



UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN


Offen im Denken

Chemie für Mediziner

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

Jun.-Prof. Dr. Michael Giese
Raum S07 S04 C25
michael.giese@uni-due.de

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck




Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

- 9.1 Was ist Organische Chemie?
- 9.2 Das besondere am Kohlenstoff
- 9.3 Bindungsverhältnisse in organischen Verbindungen
- 9.4 Strichschreibweise
- 9.5 Stoffklassen, homologe Reihen & funktionelle Gruppen
- 9.6 Strukturisomere
- 9.7 Nomenklatur
- 9.8 Geometrische Isomere
- 9.9 Spiegelbildisomerie
- 9.10 Verbindungen mit zwei oder mehr Stereozentren
- 9.11 Cycloalkane
- 9.12 Zusammenfassung Isomerie

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck



Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

Lernziele

- **Kohlenstoff** ist das zentrale Element der Organischen Chemie
- **Hybridisierung** von Atomorbitalen zum Verständnis der **Bindungsverhältnisse**
- Eigenschaften von organischen **Verbindungsklassen** und ihre **funktionellen Gruppen**
- **Systematische Nomenklatur** organischer Verbindungen
- **Isomerie** von Molekülen

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN
Offen im Denken

Organische Chemie = Chemie der Kohlenstoffverbindungen Bearbeiten

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN
Offen im Denken

Vorkommen von Kohlenstoff in der Natur

© Thomas Schödel

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN
Offen im Denken

Organische Chemie = Chemie der Kohlenstoffverbindungen

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck


- von ca. 110 chemischen Elementen im Periodensystem besitzt der **Kohlenstoff** eine besondere Bedeutung
- erheblich mehr Verbindungen des Kohlenstoffs als von allen anderen Elementen zusammen (= **Organische Chemie**)

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

BRUNNEN UNIVERSITÄT ESSEN
Offen im Denken

Organische Chemie = Chemie der belebten Natur?


- **Kohlenstoff** ist das zentrale Element der Organischen Chemie
- früher: **Organische Chemie** = Chemie der belebten Natur



Annahme:


- nur lebende Zellen können organische Verbindungen wie Harnstoff oder Glucose herstellen
- Herstellung organischer Verbindungen erfordert besondere Lebenskraft (**vis vitalis**)

Harnstoffsynthese durch Friedrich Wöhler (1828)



$$\text{NH}_4^+ \text{OCN}^- \xrightarrow{\Delta T} \text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$$

Ammoniumcyanat (anorganisches Salz) → Harnstoff (organische Verbindung)



Keine geheimnisvolle Lebenskraft nötig!

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

BRUNNEN UNIVERSITÄT ESSEN
Offen im Denken

Was macht Kohlenstoff so besonders?


Merke Kohlenstoff

Kohlenstoff kann wie kein zweites Element durch Bindungen mit sich selber stabile Ketten oder Ringe bilden.

| | | | |
|----------|----------|---------|---------|
| 5 B | 6 C | 7 N | 8 O |
| 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S |

Methan $\text{C}_1\text{H}_{2n+2}$


$n=1$



$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

$\text{N}_1\text{H}_{2n+2}$

$n=1$



$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

stabil


O_1H_2

$n=1$

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

Ethan $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$


$n=2$



$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$

$\text{N}_2\text{H}_{2n+2}$

$n=2$



$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{N}-\text{N}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$

zerfallen leicht


O_2H_2

$n=2$

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

Propan $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

$n=3$




$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$

alle gleich stabil

$\text{N}_3\text{H}_{2n+2}$

$n=3$



$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H}-\text{N}-\text{N}-\text{N}-\text{H} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$

bestens nicht mehr stabil

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck


Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

BRUNNEN UNIVERSITÄT ESSEN
Offen im Denken

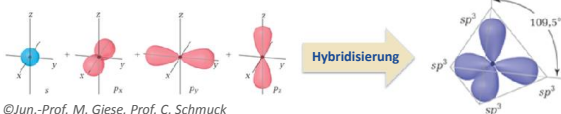
Bindungsverhältnisse in organischen Verbindungen

