

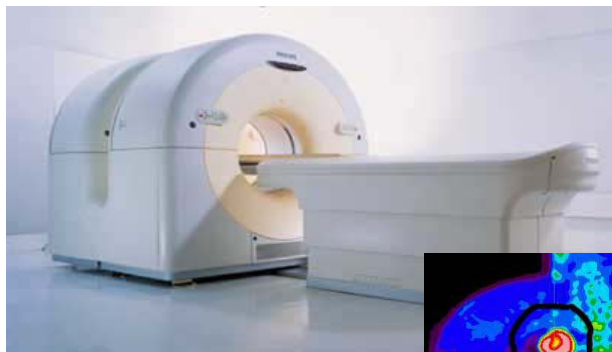


Einführung in die Chemie für Medizintechnik

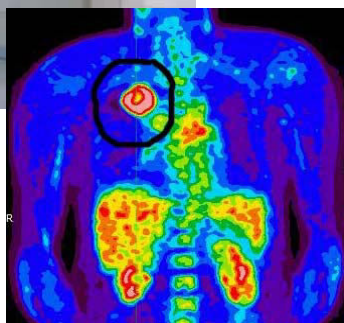
Atomaufbau und Chemische Bindung

Prof. Dr. Boris J. Nachtsheim

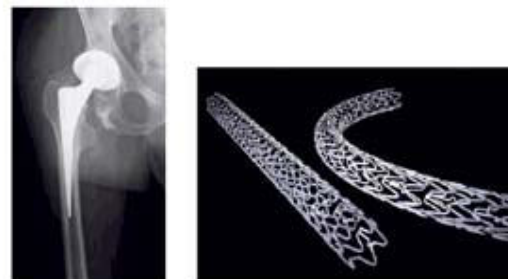
Nuklearchemie



Atomaufbau
Spektroskopie
Radioaktiver Zerfall



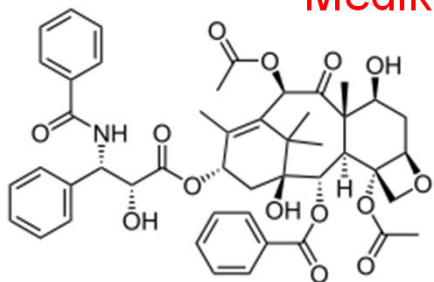
Materialwissenschaften



Künstliches Hüftgelenk bzw. Stent

Bindungstheorie
Legierungen
Redoxchemie

Medikamente und deren Applikationen



Organische Chemie
Funktionelle Gruppen
Chemie der Biomoleküle
Intermolekulare Wechselwirkungen



Inhalt der Veranstaltung

- Vorlesung
 - Aufbau der Materie
 - Die Chemische Bindung
 - Chemische Reaktionen und Kinetik
 - Säuren und Basen
 - Redoxreaktion
 - Aufbau und Struktur organischer Verbindungen
 - Organisch-Chemische Reaktionen
 - Chemie der Carbonylverbindungen
 - Biomoleküle
 - Praktikum (September)
 - Täglich geöffnet von 10:00 – 18:00
 - Brille und Schutzkittel !
 - Versuchsprotokolle ausgedruckt mitbringen und vorher anschauen. Protokolle am Abend des Versuchs abgeben
 - Klausur: **Termin wird noch bekannt gegeben** (ende September)
-

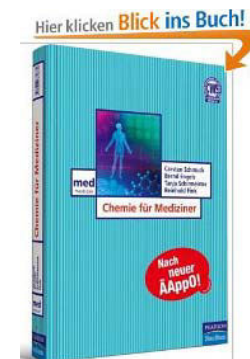


Literatur

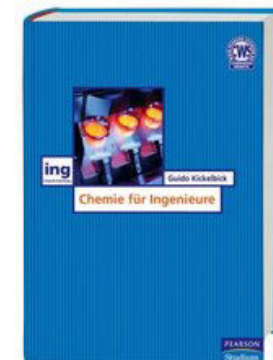
- Chemie für Mediziner, Zeeck und Grond, Elsevier Verlag



- Chemie für Mediziner, Carsten Schmuck, Pearson Verlag



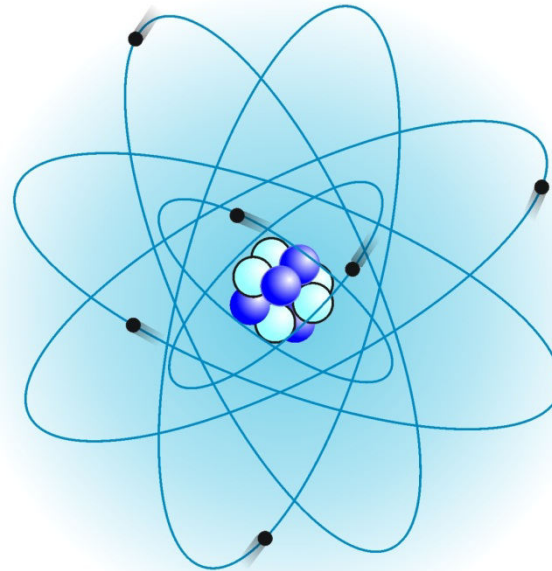
- Ergänzend:
Chemie für Ingenieure, Guido Kickelbick, Pearson Verlag





1.1 Welches der folgenden **Elemente** wird im **Periodensystem** der Gruppe der **Chalkogene** zugeordnet? Elemente der 6. Hauptgruppe

- Barium
- Bor
- Eisen
- Schwefel



- Protonen
 - Neutronen
 - Elektronen
- } Elementarteilchen

Elementarteilchen	Elektron	$\longrightarrow$	Proton	Neutron
Symbol	e	$\times$	p	n
Masse	$9,1094 \cdot 10^{-28} \text{ g}$		$1,66054 \cdot 10^{-24} \text{ g}$	$1,6749 \cdot 10^{-24} \text{ g}$
	$5,4859 \cdot 10^{-4} \text{ u}$		$1,007277 \text{ u}$	$1,008665 \text{ u}$
Ladung	$-e$		$+e$	0

Tabelle 2.1: Eigenschaften von Elektronen, Protonen und Neutronen



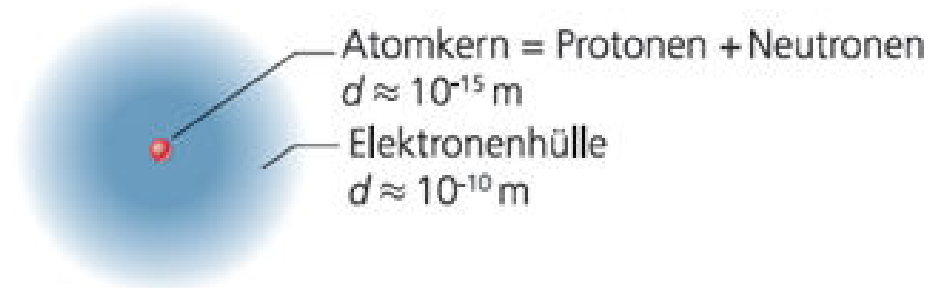
Atomkern

- Durchmesser $d \approx 10^{-15} \text{ m}$
- Protonen und Neutronen
- Positiv geladen
- Hauptanteil an der Masse des Atoms
- $n_{\text{Neutronen}} \geq n_{\text{Protonen}}$

Ein **Atom** ist **neutral** ($n_{\text{Protonen}} = n_{\text{Elektronen}}$)
Ein **Ion** ist **geladen** ($n_{\text{Protonen}} \neq n_{\text{Elektronen}}$)

Atomhülle

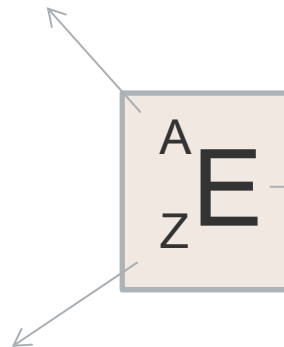
- Durchmesser $d \approx 10^{-10} \text{ m}$
- Aufenthaltsort der Elektronen
- Negativ geladen
- Kein signifikanter Anteil an der Masse des Atoms
- **Bestimmt chemische Eigenschaften des Atoms**





Das Elementsymbol

Massenzahl



Elementsymbol

Ordnungszahl

Haupt-		Nebengruppen										gruppen					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1A	2A											3A	4A	5A	6A	7A	8A
1 H 1.00794																	He 4.002602
2 Li 6.941	Be 9.012182												B 10.811	C 12.0107	N 14.00644	O 15.9994	Ne 20.1797
3 Na 22.98977	Mg 24.305											Al 26.98154	Si 28.0855	P 30.97376	S 32.066	Cl 35.4527	Ar 39.948
4 K 39.0983	Ca 40.078	Sc 44.95591	Ti 47.867	V 50.9415	Cr 51.9961	Mn 54.93805	Fe 55.845	Co 58.9332	Ni 58.6934	Cu 63.546	Zn 65.409	Ga 69.723	Ge 72.61	As 74.9216	Se 78.96	Br 79.904	Kr 83.8
5 Rb 85.4678	Sr 87.62	Y 88.90585	Zr 91.224	Nb 92.90638	Mo 95.94	Tc [98]	Ru 101.07	Rh 102.9055	Pd 106.42	Ag 112.411	Cd 112.411	In 114.818	Sn 118.71	Sb 121.76	Te 127.6	I 126.9045	Xe 131.29
6 Cs 132.9055	Ba 137.327	La 138.9055	Hf 178.49	Ta 180.9479	W 183.84	Re 186.207	Os 190.23	Ir 192.227	Pt 195.078	Au 196.9666	Hg 200.59	Tl 204.3833	Pb 207.2	Bi 208.9804	Po [209]	At [210]	Rn [222]
7 Fr [223]	Ra [226]	Ac [227]	Rf [261]	Db [262]	Sg [263]	Bh [264]	Hs [265]	Mt [266]	Ds [269]	Rg [272]	Uub [273]	Uut [277]	Uuq [281]	Uup [285]	Uuh [289]	Uus [293]	Uuo [297]
		Lanthanoide															
		Actinoide															
		Ce 140.116	Pr 140.9077	Nd 144.24	Pm [145]	Sm 150.36	Eu 151.964	Gd 157.25	Tb 158.9253	Dy 162.5	Ho 164.9303	Er 167.26	Tm 168.9342	Yb 173.04	Lu 174.967		
		Th [232]	Pa [231]	U [238]	Np [237]	Pu [244]	Am [243]	Cm [247]	Bk [247]	Cf [251]	Es [252]	Fm [257]	Md [258]	No [259]	Lr [262]		

1
H
1.00794

Ordnungszahl
Elementsymbol
Atommasse

Metalle

Halbmetalle
(Metalloide)

Nichtmetalle

[Atommasse]

Element radioaktiv

Elementsymbol

Elementsymbol

Elementsymbol

fest

flüssig

gasförmig

Massenzahl A: Summe der Protonen und Neutronen
Ordnungszahl Z: Anzahl der Protonen
Elementsymbol E: Wird direkt bestimmt durch Z

Stand 2012:
116 Elemente

→ Elemente mit gleichem Z, aber unterschiedlichem A = Isotope



Das Atommassen und Stoffmengen

Masse der Nukleonen:

Name	Ladung ^a	Absolute Masse	Masse in u ^b
Proton	+1	$1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$	1,0073
Neutron	0	$1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$	1,0087
Elektron	-1	$9,10 \cdot 10^{-28} \text{ g}$	0,0005

^a angegeben in Einheiten der Elementarladung $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb}$

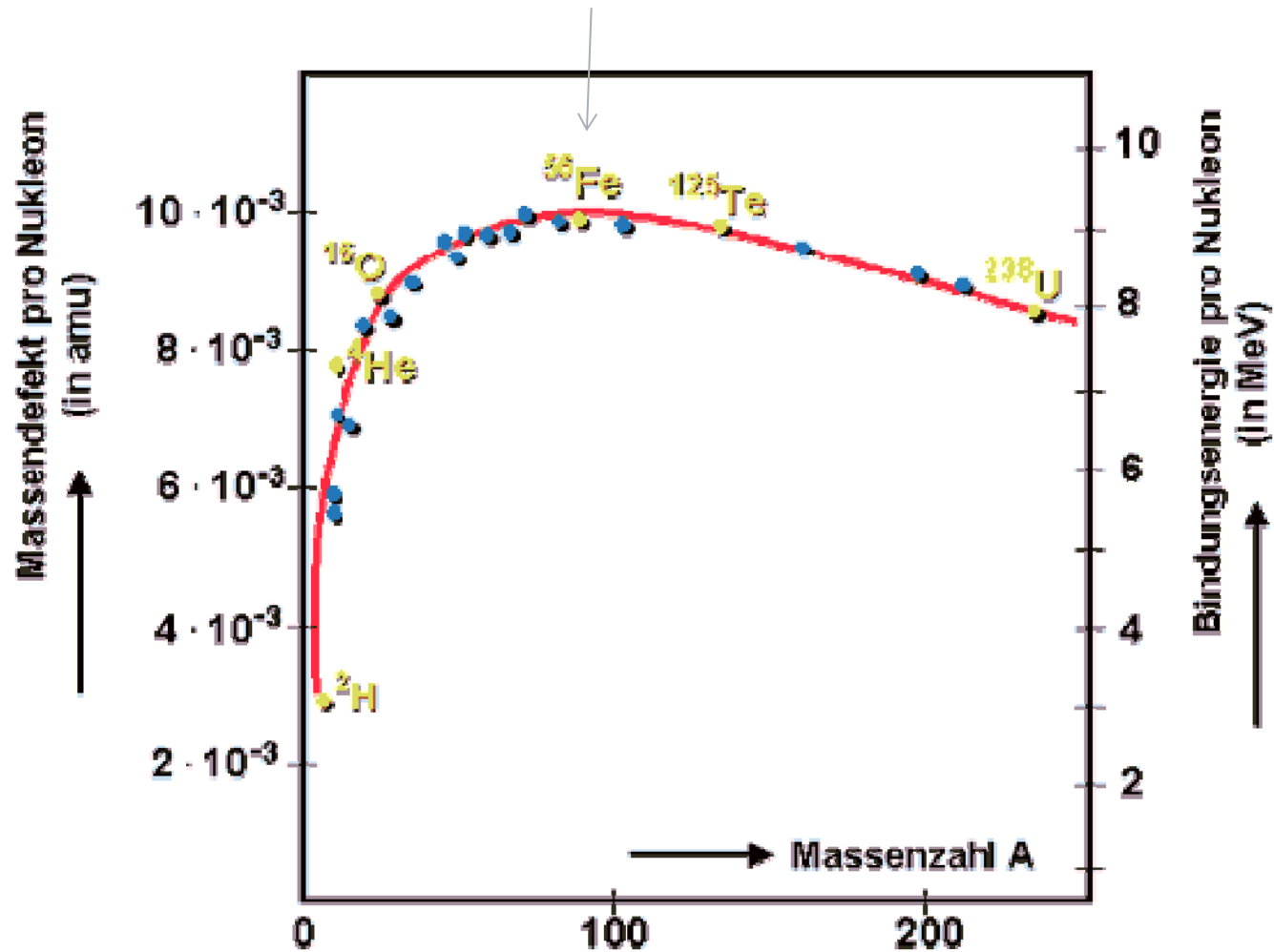
^b u = atomare Masseneinheit (► Kapitel 1.4)

Tabelle 1.1: Vergleich der Eigenschaften verschiedener Elementarteilchen

- Angabe der relativen Atommasse in **u** (atomare Masseneinheit)
- Masse $^{12}_6\text{C} = 12,000 \text{ u}$ (per Definition)
- Masse $^1_1\text{H} \approx 1\text{u}$ (exakt: $1,0078 \text{ u}$ → Differenz entspricht Massendefekt – siehe allgemeine Relativitätstheorie)
- Masse $^{23}_{11}\text{Na} \approx 23\text{u}$



Größte Bindungsenergie pro Nukleon





Die Stoffmenge n

- Für die Chemie ist die Anzahl der Moleküle für eine Reaktion entscheidend – nicht deren Masse!
- Stoffmenge n = Anzahl der Moleküle in einer bestimmten Portion
- Einheit der Stoffmenge: Mol

1 Mol = Stoffportion in g die 6.022×10^{23} Teilchen enthält

- 6.022×10^{23} = Avogadro-Zahl N_A
- Definition: N_A = Anzahl der Atome in exakt 12,000 g des Kohlenstoffisotops $^{12}_6\text{C}$

$$\text{Masse eines } ^{12}_6\text{C} - \text{Atoms} \longrightarrow \frac{12,000 \text{ g}}{19,92 \times 10^{-24} \text{ g/Teilchen}} = 6.022 \times 10^{23} \text{ Teilchen}$$



Die relative Atommasse eines Atoms/Moleküls in Gramm (g) entspricht der Stoffmenge, die genau 1 Mol (6.022×10^{23}) Teilchen enthält

Tafelbild - Beispiele



Isotope

- Atome mit gleicher Kernladungszahl Z , aber unterschiedlicher Anzahl an Neutronen
- Unterschiedliche Namen nur für Isotope des Wasserstoffatoms

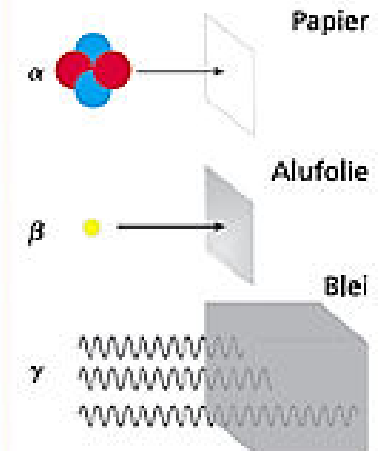
Symbol	${}^1_1\text{H}$	${}^2_1\text{H} = \text{D}$	${}^3_1\text{H} = \text{T}$
Name	Protium	Deuterium	Tritium
Natürliche Häufigkeit	99,99 Prozent	0,01 Prozent	Spuren

- Medizinische Relevanz einiger Isotope durch deren radioaktiven Zerfall
- Ursache für Radioaktivität: Verhältnis Protonen zu Neutronen
- Alle Isotope der schweren Elemente ab Po und Tc sind radioaktiv



Radioaktive Strahlung

Strahlung	Zerfallsvorgang	Veränderte Eigenschaften des neu entstandenen Kerns	
		Ordnungszahl	Massenzahl
α	Abspaltung von Heliumkernen ${}^4_2\text{He} = 2 {}^1_1\text{p} + 2 {}^1_0\text{n}$	-2	-4
β^-	Umwandlung eines Neutrons in ein Proton unter Aussendung eines Elektrons: ${}_0^1\text{n} \rightarrow {}_1^1\text{p} + {}_{-1}^0\text{e}$	+1	± 0
β^+	Umwandlung eines Protons in ein Neutron unter Aussendung eines Positrons: ${}_1^1\text{p} \rightarrow {}_0^1\text{n} + {}_{+1}^0\text{e}$	-1	± 0
γ	Abstrahlung von Energie (= Photonen)	± 0	± 0

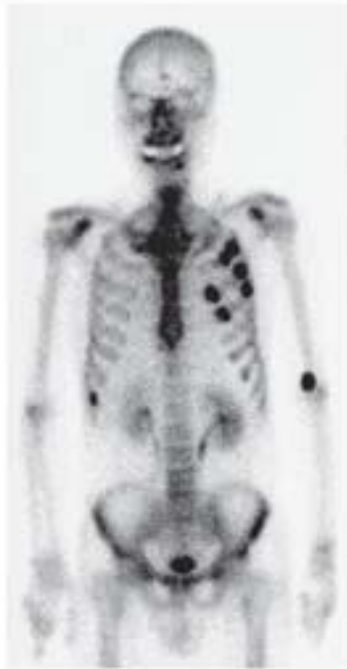


Reichweite

	Luft	Gewebe
α -Strahlung:	cm	μm
β -Strahlung	cm-m	cm
γ -Strahlung	km	-



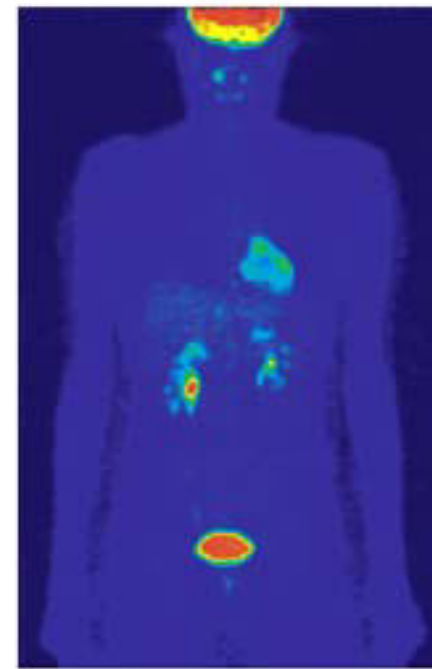
Radioaktivität – Anwendung in der Medizintechnik



Nachweis von Knochen-
tumoren durch Szinti-
graphie



Szintigraph

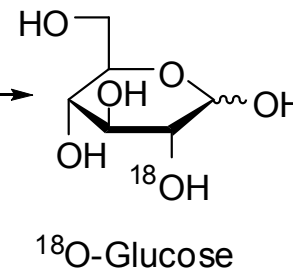
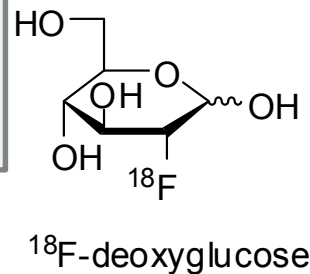


Typische Verteilung von ^{18}F -FDG
im Körper (PET-Aufnahme)



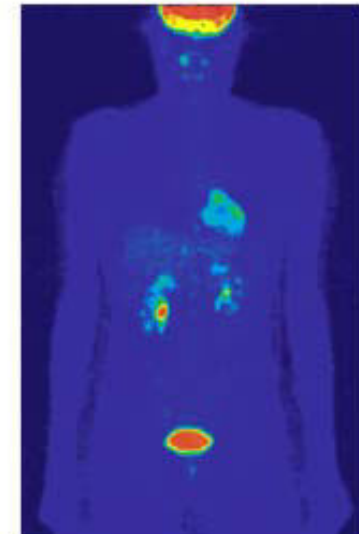
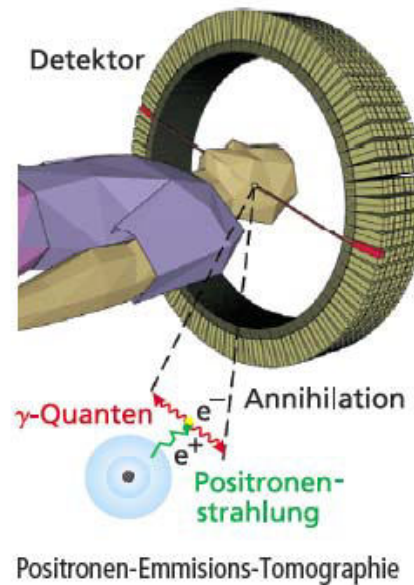
Radiopharmaka in der Diagnostik (PET: Positron-Emissions-Tomographie)

→ ^{18}F ist β^+ -Strahler (Umwandlung Proton in Neutron + Positron e^+)



normale Verstoffwechselung
durch Glycolyse

-gruppen				
	15	16	17	18
				8A
				2
	5A	6A	7A	He
	7	8	9	10
	N	O	F	Ne
	14,00674	15,9994	18,9984	20,1797
	15	16	17	18
	P	S	Cl	Ar
	30,97376	32,066	35,4527	39,948
	33	34	35	36



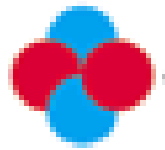


Isotop	zerfällt in	$t_{1/2}^a$	Anwendung
$^{99m}_{43}\text{Tc}$	$^{99}_{43}\text{Tc} + \gamma$	6 h	Szintigraphie: ^{99m}Tc ist das „Arbeitspferd“ der nuklearmedizinischen Diagnostik: Skelett, Schilddrüse, Gehirn, Herz, Lunge, Leber, Milz, Niere
$^{131}_{53}\text{I}$	$^{131}_{54}\text{Xe} + \beta^- + \gamma$	8 d	Radioiodtherapie zum Beispiel bei Schilddrüsenkarzinomen und -diagnostik, <i>Morbus Basedow</i> ; häufigste nuklear-medizinische Therapie
$^{125}_{53}\text{I}^b$	$^{125}_{52}\text{Te} + \gamma$	60 d	Früher als Diagnostikum bei Schilddrüsenerkrankungen; heute in sogenannten „seeds“, die bei Prostatakarzinom in die Prostata implantiert werden
$^{123}_{53}\text{I}^b$	$^{123}_{52}\text{Te} + \gamma$	13 h	Markierte Hirntracer zur Diagnostik von <i>Morbus Parkinson</i> und von Neuroblastomen; Schilddrüsendiagnostik; Nierenfunktions-szintigraphie
^3_1H	$^3_2\text{He} + \beta^- + \gamma$	12,3 a	Nachverfolgung von Stoffwechselprozessen mithilfe von Tritium-markierten Substanzen (Tracer-Methode); Altersbestimmung (bis zu etwa 30 Jahren) von Grundwasser und wasserhaltigen Stoffen (zum Beispiel alte Weine) (Tritiummethode)
$^{14}_6\text{C}$	$^{14}_7\text{N} + \beta^- + \gamma$	5568 a	Nachverfolgung von Stoffwechselprozessen mithilfe von ^{14}C -markierten Substanzen (Tracer-Methode); Radiokarbonmethode zur Altersbestimmung von Fossilien
$^{60}_{27}\text{Co}$	$^{60}_{28}\text{Ni} + \beta^- + \gamma$	5,2 a	Als Strahlungsquelle für externe Strahlentherapie zur Tumorthherapie
$^{90}_{39}\text{Y}$	$^{90}_{40}\text{Zr} + \beta^- + \gamma$	64 h	Als ^{90}Y -Citrat zur Behandlung von Skelettmetastasen; in Form eines markierten Antikörpers zur Radioimmuntherapie des Non-Hodgkin-Lymphoms; Radiosynoviorthese ^c
$^{18}_9\text{F}$	$^{18}_8\text{O} + \beta^{++} + \gamma$	110 min	^{18}F -Deoxyglucose zur Tumordiagnostik in der Positronen-Emissions-Tomographie (PET)



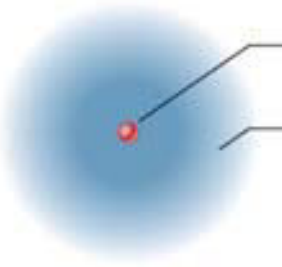
1.4 Welche der folgenden
Elektronenkonfigurationen beschreibt das Bor-
Atom?

- ☐ $1s^2 2s^1$
- ☐ $1s^2 2s^2 3p^2$
- ☐ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
- ☐ $1s^2 2s^2 2p^1$



Atomkern

- Isotopenchemie
- Radioaktive Zerfallsprozesse
- Kernfusion



Elektronenhülle

- Chemische Eigenschaften
- Chemische Bindung
- Reaktivität

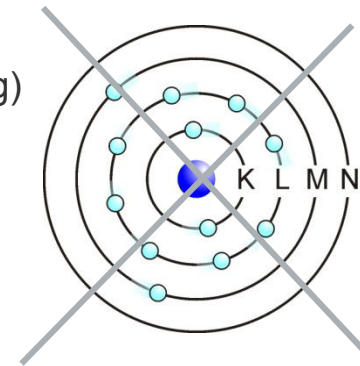


Quantenmechanik – Erwin Schrödinger und Werner Heisenberg (1920iger)

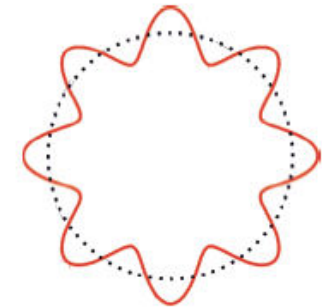
Quantenzahlen

- Elektronen haben Wellen- und Teilchencharakter
- Elektronen liegen auf diskreten Energieniveaus (quantelung)
- Quantenmechanik: Elektron als Welle und Beschreibung dieser durch Schrödinger-Gleichung
- **Aufenthaltswahrscheinlichkeiten = Orbitale**
- **Klassifizierung der Orbitale durch Quantenzahlen**
 - (1) Hauptquantenzahl **n** (Schale K, L, N, M)
 - (2) Nebenquantenzahl **l** (räumliche Gestalt, s-, p-, d-Orbital) $l=0$ bis $(n-1)$
 - (3) Magnetquantenzahl **m** (Orientierung des Orbitals im Raum, z. B. p_x, p_y, p_z) $m = -l$ bis $+l$
 - (4) Spinquantenzahl **s** (Spin des Elektrons - $+1/2$ oder $-1/2$)
- **Pauli-Prinzip:** zwei Elektronen in einem Atom dürfen **nicht** in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen
- **Hundsche Regel:** Bei entarteten (energiegleichen) Orbitalen werden zunächst alle Orbitale einfach besetzt

Bohrsches Atommodell



Elektron als stehende Welle:





→ $l=0$ bis $(n-1)$

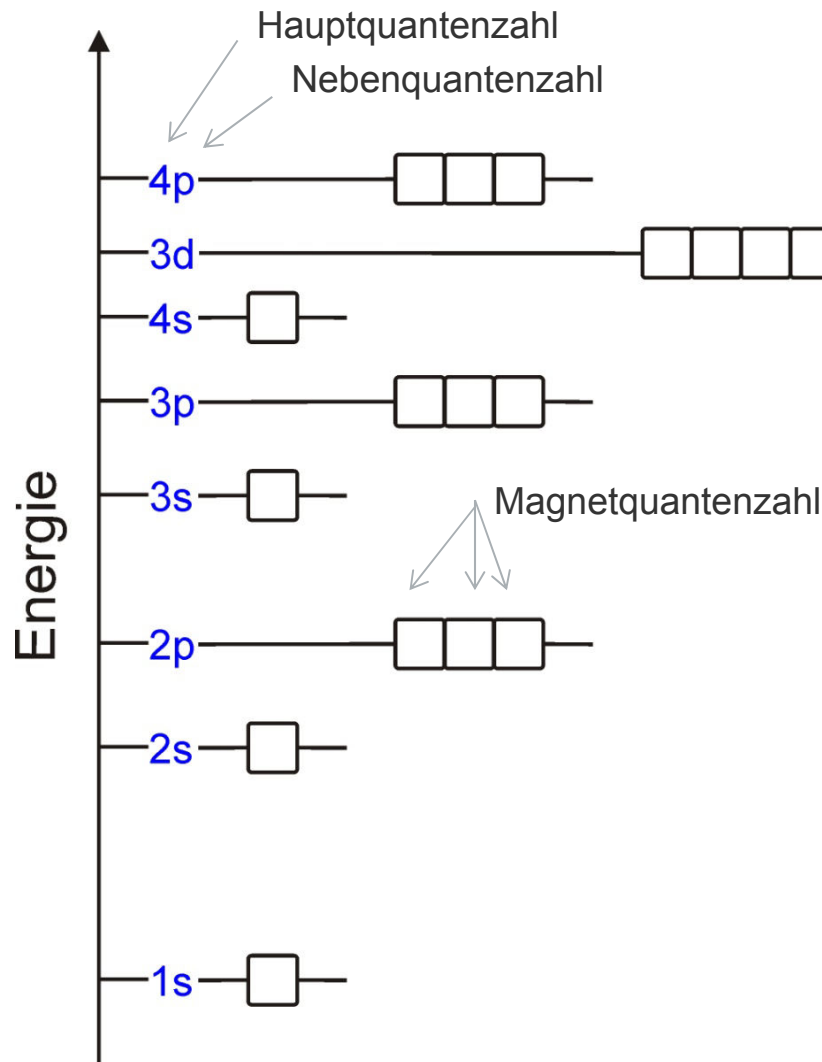
→ $m = -l$ bis $+l$

n	Mögliche Werte für l	Bezeichnung der Unterschale	Mögliche Werte von m	Anzahl Orbitale in Unterschale	Gesamtzahl Orbitale in Schale
1	0	$1s$	0	1	1
2	0	$2s$	0	1	4
	1	$2p$	1, 0, -1	3	
3	0	$3s$	0	1	9
	1	$3p$	1, 0, -1	3	
	2	$3d$	2, 1, 0, -1, -2	5	
4	0	$4s$	0	1	16
	1	$4p$	1, 0, -1	3	
	2	$4d$	2, 1, 0, -1, -2	5	
	3	$4f$	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	9	

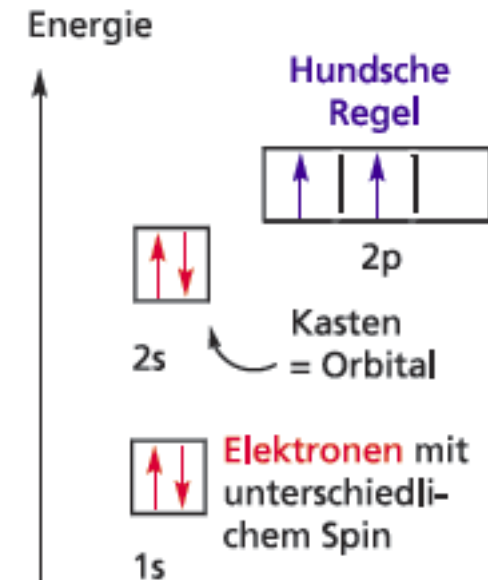
Tabelle 2.3: Beziehung zwischen den Quantenzahlen n , l und m



Energieschema der Atomorbitale



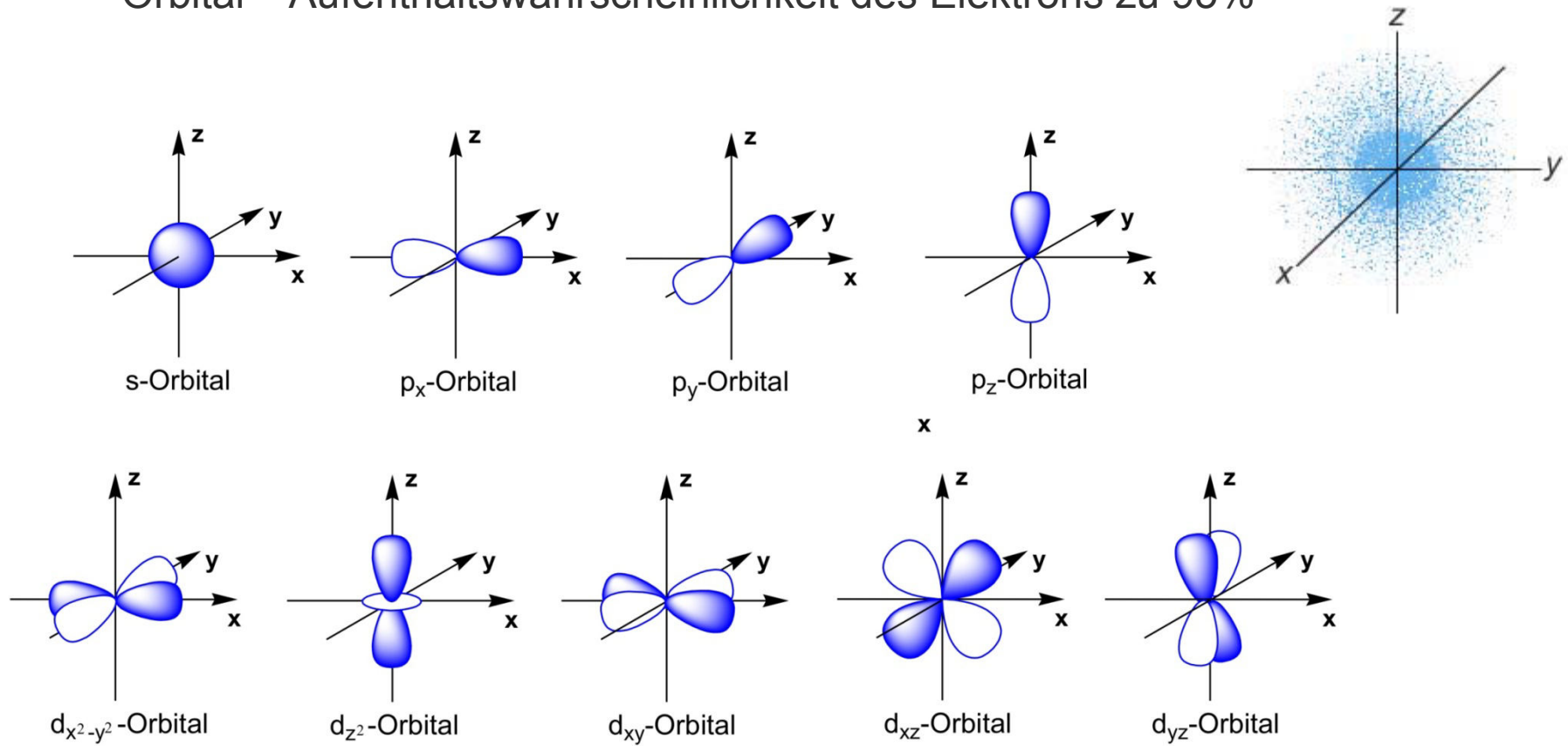
Die Orbitale werden, entsprechend ihres Energiegehalts von unten nach oben besetzt



Elektronenkonfiguration von C: $1s^2 2s^2 2p^2$



Orbital – Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zu 95%





Das Periodensystem der Elemente

Haupt-		Nebengruppen										-gruppen					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1A																	8A
1 (K) 1 H 1,00794																	2 He 4,002602
2 (L) 3 Li 6,941	4 Be 9,012182											5 B 10,811	6 C 12,0107	7 N 14,00674	8 O 15,9994	9 F 18,9984	10 Ne 20,1797
3 (M) 11 Na 22,98977	12 Mg 24,305	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	13 Al 26,98154	14 Si 28,0855	15 P 30,97376	16 S 32,066	17 Cl 35,4527	18 Ar 39,948
4 (N) 19 K 39,0983	20 Ca 40,078	21 Sc 44,95591	22 Ti 47,867	23 V 50,9415	24 Cr 51,9961	25 Mn 54,93805	26 Fe 55,845	27 Co 58,9332	28 Ni 58,6934	29 Cu 63,546	30 Zn 65,409	31 Ga 69,723	32 Ge 72,61	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,8
5 (O) 37 Rb 85,4678	38 Sr 87,62	39 Y 88,90585	40 Zr 91,224	41 Nb 92,90638	42 Mo 95,94	43 Tc [98]	44 Ru 101,07	45 Rh 102,9055	46 Pd 106,42	47 Ag 107,8682	48 Cd 112,411	49 In 114,818	50 Sn 118,71	51 Sb 121,76	52 Te 127,6	53 I 126,9045	54 Xe 131,29
6 (P) 55 Cs 132,9055	56 Ba 137,327	57 La 138,9055	72 Hf 178,49	73 Ta 180,9479	74 W 183,84	75 Re 186,207	76 Os 190,23	77 Ir 192,217	78 Pt 195,078	79 Au 196,9666	80 Hg 200,59	81 Tl 204,3833	82 Pb 207,2	83 Bi 208,9804	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]
7 (Q) 87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	104 Rf [261]	105 Db [262]	106 Sg [263]	107 Bh [264]	108 Hs [265]	109 Mt [266]	110 Ds [269]	111 Rg [272]	112 Uub [277]	113 Uut [287]	114 Uuq [289]	115 Uup [288]	116 Uuh [292]	117 Uus [292]	118 Uuo [292]
Lanthanoide			58 Ce 140,116	59 Pr 140,9077	60 Nd 144,24	61 Pm [145]	62 Sm 150,36	63 Eu 151,964	64 Gd 157,25	65 Tb 158,9253	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9303	68 Er 167,26	69 Tm 168,9342	70 Yb 173,04	71 Lu 174,967	
Actinoide			90 Th [232]	91 Pa [231]	92 U [238]	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]	

1 H 1,00794

Ordnungszahl
Elementsymbol
Atommasse



Metalle



Halbmetalle
(Metalloide)



Nichtmetalle

[Atommasse] Element radioaktiv

Elementsymbol
Elementsymbol
Elementsymbol

bei Raumtemperatur
fest
flüssig
gasförmig

Tafelbild – Elektronenkonfiguration

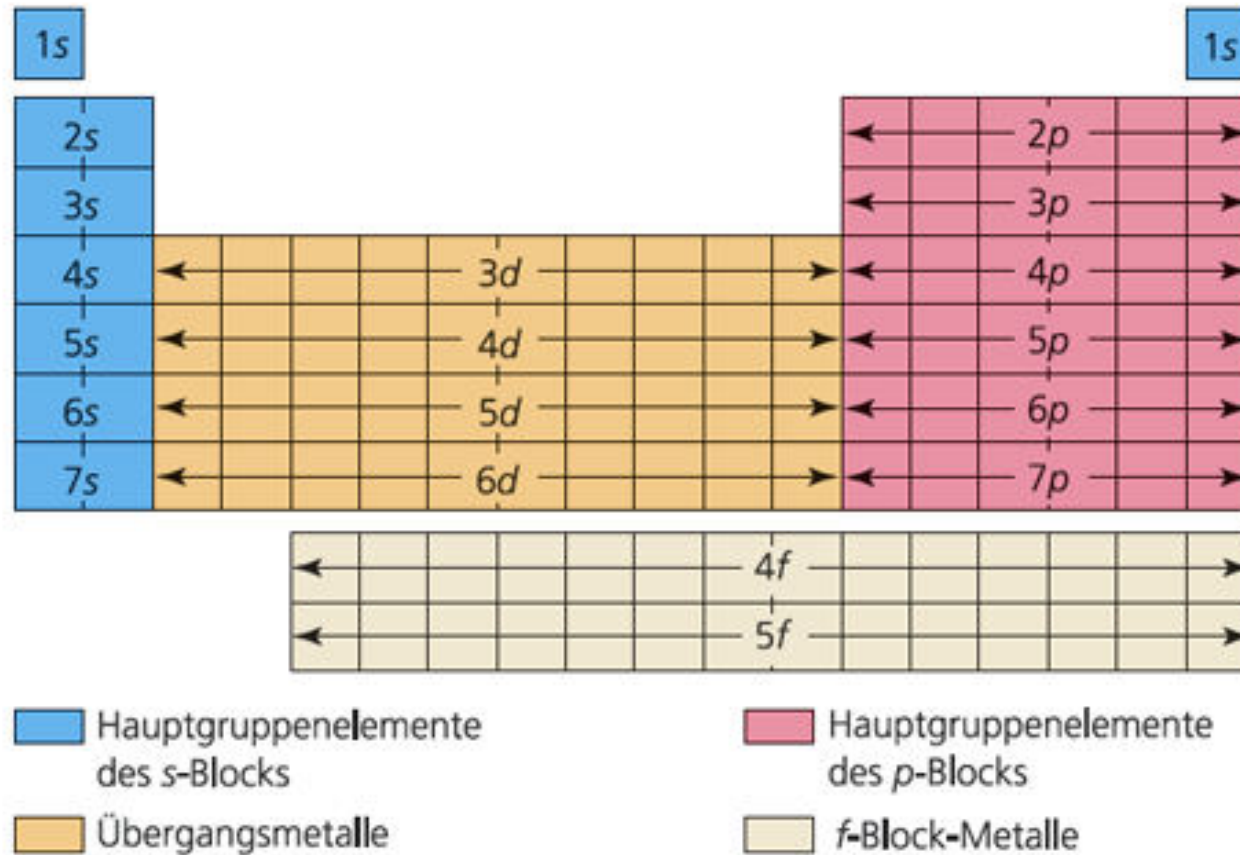
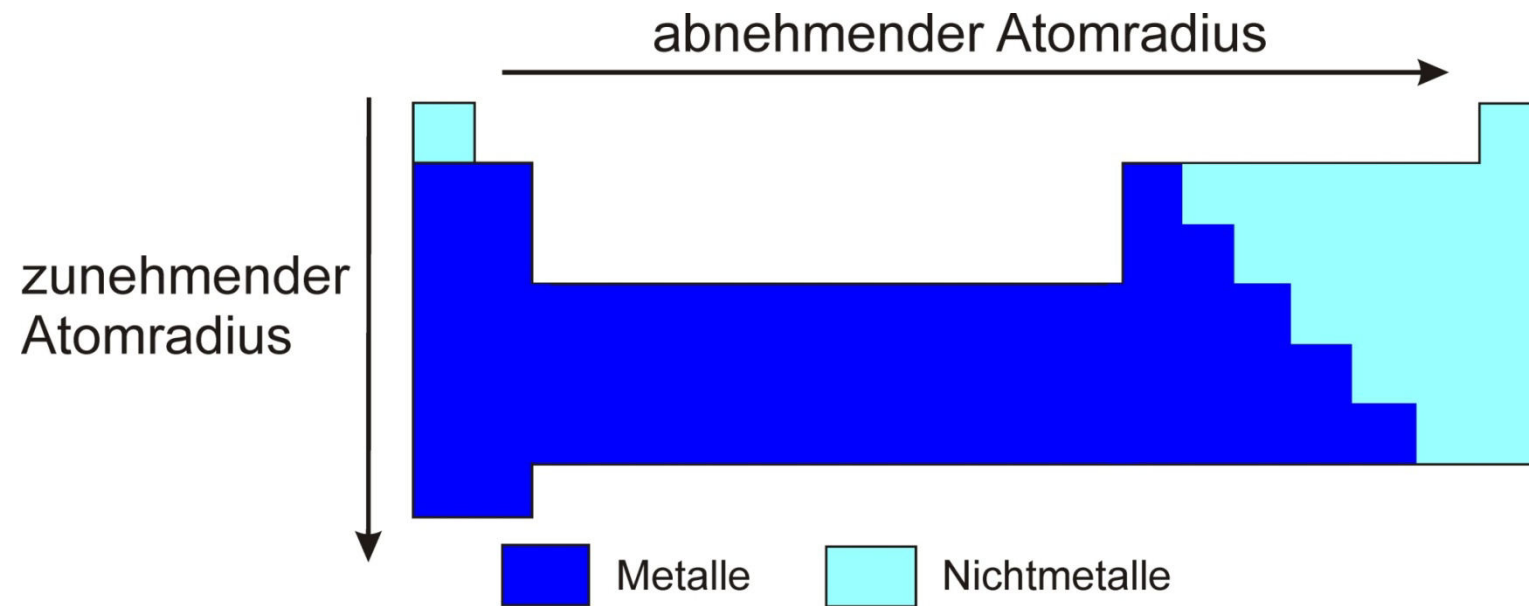


Abbildung 1.8: Darstellung des Periodensystems, die angibt, welche Orbitale bei den einzelnen Elementen innerhalb einer Periode jeweils mit Elektronen besetzt werden.

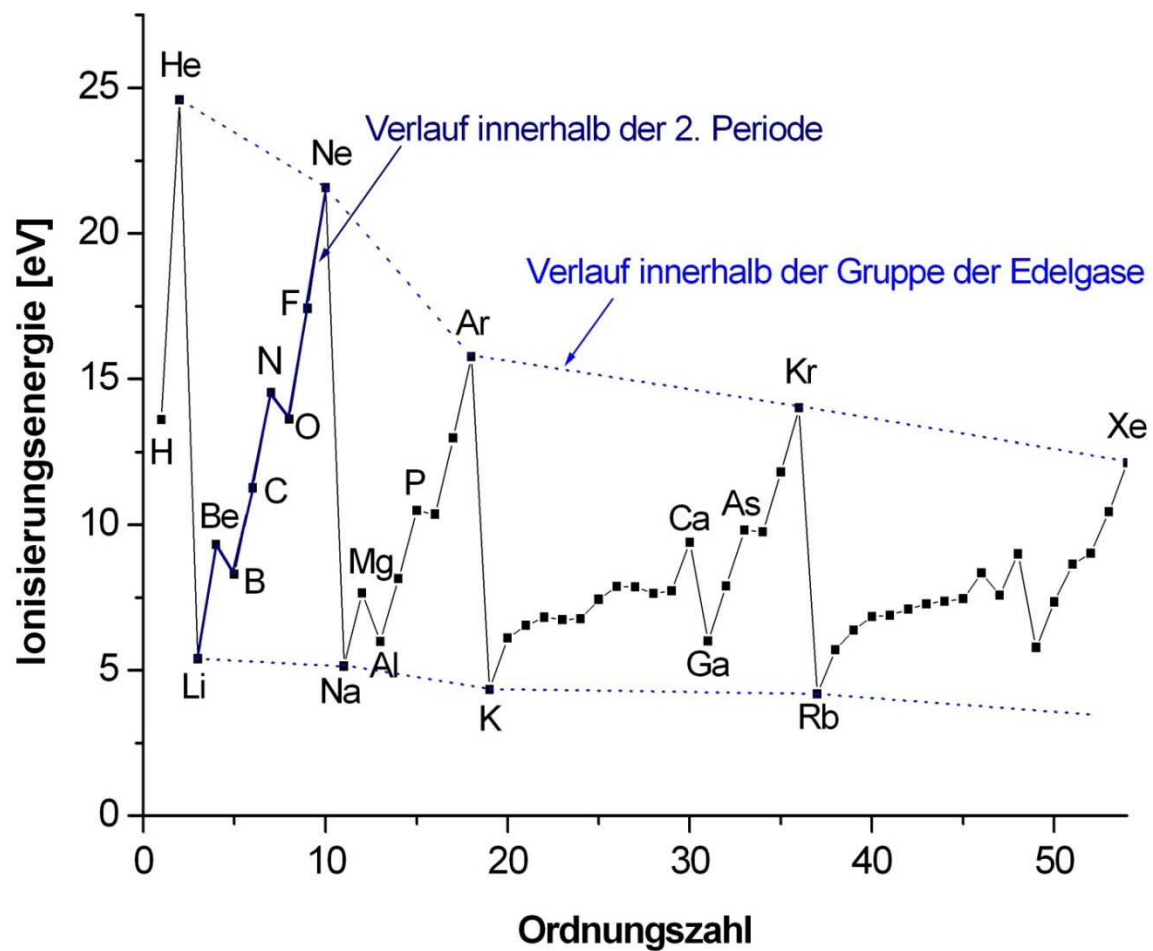


Atomradius



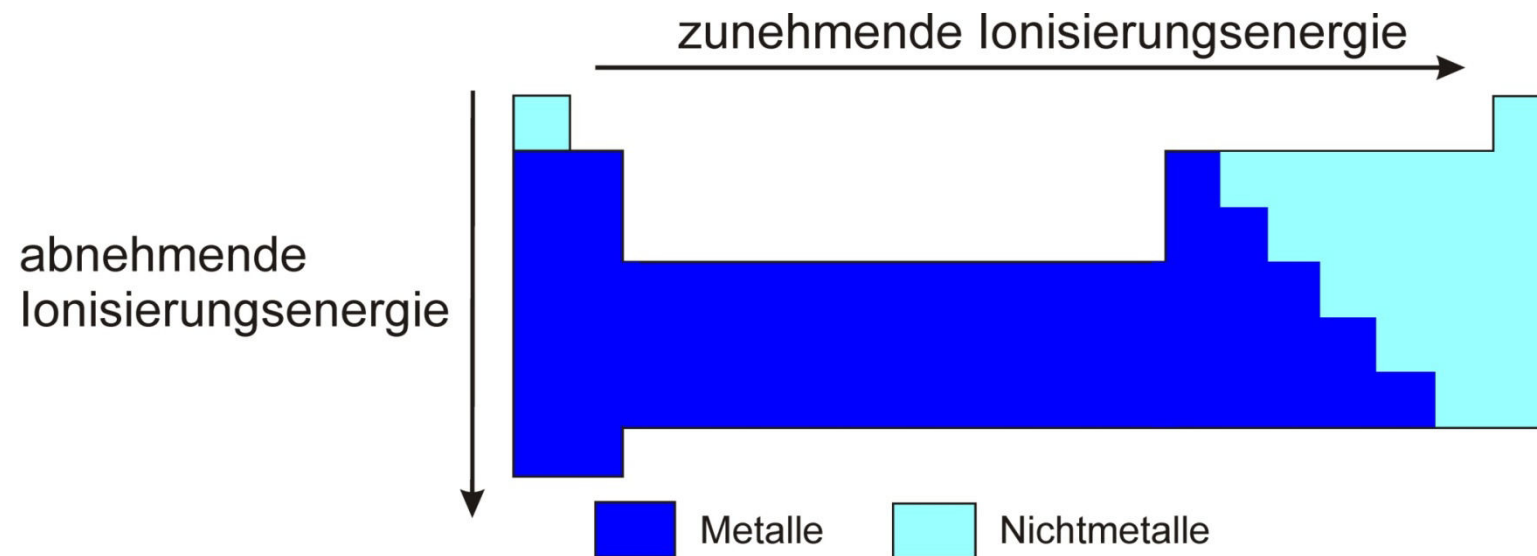


Ionisierungsenergien in Abhängigkeit der Ordnungszahl für die Elemente H bis Xe





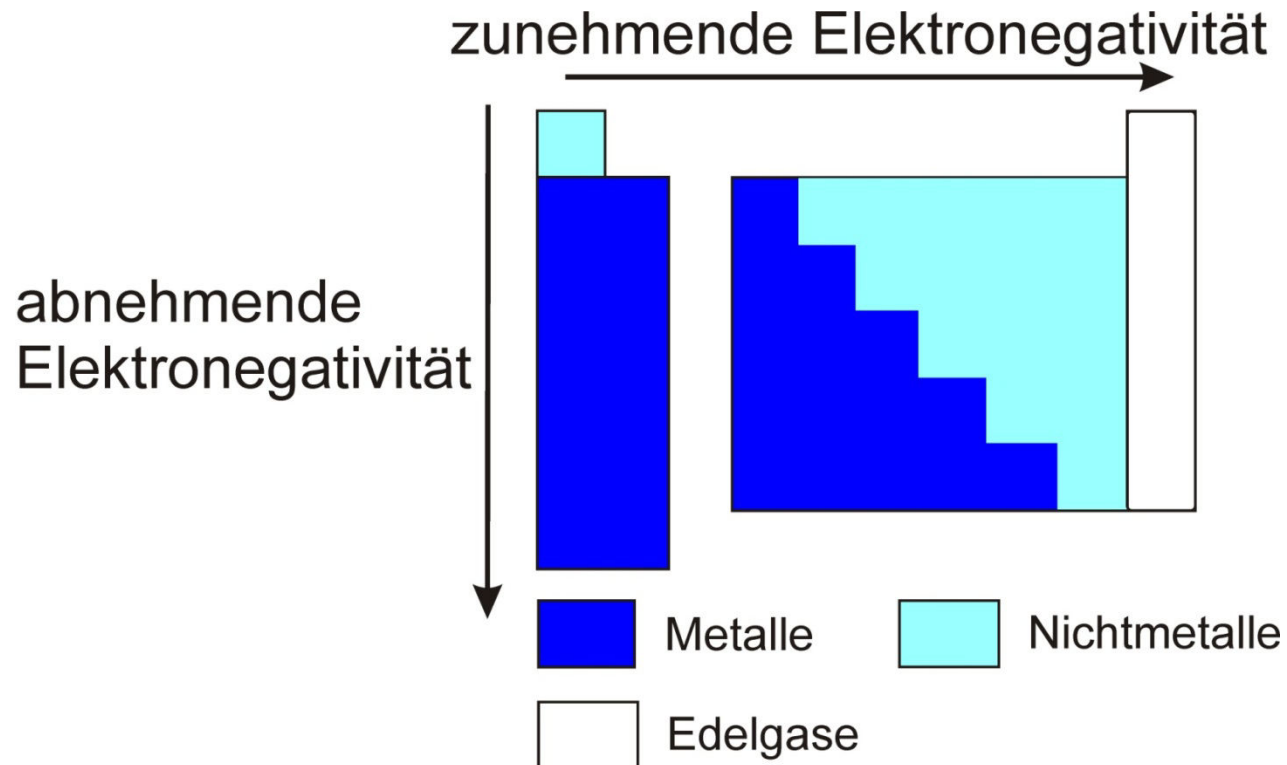
Tendenzen der Ionisierungsenergien im Periodensystem





Tendenzen der Elektronegativitäten bei den Hauptgruppenelementen im PSE

Die **Elektronegativität** ist ein empirisches Maß für das Bestreben eines Elementes, Elektronen an sich zu binden





1A 1		2A 2												3A 13	4A 14	5A 15	6A 16	7A 17	8A 18
1 H														5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3 Li	4 Be	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8B 8 9 10			1B 11	2B 12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
55 Cs	56 Ba		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		

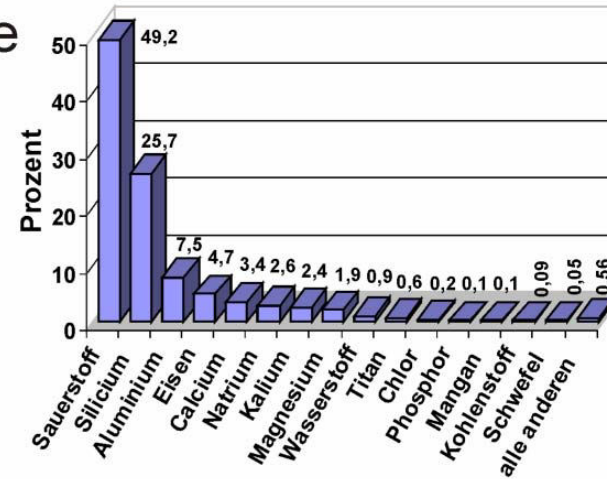
Abbildung 1.9: Biologisch essenzielle Elemente. Von den 110 bekannten Elementen spielen nur etwa 20 für Lebewesen eine Rolle. Nach ihrem mengenmäßigen Vorkommen unterscheidet man Grundelemente (gelb), Mengenelemente (blau) und Spurenelemente (grün).



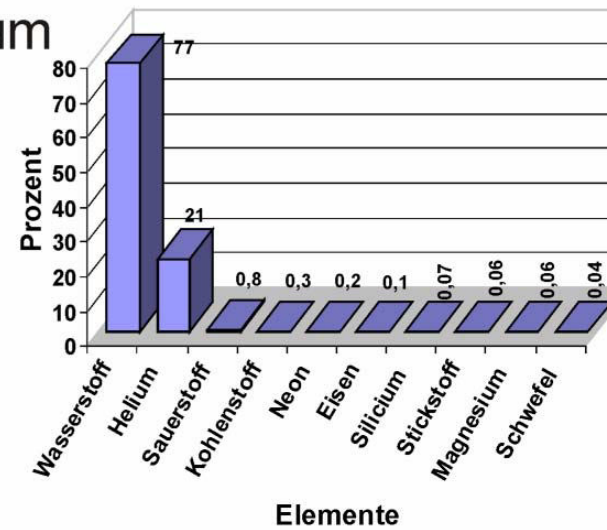
Elementhäufigkeiten in der Erdkruste und im Universum



Erdkruste

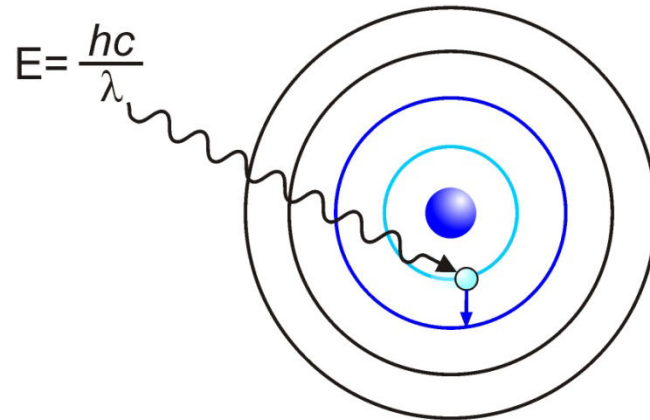


Universum





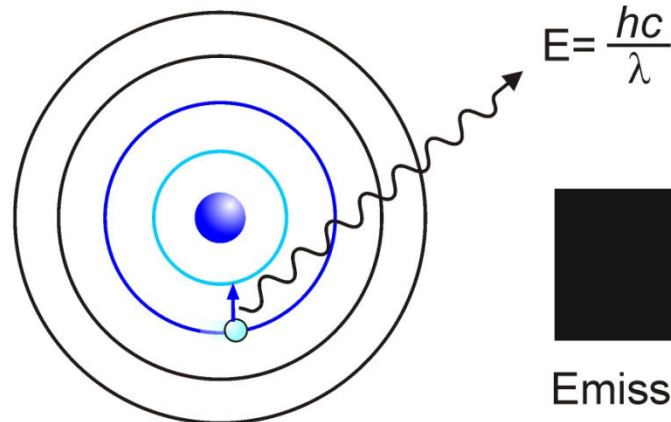
Absorption



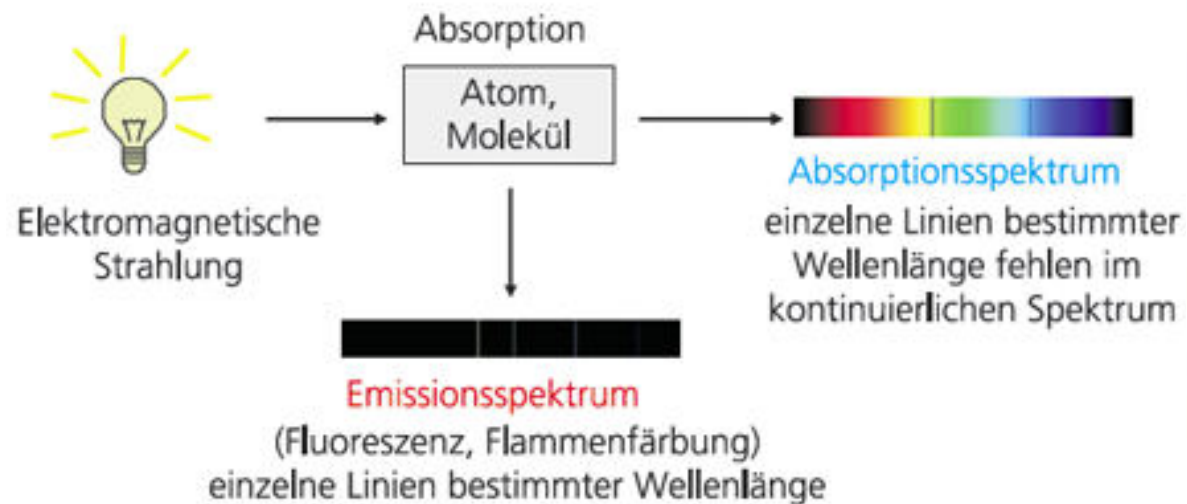
Energie-Absorption aus dem Spektrum
des sichtbaren Lichtes



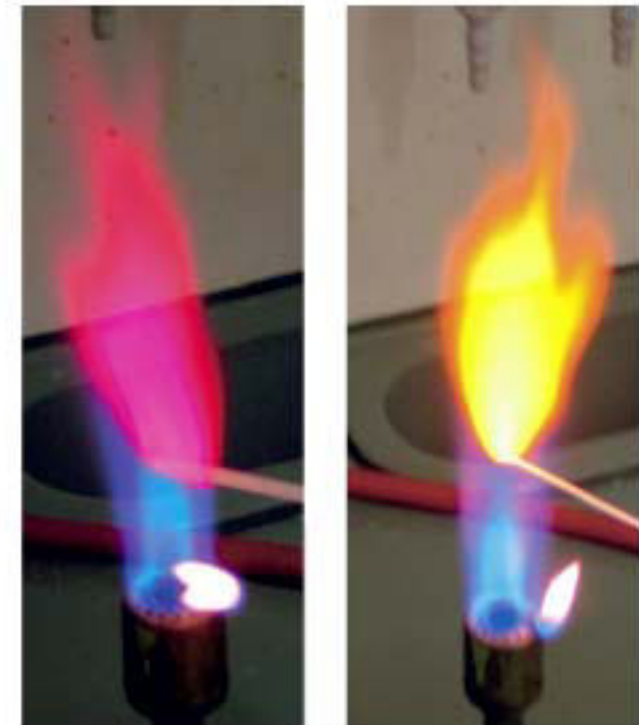
Emission



Emission spezifischer Energienwerte



! Bei Farbstoffen handelt es sich um absorbierte Strahlung – Man sieht die nicht absorbierten Komplementärfarben !



