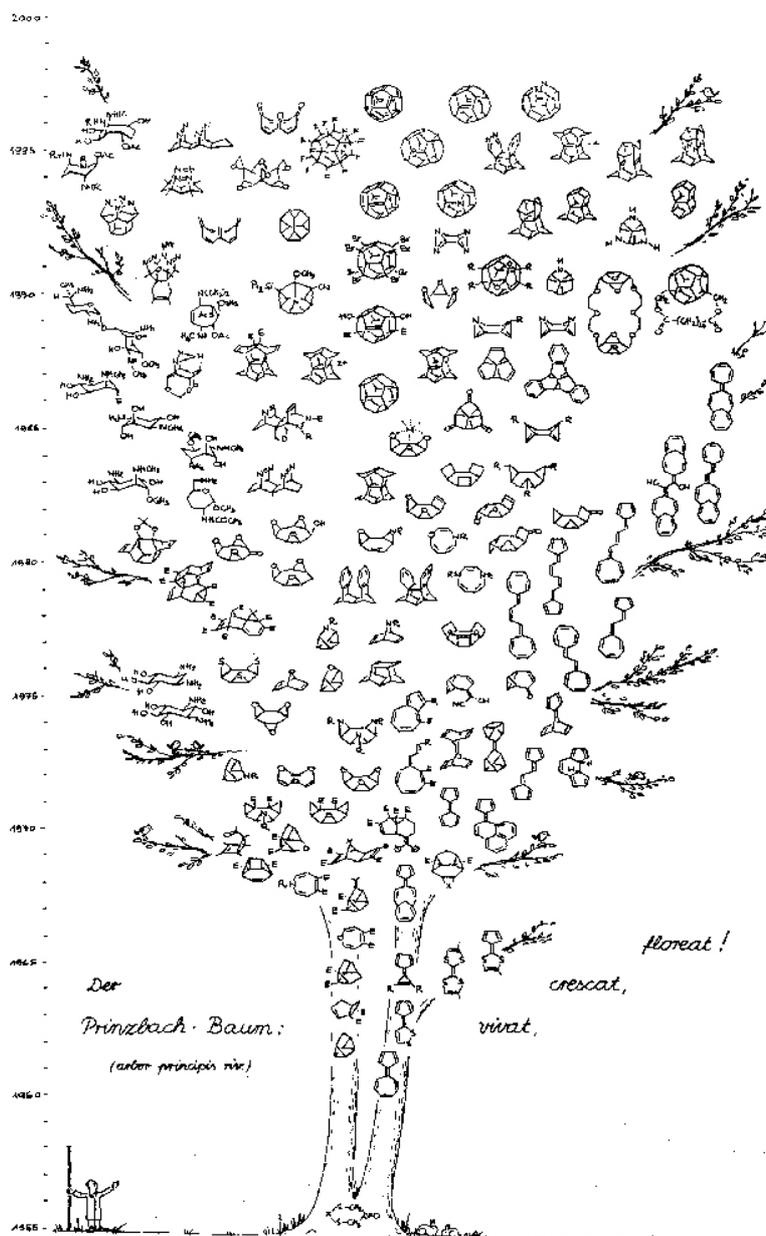




## Organische Chemie, Teil 2

Das Lernziel dieser Unterrichtseinheit beinhaltet folgende Punkte:

Wie können funktionelle Gruppen ineinander überführt werden, wie reagieren die verschiedenen funktionellen Gruppen miteinander, Chemie der funktionellen Gruppen und vieles mehr ...



Many thanks for the download. More  
documents and much more on  
[www.rainer.ch](http://www.rainer.ch)

kind regards, Dr. R. Steiger



## 11.1 Oxidation - Reduktion - Oxidationszahl

Um das nachfolgende Kapitel, funktionelle Gruppen und deren Reaktionen, einführen zu können, müssen zwei wichtige Begriffe eingeführt werden: Oxidation respektive Reduktion.

Eine frühere Definition von Oxidation lautete:

Dieser Begriff muss erweitert werden:



Wichtig für das Verständnis der Oxidation resp. Reduktion ist, dass nicht das ganze Molekül, sondern nur eines seiner Atome betrachtet wird. Wird z.B. ein bestimmtes C-Atom eines Moleküls oxidiert, so gibt nur dieses C-Atom seine Elektronen ab

Abgeben kann verschiedene Dinge bedeuten:

1. Die Elektronen verschwinden vollständig aus dem Molekül (und werden von einem anderen Molekül übernommen)
2. Ein anderes Atom innerhalb des gleichen Moleküls nimmt die Elektronen auf.
3. Einfügen/Ersetzen eines Atoms durch ein elektronegativeres Atoms

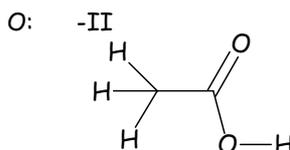
Um zu beurteilen, ob eine Oxidation oder Reduktion eingetreten ist, muss die **Oxidationszahl** bestimmt werden.

Regeln zur Zuordnung von Oxidationszahlen

1. Atome in Elementarsubstanzen haben die Oxidationszahl Null.
2. Einatomige Metallionen haben positive Oxidationszahlen.
3. Die Oxidationszahl eines einatomigen Ions in einer aus Ionen aufgebauten Substanz ist gleich seiner elektrischen Ladung.
4. Die Summe der Oxidationszahlen in einer Verbindung ist Null.
5. Die Oxidationszahl des Fluor ist -I.
6. Die Oxidationszahl des Wasserstoffs ist fast immer +I.
7. Die Oxidationszahl des Sauerstoffs ist fast immer -II.

Beispiele:

H <sub>2</sub> O	H: +I	O: -II
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H: +I	O: -I
NH <sub>3</sub>	N: -III	H: +I
HNO <sub>3</sub>	H: +I	N: +V
PbO	Pb: +II	O: -II
PbO <sub>2</sub>	Pb: +IV	O: -II
Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pb: +III	O: -II





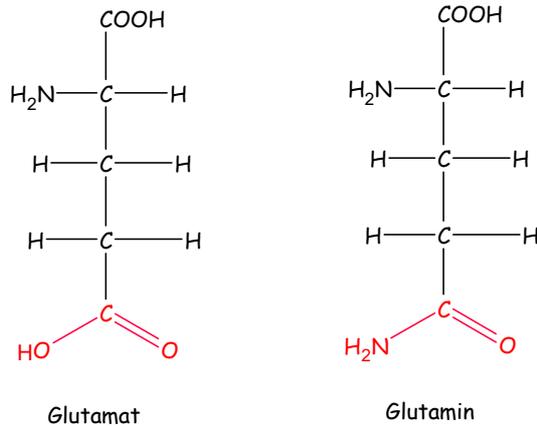
## 11.2 Umwandlung der funktionellen Gruppen



## 11.3 Reaktionen der funktionellen Gruppen untereinander

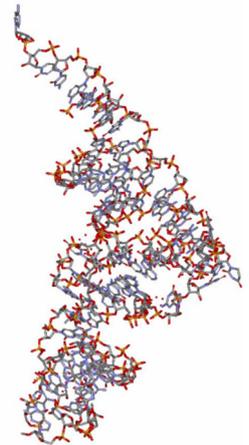
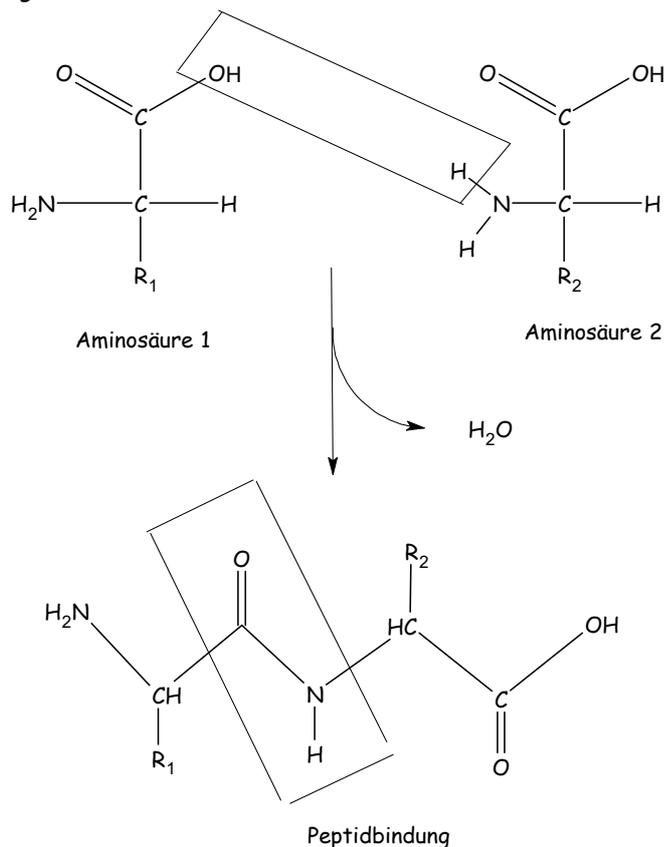
### Die Amid-Gruppe (CO-NH)

Amide entstehen, wenn ein Stickstoffatom an einer ganz bestimmten Stelle in ein Molekül eingefügt wird, nämlich anstelle der OH-Gruppe in eine Carboxyl-Gruppe (-COOH).



Die Amid-Gruppe ist also so etwas wie eine Sonderform der Amino-Gruppe.

**Peptidbindung.** Äusserst wichtig ist die funktionelle Gruppe des Amids in seiner Bindung, der Säureamidbindung, da sie entscheidend für die Bildung von Peptiden und Proteinen aus Aminosäuren ist. Sie heisst dort Peptidbindung.



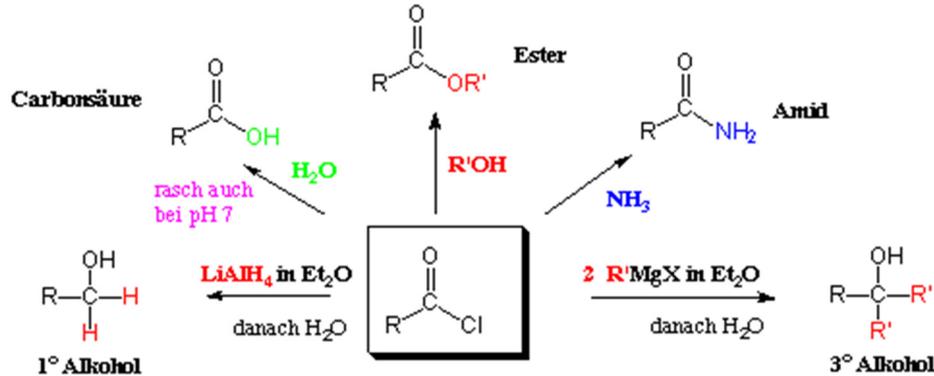
Es gäbe noch eine sehr grosse Zahl weiterer Kombinationsmöglichkeiten der funktionellen Gruppen miteinander. Darauf wird aber an dieser Stelle nicht eingegangen.

Bisher wurden nur zwei Typen von Reaktionen betrachtet:

- Oxidation bzw. Reduktion einer Substanz
- Einfache Additionsreaktionen zweier gleicher oder verschiedener Substanzen, wobei Wasser und das neue Produkt entsteht.

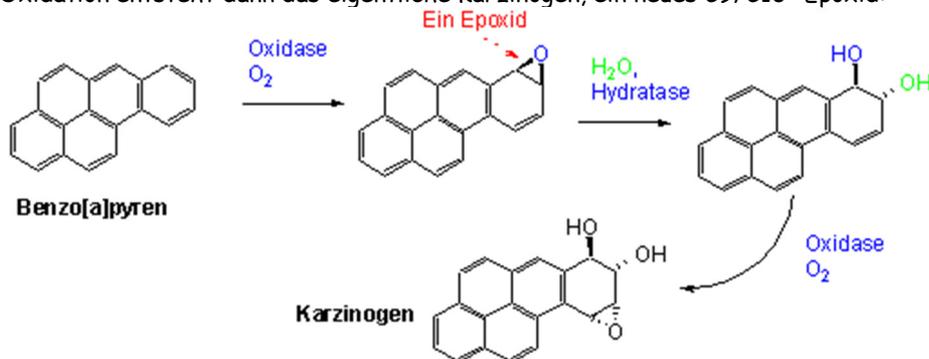
Es geht aber viel weiter, nur ein kleiner Einblick in das sehr grosse Gebiet der ‚Synthesechemie‘:

Alkanoylchloride reagieren mit über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus. Säurechloride sind einige der reaktivsten Carbonsäure-Derivate und lassen sich in zahlreiche andere funktionelle Gruppen überführen. Solche Reaktionen sind nicht reversibel:

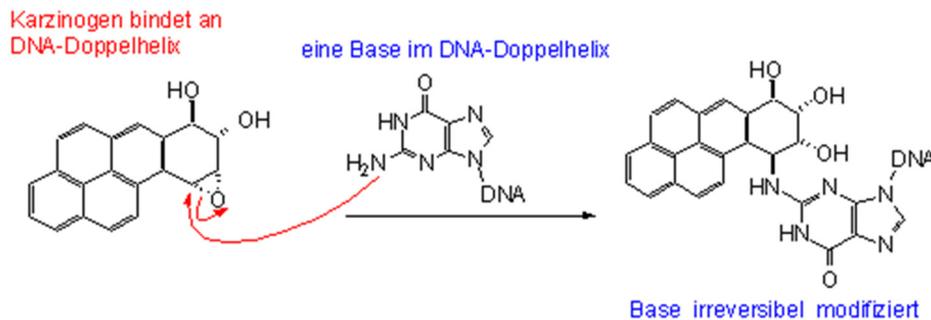


Chemikeralltag oder gibt es einen Bezug zum Leben? Grillieren:

Wodurch kommt nun die karzinogene Wirkung von Benz[*a*]pyren zustande? Man nimmt an, dass ein oxidierendes Enzym (eine Oxidase) aus der Leber den Kohlenwasserstoff in das C7/C8 -Epoxid überführt. Ein anderes Enzym (Epoxid-Hydratase) katalysiert die Hydratisierung des Produkts zum *trans*-Diol weitere Oxidation entsteht dann das eigentliche Karzinogen, ein neues C9/C10 -Epoxid:



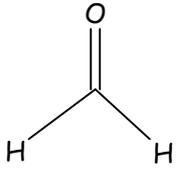
Vermutlich erfolgt das krebsauslösende Ereignis dann, wenn der Aminstickstoff des Guanins, einer der Basen im DNA-Strang, das Epoxid angreift:



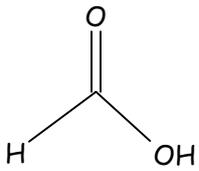


Übung: Synthetisiere auf dem Papier folgende Moleküle, das Ausgangsprodukt sei jedes Mal ein Alkohol.

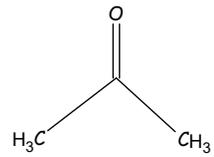
a)



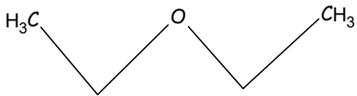
b)



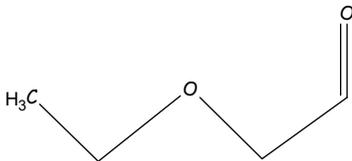
c)



d)



e)



## 11.4 Typische Vertreter einiger funktioneller Gruppen und ihre chemischen Eigenschaften

### 11.4.1 Alkane, Alkene, Alkine

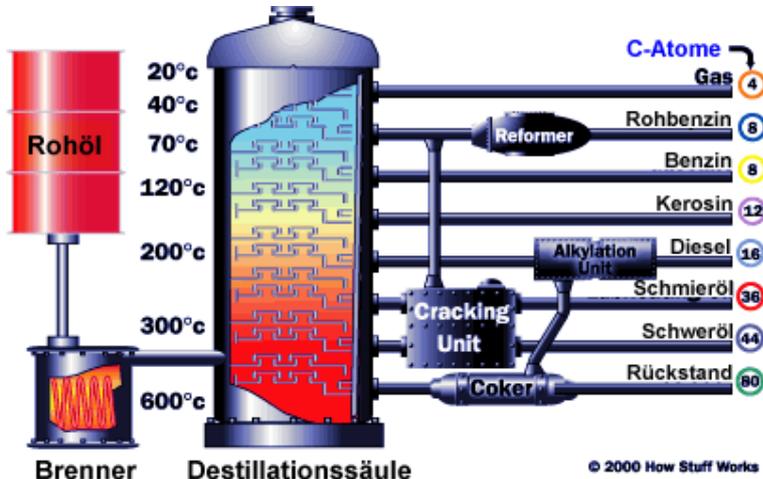
Alkane, die also nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bestehen sind industriell als Treibstoffe und Öle wichtig. Man gewinnt sie aus Erdöl und Erdgas.

Eine Elementaranalyse von **Rohöl** ergibt folgende Zusammensetzung:



Erdöl und Erdgas sind fossile Brennstoffe, die aus dem Abbau fossiler Pflanzen des Erdmittelalters z.B. Carbon (ca. 300 Millionen Jahre) und späterer Zeitalter entstanden ist.

Erdöl wird in Raffinerien wie folgt verarbeitet:

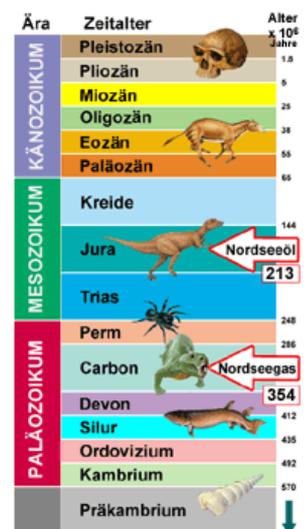


Hauptprinzip:

In den Einheiten Reformer, Cracking Unit, Coker und Alkylation Unit werden aus den verschiedenen Destillationsprodukten durch chemische Umwandlungen (Druck, Temperatur, Katalysatoren) andere, hochwertigere Produkte erhalten.



Das Gemisch hochmolekularer (C18-30) Alkane wird Paraffin genannt und als Kerzenwachs verwendet. Es ist weiss, halbdurchsichtig, geruch- und geschmacklos und wachsartig. Man erhält es durch Destillation von Rohöl bei ca. 200 - 300 °C. Paraffine sind im Rohöl am häufigsten vorhanden.



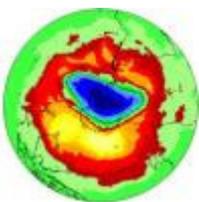
## 11.4.2 Halogenalkane

Typische Vertreter:

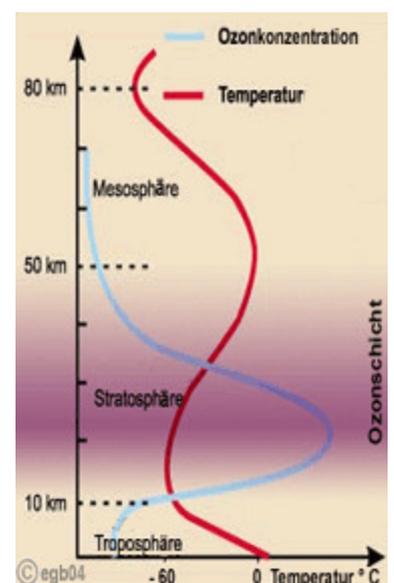
### Die Ozonschicht: Aufbau und Zerstörung

Ozon (ozein (gr.) = stinken, riechen)  $\text{O}_3$  ist ein stechend riechendes, giftiges Gas. In der Stratosphäre (12 - 50 km Höhe) ist es erwünscht und **nützlich, da es einen Teil der UV-Strahlung, besonders die UV-C Strahlung, absorbiert**. In Bodennähe ist es wegen seiner aggressiven Wirkung (Augenreizungen, Kopfschmerzen, Atemwegsbeschwerden) sehr unerwünscht.

Zeichne das Molekül  $\text{O}_3$ , Hinweis: kein Dreieck.



Das "Ozonloch" ist eine Bezeichnung für die jahreszeitlich schwankende Abnahme des stratosphärischen Ozons. Die Abnahme beträgt in der Antarktis in den Frühlingsmonaten etwa 50%. Daneben wurde in den letzten Jahren eine globale Abnahme um 2% festgestellt. Ein Zusammenbruch der Ozonschicht, die unter bodennahen Bedingungen (1 bar) gerade mal 3 mm dick wäre, hätte fatale Folgen für das Leben auf der Erde.



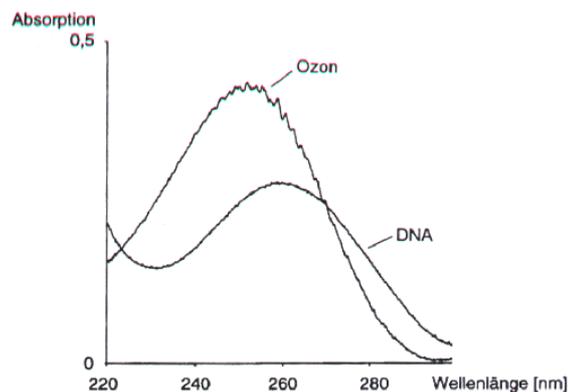
## Arten von UV-Strahlung

UV-A Strahlung

UV-B Strahlung

UV-C Strahlung

Nebenstehende Abbildung zeigt das Absorptionsvermögen verschiedener Wellenlängen von Ozon und DNA. Was für Auswirkungen hätte das Fehlen von Ozon?



## Bildung und Abbau von Ozon

In der ungestörten Ozonschicht wird Ozon durch den Einfluss von UV Licht ständig gebildet und zerstört.

Radikalbildung

Ozonbildung

Ozonabbau

Der Einfluss der FCKWs auf diesen Prozess ist bedeutend. Gerade wegen ihrer Stabilität gelangen sie "ungeschoren" durch alle atmosphärischen Schichten um nach etwa 20 Jahren eine Höhe von 20 km zu erreichen. Dort werden sie von der UV-Strahlung zerstört und reagieren in einem weiteren Schritt mit dem Ozon. Eine ganz zentrale Rolle spielt das Chlornradikal. Beispielhaft wird im folgenden Chlortrifluormethan verwendet.