- Elektronenstruktur des Kohlenstoffs: $1s^2 2s^2 2p^2$
- In stabilen Verbindungen ist Kohlenstoff **vierbindig**
- **Hybridisierungs-Modell** beschreibt die Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffs in organischen Verbindungen
- die großen Orbitalappen weisen auf die Ecken eines Tetraeders

Hybridisierung: $2s^2$ + $2p^2$ → sp^3 -Hybridorbitale



Hybridisierung: s, p_x, p_y, p_z → sp^3



©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN
Offen im Denken

Bildung von C-H und C-C Einfachbindungen

- vier einfach besetzten sp^3 -Hybridorbitalen können kovalente Atombindungen zu anderen Elementen ausgebildet werden

Beispiel: Methan CH_4 = Bindung von vier H-Atomen

Beispiel: Ethan C_2H_6 = Bindung von C-H- und C-C-Einfachbindungen

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN
Offen im Denken

Charakteristika der C-C-Einfachbindung

- Elektronendichte entlang der C-C-Bindungsachse konzentriert \rightarrow σ -Bindung
- Rotationssymmetrie erlaubt **freie Drehbarkeit**
- Rotation um C-C-Einfachbindung führt zu verschiedenen **Konformationen**

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN
Offen im Denken

Doppelbindungen: sp^2 -Hybridisierung

Bildung von sp^2 -Hybridorbitalen

- ein s- und zwei p-Orbitale bilden drei äquivalente sp^2 -Hybridorbitale
- die großen Orbitalappen weisen auf die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks
- das dritte p-Orbital steht senkrecht zur Ebene des Dreiecks

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN
Offen im Denken

C=C Doppelbindung

- Doppelbindungen bestehen aus einer σ - und einer π -Bindung

Beispiel: Ethen C_2H_4

σ -Bindung, gebildet durch eine sp^2 - s -Überlappung
 π -Bindung, gebildet durch eine sp^2 - sp^2 -Überlappung

π -Bindung
 σ -Bindung
 π -Bindung
 σ -Bindung
 π -Bindung

σ -Bindung resultiert aus zwei sp^2 -Hybridorbitalen
 π -Bindung resultiert aus Überlappung von zwei **p-Orbitalen**

C-H-Bindungen durch Überlappung der sp^2 -Hybridorbitale der C-Atome mit $1s$ -Orbitalen der H-Atome
C=C-Doppelbindung kann bei Raumtemperatur nicht gedreht werden

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN
Offen im Denken

Dreifachbindungen: sp -Hybridisierung

Bildung von sp -Hybridorbitalen

- ein s - und ein p -Orbitale bilden zwei äquivalente sp -Hybridorbitale
- die großen Orbitalappen weisen in entgegengesetzte Richtungen
- die beiden verbleibenden p -Orbitale stehen jeweils senkrecht zu den sp -Orbitalappen.

s -Orbital p -Orbital Hybridisierung zwei sp -Hybridorbitale sp -Hybridorbitale zusammen gezeigt (nur große Lappen)

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN
Offen im Denken

Dreifachbindungen: sp -Hybridisierung

Bildung von sp -Hybridorbitalen

- ein s - und ein p -Orbitale bilden zwei äquivalente sp -Hybridorbitale
- die großen Orbitalappen weisen in entgegengesetzte Richtungen
- die beiden verbleibenden p -Orbitale stehen jeweils senkrecht zu den sp -Orbitalappen

Beispiel: Ethin C_2H_2

180°
 σ -Bindung, gebildet durch sp - s -Überlappung
 σ -Bindung, gebildet durch sp - sp -Überlappung

(a) (b) (c)

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

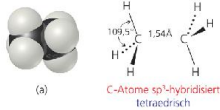
Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN
Offen im Denken

Zusammenfassung: Struktur von Kohlenwasserstoffen

- In stabilen Verbindungen ist Kohlenstoff **vierbindig**
- Hybridisierungs-**Modell beschreibt die Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffs in organischen Verbindungen