Flammenfärbung durch Lithium und Natrium

z. B. Natrium-D-Linie
589 nm



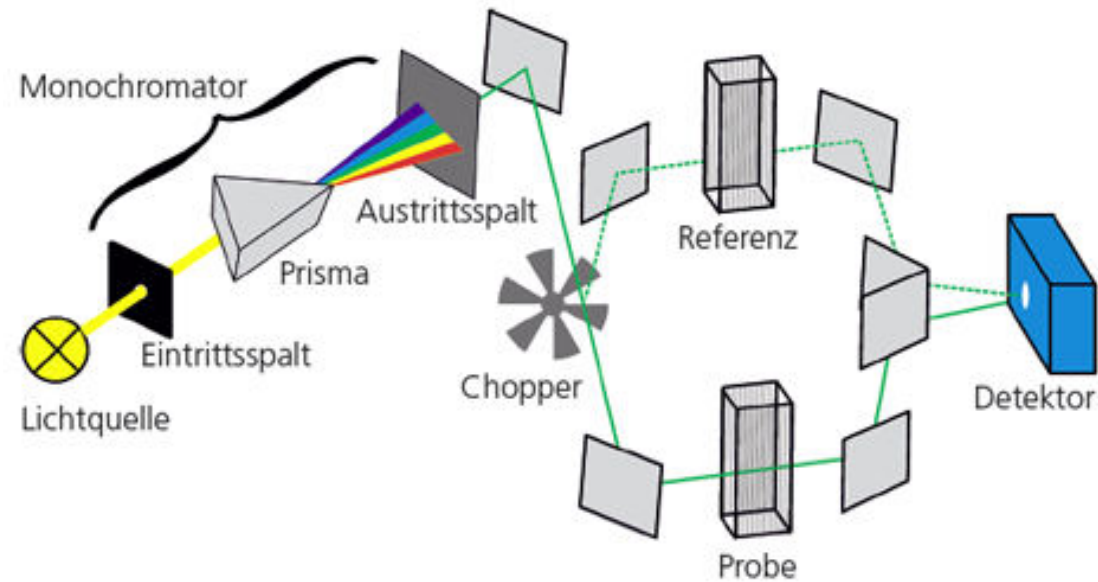
Lambert-Beersches Gesetz

Absorption $\rightarrow$

$$A = \lg I_0/I = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

$\nearrow$ molarer Absorptionskoeffizient (Wellenlängenabhängig)
 $\searrow$ **Konzentration**
 $\rightarrow$ Schichtdicke

Einfallendes / Ausfallendem
Licht

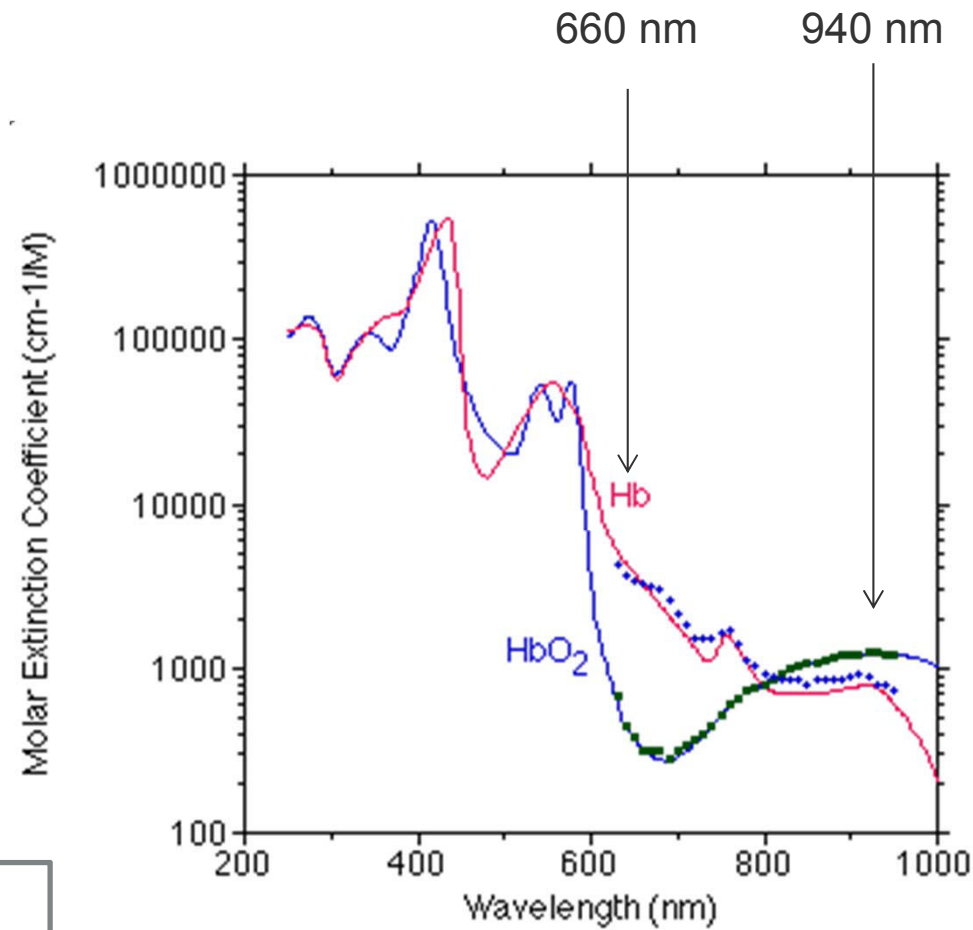




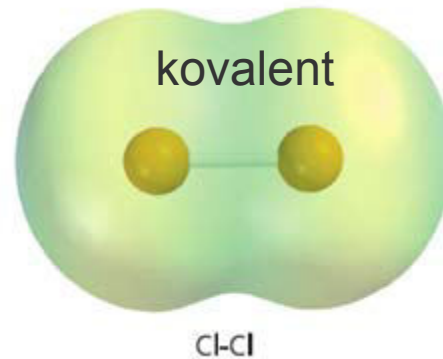
Pulsoxymetrie

- Nicht-invasive Messung der Sauerstoffsättigung im Blut
- Absorption Oxyhämoglobin (rot) / Desoxyhämoglobin (blau)

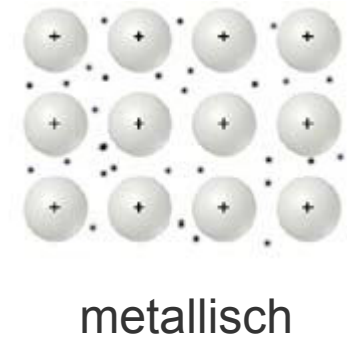
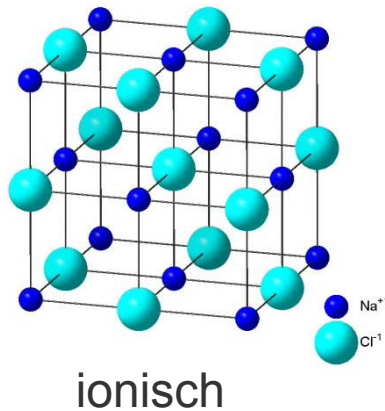




$$S_{\text{PO}_2} = \frac{\text{HbO}_2}{\text{HbO}_2 + \text{Hb}}$$



Die Chemische Bindung

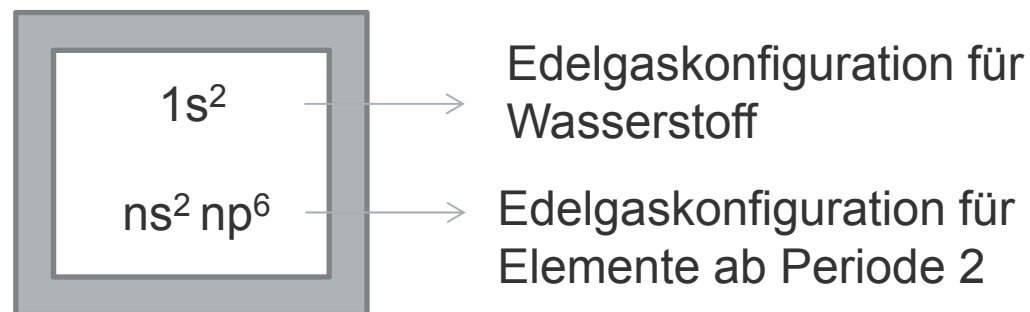




Die Oktettregel

Alle Atome, außer den Edelgasen, sind bestrebt, durch Ausbildung einer chemischen Bindung mit anderen Atomen formal über acht (für Wasserstoff: zwei) Außenelektronen zu verfügen

- Oktettregel gilt streng genommen **nur für Elemente der 1. und 2. Periode**
- Aufweitung der Oktettregel ist für Nebengruppenmetalle und Hauptgruppenelemente ab der 3. Periode möglich
- **Triebkraft:** besonders stabile **Edelgaskonfiguration** (8 Außenelektronen)



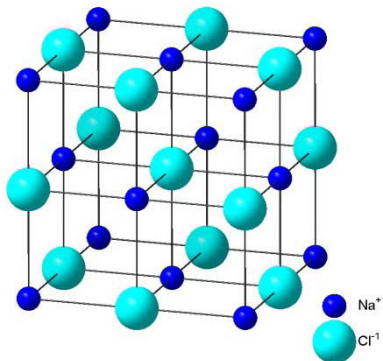


Moleküle

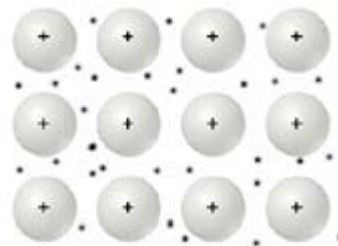
sind definierte Teilchen, die aus mindestens
Zwei Atomen bestehen die durch eine chemische Bindung
Miteinander verknüpft sind

→ Bis auf die Edelgase kommen alle Elemente nicht *atomar* vor,
sondern in Form von Molekülen

Aufnahmen / Abgabe von Elektronen

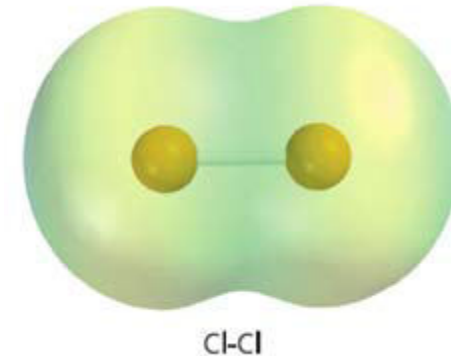


Ionische Bindung



Metallische Bindung

Atome nutzen
Bindungselektronen gemeinsam



Kovalente Bindung

The periodic table is color-coded to show trends in electronegativity and bond types:

- Electronegativity Trends:**
 - Red arrow:** Electronegativity increases (Elektronegativität steigt) from left to right across the top of the table.
 - Blue arrow:** Electronegativity decreases (Elektronegativität fällt) from top to bottom down the right side of the table.
- Bond Types:**
 - Green arrow:** Ionic bond (Ionen-Bindung) is indicated between elements on the far left (Group 1) and the far right (Group 17).
 - Red arrow:** Covalent bond (kovalente Bindung) is indicated between elements in the middle-right section (Groups 14-17).
 - Blue arrow:** Metallic bond (Metall-Bindung) is indicated in the middle-left section (Groups 3-10).

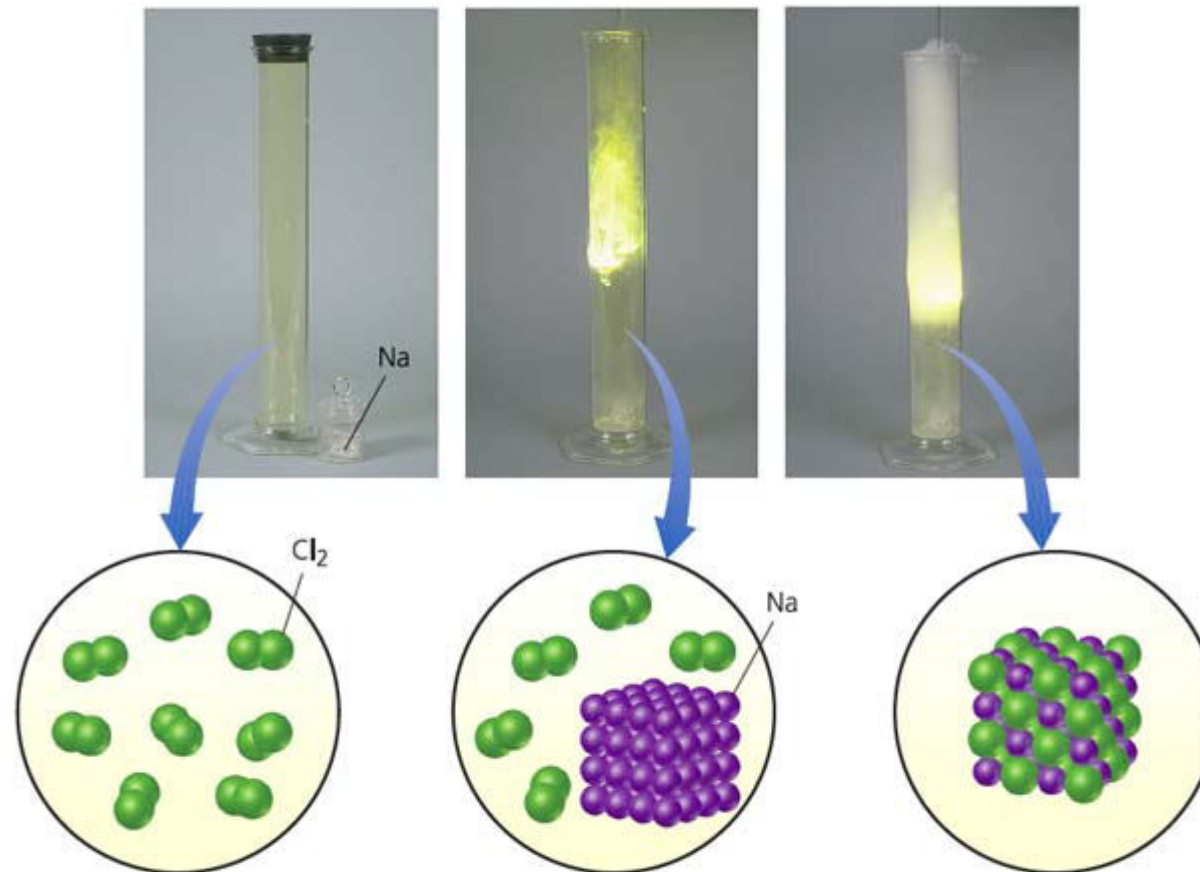
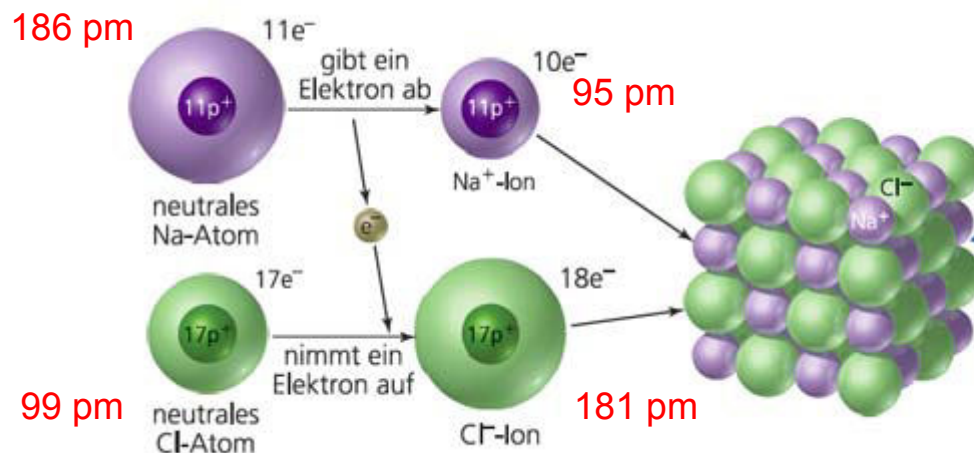


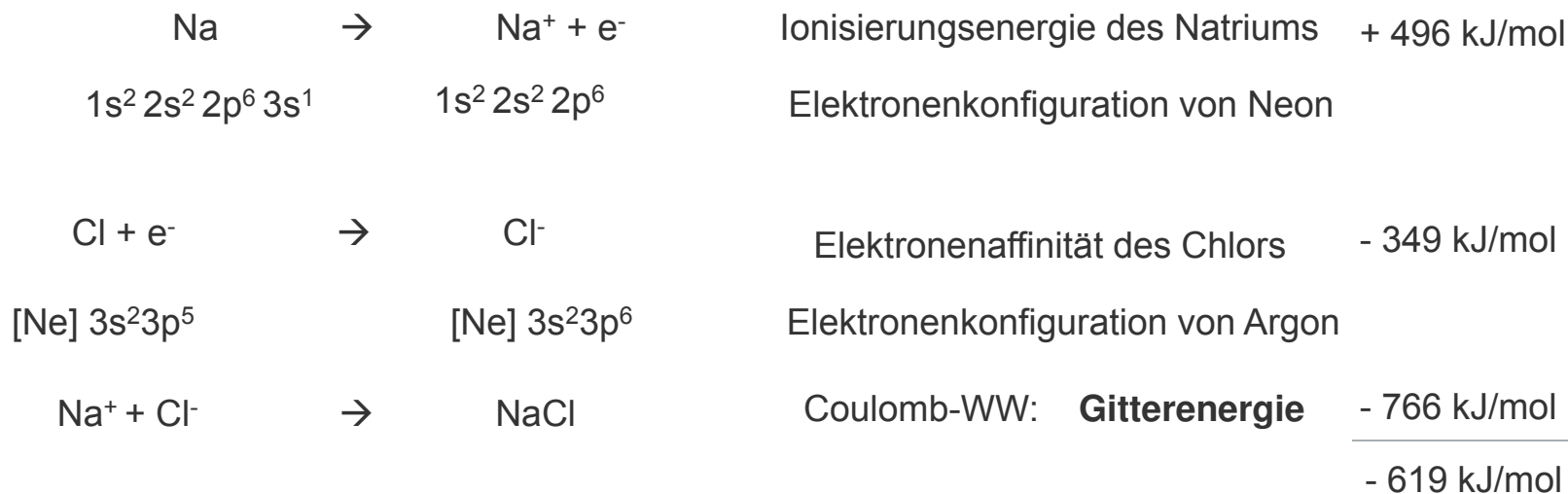
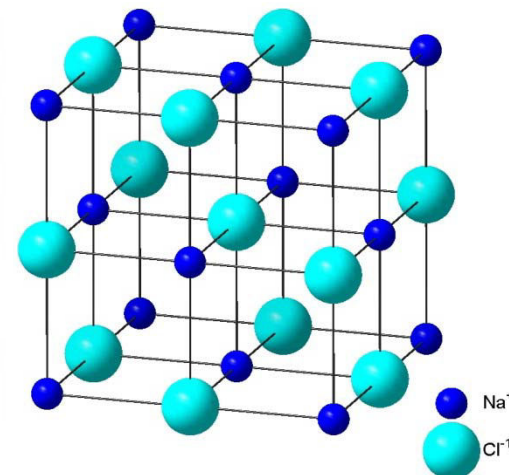
Abbildung 2.2: Chemische Reaktionen führen zu neuen Stoffen. Bei der Reaktion von elementarem Chlor (giftiges, grünes Gas) mit Natrium (glänzendes, weiches Metall) entsteht Kochsalz (weißer Feststoff), ein aus Na^+ - und Cl^- -Ionen aufgebauter Salzkristall.
Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)



Reaktion von Natrium mit Cl_2



Ausbildung eines Kristallgitters:





1A 1	2A 2											3A 13	4A 14	5A 15	6A 16	7A 17	8A 18
1 H												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	2 He
11 Na	12 Mg	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8B 8 9 10			1B 11	2B 12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba											81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112	113	114	115	116			

- Die Ausbildung von Ionen ist nur zwischen Metallen und Nichtmetallen möglich!
- Grund: Hohe Differenz der Elektronegativitäten



Eigenschaften von Salzen

- Hoher Schmelzpunkt (NaCl: 801 °C)
- Hoher Siedepunkt (NaCl: 1465 °C)
- Nichtleitend im Kristall aber Stromleitend in der Schmelze
- Hart und Spröde

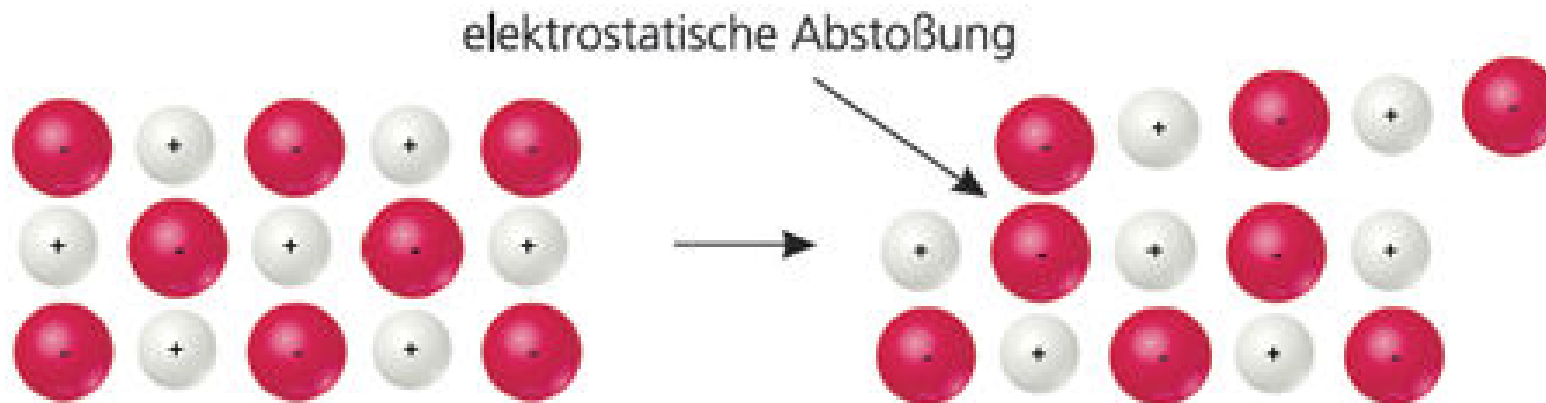


Abbildung 2.3: Salze sind spröde. Beim seitlichen Verschieben der Kristallebenen kommt es zu elektrostatischen Abstoßungen zwischen Kationen (silbern) und Anionen (rot). Der Kristall zerbricht.



Nomenklatur der Kationen

für Metalle: Name des Elements und Endsilbe „-ion“

z. B. Na^+ : Natriumion, K^+ : Kaliumion Ca^{2+} : Calciumion

Falls mehrere Kationen des Elements existieren zusätzliche Angabe der Ladung in römischen Ziffern:

z. B. Fe^{2+} : Eisen(II)ion, Fe^{3+} : Eisen(III)ion

für **Nichtmetalle**: Name der Stammverbindung und Endsilbe „-iumion“

z. B. NH_4^+ : Ammoniumion, H_3O^+ : Hydroniumion

Nomenklatur der Anionen

Endsilben „-id“, „-it“ oder „-at“

Einatomige und einfache zweiatomige Anionen erhalten die Endsilbe „-id“

z. B. Cl^- : Chlorid, S^{2-} : Sulfid, O^{2-} : Oxid, CN^- : Cyanid, OH^- : Hydroxid

Mehratomigen Anionen der Sauerstoffsäuren erhalten die Endsilbe „-it“ oder „-at“

„-it“ ist die sauerstoffärmere, „-at“ die sauerstoffreichere Form

z. B. SO_3^{2-} : Sulfit SO_4^{2-} : Sulfat

Existieren mehr als zwei Oxianionen, werden die präfixe „Hypo-“ und „Per“ verwendet („Hypo“: enthält weniger Sauerstoff als -it / „Per“ mehr Sauerstoff als -at)

z. B. ClO^- : Hypochlorit, ClO_2^- : Chlorit, ClO_3^- : Chlorat, ClO_4^- : Perchlorat



5.1 Benennen Sie die unten angegebenen Anionen. (8 Punkte)





Nomenklatur der Anionen – Fortsetzung

Durch das zufügen von Wasserstoffen (H^+ -Ionen) ergibt sich für bestehende Oxoanionen die Vorsilbe „Hydrogen-“

z. B. PO_4^{3-} : Phosphat, K^+ : HPO_4^{2-} : **Hydrogen**phosphat, $H_2PO_4^-$: **Dihydrogen**phosphat

Nomenklatur der Salze (Salz: Ein aus Ionen aufgebauter Festkörper)

→ Der Name eines Salzes setzt sich zusammen aus dem Namen des **Kations** ohne der Endsilbe „-ion“ und dem Namen des **Anions**

NaCl: **Natrium**chlorid
CaBr₂: **Calcium**bromid
FeCl₂: **Eisen(II)**-chlorid
FeCl₃: **Eisen(III)**-hydroxid
NH₄Cl: **Ammonium**chlorid
MgSO₄: **Magnesium**sulfat
NaHCO₃: **Natrium**hydrogencarbonat



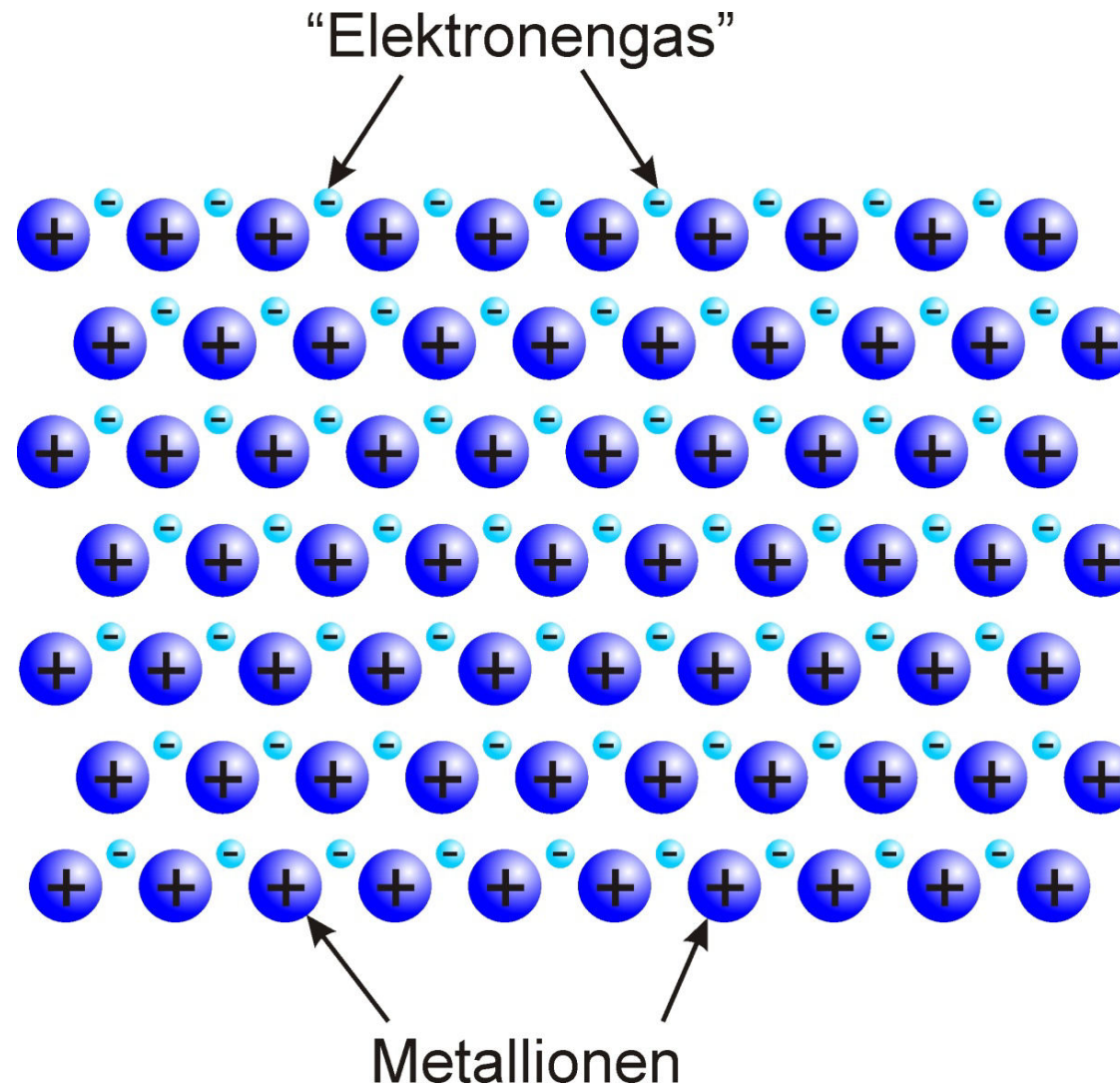
In der Medizin eingesetzte Salze I

Summenformel	Name (Trivialname)	Anwendung
NaCl	Natriumchlorid (Kochsalz)	Bestandteil von Elektrolytlösungen (zum Beispiel Ringer-Lösung) für Infusionen (► Kapitel 4.10)
KI	Kaliumiodid	Bei Iodmangel, Prophylaktikum bei Reaktorunfällen
NaHCO ₃	Natriumhydrogen- carbonat (Natron)	Antazidum bei metabolischer Azidose, bei Vergif- tungen mit sauren Arzneistoffen (► Kapitel 6)
Na ₂ CO ₃	Natriumcarbonat (Soda)	Badezusatz, Putzmittel im Haushalt
MgSO ₄	Magnesiumsulfat (Bittersalz)	Laxans (Abführmittel)
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat (Glaubersalz)	Laxans
BaSO ₄	Bariumsulfat	Röntgenkontrastmittel (► Kapitel 4.9)
CaSO ₄	Calciumsulfat (Gips)	Gipsverbände
AgNO ₃	Silbernitrat (Höllenstein)	Antiseptikum, Ätzmittel zur Warzenentfernung



In der Medizin eingesetzte Salze II

Summenformel	Name (Trivialname)	Anwendung
CaCO_3	Calciumcarbonat (Kalk)	Antazidum
NaF	Natriumfluorid	Zur Kariesprophylaxe (► Kapitel 6.3), bei Osteoporose
FeSO_4	Eisen(II)-sulfat	Therapie von Eisenmangelzuständen (► Kapitel 8.9)
KClO_4	Kaliumperchlorat	Iodinationshemmer (bei Hyperthyreose)
KOC	Kaliumhypochlorit („Eau de Javel“)	Als Bleich- und Desinfektionsmittel zum Beispiel auch für Schwimmbäder (► Kapitel 7.3)
KMnO_4	Kaliumpermanganat	Desinfektionsmittel (► Kapitel 7.3)
Li_2CO_3	Lithiumcarbonat	Antidepressivum
NaNO_2	Natriumnitrit	Pökelsalz, Antidot bei Cyanid-Vergiftungen (► Kapitel 8.6)
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Natriumthiosulfat	Antidot bei Cyanid-Vergiftungen (► Kapitel 8.6)
ZnO	Zinkoxid	Zusatz zu Salben, Cremes, Pudern bei Hautkrankheiten





Eigenschaften der Metalle

- Hohe Elektrische Leitfähigkeit durch „freie Elektronen“ im Elektronengas
- Hohe Wärmeleitfähigkeit
- Metallischer Glanz
- Duktilität (Verformbarkeit)

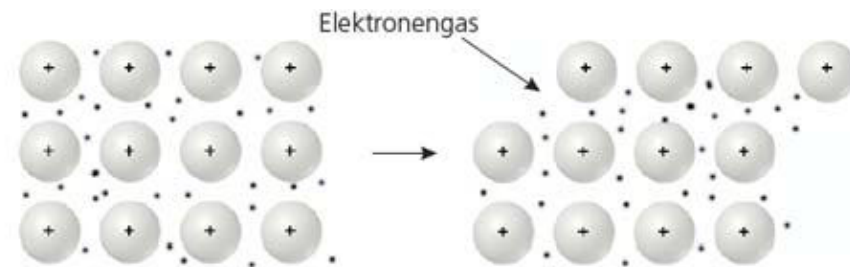


Abbildung 2.4: Reine Metalle sind leicht verformbar. Beim Verschieben der Gitterebenen in einem Metall ändert sich die Struktur nicht, da die Gitterpositionen alle von den gleichen Teilchen, den Metallkationen, besetzt sind.



Einteilung der Metalle nach der Dichte		
Leichtmetalle	Schwermetalle	
Dichte kleiner als 4,5 g/cm ³	Dichte größer als 4,5 g/cm ³	
 Natrium, Magnesium	 Chrom, Eisen, Gold	

Einteilung der Metalle nach der Schmelztemperatur		
niedrig schmelzende Metalle	mittel schmelzende Metalle	hoch schmelzende Metalle
niedriger als 600 °C	600 – 1100 °C	ab 1100 °C
 Zinn, Cadmium	 Aluminium	 Mangan, Eisen

Einteilung der Metalle nach der Oxidierbarkeit (↗ S. 111)	
Unedle Metalle	Edle Metalle
– geben leicht Elektronen ab – bilden leicht Oxide	– geben schwer Elektronen ab – bilden schwer Oxide
 Natrium, Magnesium	 Kupfer, Silber, Gold, Platin

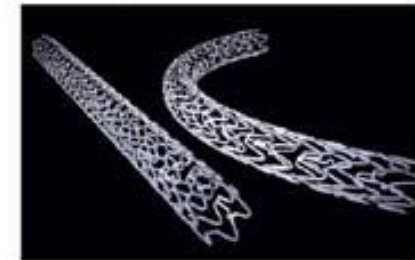


Metalle bestehen aus einer Atomsorte,
Legierungen sind homogene Gemische mehrere Metalle



Metalle - Legierungen

Gusseisen 96–98% Eisen 2–4% Kohlenstoff	spröde, gieß-, aber nicht schmiedbar	Gießen maßge- nauer Formstücke, z.B. Gullideckel
Stahl-Legierungen: – Eisenstähle: < 1,7% Kohlenstoff, > 98,3% Eisen – Baustähle: < 0,4 % Koh- lenstoff, > 96 % Eisen) – V2A-Stahl: 71% Eisen, 20 % Chrom, 8 % Ni- ckel, je 0,2 % Silicium, Kohlenstoff, Mangan	– relativ elastisch, schmiedbar – sehr hart, korro- sionsbeständig, zäh, beständig gegenüber vie- len Chemikalien	je nach Legierung als: Werkzeuge, Federn, Bleche, Nägel, Rohre Reaktoren in der chemischen Indus- trie, Haushaltsge- räte
Bronze etwa 60 % Kupfer 30–40 % Zinn, andere Be- standteile (Aluminium, Blei, Zink)	dehnbar, ver- schleißfest, korro- sionsbeständig, gut bearbeitbar	Glocken, Medaillen, Geschütze, Plasti- ken, Kunstgegen- stände
Messing 55–90 % Kupfer 10–45 % Zink	gut verformbar, korrosionsbestän- dig	Armaturen, Türklin- ken, Kunstgegen- stände
Neusilber 45–67 % Kupfer 10–26 % Nickel, Rest Zink	sehr korrosionsbe- ständig, fest, sil- berfarben	Reißzeuge, Tafelge- räte, Bestecke
Amalgame Quecksilber mit anderen Metallen (Blei, Gold, Silber, Zink)	meist bei leichtem Erwärmen plas- tisch, sehr gut ver- formbar	Zahnfüllungen, Elektroden



Künstliches Hüftgelenk bzw. Stent



Amalgam-Füllung

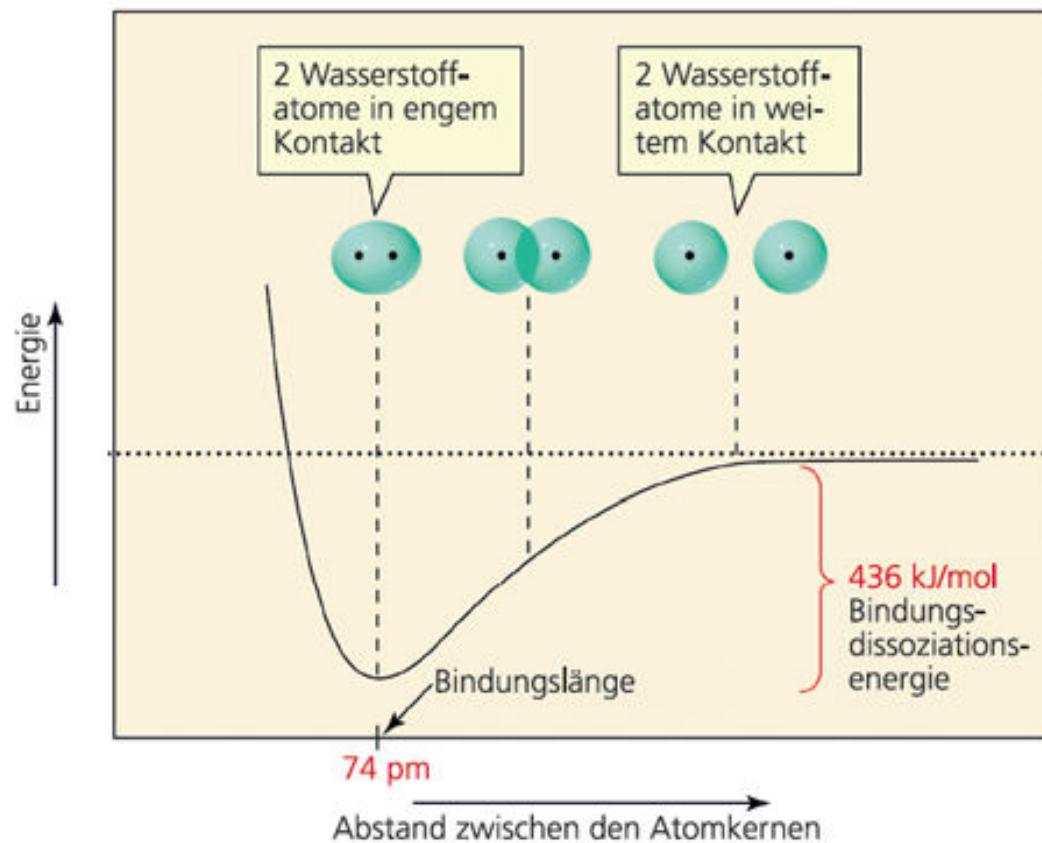


Abbildung 2.5: Potenzialkurve des H₂-Moleküls: Bei der Annäherung zweier H-Atome kommt es zur Ausbildung einer kovalenten Bindung. Ein H₂-Molekül mit einem Gleichgewichtsabstand von 74 pm entsteht. Danach steigt die Energie wegen der zunehmenden Kern-Kern-Abstoßung wieder an.

Nach: Bruice, P.Y. (2007)



MO-Theorie

- Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Molekülen
- Molekülorbitale (MOs) = Linearkombination von Atomorbitalen (Aos)

Beispiel H_2 -Molekül:

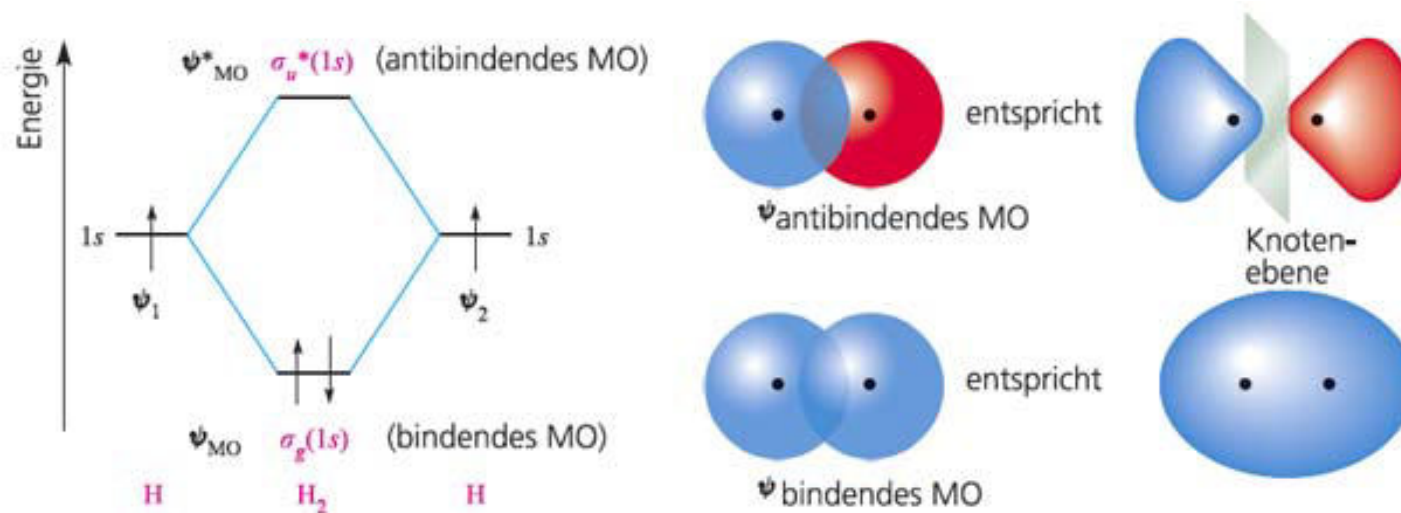


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Bildung zweier MO, eines bindenden σ -MO und eines antibindenden σ^* -MO, durch Wechselwirkung der beiden 1s-AO zweier H-Atome. Die Farbe der AO symbolisiert das jeweilige Vorzeichen (+ oder -) der Wellenfunktion ψ .

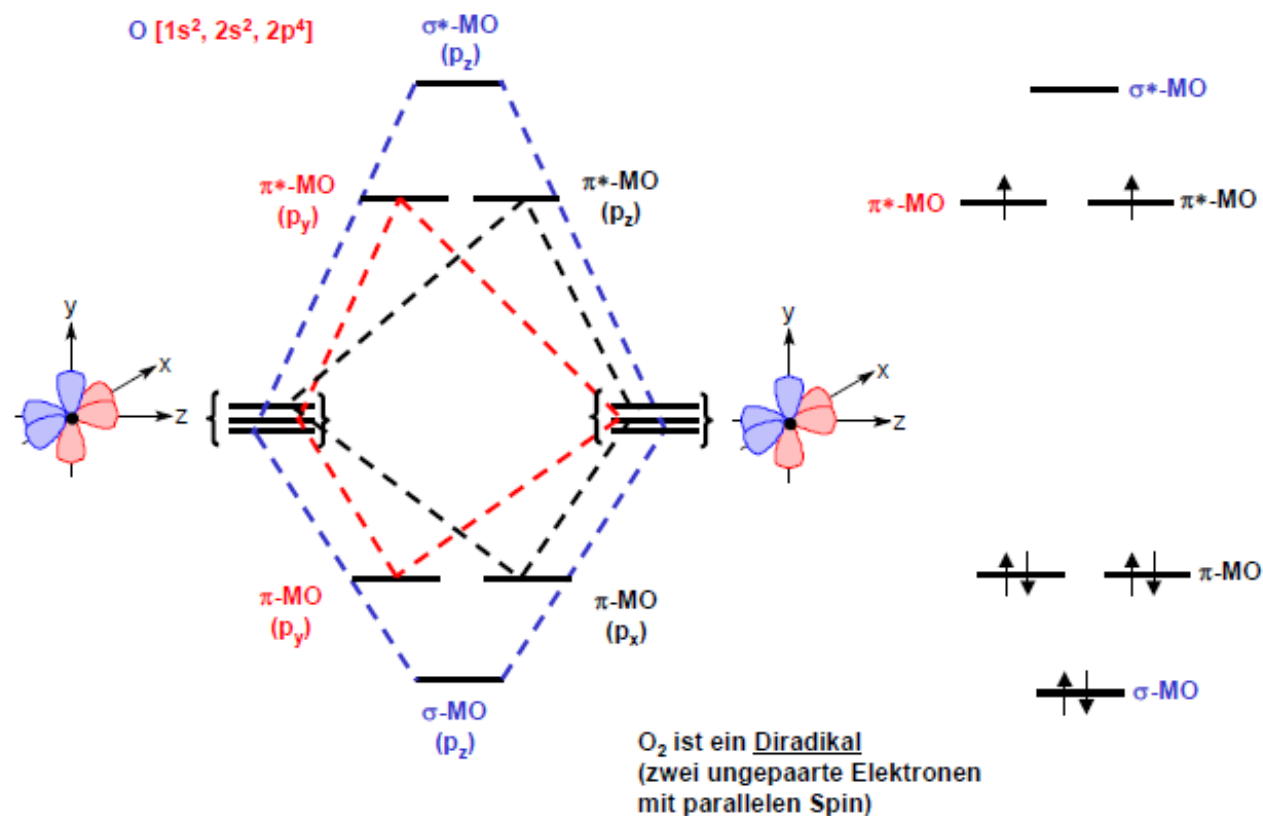
Nach: Housecroft, C. E. & Sharpe, A. G. (2006)



Grenzen der Lewis-Schreibweise – Molekularer Sauerstoff

MO-Schema von Sauerstoff O_2

Folie 065

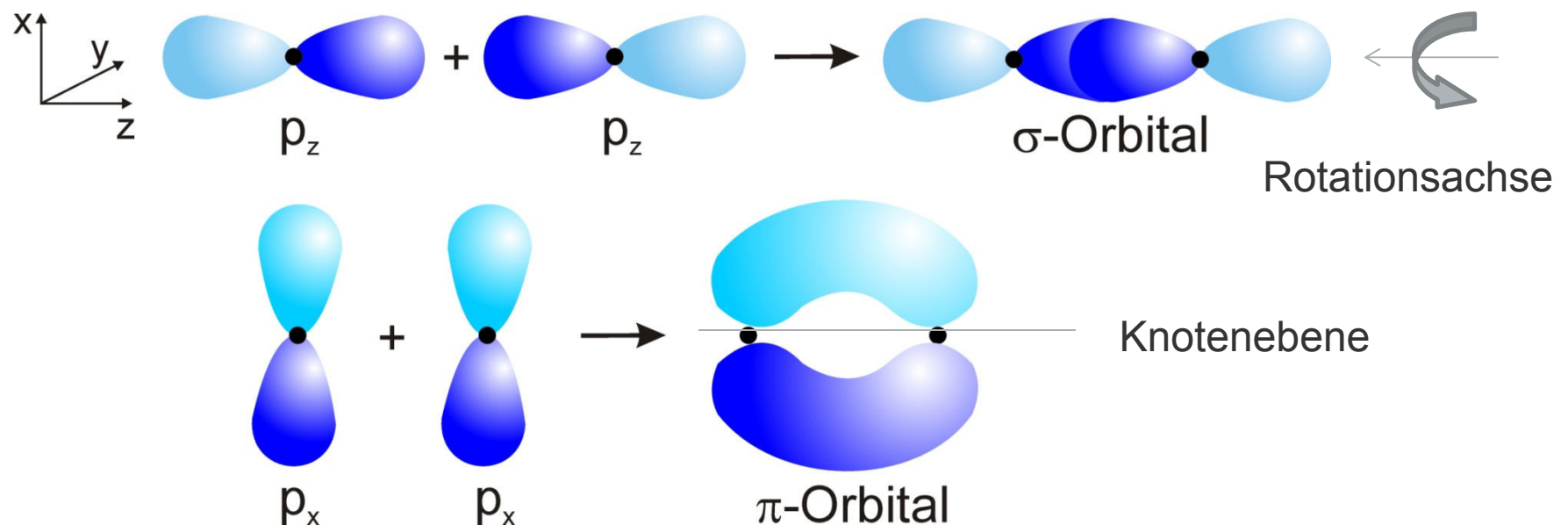




MO-Theorie

→ σ -Orbital: Rotationsachse bezüglich der Bindungsachse

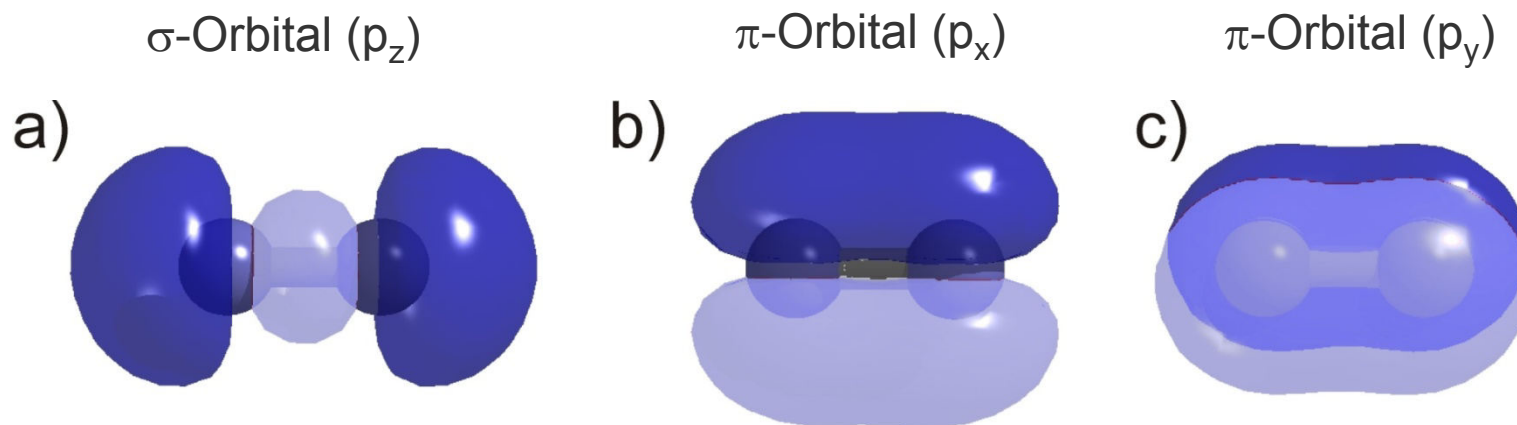
→ π -Orbital: Ebene Knotenfläche entlang der Bindungsachse





MO-Theorie

→ σ -Orbital und π -Orbitale des Stickstoffmoleküls N_2 :



vgl. Lewis-Schreibweise: $\text{N} \equiv \text{N}$



1A 1	2A 2											3A 13	4A 14	5A 15	6A 16	7A 17	8A 18
1 H												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	2 He
3 Li	4 Be	11 Na	12 Mg	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8B 8 9 10	1B 11	2B 12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112	113	114	115	116			

Elektronegativität steigt (Red arrow pointing from left to right across the top)

Elektronegativität fällt (Blue arrow pointing from right to left across the bottom)

Ionen-Bindung (Green text, black arrow pointing from the top right towards the bottom left)

kovalente Bindung (Red text, black arrow pointing from the top right towards the bottom right)

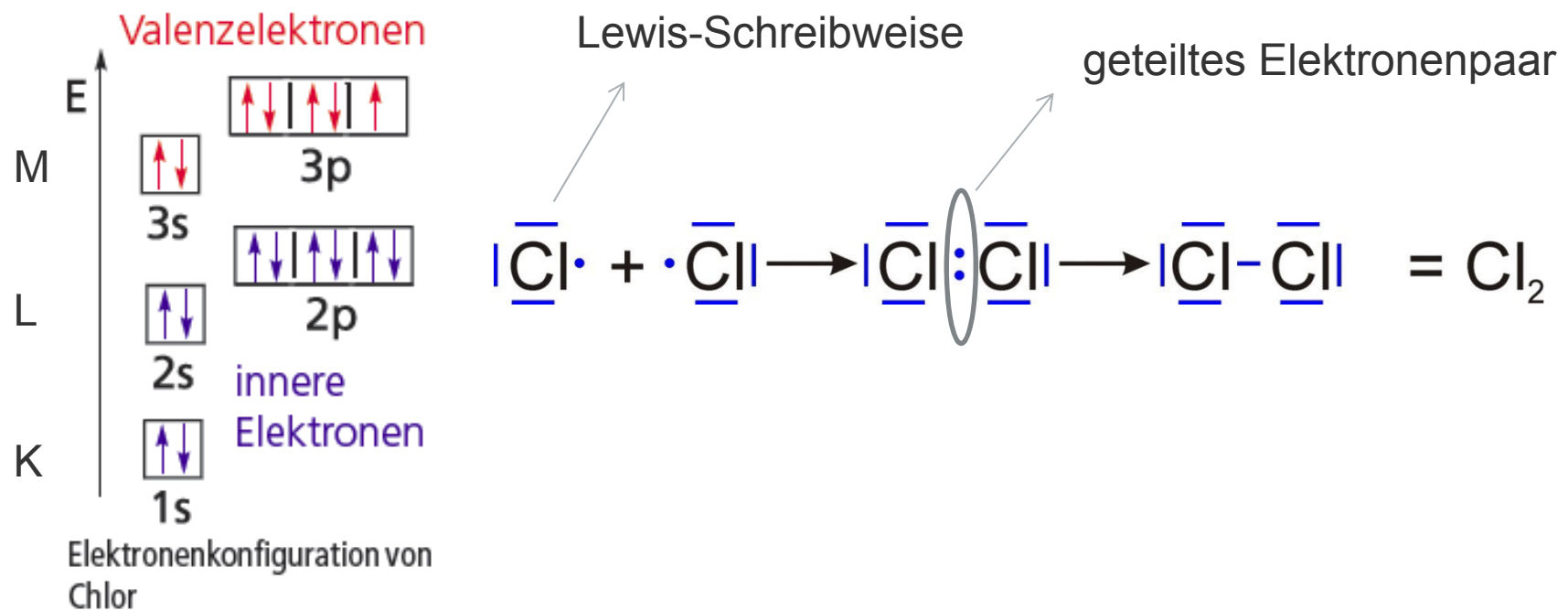
Metall-Bindung (Blue text, black arrow pointing from the top left towards the bottom left)

- Die Ausbildung von Ionen ist nur zwischen Metallen und Nichtmetallen möglich!
- Grund: Hohe Differenz der Elektronegativitäten



Die Kovalente Bindung – Lewis-Schreibweise

- Atome können einsame Valenzelektronen durch Ausbildung einer chemischen Bindung teilen
- Triebkraft: Edelgaskonfiguration





Lewis-Schreibweise

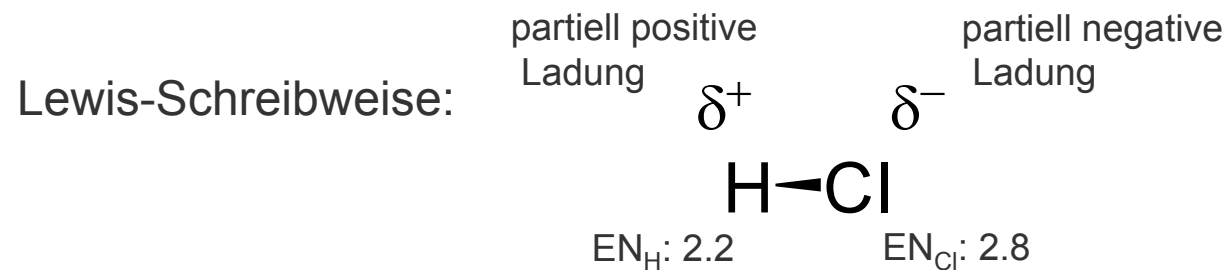
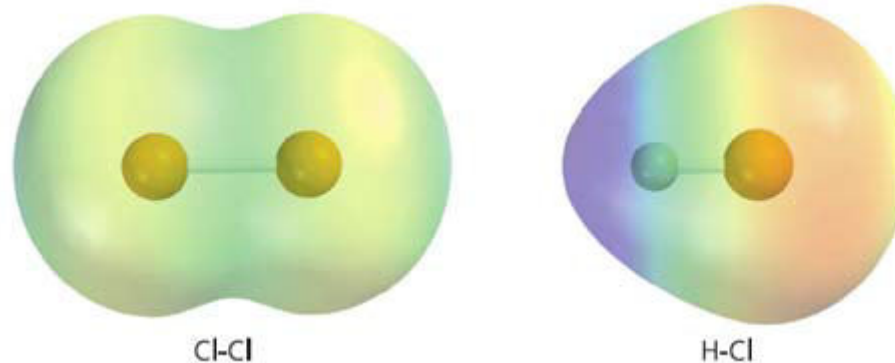
- Vereinfachte Darstellung der Valenzelektronen
- Keine Unterscheidung zwischen s- und p-Orbitalen
- Elektronen der inneren Schalen werden nicht dargestellt!
- Punkt: einzelnes Elektron / Strich: Elektronenpaar

Tafelbild



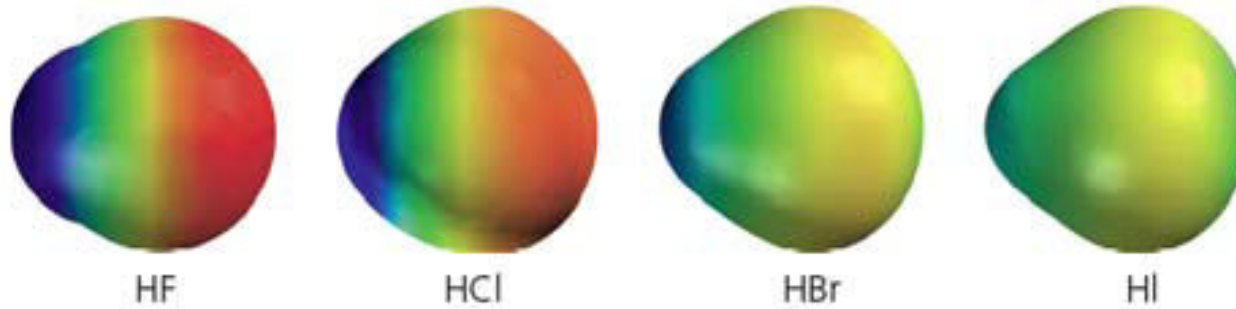
Die polare Atombindung

- Große Elektronegativitätsdifferenz zwischen den Bindungspartnern
- Unsymmetrische Ladungsverteilung des bindenden Elektronenpaars
- Vergleich Cl_2 und HCl





Die polare Atombindung - Halogensäuren

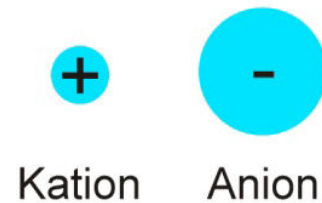


Elektronegativität des Halogens

zur Erinnerung:
**Elektronegativität (EN): Maß für das Bestreben eines Elements,
Elektronen an sich zu binden**



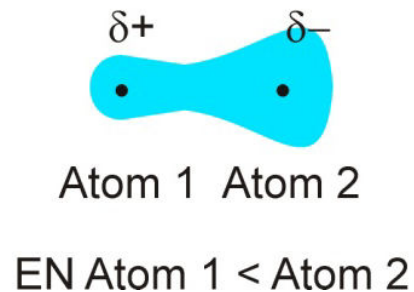
Ionenbindung



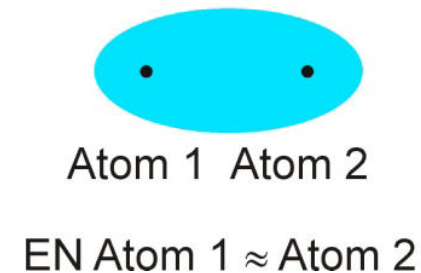
verzerrte Ionenbindung



polarisierte kovalente Bindung



unpolare kovalente Bindung





Ausgewählte Bindungslängen

	BDE	Länge		BDE	Länge		BDE	Länge
H-H	431	74	C-H	410	109	C=C	610	134
C-C	339	154	N-H	385	104	C≡C	828	120
O-O	148	200	O-H	425	97	N≡N	941	110
Cl-Cl	238	198	Cl-H	427	127	C=O	724	122
Br-Br	188	228	Br-H	364	140	C-O	331	142
I-I	151	267	I-H	297	160	C-N	276	147

Tabelle 2.2: Durchschnittliche Bindungsdissoziationsenergien (BDE in kJ/mol) und Bindungslängen (in pm) verschiedener kovalenter Atombindungen



Die koordinative (dative) Bindung

- Ein Bindungspartner bringt beide Elektronen in die chemische Bindung
- **Lewis-Base (LB)**: Elektronendonator
- **Lewis-Säure (LS)**: Elektronenakzeptor
- Formalladungen an beteiligten Atomen

Tafelbild



Vorhersage der 3D-Struktur durch **VSEPR-Theorie**

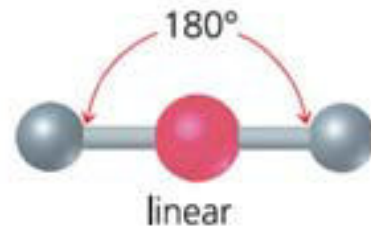
VSEPR: valence shell electron pair repulsion

Annahmen der VSEPR-Theorie:

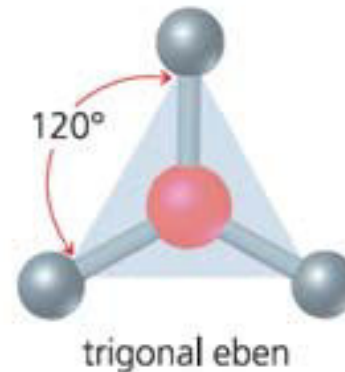
- Alle Elektronenpaare im Molekül stoßen sich ab
- Gesamtzahl der Elektronenpaare ergibt Strukturtyp:

Anzahl Elektronenpaare

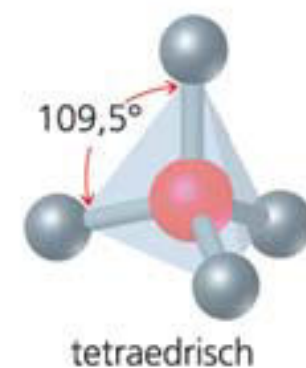
2



3



4



- Anordnung gebundener EPs ergibt Molekülstruktur
- Freie Elektronenpaare sind räumlich anspruchsvoller als Bindungselektronen – Abschätzung der Bindungswinkel

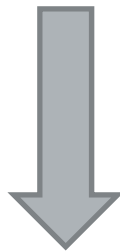


Räumliche Anordnung einfacher Moleküle - Beispiele

Tafelbild



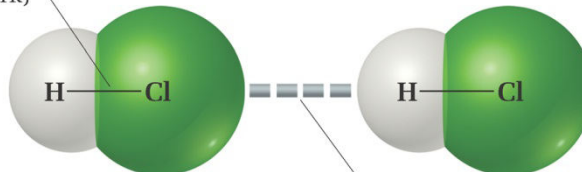
Chemische Bindung
(kovalent, ionisch, metallisch)



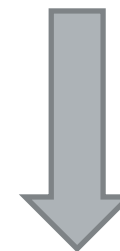
Intramolekulare Wechselwirkungen

431 kJ/mol

kovalente Bindung
(stark)



Aggregatzustände
(fest (s), flüssig (fl) oder gasförmig (g))



Intermolekulare Wechselwirkungen

intermolekulare Anziehung
(schwach)

16 kJ/mol

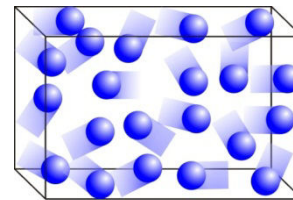
VS.



Das Verhältnis zwischen kinetischer Energie (ungerichtete thermische Bewegung) E_{kin} und zwischenmolekularen Kräften E_{inter} ist entscheidend für den Aggregatzustand eines Stoffes

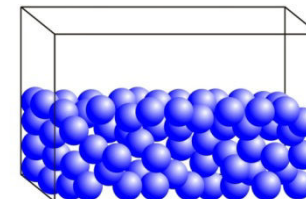
$$E_{\text{kin}} \gg E_{\text{inter}}$$

gasförmig



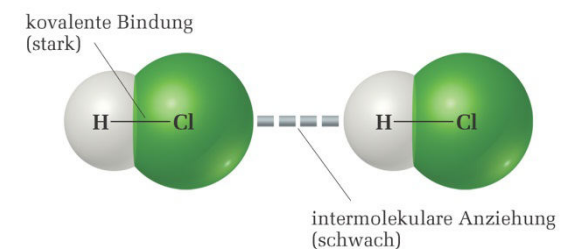
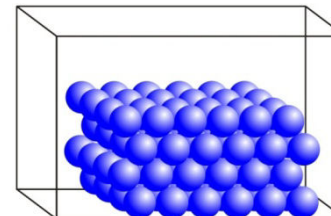
$$E_{\text{kin}} \approx E_{\text{inter}}$$

flüssig



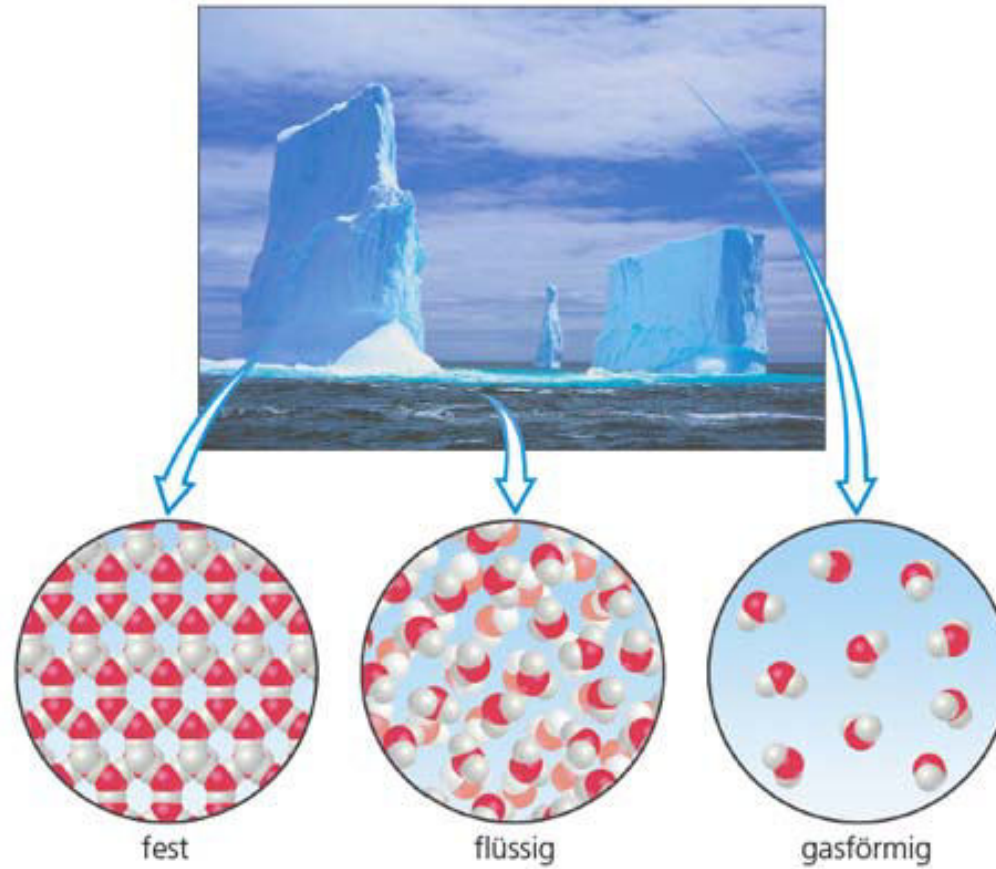
$$E_{\text{kin}} \ll E_{\text{inter}}$$

fest





Aggregatzustände von H₂O





Zwischenmolekulare Wechselwirkungen

Elektrostatische Wechselwirkungen

(Dipol-Dipol oder Ionen-Dipol)

Wasserstoffbrückenbindungen

(Spezielle Dipol-Dipol WW)

Van-der-Waals-Wechselwirkungen

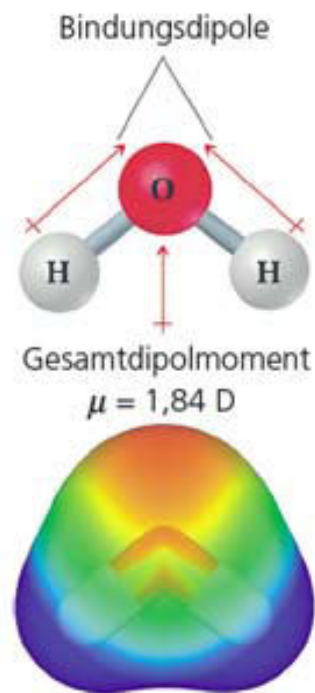
(Dipol-Dipol oder Ionen-Dipol)

Hydrophobe Wechselwirkungen

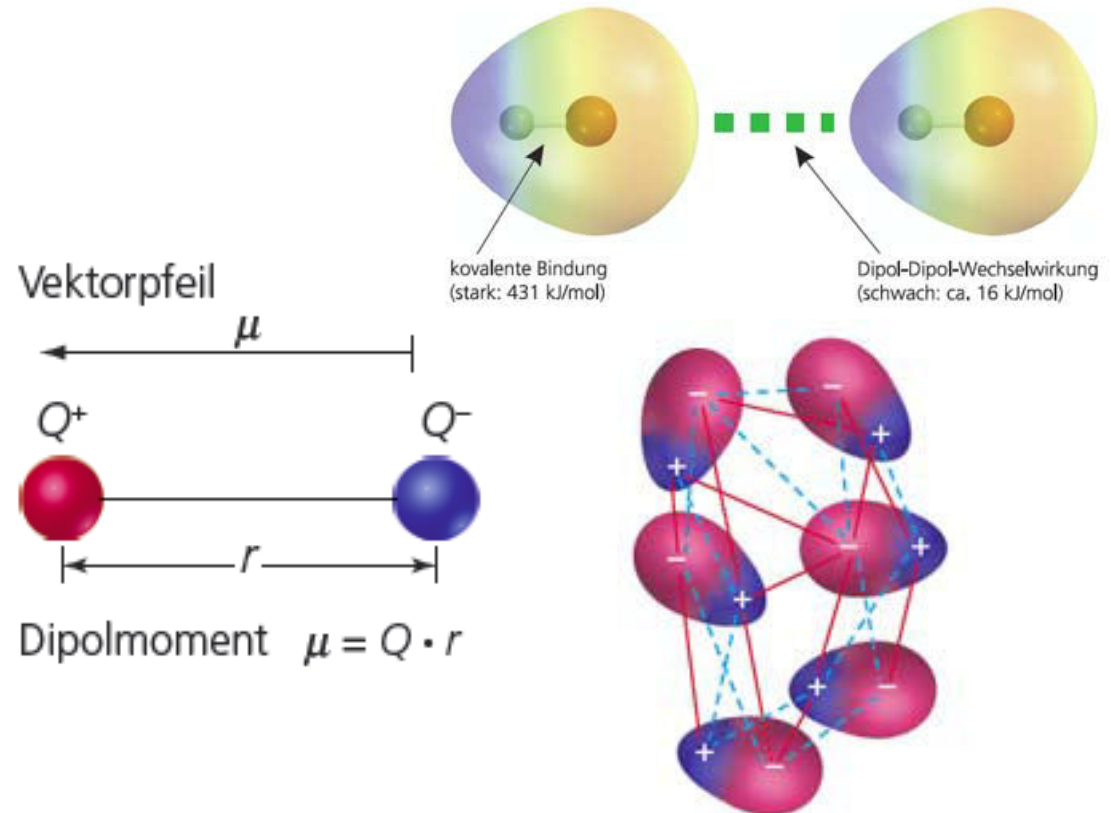


Elektrostatische Wechselwirkungen / Wasser: ein Dipol

→ Dipolmoment μ : Produkt aus Ladung Q und deren Abstand r



Einheit D: Debye



intermolekulare Wechselwirkungen
von Dipolen



Wasserstoffbrücke (H-Brücke) = Spezielle Dipol-Dipol Wechselwirkung

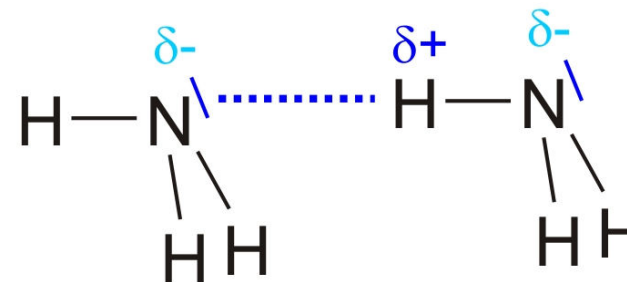
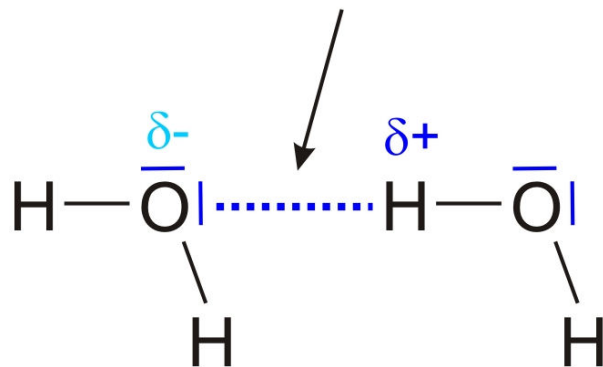
→ H-Brücke häufig wenn H an elektronegativen Elementen gebunden ist

z. B. N, O, F, S

→ Großer Einfluss auf physikalische Eigenschaften
(Schmelzpunkt, Siedepunkt etc.)