Radikalbildung

Katalytischer Ozonabbau

Nettoreaktion des Abbaus

Hier wirken die Chlor-Radikale als Katalysatoren für die Ozonzerstörung. Sie beschleunigen den durch die UV-Strahlung natürlicherweise vorkommenden Abbau, gehen aber aus der Reaktion unverändert hervor (Ein typischer Katalysator! Bei der Bromierung von Hexan wurden die Bromradikale übrigens eingebaut.). Ein Chloratom kann in Radikalform etwa 100.000 Ozonmoleküle zerstören, bis die Kettenreaktion abbricht. Neben den Chlornradikalen gibt es noch eine Reihe weiterer radikalischer Stoffe, die die Ozonschicht stören.



### 11.4.3 Alkohole

Verbindungen, die eine Hydroxylgruppe -OH besitzen, werden als Alkohole bezeichnet. Die allgemeine Formel lautet R-OH.

#### Physikalische Eigenschaften

Eine OH-Gruppe der Alkohole hat die Fähigkeit Wasserstoffbrücken zu bilden. Die **Siedepunkte** sind daher wesentlich höher als die der vergleichbaren Alkane.



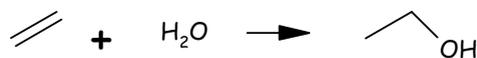
Name	Molekülformel	gesamte Elektronenzahl	Siedepunkt
Butan			
Pentan			
Butan-1-ol			

Auch die **Mischbarkeit von Alkoholen mit Wasser** hängt stark von der Fähigkeit ab, Wasserstoffbrücken zu bilden. Bei Alkoholen mit 1 bis 3 C Atomen überwiegt der Einfluss der hydrophilen Hydroxylgruppe ab 4 C Atomen überwiegt der unpolare, hydrophobe Teil, so dass die Löslichkeit in Wasser immer mehr abnimmt. Mehrwertige Alkohole wie Glycerin sind hingegen völlig wasserlöslich.

Methanol	Ethanol	Propan-1-ol
Hexan-1-ol	Butan-1-ol	Glycerin

#### Herstellung von Alkoholen

Alkohole lassen sich u.a. durch Anlagerung von Wasser an Doppelbindungen auf synthetischem Wege herstellen.



#### Biotechnologische Herstellung von Alkoholen

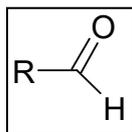
Die Ethanolproduktion ist etwa 4000 Jahre alt und wurde schon angeblich von den Sumerern mit zuckerhaltigen Fruchtsäften betrieben.

Durch die **Alkoholische Gärung** wird Glucose mit Hilfe von Hefekulturen unter Luftausschluss in einer exothermen Reaktion zu Ethanol und  $\text{CO}_2$  umgesetzt.

Die enzymatische Reaktion verläuft über viele Zwischenstufen und liefert eine wässrige Lösung von max. 18 % Ethanol. Darüber hinaus sind die Hefen nicht lebensfähig. Da Hefen überall zu finden sind, also ubiquitär vorkommen, bildet sich überall da wo Wasser und Zucker zu finden sind Ethanol. Physiologisch enthält das menschliche Blut, das ja auch aus Wasser und Zucker besteht, ca. 0.02 - 0.03 % Ethanol.



### 11.4.4 Aldehyde



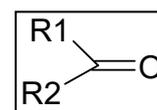
Die Eigenschaften der Aldehyde werden durch die polare Carbonylgruppe bestimmt. Aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sind die Siedepunkte der kurzkettigen Aldehyde deutlich höher als die der kurzkettigen Alkane.

Viele Aldehyde besitzen einen angenehmen Geruch und sind Bestandteile der in der Natur vorkommenden Düfte und Aromen. Am typischen Erdbeeraroma sind unter anderem 28 Carbonylverbindungen beteiligt.

Formel	Bezeichnung	Verwendung/Eigenschaften
	Zimtaldehyd	Aromastoff
$\text{CH}_2\text{O}$	Methanal, Formaldehyd (formica Ameise)	stechend fruchtig riechendes farbloses Gas, Kunststoffproduktion, wässrige Lösung = Formalin
$\text{CH}_3\text{CHO}$	Ethanal	technische Herstellung von Essigsäure
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CHO}$	Hexanal, Capronaldehyd Capra = Ziege	Bestandteil von Fruchtaromen

### 11.4.5 Ketone

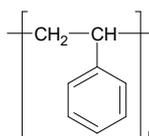
Ketone werden als Lösungsmittel für Farb- und Klebstoffe verwendet.



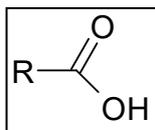
Das wichtigste Keton ist das Aceton, korrekt Propanon. Es wird als universelles Lösungsmittel für nicht wasserlösliche Stoffe eingesetzt.



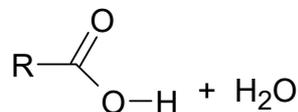
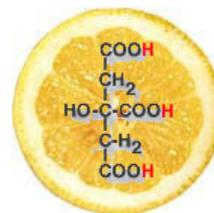
Auflösung von Styropor in Aceton



### 11.4.6 Carbon- und Fettsäuren



Die Eigenschaften der Carbonsäuren werden durch die Anzahl der Kohlenstoffatome (der Rest "R") und das leicht abzuspaltende Proton (Wasserstoffatom) der Hydroxylgruppe bestimmt.



Die Fähigkeit einer Säure (andere Stoffklassen können dies ebenso aber nicht so gut), Protonen ( $\text{H}^+$ ) abzugeben resp. aufzunehmen wird durch den pH-Wert charakterisiert und wird noch im Detail genauer erklärt.

Übrigens: pH ist eine Abkürzung und bedeutet lateinisch "pondus hydrogenii", was soviel wie Kraft des Wassers heisst.

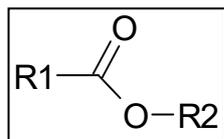
pH-Werte einiger Flüssigkeiten:

saure Flüssigkeit	pH-Wert
Zitronensaft	
Essig	
Grapefruitsaft	
Milch	
destilliertes Wasser	
Tränen	
Blut	

**Fettsäuren** sind längerkettige, unverzweigte Carbonsäuren (am häufigsten sind  $\text{C}_{12}$  bis  $\text{C}_{18}$ ), die in natürlichen Fetten und Ölen in gebundener Form vorkommen. **Ungesättigte Fettsäuren** hingegen enthalten eine oder mehrere Doppelbindungen. Ungesättigt bedeutet, dass im Vergleich zu den Alkanen, das Molekül nicht die maximale Protonenzahl erreicht. In der überwiegenden Mehrzahl sind die Doppelbindungen in der cis-Anordnung zu finden.

Molekülformel	IUPAC-Name und Trivialname	Struktur	Verwendung/Eigenschaften
$\text{HCOOH}$	Methansäure resp. Ameisensäure		
$\text{CH}_3\text{COOH}$	Ethansäure resp. Essigsäure		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Propansäure resp. Propionsäure		
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	Butansäure resp. Buttersäure		
$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$	Linolsäure (Z,Z)-Octadeca-9,12- diensäure		

### 11.4.7 Ester



Ester entstehen aus einer Reaktion einer Carbonsäure mit einem Alkohol. Unter Wasserabspaltung (Kondensation) entsteht ein Ester. Ester haben sehr oft einen angenehmen fruchtartigen Geschmack.

Bei einer Veresterung reagiert eine Carbonsäure mit einem Alkohol zu Ester und Wasser. Dies wird auch als Kondensationsreaktion bezeichnet.



#### Aspirin

Aspirin, auch Acetylsalicylsäure (ASS) genannt, ist der wohl bekannteste Ester. Es gilt als das erfolgreichste Pharmakon aller Zeiten mit einem enorm guten Preis-Leistungs-Verhältnis. 1 Tablette (0.5 g ASS) kostet etwa 15 Rappen. Der Hauptproduzent ist die Bayer AG, die seit 100 Jahren Aspirin herstellt. Es wurde erstmalig 1897 von Felix Hoffmann synthetisiert. Weltweit werden etwa 50.000 Tonnen ASS pro Jahr hergestellt.



#### Wirkungsspektrum

Salicylsäure wurde aus der Rinde einer Weide (lat. *salix*) gewonnen und ist schon seit dem Altertum als Schmerzmittel bekannt. Salicylsäure ist jedoch höchst magenunfreundlich, schmeckt scheusslich und löst heftigen Brechreiz aus. Die Veresterung der Hydroxylgruppe mit Essigsäure zur Acetylsalicylsäure unterbindet diese Nebenwirkungen.

#### Veresterungsreaktion

#### Exkurs Wirkungsmechanismus

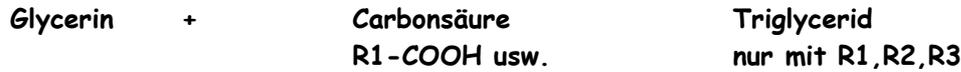
Die Wirkungsweise von Aspirin wurde erst 1971 von Sir John Vane aufgeklärt. Diese Arbeiten wurden 1982 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

Aspirin hemmt ein Enzym, das die Produktion von Prostaglandinen steuert. Die Prostaglandine sind eine Gruppe von chemischen Verbindungen, welche eine Reihe biologischer Funktionen regulieren: Verdauung, Nierenfunktion, Blutkreislauf. Bestimmte Prostaglandine lösen ausserdem Schmerzsignale aus. Diese werden bei Verletzungen und Krankheiten freigesetzt, und deshalb spüren wir Entzündungen, Schmerz und Fieber. Aspirin verhindert die Synthese von Prostaglandinen in geschädigtem Gewebe.



### 11.4.8 Fette und Öle

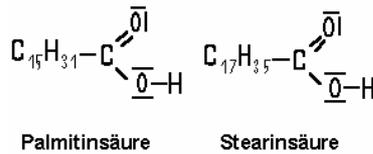
Fette sind chemisch gesehen spezielle Ester, so genannte Glycerinester oder auch Triglyceride genannt. Als Alkoholkomponente findet man immer Glycerin, als Säurekomponenten verschiedene Fettsäuren (langkettige, unverzweigte Carbonsäuren).



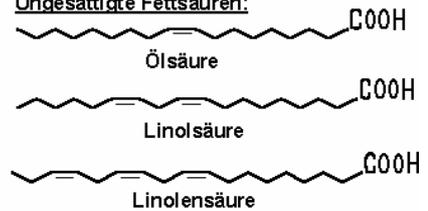
Fette sind stark hydrophob, da der überwiegende Teil des Moleküls aus langen apolaren Alkylresten besteht.

Je nachdem ob der 'Carbonsäureteil' Doppelbindungen oder nur Einfachbindungen enthält, spricht man von ungesättigten respektive gesättigten Fettsäuren:

gesättigte Fettsäuren:



Ungesättigte Fettsäuren:

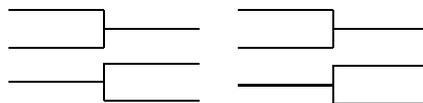


#### Physikalische Eigenschaften von Fetten



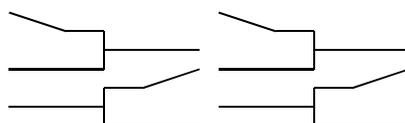
##### Feste Fette

Fette mit überwiegend gesättigten Fettsäuren sind bei Raumtemperatur fest. Es können sich aufgrund der Regelmässigkeit der Alkylreste eine grosse Anzahl van-der-Waals Bindungen bilden.

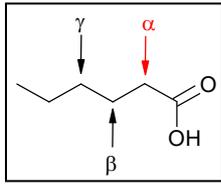


##### Öle = flüssige Fette

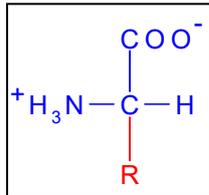
Je höher der Anteil an ungesättigten Fettsäuren ist, desto grösser ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Fette bei Raumtemperatur flüssig sind. Aufgrund der Geometrie der ungesättigten Fettsäuren ist die Kontaktfläche verringert, was zu weniger van-der-Waals Bindungen führt.



## 11.4.9 Aminosäuren

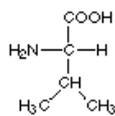
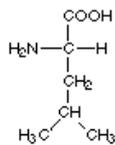
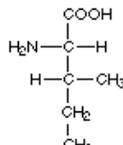
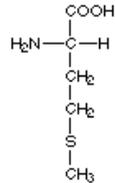
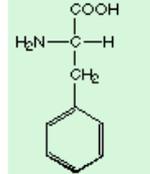


Aminosäuren (AS) heißen im vollen Wortlaut Aminocarbonsäuren. Meistens sind damit die 20  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren gemeint, die am Aufbau von Proteinen beteiligt sind. Insgesamt sind etwas 200 AS bekannt.  $\alpha$  beschreibt die Position, an der die Amino-Gruppe ( $-\text{NH}_2$ ) zu finden ist.  $\beta$ - und  $\gamma$ -Aminosäuren kommen in der Natur praktisch nicht vor.

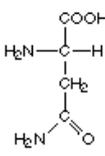
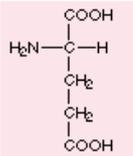
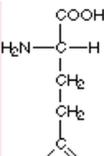
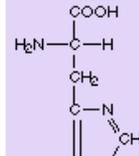
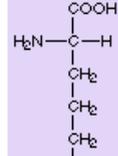
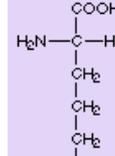


Die 20 in Proteinen verwendeten  $\alpha$ -Aminosäuren bestehen immer aus einer konstanten Grundeinheit, und einem variablen Rest (R), der den unterschiedlichen Aminosäuren ihre Funktion verleiht. In den meisten Fällen existiert eine L- und eine D-Form. Bei der L-Form steht die Amino-Gruppe in der linken Graphik nach links bei der D-Form nach rechts. Die L-Form findet sich in der Natur, nicht aber die D-Form. Die  $\text{COO}^-$ -Gruppe wird auch Carboxylatgruppe genannt.

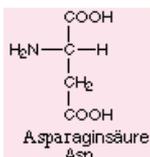
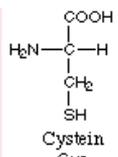
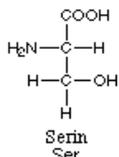
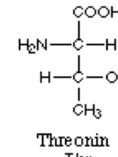
### Aminosäuren mit hydrophoben Resten


 Valin  
Val

 Leucin  
Leu

 Isoleucin  
Ile

 Methionin  
Met

 Phenylalanin  
Phe

### Aminosäuren mit hydrophilen Resten

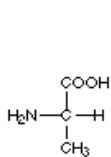
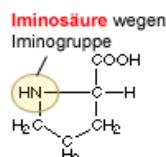
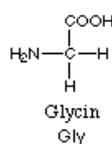
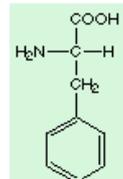
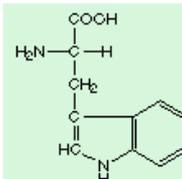

 Asparagin  
Asn

 Glutaminsäure  
Glu

 Glutamin  
Gln

 Histidin  
His

 Lysin  
Lys

 Arginin  
Arg

#### saure Aminosäuren


 Asparaginsäure  
Asp

 Cystein  
Cys

 Serin  
Ser

 Threonin  
Thr

#### Basische Aminosäuren

### Neutrale Aminosäuren


 Alanin  
Ala

 Prolin  
Pro

 Glycin  
Gly

 Tyrosin  
Tyr

 Tryptophan  
Trp

### aromatische Aminosäuren

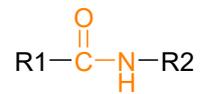
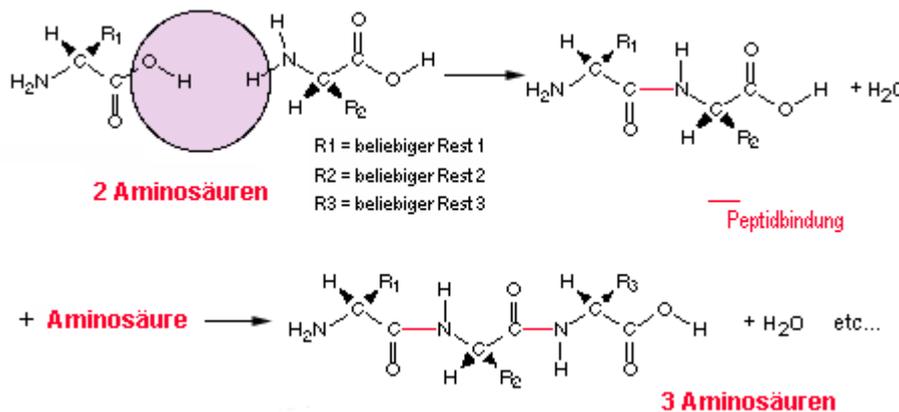
Spezielle Kapitel:

## 11.5 Peptide und Peptidbindung

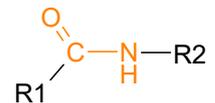
Wie werden AS miteinander verknüpft?

Peptide sind Verbindungen von mindestens 2 Aminosäuren, die über eine Peptidbindung miteinander verknüpft sind. Die Bindung, die chemisch gesehen eine Amidbindung ist, erfolgt unter Abspaltung von Wasser.

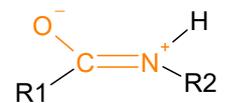
Nach Konvention werden Peptide so geschrieben, dass die freie Aminogruppe links steht und die freie Carboxylgruppe rechts.



Amidbindung, formell



Amidbindung, geometrisch ok



Amidbindung, geometrisch ok  
mesomere Grenzstruktur  
planar und unflexibel

Die Amidbindung ist, obwohl als Einfachbindung gezeichnet nicht frei drehbar, da eine Mesomerie vorliegt. Dadurch wird die Struktur planar und unflexibel, was wiederum einen grossen Einfluss auf die Struktur von Proteinen hat

### 11.5.1 Polypeptide und Proteine

Polypeptide bestehen aus etwa 10-100 Aminosäuren. Als Proteine bezeichnet man natürlich vorkommende Polypeptidketten mit ca. 100-2000 Aminosäuren. Alle Aminosäurekombinationen sind möglich.

Ist das Insulin, das bekanntlich in der Bauchspeicheldrüse gebildet wird und die Aufnahme von Glucose aus dem Blutstrom in die Zellen fördert, ein Peptid, ein Polypeptid oder schon ein Protein?

Proteine können aus einer stark variierenden Anzahl von Aminosäuren bestehen. Für jedes einzelne Protein ist diese Anzahl allerdings genau festgelegt. Beispielsweise besteht das Protein Insulin aus zwei sehr kurzen Ketten von Aminosäuren, die eine ist 21, die andere ist 30 Aminosäuren lang. Diese zwei Ketten erkennen sich und bilden gemeinsam das funktionale Insulin-Molekül. Dagegen besteht das Protein Faktor VIII, das bei der Blutgerinnung eine wichtige Rolle spielt, aus nur einer Kette, aber immerhin aus 2331 Aminosäuren. Ausserdem ist es noch mit Zuckerresten verknüpft. Es gibt bei Proteinen also ganz unterschiedliche Grössen und Zusammensetzungen.



Um das Unterkapitel Säure-Base besser zu verstehen gilt es, zuerst folgenden Begriff des Massenwirkungsgesetzes einzuführen ...

## 11.6 Massenwirkungsgesetz

Umkehrbare chemische Reaktionen lassen sich mathematisch relativ einfach beschreiben. Aus der charakteristischen Gesetzmässigkeit jeder individuellen Reaktion lässt sich entnehmen, ob es sinnvoll ist oder nicht 2 Stoffe z.B. A und B überhaupt miteinander reagieren zu lassen.

### Kinetische Herleitung

Ausgangssituation: wässrige Lösung

Geschwindigkeit der Hinreaktion (Kollisionstheorie)

Geschwindigkeit der Rückreaktion (Kollisionstheorie)

Gleichgewichtszustand und Gleichgewichtskonstante

Nomen- klatur	A B	Komponente A, B usw.
	c(A)	Konzentration der Komponente A
	$k_H$ $k_R$	Geschwindigkeitskonstante der Hin- und der Rückreaktion. Die Geschwindigkeitskonstanten sind abhängig von der Reaktion selbst und von der Temperatur.
	$v_H$ $v_R$	Geschwindigkeit der Hin- und der Rückreaktion
	K	Gleichgewichtskonstante. Die Gleichgewichtskonstante ist abhängig von der Reaktion selbst und von der Temperatur.

Verallgemeinerung

### Massenwirkungsgesetz (MWG)

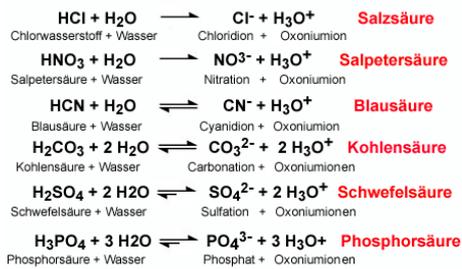
Dieser Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K wird als Massenwirkungsgesetz (MWG) bezeichnet. Das MWG gilt für alle homogenen chemischen Gleichgewichte. Der Name stammt von der alten Bezeichnung für Stoffmengenkonzentration: "aktive Masse". Das MWG wurde 1867 von den Norwegern Guldberg und Waage formuliert.



### Bedeutung der GG-Konstanten K

Formulieren Sie das MWG bzw. die GG-Konstante für folgende Reaktionen:

*Beispiele  
Aufgaben*



Die Dissoziation der Salpetersäure und Salzsäure ist vollständig

Die Gleichgewichtskonstante K hat für jede Reaktion einen charakteristischen Wert. Dieser Wert verändert sich nur, wenn die Temperatur, bei der die Reaktion ablaufen soll, verändert wird.