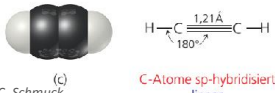
sp^3 -Hybridorbitale bilden **Einfachbindungen**



sp^2 -Hybridorbitale bilden **Doppelbindungen**



sp -Hybridorbitale bilden **Dreifachbindungen**



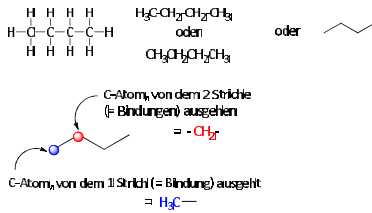
©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN
Offen im Denken

Schreibweise organischer Moleküle

- vereinfachte Schreibweise = Weglassen der H und C-Atomsymbole in der Lewis-Formel
- an jeder Ecke bzw. jedem Ende befindet sich ein C-Atom
- C-Atome sind immer vierbindig → fehlende Bindungen sind automatisch CH-Bindungen



©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN
Offen im Denken

Homologe Reihe der Alkane

Methan



Pentan

Ethan



Hexan

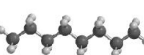


Propan



Heptan

Butan



Octan



©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN
Offen im Denken

Eigenschaften von Alkanen: Siedepunkte

Van-der-Waals-Kräfte

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN
Offen im Denken

Strukturisomerie – Alkane

Moleküle die sich nur in der **Verknüpfungsreihenfolge** unterscheiden nennt man **Strukturisomere** oder **Konstitutionsisomere**

Merke Isomere

Isomere unterscheiden sich in ihrer Struktur besitzen aber die **gleiche Summenformel**. Die Eigenschaften von Isomeren können sich erheblich voneinander unterscheiden

Beispiel Butan C₄H₁₀

Butan (linear: C4) Smp.: -135 ° C Sdp.: -0,5 ° C
CCCC
H3C-CH2-CH2-CH3

Isobutan (verzweigt: C3 und C1) Smp.: -145 ° C Sdp.: -10 ° C
CC(C)C
H3C-CH(CH3)-CH3

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN
Offen im Denken

Strukturisomerie – Alkene

Alkene mit der Summenformel C₄H₈

But-1-en **But-2-en** **2-Methylpropen**
 (alter Name: Isobuten)

abgeleitet von abgeleitet von

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN
Offen im Denken

Derivate der Alkane

$$\begin{array}{ccc} \text{Propan} & \text{Propyl-} & \text{Propanderivat} \\ \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} & \xrightarrow{-\text{H}} & \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} & \xrightarrow{+\text{X}} & \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{X} \\ | & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} \\ \text{primär} & \text{oder } n\text{-Propyl-} & \text{Substituent} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} & & \text{2-Propanderivat} \\ & & \text{oder Isopropyl-derivat} \\ \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} & \xrightarrow{-\text{H}} & \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} & \xrightarrow{+\text{X}} & \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | & | & | \\ \text{H} & \text{X} & \text{H} \end{array} \\ \text{sekundär} & \text{2-Propyl-} & \text{2-Propanderivat} \\ & \text{oder Isopropyl-} & \text{oder Isopropyl-derivat} \end{array}$$

$$\begin{array}{cccc} \text{primär} & \text{sekundär} & \text{tertiär} & \text{quartär} \\ \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} & \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} & \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{C} \end{array} & \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array} \end{array}$$

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN
Offen im Denken

Funktionelle Gruppen – Ein Überblick

- **Funktionelle Gruppen** bestimmen maßgeblich die **physikalischen und chemischen** Eigenschaften einer Verbindung (**die Namen der Stoffklassen beruhen auf den funktionellen Gruppen!**)
- **Physikalische Eigenschaften:** Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte, Löslichkeit u.v.m.

Beispiel: C₄-Verbindungen

| Butan C ₄ H ₁₀ | n-Butanol C ₄ H ₁₀ O | n-Butylamin C ₄ H ₁₁ N | n-Butansäure C ₄ H ₈ O ₂ |
|---|--|---|---|
| | | | |
| Smp.: -135 ° C Sdp.: -0,5 ° C LL in H ₂ O: unlöslich | Smp.: -89 ° C Sdp.: 118 ° C LL in H ₂ O: 79 g / L | Smp.: -50 ° C Sdp.: 78 ° C LL in H ₂ O: mischbar | Smp.: -5 ° C Sdp.: 163 ° C LL in H ₂ O: mischbar |