Struktur von Eis:
Wasserstoffbrückennetzwerk

Wasserstoffbrücke



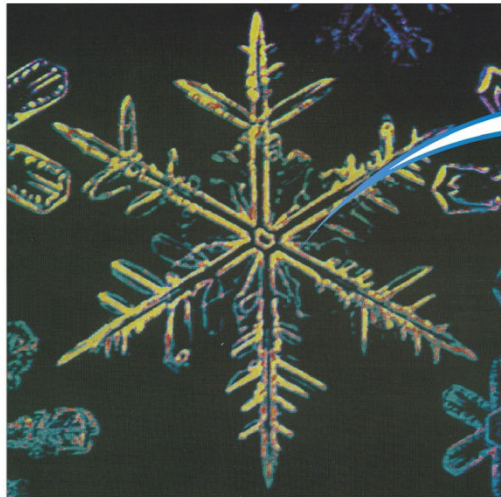
→ Vgl. H_2O ($\Delta\text{EN}_{\text{OH}}$ 1.4, Sdp. 100°C) vs. H_2S ($\Delta\text{EN}_{\text{SH}}$ 0.4, Sdp. -60°C)



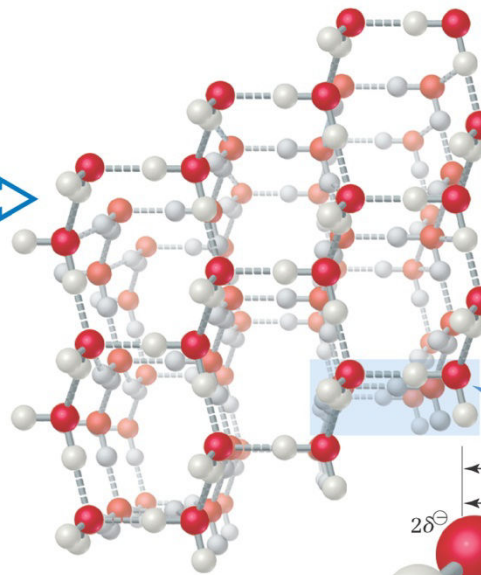
Wasserstoffbrücke (H-Brücke)

- Dichteanomalie des Wassers
- Dichtemaximum bei 4 °C
- Eis: Festes H-Brückennetzwerk

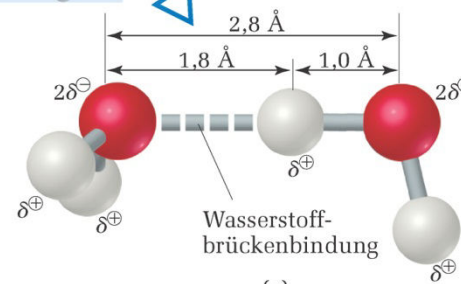
Struktur von Eis:
Wasserstoffbrückennetzwerk



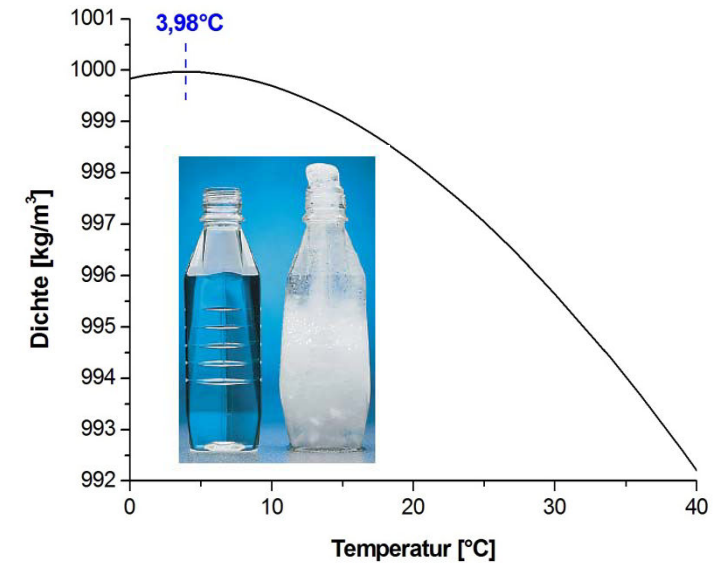
(a)



(b)

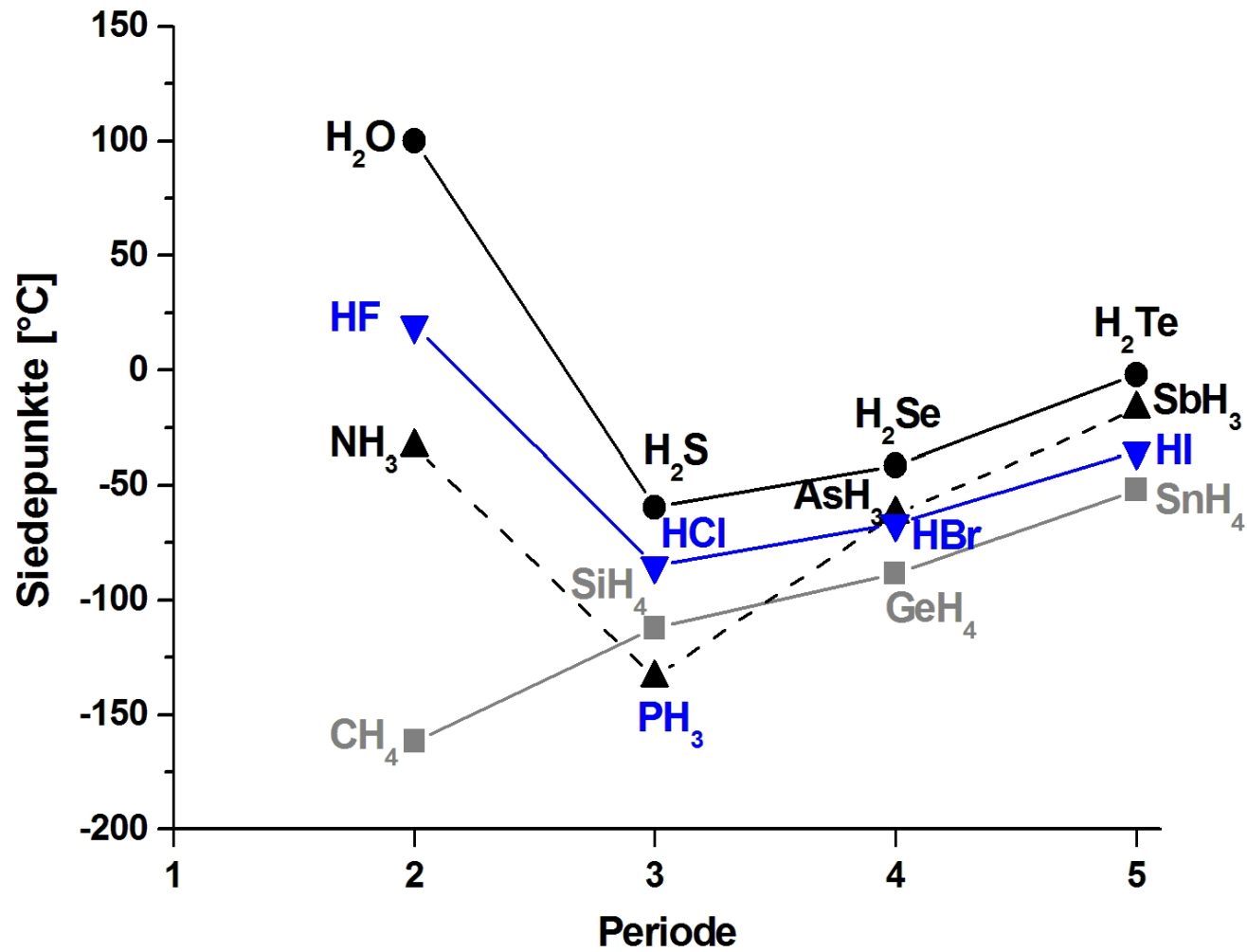


(c)





Wasserstoffbrücken und Siedepunkte

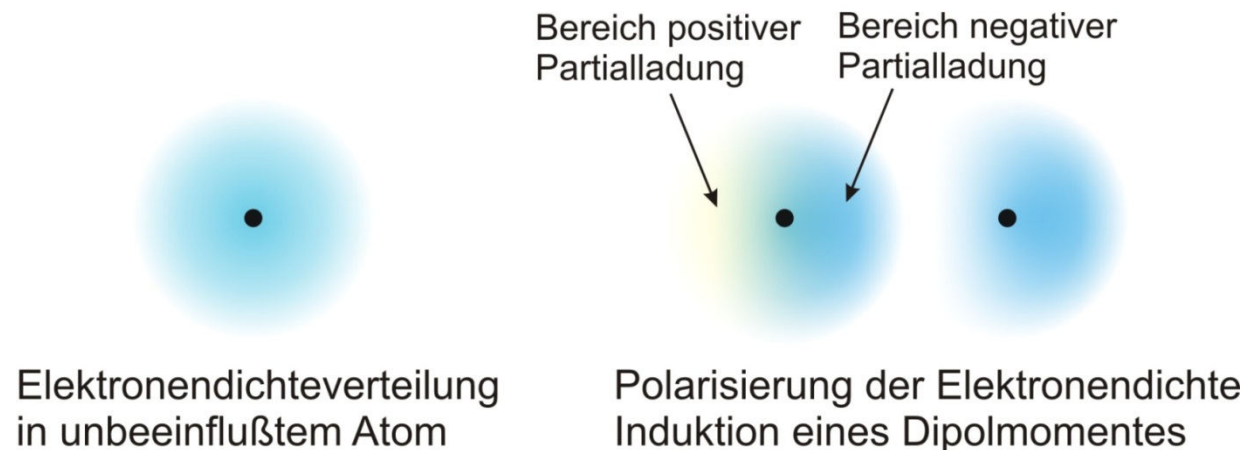




Van-der-Waals-Wechselwirkungen

→ Ladungsfluktuationen in der Elektronenhülle unpolarer Moleküle führen zu induziertem Dipol

Van der Waals-Wechselwirkungen



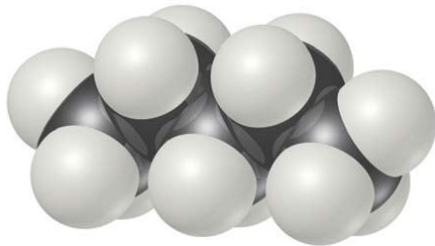
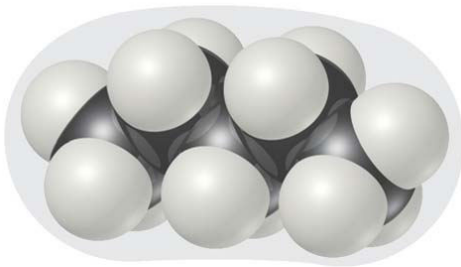
→ V-d-W-Wechselwirkungen typisch für langkettige Kohlenwasserstoffe
→ V-d-W stärker bei größeren Molekülen



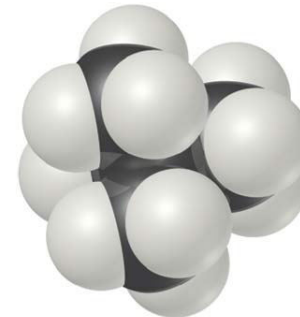
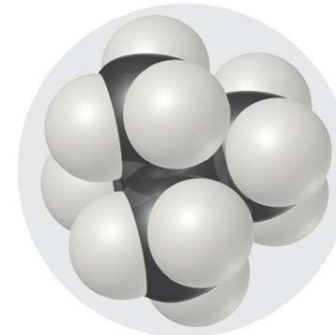


Van-der-Waals-Wechselwirkungen → Abhängigkeit von Molekülstruktur

größere Oberfläche des *n*-Pentans führt zu stärkeren V-d-W-Wechselwirkungen



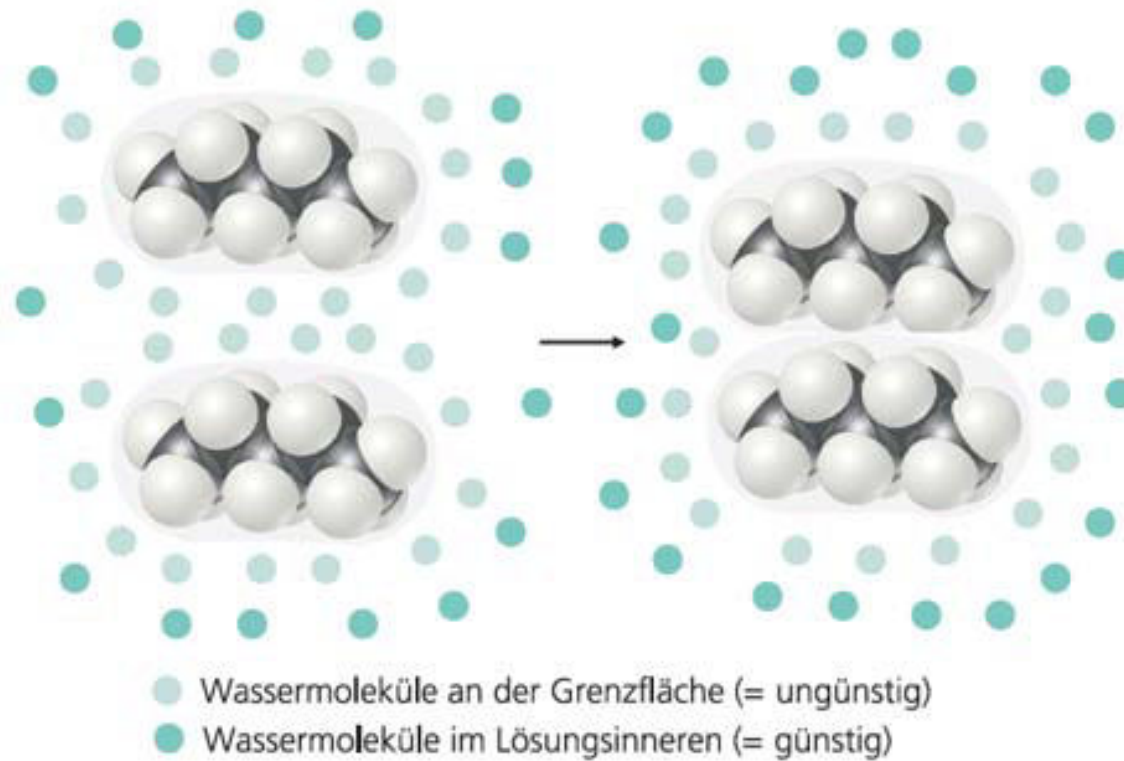
n-Pentan
($K_p = 309,4 \text{ K}$)



Neopentan
($K_p = 282,7 \text{ K}$)

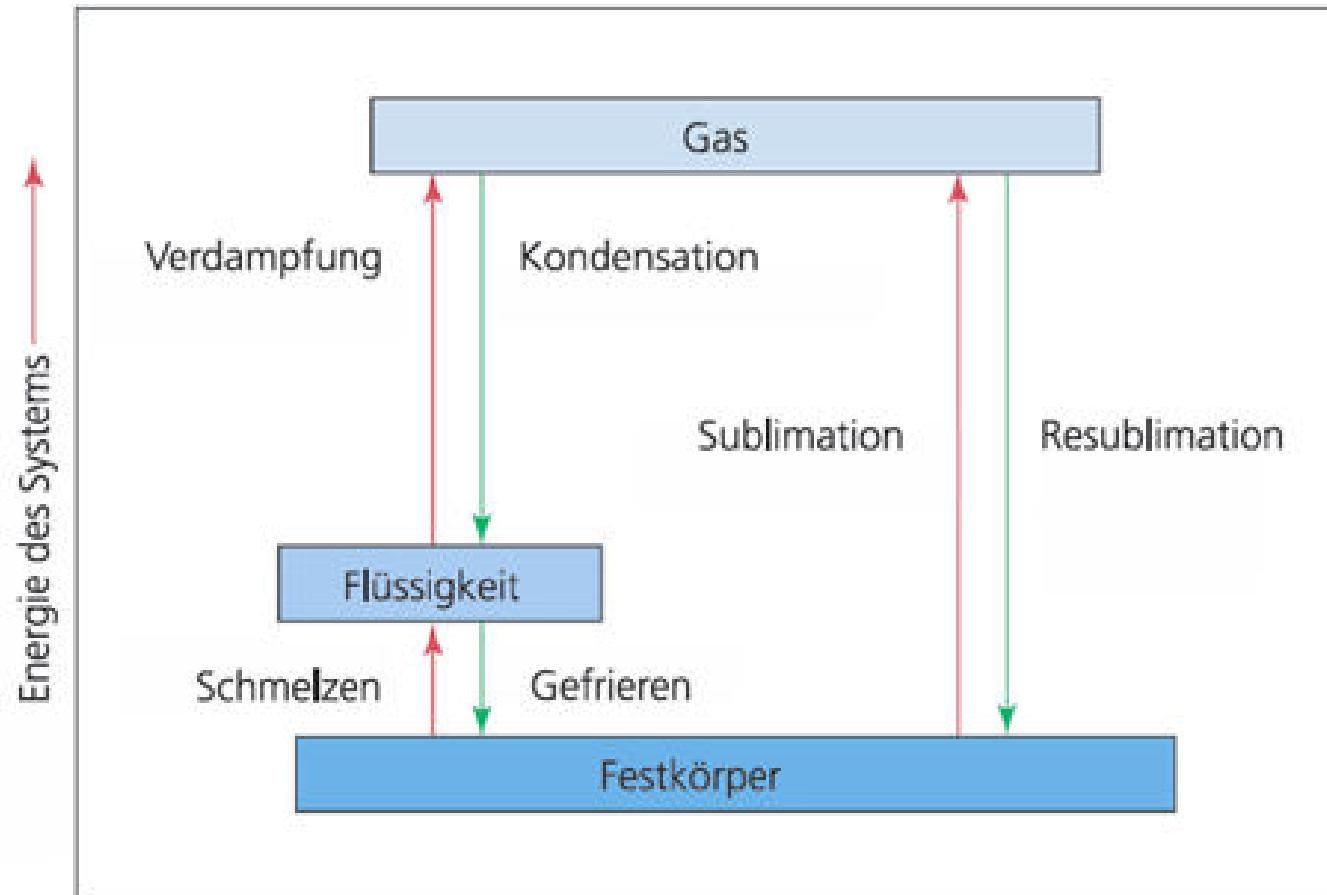


Hydrophobe Wechselwirkungen



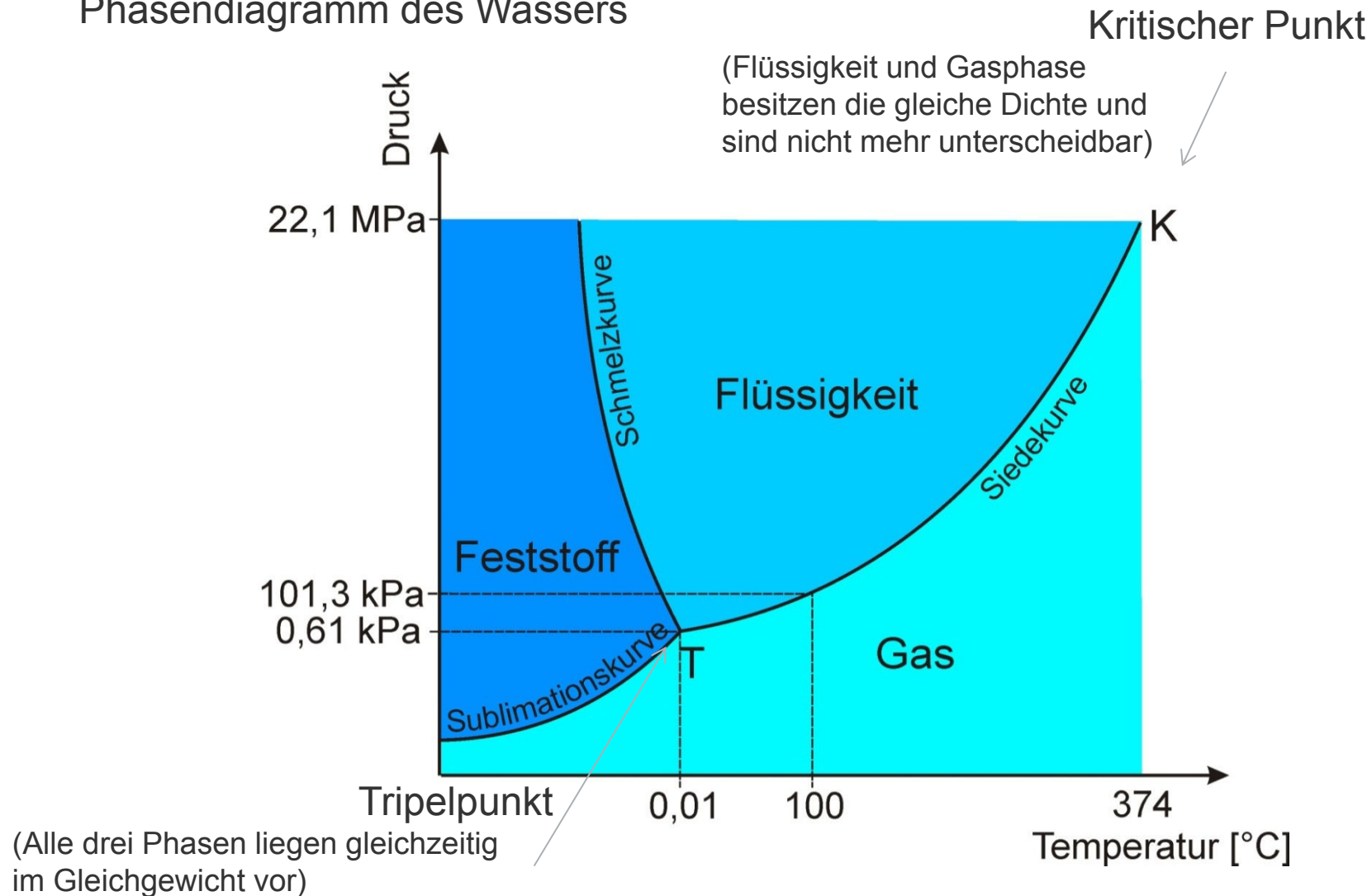


Phasenübergänge



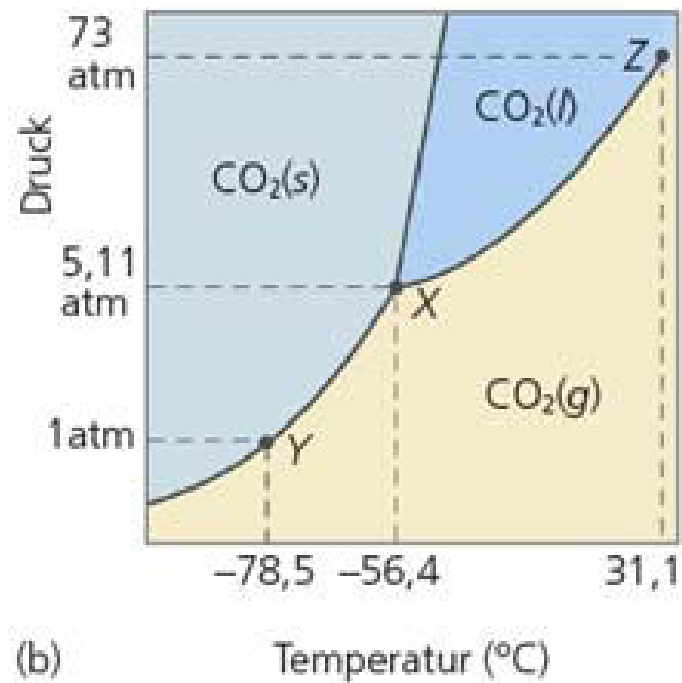


Phasendiagramm des Wassers





Phasendiagramm von Kohlenstoffdioxid



Trockeneis



Heterogene Stoffmischungen = Dispersionen

Kontinuierliche Phase	Dispergierte Phase	Bezeichnung	Beispiel
Gas	Flüssigkeit	Aerosol	Wolken, Nebel, Haarspray
	Feststoff	Aerosol	Rauch
Flüssigkeit	Gas	Schaum	Schlagsahne, Bierschaum
	Flüssigkeit	Emulsion	Kosmetika, Mayonnaise
	Feststoff	Sol	Tinte, Dispersionsfarbe
Feststoff	Gas	poröse Materialien, Schaum	Styropor, Soufflé
	Flüssigkeit	feste Emulsion	Butter
	Feststoff	feste Suspension	Zement

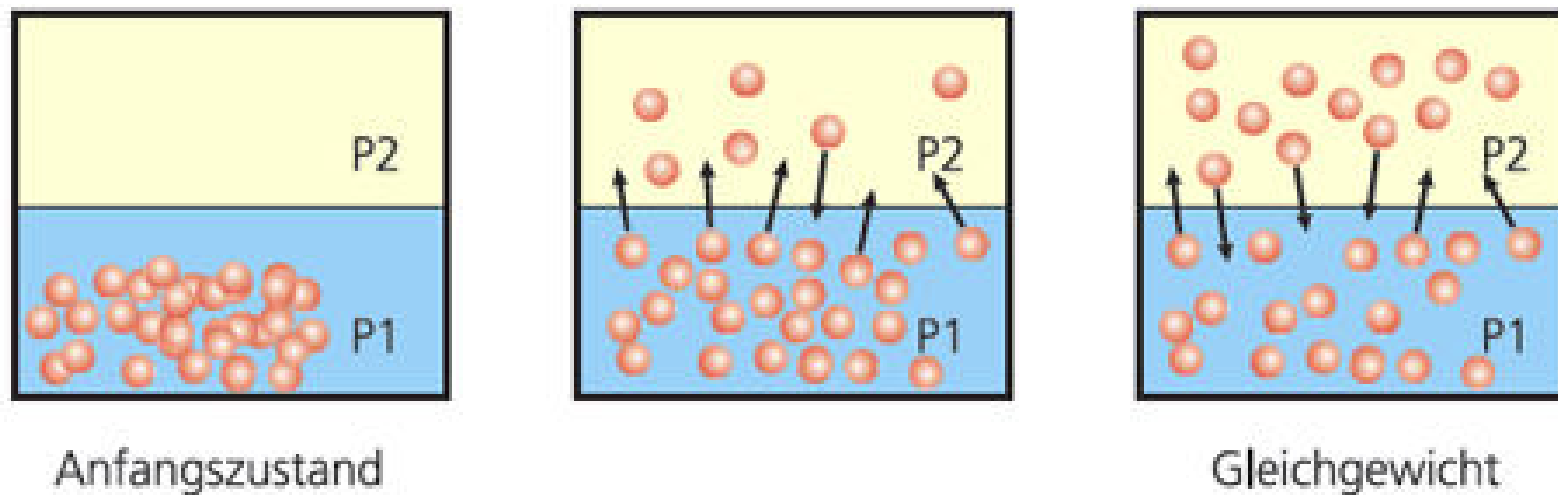
Grenzfall: kolloidale Lösungen (dispergierte Teilchen 3-200 nm)



Verhalten von Stoffen in Mehrphasengemischen

→ Verteilungsgleichgewicht

→ Wichtig bei Reinigung und Trennung von Stoffgemischen

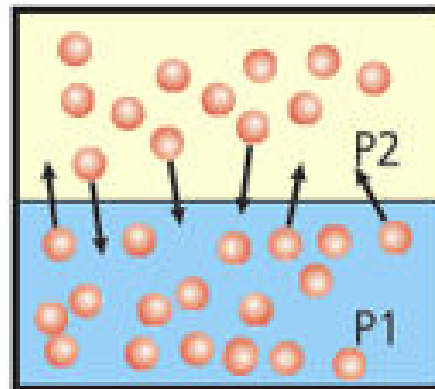


Verteilungsgleichgewichte sind **dynamische Gleichgewichte**
→ Der makroskopische Zustand des Systems ändert sich nicht.
Alle mikroskopischen Prozesse kompensieren sich in der Summe



Gleichgewichtskonstante K

$$K(T) = \frac{\text{Teilchenkonzentration in Phase P1}}{\text{Teilchenkonzentration in Phase P2}} = \text{Konstant}$$



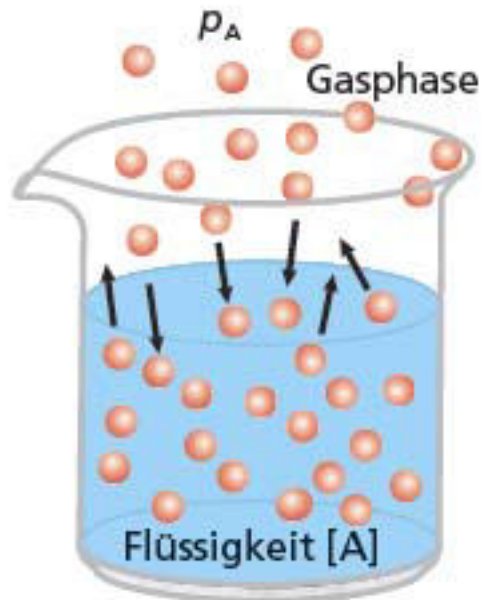
Gleichgewicht



Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten

Henry-Dalton Gesetz (K = Henry-Konstante - Temperaturabhängig)

$$K = \frac{\text{Partialdruck des Gases } p_a}{\text{Konzentration } [A] \text{ in Flüssigkeit}} \quad \Rightarrow \quad p_a = K \cdot [A]$$





Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten

- Taucherkrankheit: erhöhte Löslichkeit von N_2 im Blut
- 10 m Tiefe ca. 1 bar Druckunterschied
- Bei zu schnellem auftauchen Bläschenbildung in Gefäßen
- Gefäßschäden und Embolien



Taucher

Aus: Brown, T.L., LeMay, H.E. & Bursten, E.B. (2007)



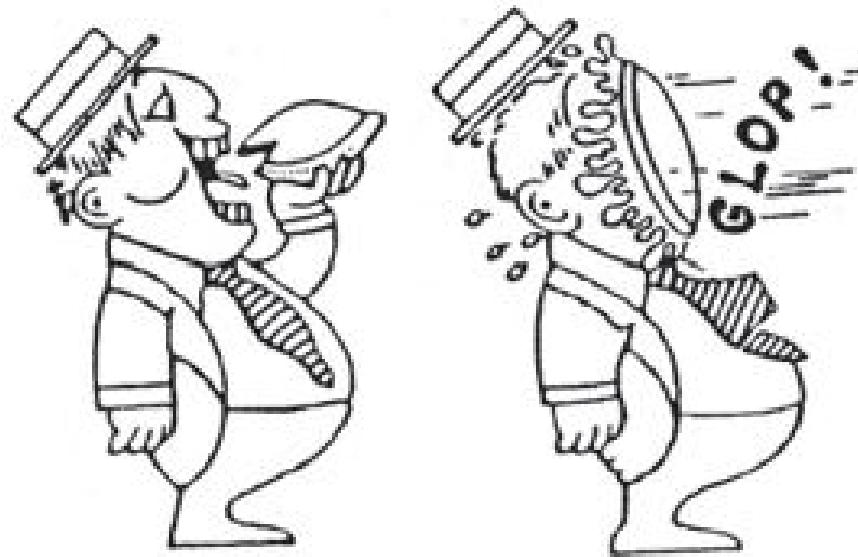
Dekompressionskammer

$$K = \frac{\text{Partialdruck des Gases } p_a}{\text{Konzentration } [A] \text{ in Flüssigkeit}} \quad \Rightarrow \quad p_a = K \cdot [A]$$



Adsorption an Oberflächen

→ Gleichgewicht gas/fest oder flüssig/fest



Absorption: Im Phaseninneren
(z. B. Lösen eines Stoffes in flüssiger
Phase)

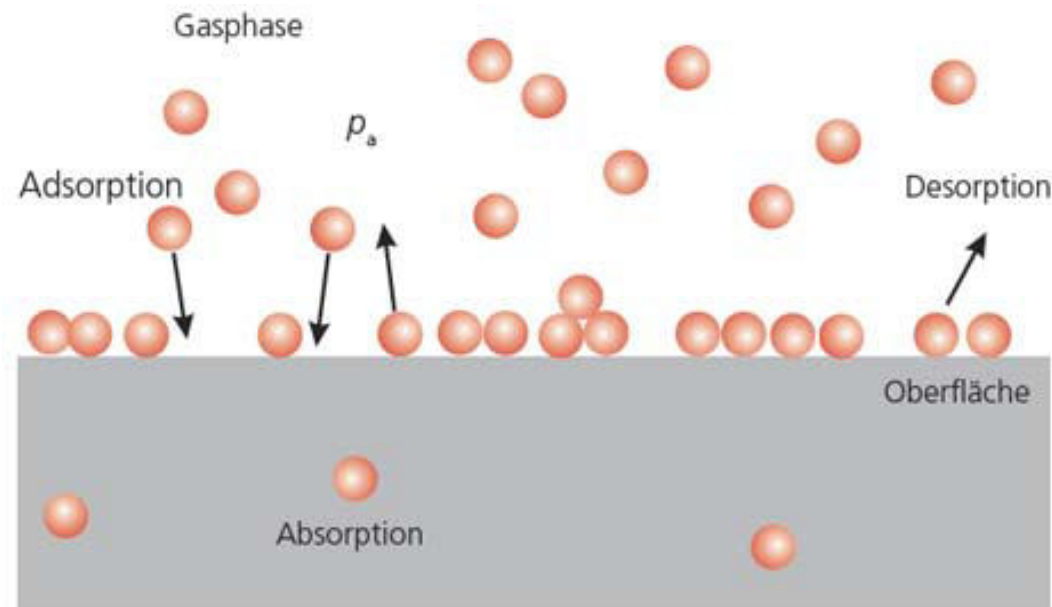
Adsorption: Auf der Oberfläche
(Wechselwirkung eines Stoffes
mit **fester** Oberfläche)



Adsorption an Oberflächen

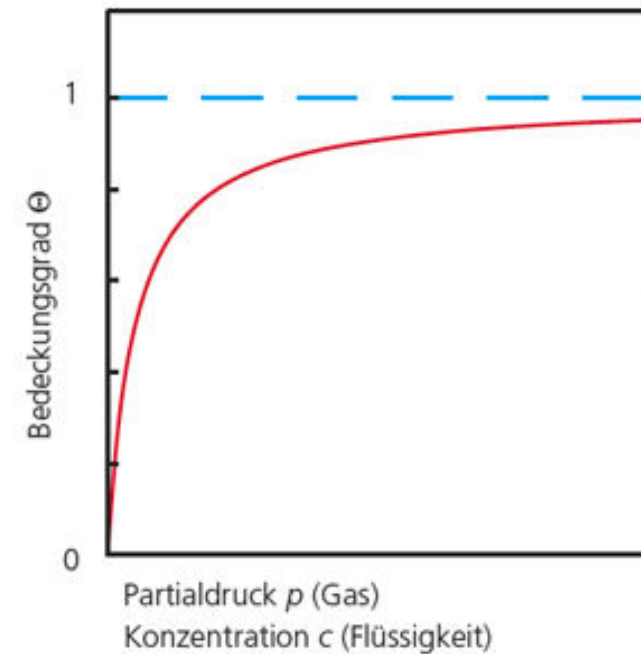
Abhängig von:

- Konzentration oder Partialdruck des Stoffes A
- Wechselwirkung von A mit Oberfläche
- Oberfläche des Adsorptionsmittels





Langmuirsche Adsorptionsisotherme

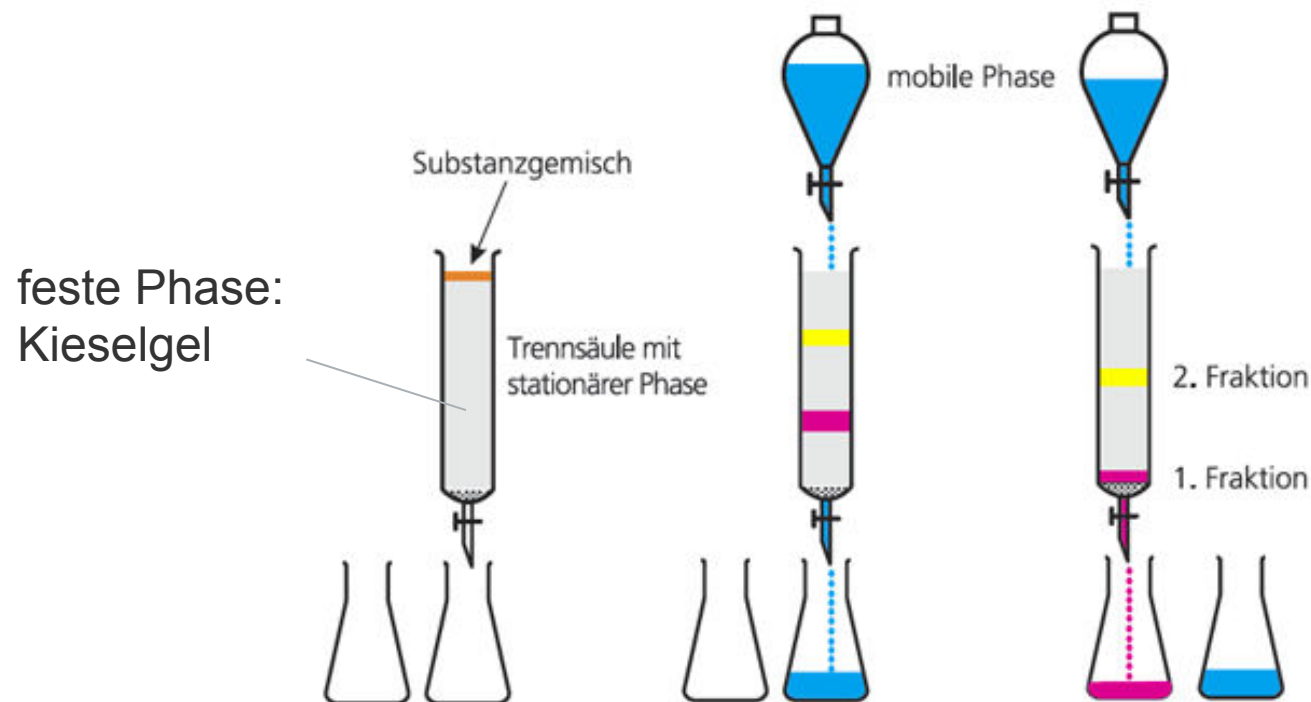


Phase 1	Phase 2	Maß für die Teilchenzahl in Phase P1 P2		Gesetz	Einheit der Konstante
gasförmig	fest	Partialdruck p_A	Bedeckungsgrad Θ	Adsorptionsisotherme $\Theta = \frac{K \cdot p_A}{1 + K \cdot p_A}$	$\frac{1}{\text{Pa}}$
flüssig	fest	Stoffmengen-konzentration $[A]$	Bedeckungsgrad Θ	Adsorptionsisotherme $\Theta = \frac{K \cdot [A]}{1 + K \cdot [A]}$	$\frac{\text{L}}{\text{mol}}$



Adsorption an Oberflächen

→ Anwendung in der Stofftrennung (Chromatographie) - siehe Versuch 6



→ Weitere Anwendung *Carbo Activatus* (Medizinische Aktivkohle)



Adsorption an Oberflächen

→ Anwendung in der Stofftrennung (Chromatographie) - siehe Versuch 6

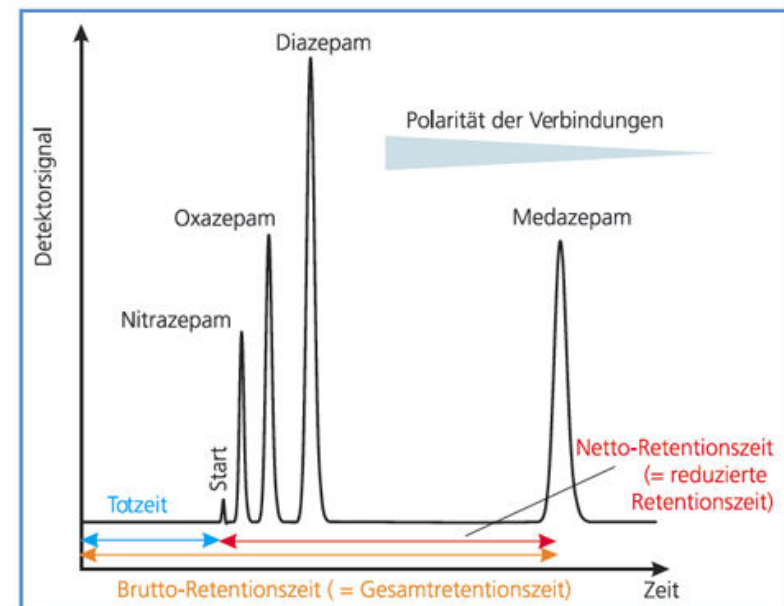
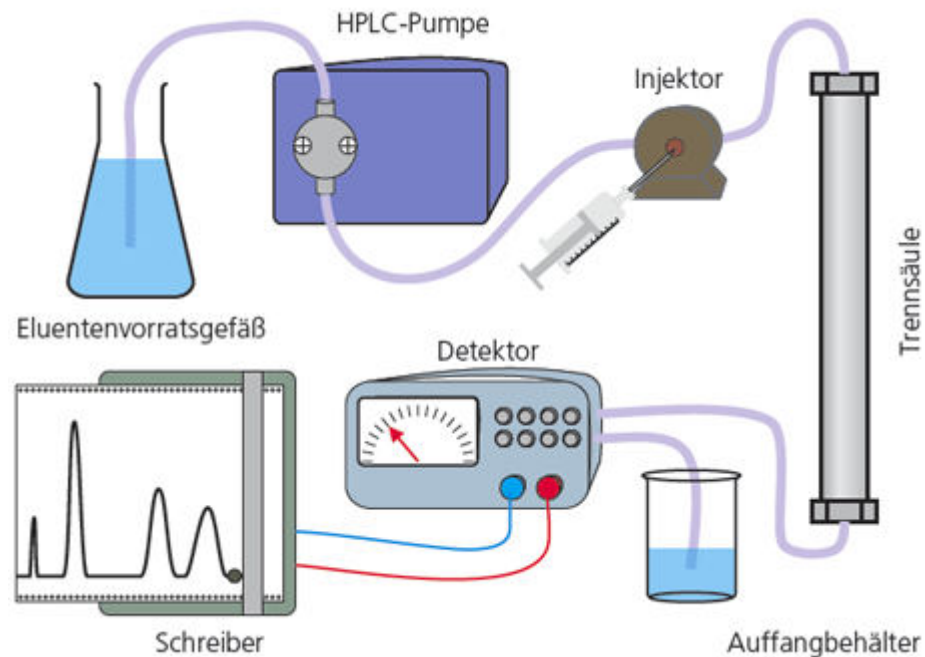


→ Feste Phase: Zellulose



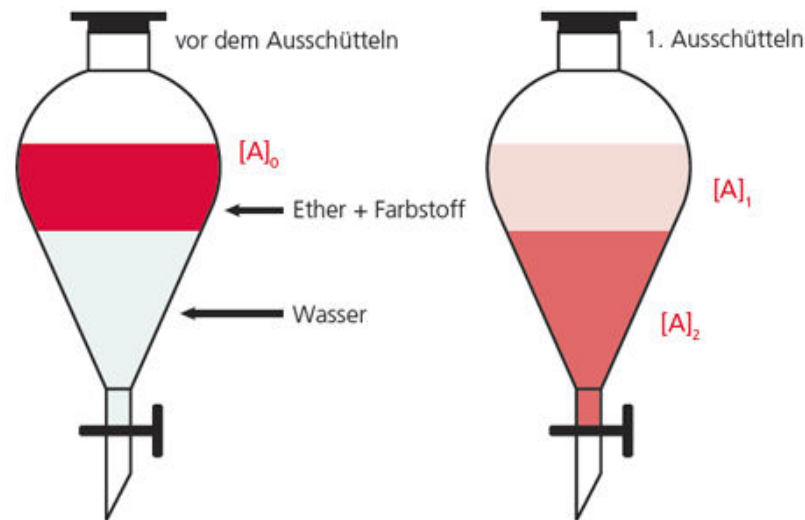
Adsorption an Oberflächen

→ Stofftrennung: HPLC - Hochleistungsflüssigkeitschromatography





Verteilungsgleichgewichte Flüssig/Flüssig



Nernstsches Verteilungsgesetz

$$K = \frac{[A]_{P1}}{[A]_{P2}}$$

P: Phasen

[A]: Konzentration von A in mol/L

K: Verteilungskoeffizient

→ Anwendungen: Stoffreinigung, Blut-Hirn-Schranke



Verteilungsgleichgewichte Flüssig/Flüssig

→ Häufig relevante Verteilung zwischen wässriger und lipophiler Phase

Maß für die Lipophilie eines Stoffes ist
der Verteilungskoeffizient
 **$\lg (K_{\text{Oct/H}_2\text{O}})$ oder $\lg (P)$ (*n*-Octanol /
Wasser)**

$$K = \frac{[A]_{\text{n-Octanol}}}{[A]_{\text{Wasser}}}$$

→ Je größer $\lg P$, umso lipophiler ist ein Stoff



Heterogene Phasengleichgewichte

Name	Struktur	logK _{OW}
Ethanol	<chem>CCO</chem>	-0,31
DDT (Dichlordiphenyltrichlorethan)	<chem>Clc1ccc(cc1)C(CCl)(Cl)c2ccc(Cl)cc2</chem>	6,36
PCBs	<chem>Clc1ccc(cc1)-c2ccc(Cl)cc2</chem>	4,3 – 8,26
Diphenhydramin	<chem>CN(C)CCOC(C1=CC=CC=C1)C2=CC=CC=C2</chem>	3,2
Cetirizine	<chem>Clc1ccc(cc1)C2=CC=CC=C2N3CCN(CC3CCOC(=O)O)C4=CC=CC=C4</chem>	-0,61



Stechmücke

Antihistaminikum
1. Generation - sedierend

Antihistaminikum
2. Generation – nicht sedierend



Verfahren zur Stofftrennung – Destillation

→ Voraussetzung: Stoffgemisch A und B mit unterschiedlichen Siedepunkten der Reinstoffe

→ Phasenübergang flüssig – gasförmig

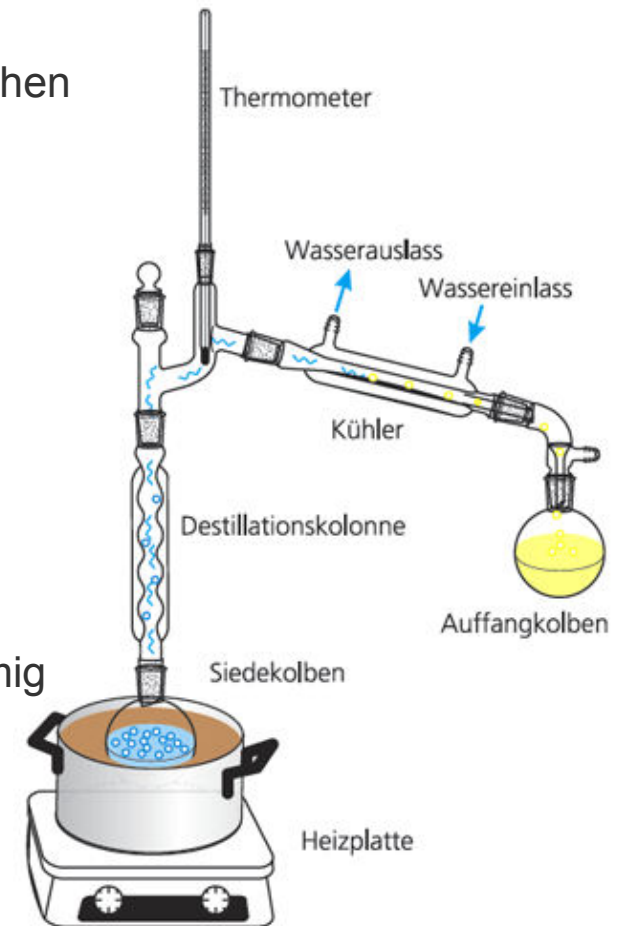
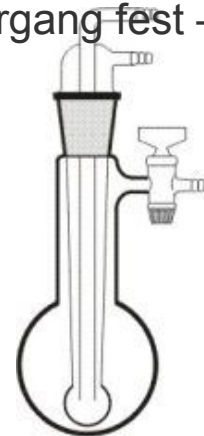
→ Der leichter flüchtige Stoff reichert sich im Destillat an

→ Vakuumdestillation: Destillation unter vermindertem Druck

Verfahren zur Stofftrennung – Sublimation

→ Wie Destillation, aber mit Phasenübergang fest – gasförmig

→ Durchführung im Vakuum





Gefriertrocknung

- Sublimation von Wasser (Eis)
- Lyophilisieren
- Verdampfungsenthalpie hält Wasser in der festen Phase
- Schwerflüchtige Substanzen bleiben als Pulver im Kolben zurück
- Schonende Methode zur Trocknung thermolabiler Verbindungen

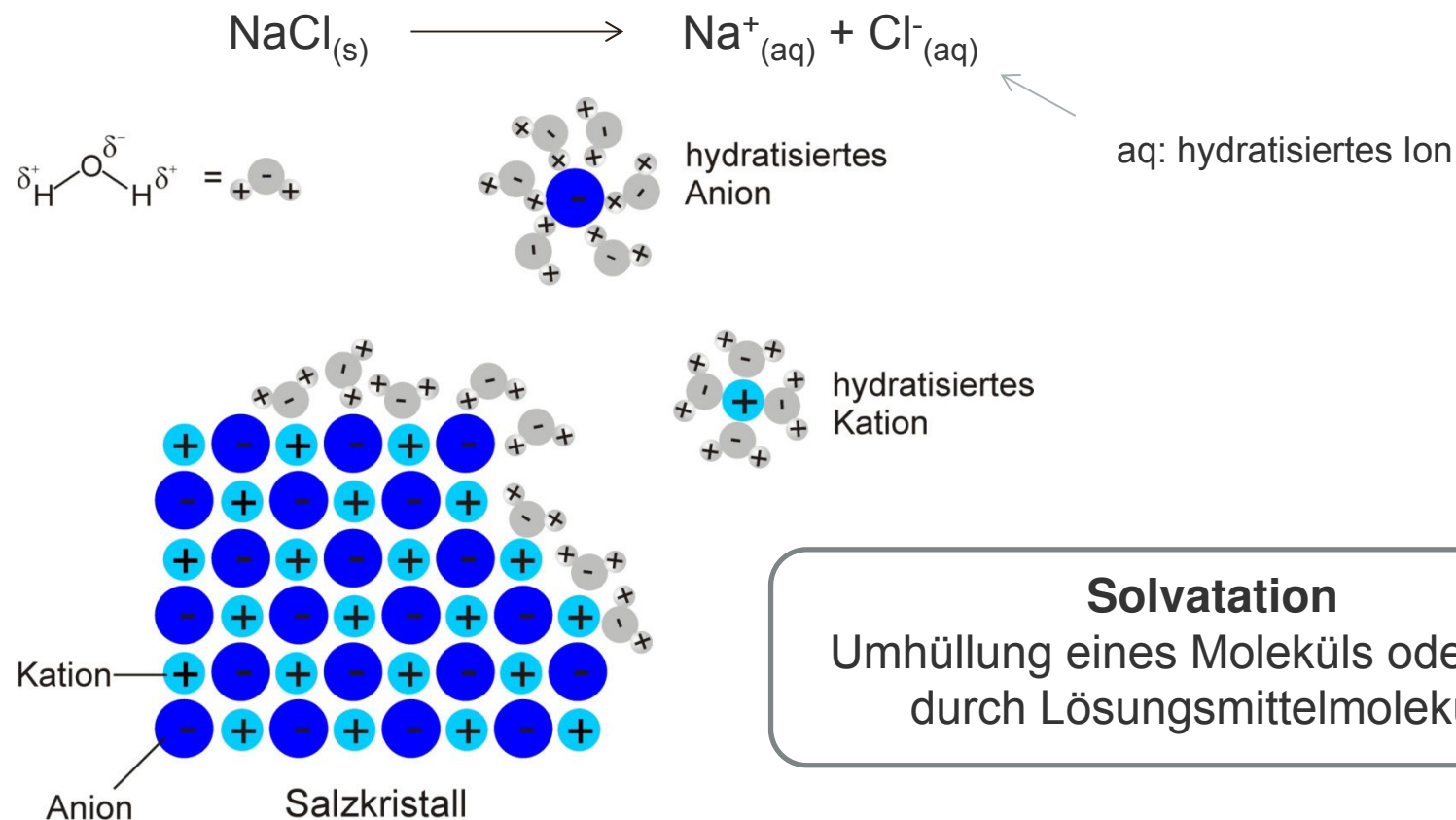




Lösung von Salzen (Fest-Flüssig-Verteilungsgewicht)

→ Salze dissoziieren in Wasser zu hydratisierten Ionen

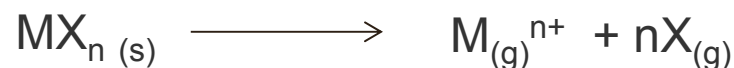
→ Grund für Löslichkeit: **Ionen-Dipol-Wechselwirkung**



→ **Hydratisierungsenergie vs. Gitterenergie des Kristalls**



Gitterenergien ΔH_{gitter} ausgewählter Salze

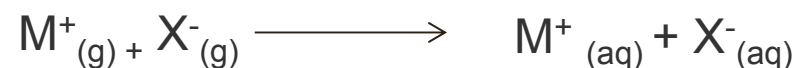


Name	Summenformel	ΔH_{gitter}
Natriumchlorid	NaCl	+ 788 kJ/mol
Kaliumchlorid	KCl	+ 701 kJ/mol
Magnesium(II)chlorid	MgCl ₂	+ 2525 kJ/mol
Calcium(II)chlorid	CaCl ₂	+ 2146 kJ/mol

Die Gitterenergie ist abhängig von Größe und Ladung der Ionen.
Je größer die Ladung und je kleiner der Radius der Ionen ist, umso
höher ist die Gitterenergie



Hydratationsenthalpie ΔH_{Hyd} ausgewählter Ionen



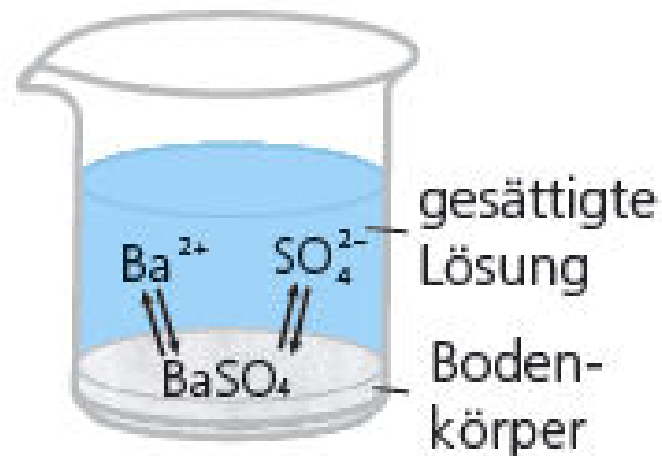
Ion	Radius (10^{-9} m)	ΔH_{hyd} (kJ/mol)
Li^+	0,06	- 508
Na^+	0,095	- 398
K^+	0,133	- 308
Mg^{2+}	0,065	- 1908
Ca^{2+}	0,097	- 1577
Cl^-	0,181	- 376

Die Hydratationsenthalpie ist abhängig von Größe und Ladung der Ionen. Je größer die Ladung und je kleiner der Radius der Ionen ist, umso größer ist die Hydratationsenthalpi



$$L_p = [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{L}^2$$

dabei muss gelten: $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$



Lösungsgleichgewicht

→ aus diesen Informationen lässt sich die gelöste Stoffmengenkonzentration an Ba^{2+} - Kationen bestimmen



Tafelbild Löslichkeitsprodukt



Barium(II)-Ionen sind hochgiftig

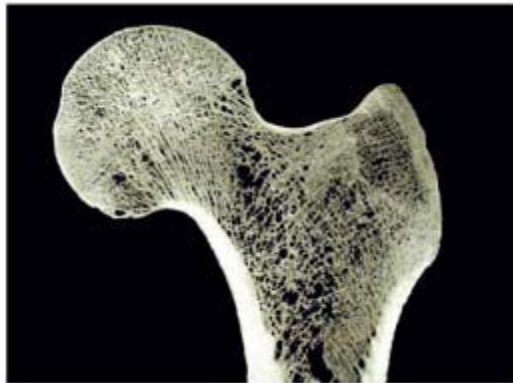
- Ba(II)-Sulfat aber nicht!
- Löslichkeit Ba^{2+} aus BaSO_4 : 1.4 mg / L H_2O
- Löslichkeit Ba^{2+} aus BaCl_2 : 360 g / L H_2O



Röntgenkontrastaufnahme
des Dickdarms



Rolle schwerlöslicher Salze in der Medizin



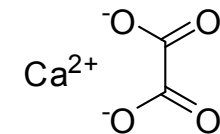
Knochen/Zähne:

Hydroxylapatit: $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$

Fluorapatit: $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$

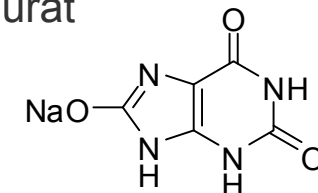


Nierensteine: Calciumoxalat



Akuter Gichtanfall im Großzehengelenk

Gichtanfall: Harnsäure als Natriumurat





Diffusion entlang eines Konzentrationsgradienten

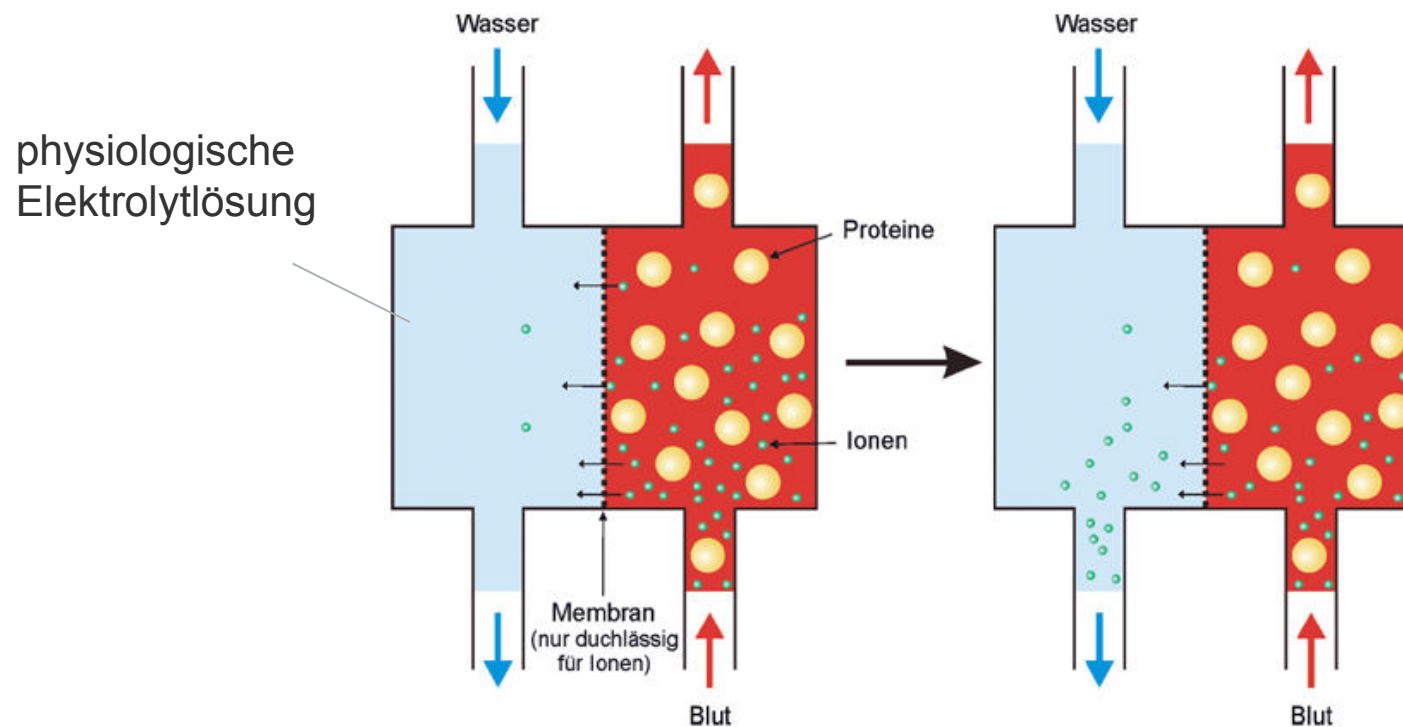
- Passive Diffusion
- Wanderung der Moleküle von hoher zu niedriger Konzentration
- Die Natur ist sozialistisch! Gleichverteilung ist erstrebenswert!
- Zur Ausbildung aktiver Konzentrationsgradienten ist immer Energie und semipermeable Membranen notwendig



Diffusion von Kalium-
permanganat in Wasser

Verteilungsgleichgewichte in Gegenwart von Membranen - **Dialyse**

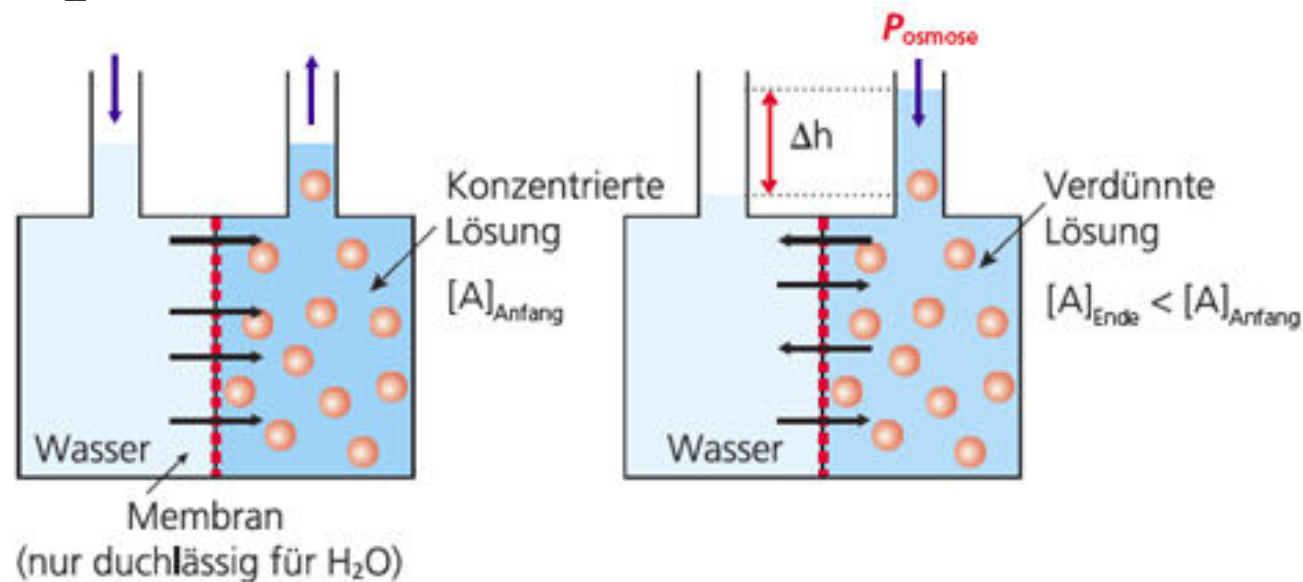
- In homogenen Lösungen: passive Diffusion entlang eines Konzentrationsgradienten
- **Diffusion durch semipermeable Membran = Dialyse**
- Blutreinigung: Trennung von hochmolekularen Blutkomponenten (Proteine) und unerwünschten Stoffwechselprodukten (z. B. Harnstoff)





Verteilungsgleichgewichte in Gegenwart von Membranen - **Osmose**

- Membran ist ausschließlich für das Lösemittel (z. B: Wasser) durchlässig
- Wanderung der Lösemittelmoleküle **von reiner Phase zu konzentrierter Lösung**



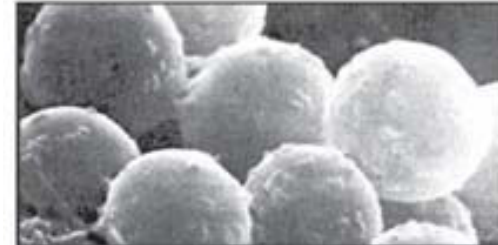
- **Konzentrationsgradient vs. Hydrostatischem Druck**
- Im GGW herrschender Druck: **osmotischer Druck p_{Os}**
- **van't Hoff'sches Gesetz: $p_{Os} = [A] \times R \times T$**

Nur die Anzahl der Teilchen zählt, nicht deren chemische Natur!

