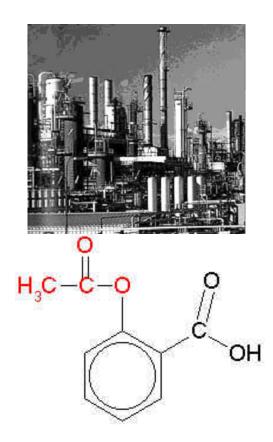
Grundlagen der organischen Chemie

Ein Leitprogramm

für den Grundlagen-Chemieunterricht der Sekundarstufe II



Grundlagen der organischen Chemie

Lektion 1 - Auf Tuchfühlung mit organischen Molekülen

1. 1. Einleitung

Organische Verbindungen und ihre Reaktionen sind schon seit der Antike bekannt. Natürlich hat man ihnen nicht diese Bezeichnung gegeben. Aber wenn von den Druiden oder Kräuterfrauen, Medizinmännern oder Schamanen aus Blätter, Wurzeln oder Blüten ein Heilmittel gebraut wurde, so handelte es sich immer um einen komplexen Extrakt aus organischen Verbindungen. Kochen, backen und die Herstellung von verarbeiteten Lebensmitteln wie Käse, Wurstwaren etc. bedingt chemische Reaktionen aus dem Bereich der organischen Chemie. Die Herstellung von Kosmetika, Farben, Kerzen und Fackeln und vieles mehr bedingt die Isolierung und Umwandlung und Verarbeitung organischer Verbindungen.

Heute ist die organische Chemie ein Synonym für den grossen industriellen Erfolg der angewandten Chemie. Fast ausschliesslich alle synthetisierten und isolierten Produkte können der organischen Chemie zugeordnet werden: Farben, Lacke, Kunststoffe, Medikamente, Lebensmittelzusatzstoffe, Kosmetika und so weiter.

In diesem Semester soll ihnen ein Überblick über dieses wichtige aber ungemein reichhaltige Gebiet der Chemie vermittelt werden. Oder genauer gesagt:

Sie werden sich diesen Überblick mittels Lernprogramm und praktischer Arbeit selber verschaffen!

1. 2. Inhaltsverzeichnis

Lektion 1 - Auf Tuchfühlung mit organischen Molekülen

Lektion 2 - Name und Gestalt

Lektion 3 - Die Alkane, gesättigte Kohlenwasserstoffe als Energieträger

Lektion 4 - Alkene und Alkine:

ungesättigte Kohlenwasserstoffe für die Synthese

Lektion 5 - Benzol – Eine aromatische Verbindung

Lektion 6 - Von den Alkoholen zu den Kohlenhydraten

Lektion 7 - Von Carbonsäuren und Fetten

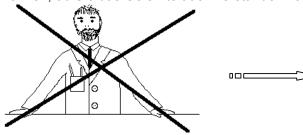
Lektion 8 - Proteine und ihre Funktion

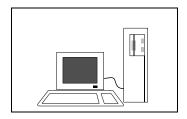
1. 3. Wie funktioniert ein Leitprogramm - Arbeitsanleitung

Chemieunterricht einmal ganz anders!

- Wie man sieht: " Ohne Lehrer "!?!

Sie arbeiten in diesem Programm selbständig: Am **PC mit Word und einem Browser**. Nach jedem Kapitel findet beim Lehrer eine kurzer mündlicher Test statt, so dass Sie kontrollieren können, ob Sie das Gelernte auch verstanden haben.





Nur Lesen wäre ja langweilig!!

Das Programm bietet den Vorteil, dass Sie das Gelernte in Ihrem Tempo durch verschiedene andere Aktivitäten festigen. Es erscheinen deshalb öfters Bilder mit entsprechenden Anweisungen!





Sie lösen die Aufgabe!

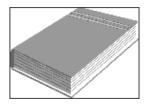
Sie kontrollieren **selbst**, ob Sie das soeben Gelernte auch verstanden haben. Die Lösung befindet sich jeweils am Ende des Kapitels.



Oder - Sie arbeiten im Labor

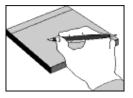
Finden Sie jemanden, der gleich weit ist wie Sie. Gehen Sie dann ins Labor und führen Sie das entsprechende Experiment durch.





Manchmal steht das Wichtigste in einem Buch!

Sie bekommen also Information direkt, ohne Lehrer-Filter! Holen Sie das Buch und lesen Sie den entsprechenden Text.



Doch trotz der vielen Hilfsmittel geht es ohne Köpfchen nicht!

Dieses Bildchen bezeichnet sogenannte **Merksätze**, also Sätze, welche Sie sich unbedingt einprägen sollten.

Lektionenablauf

Zuerst lesen Sie den Theorieteil oder beginnen mit den angeführten Experimenten. Nach jedem Abschnitt hat es kleinere Aufgaben. Sie sollen von Ihnen alleine gelöst werden.

Die Lösung zu allen Aufgaben finden Sie am Ende von jedem Kapitel.

Bearbeiten Sie dieses Kapitel so lange, bis sie sich sicher fühlen. Schreiben sie ein Lernjournal, das geben sie dann ab.

Lernziele:

- 1. Sie wissen, weshalb der Kohlenstoff eine Sonderstellung in der Familie der chemischen Elemente einnimmt.
- 2. Sie beherrschen verschiedene Darstellungsformen organischer Verbindungen, so die Lewis-Schreibweise und die Strich- oder Skelettformel-Schreibweise.
- 3. Sie können die systematische Einteilung der Kohlenwasserstoffe nachvollziehen.

1. 4. Die Sonderstellung der Kohlenstoffverbindungen

Neben Kohlenstoff sind nur noch wenige Elemente am Aufbau der organischen Verbindungen beteiligt, so etwa H, O, N, S und P, selten noch Halogenide. Dennoch gibt es viel mehr bekannte organische (~ fünf Millionen) als anorganische Verbindungen (~100'000).

Diese Vielfalt liegt in den besonderen Eigenschaften des Kohlenstoffs begründet. Der Kohlenstoff kann sich nämlich als grosse <u>Ausnahme praktisch</u> **unbegrenzt mit sich selber verbinden**, zu Ketten, Ringen, Netzen, Brücken etc.

Woran liegt das?

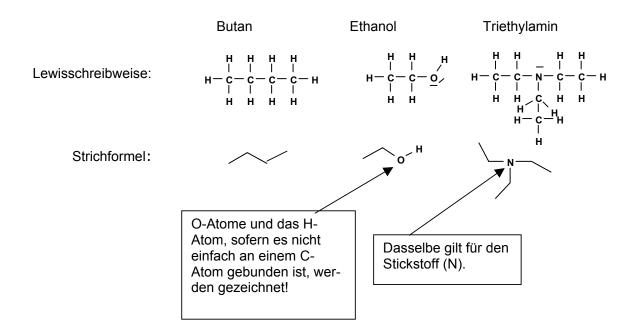
Begründet ist dies im Umstand, dass sich der Kohlenstoff, wenn nicht mit sich selber, so doch meist mit Wasserstoff bindet (siehe Kohlenwasserstoffverbindungen). Die Elektronenwolken der C-C, respektive der C-H-Bindung sind ähnlich kompakt. Die Ladungsverteilung ist sehr symmetrisch, die Elektronegativitätsdifferenz also klein. Reaktionen an C-C- oder C-H-Bindungen benötigen wegen dieser Kompaktheit (und trotz der kleinen Δ EN) sehr grosse Aktivierungsenergien, man sagt auch, diese Bindungen seien (kinetisch) inert.

Ein Beispiel gefällig?

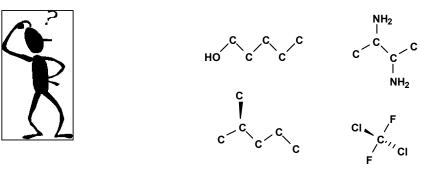
'konjugierte' Doppelbindungen

1. 5. Die Darstellung der Verbindungen in der organischen Chemie

Kohlenwasserstoff-Verbindungen werden häufig so dargestellt, dass die H-Atome weggelassen werden und die C-C-Bindungen nur als Striche dargestellt werden. Andere Atome müssen aber bezeichnet werden. Eine solche Darstellungsform nennt man **Skelett- oder Strichformel**:

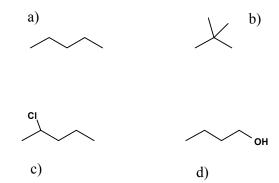


Aufgabe 1.1. Zeichnen Sie die fehlenden H-Atome bei diesen Verbindungen ein:



Aufgabe 1.2. Nun zeichnen Sie die Strichformeln der Verbindungen von Aufg. 1.1. auf.

Aufgabe 1.3. Zeichnen Sie die Lewisformeln folgender Verbindungen auf:



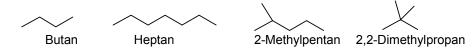
1.6. Die Einteilung der Kohlenwasserstoff-Verbindungen

Da die Welt der organischen Moleküle so vielfältig ist, kann eine systematische Einteilung der Verbidnungen nur nützlich sein. Um es uns am Anfang etwas leichter zu machen, beschränken wir uns in diesem Unterkapitel nur einmal auf Verbindungen mit den beiden Elementen C und H. Die nennt man daher auch Kohlenwasserstoff-Verbindungen (KW).

Alkane oder gesättigte KW:

Offenkettige oder verzweigte Verbindungen: Summenformel C_nH_{2n+2}

Beispiele:



<u>Zyklische (ringförmige) Kohlenwasserstoffe.</u> Diese beissen sich also in den Schwanz, was zwei C-H-Bindungen kostet. Summenformel C_nH_{2n}

Beispiele:

Cyclobutan

Cyclopentan

Cyclohexan

Cyclohexan

Cycloheptan

Alkene und Alkine, sogenannte ungesättigte KW:

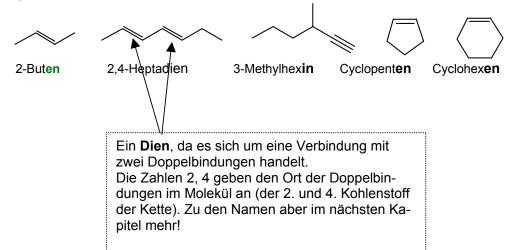
Die <u>offenkettigen Alkene</u> tragen eine oder mehrere C-C-Doppelbindungen. Dies geht natürlich auf Kosten der Anzahl Wasserstoffatome. Bei <u>einer</u> Doppelbindung in einer Verbindung ist die Summenformel immer: C_nH_{2n} Bei zwei Doppelbindungen (Diene): C_nH_{2n-2} usw.

Die <u>offenkettigen Alkine</u> sind eher selten und tragen C-C-Dreifachbindungen. Hier ist die Summenformel dann bei einer Dreifachbindung: C_nH_{2n-2}

Bei zwei Dreifachbindungen (Diine): C_nH_{2n-6} usw.

Auch bei den Alkenen und Alkinen gibt es neben den offenkettigen oder verzweigten auch die zyklischen Varianten. Es liegt auf der Hand, dass damit wieder zwei weitere H-Atome wegfallen.

Beispiele:



Aufgabe 1.4.

Zeichnen Sie die Verbindungen Butan und 2-Methylpentan (Beispiele bei den Alkanen) als Lewisformel auf und geben Sie dann noch die Summenformel an.