- **Chemische Eigenschaften:** Reaktivität gegenüber anderen chemischen Verbindungen (**Synthese**)

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN
Offen im Denken

Funktionelle Gruppen

- **funktionelle Gruppen** bestimmen die Eigenschaften einer Verbindung

Alkane:

- Gleichmäßige Verteilung der Ladung
- Wenig Wechselwirkungen mit anderen Molekülen
- Geringe Reaktivität

Funktionalisierte Moleküle (Glycin):

- Unsymmetrische Ladungsverteilung
- Starke intermolekulare Wechselwirkungen
- Hohe Reaktivität

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

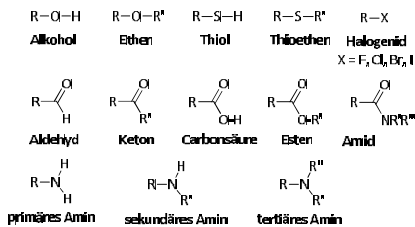
Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

Weitere wichtige funktionelle Gruppen

- Einteilung von organischen Verbindungen in **Stoffklassen** aufgrund ihrer Zusammensetzung und Struktur
 - meist sind bestimmte Atome oder Atomgruppen ausschlaggebend für Eigenschaften einer Verbindung (= **funktionelle Gruppen**)
- man muss „nur“ die Chemie verschiedener funktioneller Gruppen verstehen lernen



©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

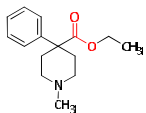
Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

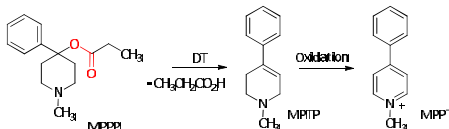
Pethidin und sein tödliches Strukturisomer

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck



- Pethidin (Dolantin®): das erste vollsynthetische Opioid
- weltweit nach wie vor eines der wichtigsten starken **Analgetika**
- Verwendung unterliegt dem BTMG

- MPPP ist eine **Designerdroge**: Strukturisomer von Pethidin
- chemisch instabil → zerfällt leicht unter Bildung neurotoxischer Metabolite wie MPP+
- experimenteller **Parkinsonismus** bei jungen Drogenabhängigen in den USA (um 1980)



Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

Systematische Nomenklatur

- Bestimmung der längste ununterbrochene Kette aus Kohlenstoffatomen → **Stammnamen**
- Identifizieren der **Substituenten** und funktionellen Gruppen
- Funktionelle Gruppe mit der höchsten Priorität als Suffix nutzen → bestimmt die **Verbindungs-klasse** (= Familie)
- anderen **funktionellen Gruppen** werden als Präfixe voran gestellt
- Position der Substituenten und funktionellen Gruppen angeben durch Nummer des C-Atoms an Stammkette → möglichst kleine Nummern!
- Substituenten werden in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt
- identische Substituenten werden durch Präfixe (di, tri, tetra...) angegeben



©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN
Offen im Denken

Nomenklatur Beispiele

CH₃-Gruppe = Methyl- an C²

C3-Kette 3 2 1 OH-Gruppe
2-Methylpropen-1-ol
Trivialname: iso-Butanol

oder

OH
2-Methylpropen-2-ol
Trivialname: tert-Butanol

Methylgruppen 5 7 6 4 3 2 1
C7-Kette = Heptanderivat
Ethylgruppe
3-Ethyl-2,4,5-trimethylheptan

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN
Offen im Denken

Nomenklatur Beispiele

Methylgruppe an C²

2 4 5 6 C6-Kette = Hexanderivat
1 3 Br Bromsubstituent an C⁵

Doppelbindung beginnend an C²
ein Alken

5-Brom-2-methyl-2-hexen
oder 5-Brom-2-methylhex-2-en

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen


UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN
Offen im Denken

Geometrische Isomere

- Buten besitzt zwei Strukturisomere: 1-Buten und 2-Buten
- beim 2-Buten gibt es desweiteren zwei Möglichkeiten die Methylgruppen anzuordnen:
 - E-2-Buten:** Methylgruppen auf entgegengesetzten Seiten der Doppelbindung
 - Z-2-Buten:** Methylgruppen auf der gleichen Seite der Doppelbindung