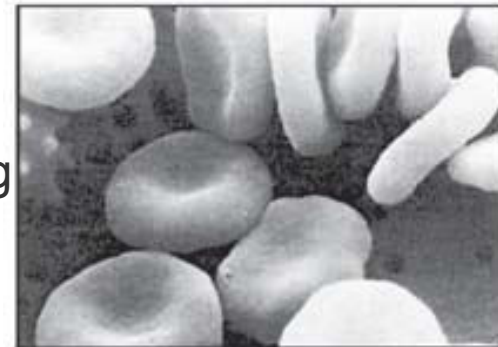


Verteilungsgleichgewichte in Gegenwart von Membranen – **Osmose** **Beispiel: Erythrocyten**

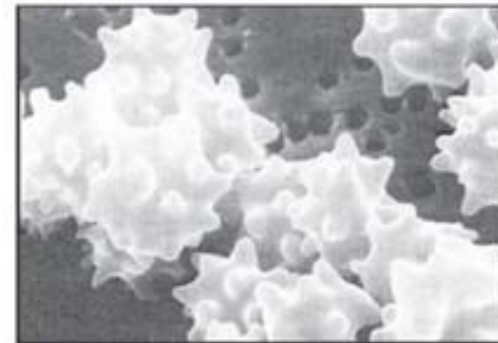
hypotone Umgebung
 $p_{\text{osLösung}}$ niedrig



isotonische Umgebung



hypertone Umgebung
 $p_{\text{osLösung}}$ hoch



Prinzip der Elektroneutralität – **Donnan-Gleichgewicht**
→ Beim Konzentrationsausgleich darf es zu keiner Ladungstrennung kommen!

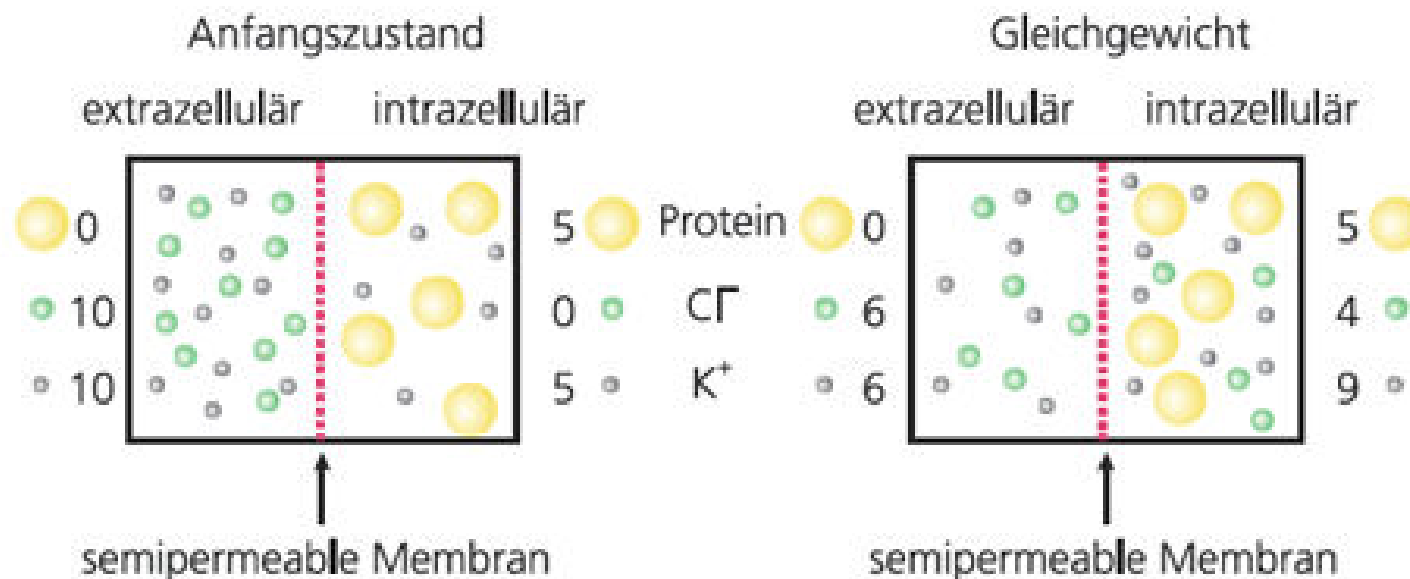
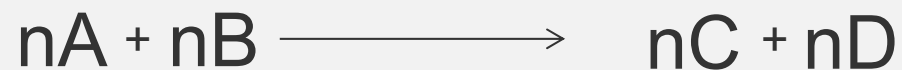


Abbildung 4.16: Das Donnan-Gleichgewicht. Wenn zwei Elektrolytlösungen unterschiedlicher Konzentration durch eine semipermeable Membran getrennt sind, kommt es zur Diffusion. Liegen in einer Lösung aber auch Ionen vor, die die Membran nicht passieren können (zum Beispiel geladene Proteine), so kann sich kein Konzentrationsausgleich einstellen. Die notwendige Elektroneutralität der Lösungen erzwingt eine Ungleichverteilung einzelner Ionensorten auf beiden Seiten der Membran.



Chemische Reaktionen = Stoffumwandlungen

stöchiometrische
Faktoren



Edukt(e)
(Reaktanden)

Produkt(e)

Tafelbild: Knallgasreaktion



Stöchiometrische Faktoren n:

- **Bestimmen Anzahl beteiligter Moleküle**
- **Stoffmenge n in mol**
- **Massen m in g ($m = n \times M$)**

Erhaltungsgrößen bei Chemischen Reaktionen:

- **Zahl der Atome**
- **Masse**
- **Ladung**

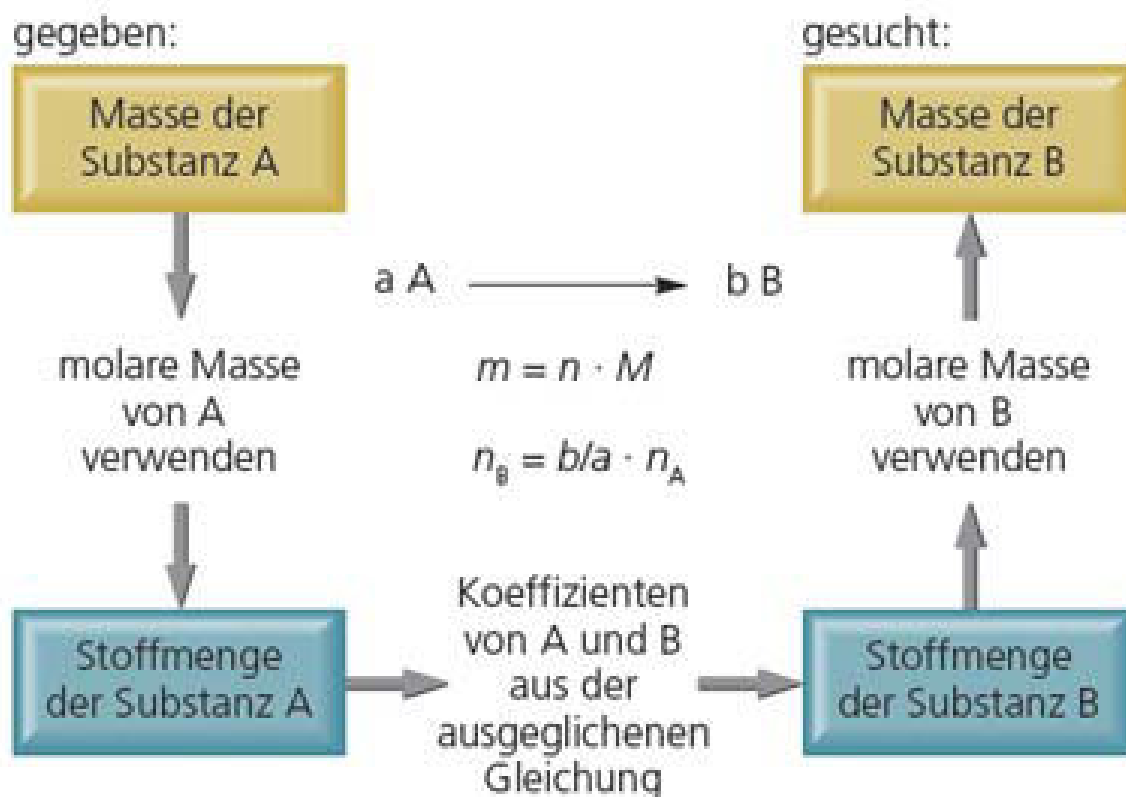


Abbildung 5.2: Stöchiometrisches Rechnen. Die Masse m eines in einer Reaktion gebildeten Produktes B kann mithilfe der Masse des verbrauchten Eduktes A berechnet werden. Benötigt werden dazu die molaren Massen M und die richtigen stöchiometrischen Koeffizienten.

Nach: Brown, T.L., LeMay, H.E. & Bursten, E.B. (2007)



Thermodynamik

Energetische Betrachtungen Chemischer Reaktionen



$$\Sigma \text{BDE}_{\text{H}_2 \text{ und } \text{O}_2} < \text{BDE}_{\text{Wasser}}$$

→ Die Chemischen Bindungen im Wasser enthalten weniger Energie als die chemischen Bindungen im H_2 und O_2

BDE: Bindungsdissoziationsenergien



Die **Thermodynamik** einer Reaktion beschreibt die Änderung der Energiezustände der Moleküle während der Reaktion

Die **Kinetik** einer Reaktion beschreibt die Geschwindigkeit mit der sich die Konzentration der Edukte und Produkte ändern, also mit welchem Tempo das Gleichgewicht erreicht wird



1. Hauptsatz der Thermodynamik

Energie kann weder erschaffen, noch vernichtet werden

Erscheinungsformen der Energie

- Energie in chemischen Bindungen (chemische Energie)
- Thermische Energie (Wärme)
- Elektromagnetische Strahlung
- Elektrische Energie (Redox-Reaktionen)
- Mechanische Energie (E_{kin} und E_{pot})

Einheiten der Energie: **Joule (J)**

$$1 \text{ J} = 0.24 \text{ cal}$$

$$1 \text{ cal} = 4.19 \text{ J}$$

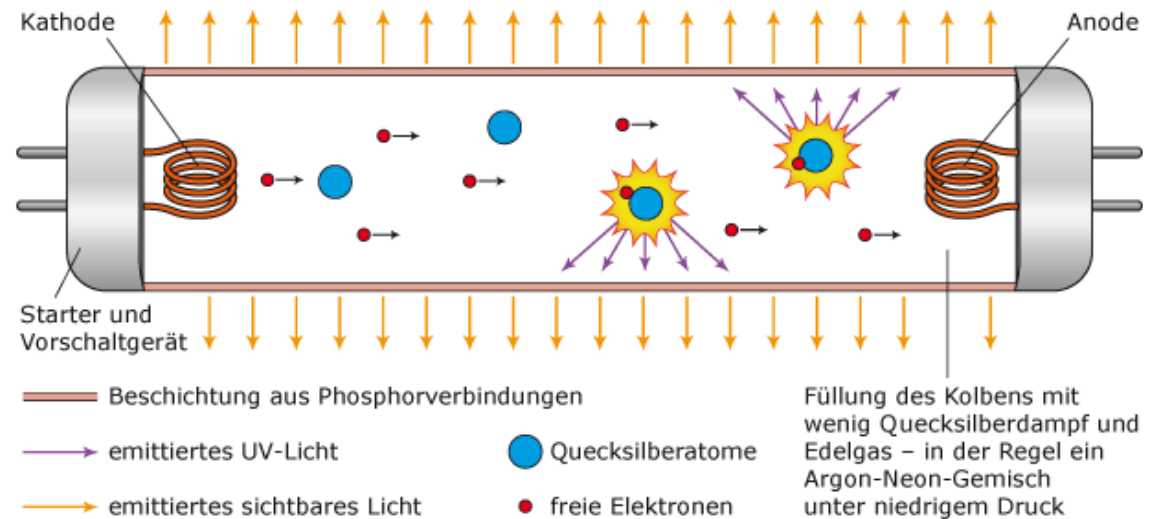
$$1 \text{ J} = 1 \text{ Nm} = 1 \text{ Ws}$$



Umwandlung:
chemische Energie - Licht



Umwandlung:
elektrische Energie - Licht



Energiesparlampe
= Sinnloser Scheiß





Offenes System

→ Energie und Stoffaustausch mit Umgebung

Geschlossenes System

→ Energieaustausch mit der Umgebung

Abgeschlossenes System

→ Kein Energieaustausch und kein Materieaustausch mit der Umgebung





Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^0$

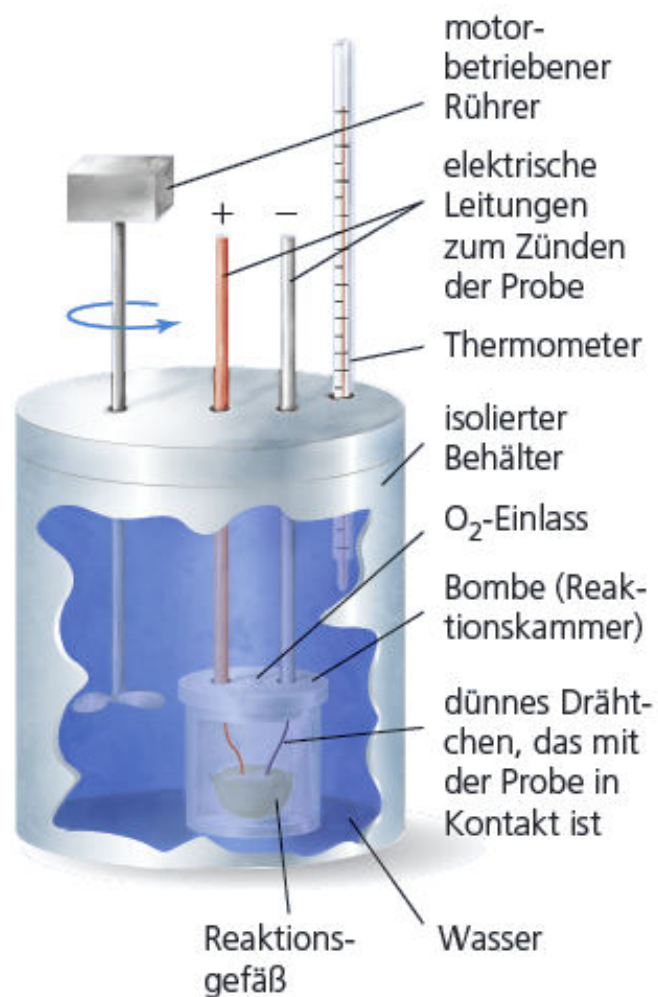
Die Standardbildungsenthalpie entspricht der Reaktionsenthalpie, die bei der Bildung von 1 Mol einer chemischen Verbindung aus den Elementen in Ihrer stabilsten Modifikation unter Standardbedingungen frei wird

Die Standardbildungsenthalpie von Elementen in Ihrer stabilsten Modifikation ist Definitionsgemäß gleich Null

**Beispiel Tafel $\Delta_f H^0$
von Glucose**



Bombenkalorimeter

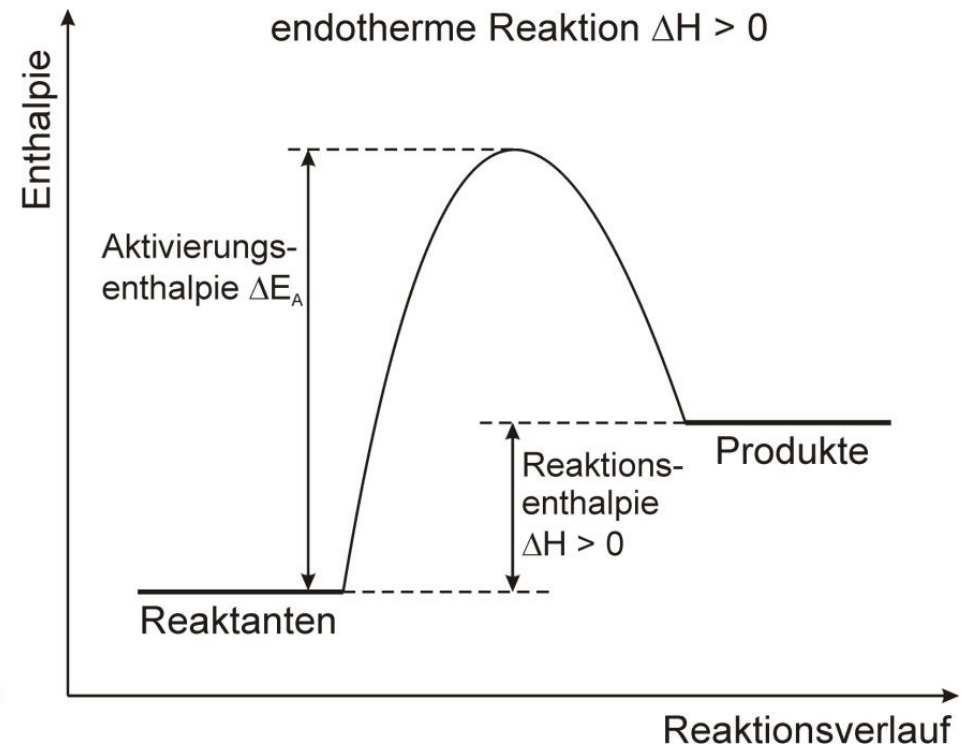
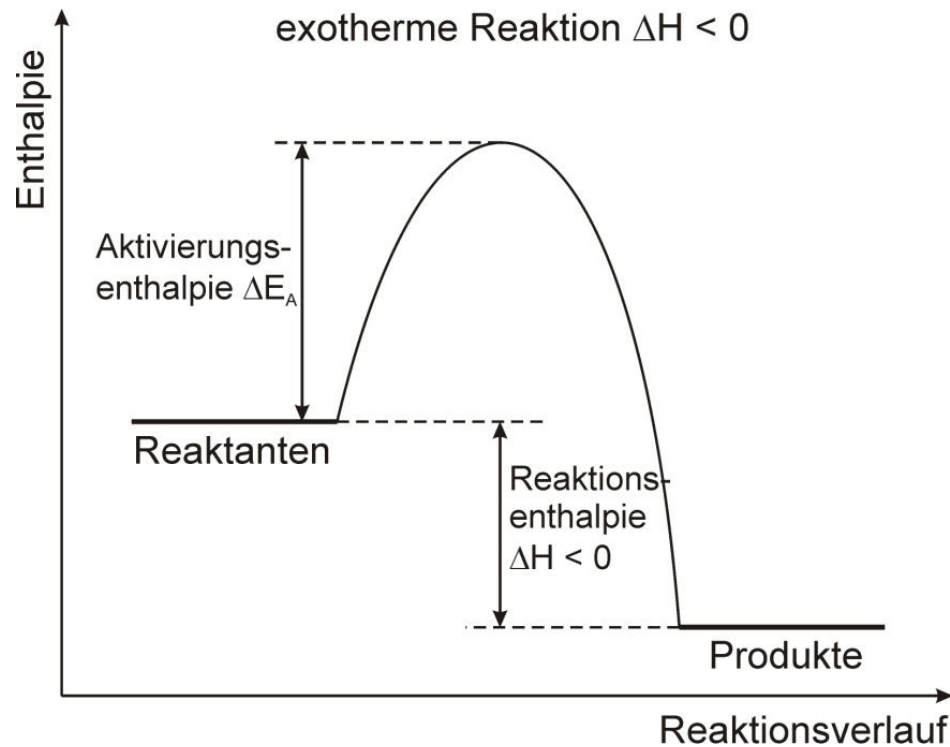


Bombenkalorimeter

Aus: Brown, T.L., LeMay, H.E. & Bursten, E.B. (2007)



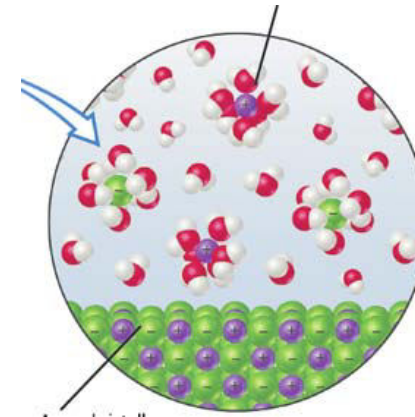
Exotherme vs. Endotherme Reaktionen





Warum laufen auch endotherme Prozesse ($\Delta H > 0$) freiwillig ab ?

- Endothermes lösen von Salzen (z. B. NH_4Cl)
- Verdampfung von Wasser



Entropie S

- Maß für die Unordnung eines Zustands
- Zweite Triebkraft einer Reaktion (neben $\Delta H < 0$) ist die Zunahme der Unordnung des Systems

$\Delta S > 0$: Unordnung nimmt zu - günstig

$\Delta S < 0$: Unordnung nimmt ab - ungünstig



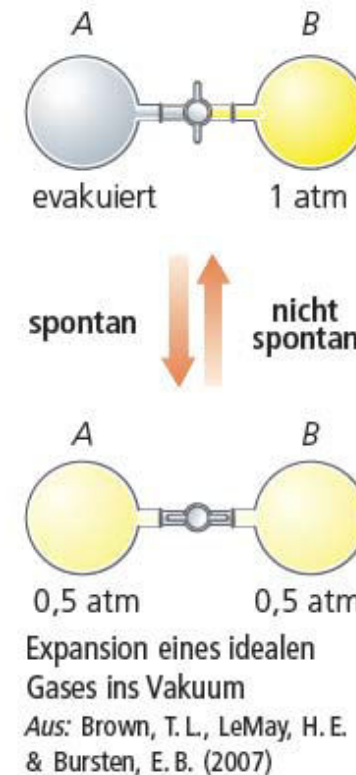
2. Hauptsatz der Thermodynamik

Bei einem Prozess in einem *abgeschlossenen System* muss sich die Reaktionsentropie erhöhen oder konstant bleiben $\Delta S \geq 0$

$\Delta S = 0$: reversibler Prozess

$\Delta S > 0$: irreversibler Prozess

! Für Chemische Reaktionen in einem offenen oder geschlossenen System gilt dieser Zusammenhang nicht – Reaktionen können daher auch bei Entropieabnahme ablaufen !





Triebkraft einer chemische Reaktion: Gibbs-Helmholtz-Gleichung

Gibbs Energie

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$\Delta H < 0$: *Exotherm*

$\Delta H > 0$: *Endotherm*

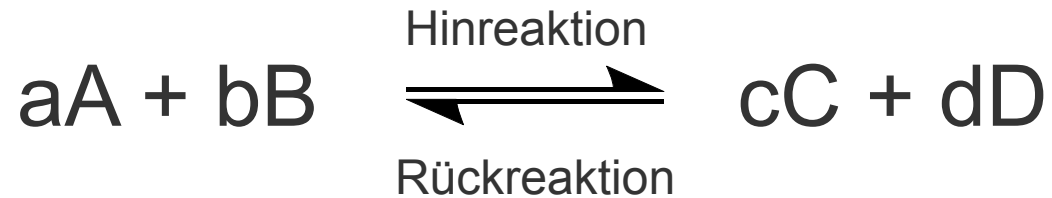
$\Delta G < 0$: *Exergon*

$\Delta G > 0$: *Endergon*

ΔH : Reaktionsenthalpie (Aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge)

ΔS : Reaktionsentropie (Maß für die Unordnung des Systems)

ΔH	ΔS	ΔG	Prozess ist
< 0	> 0	< 0	immer freiwillig
> 0	< 0	> 0	nie freiwillig
< 0	< 0	> 0 < 0	bei hoher Temperatur nicht freiwillig bei niedriger Temperatur freiwillig, wenn $T < \Delta H/\Delta S$
> 0	> 0	< 0 > 0	bei niedriger Temperatur nicht freiwillig bei hoher Temperatur freiwillig, wenn $T > \Delta H/\Delta S$



Tafelbild – Gleichgewichtskonstante K

$K > 1$ Reaktion läuft in Richtung Produkte – GGW liegt rechts

$K = 1$ Gleichgewicht liegt in der Mitte

$K < 1$ GGW. liegt auf Seiten der Edukte

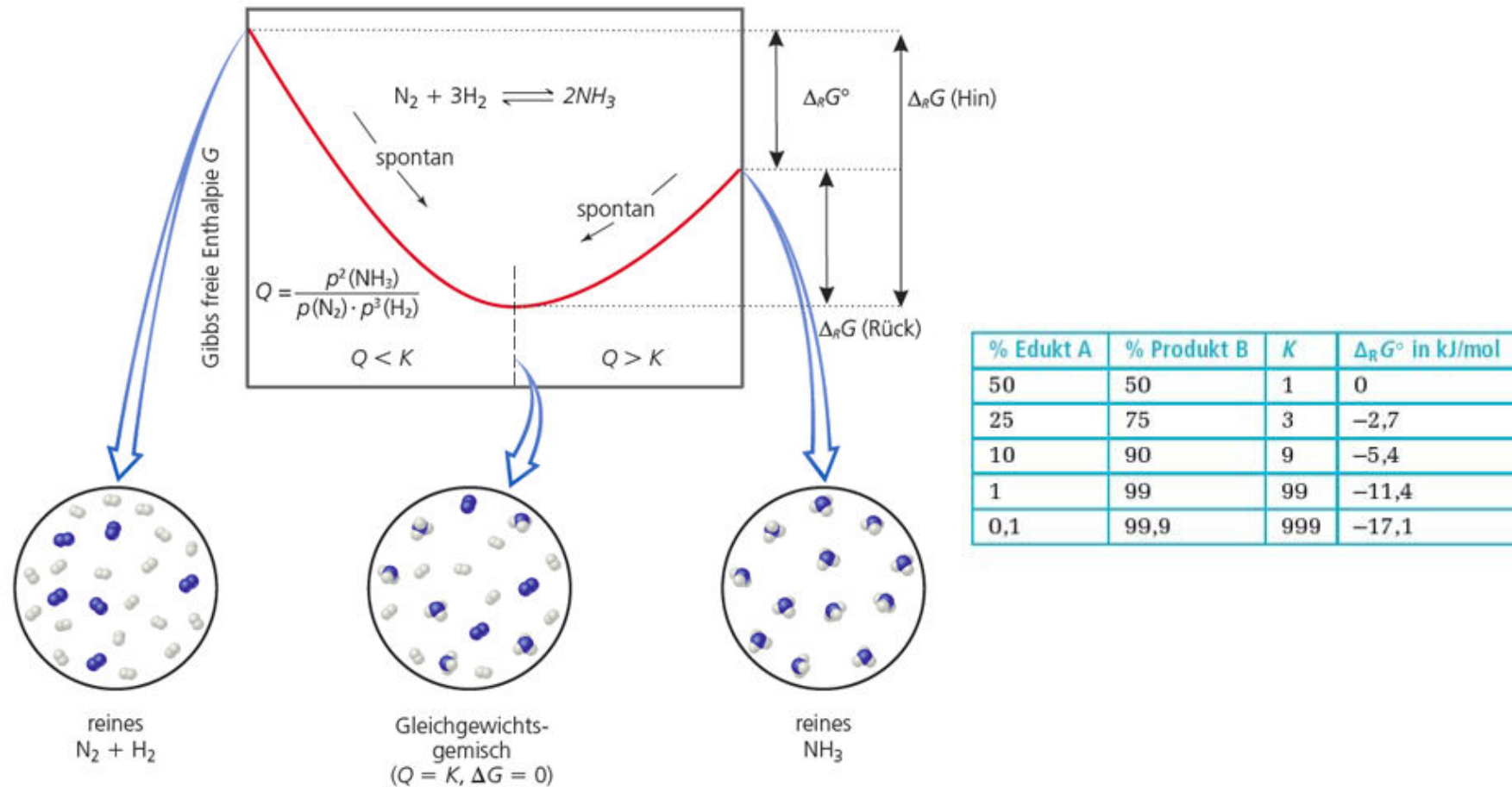


Abbildung 5.10: Gibbs Energie G und Gleichgewicht. Wenn beim Haber-Bosch-Verfahren die Reaktionsmischung zu viel N_2 und H_2 enthält ($Q < K$), findet spontan die Hinreaktion statt ($\Delta_R G(\text{Hin}) < 0$). Ist hingegen zu viel Ammoniak vorhanden und ist damit $Q > K$, dann findet spontan die Rückreaktion statt ($\Delta_R G(\text{Rück}) < 0$). Im Gleichgewicht ist dann $Q = K$ und $\Delta_R G(\text{Hin}) = \Delta_R G(\text{Rück})$ und damit $\Delta_R G = 0$.

Nach: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)



Prinzip des kleinsten Zwangs

Prinzip von Le Chatelier

Bei Störung eines chemischen Gleichgewichts durch Änderung von Temperatur, Druck oder Konzentration, verschiebt sich das Gleichgewicht entgegen dieser Störung

- **Endotherme Reaktionen und Temperaturerhöhung:**
GGW verschiebt sich zu Produkten
- **Exotherme Reaktionen und Temperaturerhöhung:**
GGW verschiebt sich zu Edukten



Prinzip des kleinsten Zwangs - Konzentrationseffekte

$A + B \rightleftharpoons C + D$	Veränderung der Gleichgewichtslage
Zugabe von A oder B	Verschiebung nach rechts
Entfernung von A oder B	Verschiebung nach links
Zugabe von C oder D	Verschiebung nach links
Entfernung von C oder D	Verschiebung nach rechts

→ Änderung von Druck (p) und Volumen (V) ist nur bei Änderung der Anzahl an Gasteilchen relevant



ΔH	ΔS	ΔG	Prozess ist
< 0	> 0	< 0	immer freiwillig
> 0	< 0	> 0	nie freiwillig
< 0	< 0	> 0 < 0	bei hoher Temperatur nicht freiwillig bei niedriger Temperatur freiwillig, wenn $T < \Delta H/\Delta S$
> 0	> 0	< 0 > 0	bei niedriger Temperatur nicht freiwillig bei hoher Temperatur freiwillig, wenn $T > \Delta H/\Delta S$

Tabelle 5.3: Zusammenhang zwischen Gibbs Energie, Enthalpie und Entropie



In Zellen: kein thermodynamisches GGW sondern Fließgleichgewicht

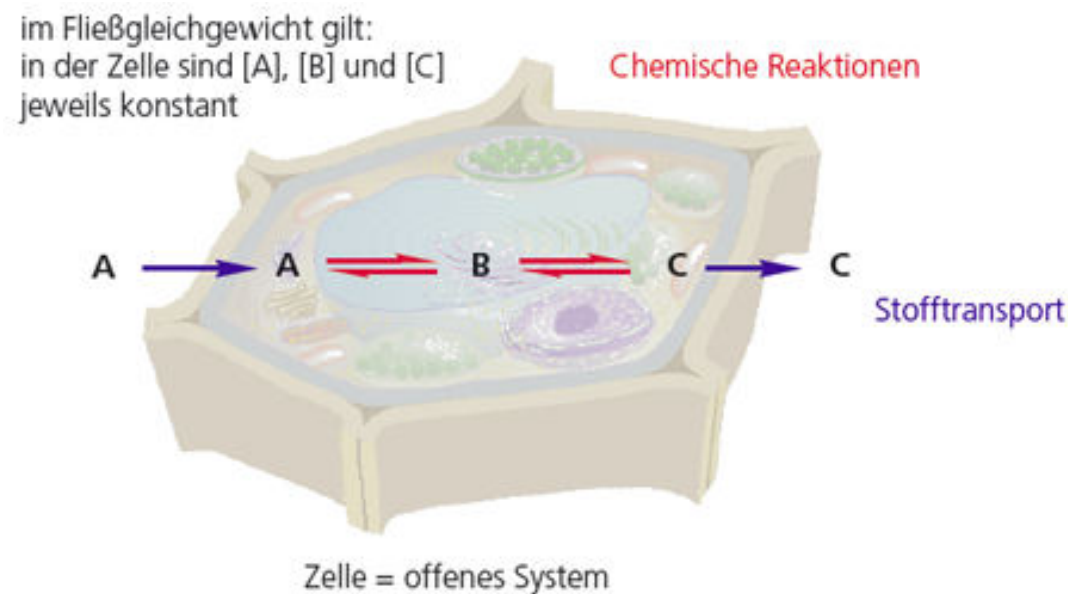


Abbildung 5.13: Fließgleichgewicht. Das Fließgleichgewicht hat sich dann eingestellt, wenn A genauso schnell zugeführt wird, wie C aus der Zelle abgeführt wird. Die Stationärkonzentration des Stoffes B hängt daher von den Geschwindigkeiten der Stofftransporte von A und C ab.



Headline (max. zweizeilig/linksbündig)

Headline (Ausrichtung am Fuß) 24 pt – Standard

Text linksbündig / 20 pt / Zeilenabstand 1-fach

Text 80 % Schwarz

Text

- Anstrich Ebene 1
 - Anstrich Ebene 2
 - Anstrich Ebene 3
 - Anstrich Ebene 4
 - Anstrich Ebene 5

Text

Text

Text

① Bildunterschrift

Bildunterschrift



Headline (max. zweizeilig/linksbündig)

Headline (Ausrichtung am Fuß) 24 pt – Standard

Dit, verillan venissi tem nisisim vero dolum eu feummolore dolorpercil delit veliquamet accum venim enibh ea consed er augue dunt vel dolesto commy nonsent vendrero eu feugue minim quat atin utpating eugait ilit prat. Er sumsan henim il ip elit vel inibh exeraestio dolum eu feugait nullandreet num zzriure tat ut wis dolorem iril irit dit et ilit wis eugiamc onsequi psuscita cons del in henim dolor si.

Equat, susto eseniamet wis duip ero do odionum diam quis dio dui nullum odionse enisil utpatin velis dolorem zzriure eugiam, velit, conse tat nostism oloborper se vel dolortinim vel dip essi. Ut la feugait lam, quam iusciduis autem qui blaor ip et auguercil ipit dui er ilismol tatuer iuscili quiscin ullamet lobore. Equat, susto eseniamet wis duip ero do odionum diam quis dio dui nullum odionse enisil utpatin velis dolorem zzriure eugiam, velit, conse.



Kapitel 1

Er sumsan henim il ip elit vel inibh exeraestio dolum
eu feugait nullandreet num zzriure tat ut wis
dolorem iril irit dit et ilit wis eugiamc onsequi
psuscula cons del in henim dolor si.



Danke.

Kontakt:

Dekanat

Musterstraße 00, 72074 Tübingen

Telefon: +49 7071 29-00000

Telefax: +49 7071 29-0000

dekanat@uni-tuebingen.de



Einführung in die Chemie für Medizintechnik

Säure/Base
Puffer
Redoxreaktionen

Prof. Dr. Boris J. Nachtsheim



Säuren, Basen und Redoxchemie



Säuren

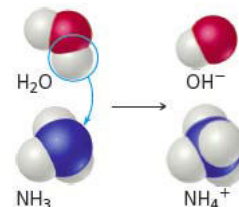
Brønsted-Säure → Protonendonor

Lewis-Säure → Elektronenakzeptor

Basen

Brønsted-Base → Protonenakzeptor

Lewis-Base → Elektronendonor



Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)

→ Im Allgemeinen ist mit dem Begriff Säure/Base die Brønsted-Definition gemeint



Tafelbild – Brønsted-Säure in wässrigen Medien
Amphoterer Charakter des Wassers



Ampholyt

Teilchen, dass sowohl als Säure, als
auch als Base reagieren kann



Starke Säuren	Starke Basen
Chlorwasserstoffsäure HCl	Hydroxide der Alkalimetallkationen: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH
Bromwasserstoffsäure HBr	Hydroxide der Erdalkalimetallkationen Ca(OH) ₂ , Sr(OH) ₂ , Ba(OH) ₂
Iodwasserstoffsäure HI	
Perchlorsäure HClO ₄	
Salpetersäure HNO ₃	
Schwefelsäure H ₂ SO ₄	
Mittelschwache und schwache Säuren	Schwache Basen
Essigsäure H ₃ CCOOH	Ammoniak NH ₃
Phosphorsäure H ₃ PO ₄	
Fluorwasserstoff HF	

Tabelle 5.2: Häufig verwendete starke und schwache Säuren und Basen

Säure/konjugierte Base Chemische Formel pK_s/pK_b	Bedeutung
Chlorwasserstoff/Chlorid HCl/Cl^- -6/20	Starke Mineralsäure, eine Lösung von HCl-Gas in Wasser heißt Salzsäure, Magensaft (pH 1-2) enthält Salzsäure.
Salpetersäure/Nitrat $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ -1,3/15,3	Starke Mineralsäure, wird zum Trennen von Gold und Silber verwendet (Scheidewasser), Nitrate sind Bestandteil von Düngemitteln.
Ameisensäure/Formiat $\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-$ 3,8/10,2	Konservierungsstoff, Nesselgift bei Pflanzen und Tieren (zum Beispiel Brennnessel, Ameise)
Essigsäure/Acetat $\text{H}_3\text{C-CO}_2\text{H}/\text{H}_3\text{C-CO}_2^-$ 4,8/9,2	Haushaltessig enthält ca. 5 Prozent Essigsäure, Essigsäure wird als Säuerungsmittel in der Lebensmittelindustrie verwendet.
Hypochlorige Säure/Hypochlorit HOCl/OCl^- 7,5/6,5	Desinfektionsmittel mit bleichender und oxidierender Wirkung (► Kapitel 7.3), Eau de Javelle ist eine wässrige Lösung von Kaliumhypochlorit.
Ammoniumion/Ammoniak $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 9,3/4,7	Eine Lösung von NH_3 -Gas in Wasser heißt Salmiak-Geist, NH_3 ist ein starkes Zellgift, bei Niereninsuffizienz oder genetischen Defekten im Harnstoffzyklus (► Kapitel 12.3.1) wird vermehrt Ammoniak gebildet.
Blausäure/Cyanid HCN/CN^- 9,4/4,6	Hochtoxisch durch Blockade der Atmungskette, Tod durch inneres Erstickern (► Kapitel 8.6), Bittermandelgeruch

Tabelle 6.1: Wichtige einprotonige Säuren und Basen [wird fortgesetzt]

Säure/konjugierte Base Chemische Formel pK_s/pK_b	Bedeutung
Schwefelsäure/Hydrogensulfat $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ -3/17	Starke Mineralsäure; eine der wichtigsten Chemikalien für die chemische Industrie
Hydrogensulfat/Sulfat $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ 1,9/12,1	Gips (CaSO_4), Bittersalz (MgSO_4) und Glaubersalz ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) werden als Laxantien (Abführmittel) eingesetzt (► Kapitel 4.9).
Kohlensäure/Hydrogencarbonat $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})/\text{HCO}_3^-$ 6,3/7,7	Wichtiges Puffersystem im Menschen (► Kapitel 6.9), Natron (Backpulver) = NaHCO_3
Hydrogencarbonat/Carbonat $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 10,3/3,7	Carbonate bilden wichtige Gesteine (► Kapitel 1.9), Na_2CO_3 = Soda
Oxalsäure/Hydrogenoxalat $\text{HO}_2\text{C-CO}_2\text{H}/\text{HO}_2\text{C-CO}_2^-$ 1,5/12,5	Rhabarber enthält viel Oxalsäure (in Form von Salzen)
Hydrogenoxalat/Oxalat $\text{HO}_2\text{C-CO}_2^-/-\text{O}_2\text{C-CO}_2^-$ 4,2/9,8	Nierensteine bestehen häufig aus Calciumoxalat (► Kapitel 4.9).
Phosphorsäure/Dihydrogenphosphat $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 2,1/11,9	Als Ester (► Kapitel 11.9) zum Beispiel Bestandteil von ATP (Energieüberträger), RNA und DNA, Phospholipiden; Lebensmittelzusatzstoff (zum Beispiel in Cola)

Tabelle 6.2: Wichtige mehrprotonige Säuren und Basen [wird fortgesetzt]



pH-Werte in verschiedenen Flüssigkeiten

Flüssigkeit	pH
0.1 M HCl	1
Magensaft	0.8 – 1.5
Cola	2.5-3.0
Essig	2.4-3.4
Wein	3.8
Schweiß	4.0-6.8
Kaffee	5.0
Urin	5.5-7.5
Speichel	6.4
Blut	7.4
Seife	8 – 10.0
Pankreassaft	7.7
0.1 M NaOH	13



Säure/Base – Titration (pH-Wert-Bestimmung)

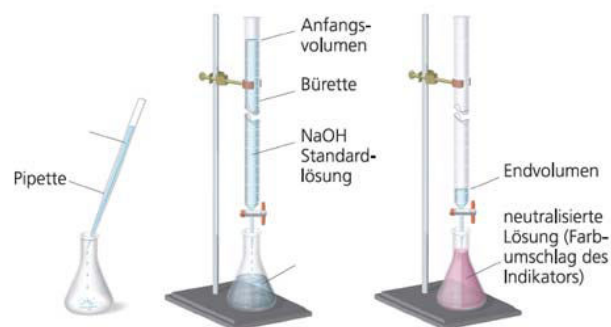
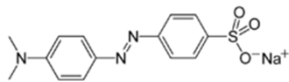


Abbildung 6.6: Titration. Der Gehalt einer Säurelösung unbekannter Konzentration kann durch die Zugabe einer NaOH-Standardlösung bekannter Konzentration bestimmt werden. Säure und Lauge neutralisieren sich. Am Äquivalenzpunkt tritt ein *pH*-Sprung auf, der sich mit Farbindikatoren anzeigen lässt. Aus dem verbrauchten Volumen Maßlösung kann dann der Gehalt der Säurelösung berechnet werden.

Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)



Methylorange



Farbumschlag des Indikators
Methylorange
Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E.
& Bursten, E. B. (2007)



Säure/Base - Indikatoren

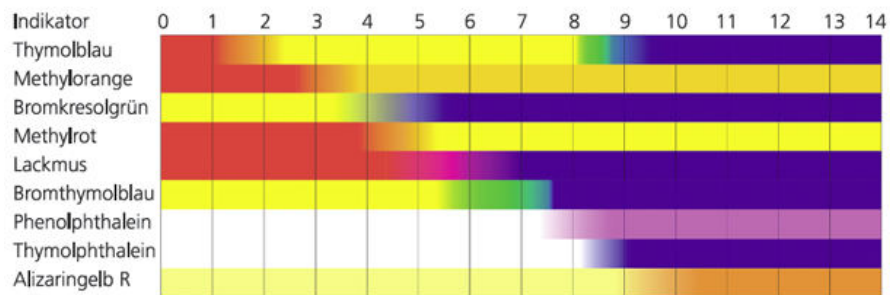
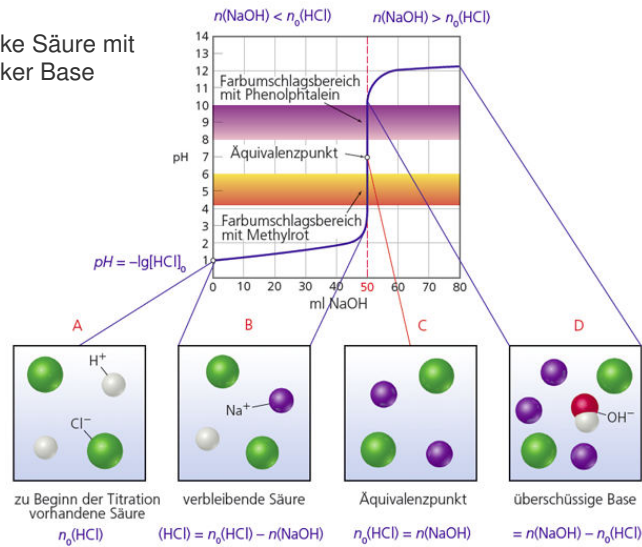
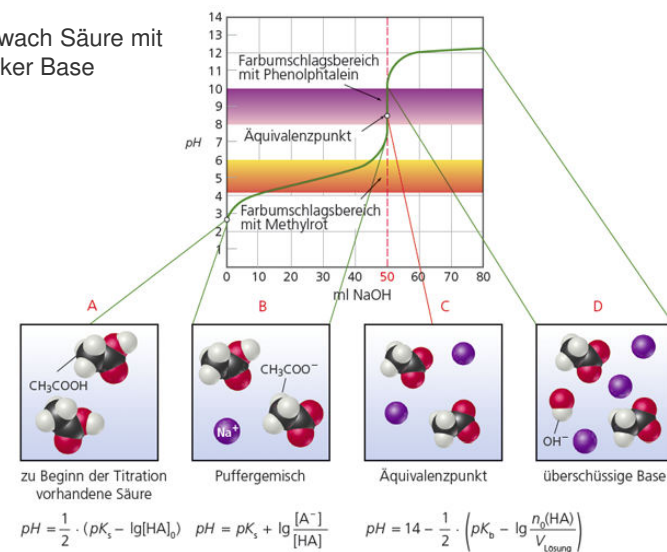


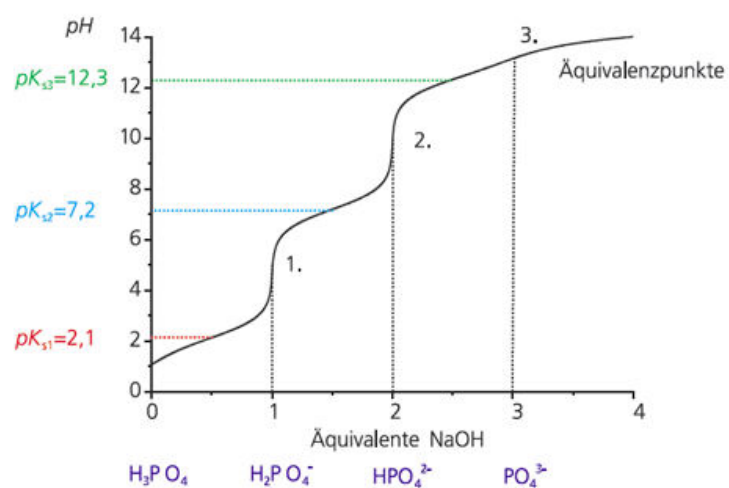
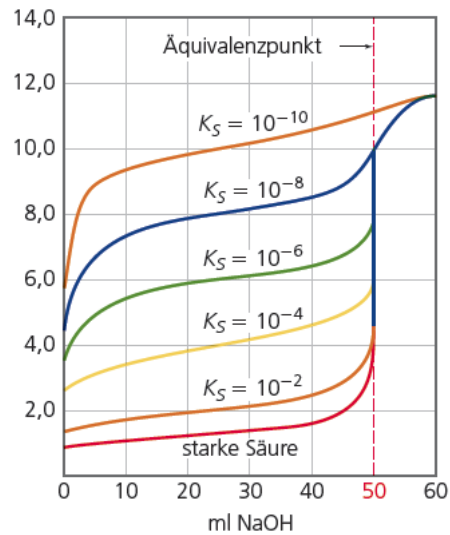
Abbildung 6.4: Farbindikatoren. Je nach Säure- und Basestärke der Indikatoren sind diese in verschiedenen pH -Bereichen einsetzbar. Der Umschlagspunkt umfasst in etwa 2 pH -Einheiten. Manche Indikatoren, wie zum Beispiel Thymolblau, ändern ihre Farbe zweimal.

starke Säure mit
starker Base



schwach Säure mit
starker Base







Puffer = Kombination aus (a) schwacher Säure und Ihrem Salz oder
(b) schwacher Base und Ihrem Salz

Henderson/Hasselbalch-Gleichung beschreibt pH-Wert von Puffern

Tafelbild: Essigsäure / Acetatpuffer

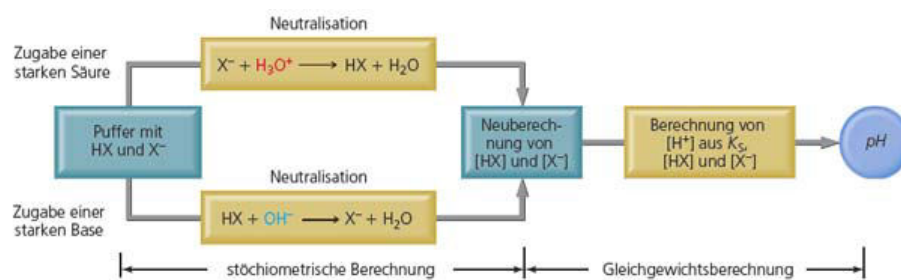


Abbildung 6.10: pH-Wert-Änderung in einer Pufferlösung bei Zugabe von Säure oder Base. Eine zugesetzte Säure oder Base wird quantitativ durch die Base oder Säure des Puffers abgefangen (neutralisiert). Dadurch ändert sich das Verhältnis von X⁻ zu HX des Puffers. Die Neuberechnung des pH-Wertes erfolgt wiederum mit der Henderson-Hasselbalch-Gleichung.

Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)



Dihydrogenphosphat/ Hydrogenphosphat $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 7,2/6,8	Wichtige Puffersubstanzen in der Biochemie (► Kapitel 6.9)
Hydrogenphosphat/Phosphat $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 12,3/1,7	Als Hydroxylapatit Bestandteil der Knochen, als Fluorapatit Bestandteil des Zahnschmelzes (► Kapitel 4.9); Phosphate sind Bestandteil von Düngern.
Schwefelwasserstoff/ Hydrosulfid $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ 7,0/7,0	Übel riechendes, sehr giftiges Gas, Geruch nach faulen Eiern, entsteht bei der Zersetzung von Proteinen (Eiweiß), Atemgift (Giftigkeit vergleichbar mit Blausäure!)
Hydrosulfid/Sulfid $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ 13,0/1,0	Mineralien und Erze enthalten häufig Metallsulfide, wichtige Quellen für die Darstellung von Metallen.
Weinsäure/Hydrogentartrat $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H} / \text{HO}_2\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2^-$ 3,0/11,0	Lebensmittelzusatzstoff, Säure und Salze kommen in vielen Früchten vor, Weinsäure bestimmt den Säuregehalt von Wein, Kaliumhydrogentartrat (Weinstein) entsteht bei der Weinbereitung.
Hydrogentartrat/Tartrat $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2^- / ^-\text{O}_2\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2^-$ 4,3/9,7	An Ammoniumnatriumtartrat gelang Pasteur 1847 die erste Racematspaltung (► Kapitel 9.10.3).

Tabelle 6.2: Wichtige mehrprotonige Säuren und Basen [Fortsetzung]



+



Redoxreaktionen

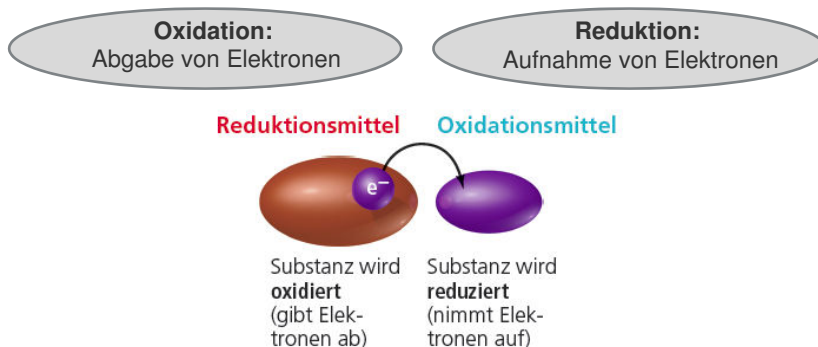




Definitionen

Historisch: **Oxidation:** Aufnahme von Sauerstoff
Reduktion: Abgabe von Sauerstoff

Allgemeine Definition:



	Säure/Base	Redox
Übertragenes Teilchen	Proton	Elektron
Donor	Säure	Reduktionsmittel
Akzeptor	Base	Oxidationsmittel
Angabe der Stärke	Relativ zu den Säure-Base-Eigenschaften des Wassers	Relativ zu den Redoxeigenschaften von Wasserstoff
Donor-/Akzeptorstärke eines Stoffes (unter Standardbedingungen)	pK_s/pK_b	E°
Donor-/Akzeptorstärke einer tatsächlichen Lösung	pH	E
Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit der Donor-/Akzeptorstärke eines Stoffes	Henderson-Hasselbalch-Gleichung $pH = pK_s + \lg \frac{[Base]}{[Säure]}$	Nernstsche Gleichung $E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$

Tabelle 7.3: Analogie zwischen Säure-Base-Reaktionen und Redoxreaktionen

Begriff	Bedeutung
Oxidation	Abgabe von Elektronen Erhöhung der Oxidationszahl
Reduktion	Aufnahme von Elektronen Erniedrigung der Oxidationszahl
Oxidationszahl OZ	Formale Hilfsgröße bei Redoxvorgängen, Zerlegung eines Moleküls durch Heterolyse aller Bindungen in einatomige Ionen; OZ = Ladung dieser hypothetischen einatomigen Ionen
Oxidierter Form (Ox)	Oxidationsmittel, Elektronenakzeptor
Reduzierte Form (Red)	Reduktionsmittel, Elektronendonator
Korrespondierendes Redoxpaar	$Ox + z e^- \rightleftharpoons Red$
Redoxreaktion	Elektronenübertragung von einem Redoxpaar zum anderen

Oxidationszahlen (OZ) – Formaler „Elektronenstatus eines Elements“ $\overset{+1}{H}-\overset{-1}{Cl}$

Regeln:

- Ein Atom in elementarer Form hat die OZ 0 $\overset{0}{H}-\overset{0}{H}$
- Bei einatomigen Ionen: OZ = Ladung
- Fluor hat in Verbindungen immer die OZ -1
- Sauerstoff hat in Verbindungen immer die OZ -2, außer in Peroxiden (-1) und elementar (0)
- Wasserstoff hat immer die OZ +1, außer als Metallhydrid MH (-1) oder elementar
- Halogene haben meist OZ -1, außer sie sind an Sauerstoff gebunden.
- Alkali- und Erdalkalimetalle haben die OZ +1 bzw. +2
- Die Maximale OZ = Anzahl der Valenzelektronen
- Die Summe aller Oxidationszahlen eines Moleküls entspricht seiner Ladung



Oxidationszahlen (OZ) - Tafelbild



Aufstellen von Redoxgleichungen

Regeln:

- Bestimmung der Oxidationszahlen der Edukte und Produkte
- Teilgleichung aufstellen, für diejenigen Teilchen, die ihre OZ ändern
- Ladungsausgleich durch H_3O^+ oder OH^- Ionen und Wasser
- Teilgleichungen so multiplizieren, dass die Zahl der übertragenen Elektronen ausgeglichen sind
- Teilgleichungen werden addiert und alle auf beiden Seiten der Gleichung gleichzeitig auftauchenden Moleküle werden gestrichen
- Evtl. Ergänzung fehlender Gegenionen



Aufstellen von Redoxgleichungen - Tafelbild



Disproportionierung

Bei einer Redoxreaktion geht ein Element mittlerer Oxidationsstufe gleichzeitig in eine höhere und niedrigere Oxidationsstufe über

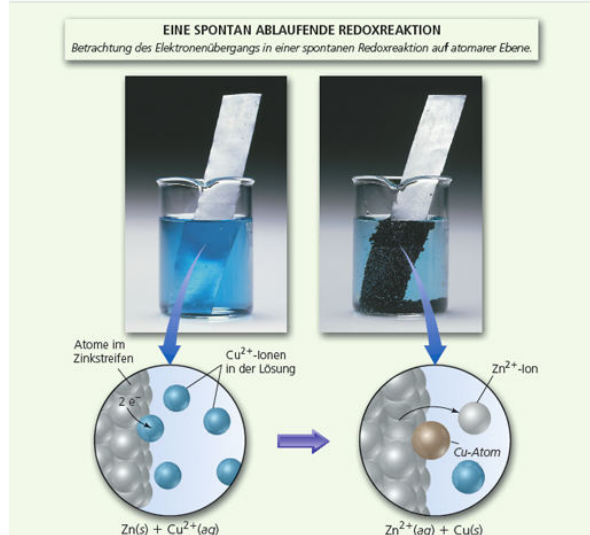
→ Beispiel: Zersetzung von H_2O_2 in Sauerstoff und Wasser

Komproportionierung

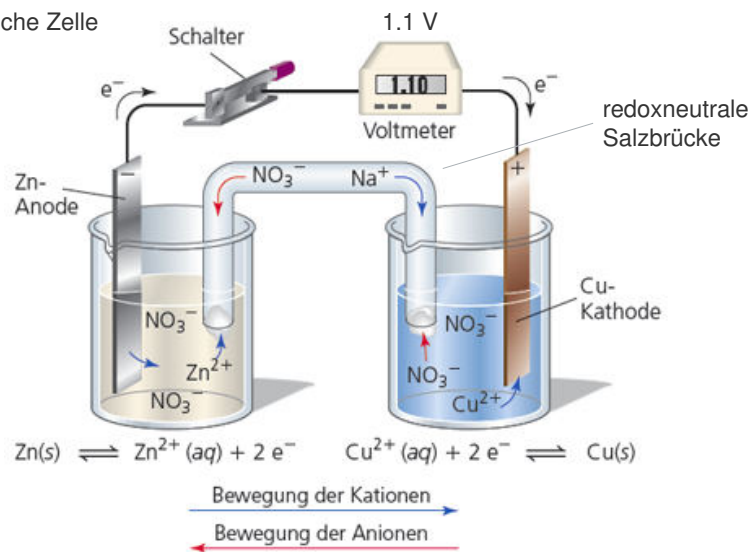
Bei einer Redoxreaktion geht ein Element, welches in einer niedrigen und hohen Oxidationsstufe vorliegt, in eine Verbindung mit einer mittleren Oxidationsstufe über

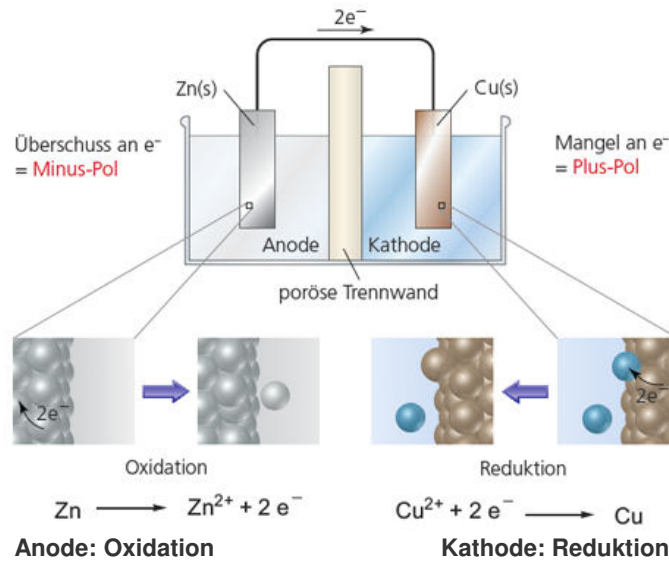
→ Beispiel: Iodat (IO_3^-) und Iodid (I^-) komproportionieren zu elementarem Iod I_2

Zinkblech in Kupfersulfat-Lösung



Galvanische Zelle

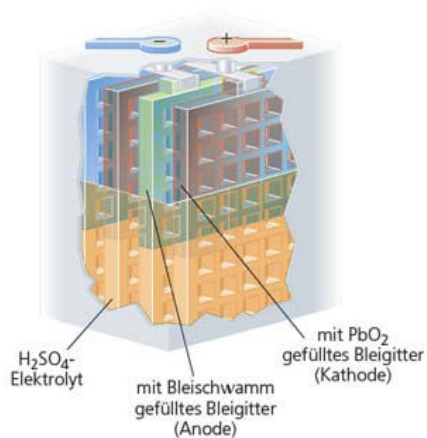




Autobatterie – Blei-Schwefelsäure-Zelle



Autobatterie: Blei-Schwefelsäure-Akku



Schematischer Aufbau des Bleiakkus

Aus: Brown, T.L., LeMay, H.E. & Bursten, E.B. (2007)

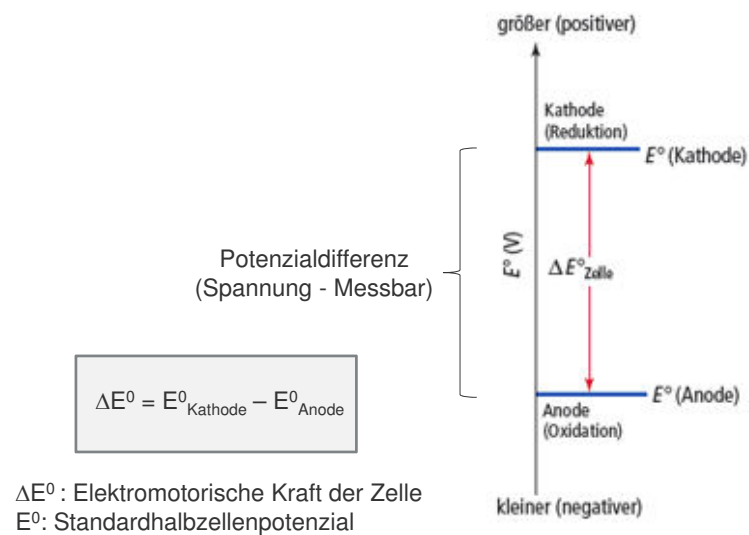


**Wann, oder in welche Richtung,
läuft eine Redoxreaktion ab?**



**Elektromotorische Kraft
(EMK)**

- Art des ablaufenden Redoxprozesses
- Konzentration der redoxaktiven Teilchen
- Temperatur



Referenzelektrode: Standard-Wasserstoffelektrode (NHE)

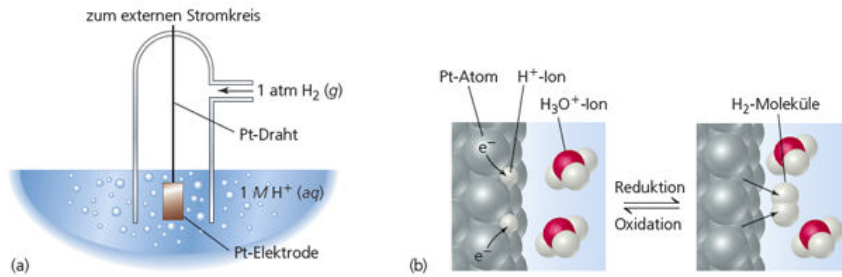
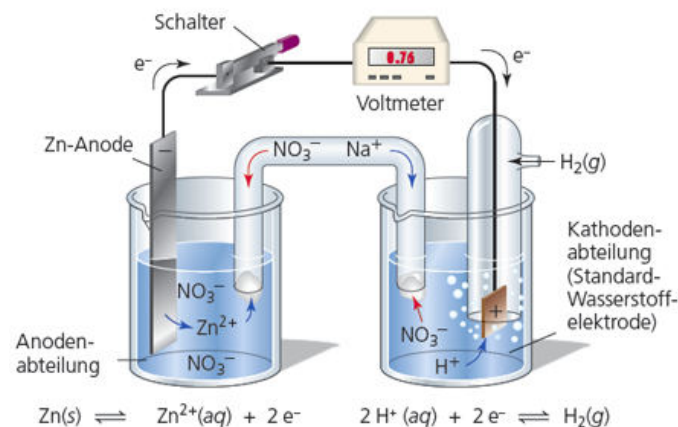


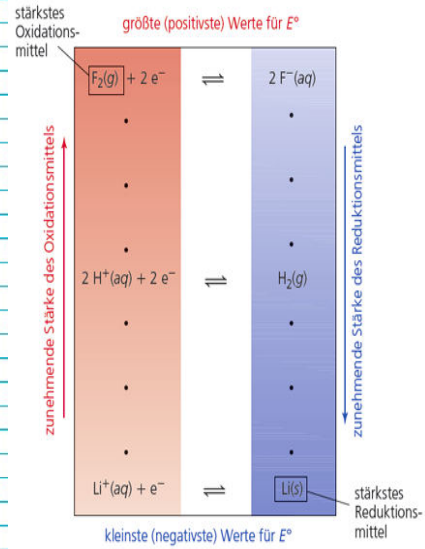
Abbildung 7.5: Standard-Wasserstoffelektrode. Ein Platinblech taucht in eine Lösung mit $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol/L}$, also $\text{pH} = 0$ ein und wird von Wasserstoffgas ($p = 1 \text{ bar}$) umspült. Dieser Halbzelle wird per Definition ein Standardpotenzial von $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$ zugeordnet.