Aufgabe 1.5.

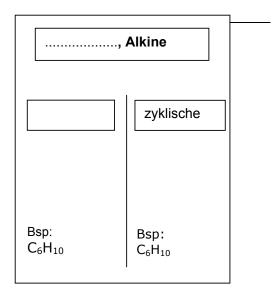
Geben Sie die Summenformel für Cyclopentan, 2,4-Heptadien, 3-Mehtylhexin und Cyclopenten an.

Aufgabe 1.6.

Füllen Sie die folgende Systematik aus:

Kohlenwasserstoffe

Alkane	
Bsp: C ₆ H ₁₄	



Zum Schluss



Studieren Sie http://www.oci.unizh.ch/edu/lectures/material/AC_BII/index.html und http://www.oci.unizh.ch/edu/lectures/material/AC_BII/Kap2/kap2.html

Lektion 2 - Name und Gestalt

- 2.1. Die funktionellen Gruppen
- 2.2. Gleiche Summenformel, anders verknüpft: Konstitutionsisomere
- 2.3. Die Namensgebung in der organischen Chemie

Lernziele:

- 1. Sie wissen was eine funktionelle Gruppe ist und kennen ihren Aufbau
- 2. Sie können einfache organische Verbindungen benennen oder zeichnen.
- 3. Sie kennen den Begriff der Konstiutionsisomere.
- 4. Sie können die Nomenklatur-Regeln 1-7 anwenden.

2.1 Die funktionellen Gruppen

Natürlich gibt es nicht nur Kohlenwasserstoffverbindungen in der organischen Chemie. So wichtig diese für die Herstellung von Kunststoffen sind (siehe Lektion 3, Alkene), umso seltener kommen sie in der belebten Natur vor.

Üblicherweise tragen organische Verbindungen auch Sauerstoff-, Stickstoff- oder seltener Schwefelatome. Je nach Stellung in der Verbindung definieren sie dann eine funktionelle Gruppe (oder Stoffklasse), da dadurch das chemische Verhalten und die physikalischen Eigenschaften eines Stoffes sehr ähnlich wird. Diese Gruppen sind also sehr informativ!

Beispiel: Alle Alkohole (-O-H-Gruppe) und Carbonsäuren (-COOH) bilden Wasserstoffbrückenbindungen.

Alkohole geben aber im Gegensatz zu Carbonsäuren nie ihr Proton ab.

Tabelle 2.-1: Funktionelle Gruppen:

Stoffklasse:	Funktionelle Gruppe:	Name: (mit C ₃) Strukturformel:
Alken	Doppelbindung	Propen
Alkin	Dreifachbindung	Propin
Alkohol	Hydroxyl-Gruppe	2-Propanol
Halogen-KW:	Halogenatom	1-Chlorpropan
Amin	Amino-Gruppe	1-Aminopropan (1-Propylamin)
Aldehyd	Carbonyl-Gruppe	Propanal
Keton	Carbonyl-Gruppe	2-Propanon
Carbonsäure	Carboxylgruppe	Propansäure

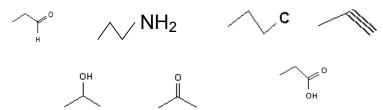


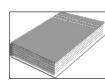
Schauen Sie sich nun dieses Kapitel auf folgender Seite an: http://www.oci.unizh.ch/edu/lectures/material/AC_BII/Kap2/kap2.html#2.1 Sie werden dort die englischen Ausdrücke finden, was aber nichts schadet, da die wichtigste chemische Literatur in englisch geschrieben ist. Versuchen Sie dann die rechte Spalte (Strukturformel) der Tabelle mit den Bausteinen, die Sie unter Aufgabe 2.1. finden, zu ergänzen.

Aufgabe 2.1.



Strukturformeln: Klicken Sie die Formeln an und kopieren Sie sie in die Tabelle der funktionellen Gruppen (mit Copy und Paste)!





Aufgabe 2.2.

Lesen Sie in ihrem Buch (Baars: Grundkenntnisse Chemie) folgende Sei-

ten: Alkohole, Ketone und Aldehyde: Seiten 101 – 105

Carbonsäuren: Seite 109

Aufgabe 2.3.

Wie unterscheidet sich ein Keton von einem Aldehyd?

2. 2. Gleiche Summenformel - aber anders verknüpft: Konstitutionsisomere

Die Verbindungen in der organische Chemie werden nach ganz bestimmten Regeln benannt, nach der IUPAC – Nomenklatur. Die IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) fast diese Regeln in einem mehrere hundert Seiten starken Buch zusammen. Dies zur Komplexität der Problematik.

Wir wollen hier nur die einfachsten Grundregeln für KW und Verbindungen mit einfachen funktionellen Gruppen betrachten. Anderen Stoffklassen wie z. B. Stereoide, Alkaloide, Purine etc. lassen wir ausser acht.

Das Grundgerüst der meisten organischen Verbindungen leitet sich von den einfachen und nicht verzweigten Kohlenwasserstoffen ab. Deren homologe Reihe hat die Summenformel $\mathbf{C_nH_{2n+2}}$. Die Namen dieser Verbindungen sind aus der untenstehenden Tabelle zu entnehmen, wobei die ersten vier historisch begründet sind und die übrigen sich aus griechischen Zahlwörtern und der Endung –an (bei Alkanen!) zusammensetzen.



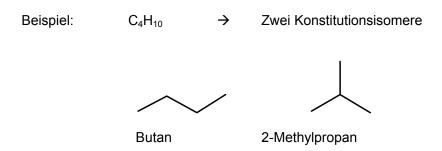
Tabelle 2.-2 Die Namen nicht verzweigter Alkane

Name	Summenformel	Isomerenzahl	Sdp. (°C)
Methan	CH ₄	-	
Ethan	C ₂ H ₆	-	
Propan	C_3H_8	-	
Butan	C ₄ H ₁₀	2	
Pentan	C ₅ H ₁₂	3	
Hexan	C ₆ H ₁₄	5	
Heptan	C ₇ H ₁₆	9	
Octan	C ₈ H ₁₈	18	
Nonan	C_9H_{20}	35	
Decan	$C_{10}H_{22}$	75	
Tetradecan	C ₁₄ H ₃₀	1858	



Was bedeutet die Kolonne ganz rechts (Isomerenzahl)???

Für Alkane, die mehr als drei Kohlenstoff-Atome tragen, sind auch Verzweigungen möglich. Dies führt bei gleicher Summenformel zu unterschiedlichem Molekülen, sogenannten **Konstitutionsisomeren**.





Aufgabe 2.4.

Lernen Sie die Namen der ersten 10 KW aus Tabelle 2.-2

Aufgabe 2.5.

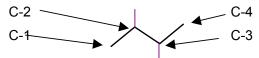
Zeichnen Sie alle fünf Konstitutionsisomere der Summenformel C_6H_{14} auf.

2. 3. Die Namensgebung in der organischen Chemie – Nomenklatur

- 1. Die ersten vier Alkane tragen historische Namen, dann folgen Namen, die auf griechischen Zahlwörter beruhen. Die Endung ist
 - -an für Alkane,
 - -en für Alkene (Doppelbindungen, ungesättigt) und
 - -in für Alkine (ungesättigt, Dreifachbindung).
- 2. Die längste Kette bestimmt den Stammnamen (siehe Tabelle 2.-2).
- 3. Dem Stammnamen werden die Namen der **Seitenketten, der sog. Alkyl-Reste** vorangestellt. Diese enden dann mit **-yl** anstelle von an.

- 4. Um die Verknüpfungsstelle der Seitenketten zu definieren, wird die Hauptkette so durchnumeriert (C-Atome!), dass sich die kleinsten Zahlen ergeben.
 - Bsp.: 2-Methylbutan, nicht 3-Methylbutan.

5. Gleiche Seitenketten werden durch Zahlwörter zusammengefasst: (di, tri, tetra, penta). Bsp.: 2,3-**Di**methylbutan.



6. Verschiedene Seitenketten werden alphabetisch geordnet.

Bsp.: 3-<u>E</u>thyl-2,2-di<u>m</u>ethylpentan. Und nicht etwa

2,2-Dimethyl-3-Ethylpentan (siehe 4.)



7. Funktionelle Gruppen:

Bei **Halogen-KW** wird der Halogenname an den Anfang gestellt: Bsp. 2-Chlorpropan

Bei **Alkoholen, Aldehyden, Ketonen** und **Carbonsäuren** enden die Stammnamen mit den jeweiligen Suffixen: -ol, -al, -on und –säure. Ist die funktionelle Gruppe perifer (C-1), wird die 1 nie geschrieben. Bei Ketonen ist diese Anordnung aber logischerweise ausgeschlossen. Bsp. Butanol, Propanal, 3-Octanon, Pentansäure

Bei **Aminen** kommt die Endung –amin hinter den Stammnahmen, der als Alkylrest betrachtet wird: Bsp. Pentylamin.

8. Zum Schluss: Es gibt natürlich auch Verbindungen mit mehreren funktionellen Gruppen. Dann herrscht eine Hierarchie vor. Dies geht aber zu weit. Wir merken uns folgendes. Carbonsäuren sind dominant vor Aldehyden und Ketonen, bilden also das Suffix (Endung). Bei Alkoholen und Aminen mit anderen stärkeren funktionellen Gruppen kommt deren Benennung mit dem Präfix (Vorsilbe) Hydroxy -, resp. Amino- zustande. Beispiel: 2-Hydroxy-4-aminoheptansäure.



Lesen Sie bitte das entsprechende Kapitel in ihrem Buch auf Seite 61 – 62, unter Kapitel 7.4 nach. Beachten Sie speziell die Abbildung 7.17.



Gehen Sie dann ins Internet, repetieren und vertiefen Sie den Stoff unter www.oci.unizh.ch/edu/lectures/material/AC_BII/Kap2/kap2.html



Aufgabe 2.6

Zeichnen Sie folgende Verbindungen:

- 1) 3-Methyl-2-heptanol
- 2) 2,3-Dimethylhexanol
- 3) 3,3-Diethyl-2-methyloctan
- 4) 1,2-Dichloro-1,1,2,2-tetrafluoroethan (Freon 114)



Aufgabe 2.7

Benennen Sie folgende Verbindungen:

Lektion 3 -Die Alkane, gesättigte Kohlenwasserstoffe als Energieträger

- 3.1. Einleitung
- 3.2. Alkane eine träge Stoffklasse
- 3.3. Alkane als Energielieferanten Die Verbrennung mit Sauerstoff
- 3.4. Die Synthese von Halogenalkanen Die radikalische Substitution

Lernziele:

- Sie wissen, woraus Erdgas und Benzin gewonnen werden
- Sie wissen, was in einer Raffinerie geschieht und was "Cracken" bedeutet
- Sie kennen die wichtigsten Reaktionen der Alkane, wie die Verbrennung und die radikalische Substitution
- Sie kennen die wichtigsten Anwendungen von Halogenalkanen.

3.1 Einleitung

Alkane weisen, wie wir jetzt wissen, nur C-C- und C-H-Bindungen auf. Man kann getrost sagen, chemisch sind sie eher eine unspektakuläre Stoffklasse. Dennoch wird diese Lektion eine der längsten dieses Lernprogramms sein, weil:

- 1. Wir betrachten die Rolle der Alkane als Energieträger und woraus sie gewonnen werden
- 2. Wir schauen uns die wenigen Reaktionen der Alkane an und stossen dabei auf
- 3. die wichtige Stoffklasse der Halogenalkane.