→ Stereoisomere

Me-Gruppen auf verschiedenen Seiten der Doppelbindung



E (=entgegen) oder trans
Siedetemperatur = + 11 °C
Standardbildungsenthalpie Δ_fH° = -11 kJ/mol

Me-Gruppen auf gleichem Seite der Doppelbindung



Z (=zusammen) oder cis
+ 4 °C
- 7 kJ/mol

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

E/Z-Diastereomere

Diesen speziellen Fall der Stereoisomerie bezeichnet man als **Diastereomerie**

A

B

sterische WW **stabiler**

$\begin{matrix} R & & R' \\ & \backslash & / \\ & C=C \\ & / & \backslash \\ R' & & R \end{matrix}$

E

$\begin{matrix} R & & R' \\ & / & \backslash \\ & C=C \\ & \backslash & / \\ R' & & R \end{matrix}$

Z

E/Z-Diastereomere

11-cis-Retinal

↓ Licht

all-trans-Retinal

Energiezufuhr (z.B. Erhitzen oder Absorption von elektromagnetischer Strahlung) kann zur Überführung E/Z-Isomere ineinander führen (= isomerisiert)
 → wichtig beim **Schworgang**: Isomerisierung von Retinal führt zu einer Formänderung eines Proteins, die letztendlich einen Nervenimpuls auslöst.

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

Spiegelbildisomerie oder Enantiomerie

Unterschiedliche dreidimensionale Anordnung der Atome

Beispiel: 2-Pentanol (2 Stereoisomere) **Beispiel: 3-Pentanol (keine Stereoisomere)**

identisch

Spiegelebene

Merke Enantiomere

Enantiomere sind Stereoisomere die sich wie **Bild** und **Spiegelbild** verhalten, aber nicht deckungsgleich sind.

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

Chiralität

Moleküle mit nicht-Deckungsgleichen Paaren von Bild und Spiegelbild (**Enantiomere**) sind **chiral**

Spiegel

linke Hand Das Spiegelbild der linken Hand ist nicht deckungsgleich mit der rechten Hand.

Spiegelebene

achirales Molekül identisch zum Ausgangsmolekül

chirales Molekül nicht identisch zum Ausgangsmolekül

bei Molekülen Enantiomerie z.B. wenn ein sp^3 -C-Atom mit vier verschiedene Substituenten trägt (= **Stereozentrum** oder **stereogenes Zentrum**).
 Sind zwei Substituenten identisch ist das Molekül achiral

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN
Offen im Denken

Eigenschaften chiraler Verbindungen

- Enantiomere verhalten sich identisch gegenüber achiralen Objekten
- Viele chemische und physikalische Eigenschaften von Enantiomeren (z.B. Schmelzpunkt) identisch
- Enantiomere sind auf physikalischem Wege nicht trennbar (z. B. Durch Destillation)
- Aber:** unterscheiden sich in ihren Eigenschaften Verhalten gegenüber anderen chiralen Objekten



zwei rechte Hände

rechte und linke Hand

rechts und rechts

links und links

rechts und links

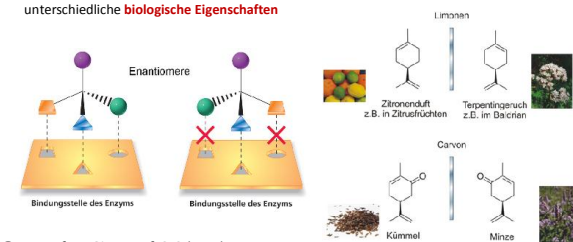
©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN
Offen im Denken

Eigenschaften chiraler Verbindungen

- Enantiomere verhalten sich identisch gegenüber achiralen Objekten
- Viele chemische und physikalische Eigenschaften von Enantiomeren (z.B. Schmelzpunkt) identisch
- Enantiomere sind auf physikalischem Wege nicht trennbar (z. B. Durch Destillation)
- Aber:** unterscheiden sich in ihren Eigenschaften Verhalten gegenüber anderen chiralen Objekten
- Da im Körper zahlreiche chirale Moleküle vorliegen (z.B. Proteine) haben Enantiomere sehr unterschiedliche **biologische Eigenschaften**