Aus: Brown, T.L., LeMay, H.E. & Bursten, E.B. (2007)

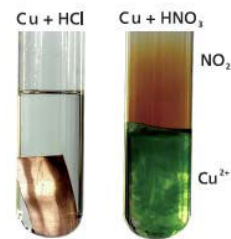
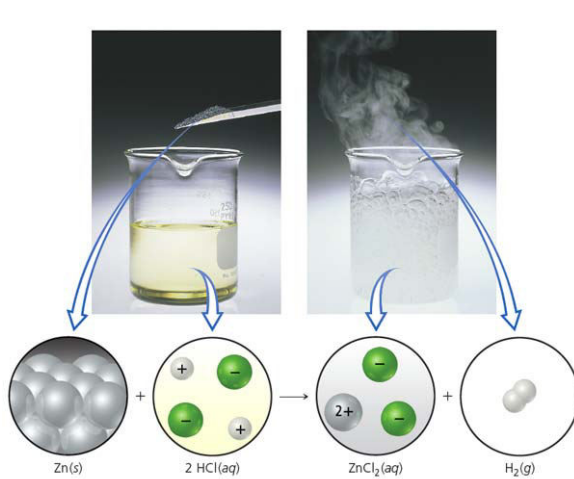
Referenzelektrode: Standard-Wasserstoffelektrode –
Messaufbau mit anderer Halbzelle



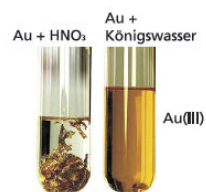
E° in V	Korrespondierendes Redoxpaar	Ox/Red
+2,87	$F_2(g) + 2 e^- \rightleftharpoons 2 F^-(aq)$	F_2/F^-
+1,51	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	MnO_4^-/Mn^{2+}
+1,36	$Cl_2(g) + 2 e^- \rightleftharpoons 2 Cl^-(aq)$	Cl_2/Cl^-
+1,33	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \rightleftharpoons 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$
+1,23	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O(l)$	O_2/H_2O
+1,06	$Br_2(l) + 2 e^- \rightleftharpoons 2 Br^-(aq)$	Br_2/Br^-
+0,96	$NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2 H_2O(l)$	NO_3^-/NO
+0,80	$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	Ag^+/Ag
+0,77	$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	Fe^{3+}/Fe^{2+}
+0,68	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$	O_2/H_2O_2
+0,59	$MnO_4^-(aq) + 2 H_2O(l) + 3 e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 4 OH^-(aq)$	MnO_4^-/MnO_2
+0,54	$I_2(s) + 2 e^- \rightleftharpoons 2 I^-(aq)$	I_2/I^-
+0,40	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \rightleftharpoons 4 OH^-(aq)$	O_2/OH^-
+0,34	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	Cu^{2+}/Cu
0 [definiert]	$H^+(aq) + 2 e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	H^+/H_2
-0,28	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	Ni^{2+}/Ni
-0,44	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	Fe^{2+}/Fe
-0,76	$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	Zn^{2+}/Zn
-0,83	$2 H_2O(l) + 2 e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	H_2O/H_2
-1,66	$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \rightleftharpoons Al(s)$	Al^{3+}/Al
-2,71	$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	Na^+/Na
-3,05	$Li^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	Li^+/Li



Unedle Metalle ($\Delta E^\circ < 0$) lösen sich in Säure unter Bildung von H_2



Kupfer in Säuren



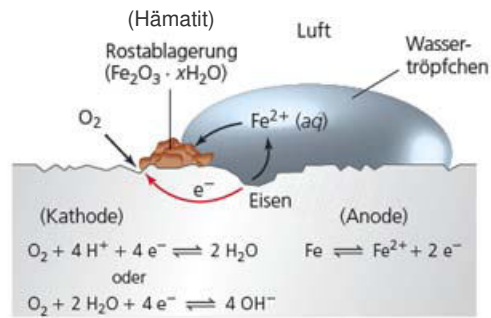
Gold in Säuren



Rost



Rost



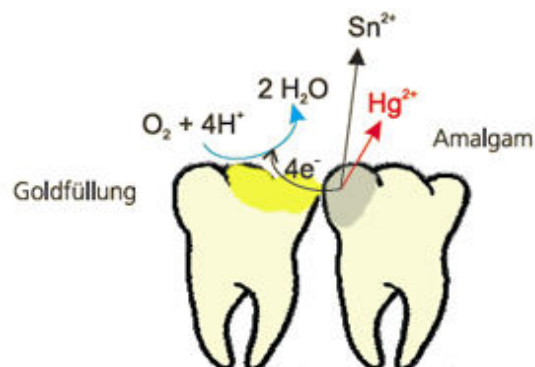
Korrosion von Eisen

Aus: Brown, T.L., LeMay, H.E. & Bursten, E.B. (2007)

- nicht rostendes Eisen: hoher Chromanteil (10-12%)
- Bildung einer Chromoxidschicht (CrO_4)
- Passivierung durch Zink (Opferanode)



- Zahnfüllung – Amalgam (Hg/Sn-Legierung)
- Schützung durch SnO_2 -Schicht

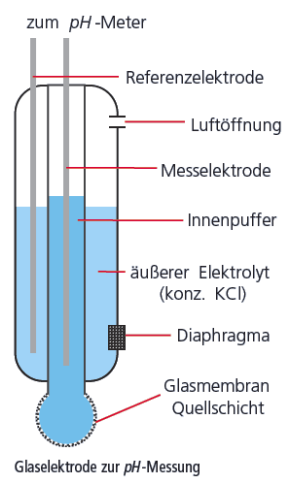


Konzentrationsabhängigkeit des EMK – Nernst'sche Gleichung

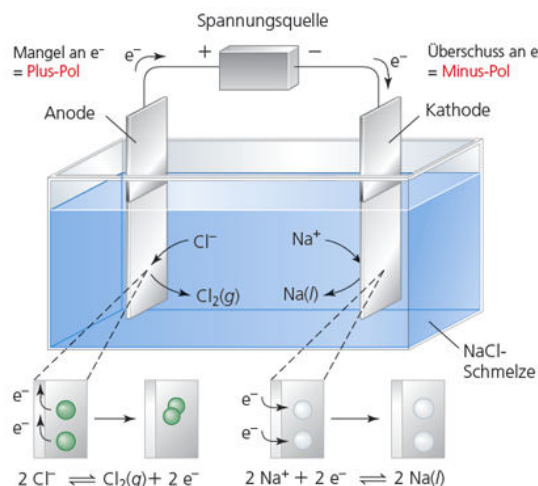
Tafelbild

Elektrochemische Messung des pH-Werts

- Glaselektrode



Von außen angelegte Spannung bewirkt Umkehrung der Redoxreaktion

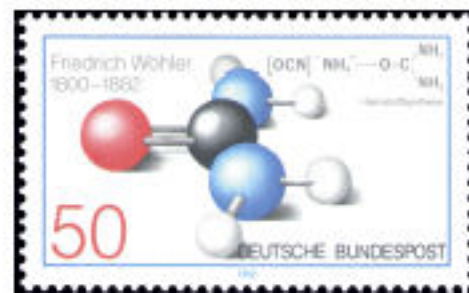


	Säure/Base	Redox
Übertragenes Teilchen	Proton	Elektron
Donor	Säure	Reduktionsmittel
Akzeptor	Base	Oxidationsmittel
Angabe der Stärke	Relativ zu den Säure-Base-Eigenschaften des Wassers	Relativ zu den Redoxeigenschaften von Wasserstoff
Donor-/Akzeptorstärke eines Stoffes (unter Standardbedingungen)	pK_s/pK_b	E°
Donor-/Akzeptorstärke einer tatsächlichen Lösung	pH	E
Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit der Donor-/Akzeptorstärke eines Stoffes	Henderson-Hasselbalch-Gleichung $pH = pK_s + \lg \frac{[Base]}{[Säure]}$	Nernstsche Gleichung $E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$

Tabelle 7.3: Analogie zwischen Säure-Base-Reaktionen und Redoxreaktionen



Einführung in die Chemie für Medizintechnik



Harnstoffsynthese

Einführung in die Organische Chemie 1 - Struktur



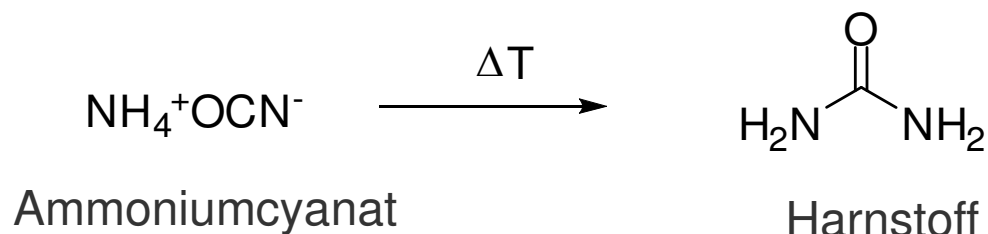
Organische Chemie
=
Chemie der Kohlenstoffverbindungen

3A 13	4A 14	5A 15	6A 16
5 B	6 C	7 N	8 O
13 Al	14 Si	15 P	16 S

Es existieren ca. **12.000.000** chemische Verbindung
davon besitzen ca. **10.000.000** ein Kohlenstoffgerüst

→ Grund für diese Vielfalt: Kohlenstoff kann mit sich selbst sowie u.a. mit den Elementen Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und Halogenen stabile kovalente Bindungen eingehen

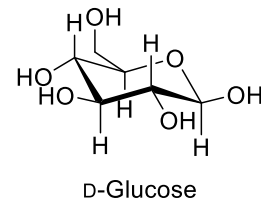
Wöhler'sche Harnstoffsynthese (1828)



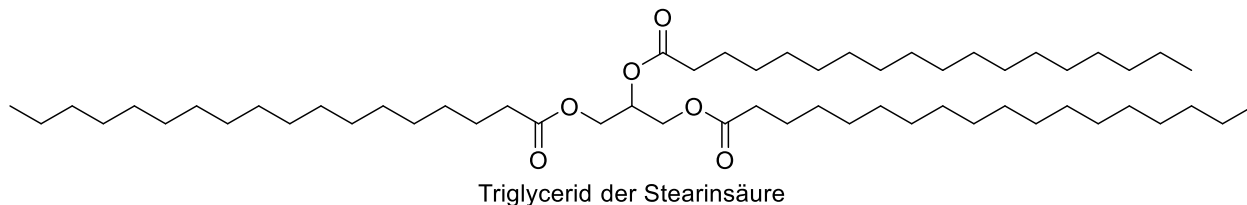


Typische „Organische Verbindungen“

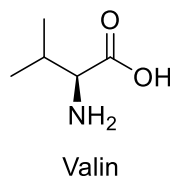
→ Zucker



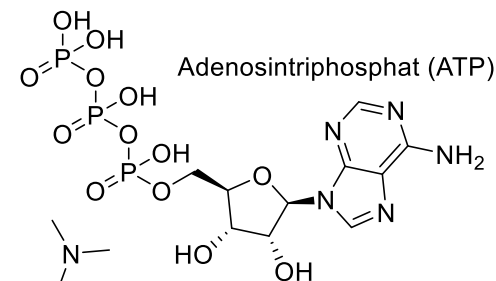
→ Fette/Fettsäuren



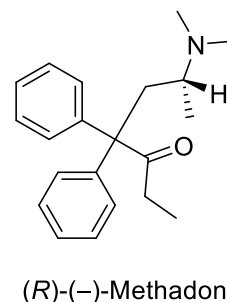
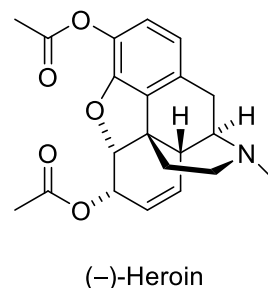
→ Aminosäuren (Proteinbausteine)



→ RNA/DNA (Nukleobasen)

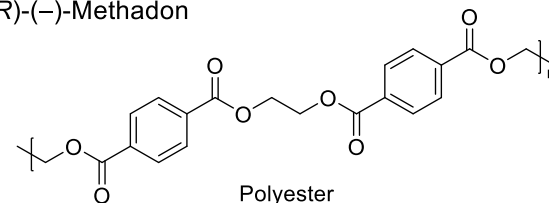


→ viele Arzneistoffe und Drogen



→ Polymere: z. B.: Polyester, Polyacrylate,

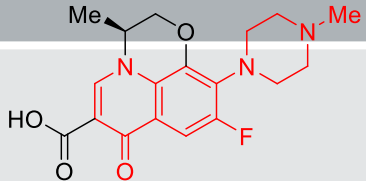
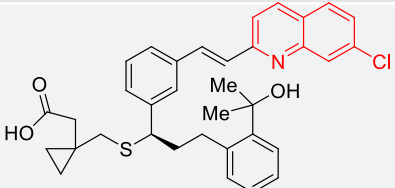
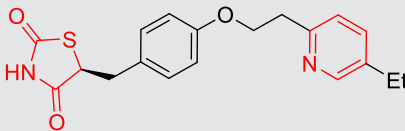
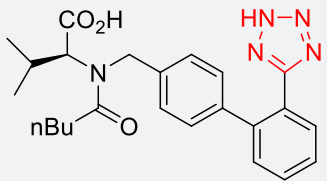
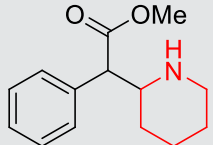
Polyurethane, Polycarbonate





Name	Firma	Funktion	Erlöse (Mrd. \$)	Struktur
Atorvastatin (Lipitor ®)	Pfizer	HMG CoA Reduktase Inhibitor (Cholesterinsenker)	5.2	
Esomeprazol (Nexium ®)	Astra Zeneca	Protonenpumpen- hemmer	5.2	
Clopidogrel (Plavix ®)	Bristol Myers	Blutgerinnungs- hemmer	4.7	
Oxycodon (Oxycontin ®)	Purdue	Opiod (Schmerzmittel)	3.5	
Aripiprazol (Abilify ®)	Bristol Myers	Dopamin-Rezeptor Agonist Bipolare Störungen	3.5	
Sildenafil (Viagra ®)	Pfizer	Erektile Disfunktion	1.0	

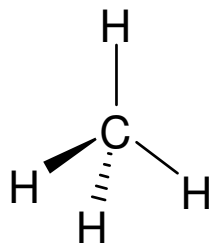


Name	Firma	Funktion	Erlöse (Mrd. \$)	Struktur
Levofloxacin (Levaquin ®)	Janssen Pharma	Gyrase-Hemmer (Antibiotikum)	1.3	
Montelukast (Singulair ®)	Merck	Leukotrienrezeptor- Antagonist (Asthma)	3.3	
Pioglitazon Actos ®	Eli Lilly	Insulin-Sensitizer	2.6	
Valsartan (Diovan ®)	Novartis	Angiotensin –II- Rezeptorantagonist (Blutdrucksenker)	1.4	
Methylphenidat (Concerta, Ritalin ®)	Ortho- McNeil	Dopamin Wiederaufnahmehemmer (ADS)	1.4	

Bindungsverhältnisse im Kohlenstoff

→ In stabilen Verbindungen bildet Kohlenstoff **vier kovalente Bindungen** aus

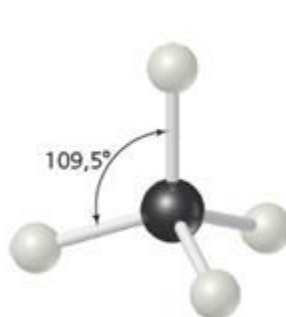
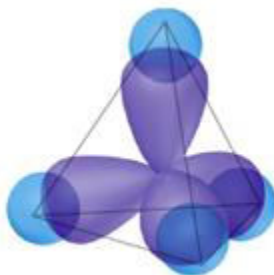
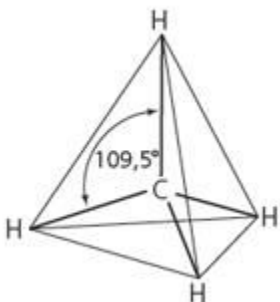
→ Einfachstes organisches Molekül: Methan (CH_4)



→ Methan ist ein Tetraeder:

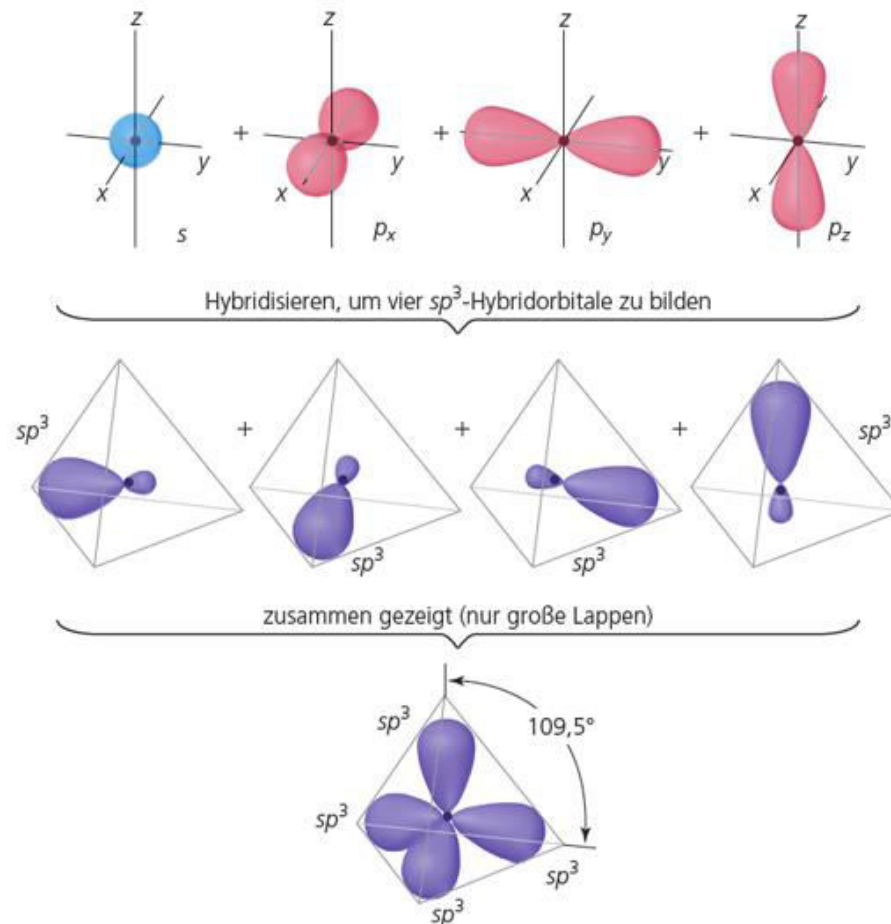
→ Es existieren also vier gleichwertige C-H-Bindungen.

→ Tetraederwinkel (Methan): 109.5° Bindungslänge C-H-Einfachbdg.: ca. 108 pm)



Warum ist Methan tetraedisch – Das Konzept der Hybridisierung

→ Kombination von s- und n p-Orbitalen führt zu sp^n -Hybridorbitalen



Struktur einer C-C-Einfachbindung: Beispiel: Ethan: C_2H_6

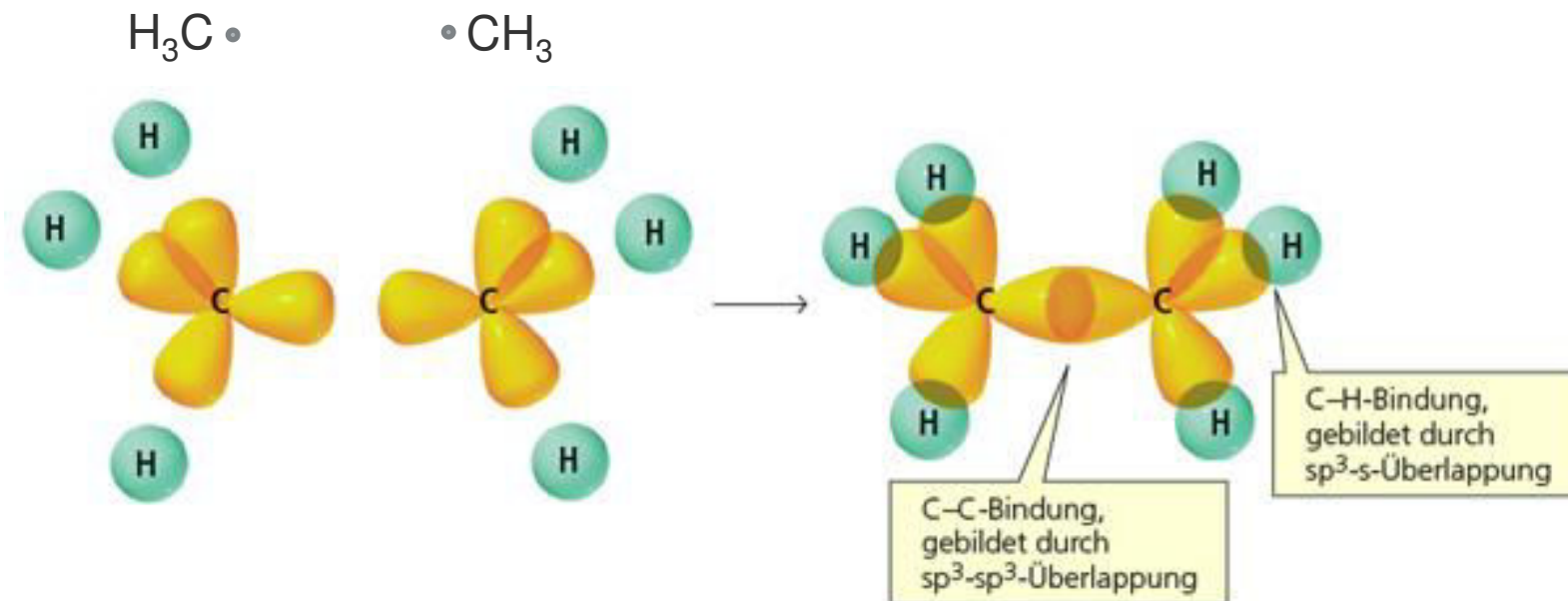
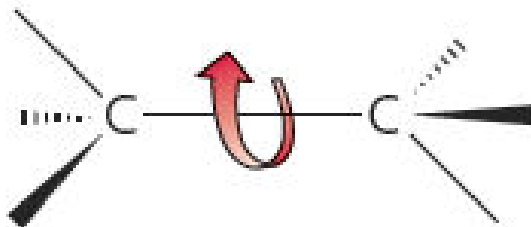
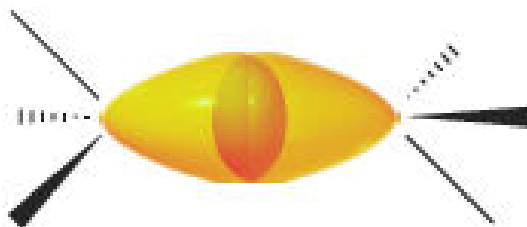


Abbildung 9.3: Ein schematisches Orbitalbild des Ethanmoleküls. Die C-C-Bindung wird durch Überlappung zweier sp^3 -Hybridorbitale gebildet. Jede der C-H-Bindungen entsteht durch Überlappung eines sp^3 -Hybridorbitals am C-Atom mit einem 1s-Orbital an einem H-Atom.

Aus: Bruice, P.Y. (2007)



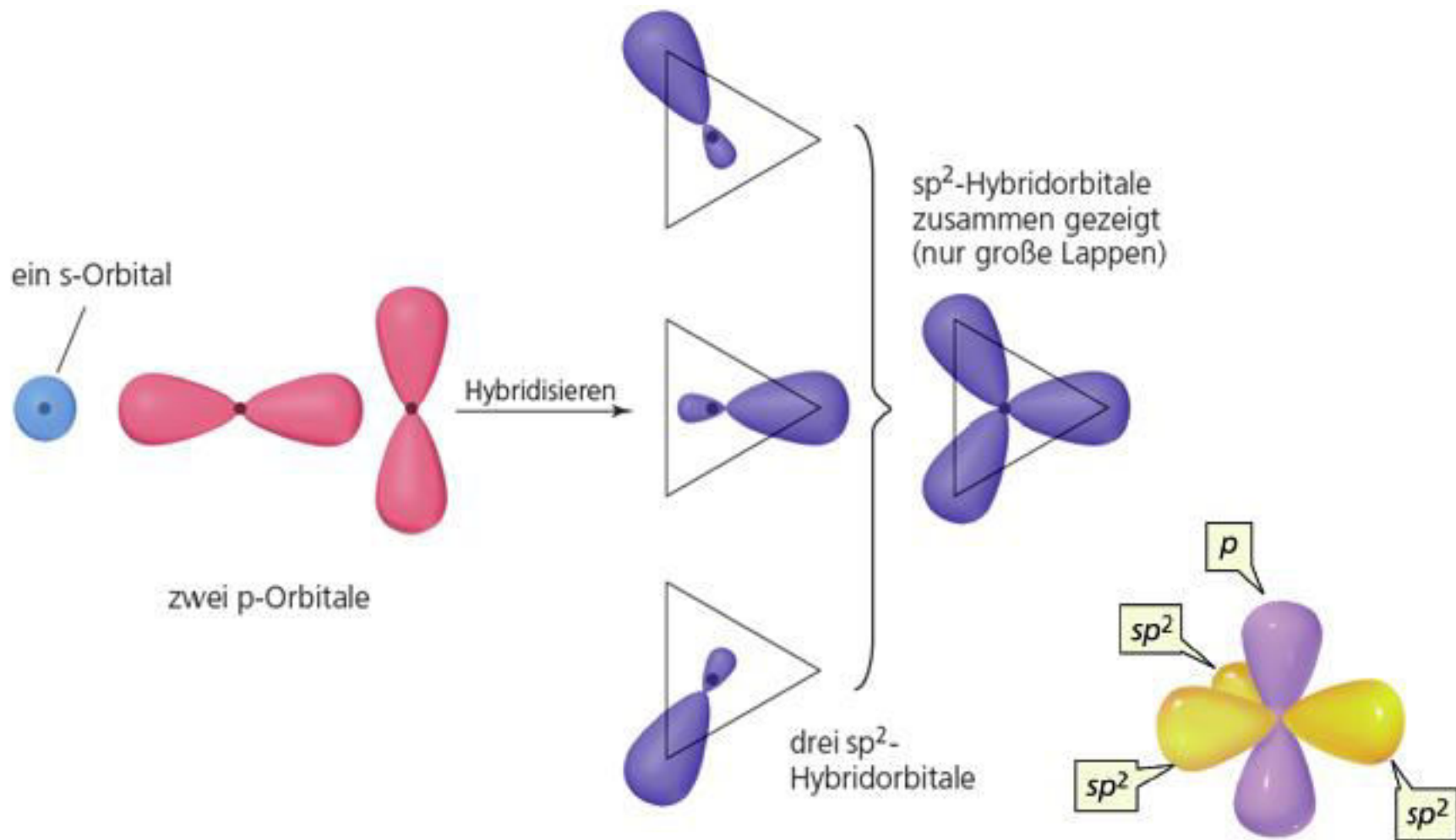
→ Entlang einer C-C-Einfachbindung herrscht freie Drehbarkeit!



Rotation um eine C–C-
Einfachbindung

Aus: Bruice, P.Y. (2007)

Struktur einer C-C-Doppelbindung: sp^2 -Hybridorbitale



Struktur einer C-C-Doppelbindung: Beispiel Ethen C_2H_4

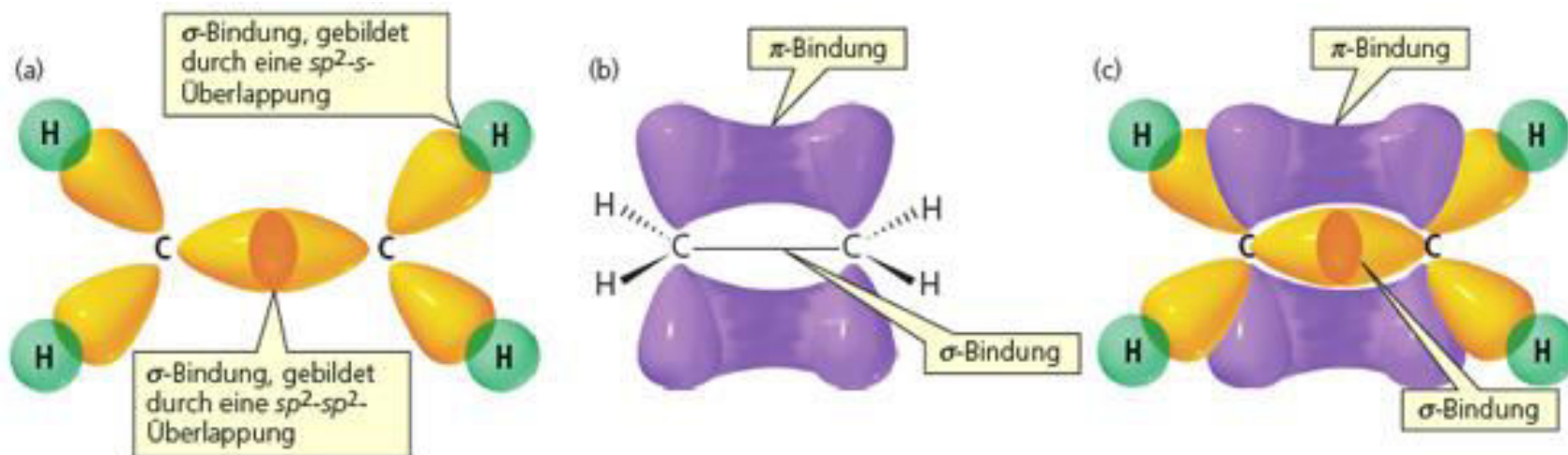


Abbildung 9.5: Schematisches Orbitalbild des Ethens. Die $C=C$ -Doppelbindung besteht aus einer σ - und einer π -Bindung. Die σ -Bindung entsteht aus zwei sp^2 -Hybridorbitalen und die π -Bindung durch seitliche Überlappung von zwei p-Orbitalen. Die $C-H$ -Bindungen bilden sich durch Überlappung der sp^2 -Hybridorbitale an den C-Atomen mit den $1s$ -Orbitalen der H-Atome.

Aus: Bruice, P.Y. (2007)

Struktur einer C-C-Dreifachbindung: sp -Hybridorbitale

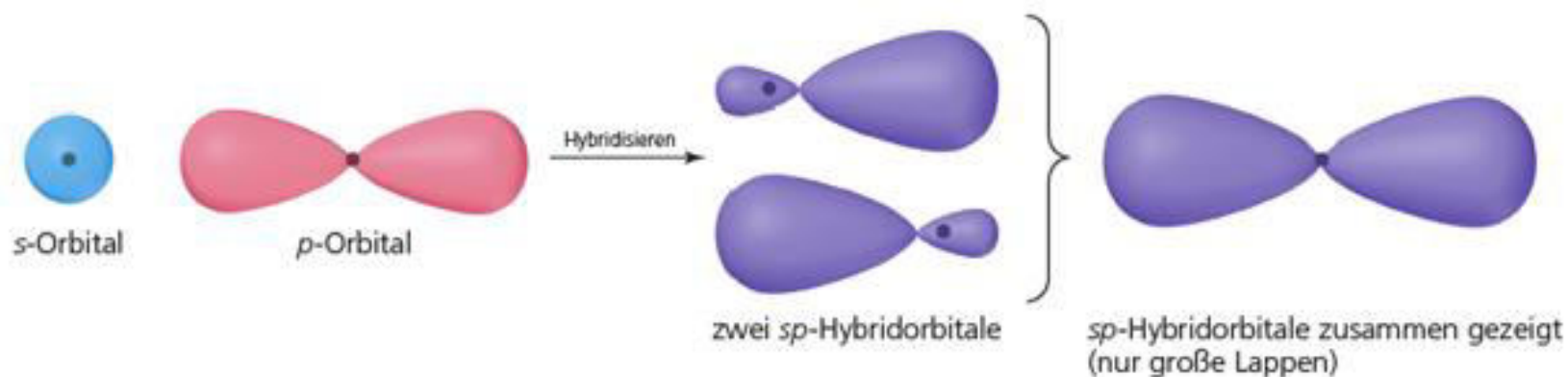


Abbildung 9.7: Bildung von sp -Hybridorbitalen. Ein s -Orbital und ein p -Orbital können hybridisieren, um zwei äquivalente sp -Hybridorbitale zu bilden. Die großen Lappen der beiden Hybridorbitale zeigen in entgegengesetzte Richtungen.

Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)

Struktur einer C-C-Dreifachbindung am Beispiel des Ethins

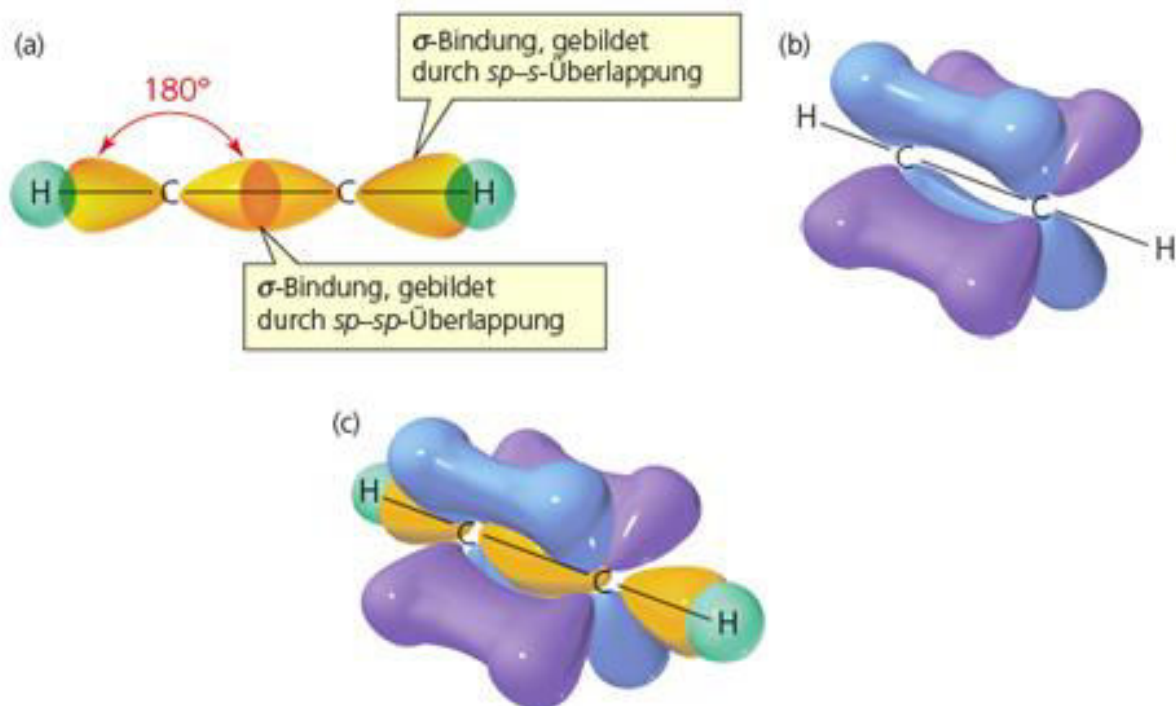


Abbildung 9.8: Schematisches Orbitalbild des Ethins. Die $C\equiv C$ -Dreifachbindung besteht aus einer σ - und zwei π -Bindungen. Die σ -Bindung entsteht durch Überlappung von zwei sp -Hybridorbitalen entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse, die beiden π -Bindungen hingegen durch seitliche Überlappung von je zwei p -Orbitalen. Die C-H-Bindungen bilden sich durch Überlappung der sp -Hybridorbitale an den C-Atomen mit den $1s$ -Orbitalen der H-Atome.

Aus: Bruice, P.Y. (2007)

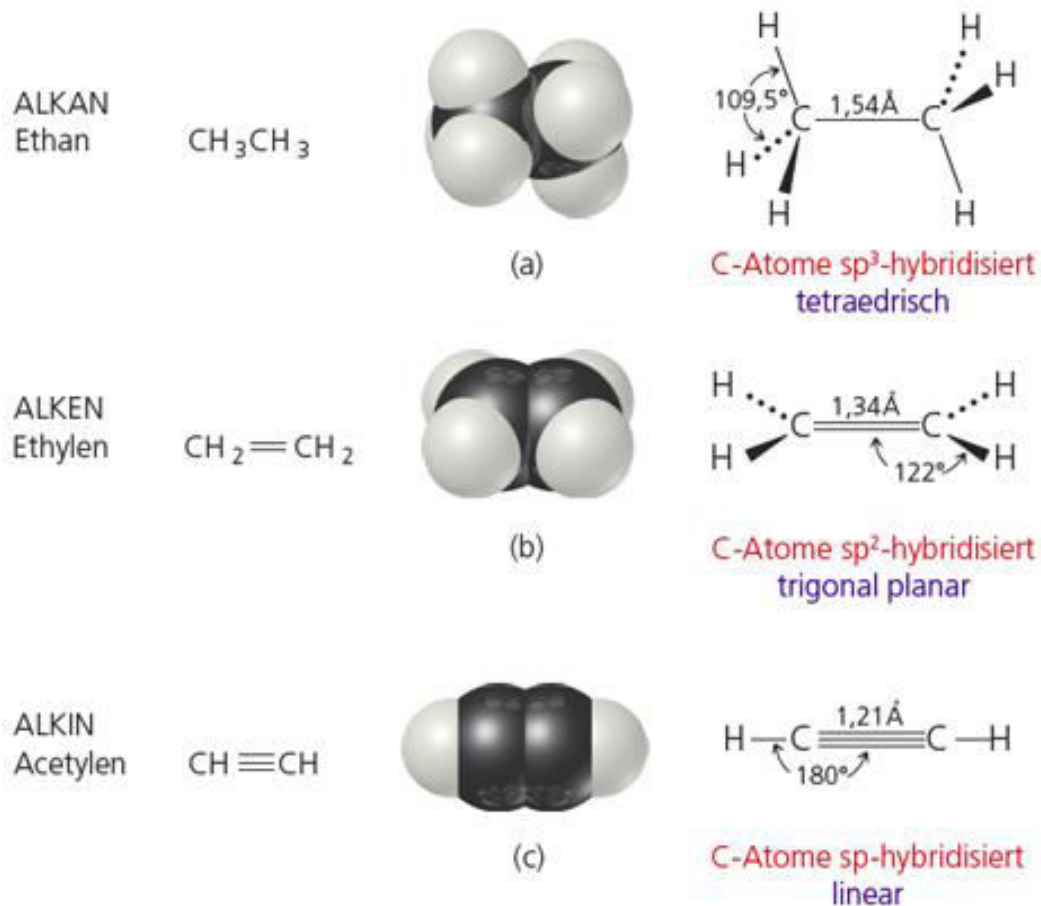
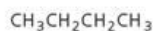
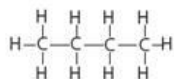


Abbildung 9.9: Übersicht über Hybridisierung und Struktur. Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen werden durch unterschiedliche Hybridisierungen beschrieben, aus denen sich jeweils bestimmte Bindungsgeometrien um die C-Atome herum und charakteristische C-C-Bindungslängen ergeben.

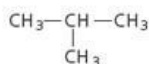
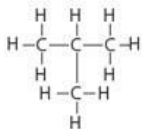
Nach: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)



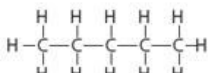
Homologe Reiher der Alkane: C_nH_{2n+2}



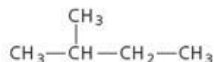
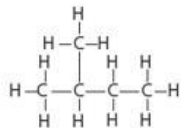
Butan
Schmelzpunkt $-135\text{ }^\circ\text{C}$
Siedepunkt $-0,5\text{ }^\circ\text{C}$



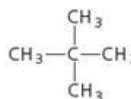
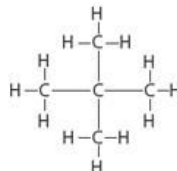
Isobutan
(2-Methylpropan) Schmelzpunkt $-145\text{ }^\circ\text{C}$
Siedepunkt $-10\text{ }^\circ\text{C}$



Pentan
Schmelzpunkt $-130\text{ }^\circ\text{C}$
Siedepunkt $+36\text{ }^\circ\text{C}$



Isopentan
(2-Methylbutan)
Schmelzpunkt $-160\text{ }^\circ\text{C}$
Siedepunkt $+28\text{ }^\circ\text{C}$



Neopentan
(2,2-Dimethylpropan)
Schmelzpunkt $-10\text{ }^\circ\text{C}$
Siedepunkt $+9\text{ }^\circ\text{C}$

Alkan		Alkylrest	
Name	Summenformel	Name	Summenformel
Methan	CH_4	Methyl- (= Me-)	$-CH_3$
Ethan	C_2H_6	Ethyl- (= Et-)	$-C_2H_5$
Propan	C_3H_8	Propyl- (= Pr-)	$-C_3H_7$
Butan	C_4H_{10}	Butyl- (= Bu-)	$-C_4H_9$
Pentan	C_5H_{12}	Pentyl-	$-C_5H_{11}$
Hexan	C_6H_{14}	Hexyl-	$-C_6H_{13}$
Heptan	C_7H_{16}	Heptyl-	$-C_7H_{15}$
Octan	C_8H_{18}	Octyl-	$-C_8H_{17}$
Nonan	C_9H_{20}	Nonyl-	$-C_9H_{19}$
Dekan	$C_{10}H_{22}$	Decyl-	$-C_{10}H_{21}$
Undecan	$C_{11}H_{24}$	Undecyl-	$-C_{11}H_{23}$
allgemein	C_nH_{2n+2}	Alkyl-	$-R$

Tabelle 9.4: Homologe Reihe der Alkane



Homologe Reihe der Alkene: C_nH_{2n}

Name	Summenformel	Strukturformel	Strichschreibweise
Ethen	C_2H_4		
Propen	C_3H_6		
1-Buten	C_4H_8		
1-Penten	C_5H_{10}		
1-Hexen	C_6H_{12}		
1-Hepten	C_7H_{14}		
1-Octen	C_8H_{16}		

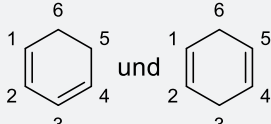


Homologe Reihe der Alkine: C_nH_{2n-2}

Name	Summenformel	Strukturformel	Strichschreibweise
Ethin	C_2H_2	$H-C \equiv C-H$	
Propin	C_3H_4		
1-Butin	C_4H_6		
1-Pentin	C_5H_8		
1-Hexin	C_6H_{10}		
1-Heptin	C_7H_{12}		



Cycloalkane

Name	Summenformel	Strukturformel	Strichschreibweise
Cyclopropan	C_3H_6	$\begin{array}{c} H_2C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H_2C-CH_2 \end{array}$	 Spannung!
Cyclobutan	C_4H_8	$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ \quad \\ H_2C-CH_2 \end{array}$	 Spannung!
Cyclopentan	C_5H_{10}		
Cyclopenten	C_5H_8	$\begin{array}{c} H_2 \\ \\ HC-C \\ \quad \\ HC-C-CH_2 \\ \\ H_2 \end{array}$	
Cyclopentadien	C_5H_6		
Cyclohexan	C_6H_{12}		
Cyclohexen	C_6H_{10}		
Cyclohexadien	C_6H_8	$\begin{array}{c} H_2 \\ \\ HC-C-CH_2 \\ \quad \\ HC-C=CH \\ \\ H \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} H_2 \\ \\ HC-C-CH \\ \quad \\ HC-C-CH \\ \\ H_2 \end{array}$	



4 Ringspannungsarten

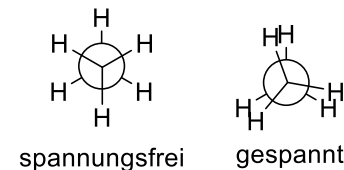
- Winkelspannung (Baeyer-Spannung)

Abweichung vom Tetraederwinkel 109.5°

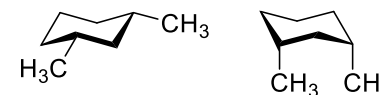


- Torsionsspannung (Pitzer-Spannung)

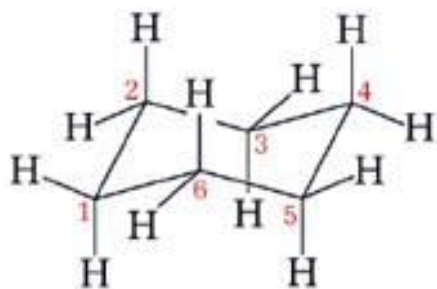
Abweichung von der gestaffelten Anordnung



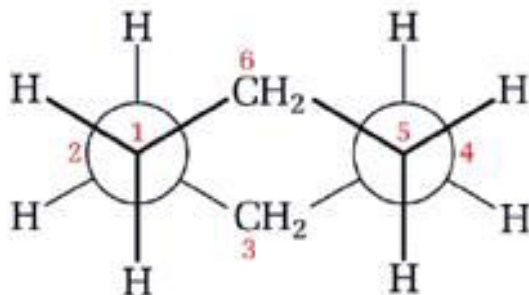
- Sterische Spannung (van der Waals Abstoßung)
transannular (über den Ring hinweg)



- Dipol-Dipol-Wechselwirkungen



**Sesselkonformation
des Cyclohexans**



**Newman-Projektion der
Sesselkonformation**



**Kugel-Stab-Modell der Sessel-
konformation des Cyclohexans**

Abbildung 9.17: Verschiedene Darstellung des Cyclohexans. Die Newman-Projektion zeigt, dass alle Bindungen gestaffelt stehen.
Aus: Bruice, P.Y. (2007)

Die Sesselkonformation ist vollkommen Spannungsfrei aufgrund eines idealen Tetraederwinkels von 109.5°

Konformation des Cyclohexans - Ringinversion

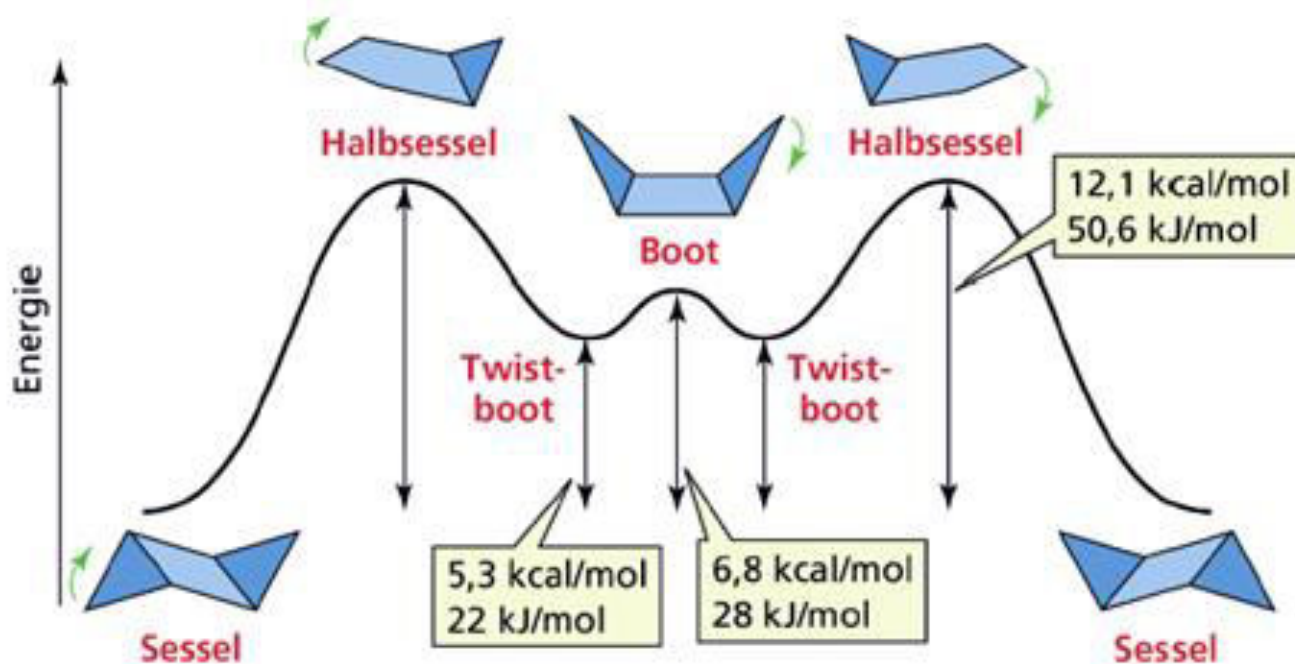
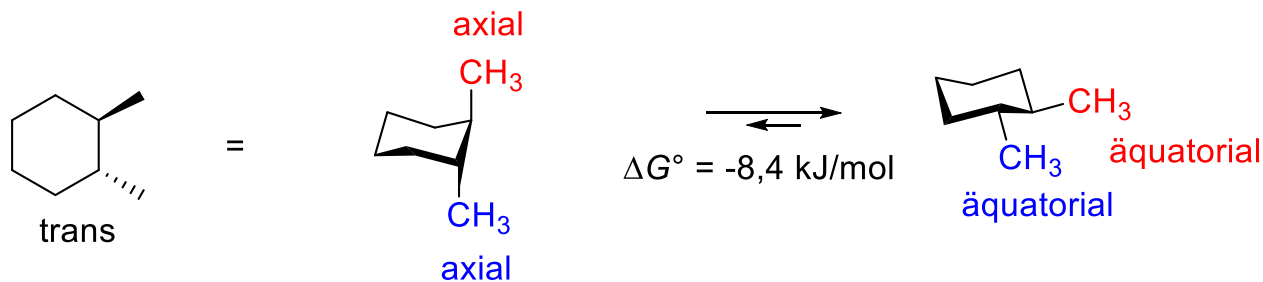
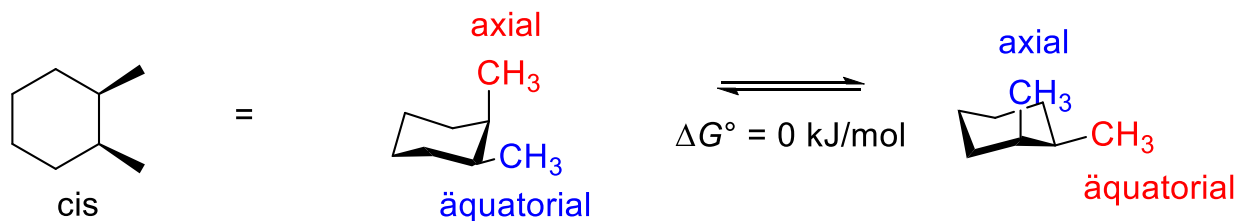
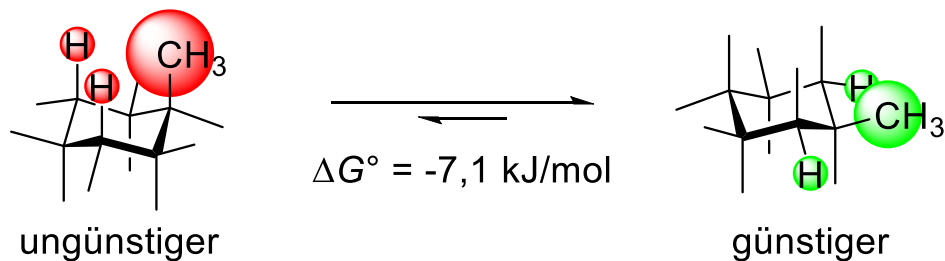


Abbildung 9.18: Die Konformere des Cyclohexans und ihre relativen Energien im Verlauf der Überführung (Ringinversion) der einen Sesselkonformation in die andere.

Aus: Brown, T.L., LeMay, H.E. & Bursten, E.B. (2007)



Cyclohexan - Ringinversion



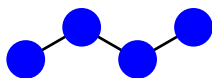
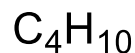


Der Begriff der Isomerie

Isomere

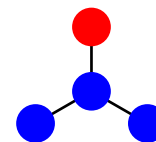
Stoffe mit gleicher Summenformel aber unterschiedlicher Strukturformel

→ Konstitutionsisomere
→ Konfigurationsisomere



Butan

linear: C4

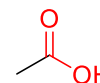


Isobutan

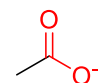
verzweigt: C3 und C1



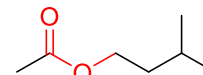
Funktionelle Gruppe Formel	Funktionelle Gruppe (= Verbindungsklasse)	Präfix	Suffix
$R-CO_2H$	Carbonsäure	Carboxy-	-(carbon)säure
$R-CO_2^-$	Carbonsäureanion (Carboxylat)	Carboxylato-	-carboxylat, -oat
$R-CO_2R'$	(Carbonsäure)ester	Carbonyloxy- oder Oxycarbonyl-	-oat, -ester
$R-C(=O)X$	Carbonsäurehalogenid	Halogenformyl- Halocarbonyl-	-säurehalogenid, -oylhalogenid
$R-C(=O)NR'R''$ primär: $R' = R'' = H$ sekundär: $R' = \text{Alkyl-}$, $R'' = H$ tertiär: $R', R'' = \text{Alkyl-}$	Amid (primär/sekundär/tertiär)	Carbamoyl- (prim.), -amido- (sek.)	-säureamid, -carboxamid
$R-CN$	Nitril	Cyan-	-nitril, -carbonitril
$R-CHO$	Aldehyd	Formyl-	-al (-carb(ox)aldehyd)
$RR'C=O$	Keton	Oxo-	-on
$R_2C(OR')_2$	Acetal	Di(alkyloxy)-	-acetal
$R-OH$	Alkohol	Hydroxy-	-ol
$RNR'R''$	Amin primär: $R' = R'' = H$ sekundär: $R' = \text{Alkyl-}$, $R'' = H$ tertiär: $R', R'' = \text{Alkyl-}$	Amino-	-amin
$R-O-R'$	Ether	Alkoxy-	-ether



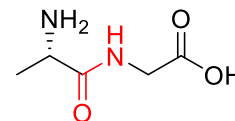
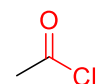
Essigsäure



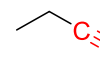
Acetat-Ion



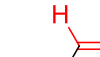
Essigsäure-
isopentylester
(„Bananenester“)



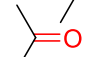
Alanin-Glycin



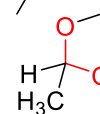
Propionitril



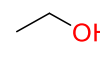
Formaldehyd



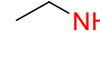
Aceton



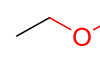
(Voll-)Acetal



Ethanol



Ethylamin



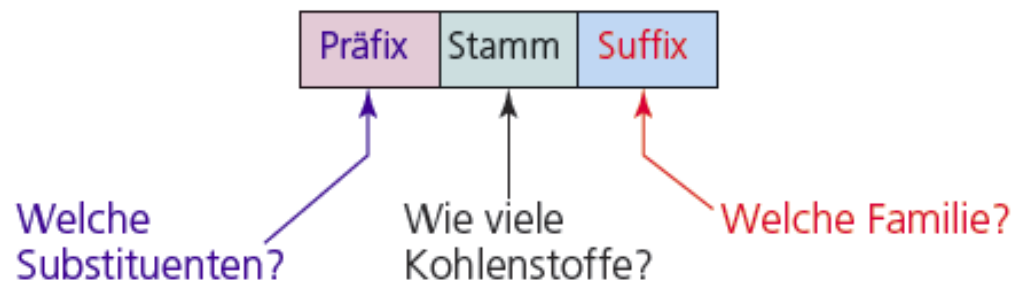
Diethylether

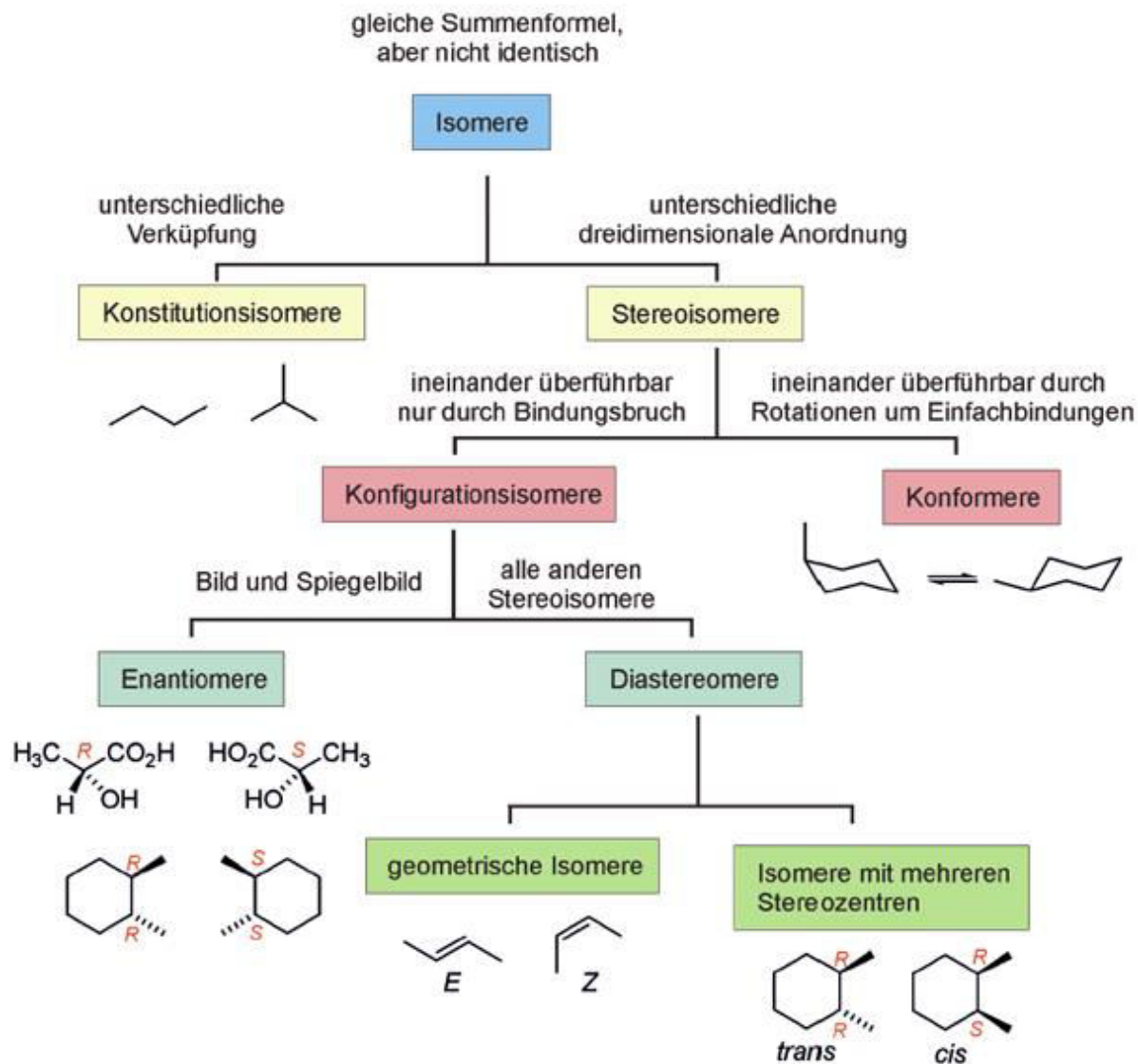


- (1) Suchen Sie die längste Kette von Kohlenstoffatomen und geben Sie der Verbindung entsprechend dieser Kette den Stammnamen
- (2) Identifizieren Sie die funktionellen Gruppen (Reste) entlang dieser Kette
- (3) Die funktionelle Gruppe mit höchster Priorität wird als Suffix benutzt. Sie bestimmt die Verbindungsklasse des Moleküls. Alle anderen Substituenten werden als Präfixe dargestellt.
- (4) Die funktionellen Gruppen werden entlang der Kette nummeriert
- (5) Die Position der Substituenten wird durch die vorher zugeteilte Nummer des entsprechenden C-Atoms der Hauptkette bezeichnet. Die Substituenten sollten dabei möglichst niedrig nummeriert werden
- (6) Wenn die gleiche Alkylgruppe mehrfach in der Seitenkette auftritt, wird hinter die Positionsnummern die Vorsilbe *di-*, *tri-*, oder *tetra-* etc. angegeben.
- (7) Unterschiedliche Substituenten (funktionelle Gruppen) werden in alphabetischer Reihenfolge genannt

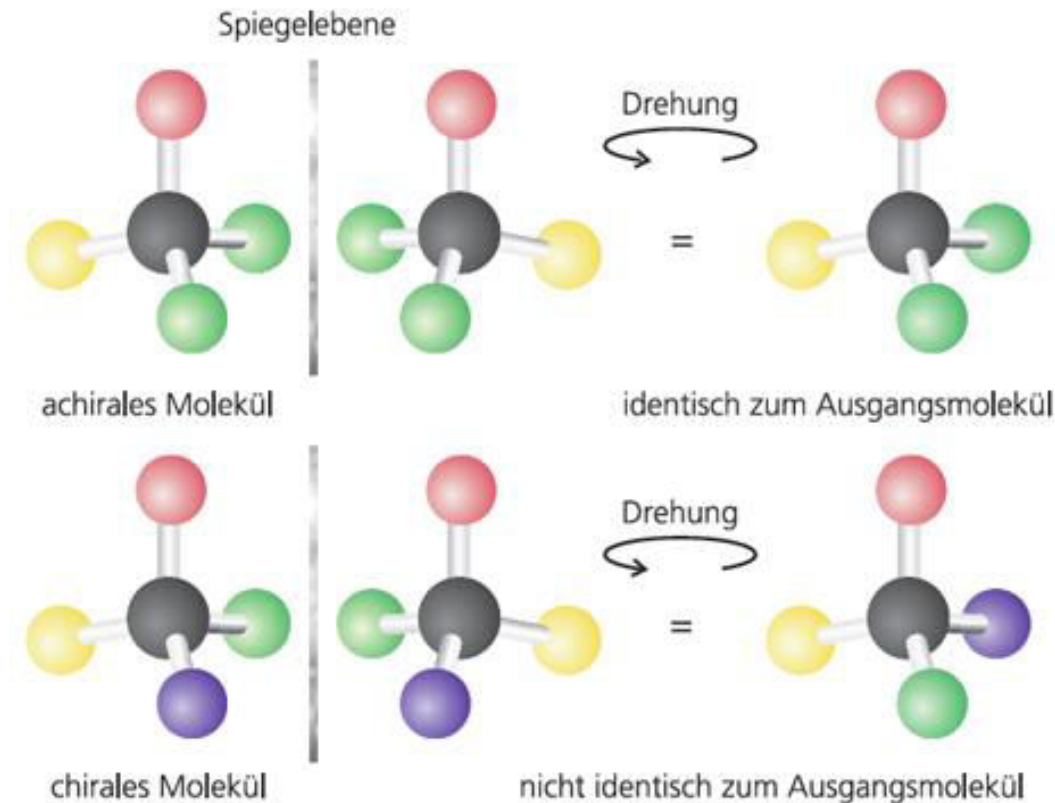


Tafelbild - Nomenklatur





- Ein Kohlenstoffatom, das vier verschiedene Reste trägt ist **chiral**
- Die beiden möglichen Stereoisomere nennt man **Enantiomere**



Enantiomere sind Stereoisomere, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten

Händeschütteln



zwei rechte Hände

Füße und Sandalen



rechts und rechts
links und links



rechte und linke Hand



rechts und links

Abbildung 9.14: Wechselwirkungen von chiralen Objekten. Während sich chirale Objekte (wie Hände oder Füße) gegenüber achiralen Objekten völlig identisch verhalten, weisen sie gegenüber anderen chiralen Objekten unterschiedliche Eigenschaften auf.

→ **Enantiomere** haben die gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften, außer Sie befinden sich in einer chiralen Umgebung!

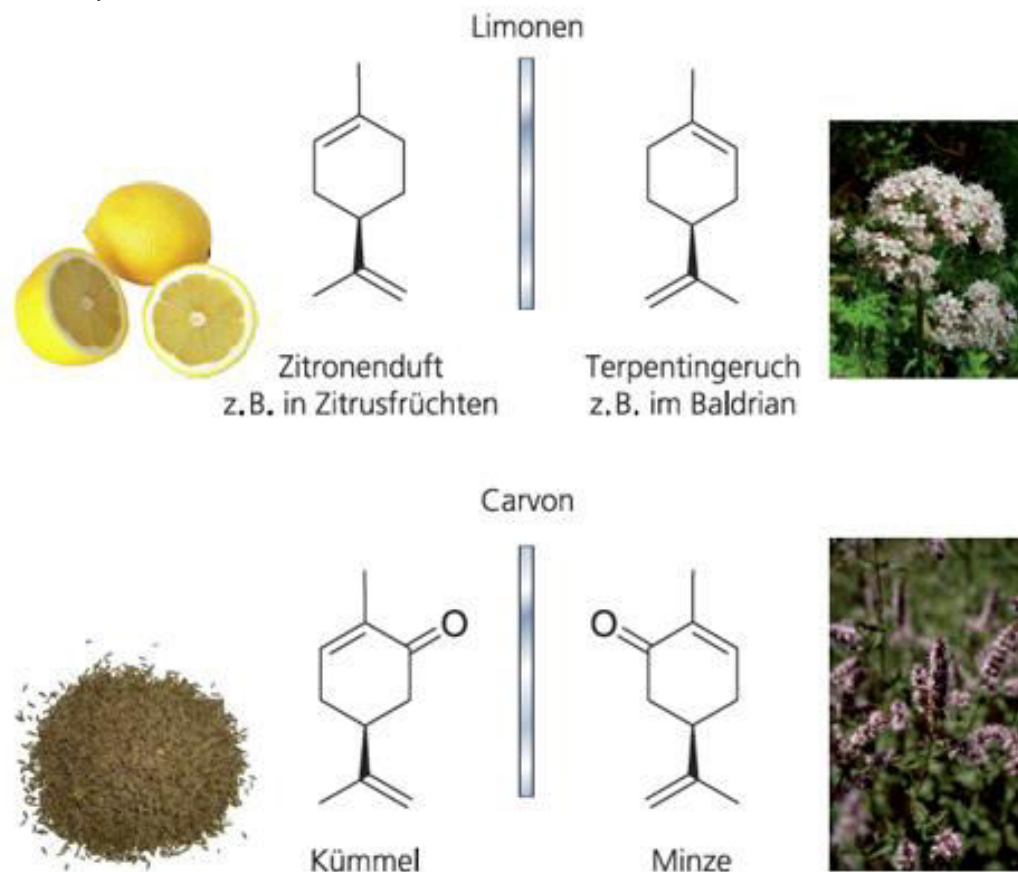


Abbildung 9.13: Unterschiedliche biologische Wirkung von Enantiomeren. Die beiden Enantiomere von Aromastoffen wie Limonen oder Carvon haben völlig unterschiedliche Gerüche.

→ Proteine bestehen aus enantiomerenreinen L-Aminosäuren und erzeugen somit eine chirale Umgebung!

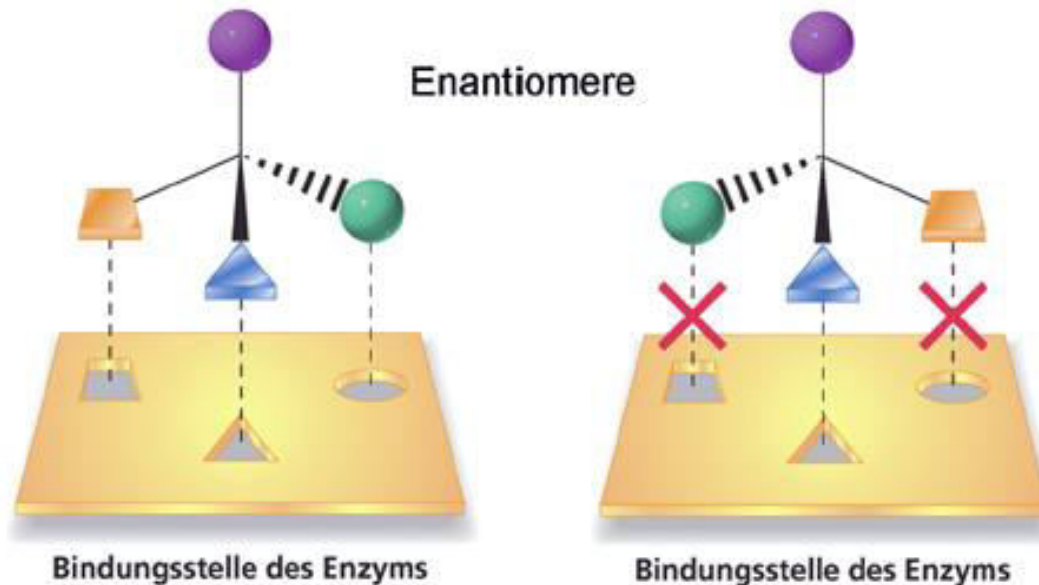
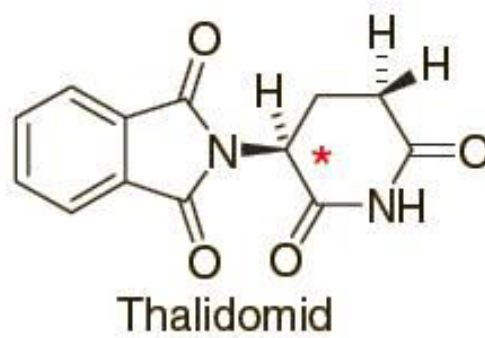


Abbildung 9.15: Die Drei-Punkt-Erkennung chiraler Substanzen. Um zwei Enantiomere voneinander unterscheiden zu können, müssen mindestens drei Wechselwirkungen zwischen den beiden chiralen Substanzen, also zum Beispiel einem Enzym und einem chiralen Wirkstoff, auftreten. Dann passt das eine Enantiomer in die Bindungstasche und das andere nicht.