K ist ein Konzentrationsverhältnis:

$$K = \frac{\text{Produkte}}{\text{Edukte}}$$

Welche Aussage kann man aus K ziehen? Was bedeutet die Zahl?

$$K > 1$$

$$0 < K < 1$$

$$K = 1$$

## 11.7 Säuren und Basen

In jedem sauberen und ordentlichen Haushalt wimmelt es bekanntermassen vor Chemikalien, die uns den Dreck und die Bakterien vom Leib halten. Hin und wieder muss man seine Kaffeemaschine mit Essigsäure, Citronensäure oder einem kommerziellen Produkt (15%ige wässrige Amidosulfonsäurelösung = Durgol) entkalken. Das Bad wird mit einem Allzweckreiniger gesäubert, die Toilette mit einem sauren oder basischen WC-Reiniger, der auch noch die Bakterien killt. Fettspritzer in der Küche entfernt man am besten mit einem nach Ammoniak riechenden basischen Fettlöser. Sollte mal ein Abflussrohr verstopft sein, bedient man sich eines stark basischen Rohrreinigers.

Kurzum, in einem chemischen Praktikum müsste man Schutzbrille und Handschuhe tragen, wenn man Versuche mit diesen Substanzen durchführen wollte.

Haushaltschemikalien sind sehr hilfreich, sie sollten aber auf das absolut notwendige Mass reduziert werden.



Haushaltschemikalien

### 11.7.1 Säure-Base-Begriff nach Brønsted

1923 wurde die noch heute gängige Definition für Säuren und Basen vom dänischen Chemiker Johannes Nikolaus Brønsted formuliert. Im gleichen Jahr wurde sie vom amerikanischen Chemiker G.N. Lewis erweitert (Lewis-Säuren und -Basen). Wegen der geringeren Anschaulichkeit und Griffigkeit der Lewis Theorie wird im Unterricht nur die Brønsted Theorie verwendet.



Säure-Base-Reaktionen sind Protonenübertragungsreaktionen.

Sie werden auch als Protolysen oder Protonenaustauschreaktionen bezeichnet.

Säuren	Protonendonatoren	Säuren sind Stoffe, die Protonen an andere Substanzen (Basen) abgeben können. Eine Säure muss mindestens ein als Proton abspaltbares Wasserstoffatom aufweisen.
Basen	Protonenakzeptoren	Basen sind Stoffe, die Protonen von anderen Substanzen (Säuren) aufnehmen können. Eine Base muss mindestens ein freies Elektronenpaar zur Bildung einer kovalenten Bindung mit einem Proton besitzen.
Ampholyte	Protonendonatoren wie auch Protonenakzeptoren	Ampholyte sind Stoffe, die je nach Reaktionspartner entweder Protonen abgeben oder aufnehmen können. Die Teilchen werden auch als amphotere Teilchen bezeichnet.

Bei einer Säurereaktion werden Protonen ( $\text{H}^+$ ) von einer Säure meistens auf  $\text{H}_2\text{O}$  übertragen, es entsteht  $\text{H}_3\text{O}^+$  (Hydroxoniumion).

Bei einer Basenreaktion entreisst die Base ein Proton von  $\text{H}_2\text{O}$ , es entsteht  $\text{OH}^-$  (Hydroxid)

## 11.7.2 Autoprotolyse und Ionenprodukt des Wassers

Es mag verwunderlich scheinen, aber selbst reines Wasser hat eine, wenn auch äusserst geringe elektrische Leitfähigkeit. Im Labor konnte man dies bisher nicht messen, da die Messmethoden zu grob waren. Wie so oft erfährt der Unterrichtsstoff hier eine Erweiterung.

Voraussetzung für Leitfähigkeit:

Reaktionsgleichung:

Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten ist abhängig von der Konzentration der Ionen. Aus der experimentell gemessenen Leitfähigkeit von reinem Wasser konnte eine Konzentration für die Hydronium- und Hydroxid-Ionen berechnet werden.

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Problemstellung: Liegt das Gleichgewicht der Autoprotolyse des Wassers eher auf der linken oder eher auf der rechten Seite? Zur Beantwortung der Frage wäre der Wert für K sehr interessant.

### Ionenprodukt des Wassers = Kw

In reinem Wasser sind pro Liter  $10^{-7}$  mol  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen und  $10^{-7}$  mol  $\text{OH}^-$ -Ionen vorhanden. Rein rechnerisch hiesse das, dass in ca. 556 Millionen Wassermolekülen genau ein  $\text{H}_3\text{O}^+$  und ein  $\text{OH}^-$  Ion zu finden ist. Angenommen man mischt nach diesem Verhältnis einen hebräischen Buchstaben mit 556 Millionen lateinischen Buchstaben. Eine Skriptseite enthält ca. 1000 Buchstaben pro Seite, das Skript insgesamt enthält etwa 100 Seiten. Legt man das Skript 5560mal aneinander, was 556'000 Seiten entspricht, so würde sich unter dieser Anzahl von Buchstaben genau einmal der hebräische Buchstabe finden lassen. Die Anzahl der Hydroxid- und Hydroniumionen in reinem Wasser ist also verschwindend klein.

Ist diese geringe Menge an  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen bzw.  $\text{OH}^-$ -Ionen überhaupt relevant oder interessant?

Im menschlichen Blut findet man eine  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  von ca.  $4 \cdot 10^{-8}$  mol·L<sup>-1</sup>. Ein Anstieg auf über  $4.5 \cdot 10^{-8}$  mol·L<sup>-1</sup> oder ein Abfall auf unter  $3.5 \cdot 10^{-8}$  mol·L<sup>-1</sup> hat lebensbedrohliche Folgen für den menschlichen Organismus. Kleine Effekte, grosse Wirkung.

### 11.7.3 pH-Wert und pOH-Wert

Der pH-Wert ist eine Umrechnung der Konzentration der Hydroniumionen. Er wurde 1909 durch den dänischen Biochemiker Peter Lauritz Sørensen eingeführt. Der pH-Wert erleichtert die Überschaubarkeit der Hydroniumionenkonzentrationen, die sich in einem enorm breiten Bereich bewegen können. Von praktischer Bedeutung in wässrigen Lösungen sind folgende  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ :

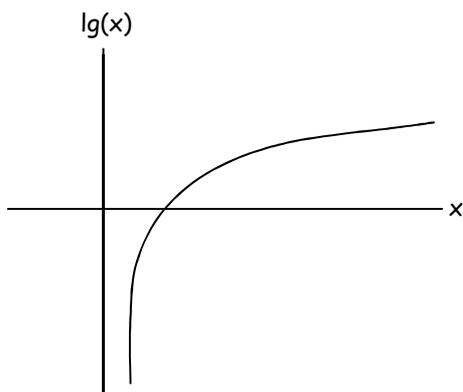
Andere Konzentrationen sind zwar denkbar z.B.  $100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  aber unrealistisch.

Wie man sieht, bewegen sich die  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  in „Größenordnungen“ von  $10^0$  bis  $10^{-14}$ , also über 14 Zehnerpotenzen hinweg.

Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionenkonzentration.



Der dekadische Logarithmus beschreibt mathematisch eigentlich nur die Zehnerpotenzen. Die Funktion ist unten graphisch dargestellt.



Welcher pH-Wert errechnet sich, wenn die  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  oder  $0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  oder  $0.003 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ist?

Betrachten Sie die Reihe von  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0.0025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}/0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}/0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  in der die Konzentration der Hydroniumionen immer verzehnfacht wird. Welche Aussage können Sie treffen?

Neben dem pH-Wert existiert noch der pOH-Wert. Er ist in Analogie zum pH-Wert definiert.

Der pOH Wert ist der negative dekadische Logarithmus der  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration.





Über das Ionenprodukt des Wassers gibt es einen festen Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und dem pOH-Wert.

14



**Beispiele  
Aufgaben**

Tragen Sie die Zahlen in die fehlenden Felder ein.

$c(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.5			
$c(\text{OH}^-) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$			0.0025	
pH-Wert		7		
pOH-Wert				1.5

$c(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	1	0.1	0.01	0.001	..	0.000'000'000'000'01
$c(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ als Zehnerpotenz- ausdruck						
pH-Wert						

Die pH-Skala gilt üblicherweise von 0 bis 14, da dort die für das System gemachten Annahmen und Vereinfachungen zutreffen. Rein rechnerisch sind negative pH-Werte und Werte oberhalb 14 möglich.

Der pH-Wert ist eine lösungsspezifische Grösse und ein Mass für die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionenkonzentration, die ein bestimmter Stoff oder ein bestimmtes Stoffgemisch in einem Lösungsmittel (meist Wasser) erzeugt.

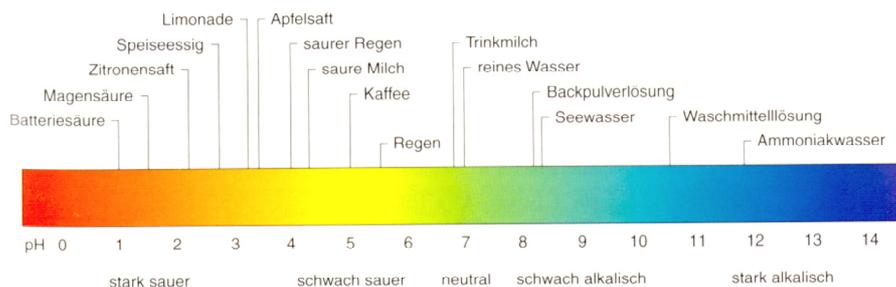
**Übersicht** Tragen Sie korrekt ein: =7, >7, <7, = $10^{-7}$ , > $10^{-7}$ , < $10^{-7}$

Bezeichnung	saure Lösung	neutrale Lösung	basische (alkalische) Lösung
$c(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$			
pH			
$c(\text{OH}^-) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$			
pOH			

## 11.7.4 Stärke von Säuren und Basen

### Der pKs-Wert: Mass für die Säurestärke

Vergleicht man Säuren miteinander, so erkennt man, dass verschiedene Säuren "unterschiedlich stark sauer sind", also unterschiedliche Tendenzen aufweisen ihre Protonen abzugeben. Die in Autobatterien verwendete Schwefelsäure hat eine viel grössere Säurewirkung, als die in Apfelsaft vorkommende Apfelsäure (Hydroxybernsteinsäure). Die Leichtigkeit, mit der in einer Atombindung X-H das Proton abgespalten wird, wird in erster Linie durch die Elektronegativität und in zweiter Linie durch die Länge der Bindung, also durch die Grösse der Atome beeinflusst. Durch die Kombination von 2 Argumenten wird die theoretische Abschätzung der Säure- und Basenstärke nicht gerade vereinfacht.



Wie in den Naturwissenschaften üblich, versucht man jetzt Säurestärken bzw. Basenstärken miteinander zu vergleichen. Da in den meisten Fällen absolute Messwerte nicht zugänglich sind, verwendet man Bezugspunkte. Im Fall der Säuren und Basen wird der Ampholyt Wasser als Bezugssystem gewählt.



Leitfähigkeitsmessung einer wässrigen Essigsäurelösung und einer Salzsäurelösung (beide Konzentrationen  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Beobachtung:

Vergleich der Reaktion HAc mit Reaktion HCl

Ks-Wert: Gleichgewicht der Reaktion einer Säure mit Wasser

Die Lage des Gleichgewichts einer Säure mit Wasser wird mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes beschrieben. Voraussetzung: Es sollen nur verdünnte Lösungen betrachtet werden, d.h. die Konz. sollte  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  nicht überschreiten. Die Konz. von Wasser kann dann als konstant angesehen werden ( $55.56 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

**Ks** = Säurekonstante  
 = Mass für die Säurestärke  
 = Protonenabgabebereitschaft



### pKs-Wert

Die Zahlenwerte für die Säurekonstanten erstrecken sich über einen weiten Bereich von ca.  $10^{-24} \leq K_s \leq 10^{10}$ , daher wurde auch hier ein logarithmischer Wert der pKs-Wert eingeführt. Die pKs-Werte sind für viele Säuren tabelliert worden. pKs-Werte sind stoffspezifische Größen.



Der pKs-Wert ist der negative dekadische Logarithmus des Ks Wertes.

$$pK_s = -\lg K_s$$

Der pKs-Wert ist ein Mass für die „Bereitschaft einer Protonenabgabe“ in wässriger Lösung = Säurestärke.

Was sagt der pKs-Wert aus?

In der „Säure-Base Tabelle“ sind viele pKs Werte tabellarisch aufgeführt. Die Einteilung in "starke Säuren" und "schwache Säuren" ist sehr ungenau, da die Übergänge fließend sind. Essigsäure mit einem pKs = 4.75 ist sicher eine schwache Säure, HCl mit einem pKs = -7 sicher eine starke. Bei sehr starken Säuren (ab pKs von ca. -7 (HCl)) kann man nicht mehr von einem Gleichgewicht sprechen. Hier liegt das GG so weit auf der rechten Seite, dass man von einer vollständigen Dissoziation der Säure spricht (vollständiger Zerfall in Protonen und Chloridionen).

Säure	Formel	$K_s$	$pK_s$
Perchlorsäure	$\text{HClO}_4$	$= 10^{10}$	$= -10$
Chlorwasserstoffsäure	$\text{HCl}$	$= 10^6$	$= -6$
Hydroniumion	$\text{H}_3\text{O}^+$	1.00	0.00
Hydrosulfation	$\text{HSO}_4^-$	$1.2 \times 10^{-2}$	1.92
Phosphorsäure	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$7.5 \times 10^{-3}$	2.12
Fluorwasserstoffsäure	$\text{HF}$	$3.5 \times 10^{-4}$	3.45
Essigsäure	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1.78 \times 10^{-5}$	4.74
Aluminiumion (hydrat.)	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$7.2 \times 10^{-6}$	5.14
Hydrosulfition	$\text{HSO}_3^-$	$1.1 \times 10^{-7}$	6.96
Hypochlorige Säure	$\text{HClO}$	$3.1 \times 10^{-8}$	7.51
Ammoniumion	$\text{NH}_4^+$	$5.6 \times 10^{-10}$	9.25
Hydrogenphosphation	$\text{HPO}_4^{2-}$	$2.1 \times 10^{-13}$	12.68
Hydrosulfition	$\text{HS}^-$	$1.3 \times 10^{-13}$	12.88
Wasser	$\text{H}_2\text{O}$	$1.00 \times 10^{-14}$	14.00
Methanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	$2.9 \times 10^{-16}$	15.54
Ammoniak	$\text{NH}_3$	$= 10^{-35}$	$= 35$

Eine  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl-Lösung hat also nach vollständiger Dissoziation eine  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  von  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  und damit einen pH-Wert von 1.

$$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K = 10^6$$

$$K = \frac{[\text{Cl}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCl}] \times [\text{H}_2\text{O}]}$$
 Wie beim Ionenprodukt des Wassers ist  $[\text{H}_2\text{O}]$  für verdünnte Lösungen konstant und kann in die Dissoziationskonstante einbezogen werden.

$$K_S = \frac{[\text{Cl}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCl}]}$$
 Die neue Konstante  $K_S$  heißt Säurekonstante

Die Säurekonstante ist hier sehr groß, deshalb ist HCl ein sehr starke Säure

$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \quad K = 1,77 \times 10^{-5}$$

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3] \times [\text{H}_2\text{O}]}$$
 Auch hier wird die konstante Wasserkonzentration wieder in die Gleichgewichtskonstante mit einbezogen.

$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$
 Die neue Konstante  $K_B$  heißt Basenkonstante

Die Basenkonstante ist sehr klein, deshalb ist Ammoniak eine relativ schwache Base

Zusammenhang zwischen  $pK_S$  und  $pK_B$ :

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = K_S$$

$$\frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{A}^-)} = K_B$$

$$\begin{aligned}
 K_S \cdot K_B &= \frac{c(\text{H}^+) \cdot \cancel{c(\text{A}^-)}}{c(\text{HA})} \cdot \frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{OH}^-)}{\cancel{c(\text{A}^-)}} \\
 &= c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) \\
 &= K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow pK_S + pK_B = pK_W = 14$$

## 11.7.5 Berechnung von pH-Werten

Für viele biologische und technische Zwecke ist es wichtig, den pH-Wert berechnen zu können. Alle biotechnologischen Verfahren, z.B. Produktion von Insulin durch Bakterien, erfordern eine sehr genaue Einhaltung des pH-Wertes, damit die Mikroorganismen keinen Schaden nehmen. Bei den folgenden Berechnungen werden verdünnte Lösungen von Säure und Basen unter  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  vorausgesetzt, da sich die Ionen oberhalb dieser Konzentration gegenseitig beeinflussen, was zu falschen Aussagen führen würde.



**Starke Säuren  $pK_s < 0$  (Zur Erinnerung: starke Säuren heisst kompletter Zerfall)**

pH-Werte von HCl-Lösungen

$c(\text{HCl})$	$c(\text{H}_3\text{O}^+)$	gemessener pH-Wert

Berechnung

Als Näherung gilt für starke Säuren

$$\text{pH} = -\lg c(\text{HA})$$



**Starke Säuren**

Der pH-Wert kann für starke Säuren aus der Anfangskonzentration errechnet werden, da eine starke Säure praktisch vollständig in Wasser dissoziiert. Das GG liegt vollständig auf der rechten Seite. Daher ist die Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen in guter Näherung gleich der Anfangskonzentration der Säure.



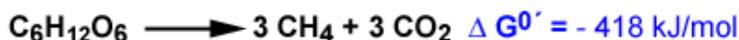
Bis hierhin kopiert für 3mc

Aus Alken-Alkin rausgenommen:

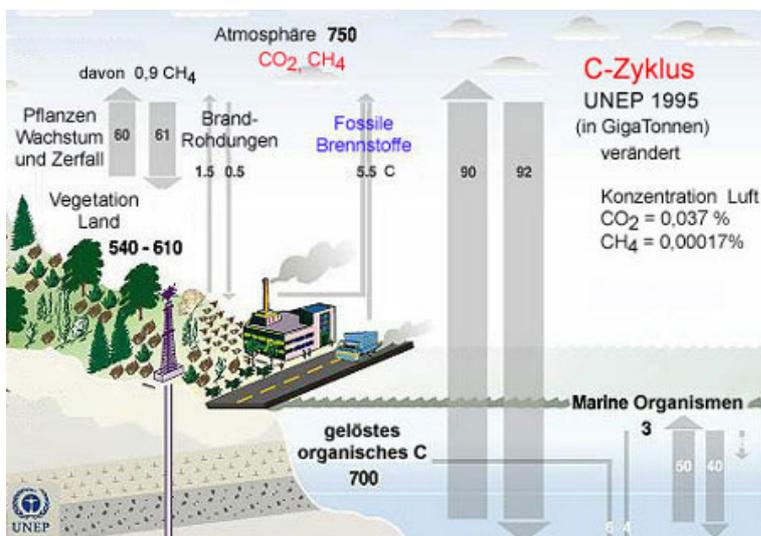
Das Alkan Methan spielt im natürlichen Kohlenstoffzyklus eine wichtige Rolle. Über die Methanogenese werden jährlich geschätzte 900 Millionen Tonnen biologisch durch anaerobe Bakterien produziert. (anaerob = ohne Sauerstoff lebend). Einer der wichtigen Methanbildner, der im Boden, im Süßwasser und Meer, auf Blättern, Weideland, Reisfeldern und in Mägen von Wiederkäuern vorkommt ist *Methanosarcina acetivorans*. Der Stoffwechselvorgang zur Bildung von Methan in den Zellen ist recht kompliziert und keine Gärung. Nachfolgend die Nettogleichung:



### Methanogenese (anaerobe Bakterien)



Viele dieser Methanobakterien können Methan auch aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  bilden. Die Wiederkäuer wie Kühe, Schafe, Ziegen oder Rentiere scheiden dieses Methan durch Atmung und den After aus. Der Zusammenhang mit dem Kohlenstoffkreislauf ist in der nachfolgenden Abbildung zu sehen:



Weiterhin entsteht bei der Kohleförderung in Bergwerken eine beträchtliche Menge Methan. Gefährlich ist das explosive Gemisch (ca. 4,5 bis 14,5 Prozent) von Methangas und Luft, auch Grubengas oder Schlagende Wetter genannt. Dies hat schon zu verheerenden Grubenunfällen geführt.

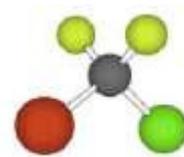
Ebenfalls einen Anteil am globalen Kohlenstoffzyklus hat das Methanhydrat, (= Gashydrat) das in marinen Sedimenten (= Ablagerungen) und polaren Dauerfrostumgebungen weit verbreitet ist. Ab ca. 300 m Tiefe herrschen solche Drücke und Temperaturen, das das Methanhydrat stabil ist und dort zur Zementierung der hunderte m dicken Schichten beiträgt.

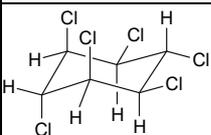
Die Methankonzentration im Methanhydrat ist ca. 3000-mal grösser wie in Luft. Das Hydrat löst sich an Luft auf und verbrennt zu  $\text{CO}_2$  und Wasser. Vor fast 60 Millionen Jahren vermuten einige Forscher eine riesige Methanhydrat-Eruption, was zu einer erheblichen Erwärmung im Eozän geführt haben soll. Es wird spekuliert, ob Methanhydrat der Energieträger der Zukunft sein könnte.



## Halogenalkane

Eigentlich stellen Halogenalkane reaktive Zwischenstufen bei chemischen Synthesen dar, einige sind aber auch direkt in Verwendung.