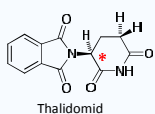
©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN
Offen im Denken

Exkurs Contergan

- Ender 1950er: Erster großer Arzneimittelskandal in der BRD → Schlafmittel Contergan®
- wurde Frauen in der Schwangerschaft verschrieben
- 1961: Contergan wird vom Markt genommen aufgrund seiner teratogenen Wirkung (massive Schädigung des Fötus im Mutterleib)
- Geburt tausender missgebildete Kinder zwischen 1958 und 1962
- Grund: **racemisches Gemisch** eines chiralen Wirkstoffs – R-Enantiomer: Schlafmittel; S-Enantiomer: teratogene Wirkung



©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

Optische Aktivität

- Enantiomere unterscheiden sich in besonderen physikalischen Eigenschaft: Sie sind optisch aktiv.
- Optische Aktivität** einer Substanz führt zur Drehung der Schwingungsebene von **linear polarisiertem Licht**
- Enantiomere eines chiralen Moleküls drehen die Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht zwar in gleichem Maß aber in **unterschiedliche Richtungen**

$\alpha = [\alpha]_D^{25} \cdot c \cdot l$

(+)= rechtsdrehend
(-)= linksdrehend

Polarimeter

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

Optische Aktivität und absolute Konfiguration

- Enantiomere lassen aufgrund der Drehrichtung (+) oder (-) von linear polarisiertem Licht unterscheiden
- Aber: **Absolute Konfiguration** von chiralen Verbindungen **nicht** durch **Polarimetrie** bestimmbar!

Merke **Optische Aktivität und Absolute Konfiguration**

Aus der absoluten Konfiguration lässt sich nicht auf das Vorzeichen der optischen Aktivität schließen (und umgekehrt).

Beispiel: Milchsäure (2-Hydroxypropansäure)

C[C@H](O)C(=O)O
 rechtsdrehend: (+)

Rechtsdrehende (+)-Milchsäure (optische Aktivität) ist S-konfiguriert (= absolute Konfiguration) → (S)-(+)-Milchsäure
 Aber: Natriumsalz mit gleicher absoluten Konfiguration (S) ist linksdrehend → (S)-(-)-Natriumlactat.

C[C@@H](O)C(=O)[O-]
 linksdrehend: (-)

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

R/S-Nomenklatur

- Substituenten am Stereozentrum werden Prioritäten 1 > 2 > 3 > 4 zugeordnet:
 - Priorität steigt mit der Ordnungszahl
 - bei gleichen Substituenten entscheidet Ordnungszahl des nächsten Bindungspartners
 - Doppelbindungen werden wie zwei einfach gebundene Atome behandelt und haben eine höhere Priorität als analoge einfach gebundene Atome
- Bindung zum Substituenten der niedrigsten Priorität wird nach hinten gedreht (häufig H-Atome)
- nach vorne weisende Substituenten geben einen Drehsinn an 1 → 2 → 3
 - im Uhrzeigersinn → (R) von rectus = rechtsrum
 - gegen Uhrzeigersinn → (S) von sinister = linksrum

Priorität OH > CO₂H > CH₃ > H

Kreisbewegung im Uhrzeigersinn = R

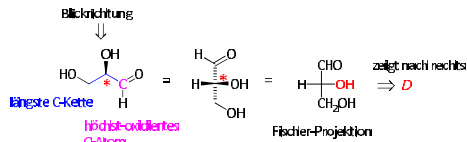
©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN
Offen im Denken

D/L-Nomenklatur nach Fischer

- Längste Kohlenstoffkette des Moleküls senkrecht zeichnen
- höchst-oxidierte C-Atom der Kette steht oben
- senkrechte Bindungen weisen hinter Papierebene, waagrechte vor die Papierebene
- Stereozentrum, dass am weitesten vom höchst-oxidierten C-Atom weg steht entscheidet über *D* und *L*



***D/L* nur für Kohlenhydrate, Aminosäuren und davon abgeleitete Verbindungen verwenden!**

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN
Offen im Denken

Verschiedene Bezeichnungen chiraler Verbindungen

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

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

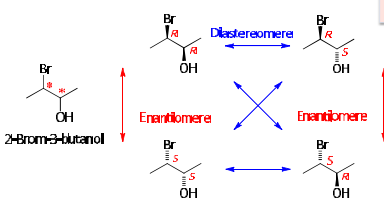
Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN
Offen im Denken

