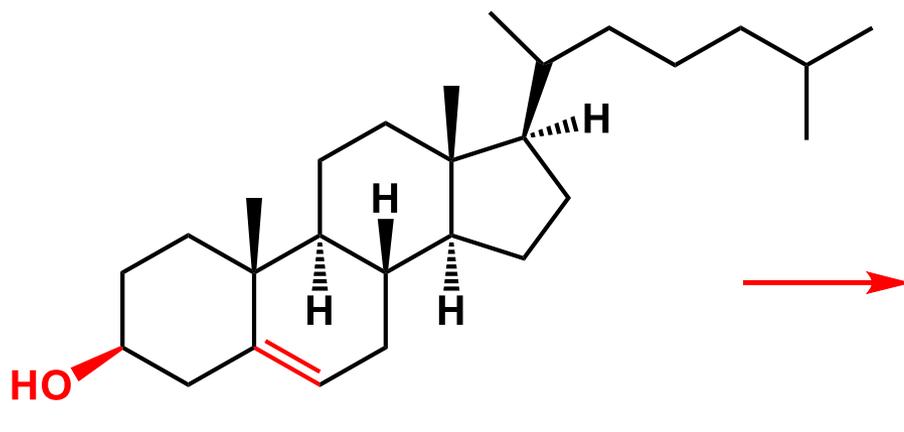
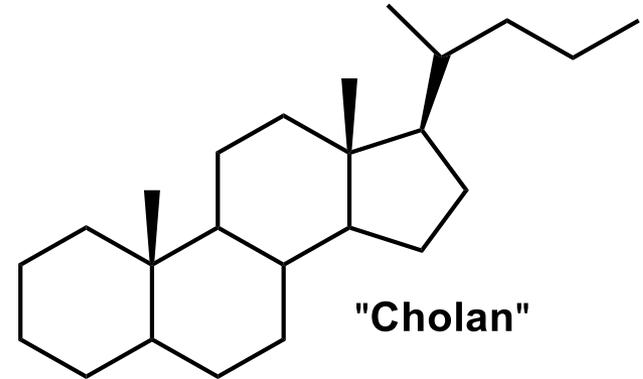
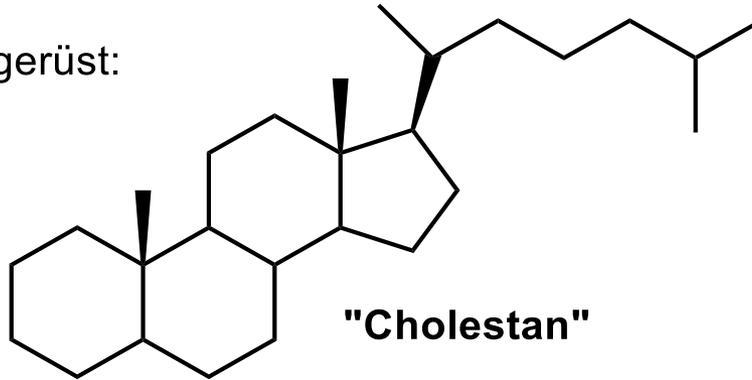


**Konstitution, Konfiguration und Konformation**

**Cholesterin** (Cholesterol, Cholest-5-en-3 $\beta$ -ol)

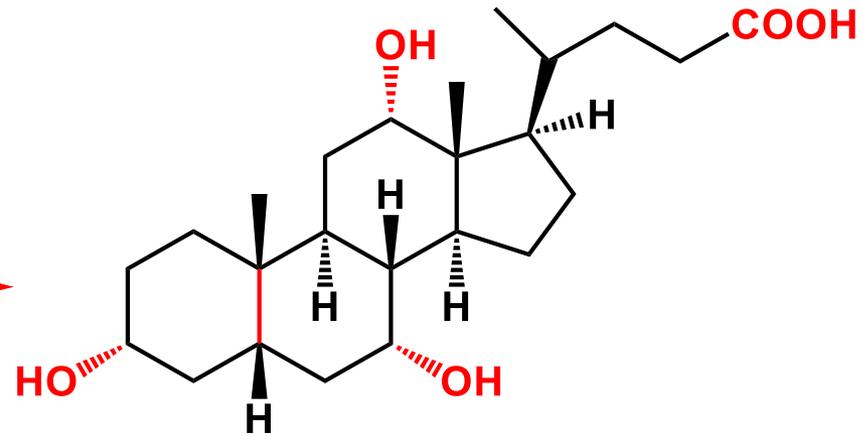
## Typen von Steroiden, Vorkommen und Bedeutung:

Grundgerüst:



**Cholesterol**

200-300 g in Geweben (u.a. Zellwand)  
 Biosynthese-Vorstufe aller Steroide

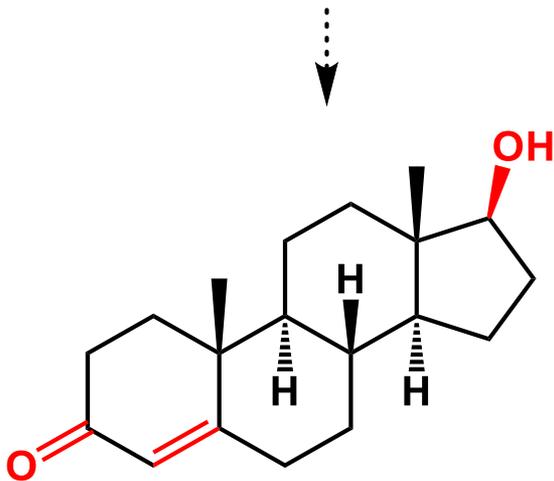
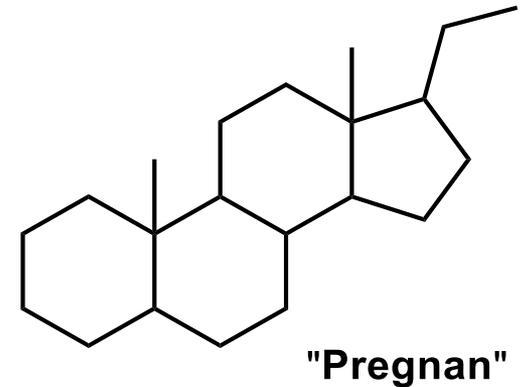
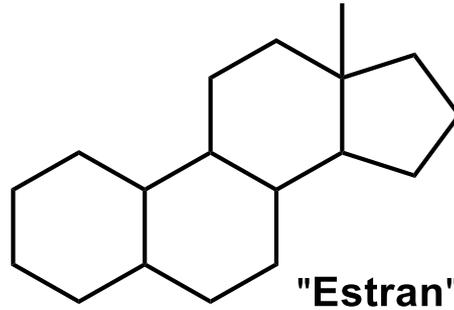
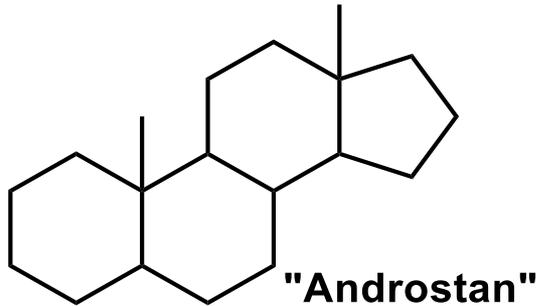


**Cholsäure**

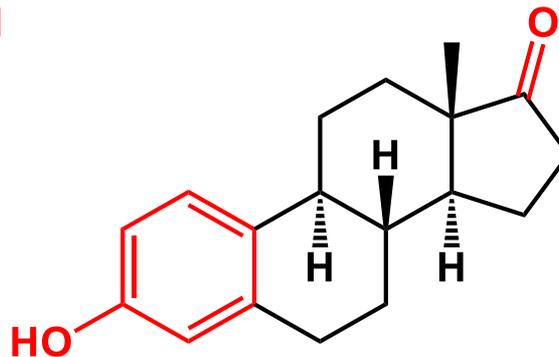
Gallensäuren  
 Fett-Emulgatoren  
 Lipid-Resorption im Dünndarm

Sexualhormone/Schwangerschaftshormone:

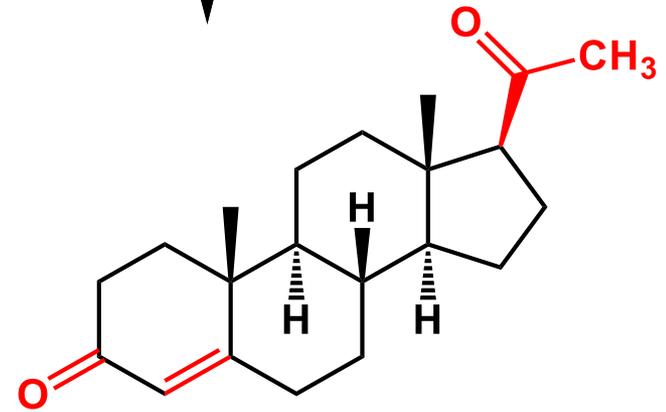
Grundgerüst:



**Testosteron**  
männliche Androgene  
**Anabolika**

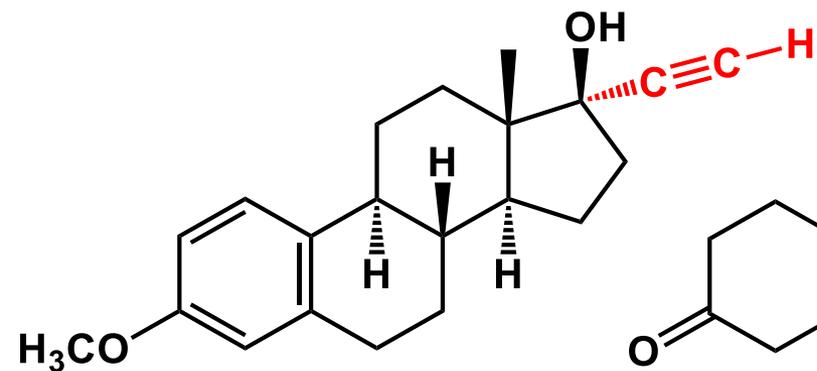


**Estron (Östron)**  
weibliche Estrogene

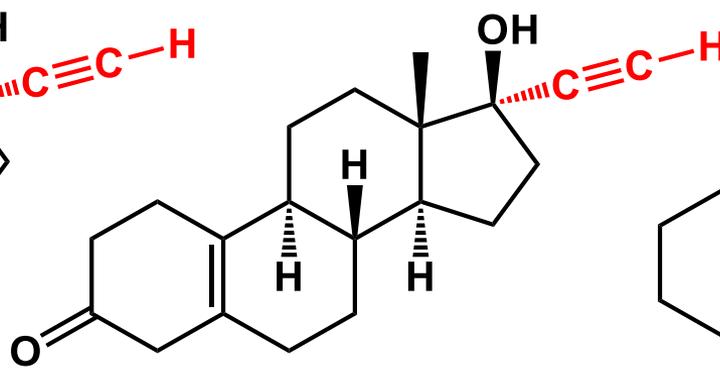


**Progesteron**  
Gestagene:  
Schwangerschaftshormon

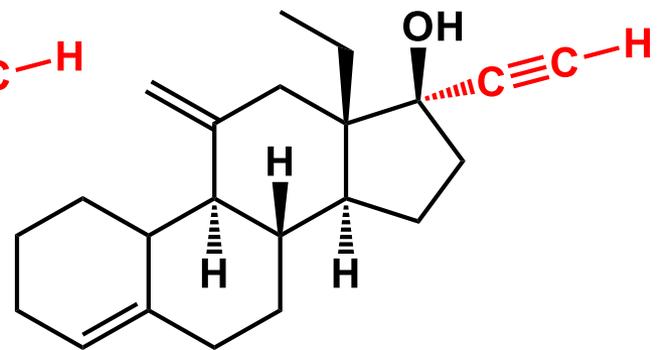
Contraceptiva



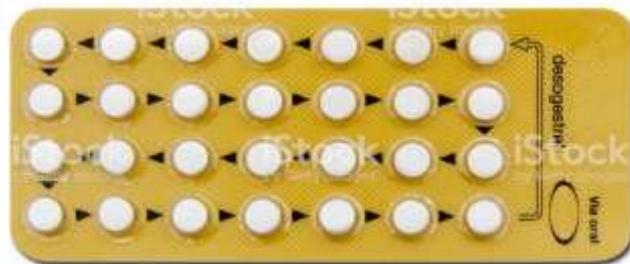
*Mestranol*



*Norethynodrel*



*Desogestrel*  
(estrogenfreie "Minipille")



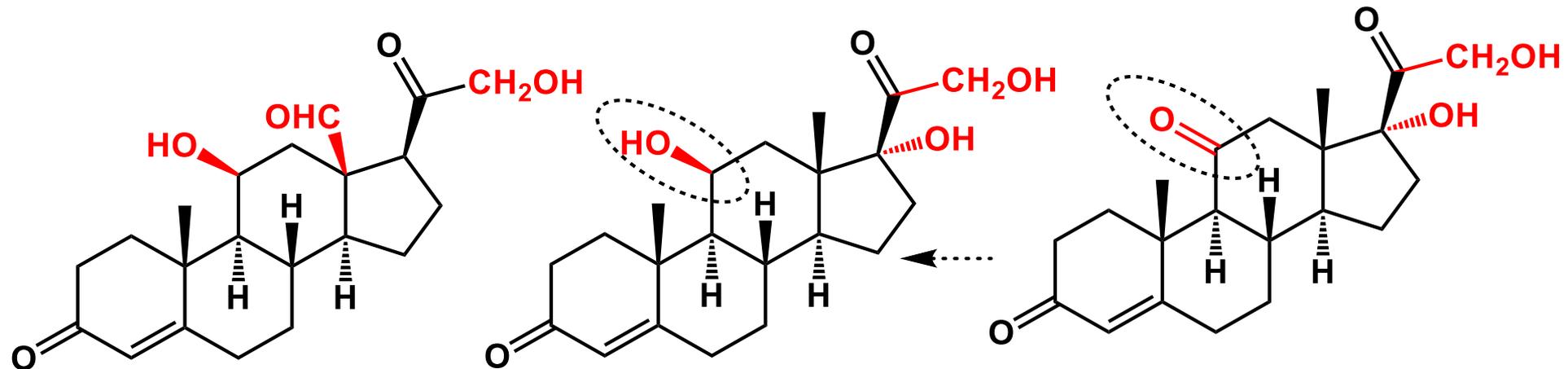
## Corticosteroide (Nebennierenrinde-Hormone):

- in verschiedenen Bereichen der Nebennierenrinde
- alle aus Cholesterol mit Progesteron als Vorstufe
- auch **Androgene** und **Estrogene** (s.o.) gehören dazu

### Mineralocorticoide:

### Glucocorticoide:

breite Funktion im Glucose-, Lipid- und Proteinstoffwechsel



#### Aldosteron

- v.a. Regulierung des K-Na-Haushalts
- "Dursthormon"

#### Cortisol ("Hydrocortison")

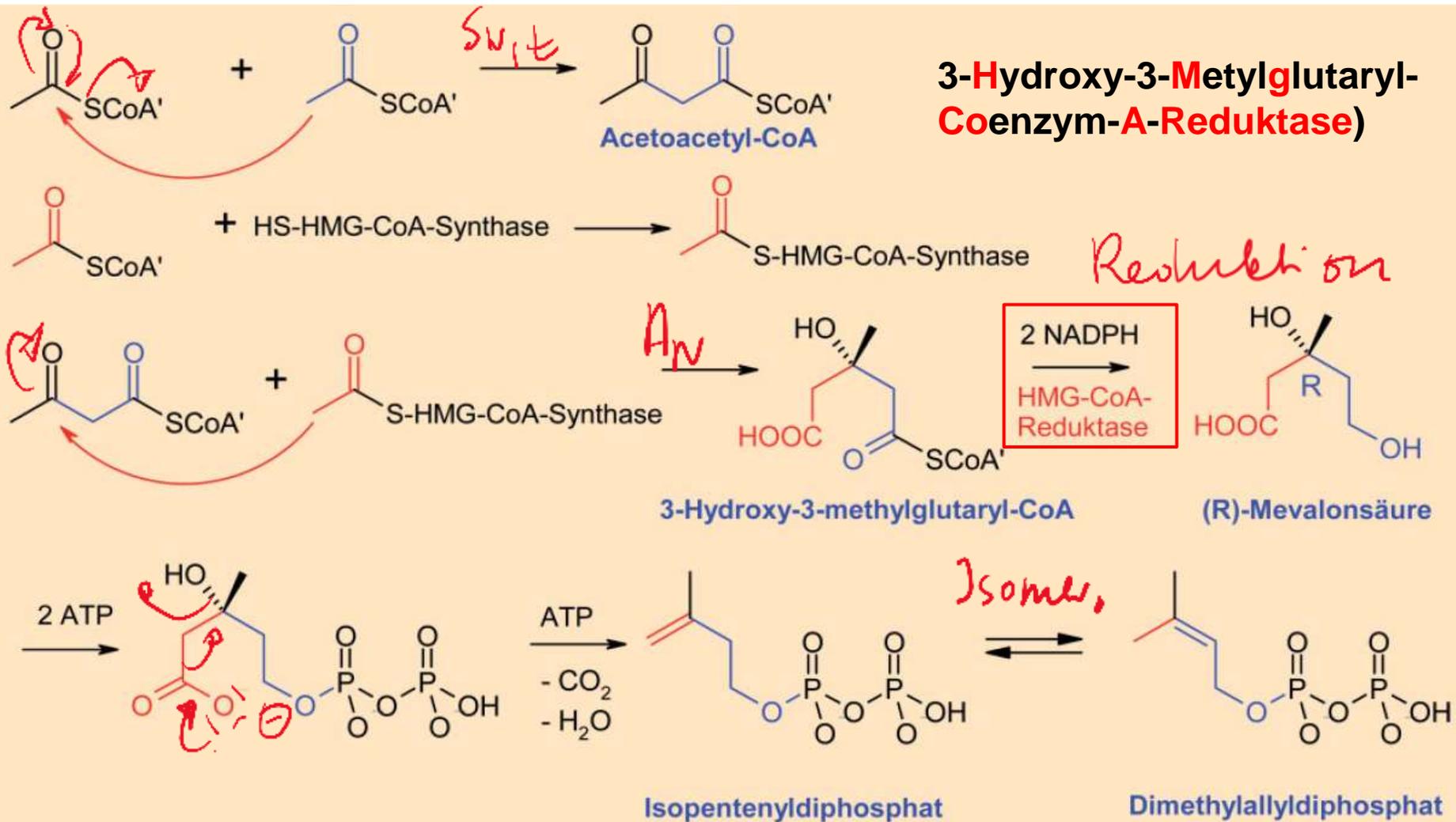
- dämpfende Wirkung auf das Immunsystem
- entzündungshemmend