Formel	Name und Verwendung	Besonderheit
$  \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\   \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n  $	PVC, Polyvinylchlorid: Schläuche, Fussbodenbeläge, Haushalt	
$  \left[ \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ -\text{C} - \text{C}- \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_n  $	Teflon, Polytetrafluorethen: thermisch und chemisch beständig Antihafteigenschaften	
$\text{CHCl}_3$	Chloroform: 1,1,1-Trichlormethan Inhalationsnarkotikum	
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Dichlormethan (Methylenchlorid): Lösungsmittel für Fette, Öle, Harze, Lacke	
	Lindan: 1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexan Schädlingsbekämpfungsmittel = Pestizid	
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	PER, Tetrachlorethen: chemische Reinigung	
FCKW	Gruppe von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (Chlorfluoralkane): Treibgase (Spray), Kältemittel (Kühlschränke), Feuerlöschmittel, Kunststoffschäumer nicht brennbar, nicht ätzend, ungiftig, inert	
$\text{F}_3\text{C}-\text{CHClBr}$ (FCKW)	Halothan: 2-Brom-2-chlor-1,1,1-trifluorethan Inhalationsnarkotikum	

### Exkurs: Nachweis von Alkohol: Klassischer Alcotest

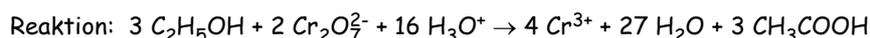
Bei Verkehrskontrollen war es bis anhin üblich in ein Röhrchen zu blasen. Dies enthält gelbes, Kaliumdichromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Eine bestimmte Luftmenge muss durch das Prüfröhrchen geblasen werden. Enthält die Atemluft Ethanol, so verfärbt sich die Substanz im Prüfröhrchen grün. Ethanol wird zu Essigsäure oxidiert und  $\text{Cr}^{6+}$  (gelb) zu  $\text{Cr}^{3+}$  (grün) reduziert. Das Mass der Grünfärbung gibt einen Hinweis auf die Alkoholmenge im Blut. Heute ist dieses Verfahren durch modernere elektronische Messmethoden ersetzt worden.

diert und  $\text{Cr}^{6+}$  (gelb) zu  $\text{Cr}^{3+}$  (grün) reduziert. Das Mass der Grünfärbung gibt einen Hinweis auf die Alkoholmenge im Blut. Heute ist dieses Verfahren durch modernere elektronische Messmethoden ersetzt worden.



Strassenverkehr Schweiz  
30000 Verletzte pro Jahr  
1000 Tote pro Jahr  
(20% Alkoholeinfluss)

Blutpromille	Wirkung auf Autofahrer
0.3	Abschätzung von Distanzen gestört
0.5	Urteilsvermögen, Reaktionsfähigkeit lassen nach
0.6	Risiko für einen Unfall verdoppelt sich
0.8	Risiko für einen Unfall 3- 4 mal höher
1.5	Risiko für einen Unfall 25 mal höher



### Exkurs: Physiologische Wirkung des Ethanols

Ethanol ist als Genussmittel die am häufigsten konsumierte, legale Droge gefolgt vom Tabak. Dem moderaten Alkoholkonsum werden durchaus positive Eigenschaften zugeschrieben. So haben 40 Studien ergeben, dass "mässiger" Alkoholkonsum lebensverlängernd wirken kann. Dabei kommt es nicht auf die Art des Getränks, sondern auf die Menge des Alkohols an. 12 g Alkohol pro Tag sollen Herzkrankheiten vorbeugen. Für 1995er Tenuta Trerose, VINO Nobile di Montepulciano mit 13.5% VOL Ethanol bedeutet das 0.9 dl (90 ml), also nicht mal ein kleines Weinglas.

Nicht nur die Menge des Alkohols ist entscheidend für den positiven oder negativen Effekt, sondern auch der Trinkstil und das soziale Umfeld.

	Alkoholgehalt in %VOL	Herstellung
Bier	2-18	Gärung von Malz (gekeimte Gerste), Zusatz von Hopfen
Wein	7-16	Gärung von Traubensaft
Whiskey	mind. 40	je Nach Typ aus Malz oder Getreide, über Torffeuer gedarrt, Gärung und Destillation (Brennen)
Wodka	mind. 37.5	Getreide oder Kartoffeln, Gärung und Destillation (Brennen)
Alkopops	4 - 7.5	Mischgetränke aus gebranntem oder vergorenem Alkohol

Umstritten bleibt, ab welcher Alkoholmenge der Schaden den Nutzen übertrifft. Viele Studien sehen die Grenze bei 50 g Ethanol pro Tag manche bei 30 - 40. Da es sich hier nicht um Akutschäden handelt, wird es unmöglich sein, einen sicheren Grenzwert festzulegen. Sicher ist aber, dass 50 g Ethanol lediglich 4 dl des oben erwähnten Rotweins entsprechen.

Laut Schätzungen sterben in der Schweiz jährlich 2500 bis 3500 Menschen an den Folgen übermässigen Alkoholkonsums, sei es durch akute Schäden (Autounfall nach Alkoholkonsum) oder durch chronische Schäden. Gewohnheitsmässiger Genuss führt zu sozialen, seelischen und körperlichen Problemen.



### Exkurs: Akute Schäden

Ethanol ist ein Betäubungsmittel und wirkt auf das Zentralnervensystem. Alkohol ist für Lebewesen aller Art ein starkes Gift. Daher wird er gern als Konservierungs- und Desinfektionsmittel eingesetzt. Während einer Schwangerschaft darf er nicht konsumiert werden, da er teratogen ist, d.h. Missbildungen bei den Nachkommen erzeugt.

Wirkung von Ethanol auf den Menschen (Durchschnittswerte):

Bei Gewohnheitstrinkern und Alkoholikern verschieben sich die angegebenen Wirkungen zu höheren Blutalkohol-Konzentrationen: Dazu ein Beispiel: Im Jahr 2001 wurde im Städtischen Klinikum in Karlsruhe ein 35-jähriger Mann mit 5.8 Blut- $\text{‰}$  eingeliefert - und hat überlebt.

Blutpromille	Wirkung
0.3	Erste Gangstörungen
0.5	Euphorie, Beeinflussung der Tiefensehschärfe, geringe motorische Störungen, Blindzielbewegungen gestört
0.6	Reaktionszeit verlängert, leichte Sprachstörungen
1.0	Mässiger Rauschzustand
1.4	Kräftiger Rausch, Grenze der akuten Vergiftung
1.5	Koordinationsstörungen, Gleichgewichtsstörungen, mittelschwere Intoxikation
2 - 3	Starker Rauschzustand, Schwerbesinnlichkeit, Bewusstseinstörungen, grobe Koordinationsstörungen
3 - 3.5	Koma möglich
3.5 - 5	Tödliche Grenzkonzentration

### Chronische Schäden

#### Exkurs: Blutalkoholpegel

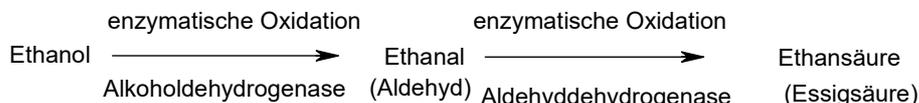
Ethanol wird über den Magen und den Darm aufgenommen und verteilt sich innerhalb einer Stunde in der gesamten wässrigen Körperflüssigkeit. Bei Männern sind das 68% des Körpergewichts, bei Frauen 55%. Hunger und gasförmiges  $\text{CO}_2$  fördern die Aufnahme. Daher ist es wenig ratsam, ohne "Grundlage" alkoholische Getränke und Mineralwasser gleichzeitig zu sich zu nehmen.

Der Abbau des Ethanols erfolgt in der Leber. Die Abbaugeschwindigkeit beträgt pro Stunde für

Männer: 0.15 ‰

Frauen: 0.10 ‰

#### Enzymatischer Ethanolabbau



Der Kater nach Alkoholenuss kann sehr wahrscheinlich auf das Zwischenprodukt Ethanal zurückgeführt werden.



### Berechnung der Blutalkoholwerte

Mit der folgenden Formel lässt sich der Blutalkoholgehalt berechnen. Die Formel gilt für einen schnellen Alkoholkonsum bei vollständiger Resorption.

$$\text{Männer} \quad \frac{\text{Masse Ethanol [g]}}{\text{Körpergewicht [kg]} \times 0.68} = \text{‰}$$

$$\text{Frauen} \quad \frac{\text{Masse Ethanol [g]}}{\text{Körpergewicht [kg]} \times 0.55} = \text{‰}$$

Welche Blutalkoholwerte ergeben:

2 Campari O-Saft mit je 0.5 dl Campari (21%VOL, männliche Person, 75 kg)

0.5 L Bier (5.6%, weibliche Person, 63 kg)

1 Bacardi Cola mit 0.5 dl Bacardi (40%Vol, weibliche Person, 58 kg)



FELDSCHLÖSSCHEN  
HÜRLIMANN HOLDING

Übrigens: Das Autofahren unter 0.5 ‰ ist nicht grundsätzlich straffrei. Sollte aufgrund von Alkoholeinwirkung eine Beeinträchtigung des Fahrverhaltens nachgewiesen werden können, so kann auch Fahren unterhalb der Promillegrenze bestraft werden.

### Exkurs: Die „Alkoholkurve“<sup>1</sup>

Der Blutalkoholgehalt wird durch zwei Faktoren ganz entscheidend bestimmt:

Dabei ist die Ethanolkonzentration im Gehirn durch die Blut-Hirn-Schranke erstens zeitlich etwas verzögert und zweitens in der Konzentration geringfügig verringert.

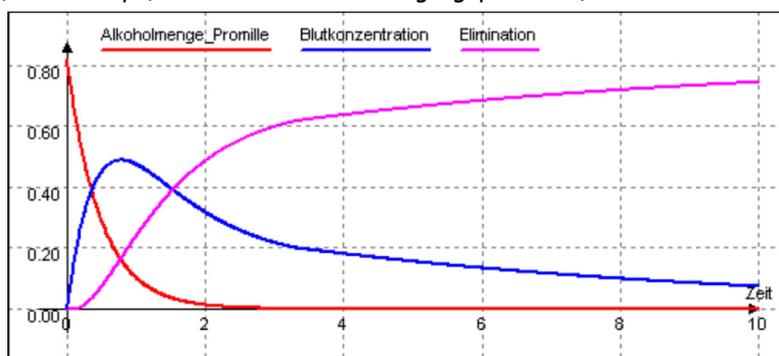
Bei diesem Metabolismus wird deutlich, dass ein Stoff im Körper selbst, beim Abbau Stufen durchlaufen kann, die noch toxischere (giftigere) Produkte (Acetaldehyd) enthalten, als das Ausgangsprodukt (hier der Ethanol).

Acetaldehyd kann sich mit biogenen Aminen wie Serotonin, Dopamin, Adrenalin und Noradrenalin chemisch verbinden. Als Folge davon öffnen sich die Na<sup>+</sup>-Poren an der postsynaptischen Membran nicht, und die Erregung kann nicht weitergeleitet werden. Die neurophysiologische Wirkung von Ethanol äussert sich also in einer Hemmung der Erregung - Muskeler schlaffung, erschwertes Sprechen, Unsicherheit im Gehen und Stehen und schliesslich kann eine Narkose bis zum Atemstillstand eintreten. Die Alkoholdehydrogenase ist zu 80% für diese Umwandlung verantwortlich (Katalasesystem 10%, MEOS mikrosomales ethanoxidierendes System 10%). Acetaldehyd ist ein Synapsengift!

Acetaldehyd wird in der Leber mithilfe des Enzyms Alkoholdehydrogenase gebildet. Alkoholdehydrogenase dient in unserem Körper dazu, den während der normalen Verdauungs- und Kohlehydratabbauprozesse in kleinen Mengen und beim bakteriellen Stoffwechsel im Dünndarm in grösseren Mengen anfallenden Ethanol zu verarbeiten. Acetaldehyd gehört unter anderem zu den chemischen Stoffen, die für den "Kater" verantwortlich sind. Acetaldehyd ist eine stechend riechende, farblose und reaktive Flüssigkeit. Ganz allgemein gilt, dass grössere Menschen auch eine grössere Leber besitzen und deshalb Ethanol rascher abbauen. Andere

Acetaldehyd wird in der Leber mithilfe des Enzyms Alkoholdehydrogenase gebildet. Alkoholdehydrogenase dient in unserem Körper dazu, den während der normalen Verdauungs- und Kohlehydratabbauprozesse in kleinen Mengen und beim bakteriellen Stoffwechsel im Dünndarm in grösseren Mengen anfallenden Ethanol zu verarbeiten. Acetaldehyd gehört unter anderem zu den chemischen Stoffen, die für den "Kater" verantwortlich sind. Acetaldehyd ist eine stechend riechende, farblose und reaktive Flüssigkeit. Ganz allgemein gilt, dass grössere Menschen auch eine grössere Leber besitzen und deshalb Ethanol rascher abbauen. Andere

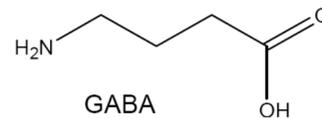
Wege der Ausscheidung sind: 0.5 - 5 % mit der Atemluft, 0.2 - 10 % über die Niere. Da die Ethanolkonzentration in der Alveolarluft vom Ethanolgehalt des Blutes abhängig ist, kann die Bestimmung der Ethanolkonzentration in der Ausatemluft für die Abschätzung des Blutalkoholgehaltes benutzt werden (Alkoholkontrollen).



<sup>1</sup> Aus: [www.swisseduc.ch/chemie/schwerpunkte/ethanol/docs/ethanol.pdf](http://www.swisseduc.ch/chemie/schwerpunkte/ethanol/docs/ethanol.pdf)

**Folgerung:**

Der verzögerte Eintritt ins Blut und die noch mehr verzögerte Wirkung im Gehirn macht es unmöglich, den Alkoholkonsum nach dem aktuellen Zustand zu steuern. Die momentanen Empfindungen sind falsch, die Wirkungen folgen erst. Mit den Wirkungen geht aber gleichzeitig die Selbstkontrolle immer mehr verloren.

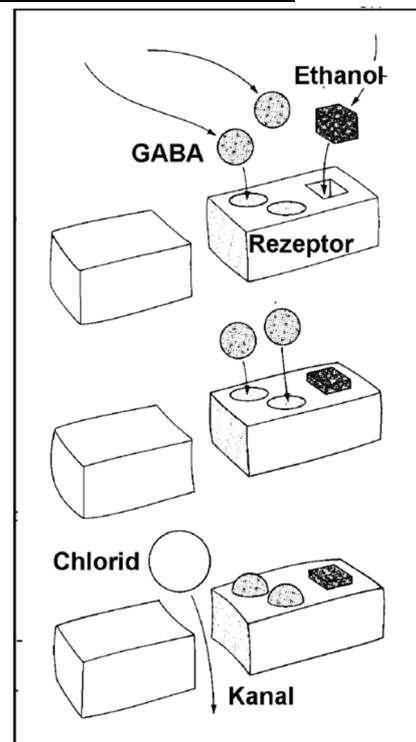

**Neurologische Wirkung von Ethanol**

Wer Alkohol trinkt, empfindet ihn als stimulierend. Dies wird dadurch erreicht, dass Teile des äussersten, höchstentwickelten und entwicklungsgeschichtlich jüngsten Teiles des Gehirns (Cortex) deblockiert werden. Die höheren Nervenzentren, die normalerweise hemmend auf die niederen Zentren wirken, werden gelähmt, was erregend und enthemmend wirkt. Der Neurotransmitter  $\gamma$ -Aminobuttersäure (GABA) hemmt die Aktivität gewisser Nervenzellen (Wirkung an der Synapse). Dabei wird die Zellmembranstruktur so verzerrt, dass Chloridionen die Kanäle besser passieren können, was weitere Nervenimpulse unterbindet.

Das Ethanolmolekül bindet an dasselbe Molekül, wie die GABA, aber an anderer Stelle. Diese Bindung verändert das Rezeptorprotein so, dass GABA besser gebunden werden kann. Da einige Medikamente (Tranquilizer, Beruhigungsmittel, Schlafmittel, ...), die auf der Basis von Benzodiazepinen aufgebaut sind (Valium, Librium, Mogadon...) an demselben Protein binden, kommt es zu einer sich steigenden Wechselwirkung zwischen Ethanol und diesen Medikamenten (Synergismus).

Schematische Darstellung der Wirkung von Ethanol an den GABA-Rezeptoren:

Die weissen Blöcke stellen Proteinmoleküle, Rezeptoren, dar, die die Kanäle umgeben, welche den Chloridionenfluss in die Zelle steuern können. Jeder Rezeptor besitzt Bindungsstellen für Ethanol- und GABA-Moleküle. Bei einer Bindung wird die Grösse des Chloridionen-Kanals verändert.



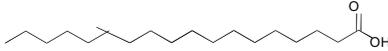
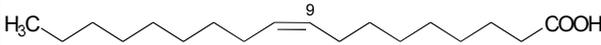
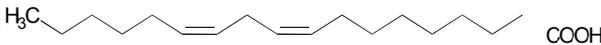
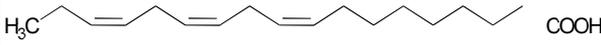
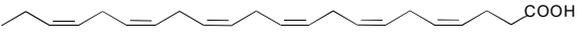
Weiter konnte nachgewiesen werden, dass die Zufuhr von Ethanol zu einem Anstieg der Endorphine, den körpereigenen Opiaten führt - die Schmerzempfindlichkeit sinkt.

Zu den weiteren physiologischen Wirkungen von Ethanol gehört die **Störung** der Ausschüttung antidiuretischer (anti-wasserausscheidender) Hormone. Dies bewirkt eine verstärkte Wasserabgabe, Blasenentleerung und daher das Gefühl der Austrocknung, aber auch eine wirkliche Dehydratisierung. Ethanol erweitert die Blutgefässe. Der Blutfluss durch die Kapillaren nimmt auch unter der Haut zu, was zu einem Wärmegefühl und einer Rosafärbung der Haut führt. Die Atmung ist in allen Rauschzuständen gesteigert, ebenso die Diurese (diese Letztere ist sehr abhängig von der Art des Getränks).

Wer rasch aufsteht kennt das Schwindelgefühl, das auftreten kann. Dieses hängt mit dem Blutdruck zusammen. Das Schwindelgefühl dauert so lange, bis der Körper den Druck wieder ausgeglichen hat. Man hat nun Hinweise darauf, dass Ethanol den Teil im Gehirn beeinflusst, welcher für diese Regelung verantwortlich ist - daher der schwankende Gang der Betrunkenen.

Die Muskelleistung scheint im leichten bis mittleren Rausch vermehrt. Messungen der körperlichen Leistungsfähigkeit haben aber gezeigt, dass dies durch gestörte Bewegungskoordination (lauter Auftritt, Türenschlagen ...) nur vorgetäuscht ist. In Wirklichkeit mindern selbst geringste Alkoholdosen die messbare Muskelleistung deutlich.

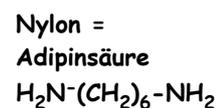
## Säuren

Molekülformel	Name IUPAC-Name	Struktur	Verwendung Vorkommen
$C_{17}H_{35}COOH$	Stearinsäure Octadecansäure		
$C_{17}H_{33}COOH$	Ölsäure (Z)-Octadeca-9-ensäure		
$C_{17}H_{31}COOH$	Linolsäure (Z,Z)-Octadeca-9,12-diensäure		
$C_{17}H_{29}COOH$	Linolensäure (all-Z)-Octadeca-9,12,15-triensäure		
$C_{21}H_{31}COOH$	DHA, eine O3F (all-Z)-Docosa-4,7,10,13,16,19-hexaensäure		

## Essentielle Fettsäuren

Fettsäuren werden dann als essentiell betrachtet, wenn der Körper sie nicht selbst herstellen kann und sie somit durch die Nahrung zugeführt werden müssen.

Neben den Monocarbonsäuren existieren auch noch die Mehrfachcarbonsäuren. Die Adipinsäure ( $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ ) z.B. ist ein wichtiges Ausgangsprodukt für die Herstellung von Nylon.



**Der pK<sub>b</sub>-Wert: Mass für die Basenstärke**

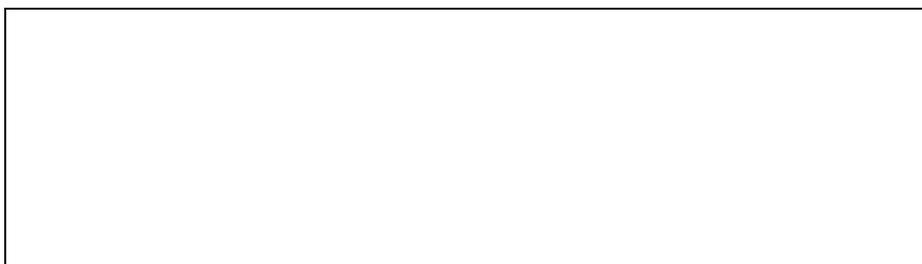
In einer Totalanalogie zum pK<sub>s</sub>-Wert wird der pK<sub>b</sub>-Wert definiert.

**K<sub>b</sub>** = Basenkonstante  
= Mass für die Basenstärke  
= Protonenaufnahmebereitschaft

Der pK<sub>b</sub>-Wert ist der negative dekadische Logarithmus des K<sub>b</sub> Wertes.

$$\text{pK}_b = -\lg K_b$$

Der pK<sub>b</sub>-Wert ist ein Mass für die „Bereitschaft einer Protonenaufnahme“ in wässriger Lösung = Basenstärke.

**11.7.6 Zusammenhang zwischen pK<sub>s</sub>- und pK<sub>b</sub>-Wert**

**Schwache Säuren  $pK_s > 0$** 

pH-Werte Vergleich einer HCl-Lösung und einer HAc-Lösung

$$c(\text{HCl}) = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 2$$

$$c(\text{HAc}) = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 3.38 \text{ also } > 2$$

Berechnung

Als Näherung gilt für schwache Säuren

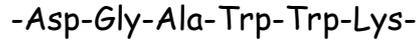
$$\text{pH} = \frac{pK_s - \lg c(\text{HA})}{2}$$

**Schwache Säuren**

## 11.7.7 Proteinstrukturen

### Primärstruktur

Die Aminosäuresequenz, also die Abfolge der Aminosäuren wird als Primärstruktur bezeichnet z.B.