Verbindungen mit zwei oder mehr Stereozentren

- maximale Anzahl an Stereoisomeren bei n Stereozentren = 2^n (da es nur *R* oder *S* gibt)
- immer 2 Stereoisomere bilden ein Enantiomerenpaar (Bild + Spiegelbild)
- alle anderen sind Diastereomere

Beispiel: 2-Brom-3-butanol



Merke Diastereomere

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

Alle vier Stereoisomere sind chirale Verbindungen und somit optisch aktiv.

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen
UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN
 Offen im Denken

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Meso-Formen

- es existieren nicht immer 2ⁿ Stereoisomere
- weniger Isomere möglich wenn zwei oder mehr Stereozentren die gleichen vier Substituenten tragen

Beispiel: Weinsäure (2,3-Dihydroxybutansäure)

Weinsäure hat zwei Stereozentren (C² und C³) besitzt aber nur drei Stereoisomere:
 Enantiomerenpaar: (R,R)-(+)- und (S,S)-(-)-Isomer
 diastereomere achirale Verbindung, die so genannte **meso-Form**, das (R,S)- bzw. (S,R)- Isomer

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen
UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN
 Offen im Denken

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Meso-Formen in der Fischerprojektion

- achirale meso-Form der Weinsäure lässt sich auch in der Fischer-Projektion erkennen:

- meso-Form besitzt eine interne Spiegelebene → achiral

meso-Weinsäure

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen
UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN
 Offen im Denken

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Racemische Gemische und Racematspaltung

- 1:1 Mischungen von zwei Enantiomeren (**Racemat**) sind optisch inaktiv
- Trennung von Racematen (= **Racematspaltung**) durch Reaktionen mit enantiomerenreinen chiralen Hilfsstoff in Diastereomere
- Diastereomere lassen sich mit physikalischen Methoden trennen

Louis Pasteur

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

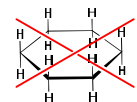
Offen im Denken

Cycloalkane

- Kohlenwasserstoffe können neben Ketten auch **Ringe** bilden → **Cycloalkane**
- Cycloalkane sind **nicht planar** (Ausnahme: Cyclopropan)

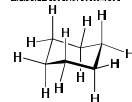


planarer Sechseckring



gespannt, da
1. C-H-Bindungen eckförmig
2. Bindungswinkel 120°

Sesselkonformation



spannungsfrei, da
1. C-H-Bindungen gestaffelt
2. Bindungswinkel $109,5^\circ$

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

Sesselkonformation des Cycloalkans

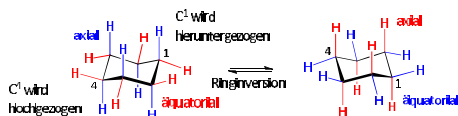
©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

- Cyclohexane spielen in Natur- und Wirkstoffen eine große Rolle



In der Sesselkonformation kann man zwei Positionen unterscheiden:

- axiale** Stellung (senkrecht auf Ringebene)
- äquatoriale** Stellung (Substituenten liegen in der gedachten Ringebene)
- Ringinversion** führt zur Umkehrung von axialen und äquatorialen Positionen



Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

Äquatoriale Substituenten sind stabiler als axiale

- Cyclohexan: beide Sesselkonformationen energetisch identisch
- substituiertes Cyclohexan: äquatoriale Position wird vom sterisch Anspruchsvolleren Substituenten besetzt → größt-möglicher Abstand zu anderen Substituenten
- je nach Anzahl und Größe der Substituenten kann ausschließlich eine Sesselkonformation beobachtet werden → Cyclohexane können daher starre Moleküle sein