Die Alkane sind sogenannt **gesättigte Verbindungen**. Das heisst, dass jedes Atom die grösstmögliche Anzahl Bindungspartner aufweist. Eine Übersicht über die Benennung der Alkane finden sie ja in Lektion 2 (im Link zu CheMystry auch die entsprechenden Siedetemperaturen).

3.2 Alkane – eine träge Stoffklasse

Alkane weisen eigentlich **keine funktionelle** Gruppe auf, deshalb reagieren sie auch sehr träge. Aber sie reagieren natürlich auch auf eine ganz typische Weise mit bestimmten Stoffen (siehe 3.4.). Die häufigste Reaktion ist die **Verbrennung** (siehe Kap. 3.3.). Chemisch ist dieser Vorgang allerdings sehr nutzlos, da die entstandenen Produkte nicht mehr weiter verwendet werden können.

Zu Säuren, Basen oder unedlen Metallen (Redoxreaktion) verhalten sich die Alkane jedoch gleichgültig, man nennt sie daher auch **Paraffine** (lat. *parum affinis*: wenig teilnehmend).

Diese **Reaktionsträgheit** lässt sich durch ihre Struktur erklären:

- Die Alkane sind gesättigt jede Umwandlung hat ein Auflösen einer Bindung zur Folge.
- C-H-Bindung sind sehr stabil (hohe Bindungenergie). Die Bindung ist unpolar und daher werden auf angreifende Teilchen (fast) keine Kräfte ausgeübt.
- Die C-C-Bindung ist etwas schwächer aber durch die vielen H-Atome sehr gut gegen Angriffe räumlich abgeschirmt.

Das Aufbrechen der Bindungen benötigt also grosse Aktivierungsenergien. Diese kann nur durch energiereiche Teilchen aufgebracht werden. Somit bleibt uns die thermische Verbrennung oder bestenfalls die katalytische Verbrennung, um die Alkane zur Reaktion zu bringen. Diese Tatsachen erklären, dass Erdöl ein so stabiles Produkt ist. Erdöl ist ein Gemisch aus Unmengen verschiedener (Cyclo-) Alkane.



Lesen Sie in ihrem Chemiebuch Kapitel 7.4. 'Eigenschaften und Benennung der Alkane'. Repetieren sie gerade noch die Stammnamen der Alkane!

Sie können zur Repetition und Vertiefung auch Folgendes konsultieren:



http://www.uni-siegen.de/dept/fb08/abteil/org/org1/vorlesung/kapitel2/sld014.htm

http://www.oci.unizh.ch/edu/lectures/material/AC BII/Kap2/kap2.html#2.3

http://www.uni-giessen.de/fb14/vorlesung/einfuehrung_oc/3000main.htm oder http://www.oci.unizh.ch/edu/lectures/material/AC_BII/Kap1.html#1.5

Aufgabe 3.1



Zeichnen sie die Lewisformeln von

- Pentan
- Heptan
- Decan

Aufgabe 3.2

Geben Sie drei Argumente an, weshalb Alkane so reaktionsträge sind.

Aufgabe 3.3

Sie haben auf einer Site die Hybridisierung am Methanmolekül studiert. Wie sieht dabei die Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffs aus?

Aufgabe 3.4

Wie erklärt man sich, dass die Siedepunkte in der homologen Reihe der Alkane mit zunehmender Molekülgrösse ansteigen?

3.3. Alkane als Energielieferanten – Die Verbrennung mit Sauerstoff

In der BRD werden heute noch 60% der Energie aus Erdöl und Kohle gewonnen. Die Tendenz ist nach den neusten politischen Vorgaben (Ausstieg aus der Kernkraft) eher steigend. Die Alkane sind die **Hauptbestandteile des Erdöls** und daher für unsere Gesellschaft eigentlich überlebenswichtig.

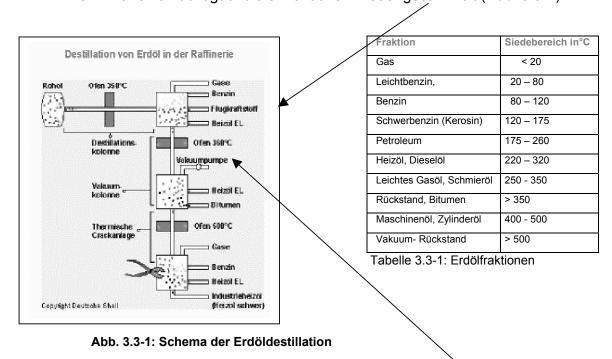
Alkane sind nicht nur wichtige Energieträger, sie sind auch die Rohstoffe der Petrochemie und daher der gesamten chemischen Industrie.



Wir werden uns in diesem Kapitel mit der Rolle der Alkane als Energieträger und als Rohstoff auseinandersetzen.

3. 3. 1 Wie werden Alkane gewonnen – die Raffinerie

Die Gewinnung der verschiedenen Alkane aus Erdöl geschieht in einer Raffinerie. Eigentlich handelt es sich hier um eine einfaches Trennverfahren der fraktionierten Destillation. Bei 300-400°C werden zuerst die kleineren Alkane verflüchtigt und als Fraktionen wieder gesammelt (Abb. 3.3-1).



Die höher siedenden Fraktionen werden mittels Vakuumdestillation gewonnen, da sich der Siedepunkt bei vermindertem Druck senkt.





Ergänzen Sie Tabelle 2.2 durch die fehlenden Siedepunkte der aufgeführten Alkane. Finden sie die Quellen aus Literatur oder den angegebenen Homepages.

Aufgabe 3.6

Welche gesättigten KW aus Tabelle 2.2 treffen wir im Benzin an? (nebenbei: ist Benzin ein Reinstoff?)



Lesen Sie im ihrem Buch zur Vertiefung Seite 59 "Benzin, ein…" und die Seiten 77 – 84, 86 und 87 (ohne den Abgaskatalysa-

tor). Lassen sie sich durch die leicht unterschiedlichen Siedebereiche der Fraktionen nicht verwirren. Kapitel 9.2 ist interessant und freiwillig.

3. 3. 2 Das Cracken – Die Herstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe

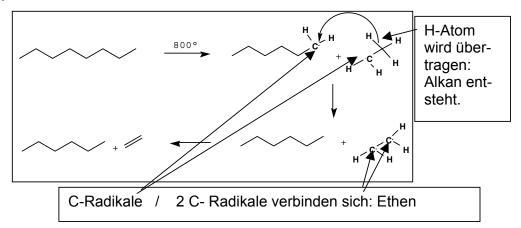
Da sich die Produkteverteilung der Erdöldestillate nicht mit den Ansprüchen der Verbraucher, des Marktes deckt, müssen die Kohlenwasserstoffe weiter verarbeitet, das heisst umgewandelt werden. Grundsätzlich besteht ein höherer Bedarf an kürzeren KW und, speziell für die Kunststoffchemie, an ungesättigten Kohlenwasserstoffen (siehe Lektion 4). Dieses Vorgehen nennt sich **Cracken** (Brechen) und **Reformieren**.

- Beim **Cracken** werden also die KW gebrochen, verkürzt. Dabei entstehen im allgemeinen immer auch einfach ungesättigte KW.
- Das Reformieren, auf das nicht weiter eingegangen werden soll, verwandelt ungesättigte Alkane in verzweigte, ungesättigte und auch aromatische Verbindungen.

Das thermische Cracken

Wir wollen uns nur dieses Verfahren etwas genauer anschauen, die übrigen sind ebenfalls in ihrem Lehrbuch beschrieben.

Das Hauptprodukt des thermischen Crackens ist das Ethen. Durch geschickte Wahl der Bedingungen (Temperatur, Zeit, evt. Katalysator oder Zugabe von Wasserdampf) kann der Ethen-Anteil auf bis zu 35% erhöht werden. Grundsätzlich wird nun dabei die Temperatur so stark erhöht (800°C), dass die C-C-Bindungen brechen. Dies geschieht homolytisch, das heisst das Elektronenpaar wird sauber getrennt und es entstehen zwei Bruchstücke mit **ungepaarten Elektronen**, sog. **Radikale**. Diese sind sehr kurzlebig und unter Umlagerung eines H-Atoms vom einen Bruchstück auf das andere bildet sich ein gesättigter und ein ungesättigter KW aus:





Aufgabe 3.7

Ein Gemisch aus Decan und Octan wird thermisch gespalten (Cracken). Es entstehen die Alkene Ethen und Propen. Was für Alkane liegen noch vor, wäre das Spalten zu 100% gelungen?



Mehr zu diesem Thema finden sie auch auf folgender Homepage: http://www.uni-siegen.de/dept/fb08/abteil/org/org1/vorlesung/kapitel3

Oder finden sie selber etwas zum Thema Cracken mit der genialen Suchmaschine <u>www.google.com</u>

3. 3. 3 Die Verbrennung mit Sauerstoff

Natürlich gibt es noch weitere Reaktionen mit Alkanen. Die wichtigste ist wohl die simple Verbrennung mit Sauerstoff. Hier zeigt sich, weshalb KW vor allem (70%) als Energielieferanten genutzt werden. Bei der Verbrennung wird sehr viel Energie in Form von Wärme frei. Es handelt sich also um eine exotherme Reaktion.

Warum ist das so? Aus den relativ apolaren C-H und unpolaren C-C und O=O-Bindungen werden stark polare C=O- und H-O-Bindungen hergestellt. Diese Bindungen sind stärker und die frei werdende Energie ist die Differenz der Bindungsenergien. Anders ausgedrückt kann man sagen: die KW sind energiereicher als die Verbrennungsprodukte CO_2 und H_2O .

Beispiel Erdgas: Hauptbestandteil Methan

$$CH_4 + 2 O_2 \longrightarrow 2 H_2O + CO_2 \Delta H = -890 kJ$$

Diese Art von Energiegewinnung ist natürlich für unsere Gesellschaft äusserst wichtig (Heizen, Transport, Strom), chemisch ist sie absolut einfälltig, da die Verbrennungsprodukte nicht mehr nutzbar sind. Auch ist dieses Verfahren der Energiegewinnung deshalb **nicht nachhaltig** und daher für die Zukunft unserer Zivilisation äusserst problematisch.



Aufgabe: 3.8.

Berechnen Sie die freiwerdende Reaktionsbildungsenergie für die Verbrennung von einem Mol Glukose (C₆H₁₂O₆), Ethanol (CH₃CH₂OH), und Octan. Benützen Sie folgende Daten:

<u>rbindung: ∆H</u>	_m (kJ/ Mol)
CO ₂	-393
H_2O	-242
Glucose	-1260
Ethanol	-235
Octan	-208
O_2	0

Die Rechnung geht so:

Summe ΔH_m Produkte – Summe ΔH_m Edukte = freiwerdende Energie.

Aufgabe 3.9.

Rechnen sie die Resultate von 3.8. auf 100 g je Substanz um. Ordnen sie nun die drei Stoffe nach ihrem Energieinhalt pro Masse und diskutieren Sie ihren Befund.