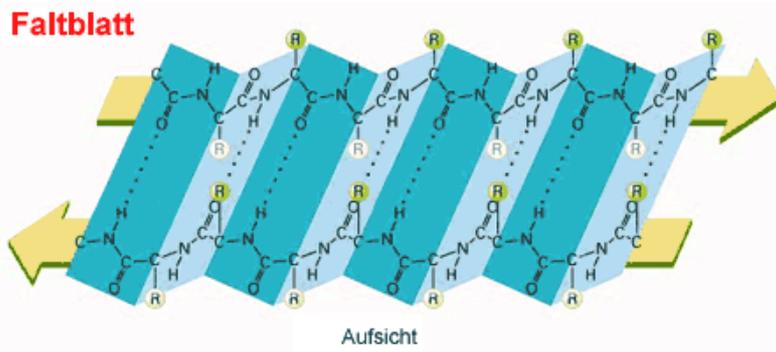
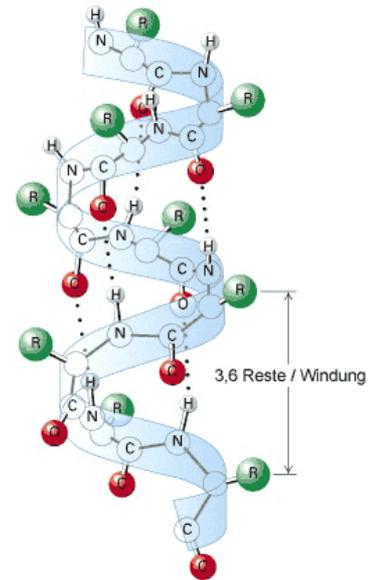
Die Primärstruktur hat wesentlichen Einfluss auf die Faltung des Proteins, die Sekundärstruktur.

### Sekundärstrukturen

Proteine sind nicht einfach verknüpf, sondern bilden geordnete Strukturen aus. Zu den wichtigsten Sekundärstrukturen gehören die  $\alpha$ -Helix und die  $\beta$ -Faltblatt Struktur.

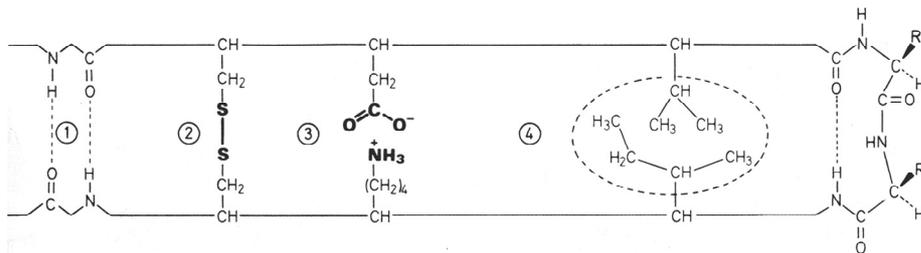
Die  $\alpha$ -Helix besteht aus einer schraubenförmigen Struktur, die durch Wasserstoffbrückenbindungen von C=O und NH Gruppen stabilisiert wird. Die Polypeptidkette ordnet sich so, dass sie alle Seitenketten nach aussen stellt.

In der  $\beta$ -Faltblatt Struktur ist die Polypeptidkette gestreckt, aber nicht flach, sondern wegen der Starrheit der Peptidbindung, wie in einer gefalteten Blattstruktur angeordnet. Die Peptidbindungen befinden sich auf den Flächen, die Seitenketten stehen abwechselnd nach oben und unten.  $\beta$ -Faltblatt Strukturen lassen sich aus parallel geführten und anti-parallel geführten Peptidketten erzeugen.

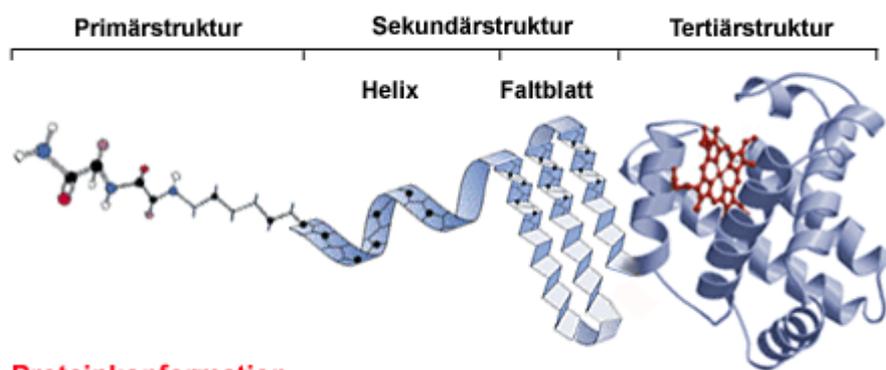


### Tertiärstruktur

Auch die Strukturelemente  $\alpha$ -Helix und  $\beta$ -Faltblatt haben im Proteingesamtgebilde eine gewisse Ordnung zueinander. Meist gehen weit entfernte Aminosäuren Bindungen miteinander ein: Wasserstoffbrückenbindungen ①, Disulfidbrücken ②, ionische Wechselwirkungen ③ und van der Waals Wechselwirkungen ④.



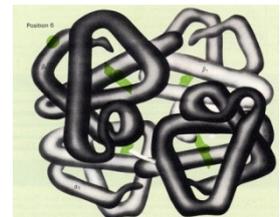
Übersicht:



### Proteinkonformation

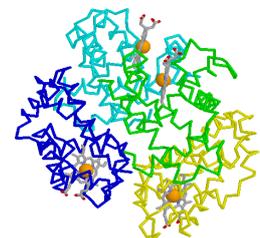
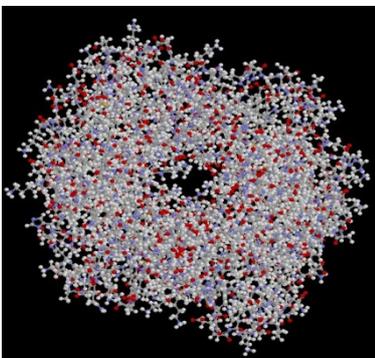
### Quartärstruktur

Proteine können aus mehreren gleichen aber auch verschiedenen Polypeptidketten aufgebaut sein. Man spricht auch von Untereinheiten eines Proteins, die sowohl kovalent über Disulfidbrücken, als auch nicht kovalent gebunden sein können.



### Zusammenfassung

Das Thema Proteinstrukturen lässt sich noch einmal im Gesamtüberblick am Beispiel des Hämoglobins durchdenken. Das Hämoglobin besteht aus dem Protein Globin mit 4 Untereinheiten (Quartärstruktur), 2  $\alpha$ - und 2  $\beta$ -Ketten, und 4 Häm/ $\text{Fe}^{2+}$ -Komplexen. Die 4 Untereinheiten sind nicht kovalent gebunden. Das Globin besitzt keine  $\beta$ -Faltblatt Struktur, dafür aber eine ganze Anzahl  $\alpha$ -Helices. Sauerstoff kann in der Lunge an den Eisen/Häm-Komplex gebunden werden und wird mit Hilfe der roten Blutkörperchen zu den Geweben transportiert z.B. Muskeln, die für die Verrichtung ihrer Funktion Energie und somit Sauerstoff verbrauchen. Das dabei entstehende Kohlenstoffdioxid wird vom gleichen, frei gewordenen Hämoglobin wieder abtransportiert und in den Lungen



erneut gegen Sauerstoff ausgetauscht.



## 11.8 Proteine

Proteine besitzen eine hervorragende Stellung in der belebten Welt (von proteios: erstrangig). Nur sie können einen Organismus am Leben erhalten. Für den menschlichen Organismus scheint nach Abschluss des Human Genome Projects klar, dass er aus etwa 30.000 Genen und vielleicht 100.000 Proteinen mit unterschiedlichen Funktionen besteht.

Wie viele menschliche Proteine sind bereits bezüglich ihrer Funktion bekannt?

Die SWISS-PROT Protein Sequence Data Bank in Genf gibt die Antwort: <http://www.expasy.ch/cgi-bin/sprot-search-de>. (search: "homo sapiens", TrEMBL deaktivieren, submit )

Anzahl bekannter humaner Proteine: August 2007: ca. 17'000



### 11.8.1 Funktionen von Proteinen im Organismus

Enzyme:	Biologische Katalysatoren, die als Werkzeuge eingesetzt werden Lipasen, z.B. spalten Nahrungsfette enzymatisch im Darm, in dem sie die Esterbindung lösen.
Transport:	Sauerstoff wird am Protein Hämoglobin in roten Blutkörperchen transportiert
Bewegung:	Koordination von Actin und Myosin im Muskel führt zur Bewegungsfähigkeit
Stützfunktion:	Kollagen als Bestandteil der Knorpel, Haare bestehen aus Keratin
Immunabwehr:	Antikörper
Hirn:	Übertragung von Nervenimpulsen durch Proteine auf Zelloberflächen (z.B. Acetylcholinrezeptoren)

Um die Funktion von Proteinen zu verstehen ist es absolut unerlässlich zu wissen, wie Proteine aufgebaut sind. Um den Aufbau von Proteinen zu verstehen ist es notwendig, sich die kleinsten Untereinheiten, die Aminosäuren und deren Bindungen zuerst anzuschauen.

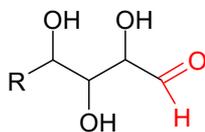




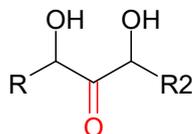
## 11.9 Zucker = Kohlenhydrate

### 11.9.1 Aufbau von Zuckern: Monosaccharide

Zucker gehören zu den Kohlenhydraten. Der Ausdruck "Kohlenhydrat" ist eine Sammelbezeichnung für häufig vorkommende Naturstoffe. Es handelt sich hier entweder um Polyhydroxyaldehyde (Aldosen) oder Polyhydroxyketone (Ketosen).



Aldosen

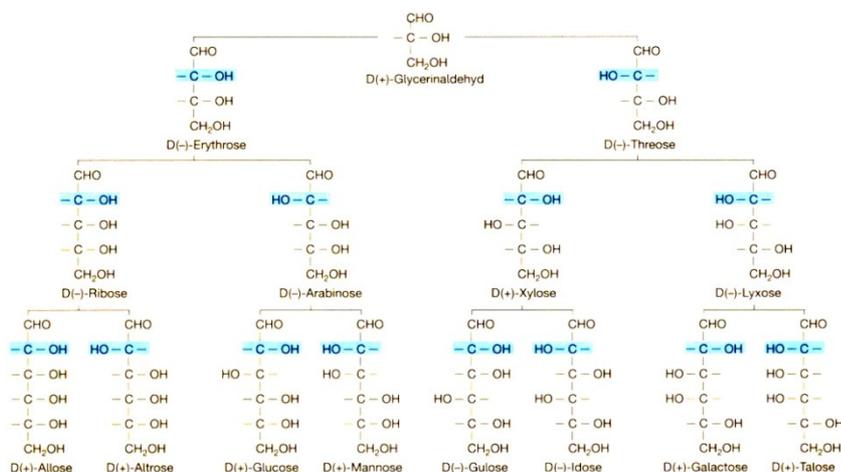


Ketosen

Betrachtet man ganz allgemein Aldosen oder Ketosen, so fallen die vielen Hydroxylgruppen auf, die mit polaren Lösungsmitteln sehr gut Wasserstoffbrücken ausbilden können (*similia similibus solvuntur*). Zucker sind daher in fast beliebigen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Hochmolekulare Kohlenhydrate wie z.B. Stärke (s.u.) lassen sich hingegen nur schlecht in Wasser lösen. Es tritt höchstens ein Quellen ein.

Zucker sind niedermolekulare Kohlenhydrate, hauptsächlich bestehend aus Kohlenstoff und Wasser, bzw. Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Monosaccharide (Einfachzucker) sind die Grundbausteine für die hochmolekularen Kohlenhydrate. Formel von Glucose

### Überblick über die Familie der Aldosen: Vom Glycerinaldehyd zu den „Verwandten“ der Glucose.



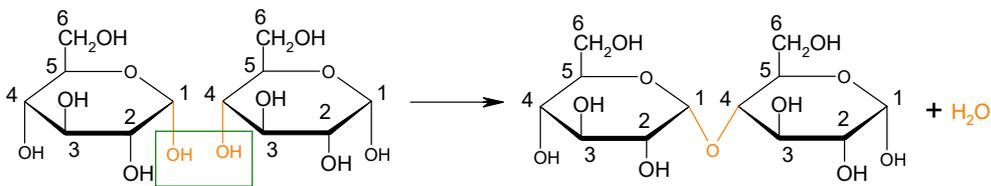
Unterschied zwischen , - ' und , + ' ?

## 11.9.2 Disaccharide

Struktur und Aufbau der Monosaccharide sind jetzt bekannt. Nun stellt sich die Frage, wie man Monosaccharide zu Disacchariden und Polysacchariden miteinander verknüpfen kann.

### Glycosidische Bindung

Zwei Zucker lassen sich miteinander verknüpfen, indem 2 OH-Gruppen benachbarter Zuckermoleküle eine sog. glycosidische Bindung unter Wasserabspaltung bilden. Dabei wird in Leserichtung angegeben an welchen C-Atomen sich die OH-Gruppen befinden, die eine Bindung eingehen. Im folgenden Beispiel handelt es sich um eine  $\alpha$ -1,4 glycosidische Bindung zwischen zwei  $\alpha$ -D-Glucose Molekülen.

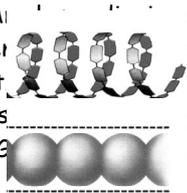


Ein technisch und ernährungsphysiologisch interessantes Disaccharid ist die Saccharose. Sie findet sich hauptsächlich in Zuckerrohr, Zuckerrüben, Datteln und Süßmais. Der normale Haushaltszucker, der nach einem mehrstufigen Reinigungsprozess aus Zuckerrüben "raffiniert" wird, besteht aus Saccharose. Saccharose ist ein Disaccharid bestehend aus  $\alpha$ -D-Glucose und  $\beta$ -D-Fructose (Fruchtzucker).

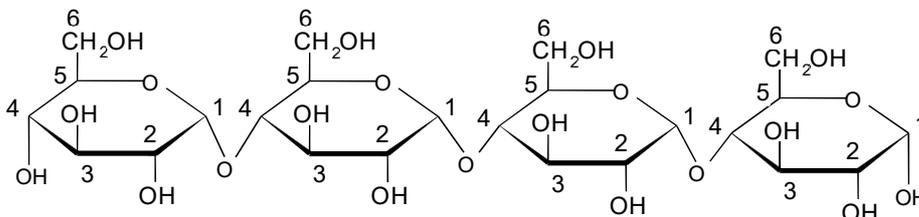
## 11.9.3 Polysaccharide: Stärke und Cellulose

Vollkornprodukte als Lieferanten für Monosaccharide, enthalten die Zucker in polymerer Form. Stärke und Cellulose sind zwei der wichtigsten Polysaccharide.

Stärke besteht aus bis zu 10.000  $\alpha$ -D-Glucose Einheiten. Sie wird unterteilt in Amylose, einem schraubenförmig gewundenen Riesenmolekül nur  $\alpha$ -1,4 glycosidischen Verknüpfungen enthält, und Amylopektin, das zusätzlich noch Seitenketten mit  $\alpha$ -1,6 glycosidischen Verknüpfungen enthält. Amylose wasserlöslich ist. Amylopektin wasserunlöslich und quillt nur leicht in heissem Wasser. Amylose bildet aus geometrischen Gründen die schraubenförmigen Gele, in die sich Iod-Moleküle einlagern können. Der so erzeugte Komplex ist blau.



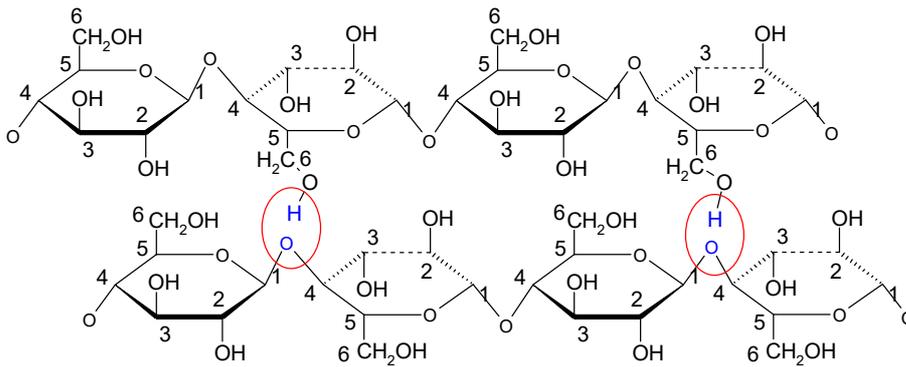
Amylose in der linearen Form:



Stärke kommt in Kartoffeln, Getreidekörnern, Teigwaren und Reis vor und dient als Reserve und Nährstofflieferant. Im Mund wird durch das Enzym Amylase die Amylose in das Disaccharid Maltose aufgespalten. Im Magen-Darm-Trakt kommt es dann zum weiteren Abbau.

Ein weiteres Polysaccharid ist Cellulose.:

Da Cellulose für den Menschen unverdaulich ist und nicht als Lieferant für Monosaccharide soll sie hier nur der Vollständigkeit halber gestreift werden. Cellulose ist aus  $\beta$ -D-Glucoseknüpfung aufgebaut. Im Gegensatz zur Amylose bilden sich hieraus keine schraubenförmigen sondern gestreckte Riesenfäden. Interessant ist, dass sich 60-70 Cellulose-Polymere legen können (Mikrofibrille). Die einzelnen Stränge werden durch Wasserstoffbrücken (Mikrobrücken) zusammengehalten, was dem Stoff Cellulose die makroskopische Festigkeit verleiht.



Cellulose findet sich in Baumwolle, Flachs und Hanf (ca. 100%), Holz (50%), Stroh (30%) und pflanzlichen Zellwänden.

**Starke Basen  $pK_b < 0$** 

Berechnung

Als Näherung gilt für starke Basen

$$pOH = -\lg c(A^-)$$

**Starke Basen**

Beispiel

**Schwache Basen  $pK_b > 0$** 

Als Näherung gilt für schwache Basen, Herleitung Analog wie schwache Säuren

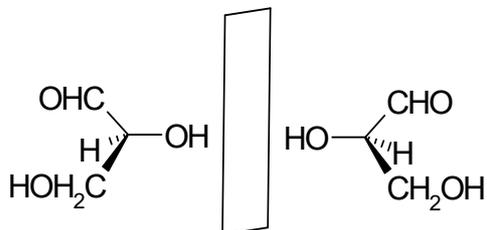
$$pOH = \frac{pK_b - \lg c(A^-)}{2}$$

**Schwache Basen**

**Stereoisomerie: D oder L,  $\alpha$  oder  $\beta$ , (+) oder (-) ?**

Stereoisomere sind sog. Raumisomere. Bei gleicher Formel und gleicher Bindung der Atome haben die Moleküle ein unterschiedliches Aussehen.

Zur Verdeutlichung stecken Sie das Molekül Glycerinaldehyd zusammen, das eine grosse Ähnlichkeit zur Glucose besitzt. Formel  $\text{CHO}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$



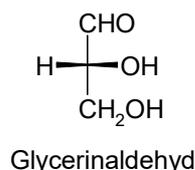
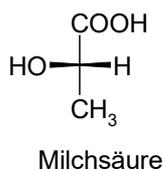
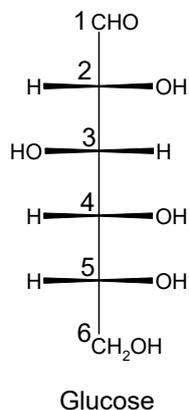
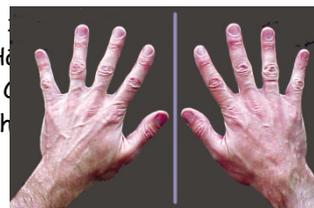
D-Glycerinaldehyd    L-Glycerinaldehyd

Es lassen sich zwei verschiedene Moleküle bauen, die sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten. Die Moleküle lassen sich nicht durch Drehung ineinander überführen. Steht die OH-Gruppe nach rechts<sup>1</sup>, spricht man von D-Glycerinaldehyd, steht sie nach links<sup>2</sup> von L-Glycerinaldehyd.

Substanzen, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten, werden Enantiomere<sup>3</sup> genannt.

**Chiralität: D und L**

Enantiomere lassen sich mit 2 Händen vergleichen. Auch die beiden Hände lassen sich nicht zur Deckung bringen. Chiralität<sup>4</sup> bedeutet so viel wie Händigkeit. Das mittlere C-Atom im Glycerinaldehyd hat ein sogenanntes asymmetrisches Zentrum, das mit einem \* bezeichnet. Chirale Moleküle treten zwingend nur dann auf, wenn asymmetrisch gebunden. Welche C-Atome der folgenden Moleküle sind asymmetrisch? (Stern einzeichnen) Handelt es sich bei Milchsäure und Glycerinaldehyd um die D- oder L-Form?



Bei der Glucose hat man sich aus systematischen Gründen für das C5-Atom entschieden.

**Exkurs Anomere:  $\alpha$  und  $\beta$** 

In der Fischer-Projektion der Glucose ist es nicht egal von welcher Seite aus, von links oder von rechts, die OH-Gruppe an Pos. C5 den Ring zur Aldehydgruppe bildet. In der Haworth Projektion ist D und L nicht di-

<sup>1</sup> dexter (lat.) = rechts

<sup>2</sup> laevus (lat.) = links

<sup>3</sup> enantios (gr.) = entgegengesetzt

<sup>4</sup> cheir (gr.) = Hand



rekt zu erkennen. Hier ist es jedoch möglich, dass die aus dem planaren Aldehyd hervorgegangene OH-Gruppe von Pos. C1 nach oben oder unten zeigt. Steht die OH-Gruppe am C1 nach unten spricht man von  $\alpha$ -D-Glucose, nach oben von  $\beta$ -D-Glucose. Man bezeichnet das C1 auch als anomeres Kohlenstoffatom.