#### Cortison

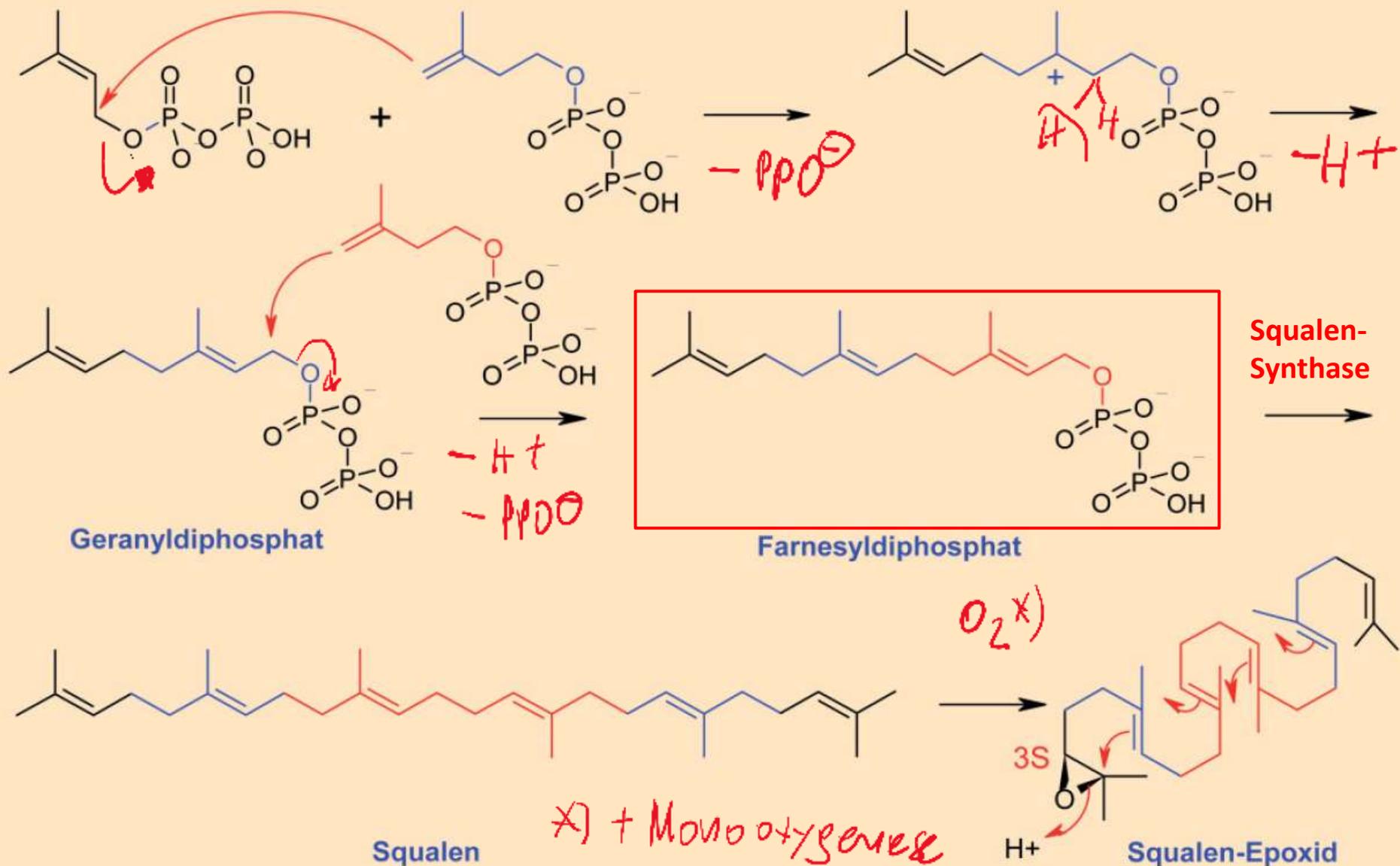
unwirksam!

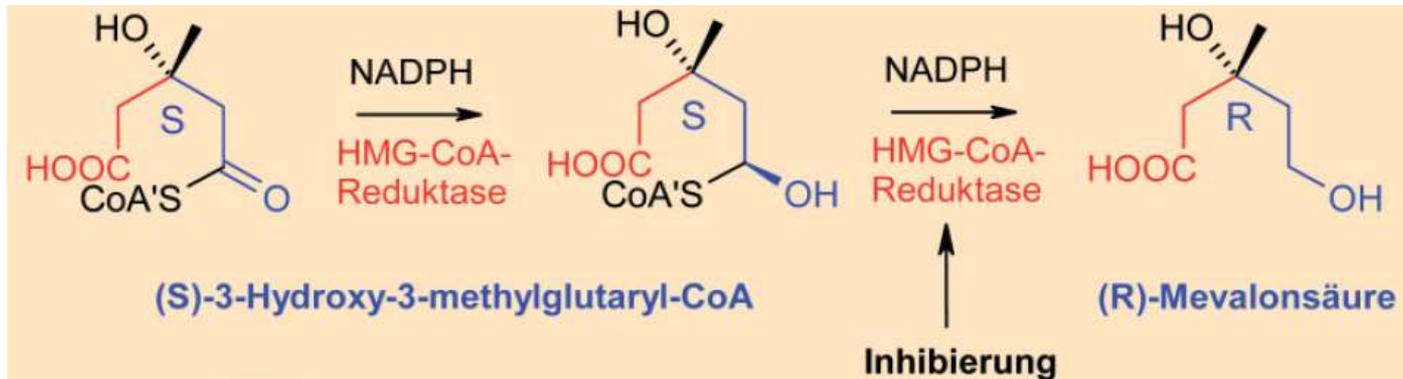
## Cholesterin-Biosynthese, Cholesterinspiegel-Senker (Statine)

Humane Steroid-Biosynthese über den Mevalonsäure-Weg -Teil (1):

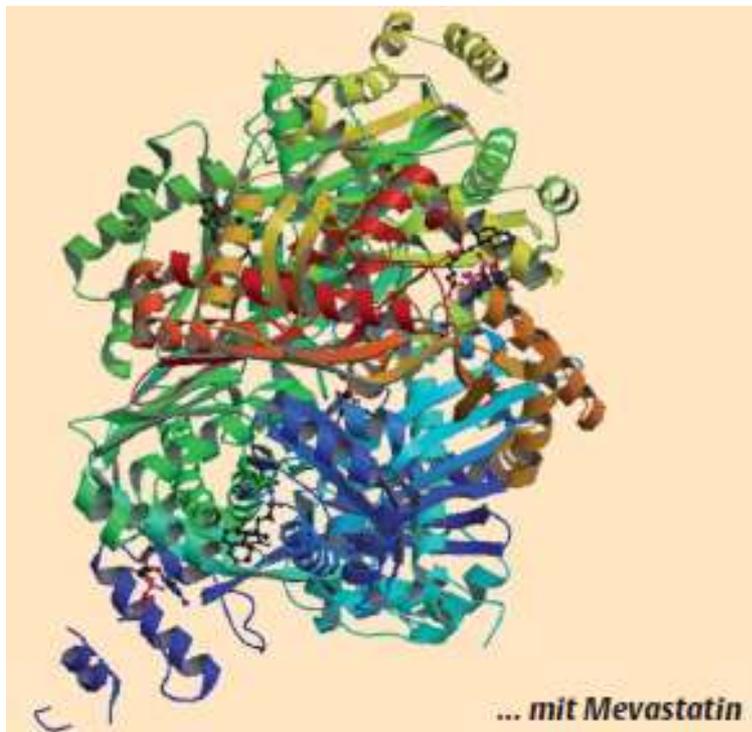


Teil (2):

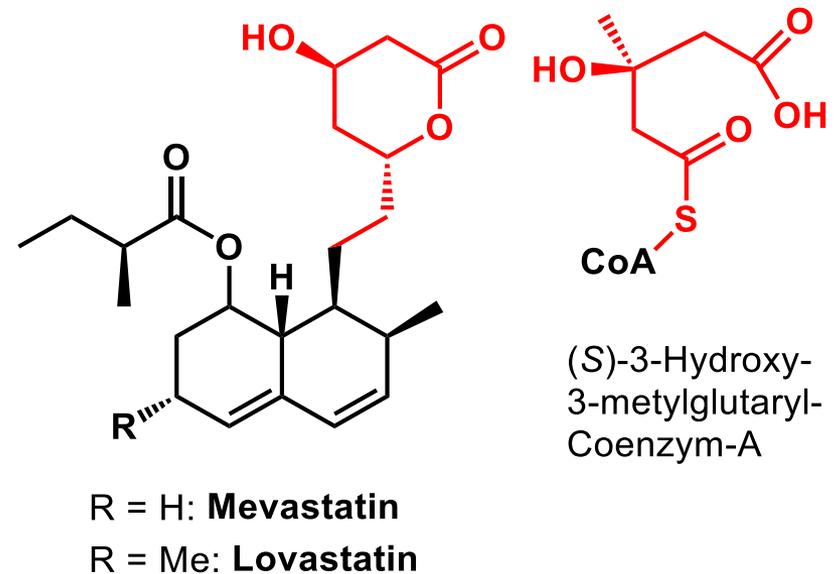




HMG-CoA-Reduktase:



**kompetitive Hemmung:**  
1000fach höhere Enzym-Affinität



## 20. Vitamine

**Historisch:** ca. 1900 – 1950 als Ursache von Mangelkrankungen erkannt:

Nachtblindheit, Rachitis, Skorbut, Beriberi

für Thiamin (B<sub>1</sub>): **Vita** = Leben; **Amine** = stickstoffhaltig (nicht allgemeingültig)