Aufgabe 3.10.

Was verstehen Sie darunter, dass die Verbrennung fossiler Verbindungen nicht nachhaltig ist?



Lesen Sie in ihrem Buch den Text von Kapitel 7.5 "Die Verbrennung von Alkanen".

3.4 Die Synthese von Halogenalkanen – Die radikalische Substitution

In diesem Kapitel werden wir einen ersten Reaktionsmechanismus antreffen. Das Einwirken von Halogenmolekülen unter Lichteinfluss ist sehr gut untersucht und deshalb kann man hier etwas genauer zeigen, was eigentlich passiert. Die Produkte, die entstehen, sog. **Halogenalkane**, sind sehr wichtig in der Chemie. Allerdings werden sie nicht so hergestellt, wie wir das jetzt besprechen, also mittels radikalischer Substitution. Der Grund ist einfach: die Reaktion ist nicht kontrollierbar. Dennoch schauen wir uns die Sache einmal an.

Substitution = Ersetzen



Gehen sie ins Labor. In der Kapelle finden sie alles was sie brauchen. **Schutzbrille** aufsetzen!!

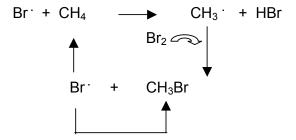
Damit sie nicht ins schwitzen kommen, schreiben sie sich diese Schritte kurz ab:

- 1. Nehmen sie zwei grosse Reagenzgläser und füllen Sie sie etwa zu einem Drittel mit Hexan
- 2. Stellen sie die beiden Reagenzgläser in das passende Gestell und geben Sie je drei Tropfen Bromlösung zu.
- 3. Umwickeln Sie eines vollständig mit Aluminiumfolie, sodass auch von oben kein Licht eintreten kann.
- 4. Stellen Sie nun die Tischlampe an und richten Sie den Lichtstrahl 5 Minuten auf beide Reagenzgläser.
- 5. Schalten Sie das Licht aus und vergleichen Sie die Farbe der beiden Lösungen.
- 6. Schreiben Sie ihre Beobachtungen auf und machen Sie sich einen Reim daraus (wissenschaftlich: Hypothese).

Also, ohne Licht geht nichts. Das Licht hat einen wichtigen Einfluss, aber wohl kaum auf das Hexan selber. Was bleibt, ist die Bromlösung mit dem molekularen Brom. Ein Grund, weshalb Halogenmoleküle so ungemein aggressiv sind, ist ihre schwache Bindung (unpolar) und die Abstossung durch ihre an Elektronen reichen Valenzschalen. Die Energie des Lichtes genügt, die Moleküle zu spalten und zwar genau in der Mitte. Da zwei gleiche Teile entstehen, spricht man von einer homolytischen Spaltung (homo: gr. gleich).

Die Startreaktion benötigt also Licht:

Die Kettenreaktion folgt: Das eine Radikal greift das Alkan an und entreisst ein H-Atom. Die folge ist die Bildung eines Alkyl-Radikals. Dieses wiederum spaltet ein Brommolekül homolytisch, der Kreislauf beginnt von neuem mit einem *anderen* Alkan oder mit dem Bromalkan zum Dibromalkan:



Die Reaktion wird abgebrochen, wenn

- 1. sich zwei Radikale treffen
- 2. kein molekulares Brom mehr vorhanden ist
- 3. oder das Licht wegbleibt und alle Radikale verbraucht sind (siehe 1.).

So kann zum Beispiel aus zwei Methylradikalen Ethan enstehen:

Die Reaktion führt also zwangsläufig zu einer Vielzahl von Nebenprodukten. Besonders aber zu mehrfach substituierten Halogenalkanen (also beim Methan von CH₃Br bis zu Tetrabromkohlenstoff CBr₄)

Die Reaktionsgleichung ist simpel, zeigt jedoch nicht die Nebenreaktionen auf und was hinter dem Mechanismus steckt:

$$CH_4 + Br_2 \longrightarrow CH_3Br + HBr$$



Sollte ihnen das zu wenig anschaulich sein, das Internet kann da etwas abhelfen. Starten Sie folgende Seiten auf und Sie werden Videoclips sehen können:

Klicken Sie das linke untere Feld im Rahmen an. Sie sehen die Reaktion mit Chlor und Methan (Start- und Kettenreaktion) räumlich schön dargestellt.

Hier finden sie auch die Nebenreaktionen (Mehrfachsubstitution) aufgezeigt, deshalb ist das ganze etwas chaotisch:

http://www.hschickor.de/sr.htm



Lesen Sie in ihrem Buch zur Ergänzung und Vertiefung auch das entsprechende Kapitel 7.6 (Seite 65, 66)

Die Bedeutung der Halogenalkane ist aber noch vielfältiger als in unserem Chemiebuch dargestellt:

Halogenalkane haben viele Gesichter

Halogenalkane sind für den Chemiker wichtige Zwischenprodukte auf dem Weg vom Rohstoff Erdöl zu neuen Stoffen. Auch in vielen Bereichen des täglichen Lebens haben die Halogenalkane Einzug gehalten.

Werkstoffe. Der Kunststoff **PVC** (Polyvinylchlorid) wird zur Fertigung von Schläuchen, Fussbodenbelägen oder Haushaltsgegenständen eingesetzt. Vielseitige Verwendung findet Teflon (Polytetrafluorethen). Dieser Stoff zeichnet sich durch eine hohe thermische und chemische Beständigkeit aus. Daher wird er bei der Herstellung von Laborgeräten, im Fahrzeugbau und in der Elektrotechnik eingesetzt. Teflon besitzt zudem Antihafteigenschaften und dient daher als Pfannenbeschichtung.

Wirkstoffe. Auch zur Insektenbekämpfung verwendet man Halogenalkane. Beispiele sind Lindan (γ-Hexachlorcyclohexan) und das früher eingesetzte **DDT** (Dichlordiphenyltrichlor-ethan).

Als **Narkosemittel** wird Halothan (2-Brom-2-chlor-1,1,1-trifluorethan) genutzt. Das früher gebräuchliche **Chloroform** (Trichlormethan) steht im Verdacht, Krebs zu erregen.

Lösungsmittel. In chemischen Reinigungen findet man an Stelle des feuergefährlichen Waschbenzins unter anderem 1,1,1-Trichlorethan als Lösungsmittel. **Dichlormethan** (Methylenchlorid) ist ein gutes Lösungsmittel für alle Fette und Öle. Selbst Harze, Kunststoffe und Lacke können darin gelöst werden. Wegen der niedrigen Siedetemperatur ist Dichlormethan auch als Extraktionsmittel sehr gut geeignet. So wird damit auch Koffein aus Kaffee herausgelöst. Andere Halogenalkane wie Trichlorfluormethan haben ein geringeres Lösungsvermögen, sie werden zur schonenden Reinigung von Leder und Pelzen eingesetzt.

Treibgase und Kältemittel. In Spraydosen werden Chlorfluoralkane (Freone oder Frigene) als Treibgase benutzt. Die gleichen Substanzen findet man in Kühl- und Gefrierschränken sowie in Klimaanlagen als Kältemittel. Die Chlorfluoralkane stehen im Verdacht, die Ozonschicht in der Stratosphäre zu gefährden. Bei einem Abbau der Ozonschicht gelangt die ultraviolette Strahlung der Sonne verstärkt bis zur Erdoberfläche und schädigt Menschen, Tiere und Pflanzen.

Giftigkeit von Halogenalkanen. Ähnlich wie das in der Medizin gebräuchliche Halothan wirken viele andere Halogenalkane narkotisch. Das Einatmen dieser Stoffe kann durch Atem- oder Kreislauflähmung zum Tode führen. Diese Gefahr ist vor allem beim Umgang mit leicht verdampfbaren Stoffen zu beachten. Zudem beeinflussen Halogenalkane auch den Herzrhythmus. Herzstillstand ist daher eine häufige Todesursache bei der Vergiftung mit Halogenalkanen. Die hohe Sterblichkeit bei der veralteten Narkose mit Chloroform ist so zu erklären. Bei Leber- und Nierenschäden sind es Abbauprodukte (Metaboliten), die Membranen in Leber und Niere zerstören. Auch sehr reaktionsträge Halogenalkane können im Körper zu hochgiftigen Stoffen metabolisiert werden.

Reaktionsträge Halogenalkane werden in der Umwelt gespeichert. Über die Nahrungskette werden diese dann im Fettgewebe angereichert. Eine Gefährdung tritt ein, wenn Fettpolster abgebaut werden und es zu hoher Konzentration an Halogenalkanen im Blut kommt. Aufsehen erregten Pressenotizen über den Gehalt von Pestiziden in der Muttermilch.

Einige Halogenalkane oder ihre Metaboliten reagieren mit Aminen und übertragen den Alkyl-Rest. Diese *Alkylierung* kann auch an den Amino-Gruppen der Nucleinsäuren ablaufen. Die Veränderung der Zellinformation in Körperzellen kann Krebs auslösen. Bei Keim- oder Embryozellen sind *mutagene oder teratogene (embryoschädigend)* Wirkungen zu befürchten.



Aufgabe 3.11

Was verstehen Sie unter einem Radikal?

Aufgabe 3.12

Was ist eine homolytische Spaltung?

Aufgabe 3.13

Wann wird die Kettenreaktion bei der radikalischen Substitution abgebrochen?

Aufgabe 3.14

Was ist DDT (Stoffklasse, Verwendung)?

Aufgabe 3.15

Warum sind Halogen-Moleküle gefährlich?

Lektion 4 - Die Alkene und Alkine: ungesättigte Kohlenwasserstoffe und ihre Verwendung

- 4.1. Einleitung
- 4.2. Alkene, eine reaktionsfähige Stoffklasse:
 - 4.2.1. Die elektrophile Addition
 - 4.2.2. Alkene als Bausteine der Kunststoffe
- 4.3. Klassifizierung von Kunststoffen

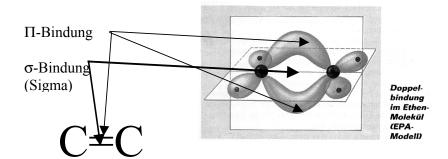
Lernziele:

- Sie wissen, was gesättigte von ungesättigten Verbindungen unterscheidet
- Sie wissen, was man unter elektrophiler Addition versteht.
- Sie kennen PVC und Teflon und wissen, woraus sie hergestellt werden.
- Sie verstehen die Begriffe Thermoplast, Duroplast, Elastomer.

4.1 Einleitung

Stoffe mit Mehrfachbindungen zwischen Kohlenstoffatomen nennt man 'ungesättigt', weil ihre Doppel- oder Dreifachbindung (Alkine) andere Atome oder Moleküle anlagern (addieren) können.

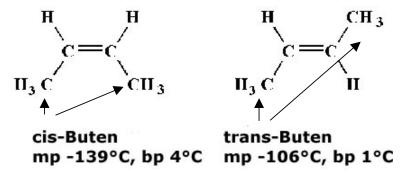
Anmerkung: Da für Alkine ähnliches gilt wie für Alkene, werden sie nicht speziell besprochen.





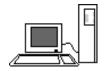
Wichtig ist bei ungesättigten Verbindungen, dass die Doppel - oder Dreifachbindung nicht drehbar ist.