Aus: Bruice, P.Y. (2007)

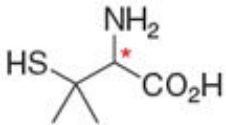
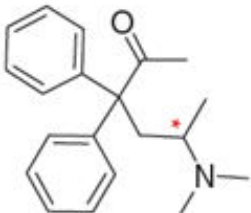
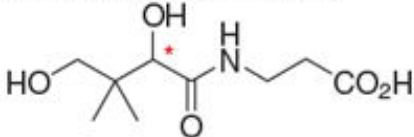
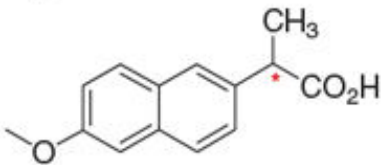


Missbildungen durch Thalidomid





Ausgewählte chirale Verbindungen

Wirkstoff	(R)-Enantiomer	(S)-Enantiomer
Penicillamin 	toxisch, allergen	Arzneistoff Antidot bei Schwermetallvergiftungen, langfristig wirksames Antirheumatikum, Morbus Wilson
Methadon 	analgetisch Levomethadon	unwirksam
Pantothensäure (Vitamin B₅) 	Vitamin-B-Wirkung	unwirksam
Naproxen 	unwirksam	nichtsteroidales Antiphlogistikum (NSAID)

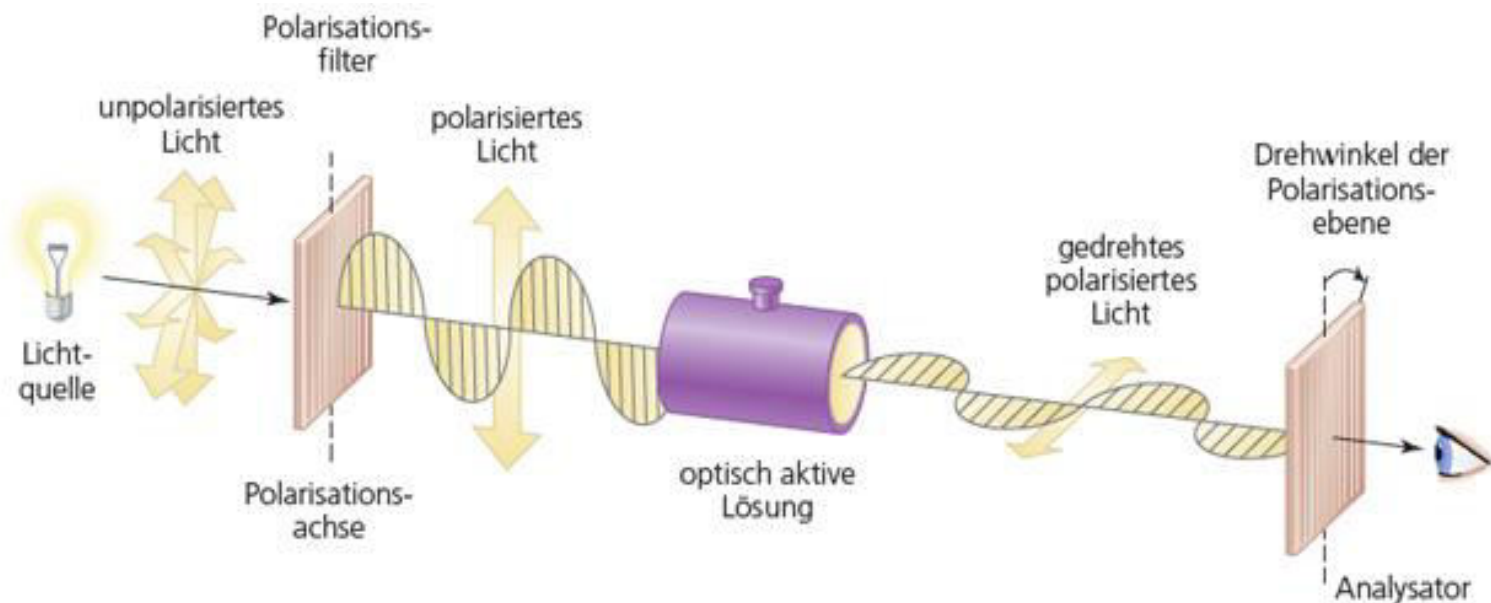


Ausgewählte chirale Verbindungen

DOPA	passiver Transport, Blut- bildschädigung	Mittel zur Behandlung der Parkinson-Krankheit aktiver Transport ins ZNS, dort Umwandlung zu Dopamin (► Kapitel 11.4.3)
Adrenalin (Epinephrin) (Neurotransmitter)	Eutomer Therapie des Herzstill- standes, der Anaphylaxie	Distomer 20–50 Mal schwächer wirksam

Chirale Verbindungen drehen polarisiertes Licht
→ Chirale Moleküle sind also **optisch aktiv!**

Aufbau Polarimeter



→ Präfixe (+) / (-) und D/L geben nur eine Aussage über die Drehrichtung.
Die absolute Konfiguration lässt sich hierdurch nicht ermitteln



Bestimmung der absoluten Konfiguration eines chiralen Moleküls
R/S- oder CIP-Nomenklatur (Cahn, Ingold, Prelog)

- (1) **Man gibt den vier verschiedenen Substituenten am chiralen Kohlenstoff eine Priorität $1 > 2 > 3 > 4$. Diese Priorität ergibt sich wie folgt:**
 - Bei direkt gebundenen Atomen, steigt die Priorität mit der Ordnungszahl
 - Bei gleichen Bindungspartnern entscheidet die OZ der jeweils nächsten Bindungspartner
 - Doppel gebundene Atome haben eine höhere Priorität als einfach gebundene Atome der selben Sorte
- (2) **Man dreht das Molekül, so dass der Substituent mit der niedrigsten Priorität (4) nach hinten zeigt**
- (3) **Die restlichen drei Substituenten werden nach fallender Priorität betrachtet**
 - Bei einer Kreisbewegung im Uhrzeigersinn: (R) (rectus = rechtsrum)
 - Bei einer Kreisbewegung gegen den Uhrzeigersinn (S) (sinister = linksrum)



Tafelbild – R/S-Notation zur Beschreibung von Enantiomeren



Fischer-Projektion – D/L-Nomenklatur

! Gilt streng nur für Kohlenhydrate und Aminosäuren !

- Die längste Kohlenstoffkette des Moleküls wird senkrecht gezeichnet
- Das am höchsten oxidierte C-Atom steht oben (i. d. R Aldehyd, Keton oder COOH)
- Die senkrechten Bindungen liegen hinter, die waagerechten vor der Papierebene
- Man betrachte das Stereozentrum, welches sich am weitesten weg vom höchst oxidierten Kohlenstoff befindet.
 - Zeigt die Gruppe nach rechts: D-Form
 - Zeigt die Gruppe nach link: L-Form

Tafelbild – Fischer-Projektion



Bezeichnung	Bedeutung	Wie bestimmt?
<i>(R)</i> und <i>(S)</i>	absolute Konfiguration, kann für jedes Stereozentrum einer Verbindung bestimmt werden	CIP-Regeln
<i>D</i> und <i>L</i>	absolute Konfiguration eines ganz bestimmten Stereozentrums in einer Aminosäure oder in einem Zucker	Fischer-Projektion
(+) und (-)	Vorzeichen der optischen Aktivität (des gesamten Moleküls)	experimentell

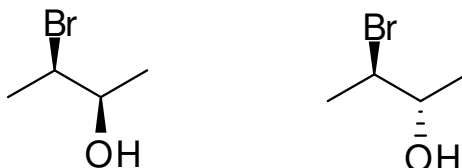
Racemat: 1:1 Mischung aus beiden Enantiomeren



Diastereomere

**Alle Stereoisomere, die keine Enantiomere sind,
sind Diastereomere**

→ In Molekülen mit mehr als einem Chiralitätszentrum treten immer Diastereomere auf



→ E/Z-Isomere können ebenfalls als Diastereomere bezeichnet werden



→ Im Gegensatz zu Enantiomeren, unterscheiden sich Diastereomere in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften



Einführung in die Chemie für Medizintechnik



Harnstoffsynthese

Einführung in die Organische Chemie 2 Reaktionen, Aromatizität und Biomoleküle



Reaktion	Reaktionstyp	Was passiert?
$A + B - C \rightarrow A - B + C$	Substitution	Ein Teilchen verdrängt ein anderes Teilchen aus einem Molekül (= Ersatz eines Substituenten durch einen anderen).
$A + B - C \rightarrow A - B - C$	Addition	Aus zwei (oder mehr) Teilchen entsteht ein Teilchen.
$A - B - C \rightarrow A + B - C$	Eliminierung	Von einem Teilchen werden ein oder mehr Teilchen abgespalten.
$A \rightarrow B$	Umlagerung	Ein Teilchen wandelt sich in ein isomeres Teilchen um.



Teilchen	Abkürzung	Eigenschaft	Beispiele
Nucleophil	Nu oder Nu ⁻	Teilchen mit erhöhter Elektronendichte, besitzt freies Elektronenpaar (= Lewis-Base), negativ geladen oder neutral	OH ⁻ , H ₂ O, ROH, NH ₃ , RNH ₂ , RSH, RS ⁻ , Halogenidanionen X ⁻ , CN ⁻ , Carbanionen R ⁻
Elektrophil	E oder E ⁺	Teilchen mit erniedrigter Elektronendichte, weist eine Elektronenlücke auf (= Lewis-Säure) oder besitzt eine positive Partialladung, neutral oder positiv geladen	H ⁺ , NO ⁺ , SO ₃ , Halogene X ₂ , NO ₂ ⁺ , Alkylhalogenide R-X, Carbokationen R ⁺ , Carbonylgruppen RR'C=O
Radikal	R•	Teilchen mit ungepaarten Elektronen, meistens neutral, seltener negativ oder positiv geladen	Alkylradikale R•, Sauerstoff O ₂ , NO, Halogenatome X•

Tabelle 10.3: Teilchen, die bei organisch-chemischen Reaktionen häufig auftreten.

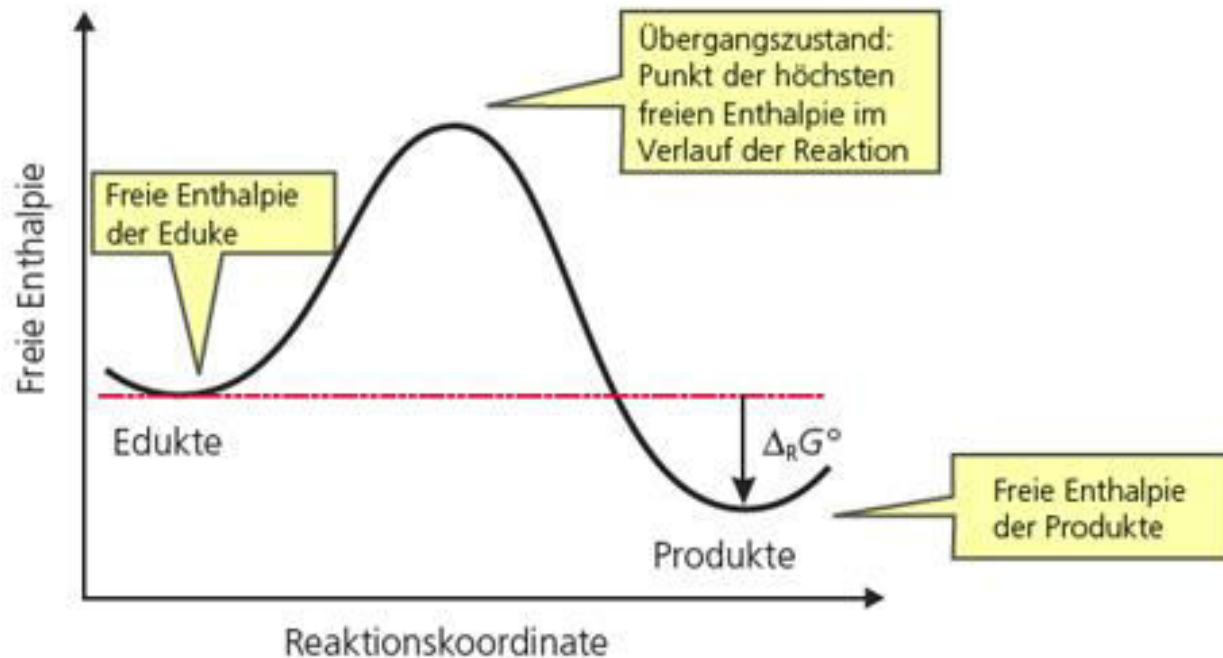


Abbildung 10.1: Reaktionsenergiendiagramm einer exergonischen Reaktion. Der Energiegehalt der Produkte ist kleiner als der der Edukte, das Gleichgewicht (► Kapitel 5.7) liegt auf der Produktseite ($K > 1$). Allerdings müssen die Reaktionspartner zuerst einen Energieberg überwinden, den Übergangszustand. Die Reaktionskoordinate ist ein Maß für das Fortschreiten der Reaktion.



Abbildung 10.2: Energiediagramm einer zweistufigen Reaktion. Zwischen Edukten und Produkten liegt eine instabile Zwischenstufe in einem Minimum. Es existieren zwei Übergangszustände (Maxima).



Reaktionsgeschwindigkeit → zeitliche Änderung der Konzentration der Reaktionspartner

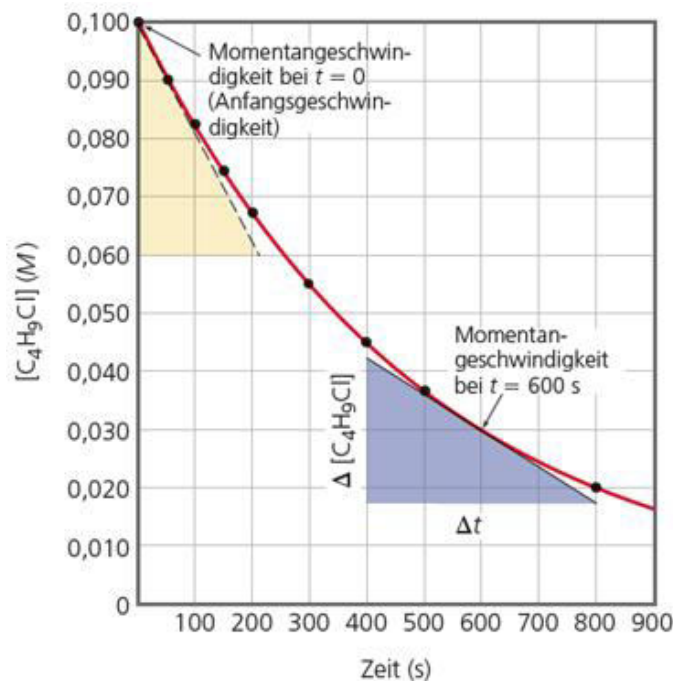


Abbildung 10.3: Reaktionsgeschwindigkeit. Aufgetragen ist die Umsatz-Zeit-Kurve für die Hydrolyse von Butylchlorid (C_4H_9Cl) in Wasser (► Kapitel 10.5.2). Die Geschwindigkeit der Reaktion zu einem Zeitpunkt t ist die Steigung der Tangente an die Kurve zu diesem Zeitpunkt. Da C_4H_9Cl verbraucht wird, ist die Reaktionsgeschwindigkeit gleich dem negativen Wert der Steigung ($v = -d[C_4H_9Cl]/dt$).

Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)

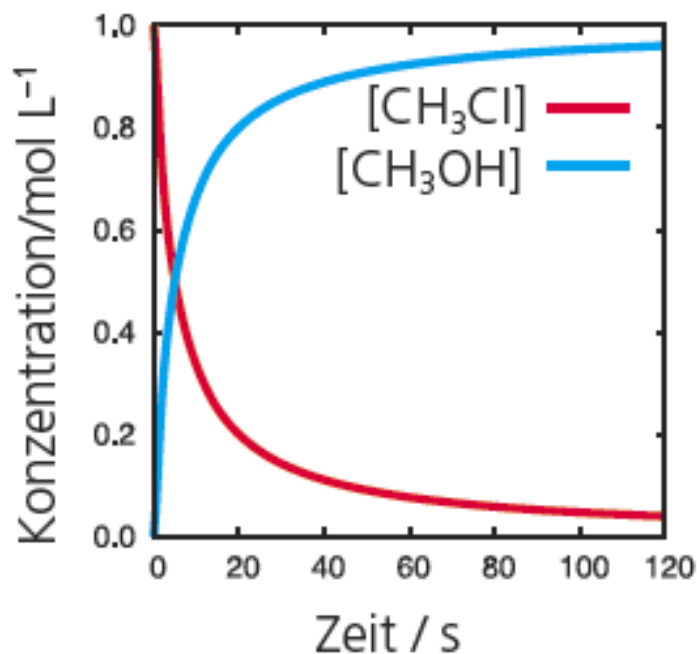
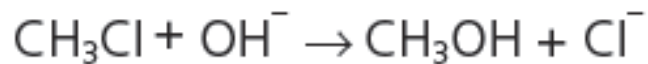


Faktoren, die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen:

- **Beweglichkeit** der Teilchen (z. B. bestimmt durch deren Aggregatzustand)
- **Konzentration** (Bestimmt durch das Geschwindigkeitsgesetz)

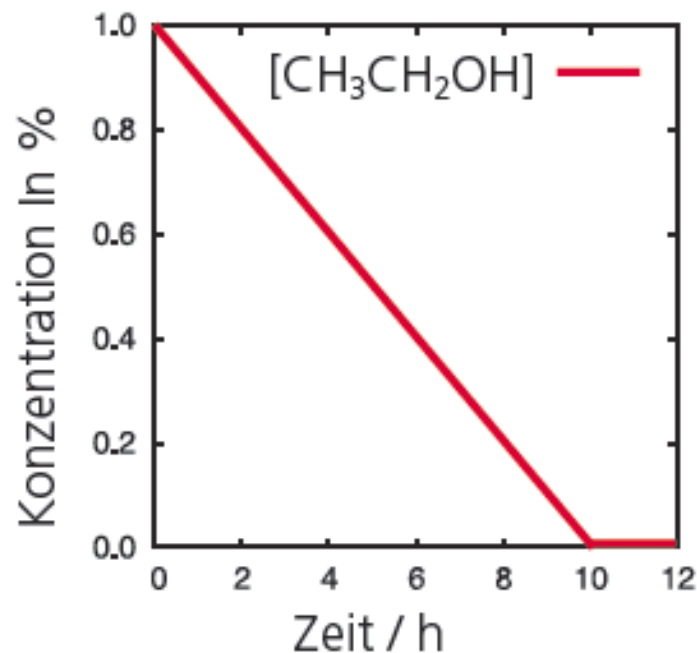
$$v = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m \quad (n, m: \text{Reaktionsordnungen, } k: \text{Geschwindigkeitskonstante})$$

- **Kinetische Energie** (Bestimmt durch Temperatur)
- **Katalysator** (Beschreitung eines alternativen Reaktionspfades)



Umsatz-Zeit-Kurve für eine Reaktion 2. Ordnung

Ethanolabbau im Körper



Umsatz-Zeit-Kurve für eine Reaktion 0. Ordnung



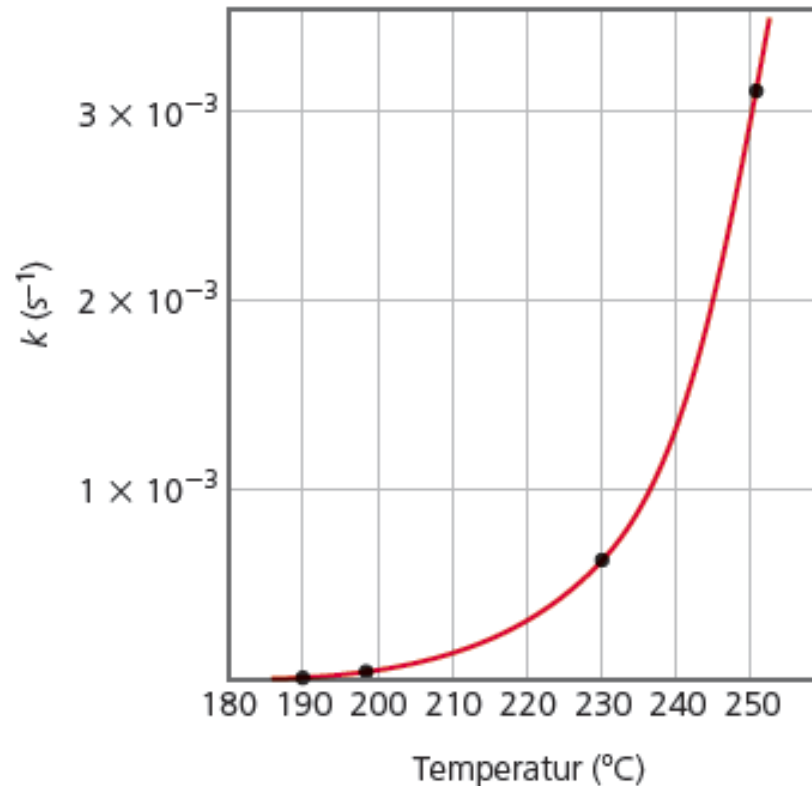
Übersicht Reaktionsordnungen

Reaktion	Geschwindigkeitsgesetz	Einheit von k	Beispiele
0. Ordnung $A \rightarrow P$	$v = k$ $[A]_t = [A]_0 - k \cdot t$	$\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$	Alkoholabbau im Blut
1. Ordnung $A \rightarrow P$	$v = k \cdot [A]$ $[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$	s^{-1}	Radioaktiver Zerfall (► Kapitel 1.6) Bakterienwachstum
2. Ordnung $2 A \rightarrow P$	$v = k \cdot [A]^2$ $[A]_t = \frac{1}{k \cdot t + 1/[A]_0}$	$\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$	$2 \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ (► Kapitel 5.9)
2. Ordnung $A + B \rightarrow P$	$v = k \cdot [A] \cdot [B]$ $[A]_t = \frac{1}{k \cdot t + 1/[A]_0}$ für $[A]_0 = [B]_0$	$\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$	$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$ (► Kapitel 10.5)

Tabelle 10.1: Geschwindigkeitsgesetze einfacher chemischer Elementarreaktionen



Aktivierungsenergie E_A



Die Geschwindigkeitskonstante k nimmt mit der Temperatur exponentiell zu.

Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)



Wirkung eines Katalysators

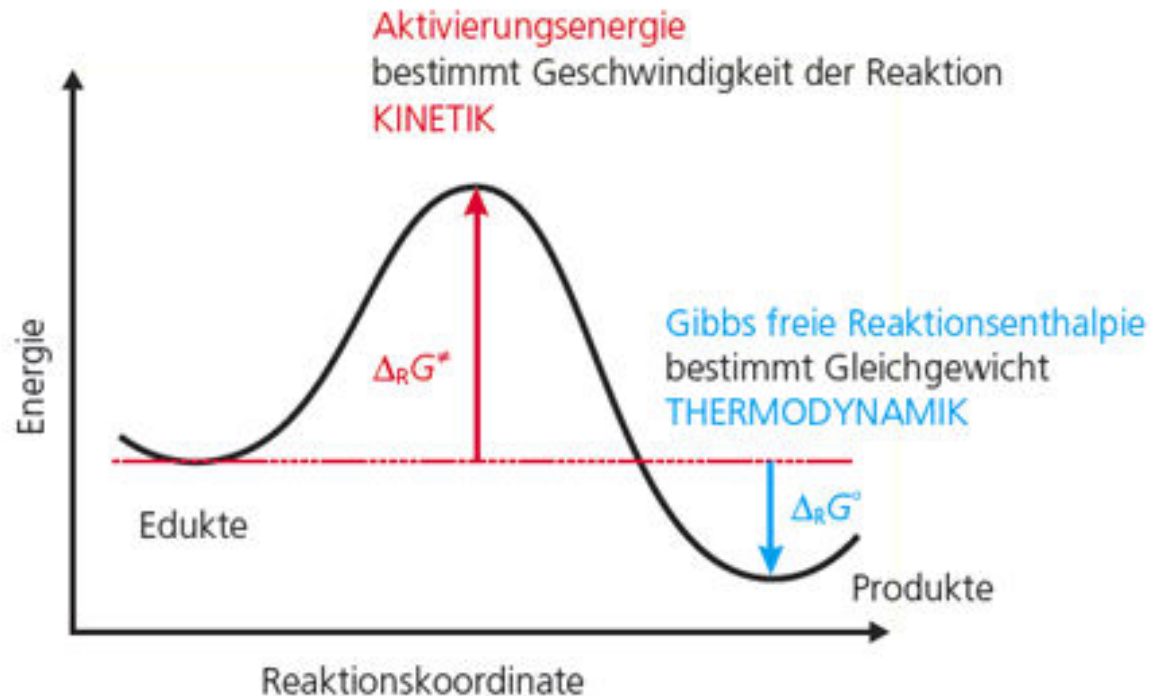


Abbildung 10.5: Aktivierungsenergie. Der Energieberg zwischen Edukten und Produkten bestimmt die Geschwindigkeit der Reaktion (Arrhenius-Gleichung). Auf die Gleichgewichtslage ($= \Delta_R G^\circ$) hat die Aktivierungsenergie keinen Einfluss.



Wirkung eines Katalysators

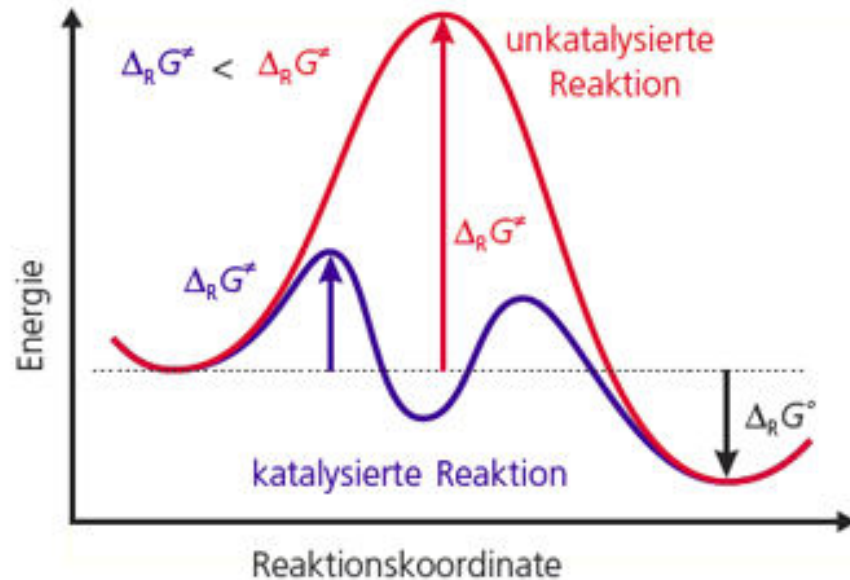


Abbildung 10.7: Energieprofil für unkatalysierte und katalysierte Reaktion. Die katalysierte Reaktion beinhaltet zwei aufeinanderfolgende Schritte, von denen jeder eine niedrigere Aktivierungsenergie als die unkatalysierte Reaktion hat. Die Energien von Edukten und Produkten (und damit die Gleichgewichtslage) werden vom Katalysator nicht verändert.



$R-X + Nu^- \rightarrow R-Nu + X^-$		
Nucleophil	Produkt	Verbindungs-klasse
Halogenide X'^-	$R-X'$	Alkylhalogenid
OH^- , H_2O	$R-OH$	Alkohol
$R'-O^-$, $R'-OH$	$R-O-R'$	Ether
NH_3 , $R'NH_2$, $R'R''NH$	$R-NH_2$, $RR'NH$, $R R'R''N$	Amin
$R'-SH$, $R'-S^-$	$R-S-R'$	Sulfid (= Thioether)
N_3^-	$R-N_3$	Azid
$R'CO_2^-$	$R'CO_2R$	Ester
R'^- (Carbanion)	$R-R'$	Alkan (wichtige Reaktion zur Knüpfung von C-C-Bindungen)
CN^-	$R-CN$	Nitril

S_N2 – Bimolekulare Reaktion

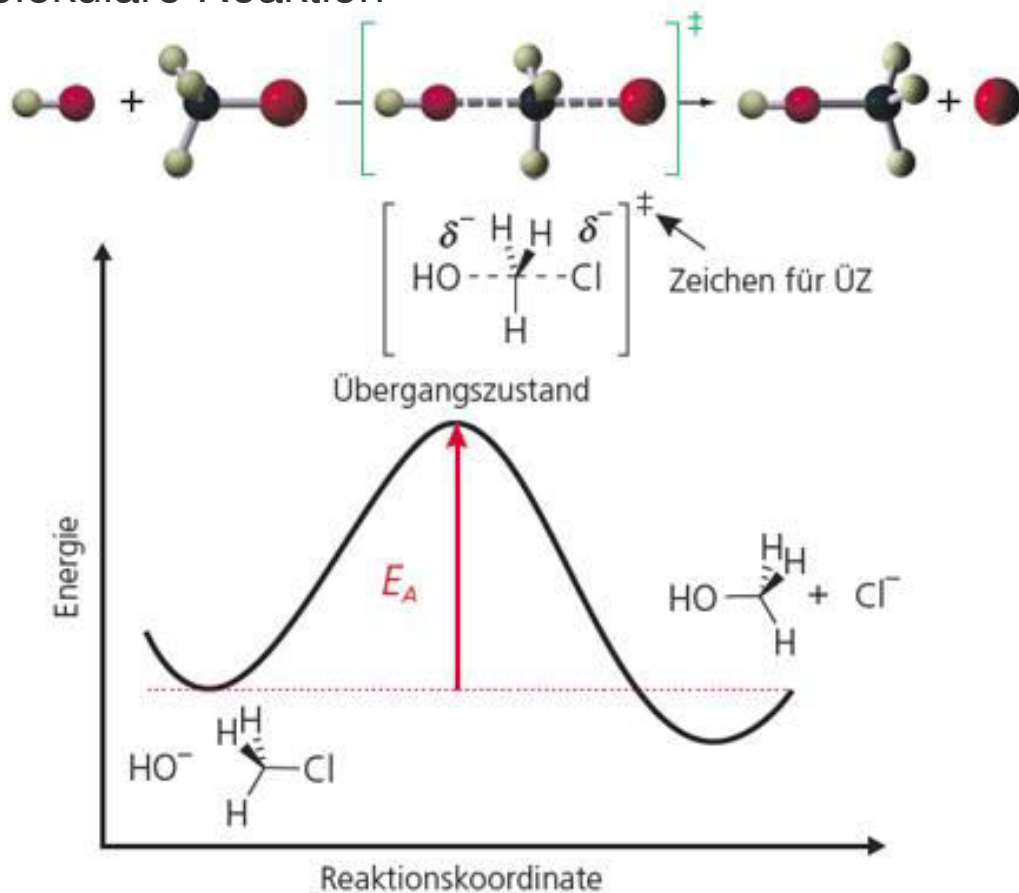
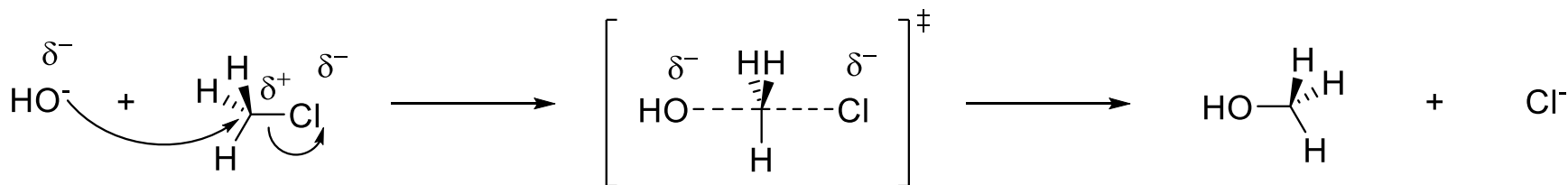


Abbildung 10.8: Energieprofil der S_N2 -Reaktion. Die Reaktion findet in einem bimolekularen Schritt statt. Im Übergangszustand sind sowohl eintretendes Nucleophil als auch Austrittsgruppe partiell an das C-Atom gebunden. Im Verlauf der Reaktion kommt es zum Umklappen des Substituentenschirms.

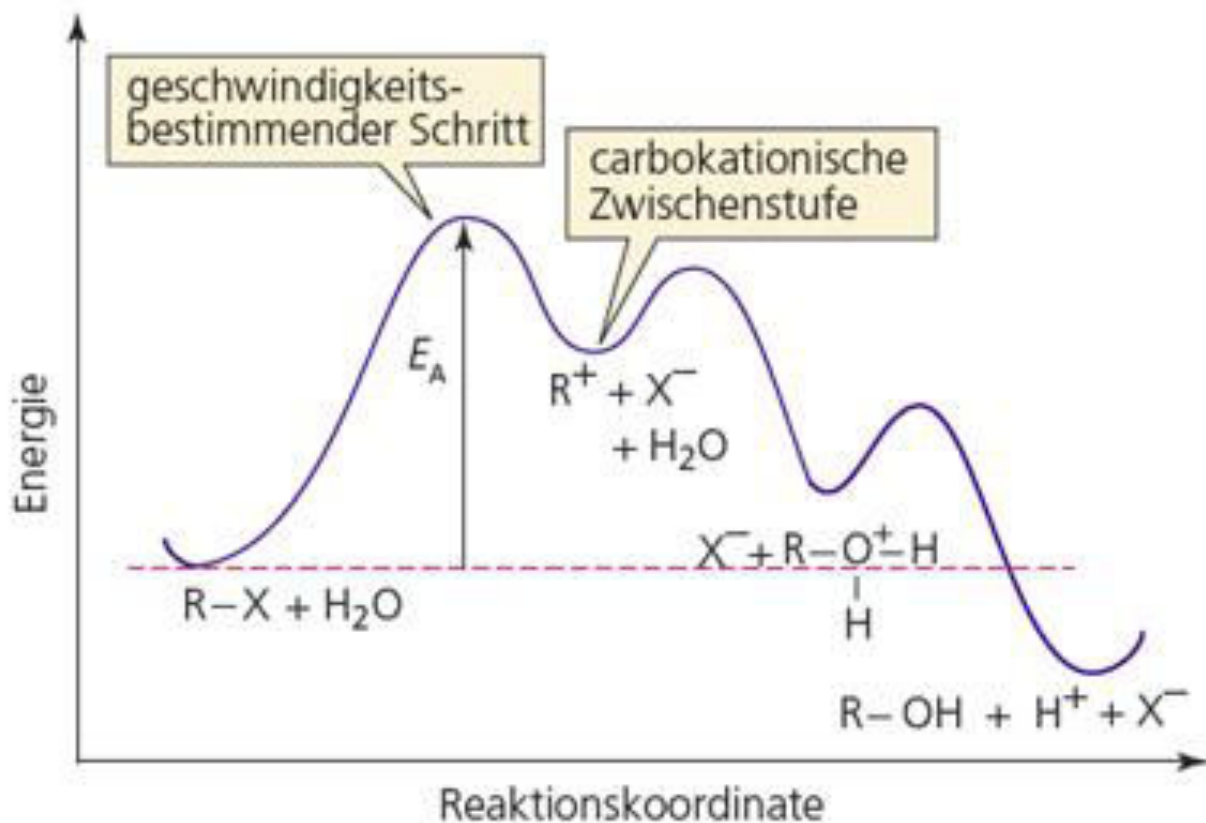


S_N2 – Mechanismus



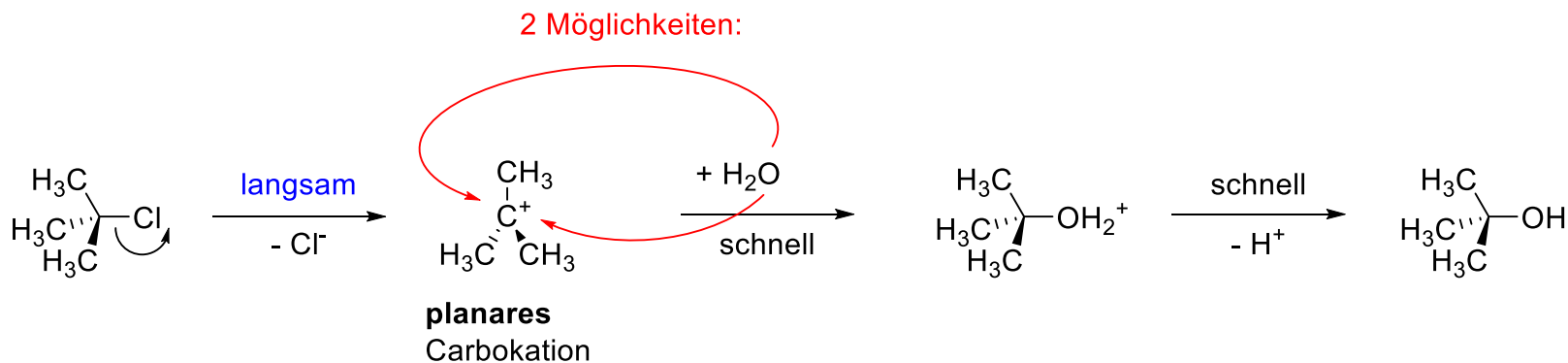


S_N1 -Reaktion: Unimolekular





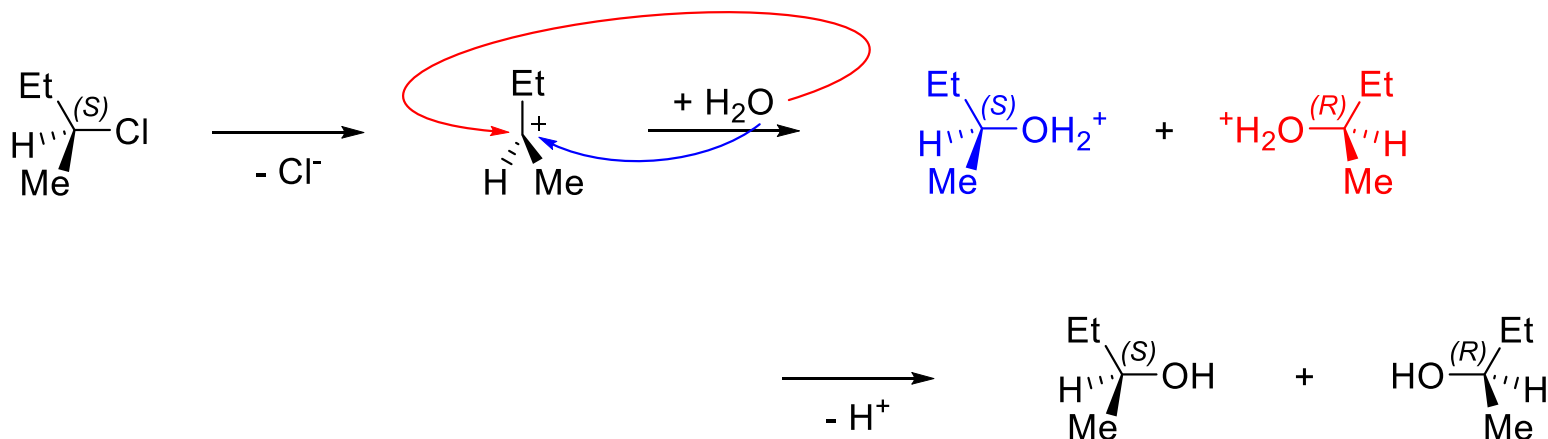
S_N1 – Mechanismus



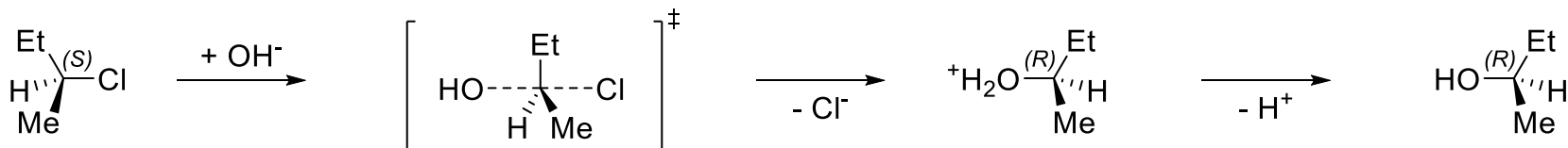


S_N1 - vs. S_N2 Vergleich der Stereochemie

Saure Bedingungen, $S_N1 \Rightarrow$ zwei Produkte

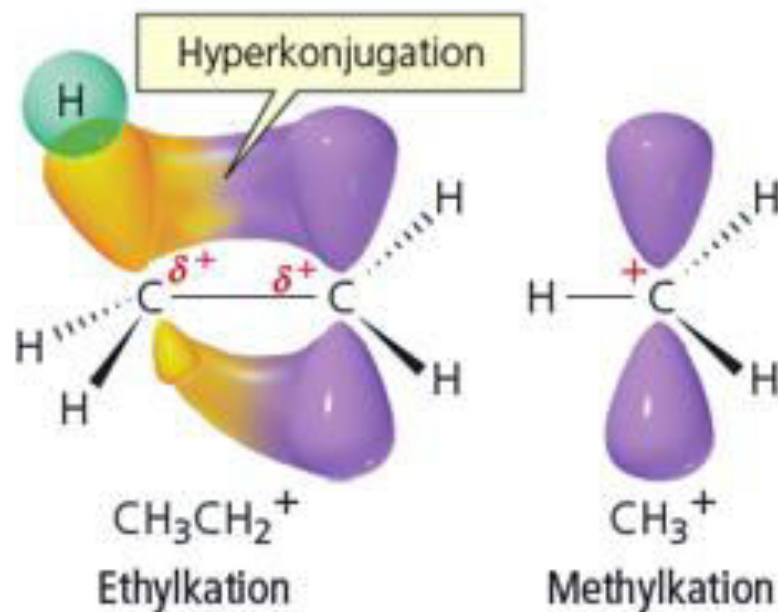


Basische Bedingungen, $S_N2 \Rightarrow$ ein Produkt unter Inversion

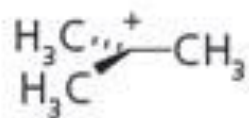
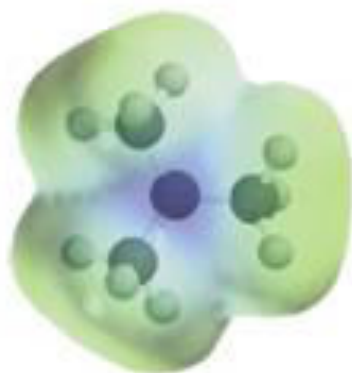




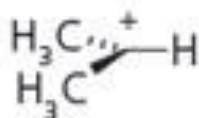
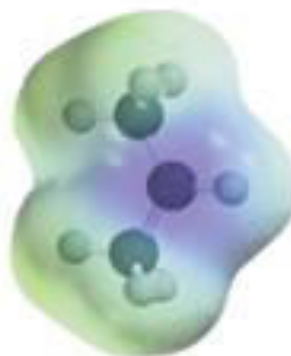
S_N1 -Reaktion: Hyperkonjugation



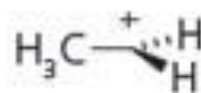
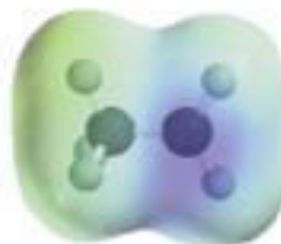
Aus: : Bruice, P.Y. (2007)



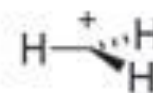
tert-Butylkation



iso-Propylkation



Ethylkation

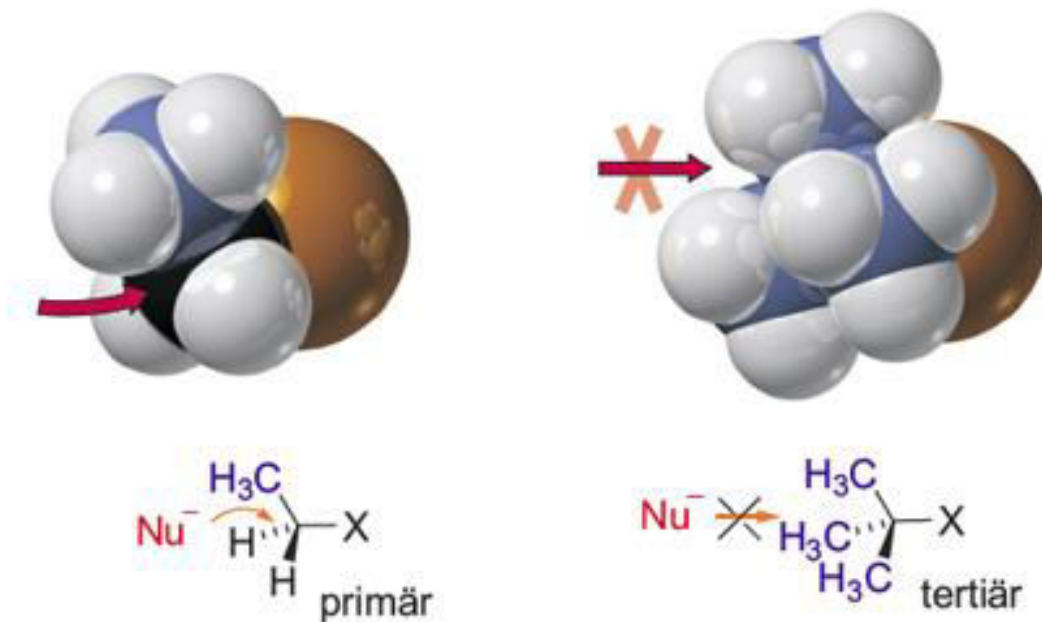


Methylkation

tertiär > sekundär > primär > Methyl



Vergleich S_N1 vs. S_N2 – sterische Effekte



Aus: Prentice-Hall, Inc. (1995–2002)



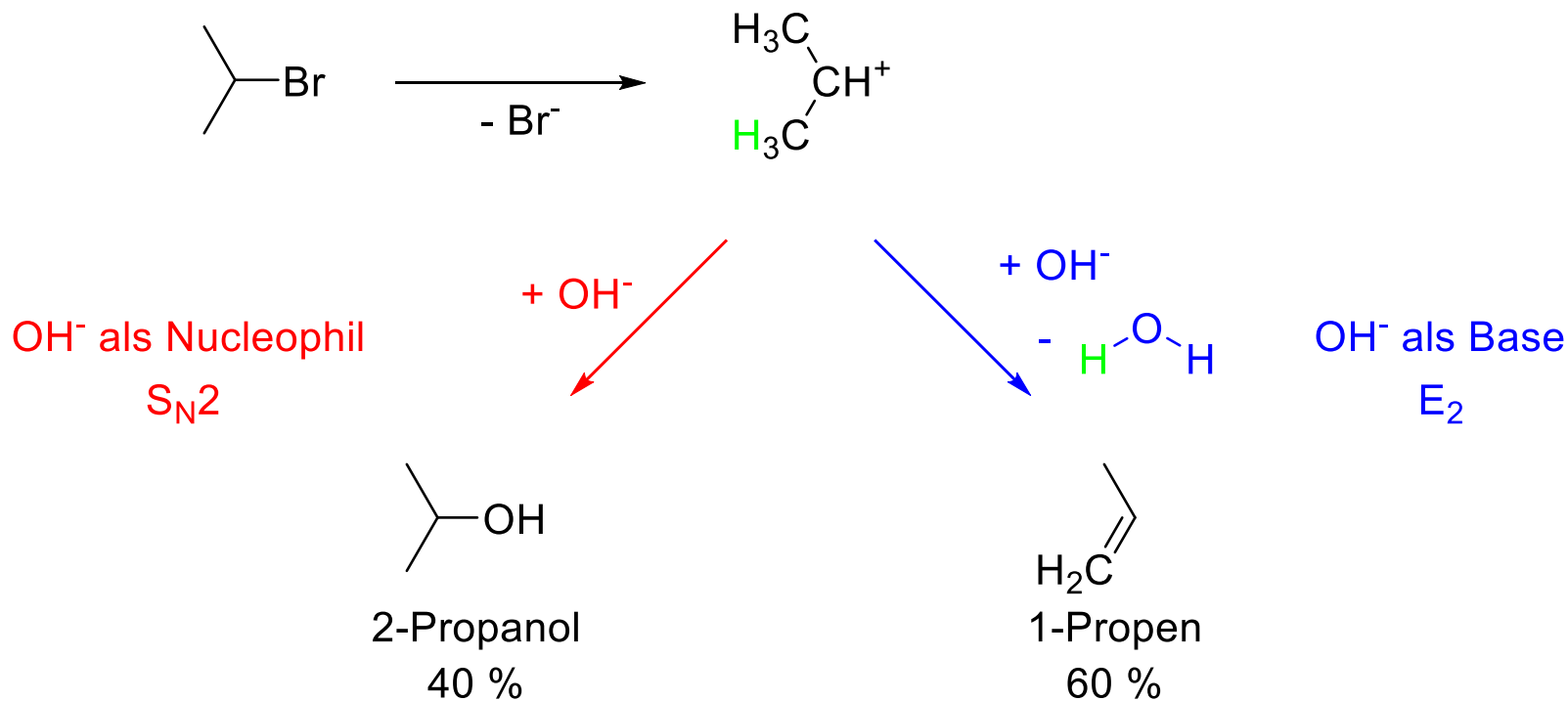
Vergleich S_N1 vs. S_N2

	S_N1 -Reaktion	S_N2 -Reaktion
Reaktionsverlauf	mehrstufig	einstufig
langsamster Schritt	monomolekular	bimolekular
zeitliche Abfolge der Bindungsänderungen	erst Bindungsbruch, dann Bindungsneubildung	Bindungsbruch und Bindungsneubildung gleichzeitig
Zwischenstufe	Carbeniumion	keine
Kinetik	1. Ordnung $v = k \cdot [RX]$	2. Ordnung $v = k \cdot [RX] \cdot [Nu^-]$
Stereochemie	Racemisierung	Inversion der Konfiguration
entscheidender Faktor	Stabilität des Carbeniumions	Sterische Zugänglichkeit des angegriffenen elektrophilen C-Atoms
Substrate	tertiär und sekundär	Methyl-, primär und sekundär

Tabelle 10.5: Vergleich zwischen S_N1 - und S_N2 -Reaktion

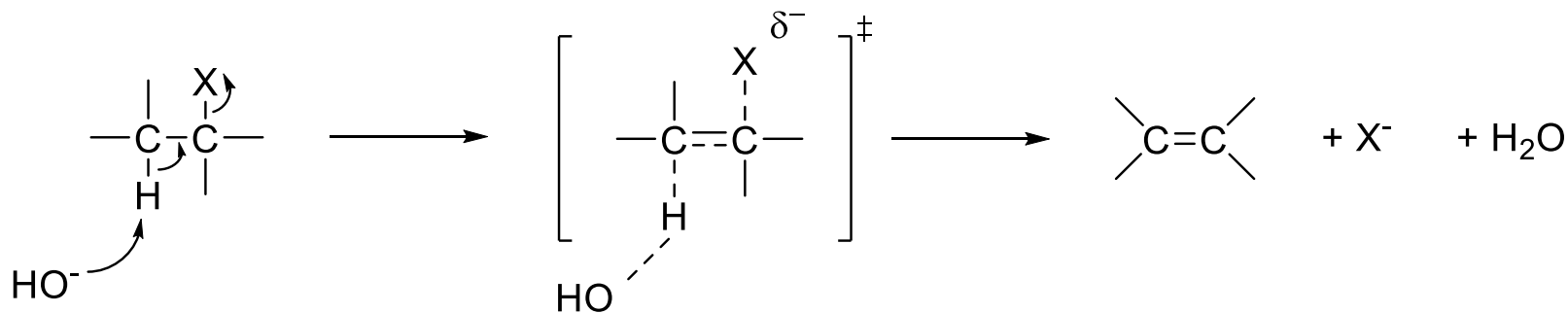


E2 – Eliminierung



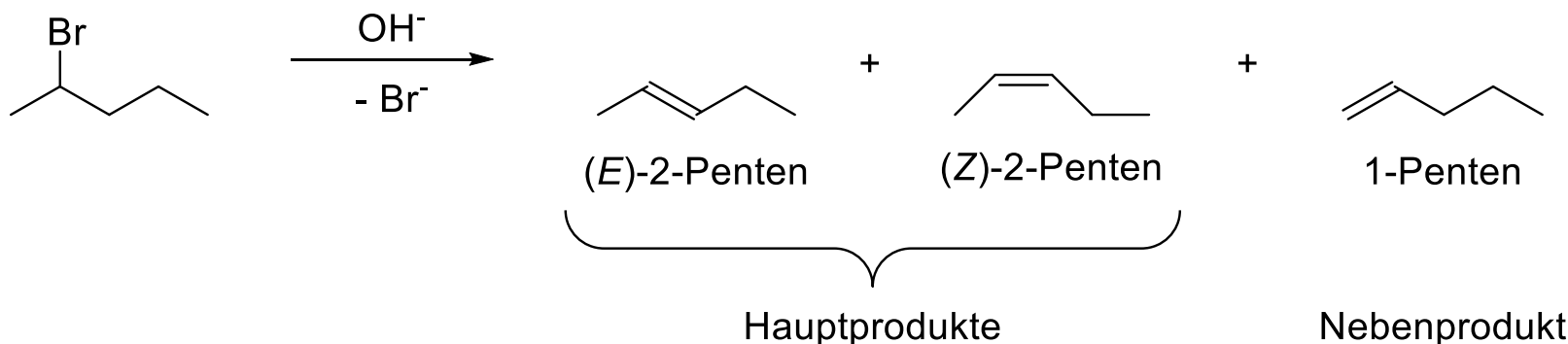


Mechanismus der E2 – Eliminierung





Regioselektivität

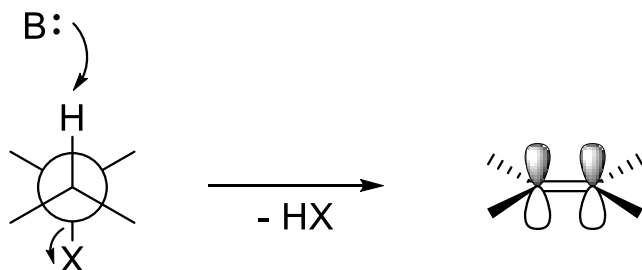
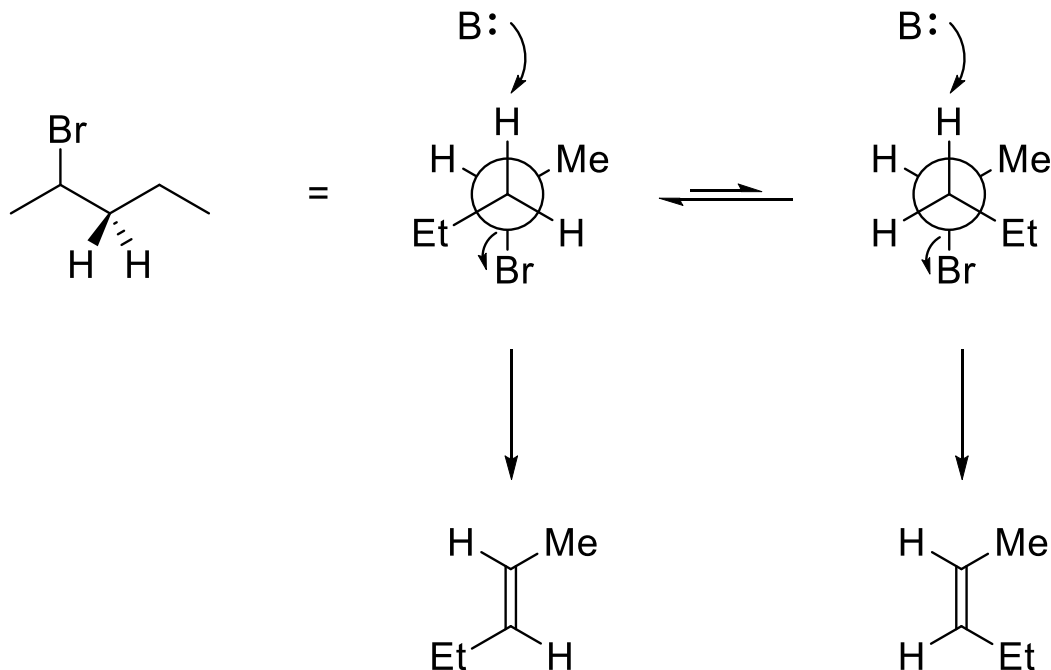


Saytzeff-Regel: β -Eliminierungen liefern bevorzugt das stabilere Alken, wobei das H vom höher alkylierten β -C-Atom abgespalten wird

Ergebnis: Ausbildung der Doppelbindung ist innerhalb des Alkens favorisiert



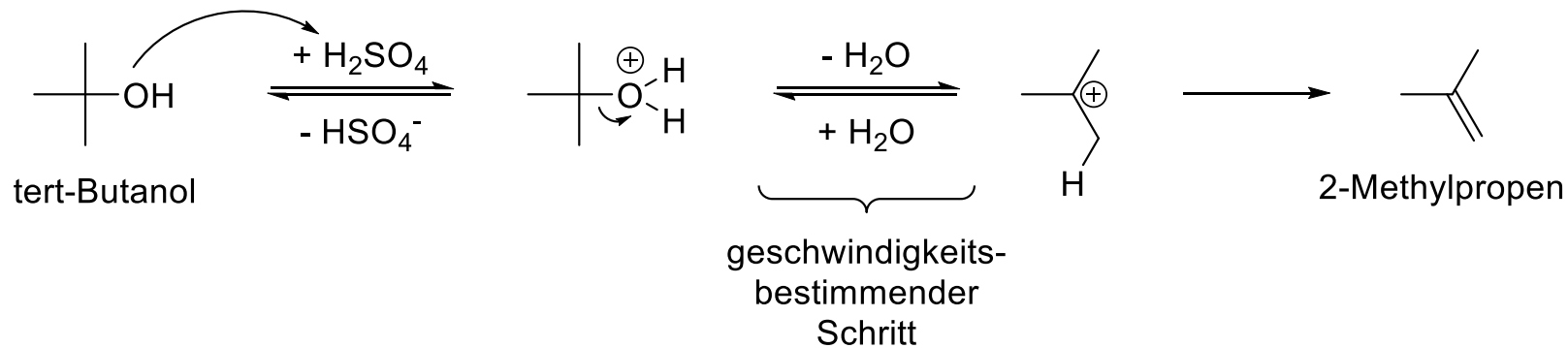
Stereochemie der Eliminierungen



anti-periplanare (180°)
Anordnung der Protons und der
Abgangsgruppe



Eliminierung – E1



E₂

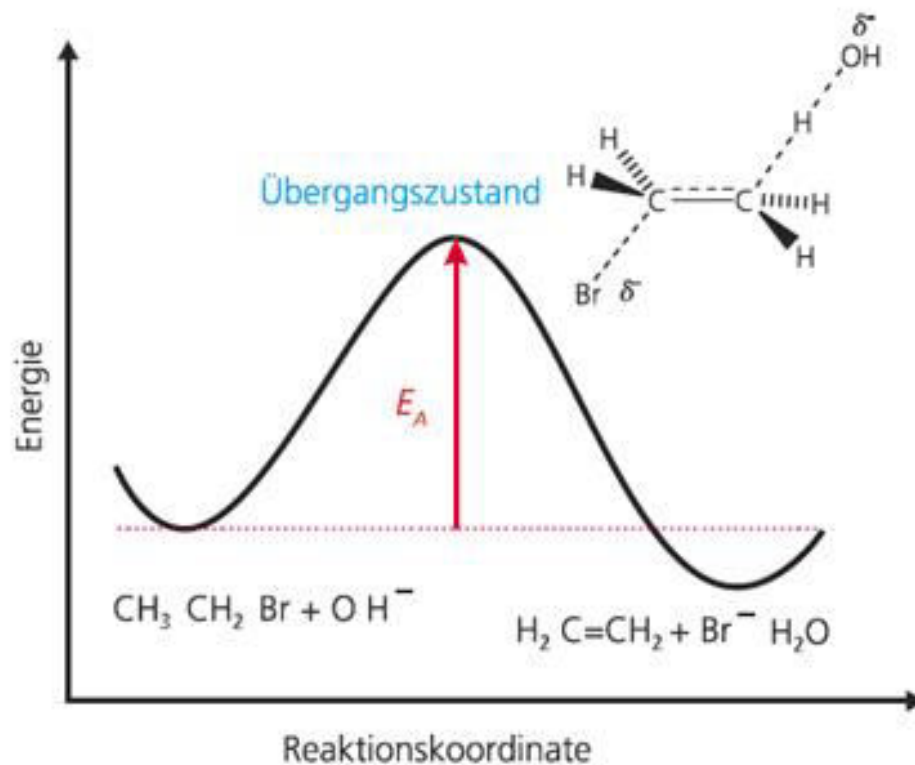


Abbildung 10.11: Energiediagramm der E₂-Reaktion. Bei der Umsetzung von Ethylbromid mit Natronlauge entsteht in einem Reaktionsschritt in einer Eliminierung Ethen.

E_1

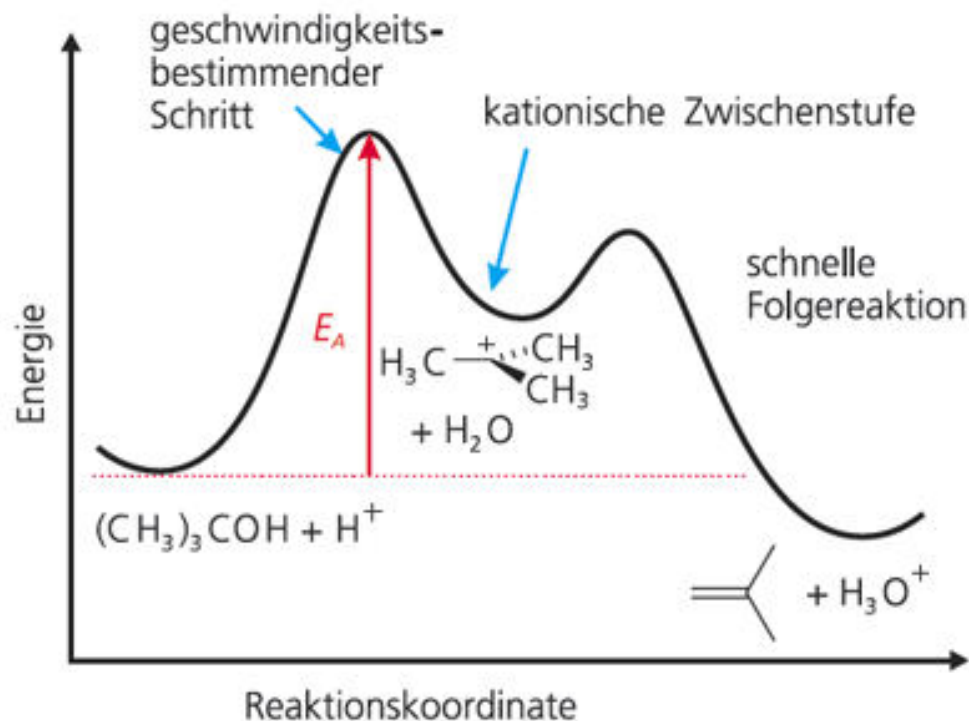


Abbildung 10.12: Energiediagramm der E_1 -Reaktion. Bei der Hydrolyse von *tert*-Butylchlorid entsteht Isobuten. Geschwindigkeitsbestimmend ist die Bildung des *tert*-Butylkations im ersten Reaktionsschritt.