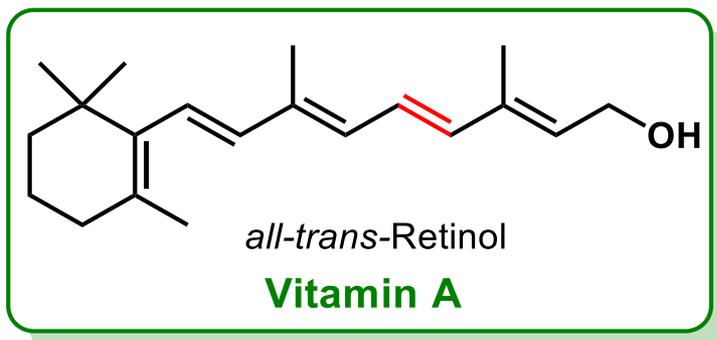
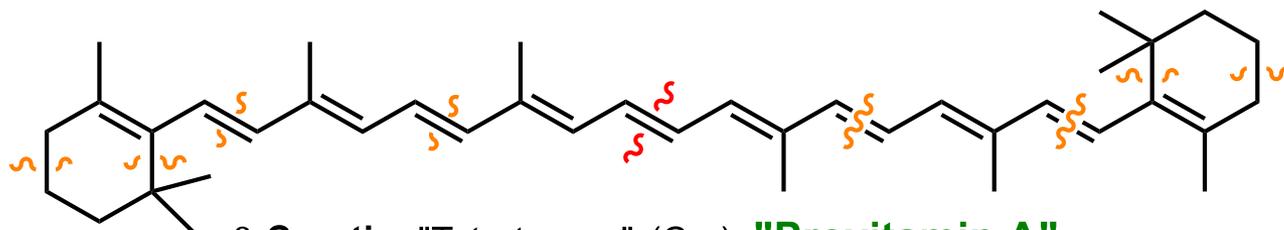
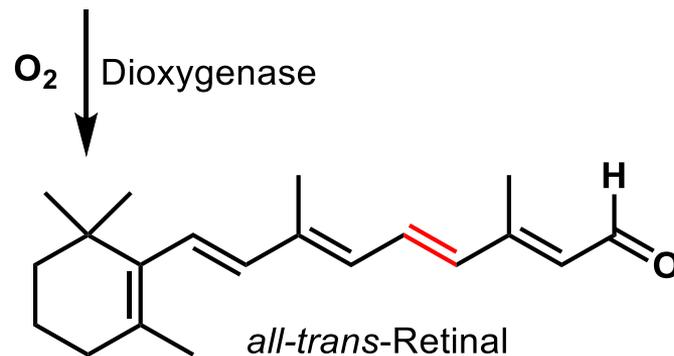
### Definition:

- **Vitamine sind in Mikromengen benötigte essentielle Nahrungsbestandteile**
  - essentielle, in niedriger Dosis (µg- oder mg-Bereich) physiologisch wirksame organische Verbindungen
  - enthalten in pflanzlichen als auch in tierischen Nahrungsmitteln
  - meistens als Provitamin dem Organismus zugeführt
  - wirken als **Coenzyme**
  - wirken gegen **oxidativen Stress**
  - aktivieren **Transkriptionsfaktoren**
  - sind Bestandteil von **Signaltransduktionsketten**
  - ...
  - **Sind keine chemische Stoffklasse!**

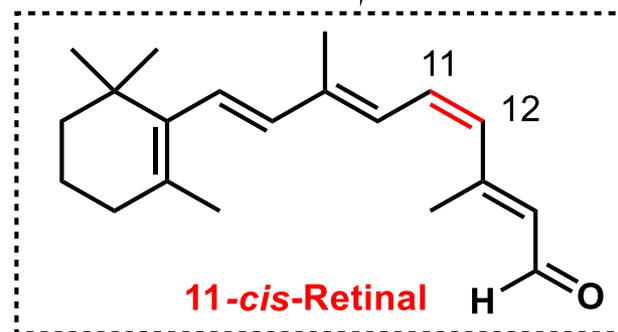
# Vitamine: „Nomenklatur“:

Trivialname	Synonym, alte Bezeichnung	Chemischer Name
<b>Vitamin A</b>	Axerophtol, Retinol, Retinal	<b>Retinol, Retinal</b>
<b>Vitamin B<sub>1</sub></b>	Aneurin	<b>Thiamin</b>
<b>Vitamin B<sub>2</sub></b>	Lactoflavin, Vitamin G	<b>Riboflavin</b>
<b>Vitamin B<sub>3</sub></b>	Vitamin PP, Vitamin B <sub>5</sub>	<b>Nicotinsäure und Niacin (Nicotinsäureamid)</b>
<b>Vitamin B<sub>5</sub></b>	Vitamin B <sub>3</sub>	<b>Pantothensäure</b>
<b>Vitamin B<sub>6</sub></b>	Adermin, Pyridoxin	<b>Pyridoxol, Pyridoxal und Pyridoxamin</b>
<b>Vitamin B<sub>7</sub></b>	<b>Vitamin H</b> , I oder Vitamin Bw	<b>Biotin</b>
<b>Vitamin B<sub>9</sub></b>	Vitamin M oder Vitamin Bc	<b>Folsäure</b>
<b>Vitamin B<sub>12</sub></b>	Erythrotin	<b>Cobalamin</b>
<b>Vitamin C</b>		<b>Ascorbinsäure</b>
<b>Vitamin D</b>	D <sub>3</sub> : (Chole)calciferol, / Calcitriol	(Chole)calciferol
<b>Vitamin E</b>		<b>Tocopherol</b>
<b>Vitamin K</b>	K <sub>1</sub> : Phyllochinon, K <sub>2</sub> : Menachinon	<b>Phyllochinon und Menachinon</b>

## Chemie

ein "Diterpen" ( $C_{20}$ )Alkohol-  
Dehydrogenase

Isomerase



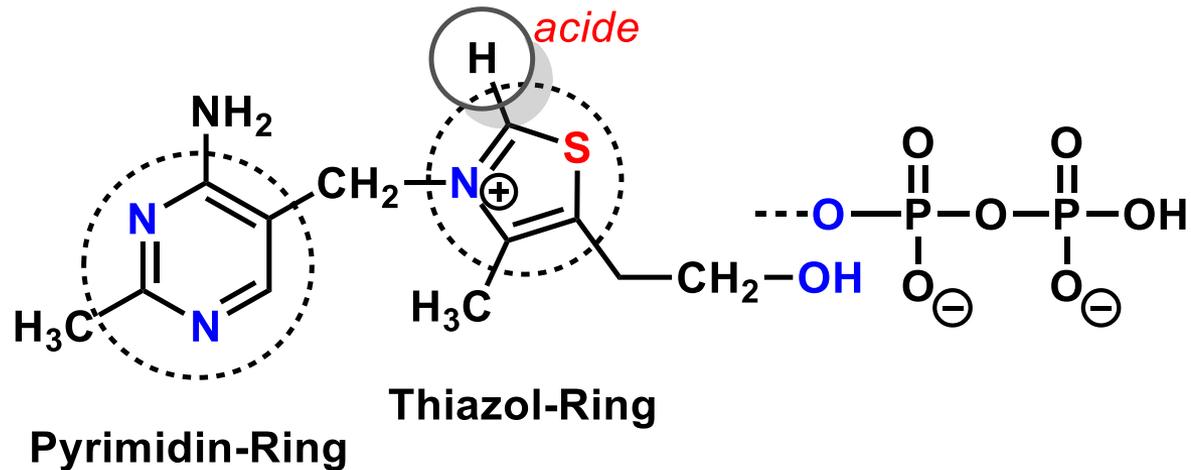
biologisch aktive Form

Stoffwechsel, Biochemie:  
Sehvorgang...

## Chemie

(Heterocyclen: Kap. 8)

## Thiamin bzw. Thiaminpyrophosphat (TPP)

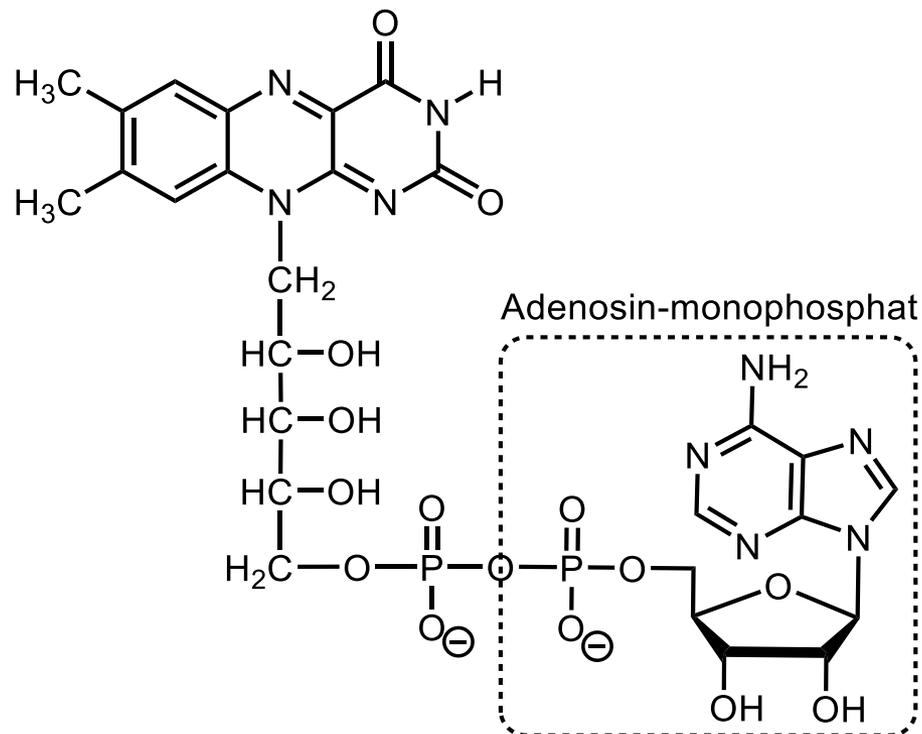
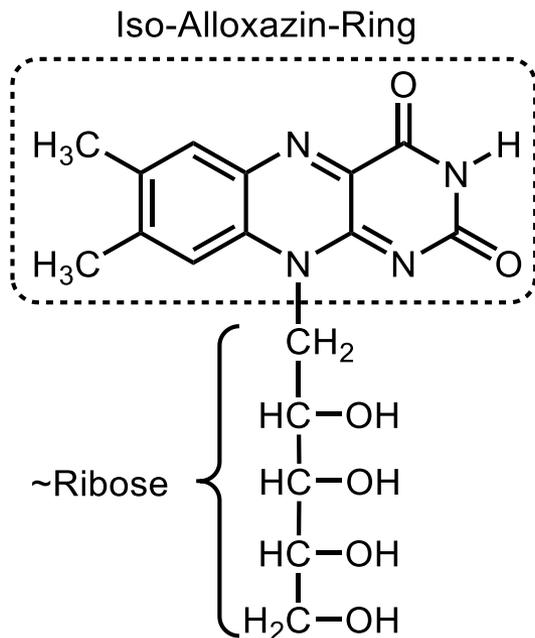