Dies führt zu den bereits erwähnten Stereoisomeren (Z oder cis, E- oder trans), man spricht hier auch von Konformationsisomeren.



Sie sehen auch, dass die physikalischen Eigenschaften nicht dieselben sind!

Würden die Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt, hiessen die Verbindungen cis-2,3-Dichlor-2-buten und trans-2,3-Dichlor-2-buten!



Repetieren Sie die Nomenklatur mit Hilfe folgender Homepage:

 $\label{lem:http://www.uni-siegen.de/dept/fb08/abteil/org/org1/vorlesung/kapitel4_5/sld003.htm oder$

http://www.oci.unizh.ch/edu/lectures/material/AC_BII/Kap3/kap3.html#3.1

Weitere Unterlagen im Internet finden Sie unter folgenden Homepages:

http://library.thinkquest.org/3659/orgchem/alkenes-alkynes.html

Zu den Bindungsverhältnissen (Alkene anklicken).

http://www.uni-giessen.de/fb14/vorlesung/einfuehrung oc/c000frm.htm



Lesen Sie das entsprechende Kapitel in ihrem Buch Kapitel 8.1 (Alkene und Alkine) die Seite 67.

Die Bedeutung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe ist vielfältig:

- Grundchemikalien f
 ür die chemische Synthese
- Grundchemikalien für viele Kunststoffe Polymerisation (Kap. 4.3)
- Ethin (Acetylen) als Pflanzenhormon des Blattfalls
- Ethin als Schweissgas (Schweiss- und Schneidbrenner).



Aufgabe 4.1

Zeichnen sie folgende Verbindungen auf: trans-1,2-Dibromethen, 2-Methyl-2-buten, 1,3-Cyclopentadien

Aufgabe 4.2

Basteln sie sich mit den Modellbaukästen eine Propen-Molekül und prüfen sie nach, welche der beiden C-C-Bindungen um die eigene Achse drehbar ist.

Aufgabe 4.3

Nur für Theoretiker: Was ist nun eigentlich eine σ - und was eine Π -Bindung?

4. 2 Alkene, eine reaktionsfähige Stoffklasse

Doppelbindungen sind etwas kürzer als Einfachbindungen, Die Π -Bindung (über p-Orbitale) ist bedeutend schwächer als die σ -Bindung, da die Elektronen hier nicht zwischen den Atomrümpfen, sonder eher ober- oder unterhalb lokalisiert sind. Dies macht sie aber auch anfälliger für einen **elektrophilen** Angriff.



Ein elektrophiles Teilchen ist ein Ding, das von negativen Teilchen oder Partialladungen angezogen wird.

Für ein nukleophiles Teilchen gilt dann das Gegenteil!

Zwei chemische Reaktionen sind für uns von Bedeutung:

- Die elektrophile Addition
- Die radikalinduzierte Polymerisation
- Das reaktive Zentrum am Alken-Molekül ist die leicht polarisierbare Doppelbindung.
- Ein Angriff an diesem Bereich mit grosser Elektronendichte erfolgt durch elektrophile Teilchen.

4. 2. 1 Die elektrophile Addition von Brom

Wenn wir uns für diese Reaktion interessieren, dann aus grundsätzlichen Überlegungen. Auch hier geben wir wieder Brom zu Kohlenwasserstoffen. Aber versuchen sie es doch selbst: Aber **Schutzbrille** anziehen!



- 1. Gehen sie zur Kapelle und füllen sie je ein Reagenzglas zu gleichen Teilen mit Cyclohexan (Alkan) und Cyclohexen.
- 2. Stellen sie sie in den Reagenzglasständer.
- 3. Geben sie nun zu beiden Lösungen je drei Tropfen Bromlösung.
- 4. Sie sehen richtig, wiederholen sie Punkt 3.
- 5. Notieren sie ihre Beobachtung und stellen sie eine Hypothese auf.

Offensichtlich braucht die Bromierung mit Alkenen kein Licht. Es entstehen also auch keine Radikale und es findet auch kein homolytische Spaltung statt.

Dennoch wird die Lösung farblos, das Brom wurde also eingebaut. Wie kann man sich dies erklären.

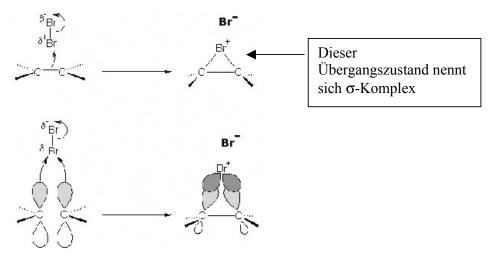
Beim ersten und bestimmenden Schritt handelt es sich hier um eine



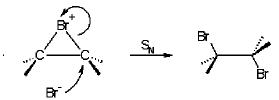
heterolytische Spaltung:

$$Br - Br \longrightarrow |\overline{Br}^+ + |\overline{Br}|^-$$

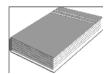
Wie wird diese aber eingeleitet? Klar, durch eine **Polarisierung** der Valenzelektronen des Broms durch die Doppelbindung der Alkene.



Was dann passiert, ist folgendes:



Das negativ geladene Brom greift den positiv geladenen σ -Komplex an. Der beste Zugang für das grosse Ion ist natürlich von unten, der gegenüberliegenden Seite.



Diesen Reaktionsmechanismus finden sie auch in ihrem Buch auf Seite 68. Bitte lesen sie zur Vertiefung diese Seite nach.



Wenn ihnen die Abbildung zu unscharf sind, können sie die Originale wieder unter folgender Homepage nachschauen:

http://www.uni-giessen.de/fb14/vorlesung/einfuehrung oc/c000frm.htm

Sie können den ganzen Mechanismus auch als Video betrachten. Sie müssen nur die folgende Seite laden und warten, bis sie läuft. (Nicht aber den Video mittels Passwort herunterladen.)

http://www.hschickor.de/aebrom.htm



Aufgabe 4.4

Sie geben zu cis-2-Buten Chlorgas. Formulieren sie die Reaktionsgleichung.

Aufgabe 4.5

Sie geben zu einem Gemisch aus Hexan und 2-Hexen Brom und stellen die Lösung in einen dunklen Schrank. Was für Produkte werden sie finden?

Aufgabe 4.6

Was verstehen Sie unter einer heterolytischen Spaltung?

4. 2. 2 Die radikalische Polymerisation – Ein Weg zum Kunststoff

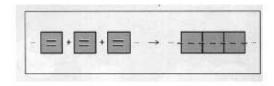
Die zweite wichtige Reaktion, die Alkene eingehen können, ist die Polymerisation. Diese ist, wenn auch nicht die einzige, so doch eine der wichtigsten chemischen Reaktionen bei der Herstellung von Kunststoffen wie etwa

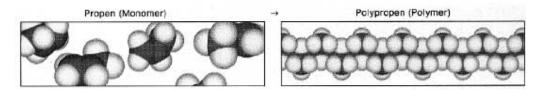
- PVC (Polychlorethen, "Polyvinylethen")
- Teflon (Polytetrafluorethen)
- Styropor (Polystyrol)
- Plexiglas (Polymethylacrylsäure)
- PE (Polyethylen)

Diese Namen haben sie sicher alle schon einmal gehört. In Klammern steht die chemische Bezeichnung dieser Stoffe. Was aber bedeutet die Vorsilbe "Poly"? Wie immer ist es griechisch und meint 'viele'. Lassen wir dieses Wort weg, so haben wir den chemischen Grundstoff.

Beispiel: Polytetrafluorethen \longrightarrow Tetrafluorethen (C_2F_4)

Polymerisation. Darunter versteht man nun das vielfache aneinander Knüpfen einzelner Bausteine. Bei der Polymerisation geht man von **ungesättigten Monomeren** aus. Als funktionelle Gruppen reagieren C=C-Bindungen.





Die dabei gebildeten *Polymerisate* sind **hochmolekulare Stoffe**, deren Moleküle aus Zehn- bis Hunderttausenden von Atomen aufgebaut sind und die sich in ihren Eigenschaften in mancher Hinsicht von den bis anhin betrachteten kleineren Molekülen unterscheiden.

Die Reaktion verläuft als Kettenreaktion und wird ausgelöst durch

Initiatoren oder 'Starter' (Bilden Radikale bei Erwärmung).

Bei der Reaktion eines Monomeren mit einem Radikal entsteht ein neues Radikal. Dies führt zur Kettenreaktion. Durch Anlagerung weiterer Monomere wird die Kette verlängert. Die Kettenlänge kann durch Zugabe von Regler-Molekülen beeinflusst werden. Es bilden sich thermoplastische Kunststoffe, die man als *Polymerisate* bezeichnet: Polyethylen, PVC, Polystyrol, usw.

Reaktionsschema: PVC aus Chlorethen (Vinylchlorid)

Start:

Kettenverlängerung: Polymerisation

Abbruchreaktion:

Rekombination: Zwei Radikale treffen sich.

Disproportionierung: Umlagerung einer Bindung (hier wird ein H

ausgetauscht)

4. 3 Klassifizierung von Kunststoffen

Die zahlreichen Einsatzmöglichkeiten von Kunststoffen machen deutlich, dass Kunststoffe trotz vieler Gemeinsamkeiten in ihren Eigenschaften sehr unterschiedlich sein können. Ein wichtiges Merkmal ist ihr Verhalten beim Erwärmen. Es lassen sich dabei drei grosse Gruppen unterscheiden: **Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere.**

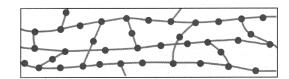
Thermoplaste (alle radikalisch polymerisierten Alkene)

Während die meisten anorganischen und organischen Substanzen durch definierte Schmelztemperaturen charakterisiert sind, gehen thermoplastische Kunststoffe in einem grösseren Temperaturintervall vom weichen in den flüssigen Zustand über. Chemisch werden die Makromoleküle dabei nicht verändert. Das langsame Erweichen von Thermoplasten bei Temperaturerhöhung lässt sich auf ihre **Struktur** zurückführen.

Sie bestehen aus <u>linearen oder wenig verzweigten Molekülen</u> unterschiedlicher Länge, die durch Wasserstoffbrücken oder van der Waals-Bindungen zusammengehalten werden. Wird der Kunststoff erwärmt, geraten die Makromoleküle in Schwingungen, wobei die zwischenmolekularen Bindungen allmählich überwunden werden. Die Makromoleküle können dadurch aneinander vorbeigleiten, der Thermoplast erweicht und schmilzt schliesslich.

Ausgenutzt wird diese Eigenschaft bei der Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe. Bei höherer Temperatur lassen sie sich in beliebige Formen pressen. Nach dem Abkühlen erhält man ein festes thermoplastisches Formteil. Dies führte zur Entwicklung des **Spritzgussverfahrens**. Dies findet überall dort seine Anwendung, wo in grossen Stückzahlen Kunststofformen benötigt werden (Spielzeug, Modeschmuck, Gehäuse, etc...). Dabei wird Plastikgranulat erhitzt und in eine entsprechende Form gespritzt. Das Stück kühlt sofort ab und erstarrt. Solche Maschinen laufen im 24-Stunden-Betrieb mit Tausenden von Stückzahlen.