Merke: Geschwindigkeitsbestimmender Schritt - Teilreaktion mit der höchsten Aktivierungsenergie



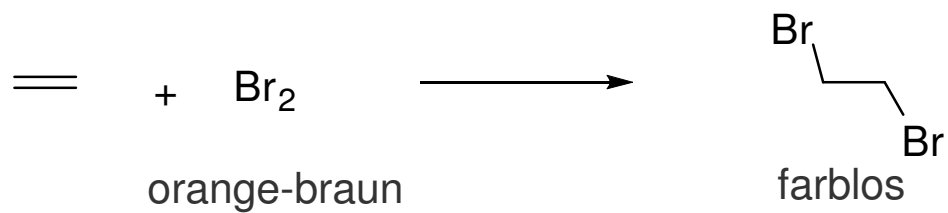
E₁ vs. E₂

	E1-Reaktion	E2-Reaktion
Reaktionsverlauf	mehrstufig	einstufig
langsamster Schritt	monomolekular	bimolekular
Zwischenstufe	Carbeniumion	keine
zeitliche Abfolge der beiden Bindungsbrüche	nacheinander, erst C-X, dann C-H	gleichzeitig
Kinetik	1. Ordnung $v = k \cdot [\text{RX}]$	2. Ordnung $v = k \cdot [\text{RX}] \cdot [\text{B}^-]$
Reaktionsbedingungen	häufig unter sauren oder neutralen Bedingungen	starke Base notwendig
Einschränkungen	nur wenn stabiles Carbeniumion gebildet wird	anti-periplanare Anordnung von H und X notwendig
Substrate	tertiär und sekundär	Methyl-, primär, sekundär und tertiiär (also alle)

Tabelle 10.6: Vergleich zwischen E1- und E2-Reaktion

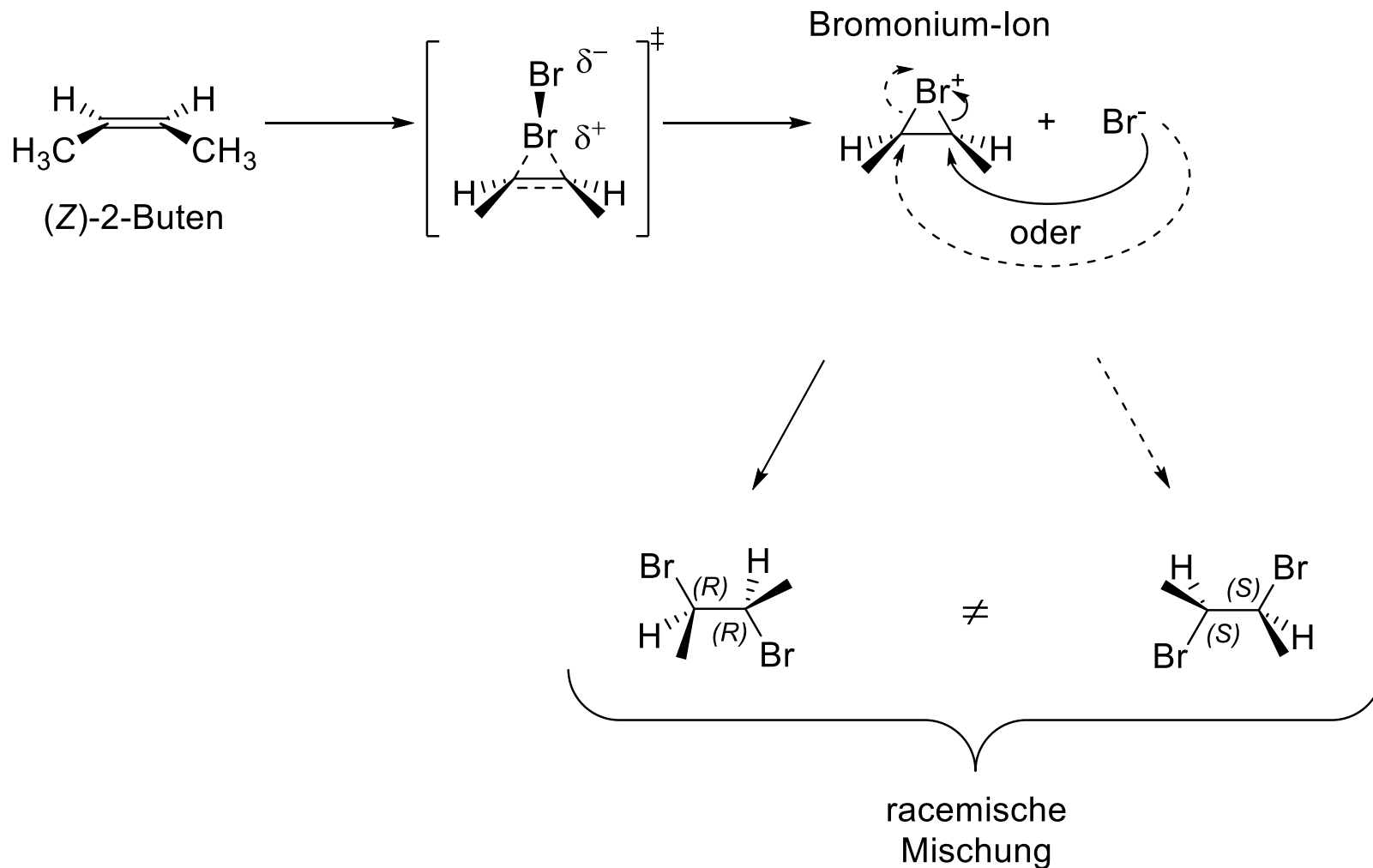


Reaktion von Ethen mit Br₂



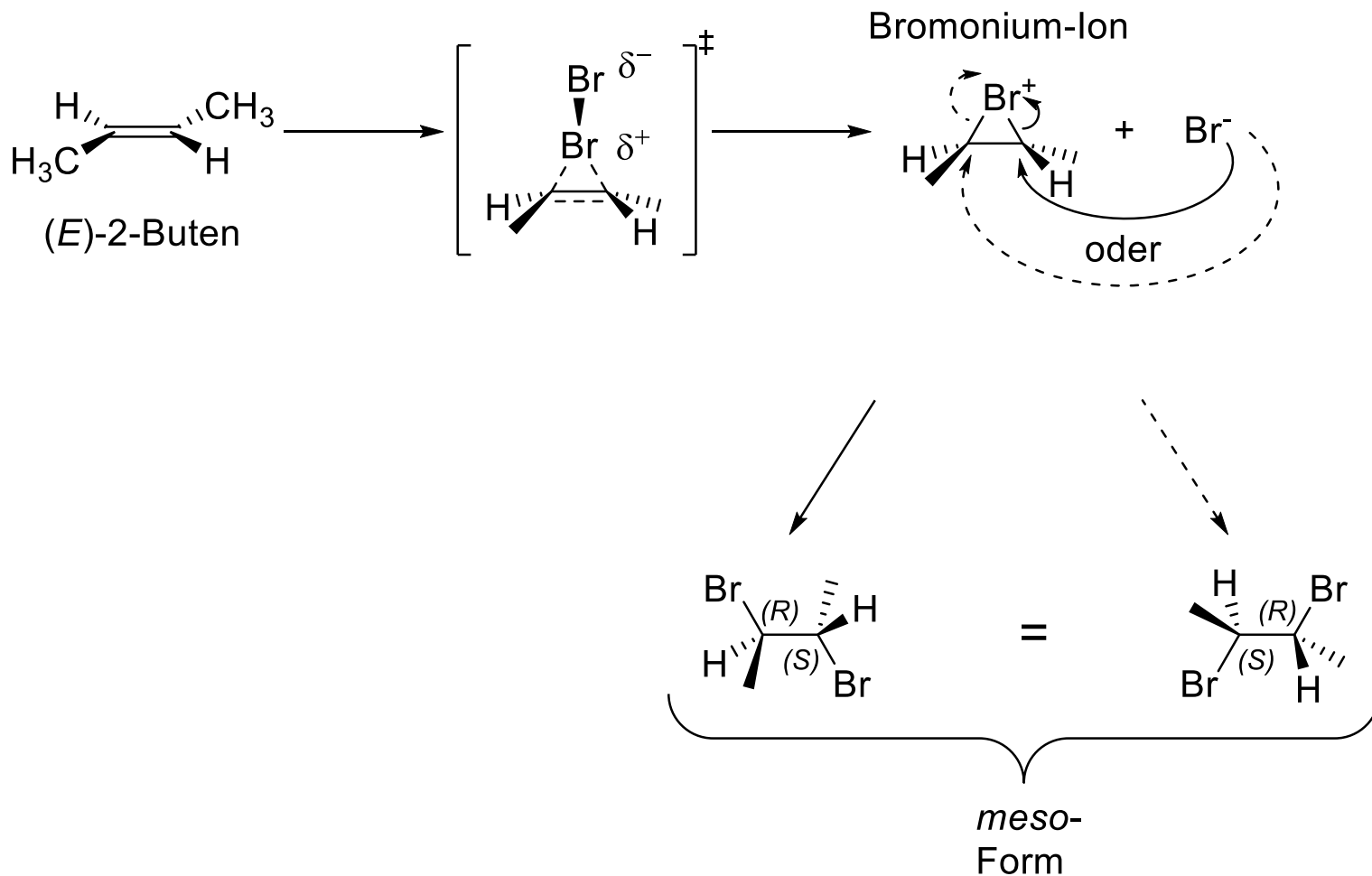


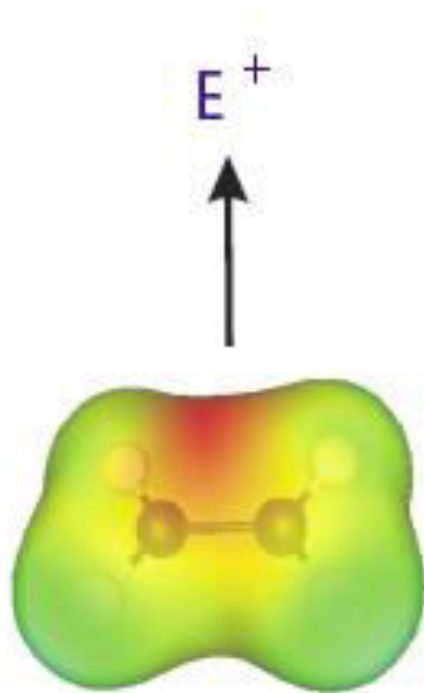
Mechanismus Addition von Brom an Doppelbindungen



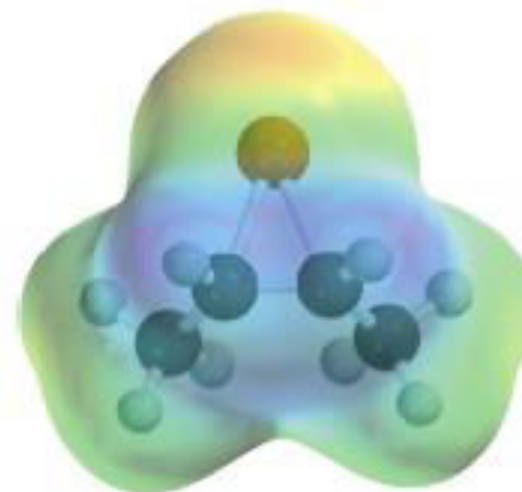


Mechanismus Addition von Brom an Doppelbindungen





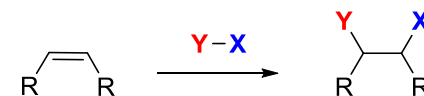
Angriff eines Elektrophils an
die π -Bindung von Ethen



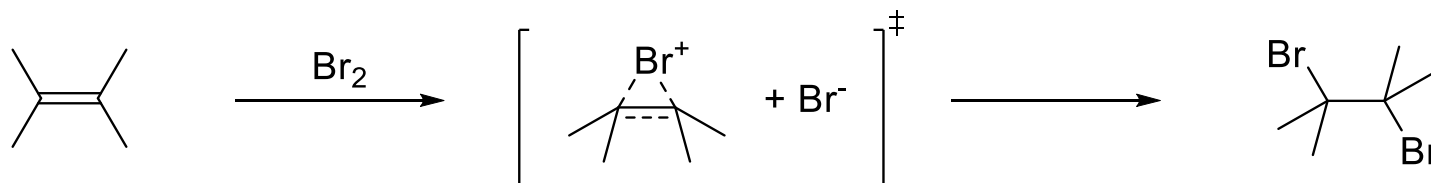
Bromoniumion



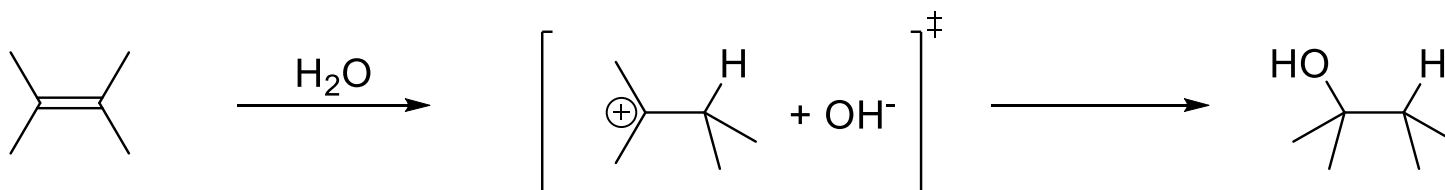
Übersicht Additionsreaktionen an Doppelbindungen



■ Addition von Br₂

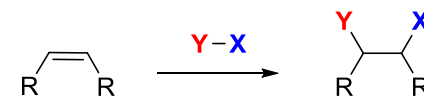


■ Addition von Wasser

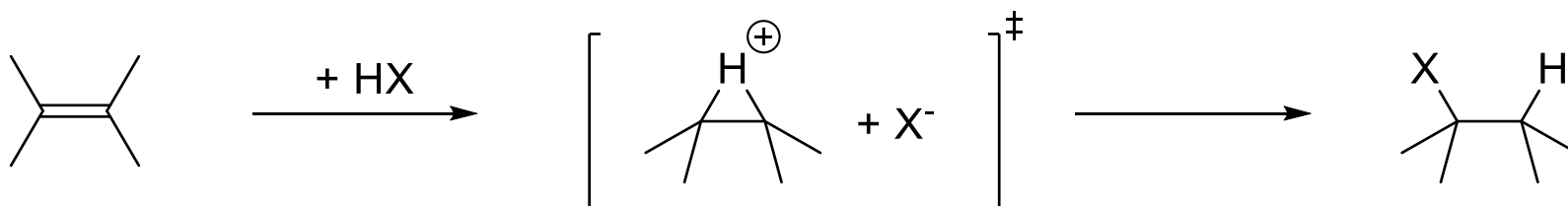




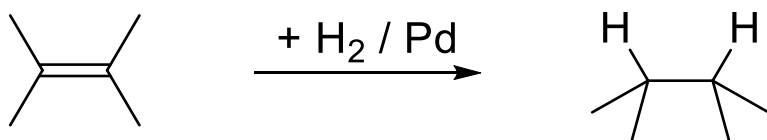
Übersicht Additionsreaktionen an Doppelbindungen



■ Addition von HX

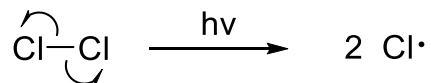


■ Addition von H₂

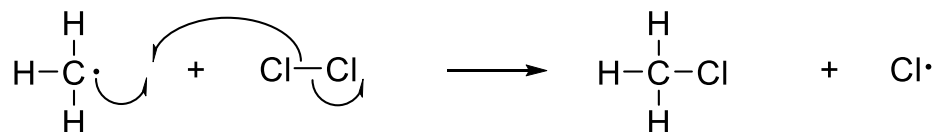
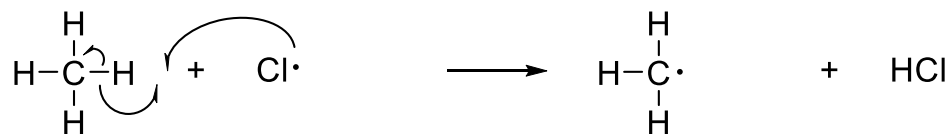


Radikalreaktionen

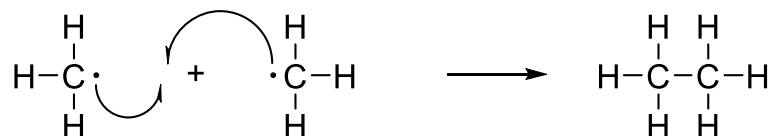
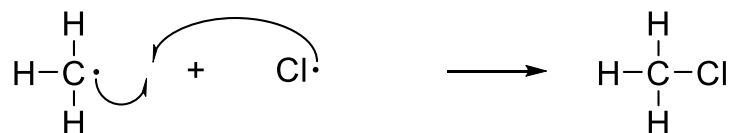
1. Kettenstart:



2. Kettenfortpflanzung:



3. Kettenabbruch:



Struktur des Benzols

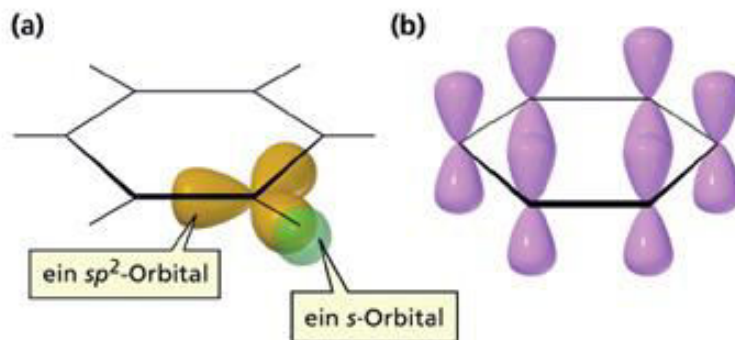
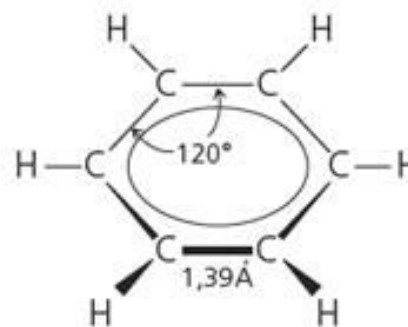


Abbildung 10.14: Schematische Darstellung der Bindungen im Benzol. Jedes C-Atom ist sp^2 -hybridisiert (a). Die sp^2 -Hybridorbitale bilden die σ -Bindungen zu den benachbarten C-Atomen und den H-Atomen aus. Die sechs verbleibenden p-Orbitale stehen senkrecht zum σ -Gerüst (b).

Nach: Bruice, P.Y. (2007)

AROMAT
Benzol

C_6H_6



Aus: Brown, T.L., LeMay, H.E. & Bursten, E.B. (2007)

Struktur des Benzols – Mesomere Grenzstrukturen

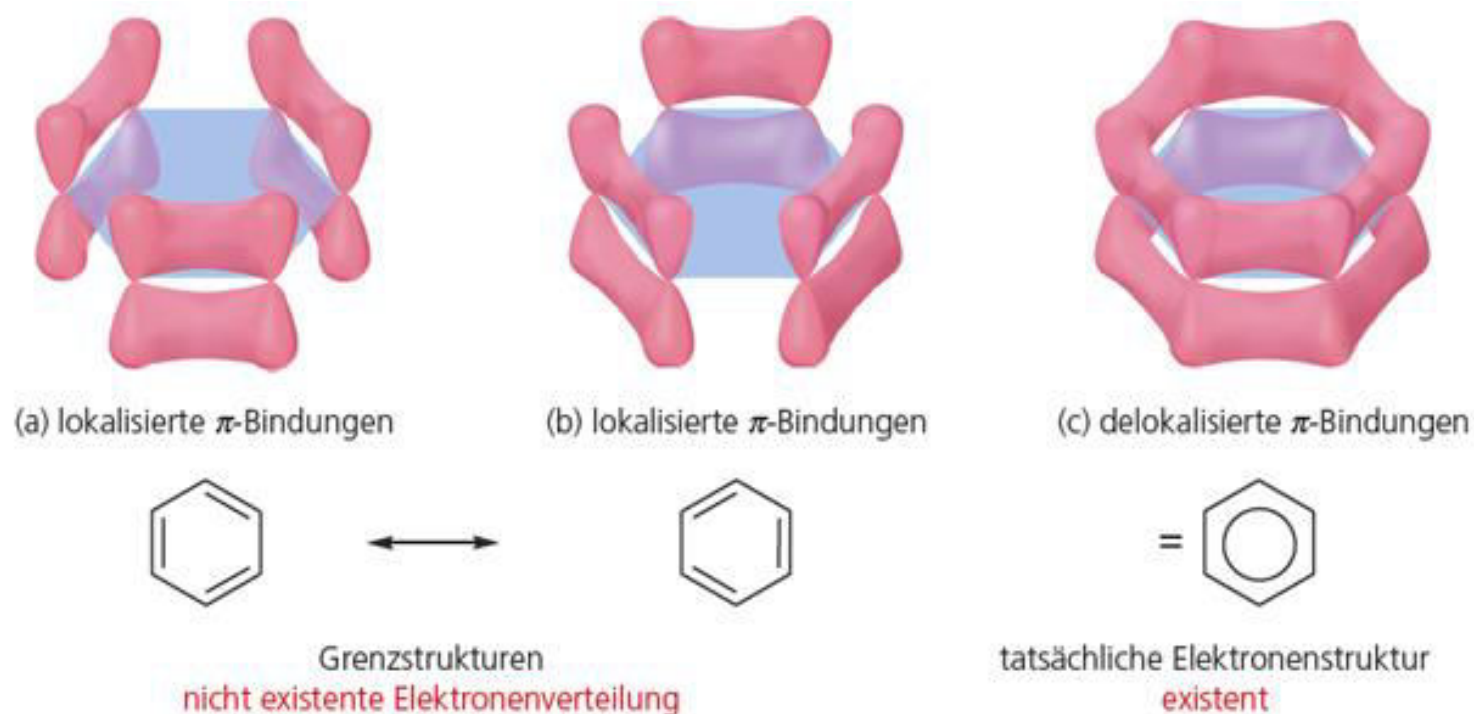


Abbildung 10.15: Resonanzformeln des Benzols. Die delokalisierte Elektronenstruktur des Benzols kann näherungsweise durch zwei äquivalente Resonanzformeln mit lokalisierten π -Bindungen beschrieben werden. Die Resonanzformeln unterscheiden sich darin, zwischen welchen C-Atomen die formalen Doppelbindungen eingezeichnet werden.

Nach: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)



Definitionen Aromatizität

Damit eine chemische Verbindung aromatischen Charakter aufweisen kann, muss sie zyklisch planar sein und eine durchgehende Wolke von π -Elektronen aufweisen. Die π -Elektronenwolke muss eine ungerade Anzahl an π -Elektronenpaaren aufweisen

Hückel-Regel

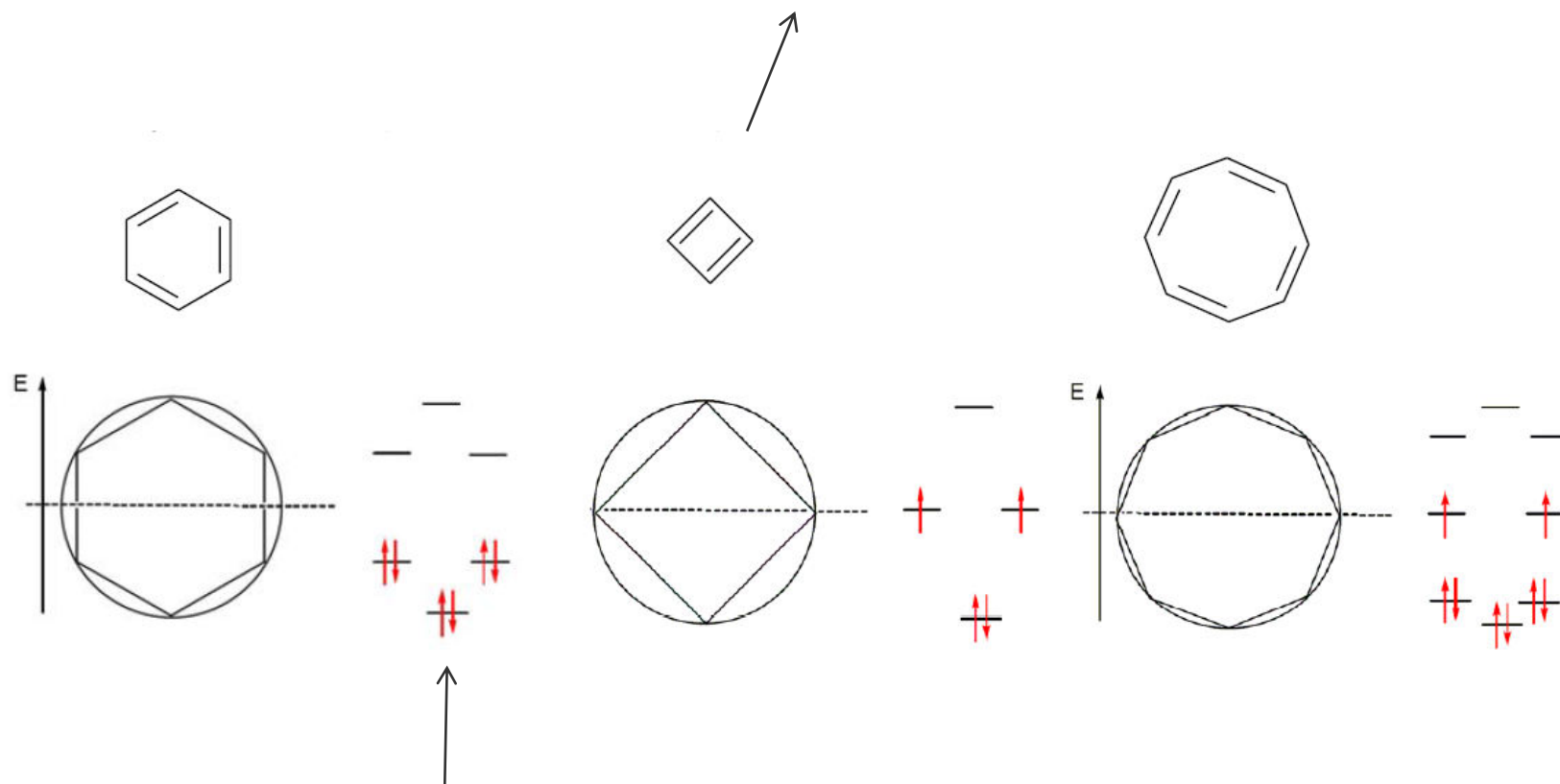
Ein aromatisches Ringssystem muss $(4n + 2)$ π -Elektronen besitzen
(n: beliebige natürliche Zahl incl. 0)

Anzahl π -Elektronen: 2 (n=0), 6 (n=1), 10 (n=2), 14 (n=3)



Aromatizität MO-Schema

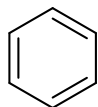
Butadien ist ein Antiaromat ($4n$ π -Elektronen)



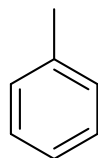
Alle Elektronen liegen in
Resonanzstabilisierten Orbitalen



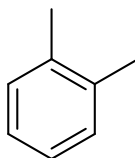
Carbocyclische Aromaten - Beispiele



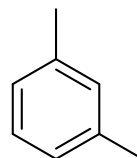
Benzol



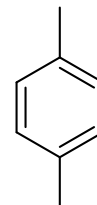
Toluol



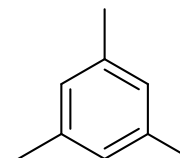
o-Xylol



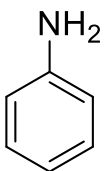
m-Xylol



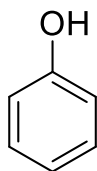
p-Xylol



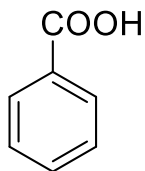
Mesitylen



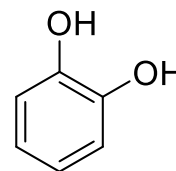
Anilin



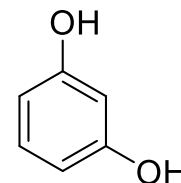
Phenol



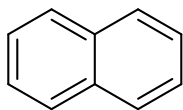
Benzoessäure



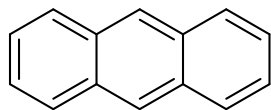
Catechol



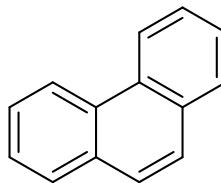
Resorcinol



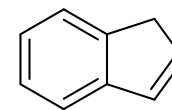
Naphthalin



Anthracen



Phenanthren



Inden



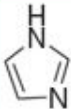
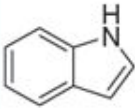
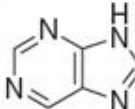
Name	Formel	Vorkommen des Ringsystems
Pyrrol		als Porphyrin (= Tetrapyrrol) Baustein im Häm, Chlorophyll, Vitamin B ₁₂ und den Gallenfarbstoffen Atorvastatin (Lipidsenker)
Imidazol		Histidin (Aminosäure), Histamin (Gewebehormon und Neurotransmitter) Azol-Antimykotika (zum Beispiel Clotrimazol), Cimetidin
Pyridin		NAD ⁺ , Nicotinsäure, Pyridoxin (Vitamin B ₆) Nicotin, Isoniazid (Tuberkulostatikum), Prazole (Protonen-pumpenblocker wie Omeprazol), Imatinib
Pyrimidin		Baustein der Nucleinsäurebasen Cytosin, Uracil und Thymin, Thiamin (Vitamin B ₁) Trimethoprim, Sulfadiazin, Dipyridamol, Minoxidil, Imatinib (bei CML: chronisch myeloische Leukämie, Kinase-Inhibitor), von Pyrimidin-Basen und -Nucleosiden abgeleitete Cytostatika und Virustatika (Fluorouracil, Zidovudin)
Indol		Tryptophan (Aminosäure), Serotonin (5-HT; Gewebehormon und Neurotransmitter) Lysergsäure-Alkaloide (Ergotamin), Indomethacin, Triptane (Migränemittel), Setrone (Antiemetika), Pindolol, Fluvastatin, Tadalafil, Sumatriptan (Migränemittel)
Purin		Baustein der Nucleinsäurebasen Adenin und Guanin, Harnsäure Coffein, Theophyllin, von Purin-Basen und -Nucleosiden abgeleitete Virustatika und Cytostatika (Mercaptopurin, Aciclovir, Famciclovir)

Tabelle 10.7: Beispiele für heteroaromatische Verbindungen in biologischen Molekülen und in Arzneistoffen [wird fortgesetzt]



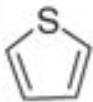
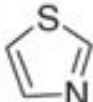
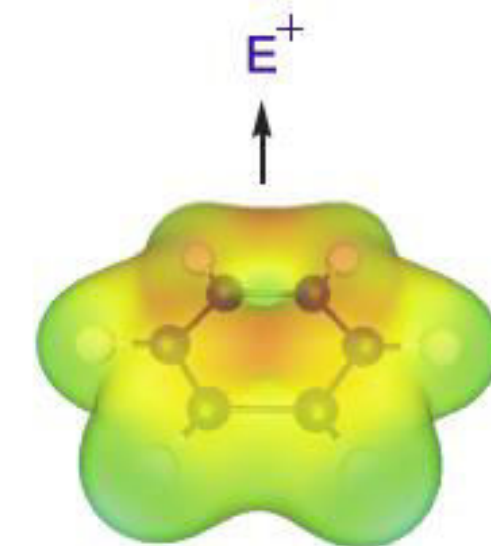
Furan		Furanocumarine (Pflanzeninhaltsstoffe) Ranitidin (Ulkuetherapeutikum (H ₂ -Blocker)), Prazosin, Nitrofurantoin, Cefuroxim, Mometasonfuroat
Thiophen		Ketotifen (Antiallergikum, H ₁ -Blocker), Cefalotin, Tiagabin
Thiazol		Thiamin (Vitamin B ₁), Penicillin Famotidin, Aztreonam, Cefotaxim (u. a. Cephalosporine), Meloxicam, Ritonavir (HIV-Protease-Inhibitor)

Tabelle 10.7: Beispiele für heteroaromatische Verbindungen in biologischen Molekülen und in Arzneistoffen [Fortsetzung]



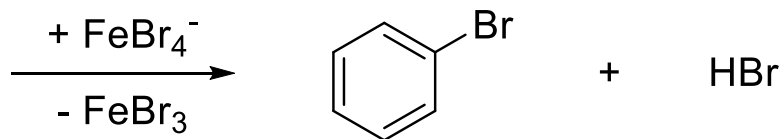
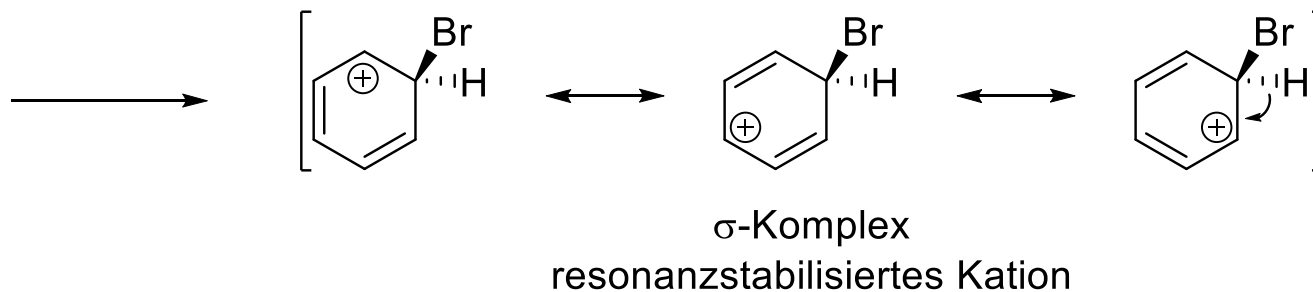
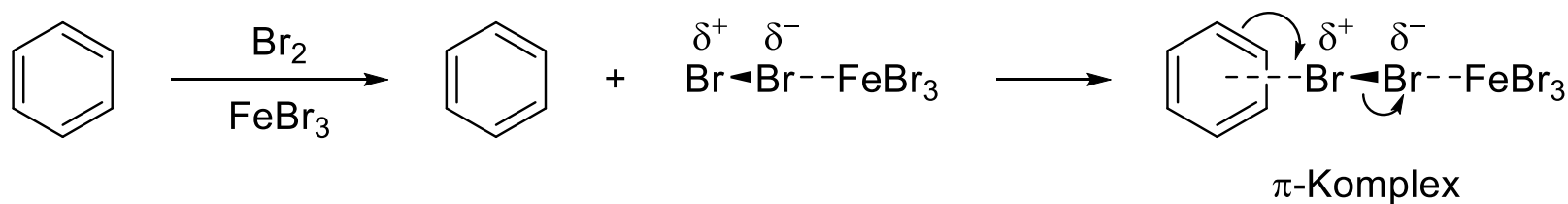
Elektrophile Addition an Benzolderivate



Elektrophiler Angriff auf
Benzol

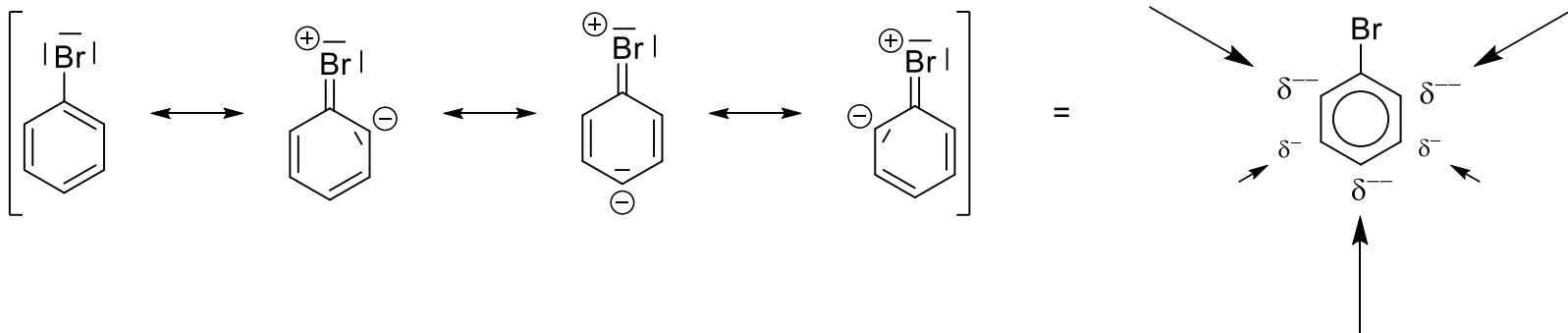


Mechanismus der S_EAr -Reaktion





Substituenteneffekte

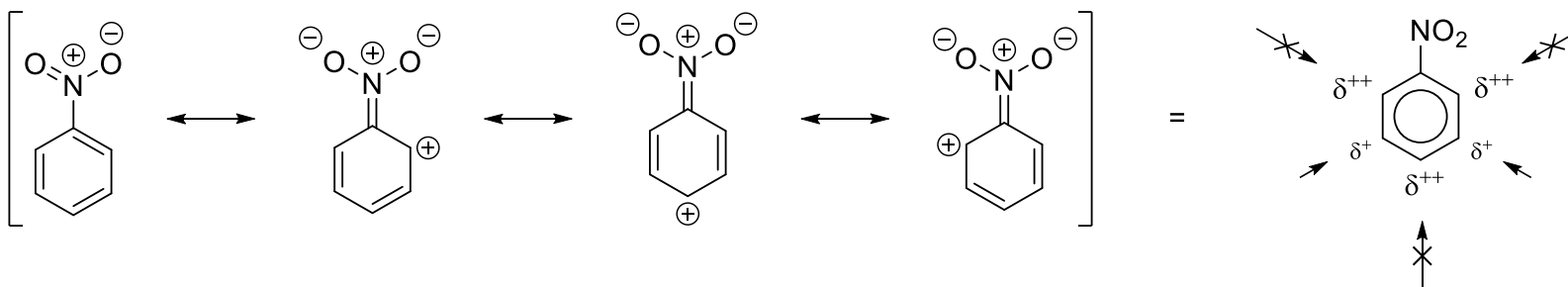


(-)-I-Effekt: Die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Cl und C reduziert die Elektronendichte im Ring
=> Desaktivierung

(+)-M – Effekt: Durch nicht-bindende Elektronenpaare können mesomere Grenzstrukturen beschrieben werden, die in ortho- (o-) und para- (p-) Position eine negative Ladung tragen und an diesen Stellen eine erhöhte Reaktivität gegenüber Elektrophilen zeigen.



Substituenteneffekte

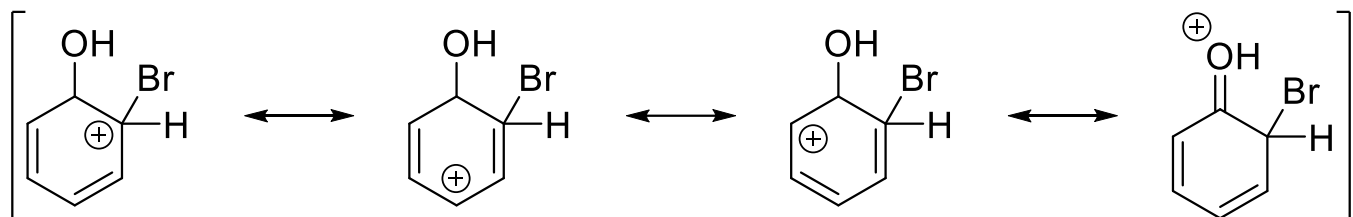
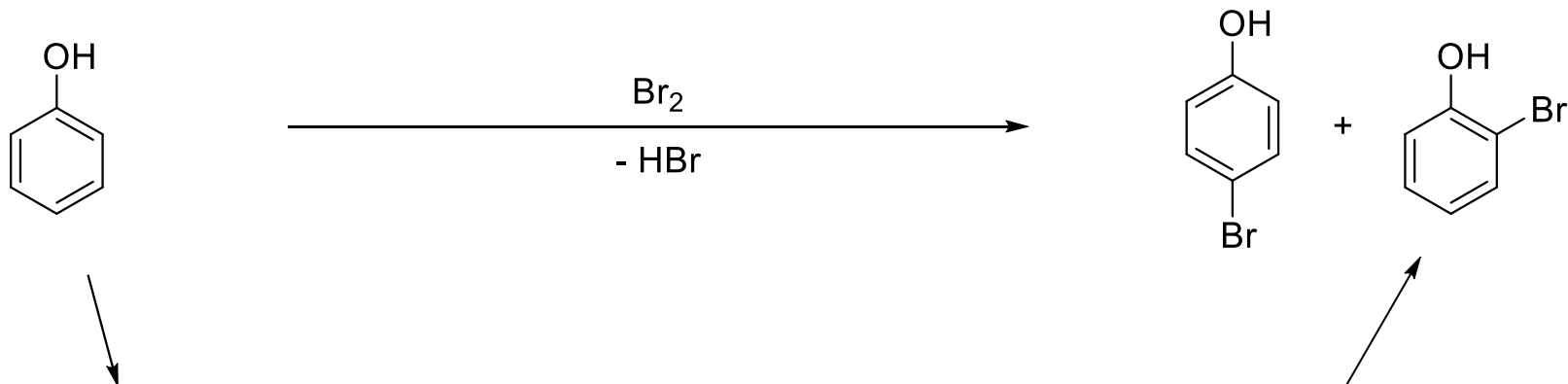


(-)-I-Effekt: Die Nitrogruppe reduziert die Elektronendichte im Ring
=> Desaktivierung

(-)-M – Effekt: Durch nicht-bindende Elektronenpaare können mesomere Grenzstrukturen beschrieben werden, die in ortho- (o-) und para- (p-) Position eine negative Ladung tragen und an diesen Stellen eine erhöhte Reaktivität gegenüber Elektrophilen zeigen.

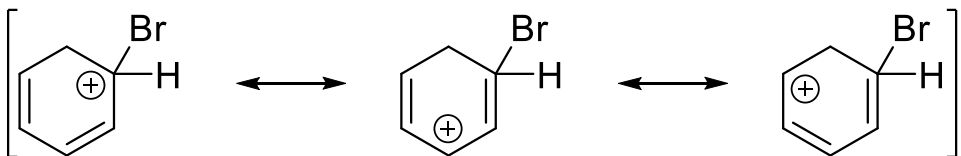


Substituenteneffekte



zusätzliche
Stabilisation

Verglichen damit Benzol:



Elektrophile Addition an Benzolderivate

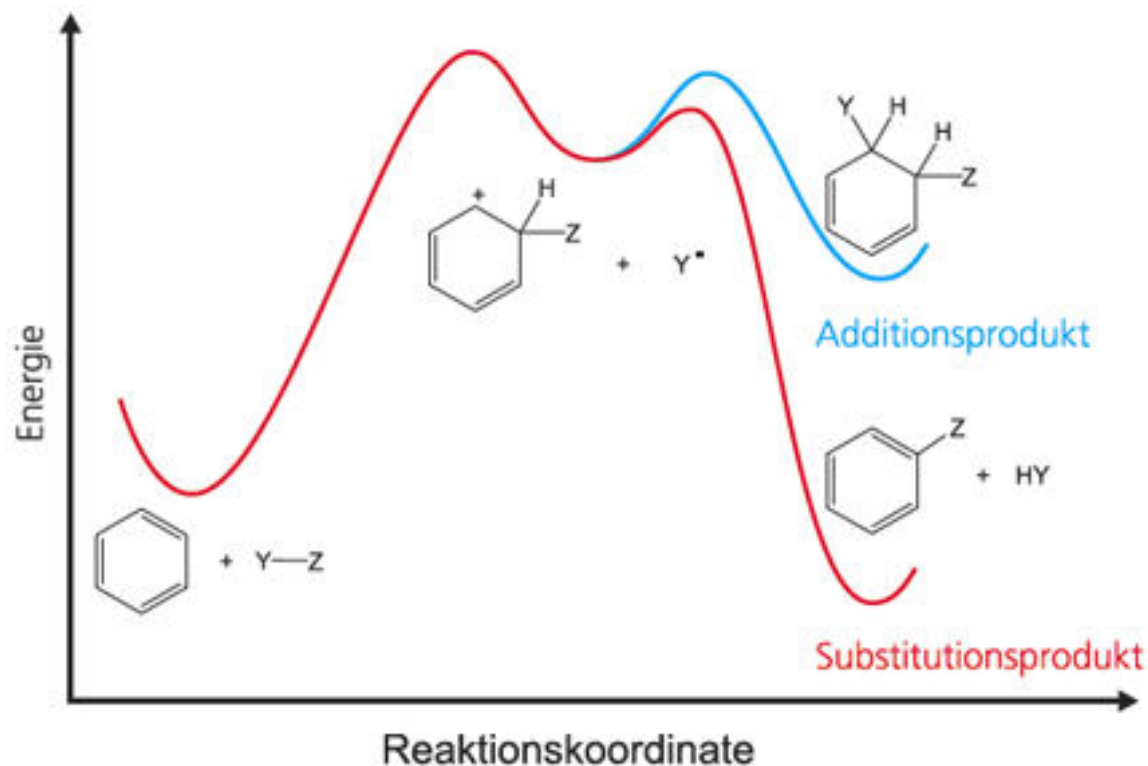


Abbildung 10.17: Substitution. Aromatische Verbindungen reagieren unter Substitution anstelle einer Addition, da dabei das stabile aromatische System erhalten bleibt.

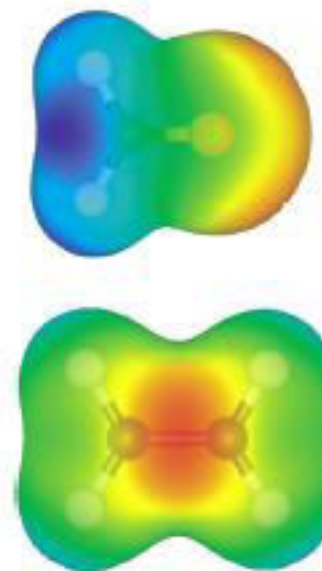
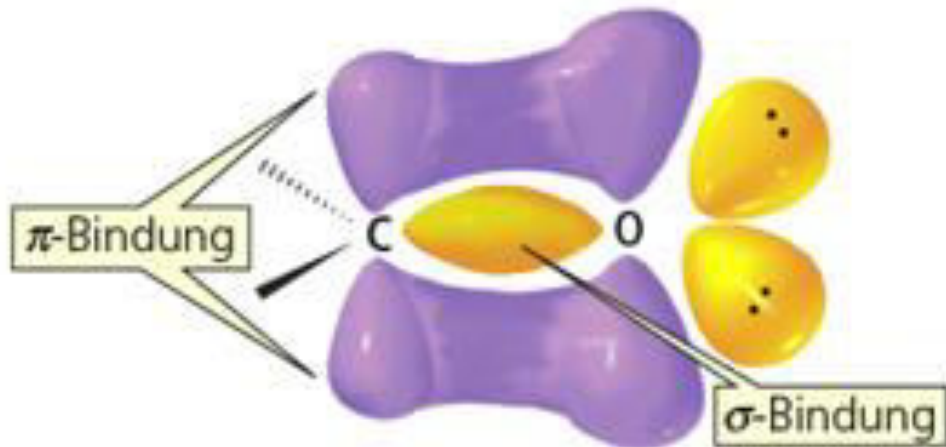


Elektrophile Addition an Benzolderivate

Reaktion	Bedingungen	Elektrophil E^+	Produkt
Halogenierung	$X_2 + FeX_3$	$X^+ FeX_4^-$	Ph-X Halogenaromat
Nitrierung	$HNO_3 + H_2SO_4$	NO_2^+ Nitroniumion	Ph- NO_2 Nitroaromat
Sulfonierung	$SO_3 + H_2SO_4$	HSO_3^+	Ph- SO_3H Sulfonsäure
Friedel-Crafts-Acylierung	$RCOCl + AlCl_3$	$R-C\equiv O^+$ Acyliumion	Ph-COR Keton
Friedel-Crafts-Alkylierung	$RCl + AlCl_3$	R^+ Carbokation	Ph-R Alkylbenzol

Tabelle 10.8: In der Synthese wichtige elektrophile aromatische Substitutionen

Molekülorbitalmodell - Carbonylverbindungen



Formaldehyd $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ enthält eine polare $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung, Ethen $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ eine unpolare $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung.

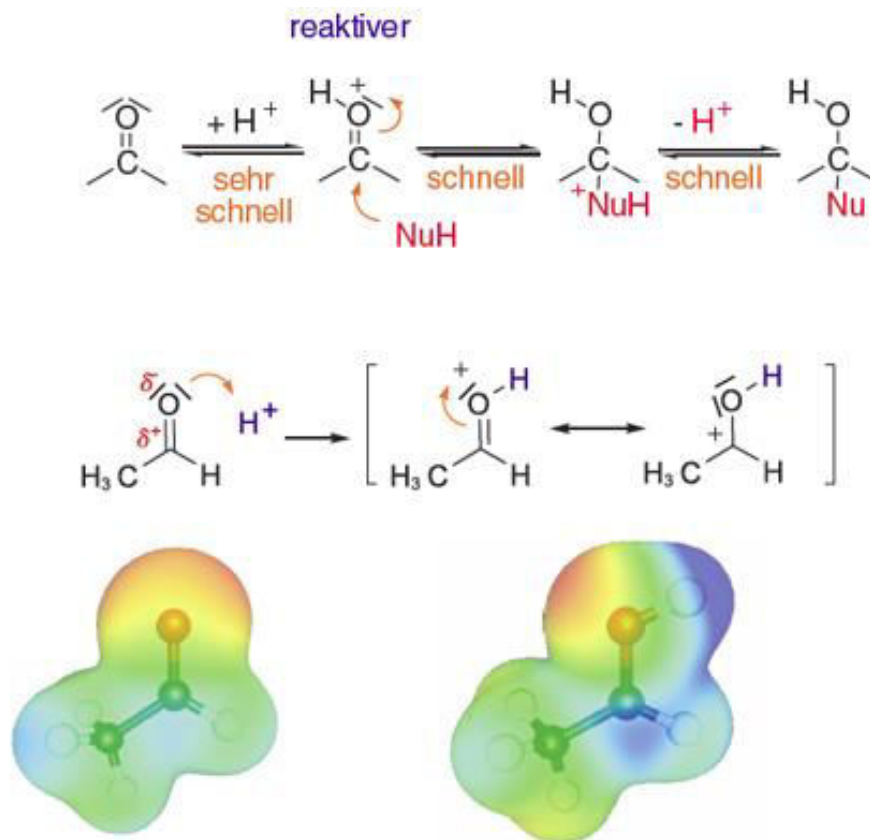


Abbildung 11.2: Aktivierung einer Carbonylgruppe durch Protonierung. Die Elektrophilie des Carbonyl-C-Atoms im Acetaldehyd wird durch die Protonierung stark erhöht, was sich an der stärkeren Blaufärbung im Oberflächenpotenzial (rechts) gegenüber unprotoniertem Acetaldehyd (links) zeigt.



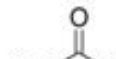
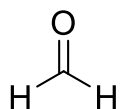
Stoffklasse Systematischer Name	Beispiel Trivialname/systematischer Name	Bedeutung
 Aldehyd Alkanal	 Acetaldehyd Ethanal	Oxidationsprodukt des Ethanols (► Kapitel 9)
 Keton Alkanon	 Aceton Propanon	Lösemittel; in Nagellackentferner; entsteht <i>in vivo</i> im Rahmen der Ketogenese
 Carbonsäure Alkansäure	 Essigsäure Ethansäure	Oxidationsprodukt des Acetaldehyds; im Haushaltssessig
 Carbonsäureester Alkansäurealkylester	 Essigsäureethylester Ethansäureethylester	Lösemittel zum Beispiel im Klebstoff Pattex®
 Thioester Thioalkansäurealkylester	 Acetyl-CoA	Aktivierte Form der Essigsäure <i>in vivo</i> (► Kapitel 11.8.3)

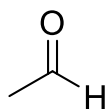
Tabelle 11.1: Verbindungsklassen von Carbonylverbindungen (R, R' = Alkyl, Aryl) [wird fortgesetzt]



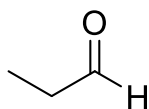
Beispiele Carbonylverbindungen



Formaldehyd



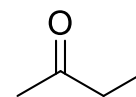
Acetaldehyd



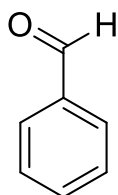
Propionaldehyd



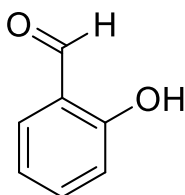
Propanon



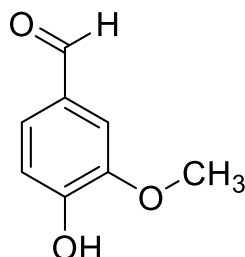
Butanon



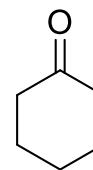
Benzaldehyd



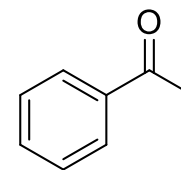
Salicylaldehyd



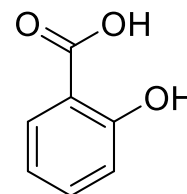
Vanillin



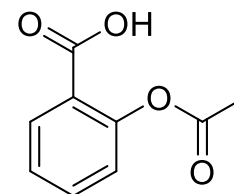
Cyclohexanon



Acetophenon



Salicylsäure



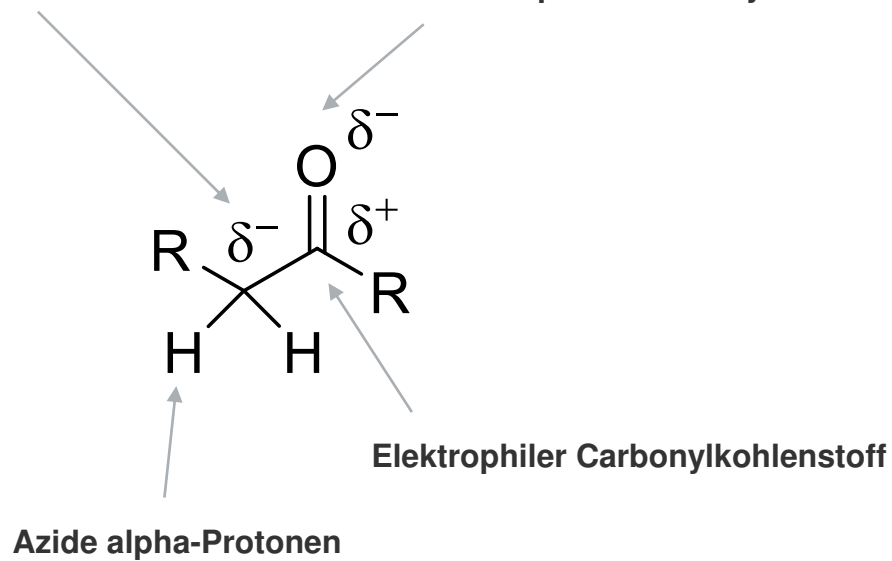
Acetylsalicylsäure



Carbonylverbindungen - Reaktivität

Nucleophiler alpha-Kohlenstoff

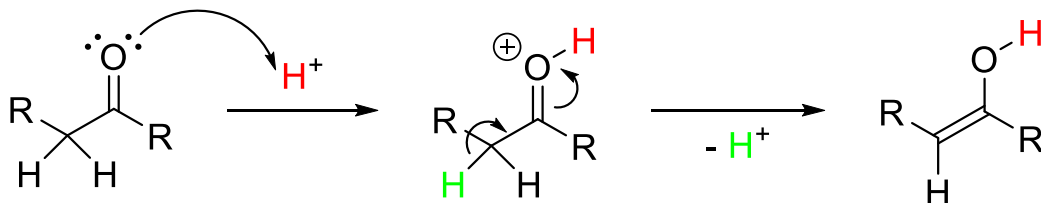
Nucleophiler Carbonylsauerstoff



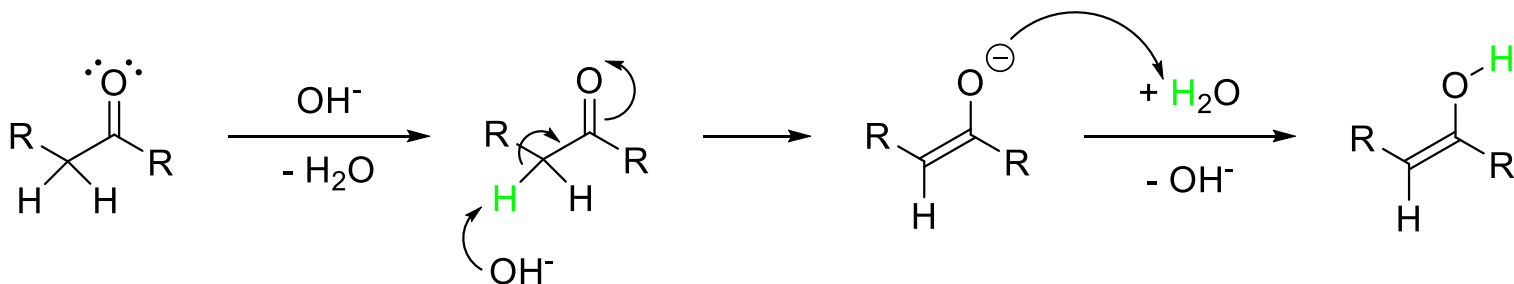


Keto-Enol-Tautomerie

säurekatalysiert:



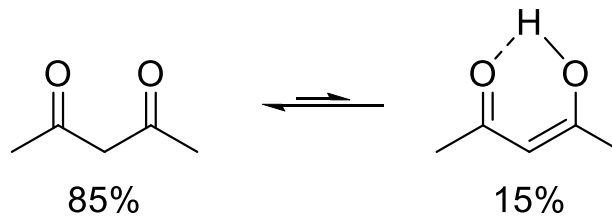
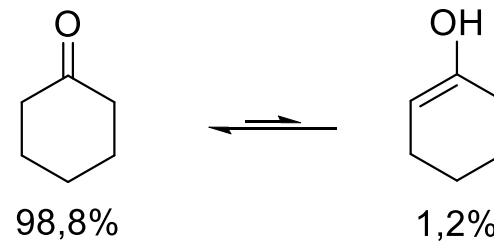
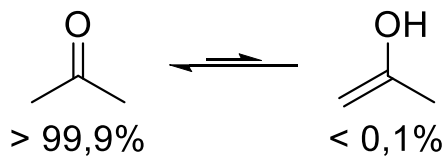
basenkatalysiert:



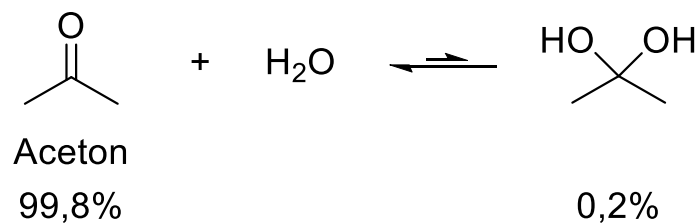
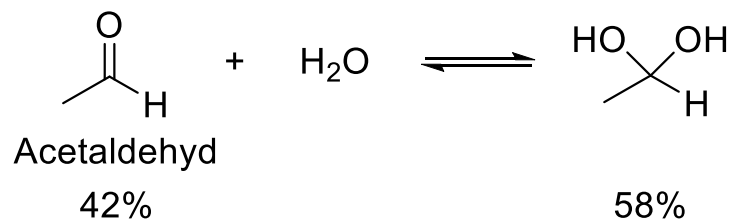
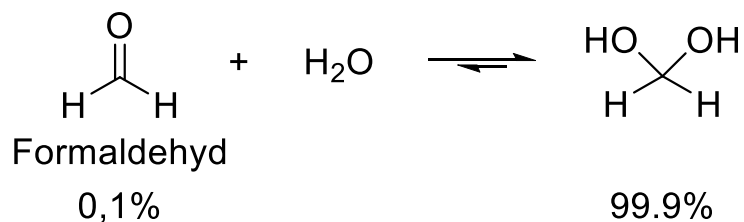


Keto-Enol-Tautomerie

Lage des Gleichgewichts:



Hydratisierung von Carbonylverbindungen im wässrigen

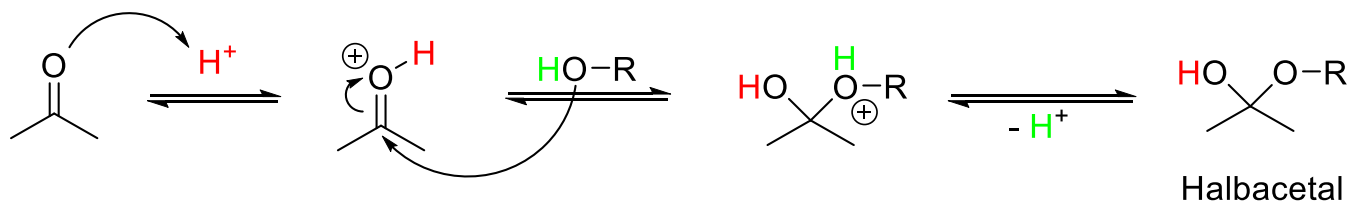




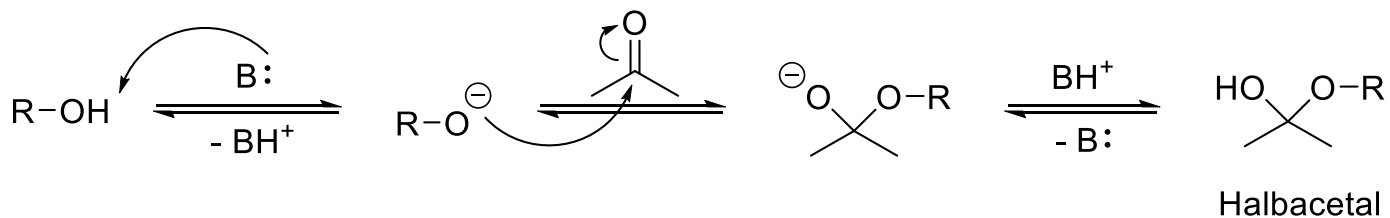
Acetale

Bildung von Halbacetalen

Säure-katalysiert:



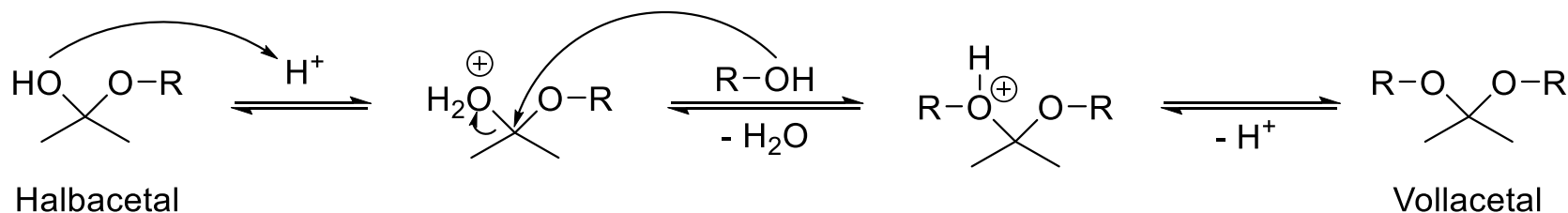
Basen-katalysiert:





Acetale

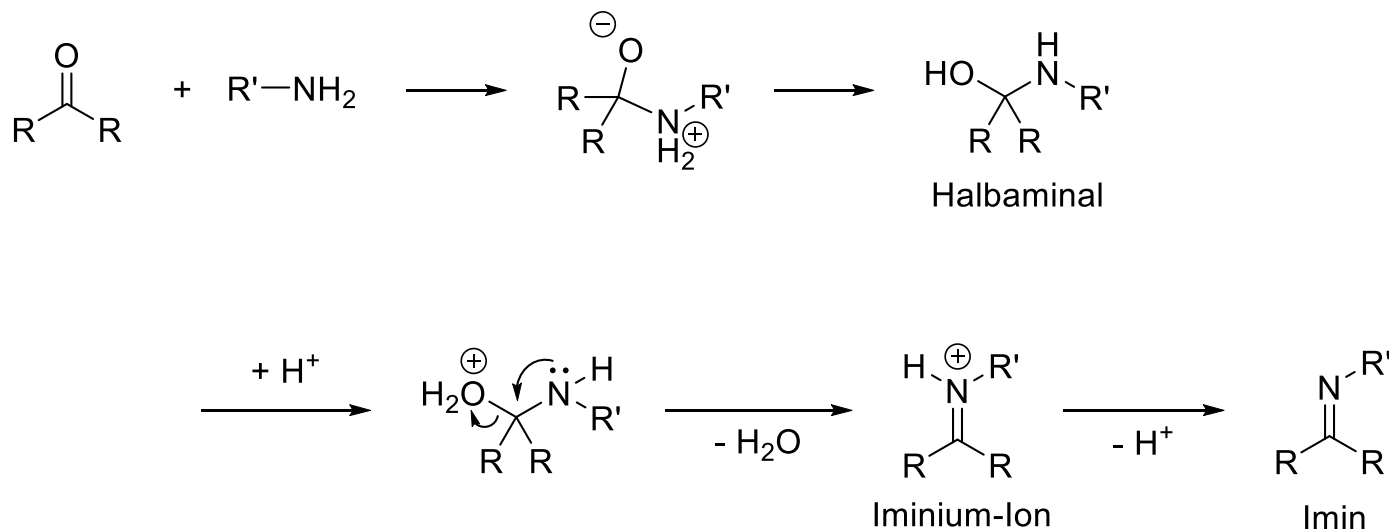
Bildung von Vollacetalen



Die Bildung des Vollacetals kann **nur** im sauren erfolgen, da die Abgangsgruppe vorgebildet werden muss.