## Stoffwechsel, Biochemie

TPP ist Coenzym

- (1) der **dehydrierenden Decarboxylierung** von  $\alpha$ -Ketosäuren, z.B. Pyruvat (unter Beteiligung weiterer Vitamine/Coenzyme)
- (2) Coenzym der **Transketolase** im Glucose-Abbau über Hexosemonophosphatweg

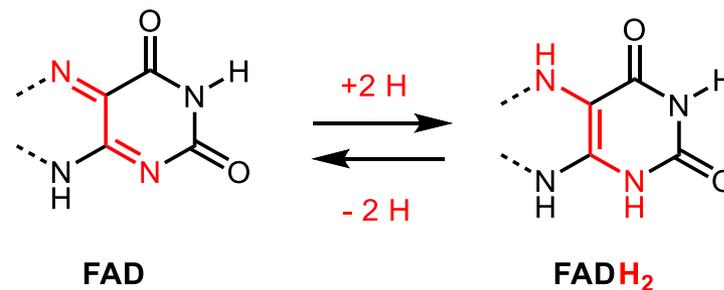
## Chemie



## Riboflavin

"Lactoflavin"

## Flavin-adenin-dinucleotid (FAD)



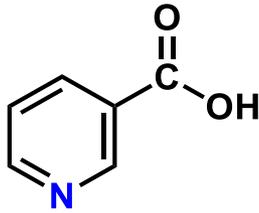
## Stoffwechsel, Biochemie

FAD: Coenzym einiger „Flavoproteine“:

→ Elektronenübertragung (Oxidation/Reduktion)

## Chemie

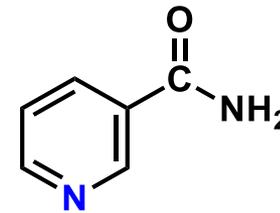
(siehe Kap. 10.8)



Pyridin-3-carbonsäure(amid)

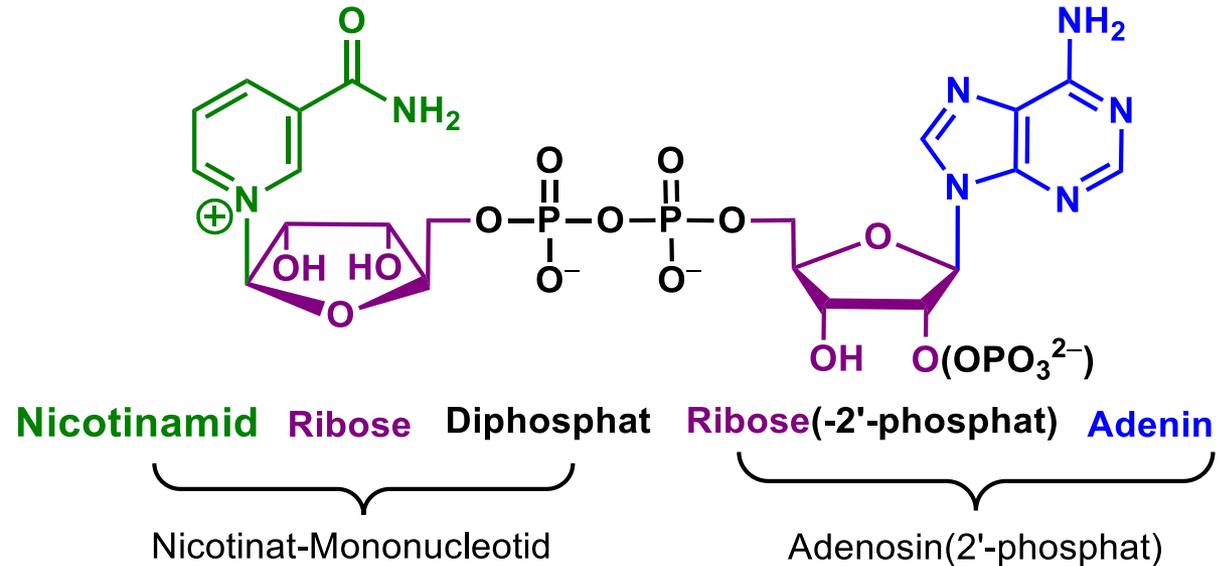
Nicotinsäure(amid)

Niacin(amid)



## Stoffwechsel, Biochemie

(siehe Kap. 17)

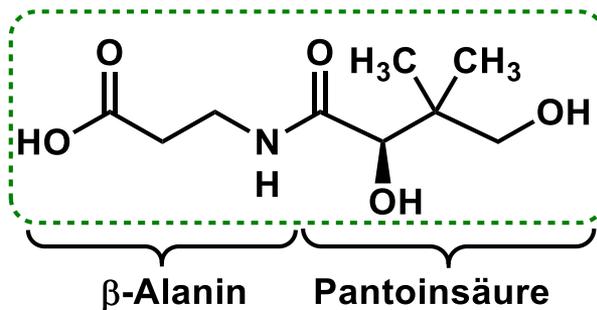


**NAD(P)<sup>+</sup>** ist **Coenzym** von ca. 200 Oxidoreduktasen

- NAD<sup>+</sup> meist bei Abbaureaktionen (katabole Reaktionen)
- NADP<sup>+</sup> meist bei Aufbaureaktionen (anabole Reaktionen)

## Chemie

## Pantothersäure



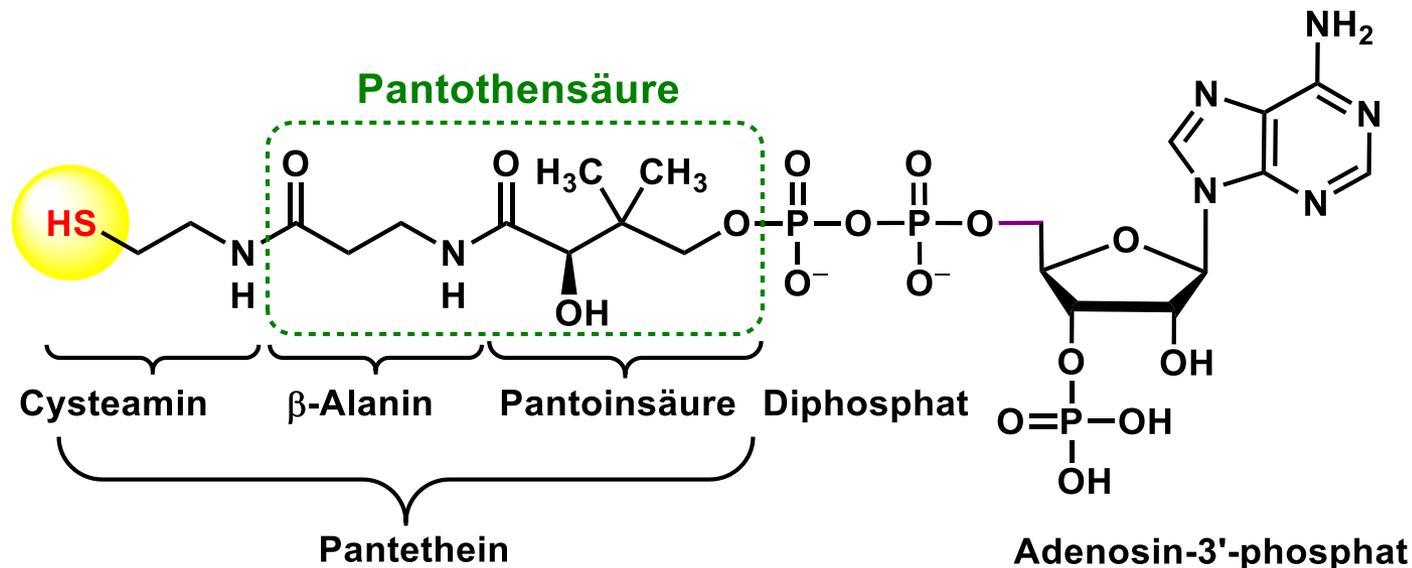
2,4-Dihydroxy-3,3-dimethylbuttersäure

## Stoffwechsel, Biochemie

(siehe Kap. 10.7)

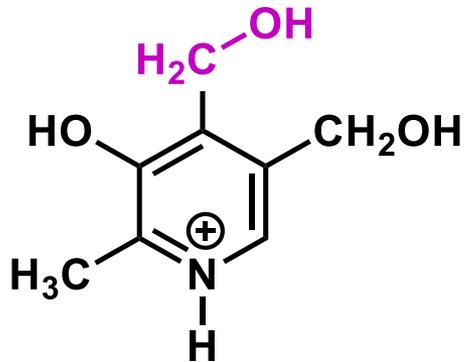
- Vorstufe von **Coenzym-A**, Coenzym der Acyltransferase und von CoA-Transferasen

## Acetyl-CoA



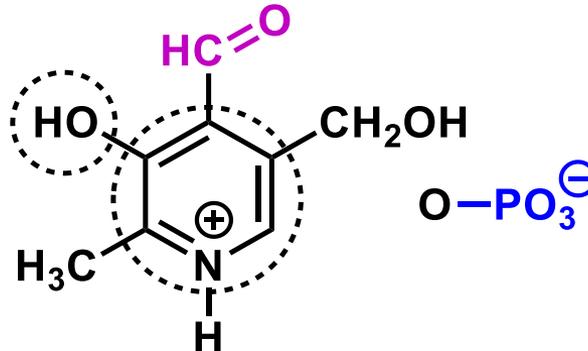
## Chemie

## Pyridoxingruppe



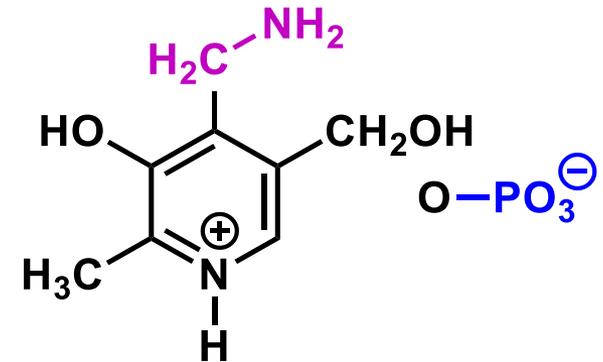
Pyridoxol

biochemisch aktiv:



Pyridoxal

Pyridoxal-Phosphat



Pyridoxamin

Pyridoxamin-Phosphat

## Stoffwechsel, Biochemie

(siehe Kap. 9.3)

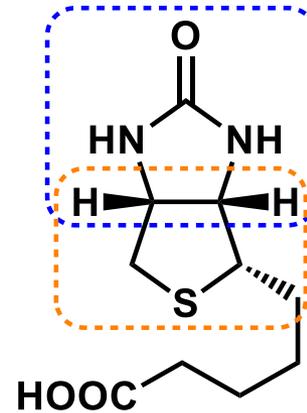
## Transaminierung:

Coenzym **Pyridoxlphosphat (PLAP)** der Aminotransferasen

## Chemie

(siehe Kap. 8, 16.2)

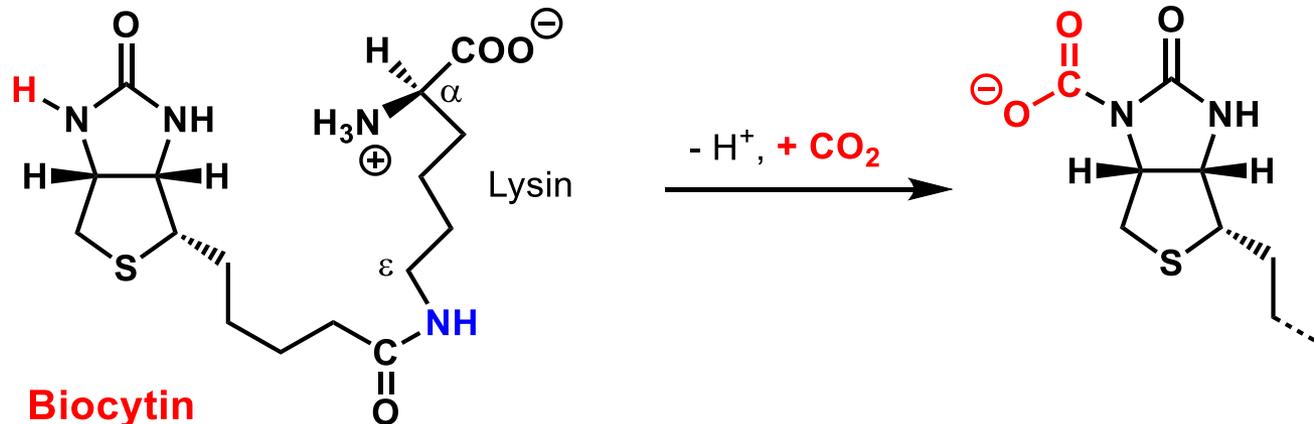
## Biotin



cyclisches Harnstoff-Derivat

hydrierter Thiophenring

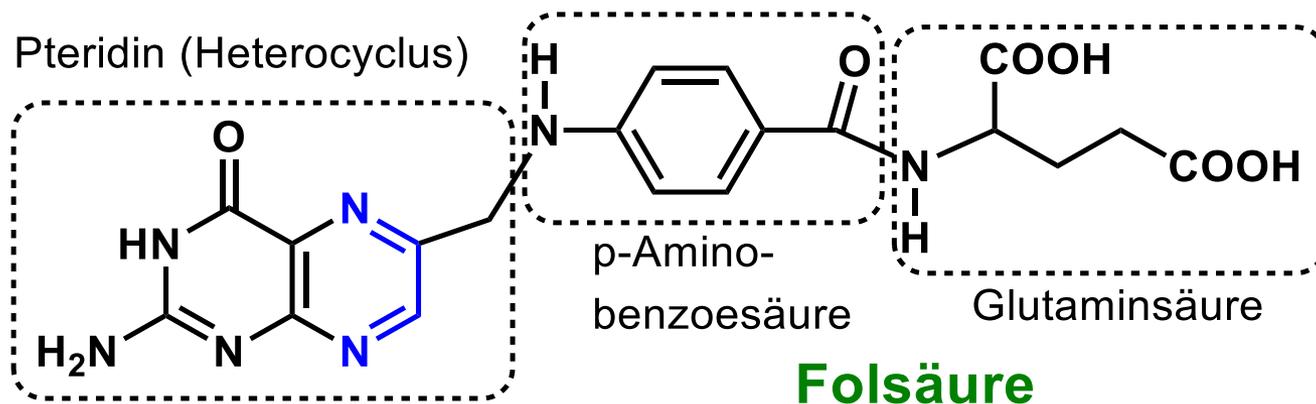
## Stoffwechsel, Biochemie

aktives **Coenzym**: Biocytin,  $\epsilon$ -N-Biotinyl-LysinATP-abhängige Übertragung von CO<sub>2</sub> (Carboxylierung):

Biocytin

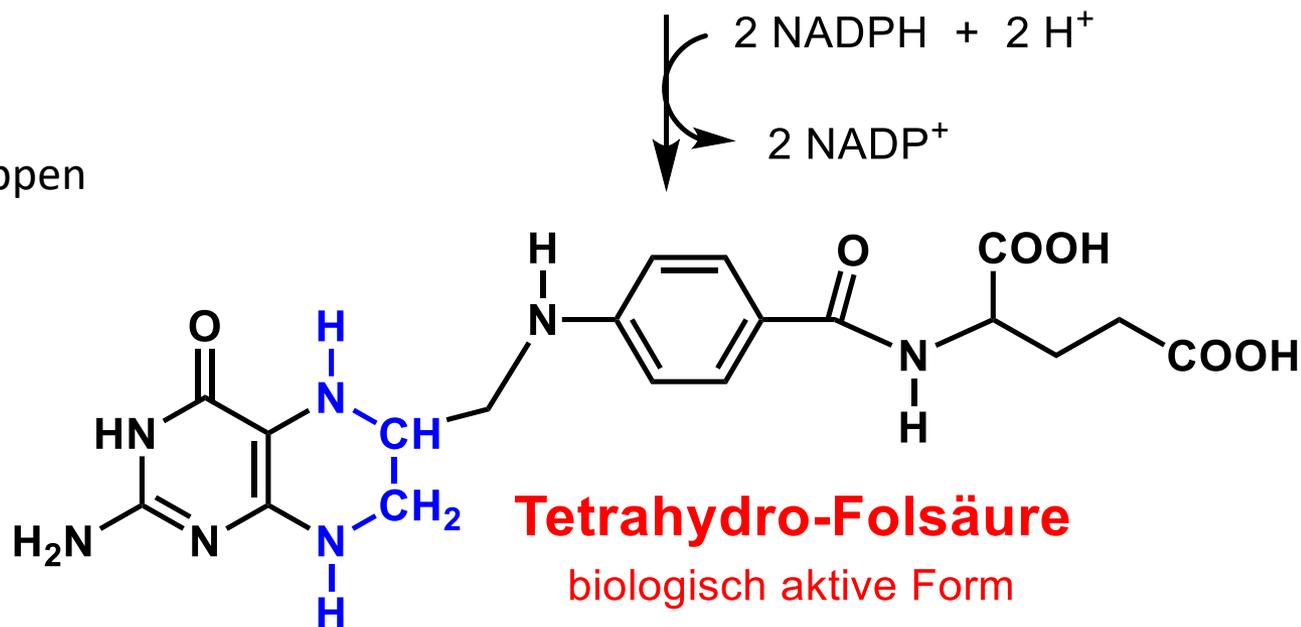
## Chemie

(siehe Kap. 8)