### Enantiomere und optische Aktivität: (+) und (-)

Chirale Moleküle haben eine ganz erstaunliche Eigenschaft. Eine wässrige Glucose-Lösung hat die Möglichkeit polarisiertes Licht (Licht in einer Ebene) zu drehen, was optische Aktivität genannt wird.

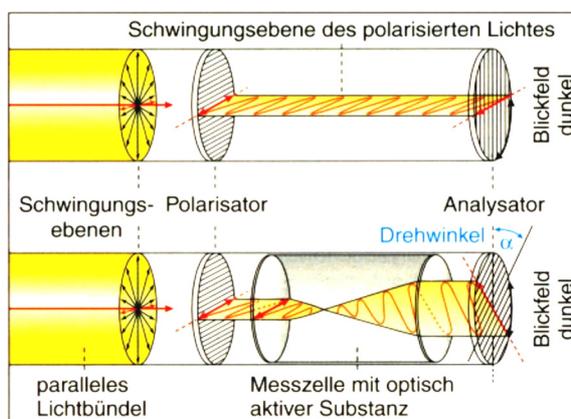
Lichtwellen, die sich ausbreiten, haben keine Vorzugsrichtung der Schwingungsebenen. Mit Hilfe eines Polarisationsfilters kann man leicht durch das Herausfiltern einer Schwingungsebene linear polarisiertes Licht herstellen. Durch einen nachgeschalteten zweiten Polarisationsfilter lässt sich eine allfällige Drehung des Lichts durch eine, in den Strahlengang gehaltene Lösung, analysieren.

Der Drehwinkel  $\alpha$  lässt Rückschlüsse auf die Art des Stoffes und auf die Dichte der Lösung zu. Wird das Licht von einer Glucose-Lösung nach rechts gedreht, so handelt es sich um eine (+)-Glucose Lösung, wird es nach links gedreht um eine (-)-Glucose Lösung. Die Enantiomere D und L lassen sich nicht mit dem Drehsinn (+) und (-) direkt kombinieren. Für die Milchsäure ist die D-Form linksdrehend [D(-)-Milchsäure], für Glycerinaldehyd ist die D-Form rechtsdrehend [D(+)-Glycerinaldehyd]<sup>1</sup>.

Betrachtet man die physikalischen Eigenschaften von Enantiomeren wie Schmelztemperatur oder Löslichkeit in Wasser, so sind sie völlig identisch.

Mit Hilfe der optischen Aktivität lässt sich die Dichte einer Lösung und damit die Konzentration des Stoffes bestimmen.

### Optische Aktivität



Drehwinkel $\alpha$	$\alpha = \alpha_{SP} \cdot \rho \cdot l$	$l$ = Länge des Polarimeterrohrs in dm $\rho$ = Dichte der Lösung in $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ $\alpha_{SP}$ = stoffspezifische Konstante (spezifischer Drehwinkel)
Zusammenhang zwischen Dichte und Konzentration	$\rho = c \cdot M$	$c$ = Konzentration des Stoffes $M$ = molare Masse des Stoffes

### Exkurs Mutarotation

Die Anomeren  $\alpha$ -D(+)-Glucose und  $\beta$ -D(+)-Glucose sind selbstverständlich rechtsdrehend aber interessanterweise unterschiedlich stark drehend.

$\alpha$ -D(+)-Glucose: spezifischer Drehwinkel  $+112^\circ \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$

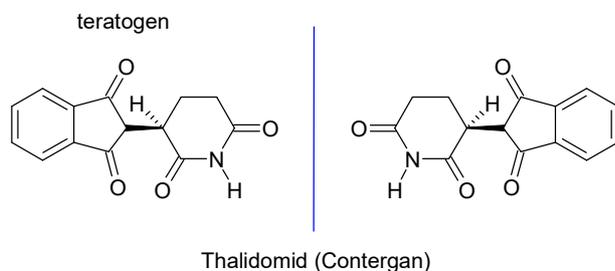
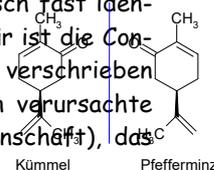
<sup>1</sup> D(+) ist eigentlich eine unnötige Doppelbezeichnung, denn D(-) gibt es nicht. Aus Gründen der Klarheit wird aber diese Form der Bezeichnung gewählt.

$\beta$ -D(+)-Glucose: spezifischer Drehwinkel  $+19^\circ \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$

Lässt man eine wässrige  $\alpha$ -D(+)-Glucose Lösung etwas stehen, so verändert sich der spezifische Drehwinkel bis  $53^\circ \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$ . Das  $\alpha$ -Anomere öffnet den Ring und über die offenkettige Form wird das  $\beta$ -Anomere gebildet, bis sich das Gleichgewicht dieser drei Moleküle eingestellt hat. Dieser Vorgang wird Mutarotation<sup>1</sup> genannt. Das Gleichgewicht liegt bei ca. 63%  $\alpha$ -D(+)-Glucose und 37%  $\beta$ -D(+)-Glucose (offenkettige Form <1%).

### Racemate

Mischungen aus links- und rechtsdrehenden Substanzen werden Racemate genannt. Physikalisch fast identisch, zeigen sie jedoch grosse physiologische Unterschiede. Ein sehr bekanntes Beispiel dafür ist die Conterganaffäre. Das Beruhigungs- und Schlafmittel Contergan, was zwischen 1957 und 1961 verschrieben wurde, enthielt ein racemisches Gemisch des Stoffes Thalidomid. Eines der Enantiomere verursachte schwere Missbildungen an Gliedmassen und der Wirbelsäule von Embryos (teratogene Eigenschaft), das andere Enantiomere hingegen nicht.



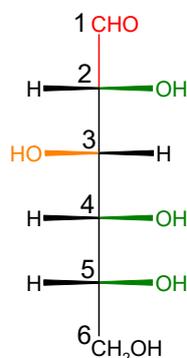
Dieser Vorfall beschleunigte eine neue Forschungsrichtung, die enantioselektive Synthese zur gezielten Produktion nur eines gewünschten Enantiomers. Daneben existieren aber auch Methoden der Racemattrennung.

Das Mittel verschwand dann vom Markt und tauchte 1998 als sehr wirksames Mittel gegen chronische Entzündungen der Haut und Schleimhäute (bei Lepra oft ein Problem) wieder auf. Es wird immer noch das Racemat vertrieben, da das nichtteratogene Enantiomer sich teilweise in das teratogene Enantiomer umwandelt (ähnlich der Mutarotation).

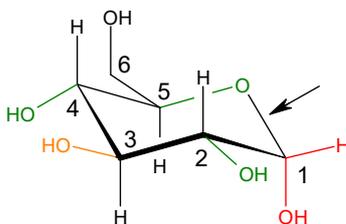
<sup>1</sup> mutare (lat.) = ändern

## 11.9.4 Glucose

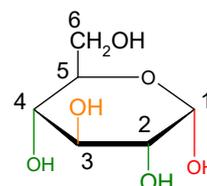
Struktur von Glucose: Fischer Projektion  
 Ringschlussreaktion  
 Ringform (Sesselform, Wannenform)  
 Haworth Projektion



Offenkettige Form  
 Fischer Projektion



Ringform Variante I  
 Sesselform



Ringform Variante II  
 Haworth Projektion

OH-Gruppen, die in der Fischer Projektion rechts stehen, werden in der Haworth Projektion nach unten gezeichnet. Es besteht ein Gleichgewicht zwischen der offenkettigen und der Ringform. Das GG liegt auf der Seite der Ringform.

## 11.9.5 Vorkommen, Verwendung und Physiologie von Glucose

Glucose kommt als D-Glucose in süßen Früchten, besonders in Trauben vor (daher auch der Name Traubenzucker) und als Monosaccharid in Stärke, Cellulose und Saccharose. Durch Assimilation bei Pflanzen in einer endothermen Reaktion D-Glucose.



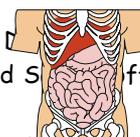
Reaktionsgleichung

Für technische Zwecke kann Glucose aus Cellulose und Stärke gewonnen werden.

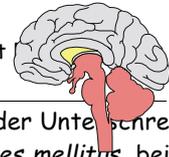
Verwendung von Glucose

### Exkurs: Physiologie von Glucose

In lebenden Zellen wird D-Glucose als schnell mobilisierbare Energiequelle genutzt. Der Gärungsprozess ist eine Umkehrreaktion der Assimilation auch Dissimilation genannt. D-Glucose und Sauerstoff werden in einem exothermen Vorgang in  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  umgewandelt.



Das menschliche Blut enthält normalerweise 0.8 - 1.1 ‰ D-Glucose. Vor allem das Gehirn ist auf eine dauernde Zufuhr von D-Glucose angewiesen. Die etwa vom 45. Lebensjahr an verminderte Durchlässigkeit der Blut-Hirn-Schranke für D-Glucose soll für einige typische Alterserscheinungen des Menschen verantwortlich sein. Die Blut-Hirn Schranke ist eine Barriere aus Zellen, die für die meisten polaren Substanzen ab einer gewissen Grösse unpassierbar ist. D-Glucose wird mit einem speziellen Transporter durch die Zellmembran eingeschleust.



Die Konstanzhaltung der Glucosekonzentration im Blut ist sehr wichtig, da eine Über- oder Unterschreitung zu ernsthaften gesundheitlichen Problemen führt. Das bekannteste Problem ist *Diabetes mellitus*, bei dem auf Grund einer Unterfunktion der Bauchspeicheldrüse zu wenig Insulin ins Blut gelangt. Insulin fördert die Aufnahme von D-Glucose aus dem Blut in die Zellen. Insulinmangel führt zu einer Konzentrationserhöhung von D-Glucose im Blut, starker D-Glucoseausscheidung im Harn und aussergewöhnlichem Durst. Damit wird der Wasser und Elektrolythaushalt stark gestört, was lebensbedrohlich werden kann.

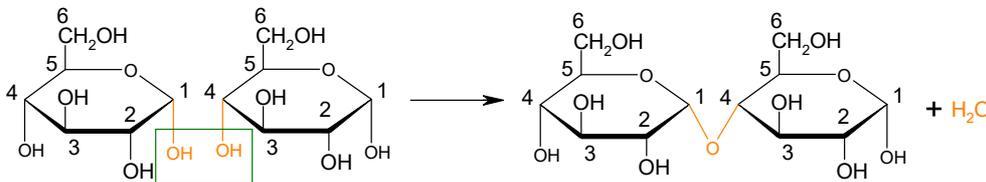
Unter den vielen existierenden Zuckern ist D-Glucose das weitaus wichtigste Monosaccharid. Die meisten "humanphysiologischen" Zucker lassen sich im Körper daraus synthetisieren. Nicht zuletzt wird Glucose wie auch Mannose zur Glycosylierung der Proteine benötigt.

## 11.9.6 Disaccharide

Struktur und Aufbau der Monosaccharide sind jetzt bekannt. Nun stellt sich die Frage, wie man Monosaccharide zu Disacchariden und Polysacchariden miteinander verknüpfen kann.

### 11.9.6.1 Glycosidische Bindung

Zwei Zucker lassen sich miteinander verknüpfen, indem 2 OH-Gruppen benachbarter Zuckermoleküle eine sog. glycosidische Bindung unter Wasserabspaltung bilden. Dabei wird in Leserichtung angegeben an welchen C-Atomen sich die OH-Gruppen befinden, die eine Bindung eingehen. Im folgenden Beispiel handelt es sich um eine  $\alpha$ -1,4 glycosidische Bindung zwischen zwei  $\alpha$ -D-Glucose Molekülen.

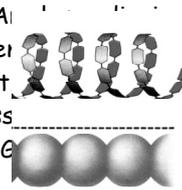


Ein technisch und ernährungsphysiologisch interessantes Disaccharid ist die Saccharose. Sie findet sich hauptsächlich in Zuckerrohr, Zuckerrüben, Datteln und Süßmais. Der normale Haushaltszucker, der nach einem mehrstufigen Reinigungsprozess aus Zuckerrüben "raffiniert" wird, besteht aus Saccharose. Saccharose ist ein Disaccharid bestehend aus  $\alpha$ -D-Glucose und  $\beta$ -D-Fructose (Fruchtzucker).

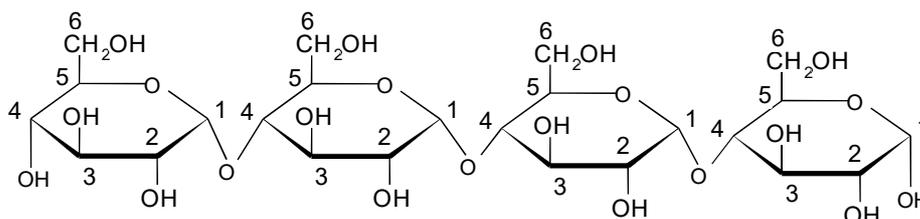
## 11.9.7 Polysaccharide: Stärke und Cellulose

Vollkornprodukte als Lieferanten für Monosaccharide, enthalten die Zucker in polymerer Form. Stärke und Cellulose sind zwei der wichtigsten Polysaccharide.

Stärke besteht aus bis zu 10.000  $\alpha$ -D-Glucose Einheiten. Sie wird unterteilt in Amylose, einem schraubenförmig gewundenen Riesenmolekül nur  $\alpha$ -1,4 glycosidischen Verknüpfungen enthält, und Amylopektin, das zusätzlich noch Seitenketten mit  $\alpha$ -1,6 glycosidischen Verknüpfungen enthält. Amylopektin verleiht der Stärke eine verzweigten Struktur ist Amylopektin wasserunlöslich und quillt nur leicht in heissem Wasser, während Amylose wasserlöslich ist. Amylose bildet aus geometrischen Gründen die schraubenförmigen Moleküle, die sich Iod-Moleküle einlagern können. Der so erzeugte Komplex ist blau.



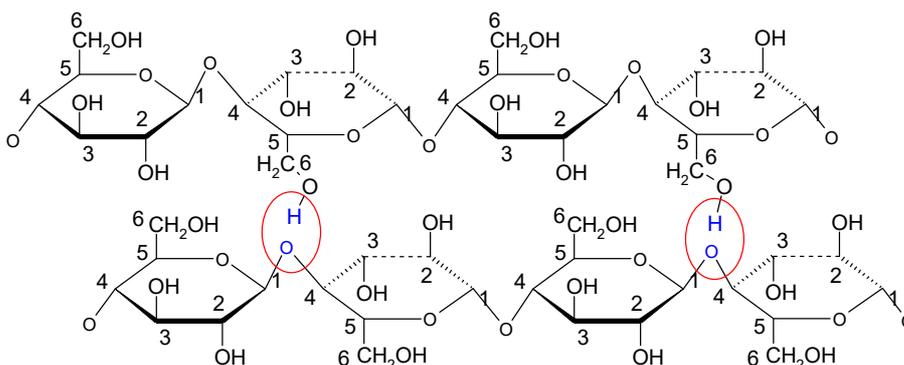
Amylose in der linearen Form:



Stärke kommt in Kartoffeln, Getreidekörnern, Teigwaren und Reis vor und dient als Reserve und Nährstofflieferant. Im Mund wird durch das Enzym Amylase die Amylose in das Disaccharid Maltose aufgespalten. Im Magen-Darm-Trakt kommt es dann zum weiteren Abbau.

Ein weiteres Polysaccharid ist Cellulose.:

Da Cellulose für den Menschen unverdaulich ist und nicht als Lieferant für Monosaccharide soll sie hier nur der Vollständigkeit halber gestreift werden. Cellulose ist aus  $\beta$ -D-Glucose aufgebaut. Im Gegensatz zur Amylose bilden sich hieraus keine schraubenförmigen sondern gestreckte Riesenfäden. Interessant ist, dass sich 60-70 Cellulose-Polymere legen können (Mikrofibrille). Die einzelnen Stränge werden durch Wasserstoffbrückenkreuzungen (Mikrofibrille) kreuzt), was dem Stoff Cellulose die makroskopische Festigkeit verleiht.



Cellulose findet sich in Baumwolle, Flachs und Hanf (ca. 100%), Holz (50%), Stroh (30%) und pflanzlichen Zellwänden.

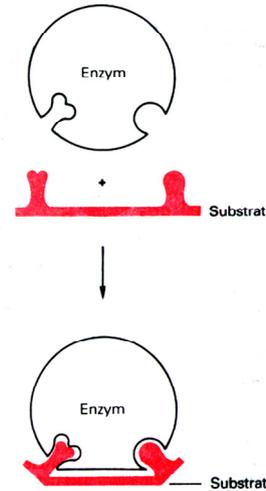


## 11.9.8 Enzyme: Schlüssel-Schloss

Eine eingehende Studie zeigte, dass sich z.B. ALG6 (ein Enzym) in der Membran des ER befindet. Dort erfüllt es die Funktion, dass es am inneren Rand der Membran eine se mit dem Zuckerrest (Mannose) glycosidisch verknüpft. Daher wird Protein als Transferase bezeichnet. Es ist kein Transportprotein wie globin, es ist ein sehr spezifisch wirkender biologischer Katalysator, Enzym genannt, der aus der chemischen Reaktion der Verknüpfung unbeschadet hervorgeht. Für jede glycosidische Bindung mit unter-



Enzyme sind substratspezifisch und wirkungsspezifisch: sie nutzen nur ganz bestimmte Substrate und ermöglichen nur eine bestimmte Reaktion. Der rechts abgebildete Enzym-Substrat-Komplex könnte nicht anders gebildet werden. Als Modellvorstellung wird das Schlüssel-Schloss-Modell herangezogen. Der Schlüssel (Substrat) passt nur bei einer ganz bestimmten Form ins Schloss (Enzym). Wird die Struktur des Enzyms verändert, so ergibt dies möglicherweise eine andere physiologische Wirkung.



Glucosidas  
Hämo-  
auch  
wieder  
schied-  
tigt.  
nutzen  
ganz  
Kom-  
häufig  
strat)  
die  
verän-

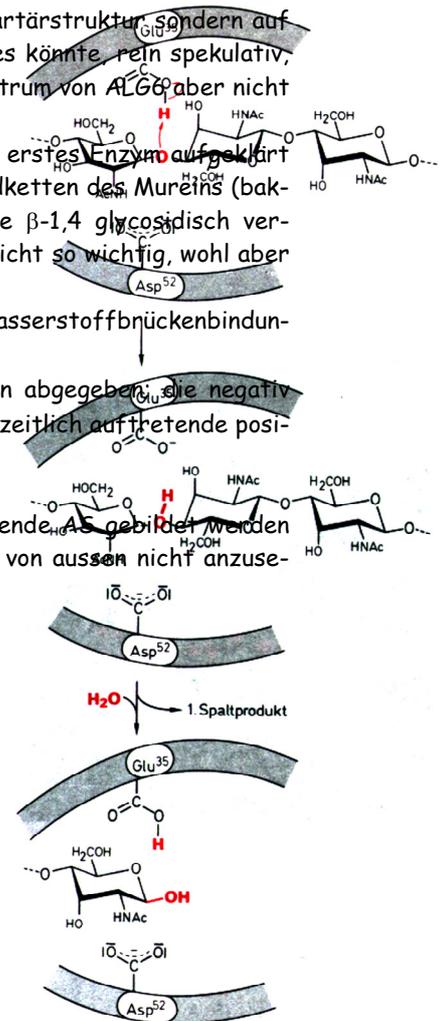
## 11.9.9 Katalytisches Zentrum

Enzymatische Defekte beruhen nicht nur auf Veränderungen der Primär- bis Quartärstruktur, sondern auf der Störung der ablaufenden chemischen Reaktion im katalytischen Zentrum. Dies könnte, rein spekulativ, der Grund für das Nichtfunktionieren von z.B. ALG6 sein. Da das katalytische Zentrum von ALG6 aber nicht bekannt ist, muss der Reaktionsmechanismus auch im Dunkeln bleiben.

Der Reaktionsmechanismus des Proteins Lysozym, dessen Raumstruktur 1965 als erstes Enzym aufgeklärt wurde, ist hingegen bekannt. Lysozym ist eine Hydrolase und spaltet Polysaccharidketten des Mureins (bakterielle Zellwandkomponenten) zwischen GlcNAc und N-Acetylmuraminsäure, die  $\beta$ -1,4 glycosidisch verknüpft sind (Substratspezifität und Wirkungsspezifität). Der genaue Ablauf ist nicht so wichtig, wohl aber die Prinzipien die dahinter stecken.

- Bindung des Substrats über AS-Seitenketten: ionische Anziehungskräfte, Wasserstoffbrückenbindungen oder van-der-Waals Kräfte
- Interaktion der Seitenketten mit dem Substrat (vom Glu<sup>35</sup> wird ein Proton abgegeben, die negativ geladene Carboxylatgruppe des Asp<sup>52</sup> stabilisiert bzw. bindet an die zwischenzeitlich auftretende positive Ladung am C-Atom.
- Enzym = Katalysator (verändert sich nicht)

Die Graphik zeigt auch, dass das katalytische Zentrum durch weit entfernt liegende AS gebildet werden kann, sie müssen nur räumlich zusammentreffen. Daher ist einer Primärstruktur von außen nicht anzusehen, wo das aktive Zentrum liegt.