Duroplaste. Im Gegensatz zu Thermoplasten werden duroplastische Kunststoffe auch bei hohen Temperaturen nicht weich oder flüssig. Sie lassen sich deshalb auch nicht in der Wärme verformen. Diesem Verhalten von Duroplasten liegt eine <u>netzartige Struktur</u> zugrunde. Hier sind die Monomeren durch Elektronenpaarbindungen <u>dreidimensional</u> <u>engmaschig vernetzt</u>. Erhitzt man duroplastische Kunststoffe, so bleibt die dreidimensionale Struktur erhalten.



Erst bei sehr hohen Temperaturen zerreisst das Netz, Elektronenpaarbindungen werden gespalten, der Kunststoff zersetzt sich. Duroplastische Kunststoffe müssen daher bereits bei der Synthese die gewünschte Endform erhalten.

Elastomere. Kunststoffe, die sich bei mechanischer Belastung wie Gummi verhalten, bezeichnet man als Elastomere. Diese Polymere lassen sich durch Zug oder Druck leicht verformen. Wegen ihrer hohen Elastizität kehren sie danach immer wieder in die ursprüngliche Form zurück. Die Struktur von Elastomeren erinnert an duroplastische Molekülnetze. Im Unterschied zu diesen sind die <u>Netzstrukturen</u> bei Elastomeren aber weitmaschiger. Auch die Verarbeitung von Elastomeren erfolgt im Prinzip wie bei Duroplasten. Sie werden meist unter Einwirkung von Hitze und Druck in der Endform synthetisiert.



So, das war jetzt aber viel Stoff. Auch dieser sollte etwas vertieft werden. Wie immer haben wir in unserem Chemiebuch eine kurze Zusammenfassung auf den Seiten 69 – 72.



Auch im Internet sollten sie kurz vorbei schauen. Zum Thema PVC und Kunststoffe öffnen Sie folgende Seite:

http://www.kvs.ch/abc/kunststoff.htm

Wenn Sie speziell an Kunstfasern interessiert sind, so gibt es auch eine Arbeit über dieses Thema. Sie ist sehr ausführlich und gehört natürlich nicht zum Prüfungsstoff:

http://www.chemie.uni-marburg.de/~butenuth/638/Skript.html



Aufgabe 4.7

Im Buch haben Sie etwas über Teflon gelesen, was ist das?

Aufgabe 4.8

Erklären Sie die Unterschiede zwischen Thermoplasten und Elastomeren.

Aufgabe 4.9

Formulieren Sie schematisch die Synthese von PP (Polypropylen, siehe Buch Seite 69, 72)

Lektion 5 - Benzol – eine aromatische Verbindung

- 5.1. Die Geschichte des Benzols
- 5.2. Benzol und seine delokalisierten Elektronen
- 5.3. Die elektrophile Substitution
- 5.4. Eine kleine Auswahl aromatischer Substanzen

Lernziele:

- Sie wissen, was eine Grenzstruktur darstellt.
- Die Begriffe Mesomerie und Mesomerieenergie sind ihnen bekannt.
- Sie wissen, das Benzol mit Brom anders als Alkene reagiert (elektrophile Substitution).
- Sie wissen, was DDT, Dioxin, TNT und Vanillin ist.

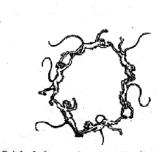
5. 1 Die Geschichte des Benzols

Schon in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts war ein grosse Zahl von angenehm riechenden Stoffen bekannt geworden, die man als *aromatische* Verbindungen zusammenfasste: Vanillin, Wintergrünöl, Zimtaldehyd, Anisaldehyd, Benzaldehyd (aus bitteren Mandeln), Cumarin (aus Waldmeister) u. a. Aus solchen Naturstoffen konnten auch einfachere Verbindungen wie Benzoesäure, Phenol, Anilin usw. hergestellt werden.

Schliesslich erkannte man aber, dass die Formeln aromatischer Verbindungen eines oder mehrere 'Zentren' von sechs Kohlenstoffatomen enthalten, der auch im Molekül des von Faraday 1825 im Leuchtgas entdeckten *Benzols* enthalten ist. Da der Benzol-'kern' gewisse besondere Eigenschaften zeigt, wurden in der Folgezeit **alle Stoffe aromatisch genannt, die sich vom Benzol ableiten** oder deren Moleküle ähnlich wie das Benzolmolekül gebaut sind. Dabei ist es unwesentlich, ob sie einen besonderen Geruch haben oder nicht oder ob sie natürlich vorkommen oder synthetisch hergestellt sind.

5. 2 Benzol und seine delokalisierte Elektronen

Durch Analyse und Bestimmung der molaren Masse ermittelte man die Molekülformel C_6H_6 ; der Molekülbau blieb jedoch vorerst unbekannt. Es ist das Verdienst von Kekulé, erstmals eine brauchbare Strukturformel für das Benzolmolekül vorgeschlagen zu haben (1865). Seine geniale Idee - die ihm, wie er später erzählte, im Traum erschienen war - brauchte einige Jahre, bis sie gereift war. Die Entdeckung, besonders aber die Art und Weise, wie sie generiert wurde, ist eines der Lieblingsthemen der Psychoanalyse und wohl das meist zitierte Beispiel in der Kreativitätsforschung geworden.

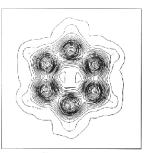


Originalseite aus der ersten Veröffent lichung A. Kekulés über "Untersuchun gen über aromatische Verbindungen"

Was ist nun das Besondere am Benzolmolekül?

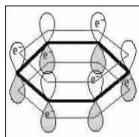
Die Elektronen der drei Doppelbindungen (eigentlich ein Cyclohexatrien) sind nicht mehr eindeutig lokalisierbar. Die Position der Doppelbindungen ist verwischt. Man kann keine eindeutige Struktur mehr formulieren.

Die sechs Elektronen gehören also zu keinem bestimmten Atom; sie sind über alle sechs Kohlenstoffatome 'delokalisiert'. Ein 'gewöhnliches' Bindungselektronenpaar ist dagegen lokalisiert: es hält sich mit grösster Wahrscheinlichkeit zwischen zwei Atomrümpfen auf.



Elektronendichte-Verteilung im Benzol-Molekül, aus der Röntgenstrukturanalyse herechnet.

Man kann nun zeigen, dass Elektronen um so weniger kinetische Energie besitzen, je grösser (ausgedehnter) der Raum ist, in dem sie sich mit grösster Wahrscheinlichkeit bewegen (geringere abstossende Kräfte!). Die Ausdehnung von Elektronenwolken über drei oder mehr Atome (die Delokalisation) bewirkt also eine gewisse Abnahme der Energie des Systems, d.h. eine **Stabilisierung.** Mit anderen Worten, das Benzolmolekül mit den sechs delokalisierten Elektronen ist **energieärmer** (stabiler) als ein Molekül mit drei Doppelund drei Einfachbindungen im Ring.



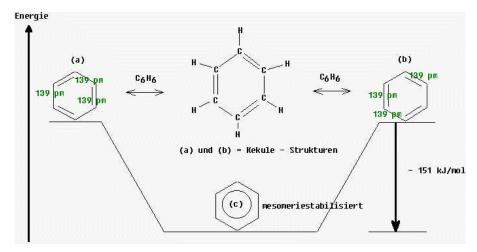
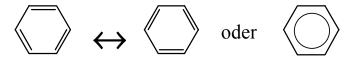


Abbildung 4.3-1: Mesomerie - Energie.

Molekül c) stellt die mesomere Form der beiden Varianten a) und b) dar (Kékulé-Struktur). Der Energiegewinn durch die Mesomerie beträgt –151 kJ/mol.

Um nun anzudeuten, dass die tatsächliche Elektronenverteilung dazwischen liegt, werden die Grenzformeln durch den Mesomeriepfeil (↔) verbunden. Man spricht bei dieser Art der Darstellung auch von den "mesomeren Grenzformeln" eines Teilchens.

Ein eigentliches Cyclohexatrien existiert also nicht.



5. 3 Die elektrophile Substitution

Im Gegensatz zu den Alkenen, die ja auch Doppelbindungen besitzen, bleiben diese bei den Aromaten, wegen der grossen Stabilität des Systems, erhalten. Der Angriff eines Elektrophils muss also logischerweise substitutiv und nicht additiv erfolgen. Allein dieser **experimentelle Befund** zeigt uns also auch, dass es sich beim Benzol nicht um ein eigentliches "Alken" handeln kann, dass es anders als diese reagiert!

$$\frac{\text{FeBr}_3 \text{ (Kat)}}{\text{Reaktionsgleichung:}} \qquad C_6 H_6 + \text{Br}_2 \qquad \qquad \blacktriangleright \quad C_6 H_5 \text{Br} + \text{HBr}$$

Reaktionsmechanismus:

Als Katalysator einer Bromierung dienen Eisenspäne. Sie gehen mit Brom den Komplex FeBr₃ ein, der dann wiederum ein Brommolekül heterolytisch spaltet.

Die positive Ladung im Carbeniumion ist delokalisiert. Dadurch ist die Konkurrenzreaktion, die Addition mittels einem nukleophilen Angriff erschwert.

Der Ausdruck σ -Komplex (σ = sigma) deutet an, dass das Brom nun über eine σ -Bindung an den Kohlenstoff gebunden ist.

Abbildung 5.3-1: Reaktionsmechanismus der elektrophilen Substitution



Sie müssen jetzt wieder Ihr Wissen vertiefen. Lesen Sie im Buch Kapitel 8.2 auf Seite 73 – 76. Da finden Sie die wichtigsten Aspekte zusammengefasst. Neu ist das Thema über chlorierte Aromaten. Sie müssen wissen, was DDT ist und Dioxin



Über DDT hat Ihre Lehrkraft vielleicht einen kleinen Film, den Sie sich anschauen können.



Sie haben schon wieder einen Reaktionsmechanismus kennen gelernt. Auch hier gibt es sicher animierte Filme. Schauen Sie wieder nach unter

http://www.hschickor.de/friedel.htm

(Geht auch ohne Passwort, einfach anklicken.)

Neben der Halogenierung, die in der Praxis eine eher seltene Reaktion ist, können natürlich auch noch andere funktionelle Gruppen an einen Aromaten substituiert werden. Darauf kann aber im Detail nicht eingegangen werden. Beispiele hierfür sind die Nitrierung (-NO₂) und die Sulfonierung (-SO₃) an Aromaten. Aus Methylbenzol (Toluol) entsteht so zum Beispiel **TNT (Trinitrotoluol)**, das Mass aller Dinge, wenn es knallt.



Aufgabe 5.1

Wie würden Sie die Verbindung 3, 4-Dichlorheptan synthetisieren?

Aufgabe 5.2

Was für eine Rolle spielt eigentlich der Katalysator FeBr₃ oder FeCl₃?

Aufgabe 5.3

Toluol (Methylbenzol) wird mit Chlorgas versetzt. Man erhitzt auf 90°C. Was für eine Reaktion erwarten Sie?

5. 4 Eine kleine Auswahl aromatischer Substanzen

Sie haben im Buch gelesen, dass es natürlich nicht nur Benzol als Substanz mit aromatischen Eigenschaften gibt. Besonders in Verruf sind chlorierte aromatische Stoffe gekommen, aber auch Benzol ist sehr giftig und krebserregend.