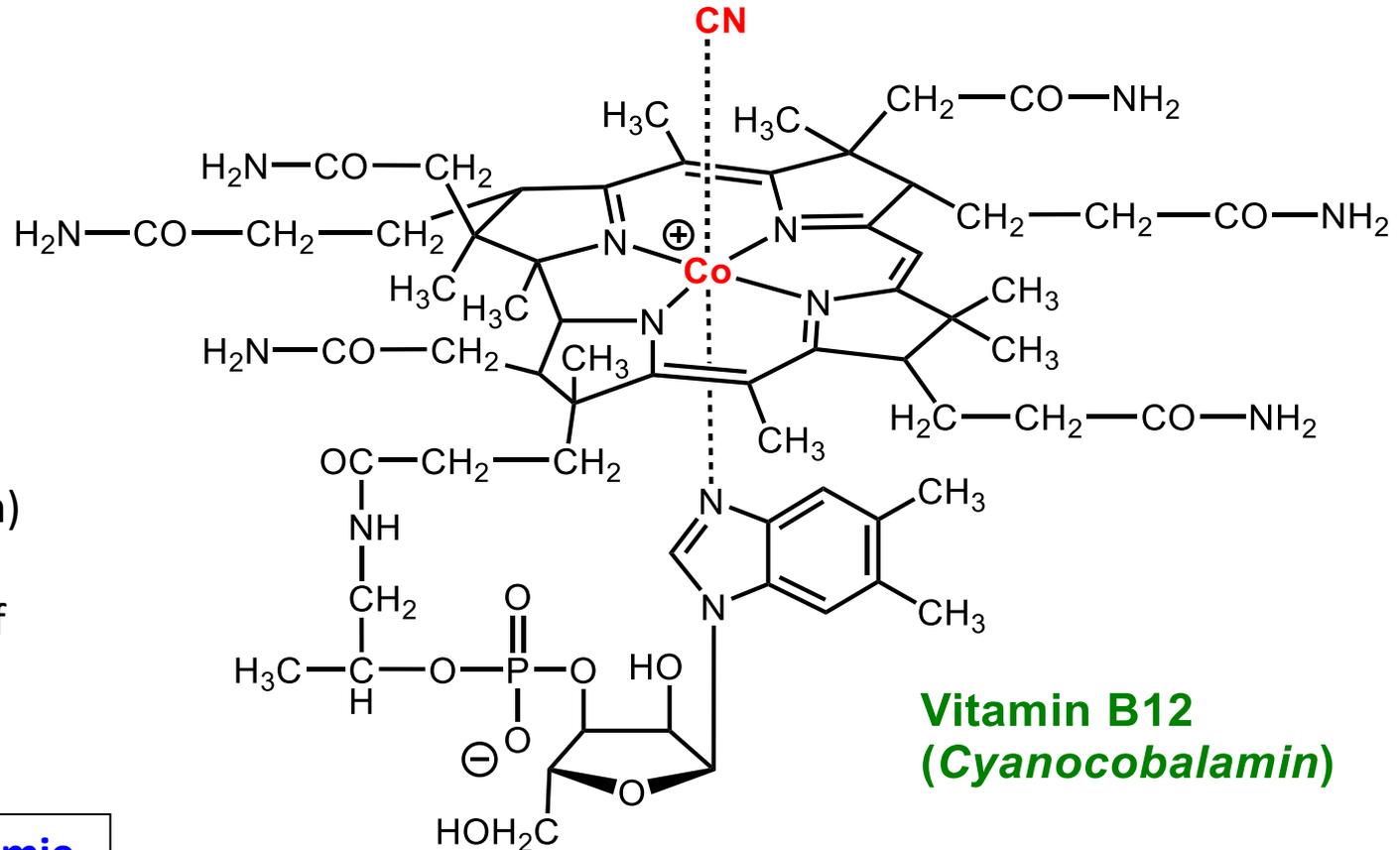
## Stoffwechsel, Biochemie

- Übertragung von C1-Gruppen (Methyl, Methylen)



## Chemie

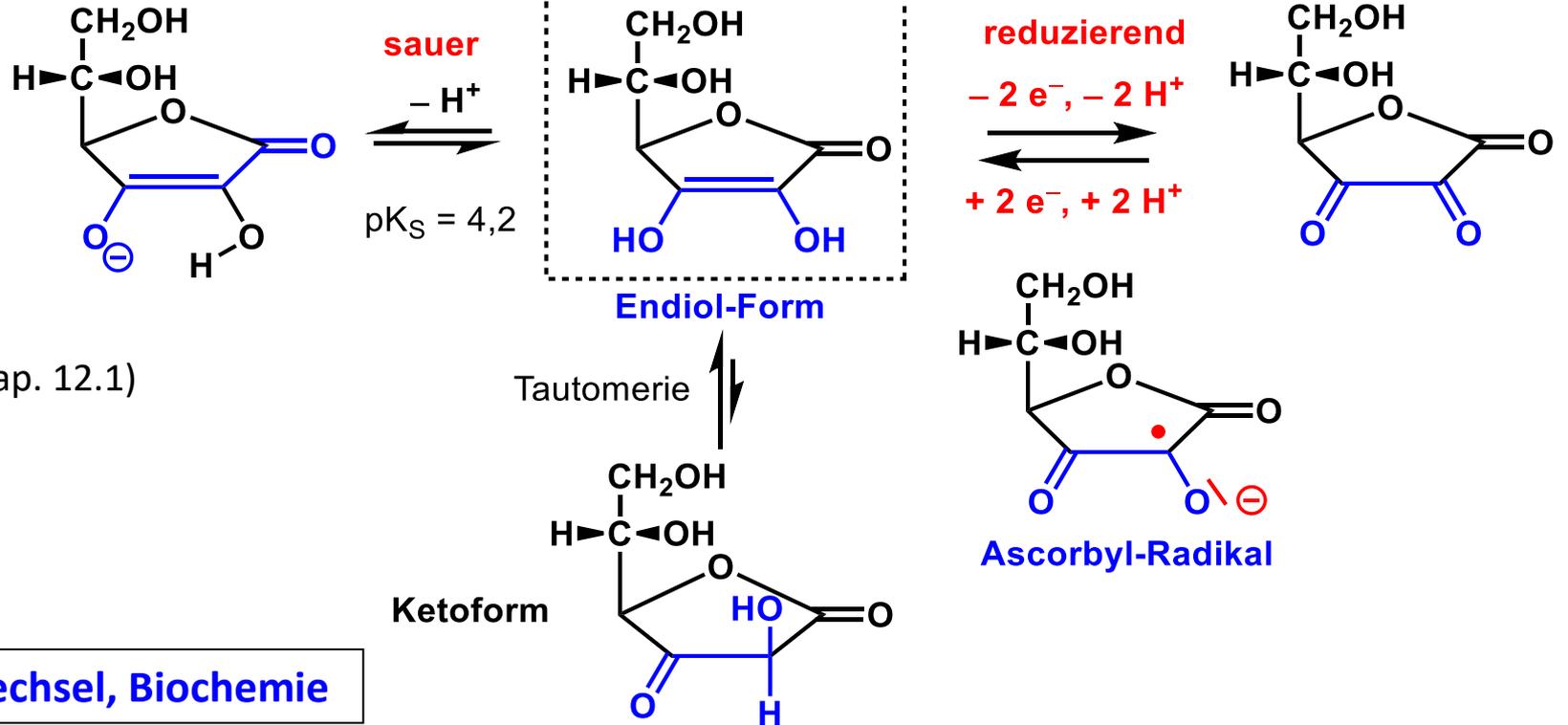
- Co<sup>3+</sup> Zentral-Ion in Corrin-Ringsystem (Porphyrin-ähnlich)
- Einziger Kobalt-haltiger Naturstoff



## Stoffwechsel, Biochemie

- **Diverse Coenzymformen**, z.B.
- **Methylcobalamin:**  
→ Methylierung von Homocystein zu Methionin durch **Methionin-Synthase**

## Chemie



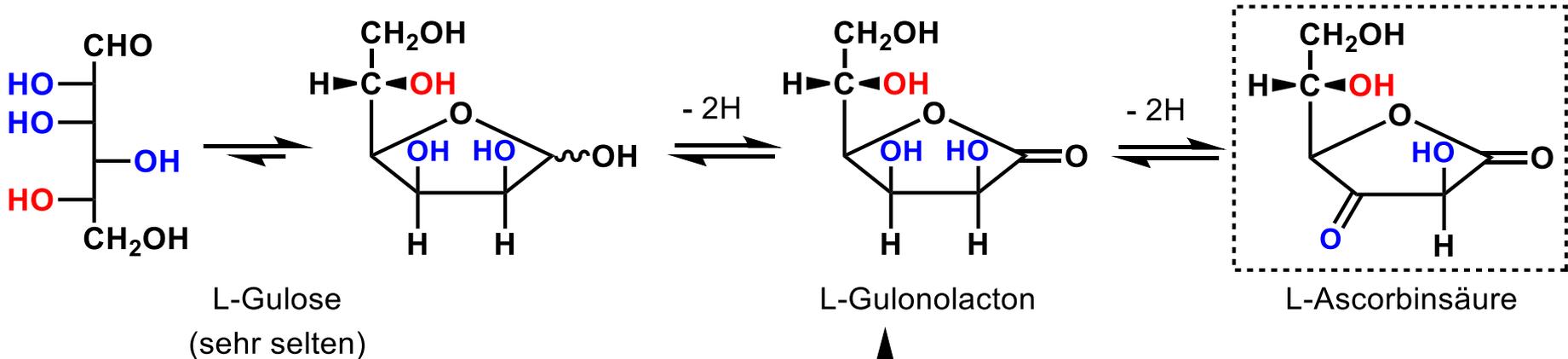
(siehe Kap. 12.1)

## Stoffwechsel, Biochemie

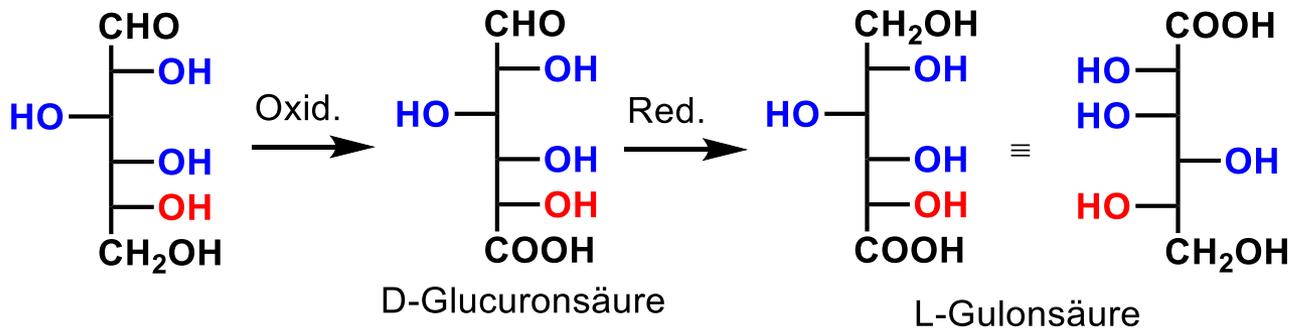
- **Antioxidationsmittel** in wässrigem Milieu, z. B. Eliminierung von Lipid-Peroxyradikalen in Kombination mit Vitamin E
- **Elektronenüberträger** in zahlreichen oxidativen Prozessen (Monooxygenasen, z.B. Hydroxylasen u.a.)