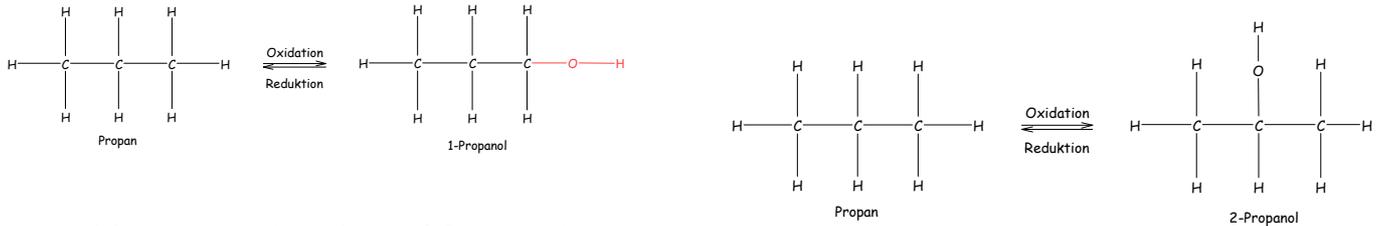




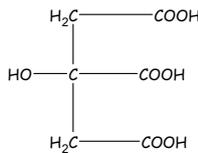
Skript bis hierhin o.k. ....

### Die Hydroxyl-Gruppe (OH)<sup>1</sup>

Die Hydroxyl-Gruppe wird bekanntlicherweise auch Alkohol-Gruppe genannt. Neben der Oxidation am randständigen (C<sup>1</sup>)-Atom kann Propan auch am mittleren (=C<sup>2</sup>) Atom oxidiert werden.



1-Propanol hat eine **primäre**, 2-Propanol eine **sekundäre** OH-Gruppe. Denkbar ist auch noch eine **tertiäre** OH-Gruppe, wie sie beim Citrat vorkommt.

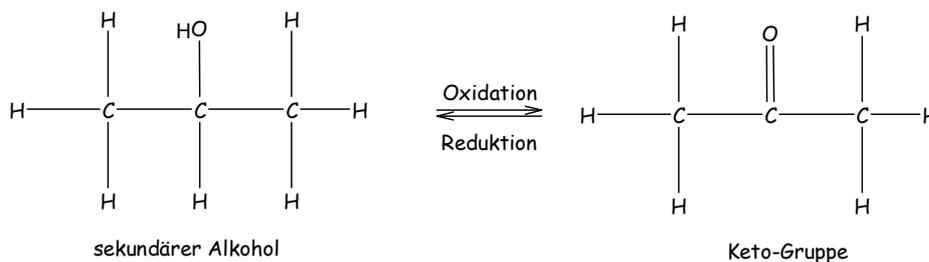


Wie lässt sich aussagen, ob eine primäre, sekundäre oder tertiäre OH-Gruppe vorhanden ist?

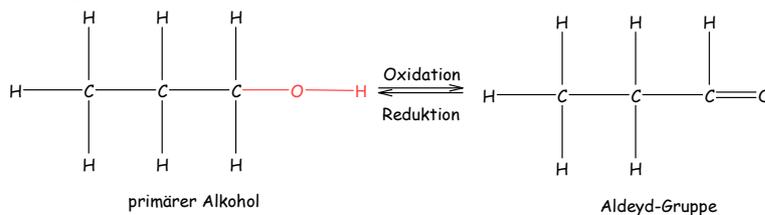
### Die Carbonyl-Gruppe (C=O)

Wenn man versucht, Alkohole weiter zu oxidieren und mit unserem tertiären Alkohol beginnt, stellt man fest, dass das hier nicht funktioniert. Wieso?

**Ketone.** Anders ist es mit den sekundären Alkoholen. Sie besitzen am C-Atom, an das die OH-Gruppe gebunden ist, noch einen Wasserstoffrest. Daher lassen sie sich weiter oxidieren, wobei Ketone entstehen.



**Aldehyde.** Auch primäre Alkohole lassen sich noch weiter oxidieren, wobei Stoffe mit einer Aldehyd-Gruppe entstehen.

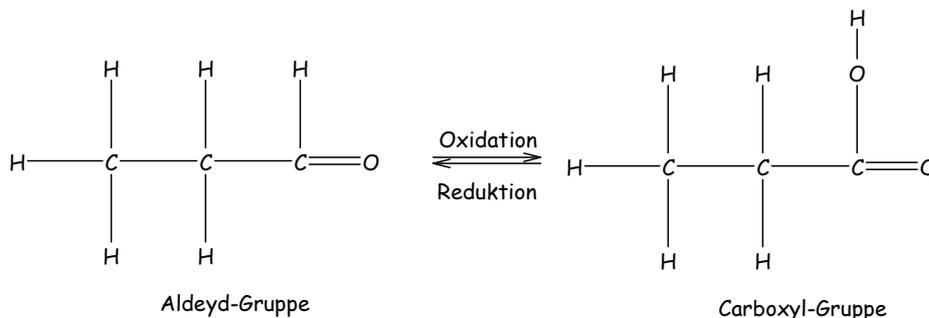


<sup>1</sup> Aus Biochemie des Menschen, Lehrbuch für das Medizinstudium, S. 14

Bei der Oxidation einer OH-Gruppe zu Ketonen oder Aldehyden fügt man also nicht noch ein Sauerstoffatom hinzu, sondern nützt den vorhandenen Sauerstoff erst einmal voll aus. Das heisst, man bildet statt der Einfachbindung eine Doppelbindung und zieht dadurch mehr Elektronen vom C-Atom weg.

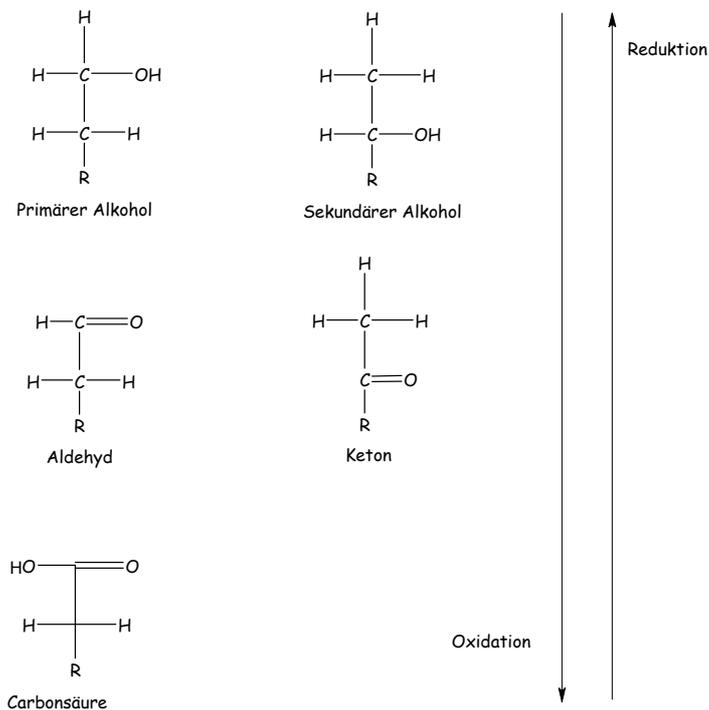
### Die Carboxyl-Gruppe (COOH)

Wenn probiert wird, Keton weiter zu oxidieren, stellen diese - wie die vorne beschriebenen tertiären Alkohole - eine Sackgasse dar (gleicher Grund). Aldehyde lassen sich jedoch weiter oxidieren, dabei entstehen die Carbonsäuren.

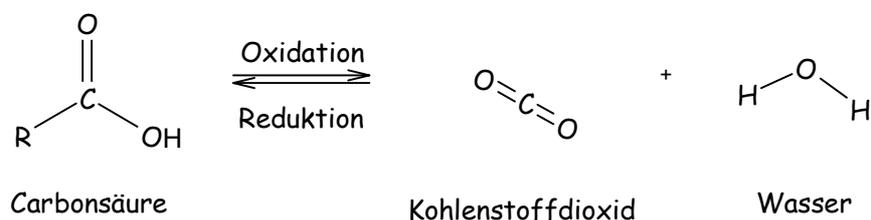


### Die Oxidationsstrasse in der Übersicht

Man kann sich die Oxidationen der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen ganz gut anhand der Oxidationsstrasse - die übrigens keine Einbahnstrasse ist und daher auch Reduktionsstrasse heissen könnte - klarmachen und merken. Hier also alles noch einmal im Überblick.

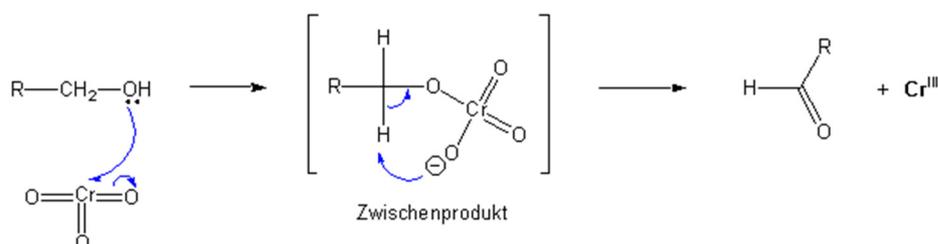


Wenn man weiter oxidiert, es sieht immer so aus, als sei die Oxidationsstrasse an dieser Stelle zu Ende. Unsere Zellen oxidieren aber auch jetzt noch munter weiter - die organischen Stoffe sollen schliesslich unter Energiegewinn bis zur Stufe von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  abgebaut werden. Entscheidend ist allerdings, dass die Moleküle ab jetzt ganz zerlegt werden müssen.

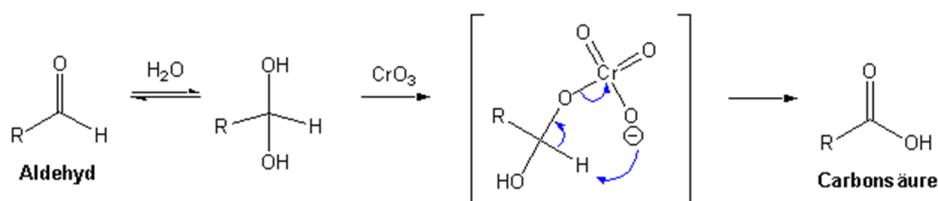


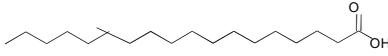
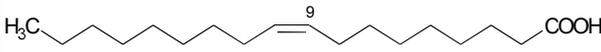
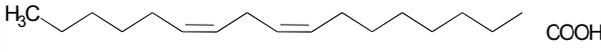
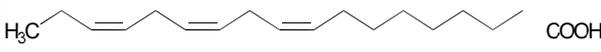
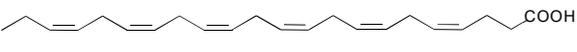
### Mechanismus der Oxidation (kein Prüfungstoff!)

Wir haben früher gesehen, dass Alkohole oxidiert werden können. Primäre Alkohole ergeben zuerst Aldehyde. Weitere Oxidation führt zu Carbonsäuren. Die Mechanismen für solche Oxidations-Prozesse können folgenderweise formuliert werden, wobei  $\text{CrO}_3$  für die Oxidation wichtig ist.



Ausgehend von einem Aldehyd kann in Gegenwart von Wasser ein Carbonyl-Hydrat gebildet werden, was dann über einen analogen Mechanismus oxidiert werden kann. Sekundäre Alkohole können aber mit diesem Verfahren nur bis zu Ketonen oxidiert werden.

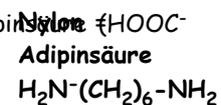


Molekülformel	Name IUPAC-Name	Struktur	Verwendung Vorkommen
$C_{17}H_{35}COOH$	Stearinsäure Octadecansäure		als Stearate für Kerzen aus griechisch stear = Talg wo zuerst ge- funden
$C_{17}H_{33}COOH$	Ölsäure (Z)-Octadeca-9- ensäure		in pflanzlichen Ölen gefundene Säure, Olivenöl, Sonnenblu- menöl
$C_{17}H_{31}COOH$	Linolsäure (Z,Z)-Octadeca- 9,12-diensäure		in allen Ölen essentiell 6g/Tag für Mensch
$C_{17}H_{29}COOH$	Linolensäure (all- Z)-Octadeca- 9,12,15-triensäure		Hanföl, Leinöl essentiell
$C_{21}H_{31}COOH$	DHA, eine O3F (all-Z)-Docosa- 4,7,10,13,16,19- hexaensäure		Kaltwasserfischen Sardinen, Makrelen, Dorschlebertran, Bau Nervensystem essentiell

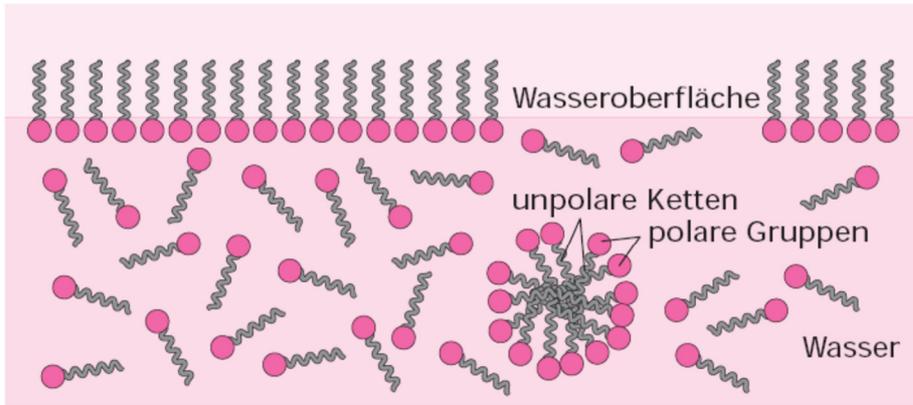
### Essentielle Fettsäuren

Fettsäuren werden dann als essentiell betrachtet, wenn der Körper sie nicht selbst herstellen kann und sie somit durch die Nahrung zugeführt werden müssen.

Neben den Monocarbonsäuren existieren auch noch die Mehrfachcarbonsäuren. Die Adipinsäure ( $(CH_2)_4$ -COOH) z.B. ist ein wichtiges Ausgangsprodukt für die Herstellung von Nylon.



Die „Seifenlösungen“ sind dann keine echten Lösungen, in denen gelöste Moleküle für sich und unabhängig von den anderen Molekülen frei umherschweben. Stattdessen ist Seife in kugelförmigen Bündeln, den Micellen, dispergiert. Jede Micelle kann hunderte von Seifenmolekülen enthalten.



*Monoschicht und Kugelmicelle – polare Gruppen der Seifen sind negativ geladen*

In Übereinstimmung mit der Regel „Ähnliches wird durch Ähnliches gelöst“ sucht jedes unpolare Ende eines Seifenmoleküls eine unpolare Umgebung. In der vorgegebenen Lage sind aber die unpolaren Enden anderer Seifenmoleküle die einzig mögliche derartige Umgebung, so dass sich diese Enden im Mittelpunkt der Micelle zusammendrängen. Die polaren Enden der Moleküle ragen nach aussen in das polare Lösungsmittel Wasser. Die Abstossung zwischen den gleichen Ladungen verschiedener Micellen verhindert deren Zusammenballung.

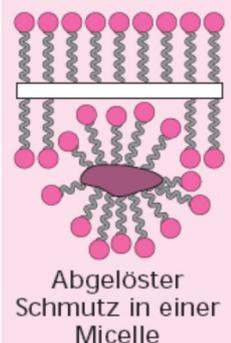
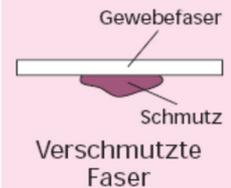
### Waschwirkung von Seifen



Wassermoleküle ziehen sich wegen ihrer Polarität stark an. Moleküle tief innerhalb eines Wassertropfens werden symmetrisch von jedem Nachbarmolekül angezogen. Moleküle an der Tröpfchenoberfläche haben auf einer Seite keine Nachbarn, so dass die Nettokraft der Anziehung ins Zentrum gerichtet ist. Dadurch wölbt sich die Oberfläche, man spricht von Oberflächenspannung.

Wassermoleküle ziehen sich wegen ihrer Polarität stark an. Moleküle tief innerhalb eines Wassertropfens werden symmetrisch von jedem Nachbarmolekül angezogen. Moleküle an der Tröpfchenoberfläche haben auf einer Seite keine Nachbarn, so dass die Nettokraft der Anziehung ins Zentrum gerichtet ist. Dadurch wölbt sich die Oberfläche, man spricht von Oberflächenspannung.

### Ablösung des Schmutzes von einer Faser





### Moderne Vollwaschmittel

Das Waschen von Wäsche in der Waschmaschine ist vom chemischen Standpunkt her gesehen ein äusserst komplexer Prozess. Die vielen verschiedenen Textilien, die sehr unterschiedlichen Färbungen und verschiedenen Arten von Flecken und Verschmutzungen stellen hohe Anforderungen an die Vollwaschmittel. Vollwaschmittel enthalten, wenn überhaupt nur noch einen geringen Anteil an Seifen.



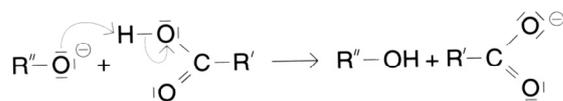
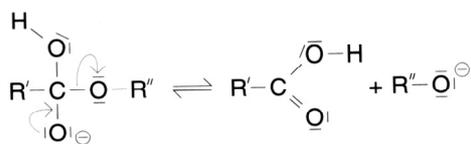
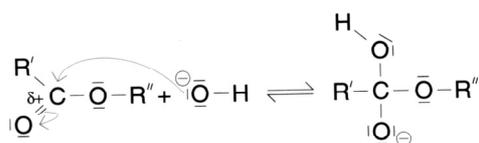
### Rezept eines Vollwaschmittels: Eine Übersicht

Inhaltsstoff	Funktion	Anteil in Massen%
anionische und nichtionische Tenside	Reinigung	5-15
Polycarboxylate	Schmutzdispergierung	3-8
Zeolith A	Enthärtung des Wassers	20-30
Natriumperborat	Bleichmittel	15-25
TAED (Tetraacetylenylendiamin)	Bleichmittelaktivator	1-3
optische Aufheller	Weissgraderhöhung	0-0.3
Carboxymethylcellulose	Vergrauungsinhibitoren	0.5-2
Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	pH-Einstellung	5-15
Magnesiumsilicat und Phosphonate	Stabilisatoren	2-6
Siliconöle, Seifen	Schaumreduktion	1-4
Enzyme (Proteasen, Amylasen, Lipasen)	Abbau von Proteinen, Stärke, Fett	0.3-1
Natriumsilicat	Korrosionsschutz der Waschmaschine vor Laugen	2-6
Natriumsulfat	Rieselfähigkeit, Stellmittel, Füllstoff	0-20
Parfum	Geruchsverbesserung	0.05-0.3



### Herstellung von Seifen

Seifen werden durch Hydrolyse von nachwachsenden pflanzlichen und tierischen Fetten gewonnen. Seifen sind in Kläranlagen vollständig abbaubar. Bei der sog. Verseifung werden die Ester der Fette mit NaOH- oder KOH-Lösung hydrolysiert und die frei werdenden Fettsäuren in ihre entsprechenden Salze umgewandelt. Bei dem Vorgang entsteht wieder Glycerin.



**Fette + konz. Lauge  $\rightarrow$  Glycerin und Carboxylat-Ion (Salz der Fettsäure)**

### Nachteile von natürlichen Seifen

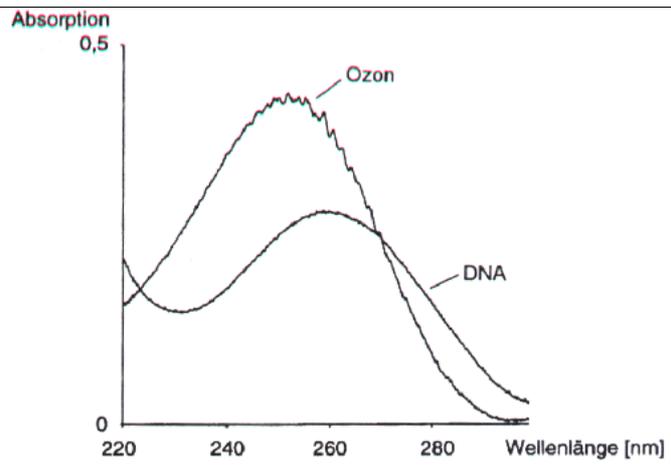
Fettsäureanionen (Carboxylationen) bilden mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen aber auch mit vielen anderen Metallionen schwer lösliche Salze, die sog. Kalkseifen. Kleine Kristalle setzen sich auf Haut und Textilfasern ab und führen zu unerwünschten Eigenschaften wie Juckreiz (Seifenläuse) oder einer Verkrustung der Fasern. Die Textilien werden brüchig und riechen ranzig. Ausserdem wird durch diesen Vorgang ein Teil der Seife inaktiviert. Da  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen ein Bestandteil von hartem Wasser sind, muss für eine optimale Waschwirkung das Wasser "enthärtet" werden.