Im allgemeinen sind aromatische Substanzen aber Naturstoffe, deshalb auch der Name obwohl sie nicht immer gut riechen. In Gewürzen sind sie äusserst prominent vertreten: Ich möchte ihnen nun eine kleine Auswahl präsentieren. Lernen müssen sie aber nur die Strukturformeln von Benzol, Toluol, Zimtsäure, Vanilin und DDT:

Aspirin (Acetyl-salicylsäure): Salicylsäure ist ein Naturstoff (NS)

Benzpyren: (NS)

Nikotin: (NS)

Styrol:

Toluol:

Vanillin: (NS)

Zimtsäure: (NS)



Aufgabe 5.4

Noch eine kleine Aufgabe zum Nachdenken: Auf Seite 75 in Ihrem Buch sehen Sie (Tab. 8.2), dass Nikotin ab 50 μ g für Menschen tödlich ist, Dioxin ab 70 μ g. Weshalb ist Ihr(e) Chemielehrer(in) dann überhaupt noch am Leben?

Lektion 6 - Von den Alkoholen zu den Kohlenhydraten

- 6.1. Was ist ein Alkohole Eigenschaften und Reaktionen von Alkoholen
- 6.2. Einige typische Vertreter der Alkohole
- 6.3. Kohlenhydrate am Beispiel von Glucose und Fructose
- 6.4. Di- und Polysaccharide

Lernziele:

- 1. Sie kennen die wichtigsten Alkohole und ihre Reaktionen.
- 2. Sie können die Eigenschaften der Alkohole durch ihre Struktur erklären.
- 3. Sie wissen was mehrwertige und sekundäre oder tertiäre Alkohole sind.
- 4. Sie können Glucose und Fructose sowie Saccharose zeichnen und kennen auch den Unterschied zwischen Stärke und Cellulose.

6. 1 Was ist ein Alkohol – Eigenschaften und Reaktionen von Alkoholen

• Was ist ein Alkohol, Struktur und Funktion.

Alkoholmoleküle weisen als funktionell Gruppe die **Hydroxyl**-Gruppe auf **(-OH)**. Neben den unpolaren C-H-Bindungen treten die polaren C-O- und O-H-Bindungen auf. Wegen der Hydroxyl-Gruppe zeigen Alkohole auch ein sehr ähnliches Verhalten wie Wasser. Auf die Siedetemperatur hat diese Gruppe einen beträchtlichen Einfluss (Ethanol: Sdp. +78°C, Propan: Sdp.: -42°C). Die Ursache sind die **Wasserstoffbrücken**, die gebildet werden können. Aus diesem Grunde sind niedermolekulare Alkohol auch unbeschränkt mit Wasser mischbar. Bei längerkettigen Alkoholen nimmt der Einfluss des hydrophoben Alkylrestes aber zu. Schon Butanol ist nicht mehr so gut mit Wasser mischbar.

<u>Beispiele:</u> Methanol: Ethanol: Butanol: tert.-Butanol:

6.1.2 Reaktionen von Alkoholen

-Substitution: Mit starken Halogensäuren kann die Hydroxylgruppe substituiert

werden: R-O-H + HCl \longrightarrow R-Cl + H₂O

Dies führt gezielt zu Halogenalkanen!

-Elimination: Mit starken Mineralsäuren (konz. Phosphor- oder Schwefelsäure)

kann

die Hydroxylgruppe abgespalten werden (Eliminierungsreaktion): $CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$ $CH_3 - CH_2 - CH_2 + H_2O$

Dies führt gezielt zu Alkenen!

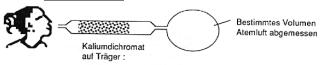
- Oxidation: Die wichtigste und typischste Reaktion der Alkohole ist die Oxidati-

on. Sie spielt im Organismus eine wichtige Rolle (Alkoholabbau).

Oxidationsmittel: Im Körper O₂, geht nur mit Enzymen.

mittel: Im Körper O₂, geht nur mit Enzymen. Im Reagenzglas: Kaliumdichromat K₂Cr₂O₇ (oranges Salz Cr⁶⁺).

Anwendung: Alkoholtest bei Polizeikontrolle.



Das **gelbe** Kaliumdichromat wird dabei unter Bildung von Ethanal zu einem **blaugrünen** Salz (Cr ³⁺) reduziert.

Im Körper wird der Alkohol in der Leber zu Ethanal, dann zu Essigsäure und schliesslich zu CO₂ und H₂O oxidiert.

Man kann auch von einer schrittweisen Dehydrierung sprechen, da beim ersten Schritt von Ethanol zu Ethanal ja kein zusätzlicher Sauerstoff addiert wird, faktisch ist es aber dennoch immer eine Oxidation des Kohlenstoffs an der Hydroxylgruppe: formal gibt dieser nämlich negative Ladung ab (Oxidation), da er eine zusätzlich C-O-Bindung bildet.

Ethanol $\xrightarrow{\text{Alkoholdehydrogenase}}$ Ethanal $\xrightarrow{\text{Aldehyddehydrogenase}}$ Essigsäure $\xrightarrow{\text{Pl}_2O}$, CO_2

6. 2. Einige typische Vertreter der Alkohole

Methanol

Seit dem 17. Jh. wird Methanol durch Destillation von Holz hergestellt (Holzgeist). Heute wird er vollsynthetisch aus CO und Wasser produziert. Hauptverwendung ist seine Funktion als Grundchemikalie für weitere Synthesezwecke. So die Verarbeitung zu Formaldehyd (50%), Weichmachern, Lösungsmitteln usw. In der BRD ist er mit einer Jahresproduktion von 1 Milliarde Litern das bedeutendste chemische Zwischenprodukt.

Ethanol

Ethanol ist wohl die älteste, bewusst hergestellte, bekannte chemische Verbindung. Er wurde seit Jahrhunderten oder Jahrtausenden aus zuckerhaltigen Fruchtsäften durch Vergärung hergestellt (Weingeist). Auch heute darf zu Genusszwecken nur biologisch hergestellter Alkohol verwendet werden.

Frage: Welcher Organismus wird für die Gärung verwendet?

http://lbs.hh.schule.de/welcome.phtml?unten=/biotech/unterr/biot 410.htm.

Synthetisch wird Ethanol durch Anlagerung von Wasser an Ethen hergestellt. Der grösste Teil des produzierten Alkohols wird aber biologisch hergestellt und getrunken (ca. 600 Millionen Liter/ Jahr in der BRD). Für andere Zwecke werden ca. 250 Millionen hergestellt, teils biologisch, teils chemisch. Dies für Spritkocher, Lösungsmittel in der Parfum-Industrie, als Lösungs- und Desinfektionsmittel, und natürlich als Ausgangsstoff für weitere Synthesen. Als Treibstoff für Fahrzeuge kommt er immer wieder ins Gespräch, jedoch ist der Preis gegenwärtig noch viel zu hoch. Die Zuckerrübenmenge würde auch nur ausreichen, um, beim heutigen Stand der Technik, einen sehr kleinen Verbrauch abzudecken.

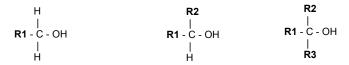
Mehrwertige Alkohole

Alkohole, die mehr als eine Hydroxyl-Gruppe im Molekül aufweisen, werden mehrwertig genannt. Dabei befindet sich die Hydroxyl-Gruppe immer an verschiedenen C-Atomen. Wichtige Vertreter sind hier das Frostschutzmittel Ethylenglykol (1,2-Ethandiol) und Glycerin (1,2,3-Propantriol), eine Hauptkomponente der Fette, das seine Verwendung u. a. auch als Blutverdünnungs- und Halsschmiermittel (,Black currant') findet.

Ethylenglykol Glycerin Sorbitol

(Glykol)

Wichtig ist noch die Einteilung in **primäre**, **sekundäre und tertiäre Alkohole**, die von der Zahl der H-Atome, die am gleichen C-Atom wie die -OH-Gruppe sitzen, abhängt:



primär sekundär tertiär



Bitte lesen sie jetzt im Buch das Kapitel über die Alkohole nach (Kap. 11, "Einfache organische Sauerstoffverbindungen", Seite 99 – 108).

Sie können ihr Wissen auch zusätzlich im Internet vertiefen, folgende Seiten müssen sie unbedingt einmal angeschaut haben:



http://www.rrz.uni-hamburg.de/biologie/b online/d16/16c.htm

http://www.uni-

siegen.de/dept/fb08/abteil/org/org1/vorlesung/kapitel8 9/sld001.htm



Aufgabe 6.1

Um was für ein Molekül handelt es sich hier? Wie wird es woraus und durch was hergestellt?



Aufgabe 6.2

Sie oxidieren mit einem 5-fachen molaren Überschuss an Oxidationsmittel (wie heisst es?) im Labor die beiden Verbindungen 1-Propanol und 2-Probanol. Welche Produkte entstehen?

Aufgabe 6.3

Weshalb können tertiäre Alkohole (bspw. 2-Methyl-2-Propanol) nicht weiter am Hydroxylkohlenstoff oxidiert werden?

Aufgabe 6.4

Warum sieden eigentlich Alkohole viel später als reine Kohlenwasserstoff-Verbindungen?

Aufgabe 6.6

Hier sehen sie einige Naturstoff –Alkohole:

Die Biosynthese dieser pflanzlichen und tierischen Stoffe basiert immer auf dem gleichen Grundbaustein, der dann mehr oder weniger verändert, umgewandelt wird. Finden sie heraus, um was für ein einfaches C_5 -Grundgerüst es sich handelt.

Aufgabe 6.7

Auf der nächsten Seite finden Sie eine Tabelle mit unterschiedlichen, aber vom Molekulargewicht ähnlichen Verbindungen. Sie unterscheiden sich stark im Siedepunkt und im Dipolmoment. Ihre Aufgabe ist, diese physikalischen Eigenschaften dieser Stoffe strukturell zu erklären. Sortieren Sie diese Substanzen nach aufsteigender Löslichkeit in Wasser.

Vergleich unverzweigter Verbindungen mit ähnlicher Molmasse

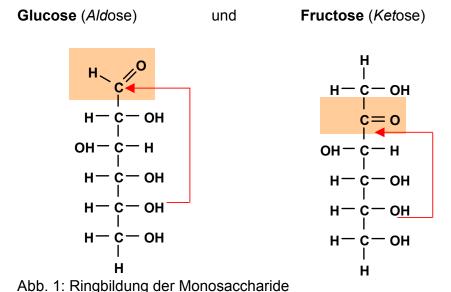
Name	Stereo stenographie	Mol- Dipolmoment [D] Siedepunkt [°C] masse (1 D = 3,336•10-30 Cm)						
Pentan CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	\\\\	72 0 36						
Di ethyle ther CH3-CH2-O-CH2-CH3	^ ₀ ^ .	74 1,18 35						
1-Chlor propan CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -Cl	a	79 2,10 47						
Butanal O CH3-CH2-CH2-C	0	72 2,72 75						
1- Butan ol CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	ОН	74 1,63 118						
Propansäure	0	74 1,68						
сн ₃ −сн ₂ −с″ он	ОН							

6.3 Kohlenhydrate – am Beispiel von Glucose und Fructose

Kohlenhydrate enthalten neben Kohlenstoff die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff im Zahlenverhältnis 2:1 wie Wasser, daher der Name. Sie werden bei der Photosynthese aus Wasser und Kohlenstoffdioxid aufgebaut. Ihre Namen haben oft die Endung **-ose** (z. B: Glucose, Fructose, Cellulose etc.). Niedermolekulare Kohlenhydrate (**Mono- und Disaccharide**) nennt man **Zucker**, hochmolekulare dagegen sinngemäss **Polysaccharide** (z.B. Stärke und Cellulose).