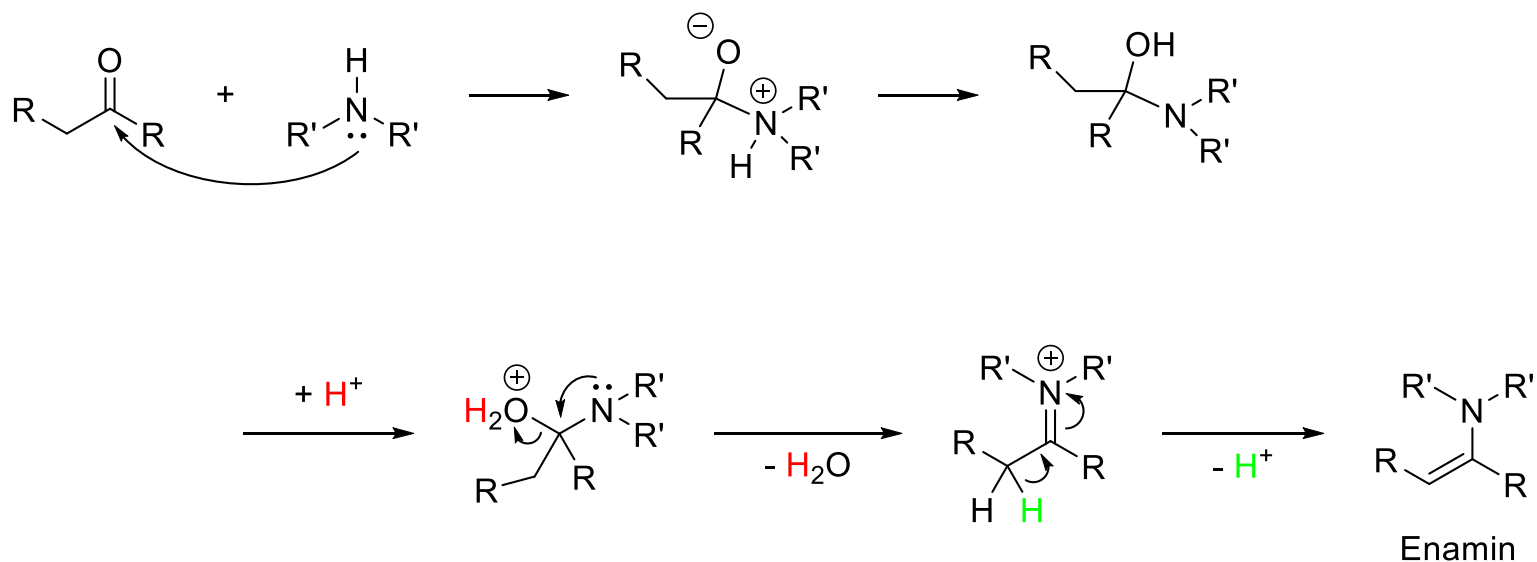
Reaktion von Carbonylverbindungen mit Aminen



Carbonyle reagieren mit primären Aminen zu Iminen



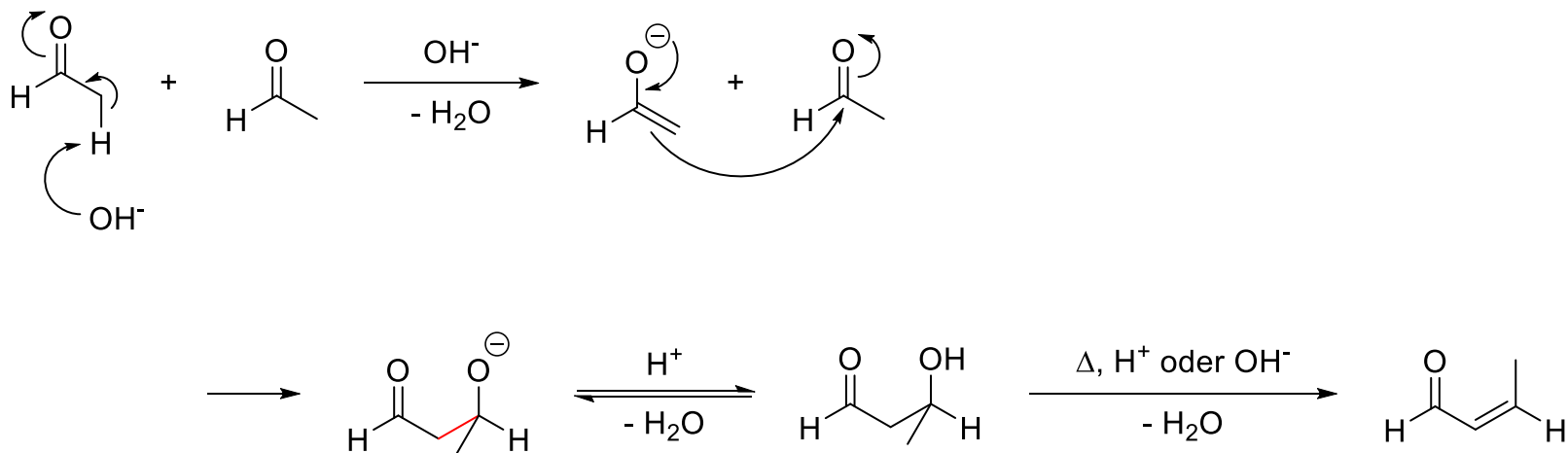
Reaktion von Carbonylverbindungen mit Aminen



→ Carbonyle reagieren mit sekundären Aminen zu Enaminen



Aldolreaktionen





$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{R}' \\ \\ \text{R}'' \end{array}$ Carbonsäureamid Alkanamid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}(\text{SH})-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ Acetylcystein (ACC)	Schleimlösendes Hustenmittel, Antidot bei Paracetamolvergiftungen
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$ Carbonsäureanhydrid Alkansäureanhydrid	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ Essigsäureanhydrid Ethansäureanhydrid	Reaktives Essigsäurederivat; dient unter anderem zur Herstellung von Aspirin, Heroin und anderen Estern der Essigsäure.
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{X} \end{array}$ X = F, Cl, Br, I Carbonsäurehalogenid Alkanoylhalogenid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$ Essigsäurechlorid oder Acetylchlorid Ethanoylchlorid	Reaktives Essigsäurederivat; dient unter anderem zur Herstellung von Aspirin und anderen Estern der Essigsäure.
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{X}-\text{C}-\text{X}' \end{array}$ Kohlensäurederivate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$ Harnstoff	Endprodukt des Proteinabbaus im Mensch (► Kapitel 12.3.2)

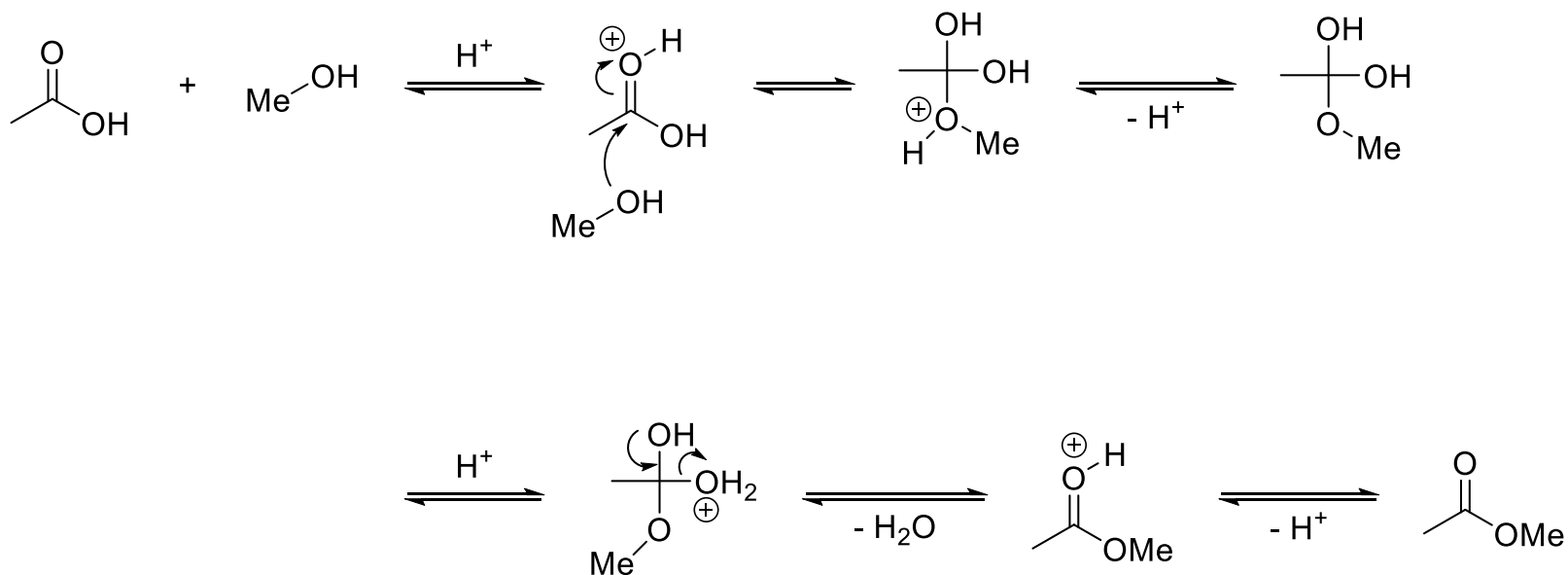
Tabelle 11.1: Verbindungsklassen von Carbonylverbindungen (R, R' = Alkyl, Aryl) [Fortsetzung]



Trivialname Systematischer Name	Formel	Vorkommen/Bedeutung
Oxalsäure Ethandisäure	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$	Entsteht <i>in vivo</i> aus Ascorbinsäure (Vitamin C, ► Kapitel 12.1.2) (Gefahr der Bildung von Nierensteinen, ► Kapitel 4.9)
Malonsäure Propandisäure	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	Hemmstoff des Citratcyclus, aktivierte Malonsäure (Malonyl-Coenzym A) ist Baustein der Fettsäurebiosynthese
Bersteinsäure Butandisäure	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	Metabolit im Citratcyclus, Lebensmittelzusatzstoff E363
Glutarsäure Pentandisäure	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	Baustein für Polyester (► Kapitel 12.2)
Äpfelsäure 2-Hydroxybutandisäure	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H}$	Lebensmittelzusatzstoff E296, Metabolit im Citratcyclus
Weinsäure 2,3-Dihydroxybutandisäure	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H}$	Lebensmittelzusatzstoff E334
Maleinsäure Z-Butendisäure	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$	Baustein von Polymeren
Fumarsäure E-Butendisäure	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$	Metabolit im Citratcyclus
Citronensäure 2-Hydroxypropan-1,2,3-tricarbonsäure	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H}$	Metabolit im Citratcyclus

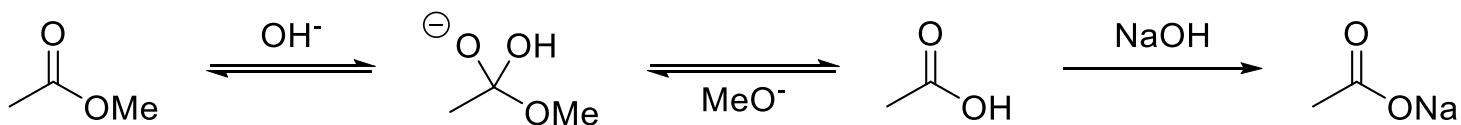


Säurekatalysierte Esterbildung - Mechanismus



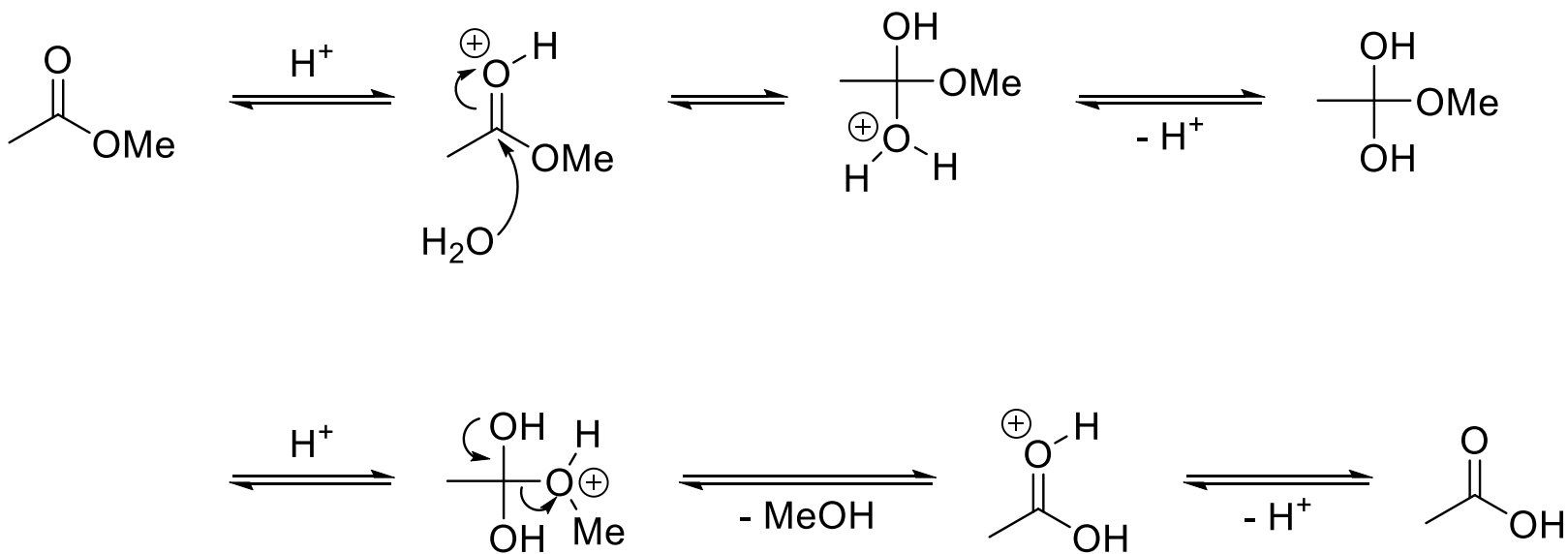


Basenvermittelte Esterhydrolyse:



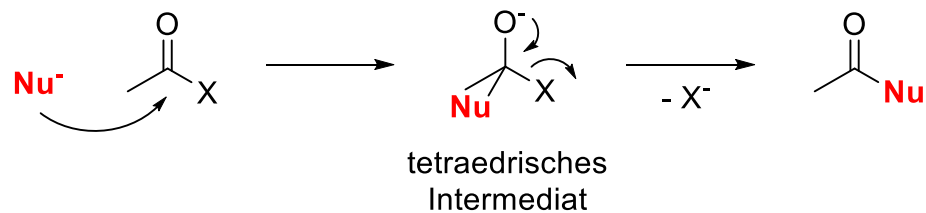


Säurekatalysierte Esterhydrolyse:





Aktivester - Reaktivität



Carbonsäure-

-chlorid

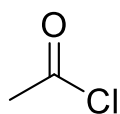
-thioester

-anhydrid

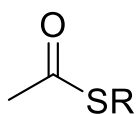
-ester

-amid

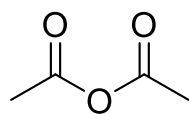
Carboxylat



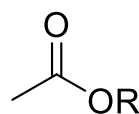
>



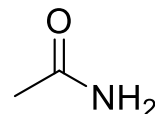
>



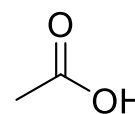
>



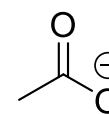
>



>



>

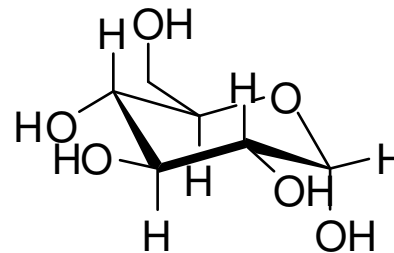
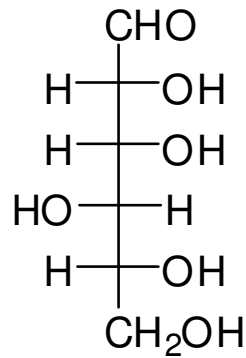


relative Reaktivität



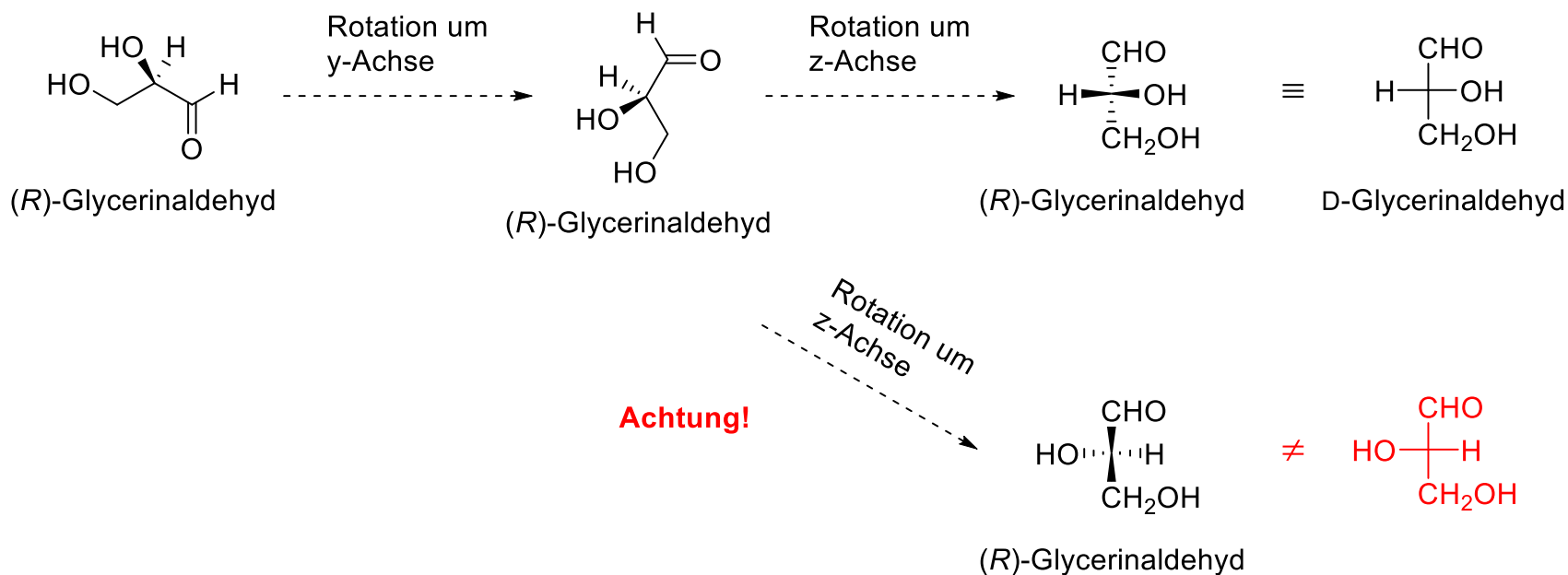
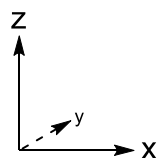
Kohlenhydrate (Zucker)

Kohlenhydrate sind Polyhydroxyaldehyde oder -ketone





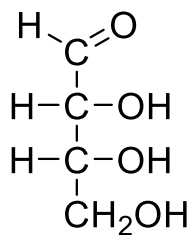
Fischer-Projektion



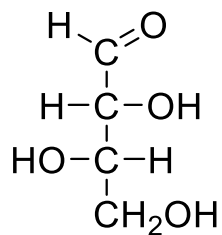


Fischer-Projektion

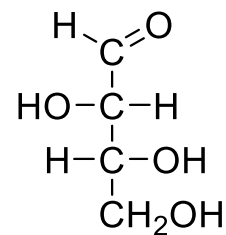
Die Aldotetrosen in Fischer-Projektion:



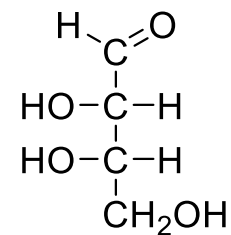
D-Erythrose



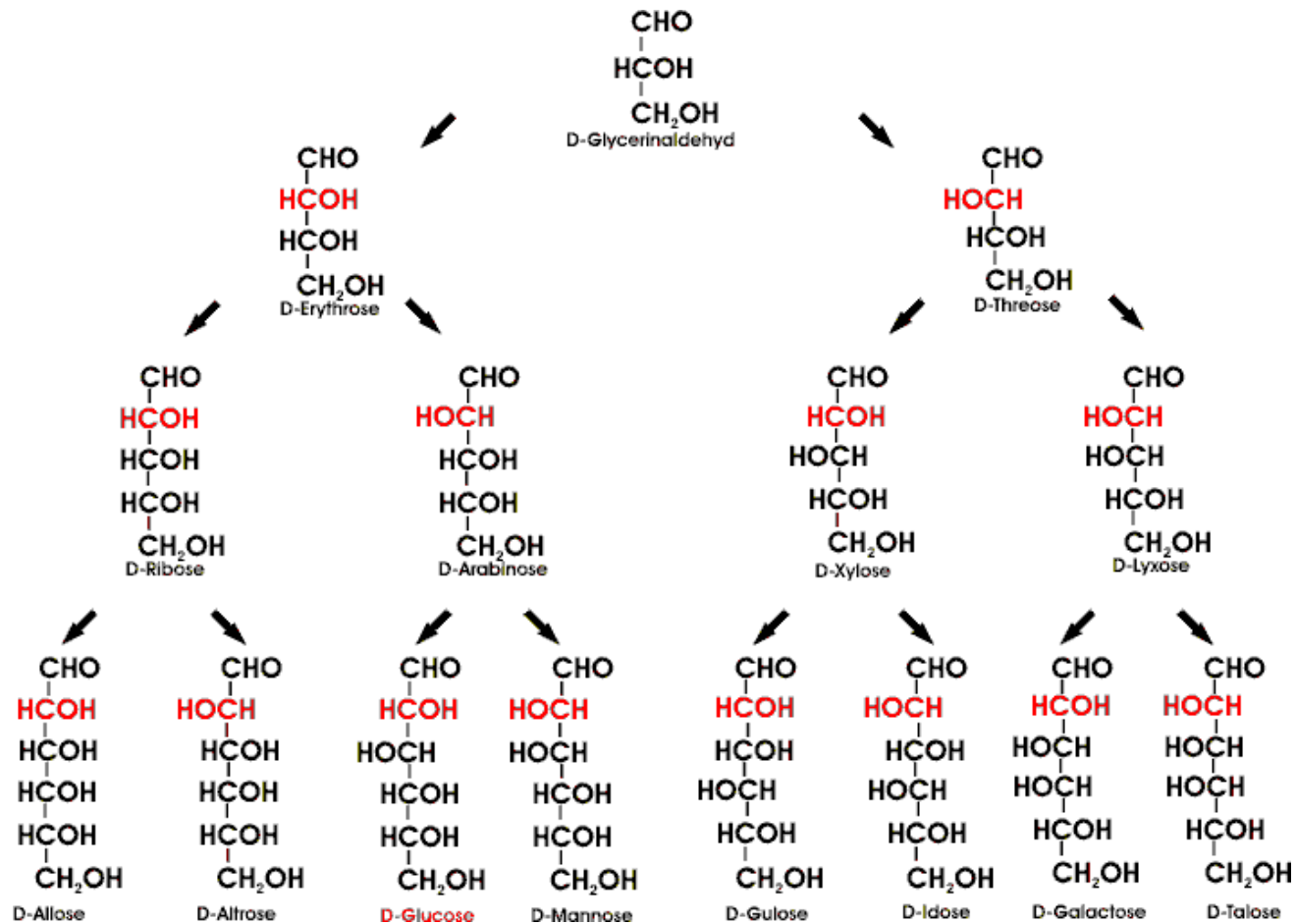
L-Erythrose



D-Threose

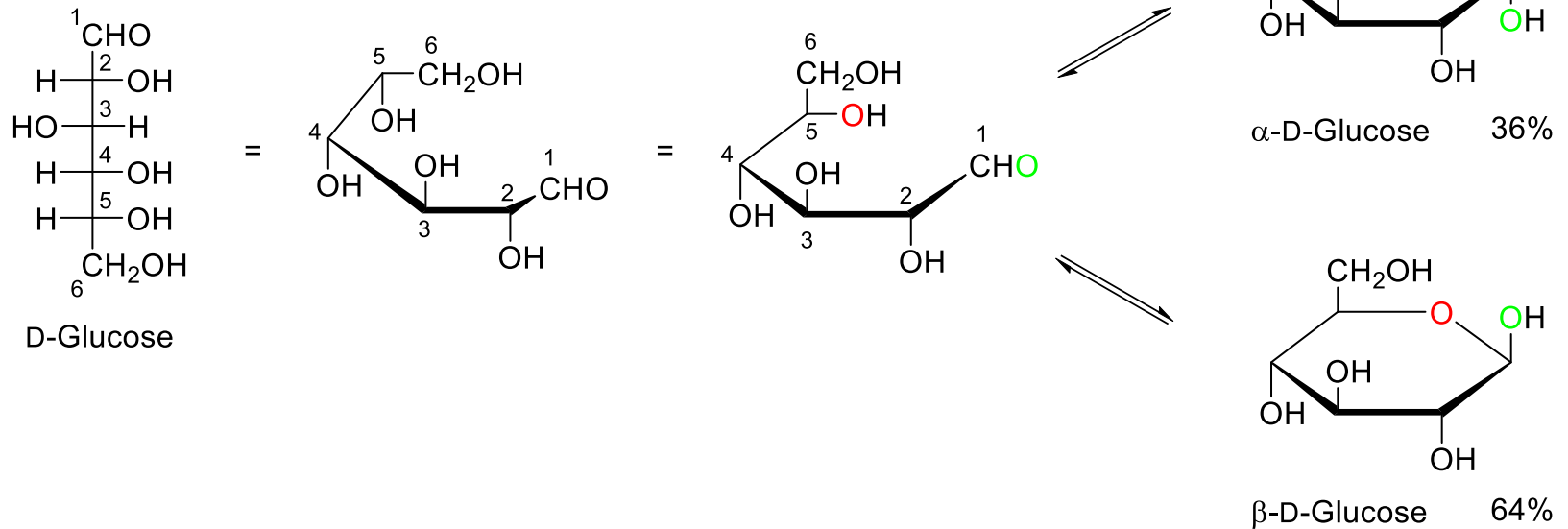


L-Threose





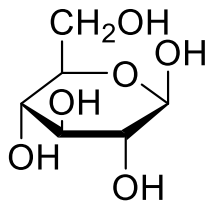
Bildung cyclischer Halbacetale



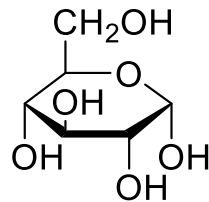


Bildung cyclischer Halbacetale

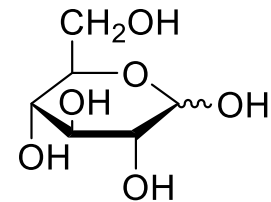
Haworth-Formeln der Glucose:



β -D-Glucose

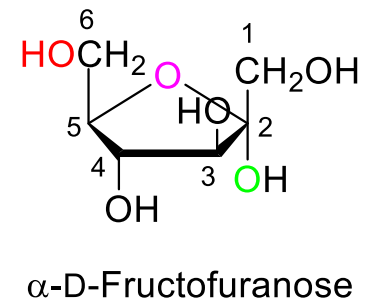
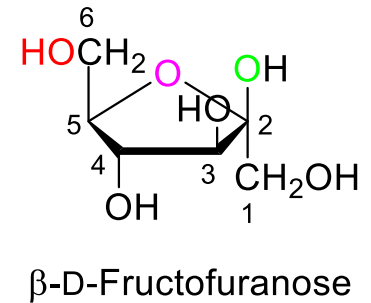
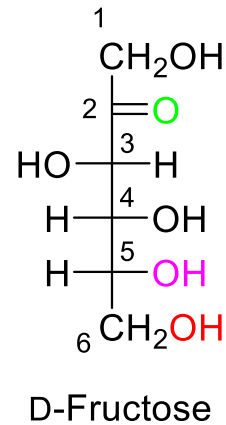
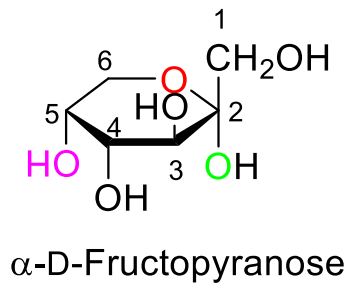
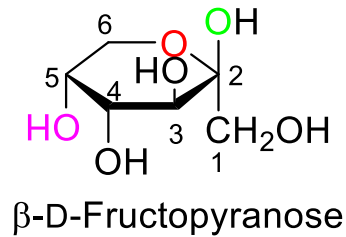


α -D-Glucose



D-Glucose
 α - oder β - oder
ein Gemisch

Isomere der Cyclisierung





Wichtige Disaccharide I

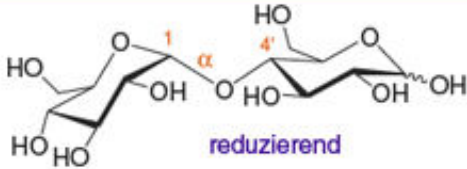
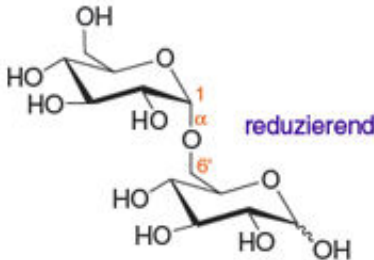
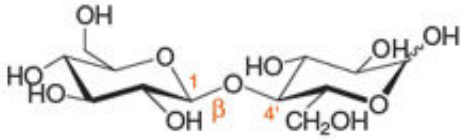
Name Verknüpfungstyp	Formel (bei der Hydrolyse entstehen)	Vorkommen
Maltose Malzzucker α -Glc-1,4'-Glc α -1,4	 (2 Moleküle <i>D</i>-Glucose)	Baustein in Stärke und Glycogen
Isomaltose α -Glc-1,6'-Glc α -1,6	 (2 Moleküle <i>D</i>-Glucose)	Entsteht beim enzymatischen Abbau von Stärke
Cellobiose β -Glc-1,4'-Glc β -1,4	 (2 Moleküle <i>D</i>-Glucose)	Baustein in Cellulose

Table 12.3: Beispiele für Disaccharide [wird fortgesetzt]

Wichtige Disaccharide II

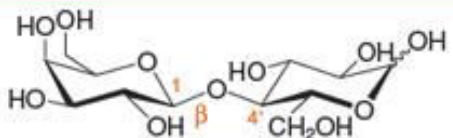
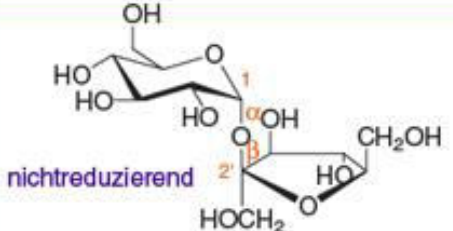
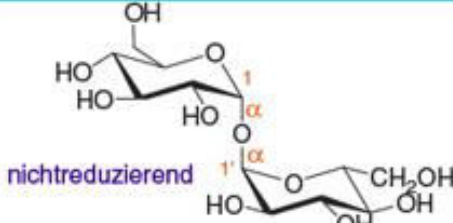
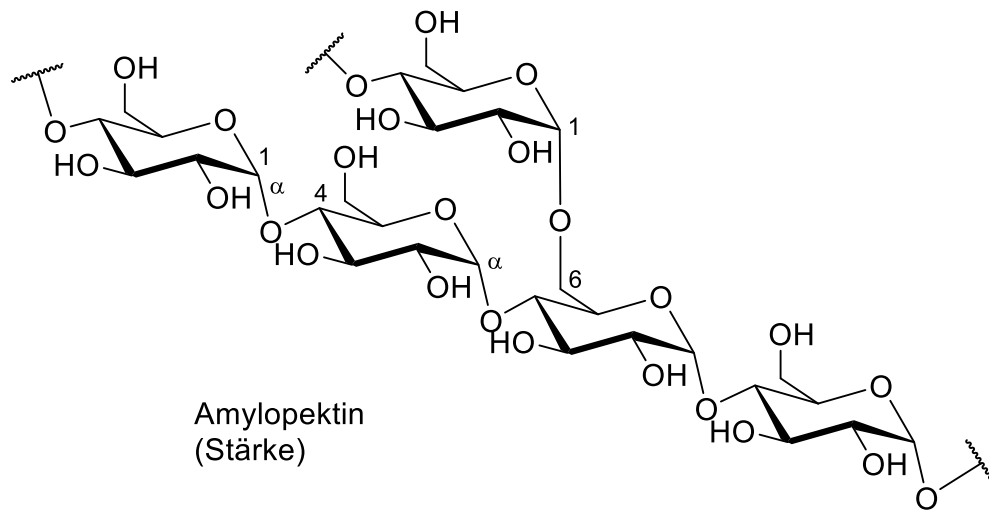
Lactose Milchzucker α -Gal-1,4'-Glc β -1,4	 reduzierend (D-Galactose + D-Glucose)	In Milch
Saccharose Sucrose α -Glc-1,2'- β -Fru α -1,2- β	 nichtreduzierend (D-Glucose + D-Fructose)	In Zuckerrüben und Zuckerrohr, Haushaltszucker
Trehalose Insektenzucker α -Glc-1,2'- α -Glc α -1,1- α	 nichtreduzierend (2 Moleküle D-Glucose)	In Insekten und Mikroorganismen

Tabelle 12.3: Beispiele für Disaccharide [Fortsetzung]

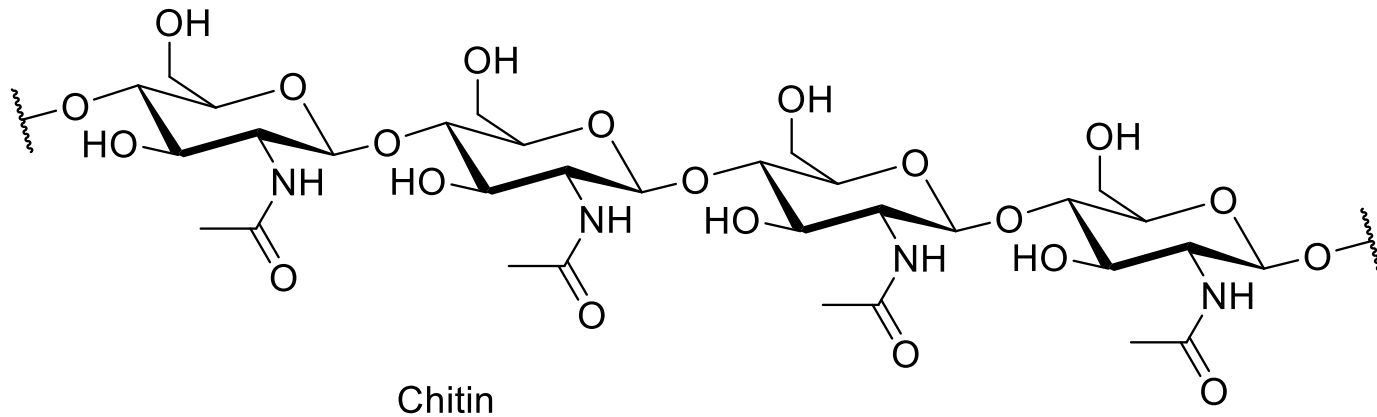
Polymere auf Zuckerbasis



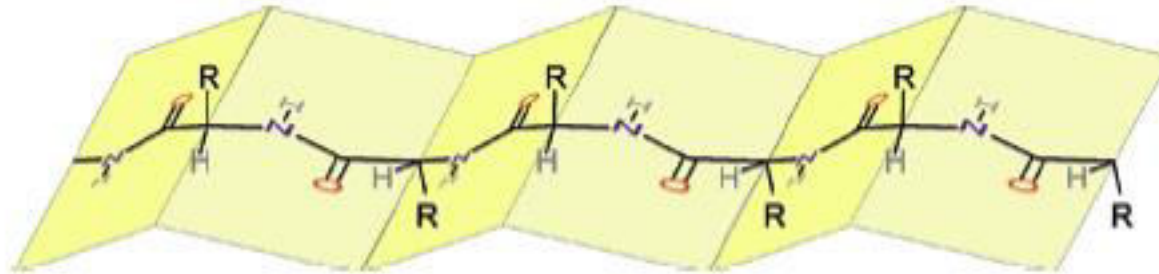
α -1,4-glycosidisch verknüpfte D-Glucose-Bausteine
und α -1,6-glycosidische Verzweigungen



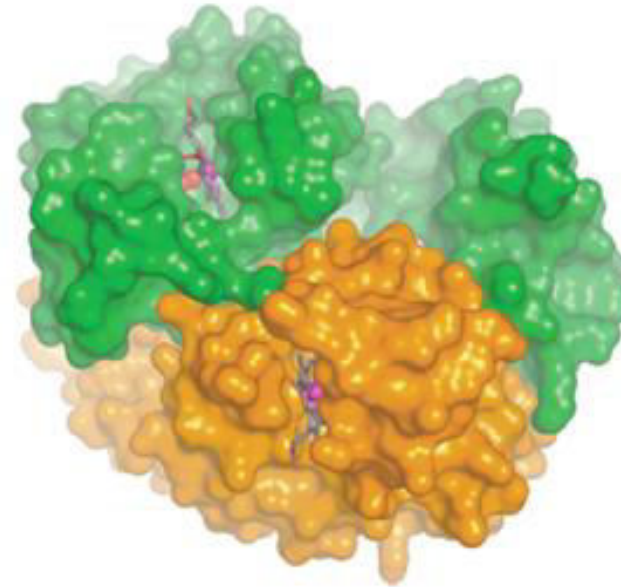
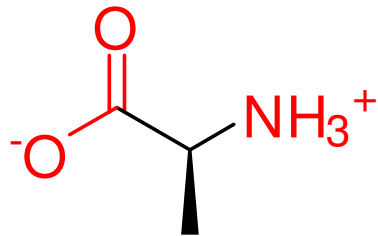
Polymere auf Zuckerbasis



β -1,4-glycosidisch verknüpfte *N*-Acetyl-D-Glucose-Bausteine

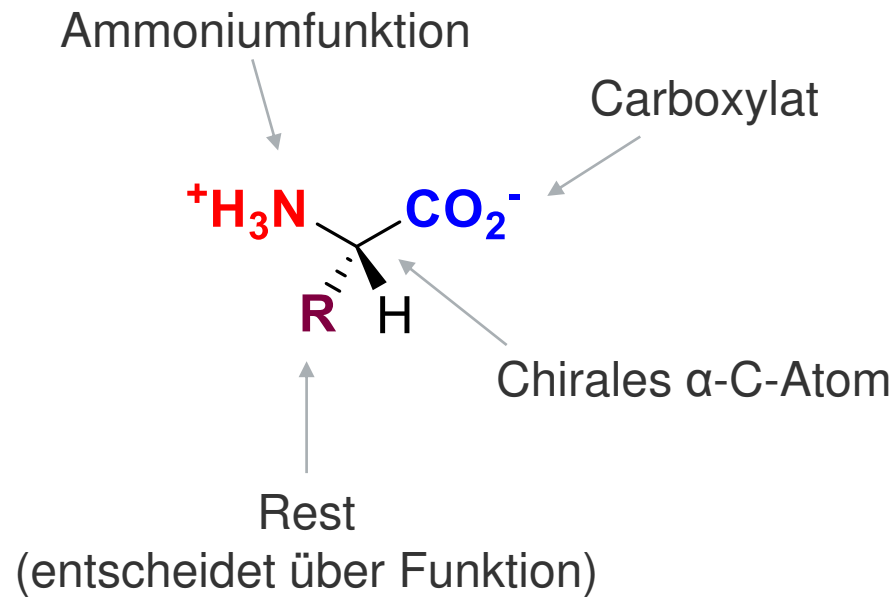


Aminosäuren und Peptide





α -Aminosäuren - Grundstruktur





Aminosäure Abkürzung	Formel	$pK_{s1} \alpha\text{-CO}_2\text{H}$	$pK_{s2} \alpha\text{-NH}_3^+$	pK_s Seitenkette	IEP
Alanin Ala, A	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}^-$	2,3	9,9	–	6,1
Arginin Arg, R	$\text{H}_2\text{N}^+=\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}^-$	2,0	9,0	12,5	10,8
Asparagin Asn, N	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}^-$	2,0	8,8	–	5,4
Asparaginsäure (Aspartat) Asp, D	$^-\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}^-$	2,1	9,8	3,9	3,0
Cystein Cys, C	$\text{HS}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}^-$	1,7	10,8	8,3	5,0
Glutamin Gln, Q	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}^-$	2,2	9,1	–	5,7
Glutaminsäure (Glutamat) Glu, E	$^-\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}^-$	2,1	9,5	4,1	3,1

Tabelle 12.4: Die 20 proteinogenen Standardamino­säuren, ihre pK_s -Werte und die isoelektrischen Punkte (nach Handbook of Chemistry and Physics, 54th edition). [wird fortgesetzt]



Glycin Gly, G	$\text{H}-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$	2,4	9,8	–	6,1
Histidin His, H	$\text{H} \diagup \text{N} \diagdown \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$	1,8	9,2	6,1	7,6
Isoleucin Ile; I	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$	2,3	9,8	–	6,0
Leucin Leu, L	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$	2,3	9,8	–	6,0
Lysin Lys, K	$\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$	2,2	9,0	10,5	9,7
Methionin Met, M	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$	2,3	9,2	–	5,7
Phenylalanin Phe, F	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$	2,6	9,2	–	5,9

Tabelle 12.4: Die 20 proteinogenen Standardamino­säuren, ihre pK_s -Werte und die isoelektrischen Punkte (nach Handbook of Chemistry and Physics, 54th edition). [Fortsetzung] [wird fortgesetzt]



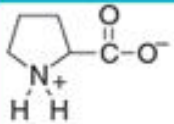
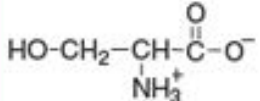
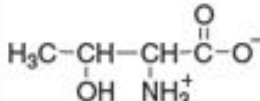
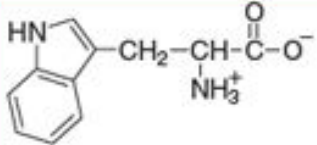
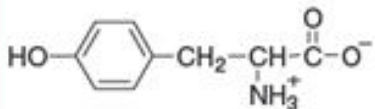
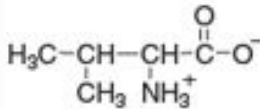
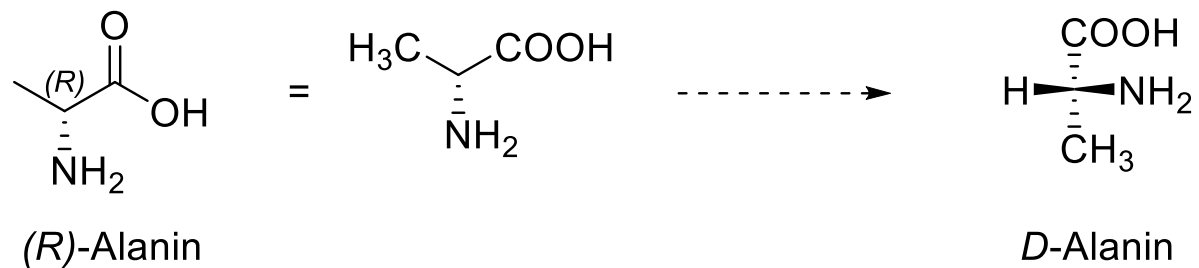
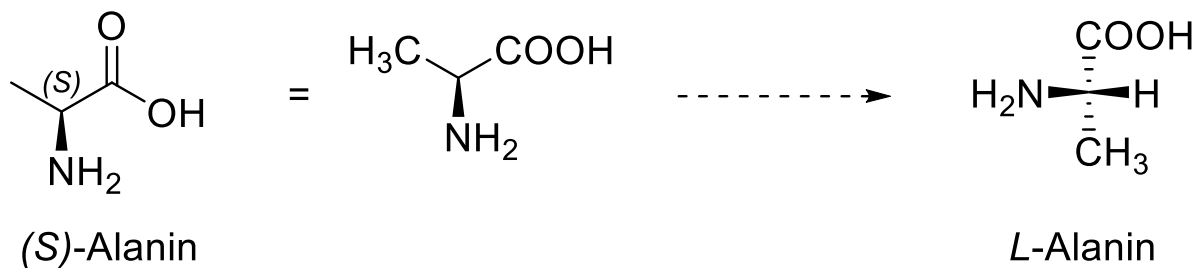
Aminosäure Abkürzung	Formel	$pK_{s1} \alpha\text{-CO}_2\text{H}$	$pK_{s2} \alpha\text{-NH}_3^+$	pK_s Seitenkette	IEP
Prolin Pro, P		2,0	10,6	–	6,3
Serin Ser, S		2,2	9,2	–	5,7
Threonin Thr, T		2,2	9,1	–	5,7
Tryptophan Trp, W		2,4	9,4	–	5,9
Tyrosin Tyr, Y		2,2	9,1	10,1	5,6
Valin Val, V		2,3	9,7	–	6,0

Tabelle 12.4: Die 20 proteinogenen Standardamino­säuren, ihre pK_s -Werte und die isoelektrischen Punkte (nach Handbook of Chemistry and Physics, 54th edition). [Fortsetzung]

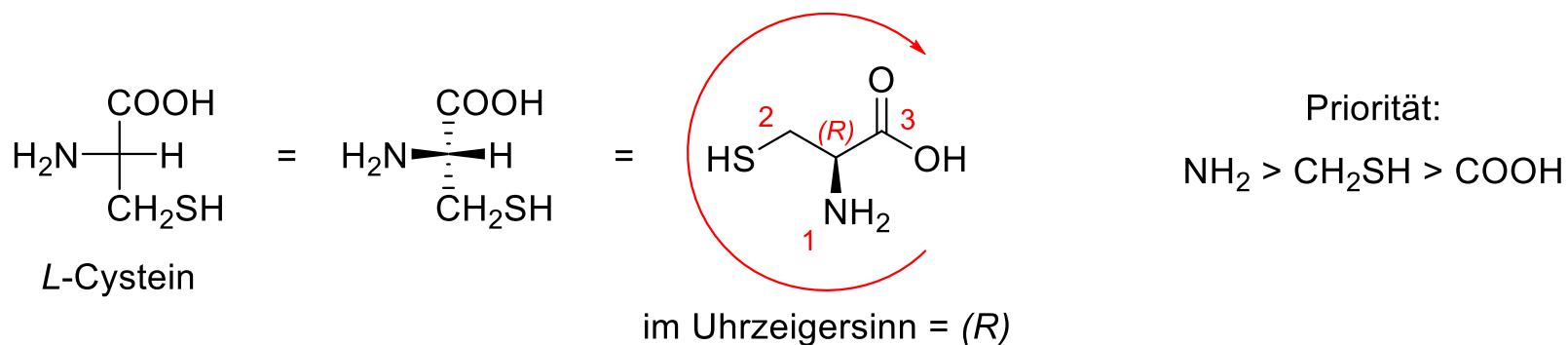
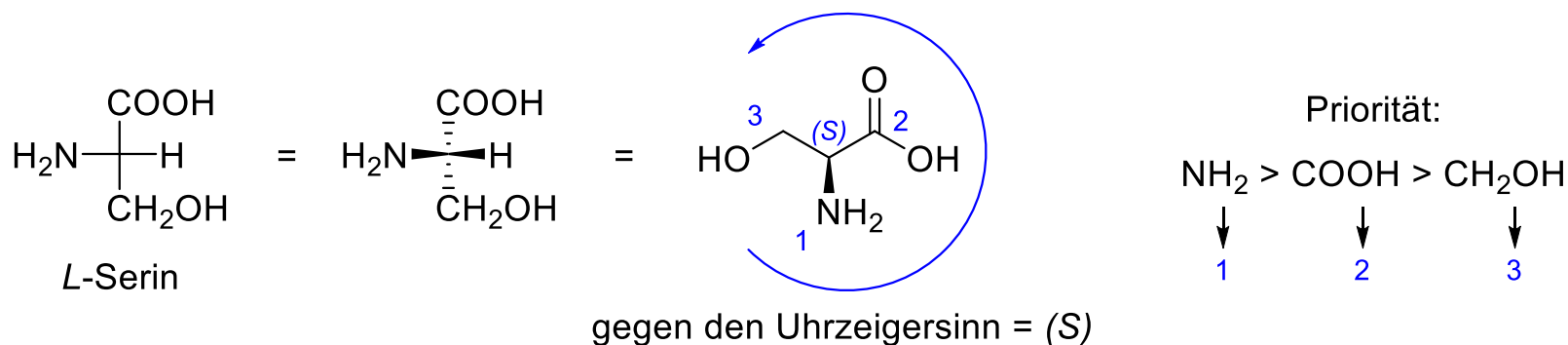


D/L-Nomenklatur der Aminosäuren nach Fischer





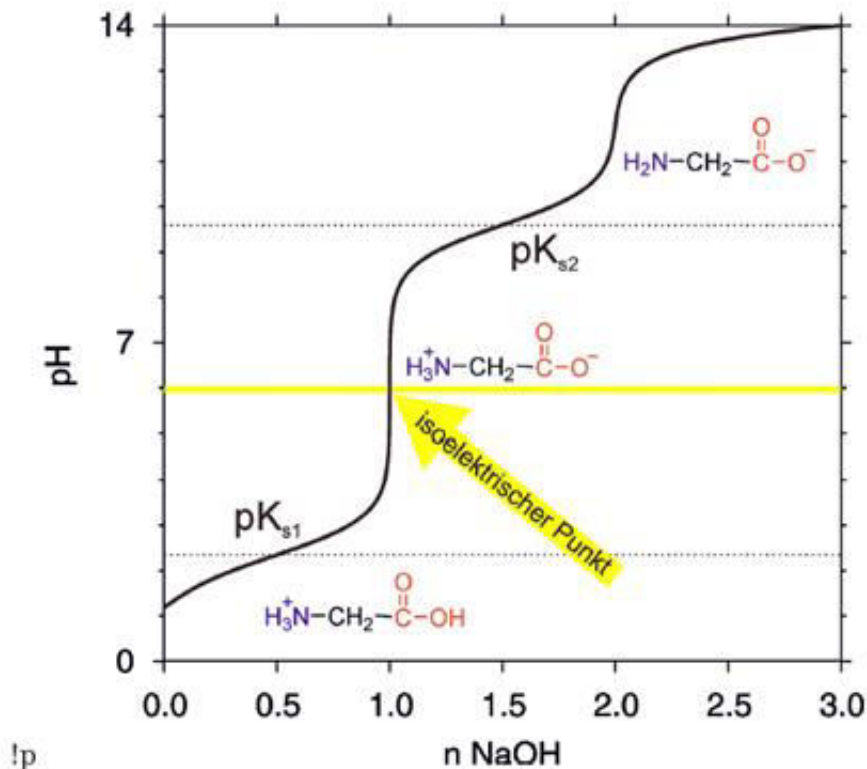
Bestimmung der absoluten Konfiguration nach CIP





Isoelektrischer Punkt (IEP)

pH-Wert, bei dem die Aminosäure
nach außen hin neutral auftritt



$$\text{IEP} = \frac{1}{2} \times (\text{pK}_{s1} + \text{pK}_{s2})$$

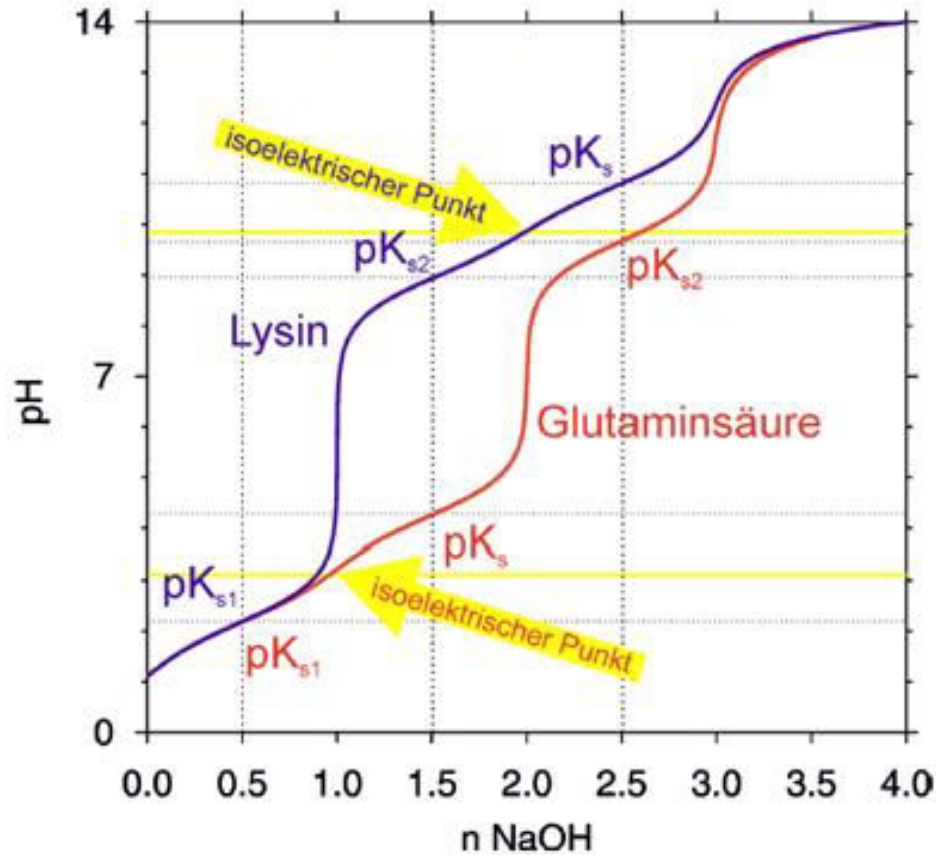


Abbildung 12.3: Titration von Lysin und Glutaminsäure mit Natronlauge. Die isoelektrischen Punkte liegen im Sauren (Glu) bzw. im Basischen (Lys) und werden von den pK_s -Werten der beiden ähnlich ionisierenden Gruppen bestimmt.

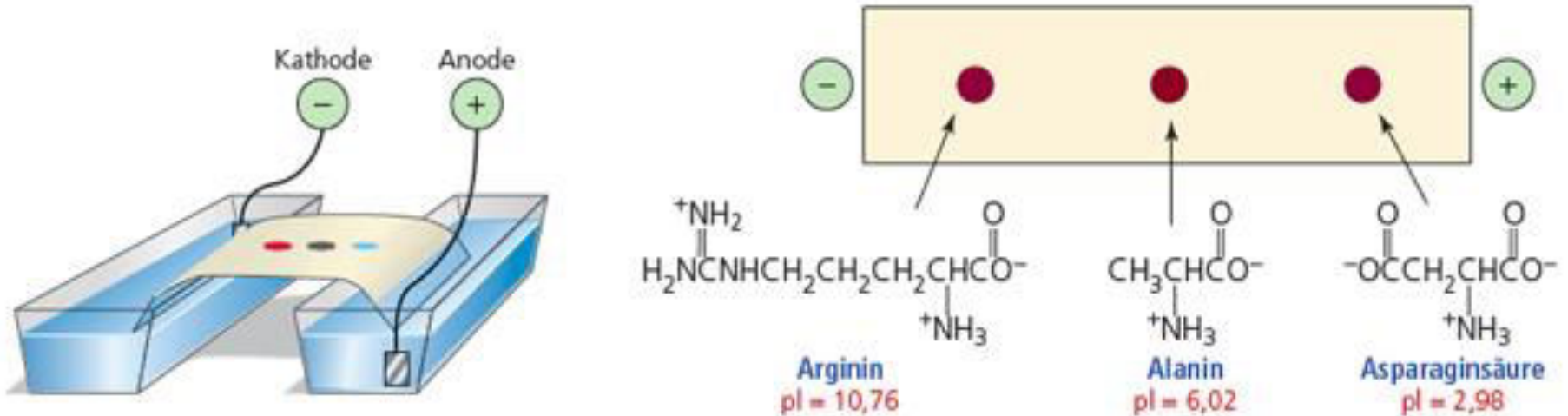
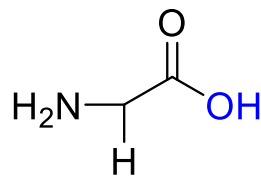


Abbildung 12.4: Trennung von Aminosäuren durch Elektrophorese. Arginin, Alanin und Asparaginsäure können bei einem *pH*-Wert von 6 elektrophoretisch getrennt werden.

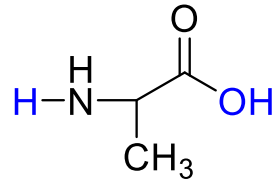
Aus: Bruice, P.Y. (2007)



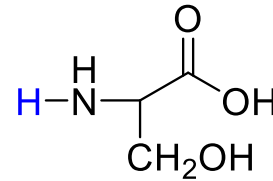
Peptide/Peptidbindung



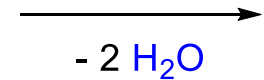
Glycin



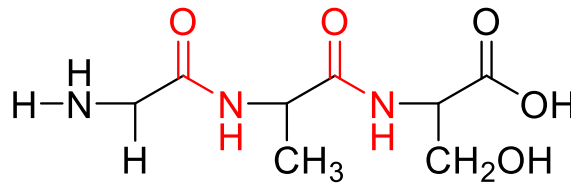
Alanin



Serin



Peptidbindungen



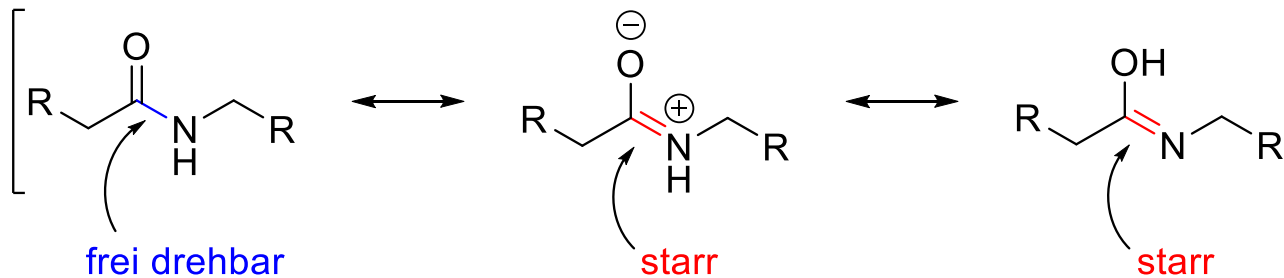
N-Terminus

C-Terminus

H-Gly-Ala-Ser-OH

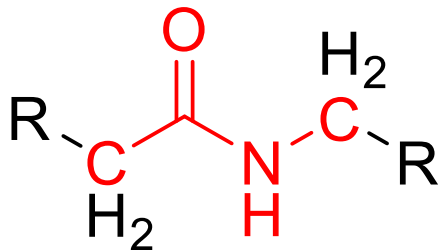


Peptide/Peptidbindung



Die Peptidbindung ist eine planare Gruppe.

Die linke mesomere Grenzform wird durch zwei weitere ergänzt, die durch eine Doppelbindung diese Planarität besser wiedergeben.

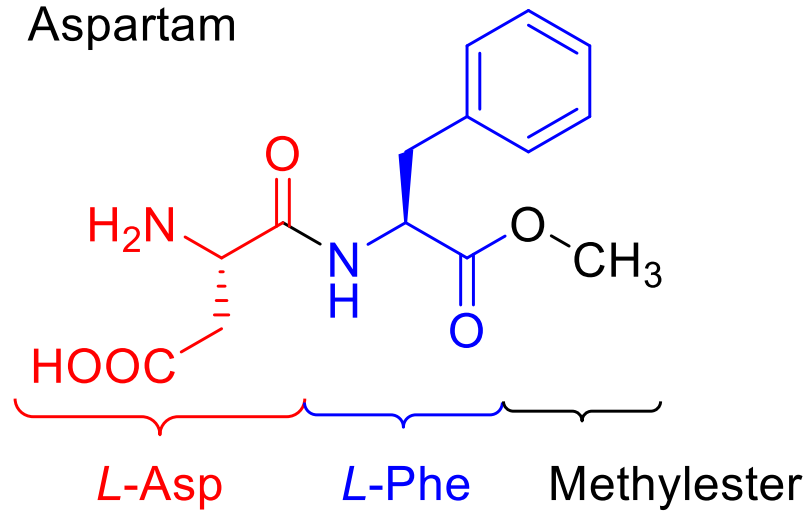


Alle **rot** markierten Atome
liegen in einer (starken) Ebene



Peptide/Peptidbindung

Aspartam





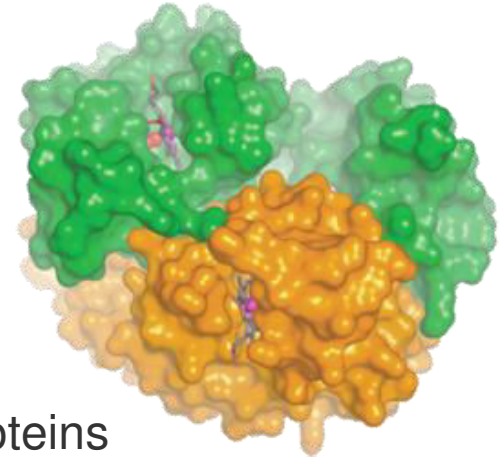
Proteine = Peptide > 100 Aminosäuren Kettenlänge mit physiologischer Funktion

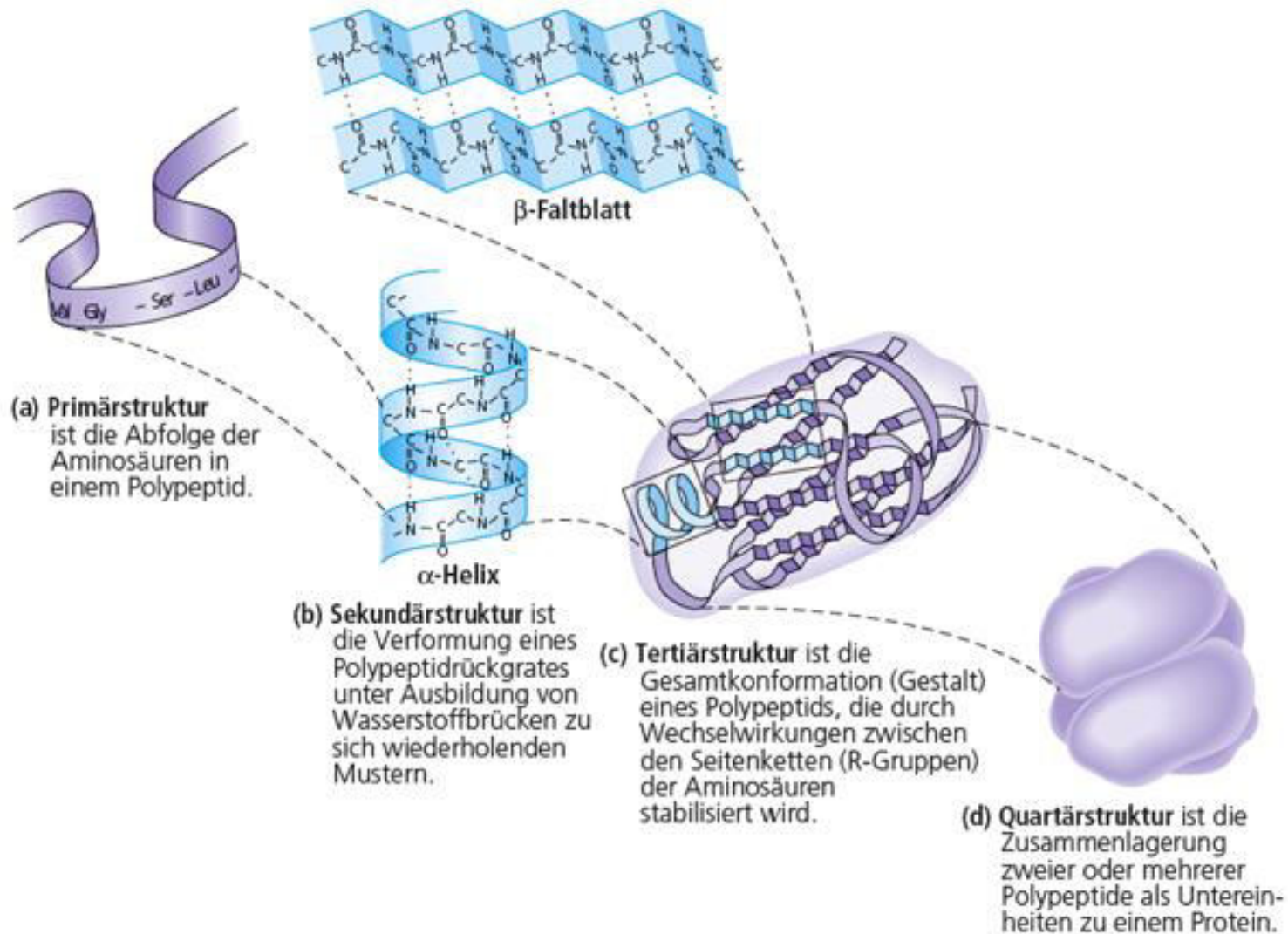
Primärstruktur: Aminosäuresequenz

Sekundärstruktur: alpha-Helix oder beta-Faltblatt

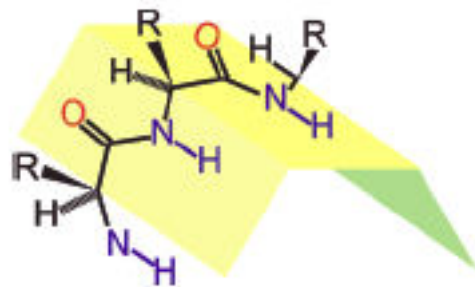
Tertiärstruktur: Dreidimensionale Struktur des gesamten Proteins

Quartärstruktur: Zusammenschluss mehrere Proteine zu Multienzymkomplexen

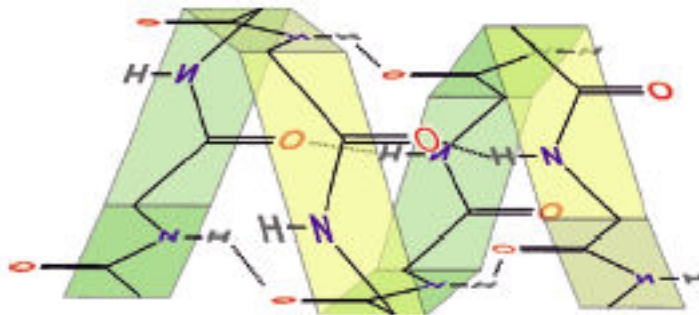




α -Helix



Helicale Faltung eines
Tripeptids



Anordnung der planaren Amidbindungen
in einer α -Helix

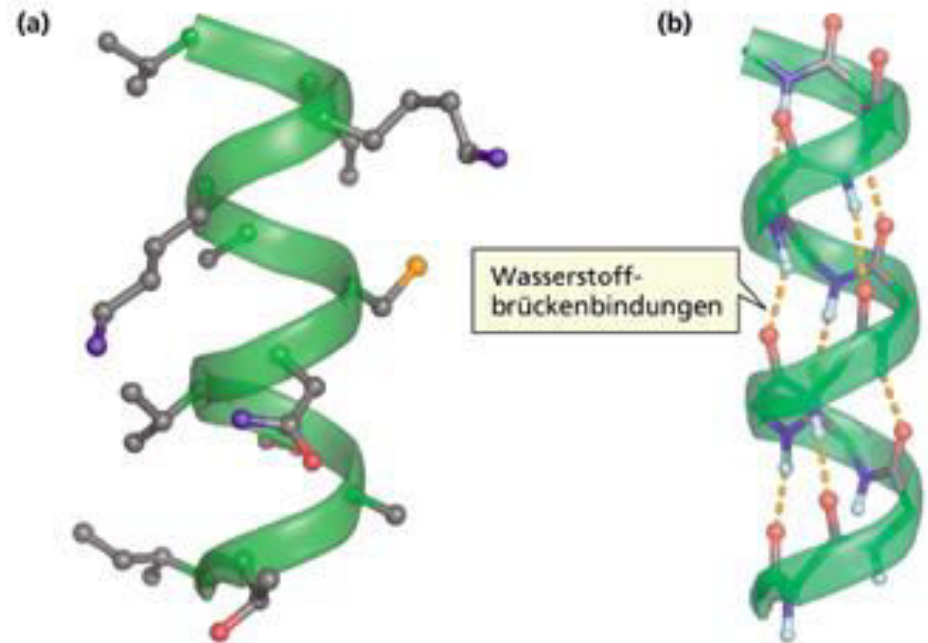
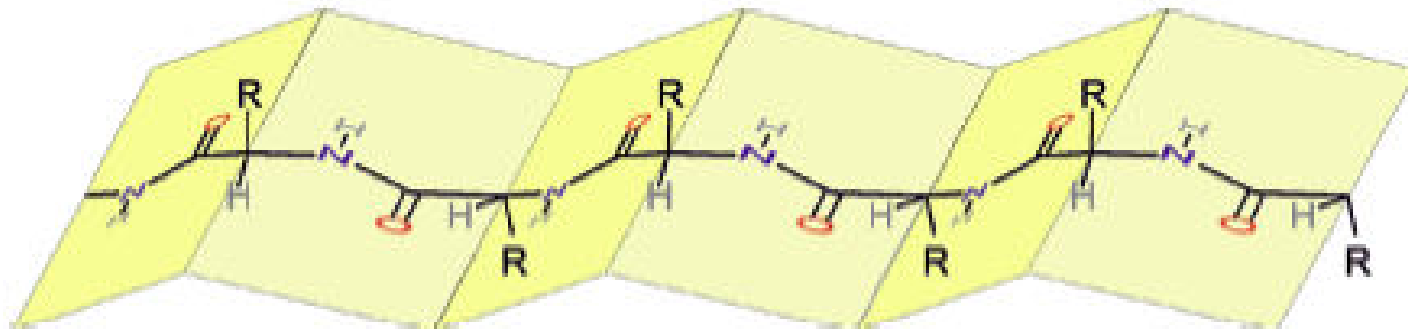


Abbildung 12.5: (a) Ein Ausschnitt aus einer Polypeptidkette mit α -Helixko-
brückenbindungen zwischen den Amidbindungen der Aminosäuren i und $i+4$.
Längsachse einer α -Helix. Die Seitenketten zeigen senkrecht von der Helixachse.
Aus: Bruice, P.Y. (2007)

β -Faltblatt



Anordnung der planaren Amidbindungen in einem β -Faltblatt