©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

Decaline

- Decalin = zwei miteinander verknüpfte Cyclohexanringe ($C_{10}H_{18}$)
- cis- oder trans-Verknüpfung möglich

beide H-Atome auf derselben Seite \Rightarrow **cis-Decalin**

beide H-Atome auf verschiedenen Seiten \Rightarrow **trans-Decalin**

cis-Decalin

Ringinversion 60°

trans-Decalin ~~unmöglich~~

cis-Decalin: gewinkeltes Molekül mit 2 energiegleichen Konformationen A und A' \rightarrow durch Ringinversion ineinander überführbar

trans-Decalin: gestrecktes Molekül, ausschließlich in der diaquatorialen Konformation = **starrs Moleküle**

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

Steroide

- Steroide leiten sich vom **Steran** ab und sind starre, konformativ rigide Moleküle
- Steran ist eine tetracyclisches Molekül = 3 Cyclohexanringe (A, B, C) + 1 Cyclopentanring (D)
- trans-Verknüpfung zwischen B und C-Ring macht Steroide konformativ rigide \rightarrow keine Ringinversion möglich

Steran bedeutet hier steht ein H-Atom nach oben

alle Ringe transverknüpft

- wichtigstes Steroid für den Mensch: **Cholesterol** (früher Cholesterin)
- \rightarrow Alle anderen Steroide (Sexualhormone, Glucocorticoide, Mineralocorticoide, Gallensäuren und Vitamin D) werden daraus im Körper hergestellt (**Biosynthese**)

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

Cholesterol im Körper

- Cholesterol wird in der Leber produziert (ca. 1-2 g/Tag)
- geringer Teil wird durch Nahrung aufgenommen
- Aufgabe: mechanischen Stabilisierung der Zellmembranen und zur Biosynthese anderer Hormone und Vitamine
- im Blut wird es in Form von **Lipoproteinen** transportiert

LDL: transportiert Cholesterol zu den Zellen
Gefahr der Bildung von Plaques \rightarrow Arteriosklerose, Herzinfarkt = „böses“ Cholesterol

HDL: transportiert Cholesterol zurück zur Leber, Hohe HDL-Blutwerte schützen daher vor Arteriosklerose „gutes“ Cholesterol

schlecht (LDL) lagert Cholesterol im Blutstrom ab

gut (HDL) reguliert Lagerung von LDL transportiert Cholesterol ab

Arterie

Flaque Ansammlung von LDL

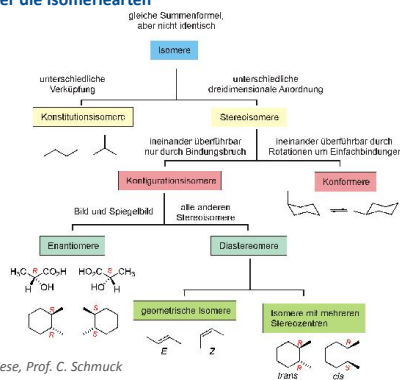
©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

Übersicht über die Isomeriearten



©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck

Kapitel 9: Aufbau und Struktur organischer Verbindungen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

Zusammenfassung

- Kohlenstoff** besitzt eine **Sonderstellung** unter den Elementen
- Hybridisierungs-Modell** beschreibt die Bindungsverhältnisse in Kohlenstoffverbindungen (sp^3 , sp^2 , sp)
- Man unterscheidet **σ -Bindungen** (freie Drehbarkeit) und **π -Bindungen** (keine Rotation um Bindung)
- Chemische und Physikalische Eigenschaften organischer Verbindungen werden durch **funktionelle Gruppen** bestimmt
- Isomere** folgen der **gleichen Summenformel** sind aber trotzdem **nicht identisch** sind
 - Strukturisomere** → Unterschiede in der Konnektivität
 - Stereoisomere** → gleiche Konnektivität, Unterschiede im räumlichen Aufbau
 - Konfigurationsisomere** gliedern sich in:
 - Enantiomere** → Bild und Spiegelbild
 - Diastereomere** → Stereoisomere die sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten
- Kohlenstoffatome mit vier verschiedenen Substituenten** sind **chiral** (= Stereozentrum)
- Absolute Konfiguration** eines Stereozentrums kann durch **R/S-Nomenklatur** bestimmt werden
- Chirale Verbindungen sind **optisch aktiv**
- Racemische Mischungen** sind **1:1-Gemische** von Enantiomeren → **optisch inaktiv**

©Jun.-Prof. M. Giese, Prof. C. Schmuck