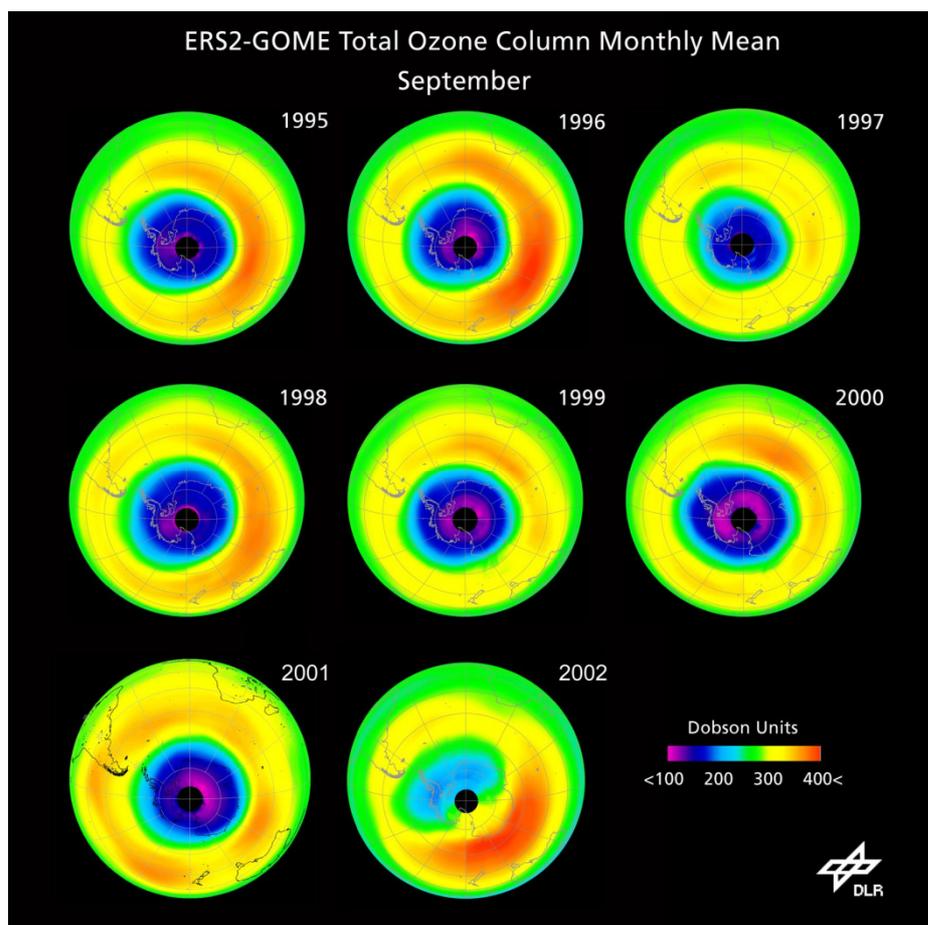
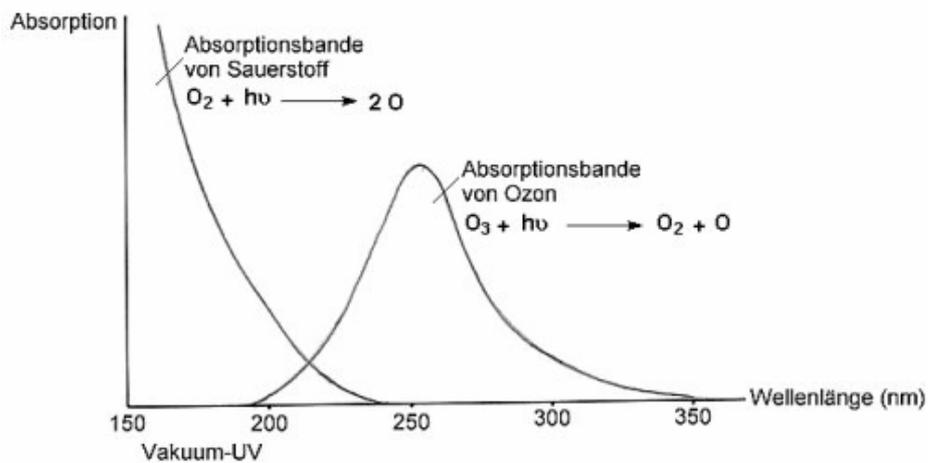
Seifen können in sauren Lösungen nicht waschaktiv sein.

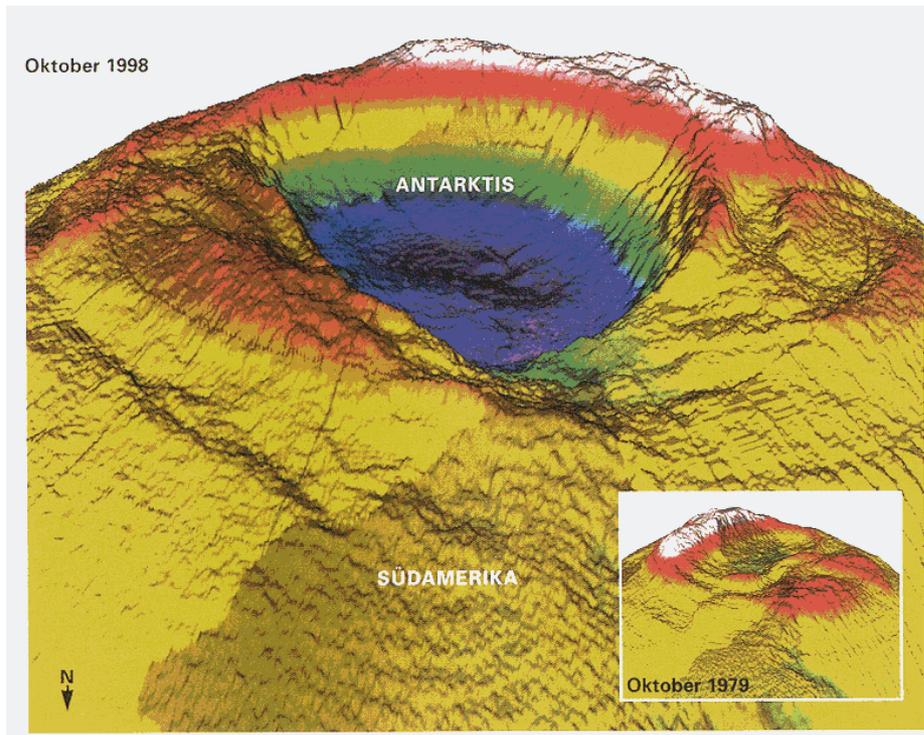
Seifenlösungen sind alkalisch, da die Salze der Fettsäuren als Basen wirken. Der pH-Wert kann bis 9 betragen. Bei häufigem Händewaschen wird somit der Säureschutzmantel der Haut zerstört, die Hände werden rissig. Dem wird durch eine grosse Anzahl von Zusatzstoffen wie rückfettenden Substanzen und Stabilisatoren begegnet.

Der Seifensieder  
Stich von 1698











## Wie löst sich ein Faden auf

Ninhydrin

Aspirin-Analoga

Drogenhunde

Wieso keine Säuren (Zitronen etc.) wenn Penicillin einnahme

Javelwasser + Ammoniak ... bad idea

Flamingo

Glace ... Geschmack-Veränderung

Extra-Vergine

Null Kalorien

Post-It ..

Unzerbrechliches Glas

Weiche und harte Kontaktlinsen

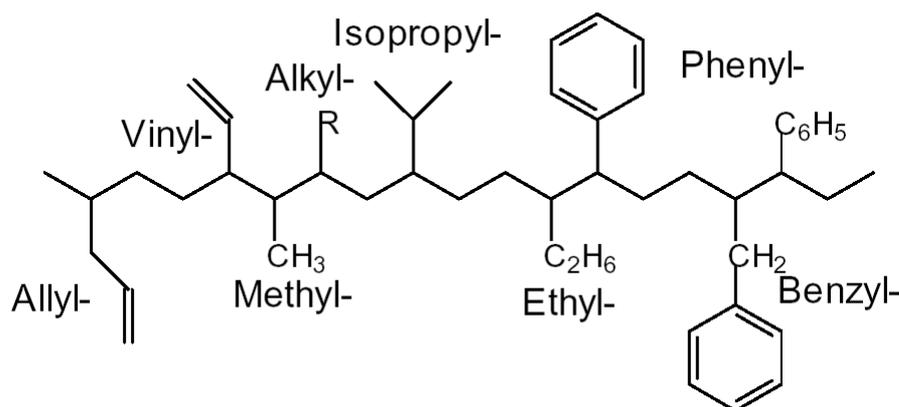
## Substituenten

Alle Gruppen, die an ein Kohlenstoffatom gebunden sind (mit Ausnahme von Wasserstoff) bezeichnet man als **Substituenten**.

Kohlenwasserstoff-Substituenten werden als Alkylgruppen (allgemein "Rest", R) bezeichnet.

Alkylreste werden benannt, indem man an den Wortstamm die Endung "-yl" anfügt.

Für die kleineren Alkylreste sind **Trivialnamen** in Gebrauch, die man kennen muss, z.B.:



## NOMENKLATUR

Benennung von Molekülen

Trivialnamen versus **IUPAC**-Namen

**I**nternational **U**nion of **P**ure and **A**ppplied **C**hemistry

Der Wortstamm ist meist lateinischen oder griechischen Ursprungs und gibt die Anzahl der Kohlenstoffatome der Kette an.

Zur Benennung einer Verbindung sucht man die längste lineare Kette im Molekül, die Bezeichnung für das entsprechende Stammalkan liegt dann dem Namen der Verbindung zu Grunde.

Besitzt eine Verbindung mehrere Ketten gleicher Länge, wird diejenige zu Grunde gelegt, welche die meisten Substituenten enthält.

Die Namen der einzelnen Substituenten werden sodann bestimmt (mit dem Suffix -yl versehen) und in alphabetischer Reihenfolge geordnet.

Die längste Kette wird von dem Ende her nummeriert, das einem der Substituenten am nächsten ist. Wenn zwei Substituenten vom jeweiligen Kettenende gleich weit entfernt sind, dann ist derjenige für die Nummerierung relevant, dessen Anfangsbuchstabe im Alphabet vorne steht.

Der IUPAC-Name der Verbindung ergibt sich nun, indem man zunächst die Namen der Substituenten in alphabetischer Reihenfolge mit der Nummer des C-Atoms, an das er gebunden ist, auflistet und dann den Stammnamen zufügt.

Treten Substituenten mehrfach auf, werden die Suffixe Di-, Tri-, Tetra- usw. verwendet.

Der Stammname enthält eine Endung, die auf die Stoffklasse hinweist um die es sich handelt: -an für Alkane

-en für Alkene

-in für Alkine

-ol für Alkohole usw.

Komplizierte (verzweigte) Seitenketten: dort trägt dasjenige C-Atom, die Nummer 1, das mit der Hauptkette verbunden ist.



## ÜBUNGEN ZUR IUPAC-NOMENKLATUR ORGANISCHER VERBINDUNGEN

Versuchen Sie zunächst die (Namen für die) folgenden Verbindungen selbstständig zu konstruieren. Stellen Sie sich und Ihren KommilitonInnen auch eigene Aufgaben; das kann Spass machen!

Wie lauten die Strukturformeln für:

1-Ethyl-1-methylcyclohexan

1-Isopropyl-3-methylcyclohexan

(1-Methylethyl)cyclodecan

1,1,-Dimethylcyclopropan

Isobutylcyclobutan

1-Brom-3-methylhexan

2-Ethyl-3-methylnonan

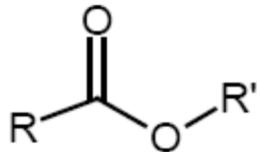
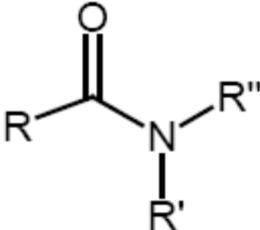
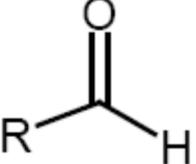
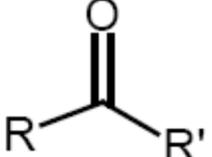
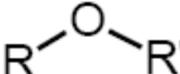
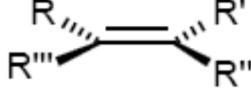
2,2-Dimethylpropan

3-Chlor-2,6-dimethylheptan

3,3,4-Trimethyloctan

*cis*-1,2-Diemethylcyclopentan


 Prioritätenliste für die IUPAC-Nomenklatur (wird an Prüfung nicht abgegeben!)

Verbindungsklasse	Formel	Präfix	Suffix
Carbonsäure	$\text{R}-\text{COOH}$		
Ester			
Säureamide			
Aldehyd			
Keton			
Alkohole	$\text{R}-\text{OH}$		
Amine	$\text{NR}_3$		
Ether			
Alkine			
Alkene			
Halogenverbindungen	$\text{R}-\text{Halogen}$		
Alkane			



### Hydroxylgruppe (=Hydroxygruppe)

- Ein Wasserstoffatom (H) ist an ein Sauerstoffatom (O) gebunden, das wiederum an das Kohlenstoffgerüst eines organischen Moleküls geknüpft ist.
- Wegen des elektronegativen Sauerstoffatoms ist die Hydroxylgruppe polar. Sie tritt in Wechselwirkung mit Wassermolekülen, wodurch sich die Löslichkeit organischer Verbindungen, die solche Gruppen enthalten (z.B. Glucose), verbessert.
- Anmerkung: In Strukturformeln wird die Hydroxylgruppe unter Auslassung der Elektronenpaarbindung zwischen dem Sauerstoff und dem Wasserstoff als -OH oder HO- geschrieben.

### Carbonylgruppe

- Die Carbonylgruppe (-CO) besteht aus einem Kohlenstoffatom, das durch eine Doppelbindung mit einem Sauerstoffatom verbunden ist.
- Befindet sich die Carbonylgruppe am Ende eines Kohlenstoffgerüsts, bezeichnet man sie als **Aldehyd** (siehe Glucose, offenkettige Form), anderenfalls als **Keton**.
- Obwohl die in der Tabelle dargestellten Moleküle Aceton und Propanol dieselbe Summenformel besitzen, zeichnen sie sich durch verschiedene chemische Eigenschaften aus.

### Carboxylgruppe

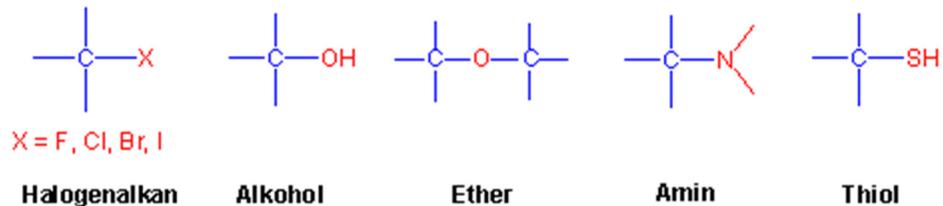
- Ein Sauerstoff ist über eine Doppelbindung an ein Kohlenstoffatom gebunden; dieses Kohlenstoffatom trägt ausserdem eine Hydroxylgruppe (-COOH).
- Verbindungen, die Carboxylgruppen tragen, bezeichnet man als Carbonsäuren. Die Carboxylgruppe ist ein Protonenspender. In dieser Bindung ziehen gleich zwei Sauerstoffatome die Bindungselektronen vom Wasserstoff weg. Die Elektronenpaarbindung zwischen dem Sauerstoff und dem Wasserstoff wird deshalb so polar, dass der Wasserstoff dazu neigt, die Bindungselektronen ganz an den Sauerstoff abzutreten und als Ion ( $\text{H}^+$  = Proton) in Lösung zu gehen.

### Aminogruppe

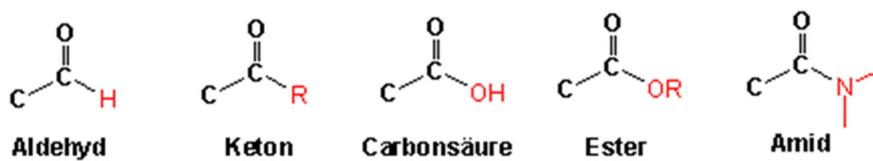
- Die Aminogruppe (-NH<sub>2</sub>) besteht aus einem Stickstoffatom, das zwei Wasserstoffatome trägt, und an das Kohlenstoffgerüst angebunden ist.
- Die Aminogruppe wirkt als Base ("Protonenfänger"). Sie erniedrigt die H<sup>+</sup>-Konzentration, indem sie ein Proton (H<sup>+</sup>) aus der Lösung bindet



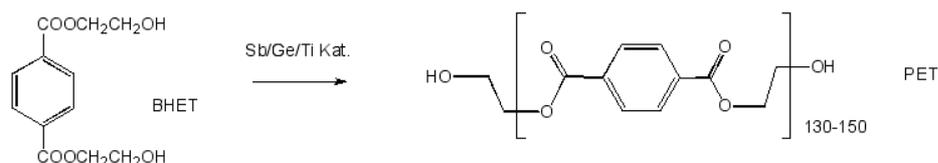
Eine Einfachbindung zwischen C und einem elektronegativen Atom



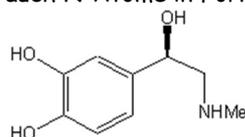
Funktionelle Gruppen mit einer C=O Doppelbindung (Carbonyl Gruppe)



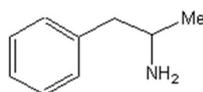
Die PET-Trinkflaschen bestehen aus Polyethylen-Terephthalat. Dieses Polymer wird in zwei Stufen hergestellt. Zuerst wird Ethylenglykol und Terephthalsäure (oder Dimethylterephthalat) zu bis-(2-Hydroxyethylterephthalat (BHET) umgesetzt. Danach wird BHET mit ein Sb/Ge/Ti-Katalysator polymerisiert. Momentan wird jährlich ca. 9.5 mill Tonnen PET produziert.



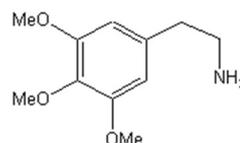
Stickstoff ist in einer grossen Anzahl physiologisch aktiver Verbindungen enthalten. Viele bekannte Naturstoffe enthalten Amingruppen, und viele andere synthetische medizinisch wirksame Substanzen enthalten auch N-Atome in Form von Amingruppen, z.B.



**Adrenalin**  
(Neurotransmitter)



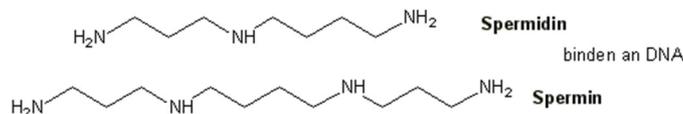
**Amphetamin**  
(stimuliert Nervensystem)



**Mesalin**  
(Halluzinogen)

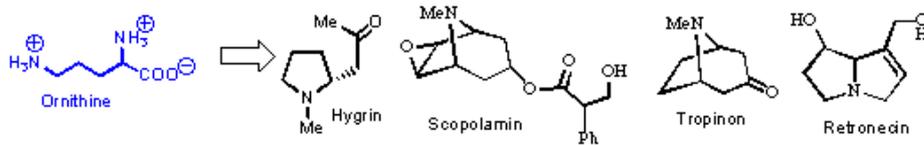


**Putrescin**

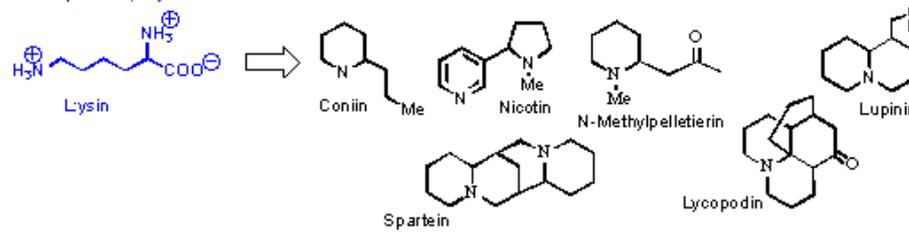


**Alkaloide** sind natürliche stickstoffhaltige Verbindungen, die vor allem in Pflanzen vorkommen. Der Name leitet sich davon ab, dass alle Alkaloide charakteristische basische (alkali-ähnlich) Eigenschaften zeigen, die durch das freie Elektronenpaar am N-Atom zustandekommen. Viele Alkaloide sind von ausserordentlich starker pharmakologischer Wirkung und wichtige Arzneimittel:

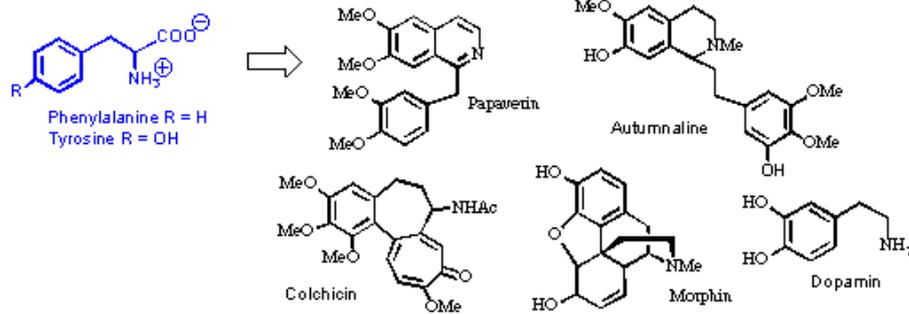
## z.B. Pyrrolidin, Pyrolizidin und Tropan-Alkaloide



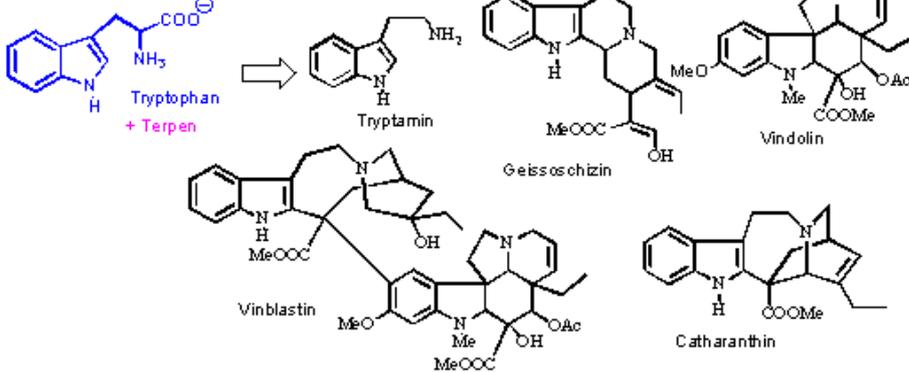
## z.B. Piperidin, Pyridin und Chinolizidin-Alkaloide

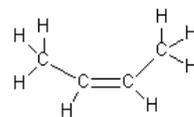
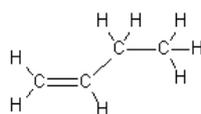
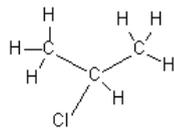
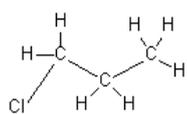


## z.B. Isochinolin-Alkaloide



## z.B. Indol-Alkaloide





Kurzschreibweise:



1-Chloropropan



2-Chloropropan



1-Buten (But-1-en)



2-Buten (But-2-en)