# Biosynthese in Pflanzen :

formal:

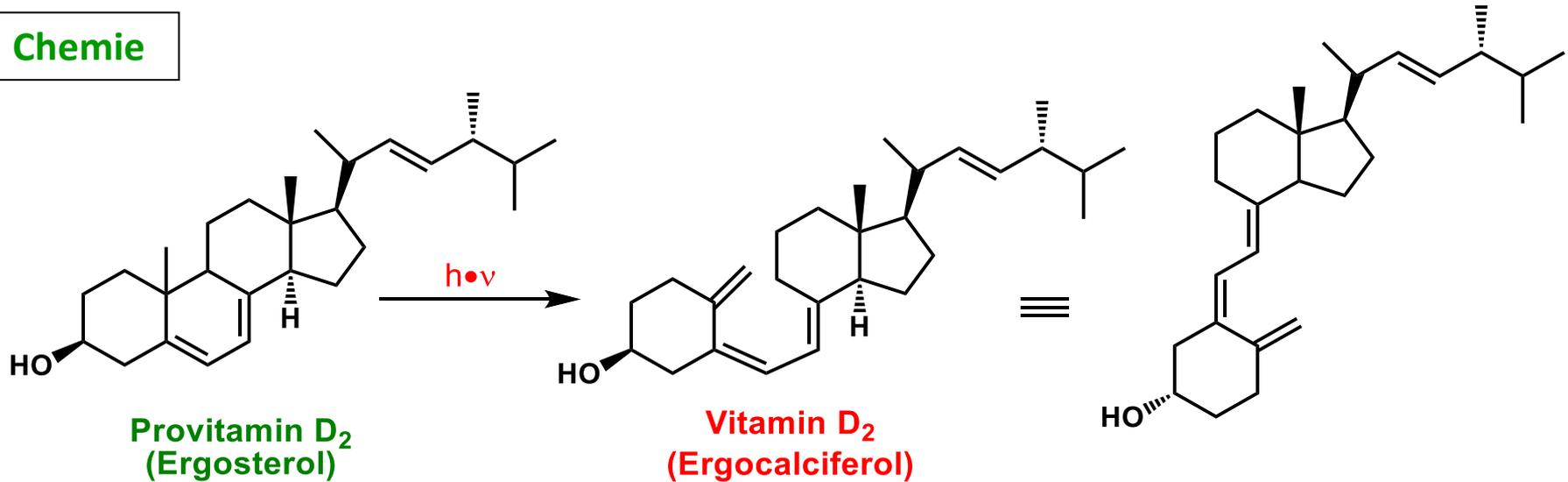


aus D-Glucose:



- In Pflanzen auch aus D-Glucose oder D-Galactose über L-Gulonsäure
- Auch Tiere (Menschen, andere Primaten und Meerschweinchen ausgenommen!) können Ascorbinsäure aus D-Glucose via L-Gulonsäure synthetisieren
- Menschen u.a. fehlt das Enzym **L-Gulonolacton-Oxidase**.

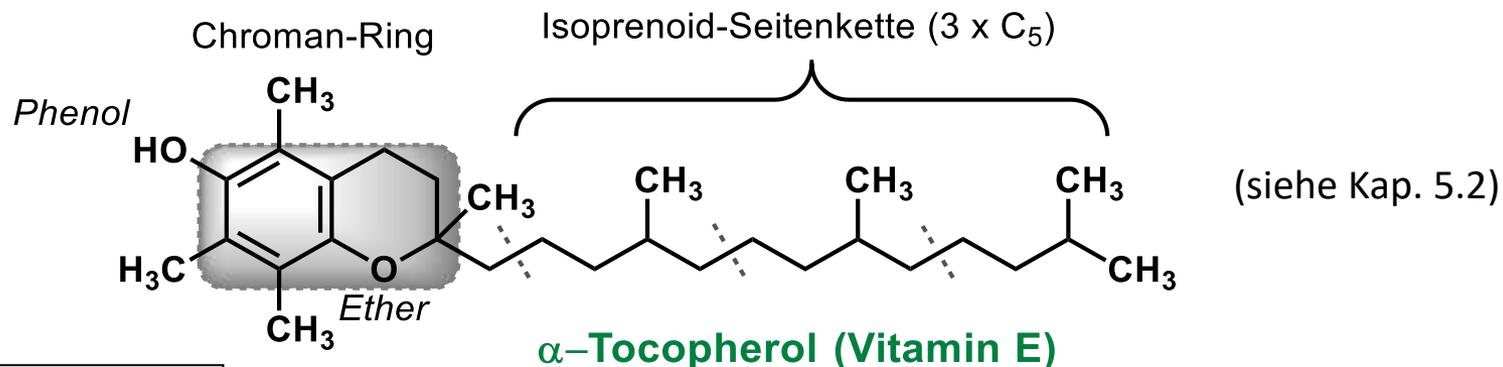
## Chemie



## Stoffwechsel, Biochemie

- **Provitamin** → **Vitamin** durch Bestrahlung mit **UV-Licht** (Sonnenlicht in der Haut!)
- Funktionen:
- Transport und Ablagerung von Ca<sup>2+</sup>-Ionen
- Regulation der extrazellulären Konzentration dieser Ionen

## Chemie

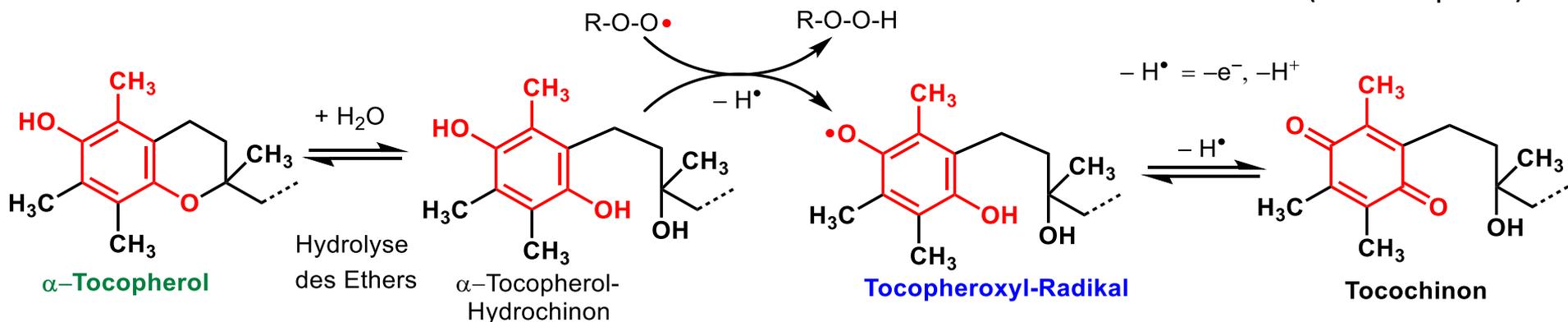


## Stoffwechsel, Biochemie

- **Antioxidans**, „Radikalfänger“: Entgiftung schädlicher Stoffe, insbesondere freier Radikale
- verhindern **Lipidperoxidation** (radikalische Oxidation mehrfach ungesättigter Fettsäuren)
- Lipidperoxidation trägt zu **Arteriosklerose** bei (pathologische Ablagerung von oxidierten Fettsäuren in Arterien, entzündliche Schädigung der Gefäße)

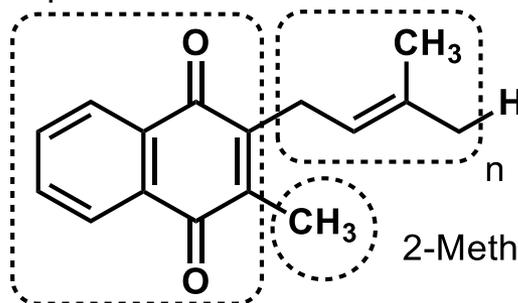
reaktive Peroxylradikale, z.B. bei Lipidperoxidation:

(siehe Kap. 9.4)



## Chemie

1,4-Naphthochinon

n = 4: Vitamin K<sub>1</sub> - "Phyllochinon"n = 6: Vitamin K<sub>2</sub> - Menachinon-6  
biologisch wirksame Form

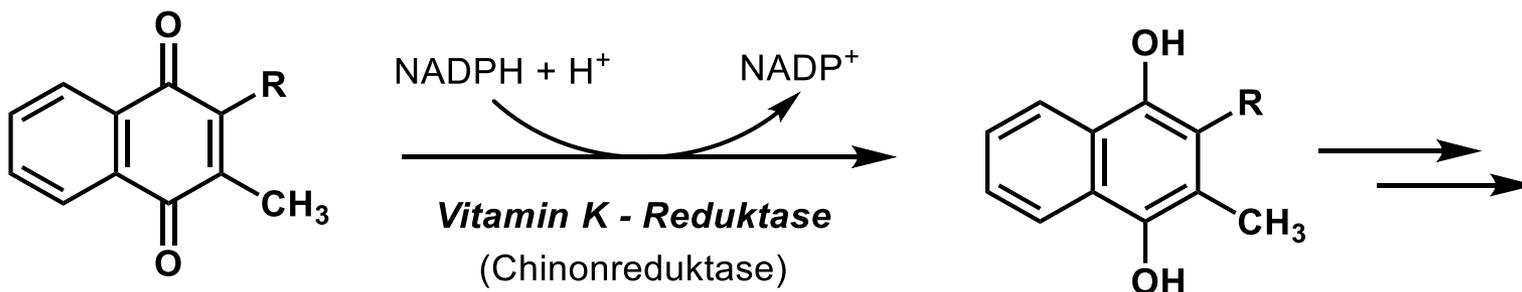
2-Methylgruppe ist essentiell

## Phyllochinone (Vitamin K)

## Stoffwechsel, Biochemie

(siehe Kap. 9.4)

- „K“ steht für Koagulation
- „KH<sub>2</sub>“ Cofaktor der  $\gamma$ -Glutamylcarboxylase
- für 12-14 Proteine relevant (**VDK-Proteine**, „Vitamin K dependent..“)
- 6 dieser Proteine sind mit dem **Blutgerinnungssystem** verbunden

Vitamin K-Hydrochinon (KH<sub>2</sub>)

biologisch aktive Form