Formal erhält man Kohlenhydrate durch eine Oxidation mehrwertiger Alkohole (Oxidation ist hier gleichbedeutend mit einer Erhöhung der C-O-Bindungszahl an einem C-Atom). Ein oxidierter Alkohol ist dann **je nach Stellung** der C=O-Gruppe entweder ein

Die formale Oxidation von Sorbitol ergibt, je nach oxidierter C - OH - Bindung, die beiden bekanntesten Monosaccharide, nämlich



Die Ringstruktur der Hexosen (C6 - Monosaccharide)

Nun liegen diese Monosaccharide aber in wässeriger Lösung mehrheitlich nicht als kettenförmige Moleküle vor, sondern als zyklische. Wie sieht nun eine solche zyklische Struktur aus?

Glucose (Traubenzucker) liegt zu 99.9% in der Ringform vor: Dabei bindet der Sauerstoff der OH-Gruppe des C-5-Atoms an den C-1-Kohlenstoff des Aldehyds (siehe Pfeil in Abb. 1), die C=O-Bindung geht auf und das H-Atom wird ebenfalls übertragen. (α -, β - meint die Stellung der C₁-OH-Gruppe!)

In den Früchten findet man ein weiteres Monosaccharide (auch eine Hexose), die **Fructose (Fruchtzucker)**. Hier erfolgt der Ringschluss etwas anders, vom C-5-OH zum C-2-Atom, es bildet sich somit ein Ring mit fünf Atomen. Sie ist der süsseste aller natürlichen Zucker.



Aufgabe 6.8

Bauen Sie mit dem Modellbaukasten Fructose und Glucose nach. Zeigen Sie ihrem Partner, wie eine α -, resp. β -Glucose gebildet werden kann. Lesen Sie diesen Abschnitt auch im Buch nach (Kapitel 17.2, Seite 168–170).

Aufgabe 6.9

Informieren Sie sich auch im Internet. Auf der folgenden Side finden Sie **alle** biologisch relevante Moleküle. Beachten Sie, dass Sie ihren Ursprung in der Botanik hat. Sie sehen an diesem Beispiel schön, wie Chemie eine Grundlagenwissenschaft der modernen Biologie geworden ist. Holen Sie also Glucose und Fructose aus dem Register.



http://www.rrz.uni-hamburg.de/biologie/b online/d16/16.htm

6.4. Di- und Polysaccharide

Die nächste Stufe bei der Einteilung der Kohlenhydrate ist die der Disaccharide. Der bekannteste Vertreter dieser Klasse ist der Rohrzucker, unser **Speisezucker**. **Saccharose** (sowie auch Maltose und Lactose) haben die Summenformel C₁₂H₂₂O₁₁. Es werden also **zwei Moleküle einer Hexose addiert, wobei H₂O abgespalten wird**. Weltweit werden jährlich 100 Millionen Tonnen Saccharose produziert (60% aus Rohrzucker, 40% aus Rübenzucker), pro Kopf verbrauchen wir ca. 30 kg jährlich. Saccharose ist die in der grössten Menge produzierte (resp. extrahierte) organische Verbindung. Bei der Zuckergewinnung fällt zuerst der bräunliche **Rohzucker** an. Er ist durch seinen hohen Gehalt an Saponinen (Blutgift, Waschmittel-ähnlich), trotz oftmals gegenteiliger Behauptungen, *weniger empfehlenswert*! Durch mehrfaches umkristallisieren wird schliesslich der weisse Kristallzucker erhalten.

$$C_{6}H_{12}O_{6} + C_{6}H_{12}O_{6} \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + H_{2}O$$

$$CH_{2}OH \longrightarrow Rohrzucker (Saccharose)$$

Chemisch ist die Saccharose aus je einem Molekül Glucose (am C-1-Atom) und Fructose (über das C-2-Atom) verknüpft, wobei die Fructose jedoch *hier* als Fünfring (**C-2-O** - C-5) vorliegt

Die Maltose dagegen ist aus zwei 1,4-verknüpften Glucose-Molekülen, die Lactose (Milchzucker) hingegen aus 1,4-verknüpfter Glukose und Galactose (ähnlich der Glukose) zusammengesetzt. Dies nur nebenbei.



Die Bildung von Saccharose können sie als Kurzvideo unter folgender Site betrachten:

http://www.rrz.uni-hamburg.de/biologie/b online/d16/16h.htm

Die Polysaccharide, Stärke und Cellulose

Stärke besteht aus α -1,4-Verknüpfungen von Tausenden von Glukosemole-külen. Die Stärke besteht eigentlich aus zwei Struktureinheiten: der **Amylose**, dies ist der wasserlösliche Teil, die Bausteine sind spiralförmig angeordnet (ca. 10'000 Glucose-Reste). Der grösste Teil der Stärke ist aber wasser-unlöslich, das sog. **Amylopektin**. Hier treten zusätzlich noch α -1,6-Verknüfungen (Verzweigungen) auf. Amylopektin besteht aus über 1 Million Resten, etwa jeder 25. Glucose-Rest ist verzweigt.

<u>Chemie und Küche:</u> Die Stärke ist natürlich über Wasserstoffbrücken stark verquirlt. Erwärmt man nun Stärke mit Wasser, dringt dieses in die Wasserstoffbrücken der Stärkemoleküle eine, bildet auch welche und die Stärke quillt auf. So können umgekehrt Saucen eingedickt werden.

Cellulose ist die mengenmässig wohl wichtigste organische Verbindung auf der Welt. So werden jährlich ca. 10 Billionen Tonnen davon durch pflanzlichen Stoffumsatz produziert. Cellulose ist nicht etwa ein Energiespeicher, wie die Stärke, sondern ein **Gerüststoff**. Die Cellulose bildet in den Zellwänden sog. **Mikrofibrillen**, wobei die Moleküle parallel ausgerichtet sind. Sie bestehen aus β-1,4- Verknüpfungen, d.h. jedes zweite Glucose-Molekül ist um 180° verdreht. Dies hat zur Folge, dass unser Verdauungsapparat Cellulose **nicht verarbeiten** kann. (Bei den Kühen scheint dies anders zu sein!). Auch **Baumwolle** ist reine Cellulose.

Cellulose

Natürlich gibt es auch modifizierte Kohlenhydrate, beispielsweise Glucosamide, die zu Chitin polymerisiert werden:

Chitin



In ihrem Chemiebuch finden sie dieses Thema auf den Seiten 169 – 174 (Kapitel 17.2). Lesen sie diese Seiten und sie werden auch noch etwas über die Papierherstellung aus Cellulose erfahren.



Aufgabe 6.10

Zeichnen sie Glucose in der Ringform auf und numerieren sie die C-Atome in der richtigen Reihenfolge.

Aufgabe 6.11

Was ist Maltose und wo kommt sie vor?

Aufgabe 6.12

Was ist eigentlich Kristallzucker (zu Kaffee und Kuchen)?

Aufgabe 6.13

Welches sind die Unterschiede zwischen Stärke und Cellulose?

Aufgabe 6.14

Was passiert, wenn mit Stärke abgebunden wird (oder mit Maizena) und warum tritt dieser Effekt erst beim Kochen der Lösung auf?

Lektion 7 - Von Carbonsäuren und Fetten

- 7.1 Carbonsäuren
- 7.2. Die Veresterung
- 7.3. Fette und Öle
- 7.4. Tenside und Seifen

Lernziele:

- Sie wissen was eine Säure ist und wie sich eine Carbonsäure aufbaut.
- Sie kennen die Reaktionpartner und den Mechanismus einer Veresterung.
- Sie kennen die wichtigsten Fettsäuren und wissen was eine essentielle Fettsäure ist
- Sie können die Wirkung von Tensiden und Emulgatoren erklären.

7.1 Carbonsäuren

7.1.1 Chemische Herleitung

Bei der zweimaligen Oxidation eines Alkohols entsteht, über den Aldehyd als Zwischenprodukt die Carbonsäure. Das C-Atom, welches die OH-Gruppe trägt, bekommt also **zwei zusätzliche C - O - Bindungen**, die Funktionelle Gruppe hat die Form **R - COOH**:

Die Oxidationszahl am C-Atom nimmt dann jeweils um 2 zu, von -l zu +III.

Exkurs: Die Oxidationszahl

Eine etwas verwirrende Sache. Bei **Ionen** entspricht die Oxidationszahl immer dem Ladungswert und wird mit arabischen Zahlen angegeben.

Bei nichtionischen Verbindungen aber spricht man von einer 'imaginären' Ladung. Das bedeutet nichts anders, als dass die Oxidationszahl von den Bindungspartnern, respektive ihren EN-Differenzen, abhängig ist. Die Oxidationszahl wird mit römischen Zahlen oben rechts angegeben. Die Summe all dieser Zahlen in einem neutralen Molekül ist immer null. Praktisch geht man einfach so vor, dass die bindenden Elektronen dem elektronegativeren Partner zugeordnet werden. Dieser bekommt dann eine negative Oxidationszahl.

Beispiel: Methan (-IV), Methanol (-II), Methansäure (+II). Die Summe der Oxidationszahlen bleibt in einem Molekül immer 0! Der Einfachheit wegen wurden nicht alle H-Atome bezeichnet.

Nomenklatur: An den Stammnamen wird einfach die Endung **-säure** angehängt.

Viele Carbonsäuren tragen jedoch auch sog. Trivialnamen: Essigsäure (C_2) , Ameisensäure (C_1) , Buttersäure (C_4) .

7.1.2 Die Bedeutung einiger Carbonsäuren

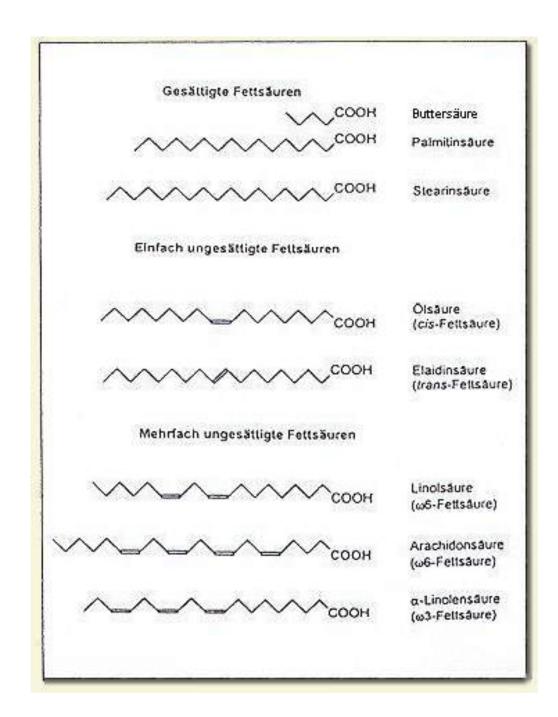
Carbonsäuren spielen in der Natur und auch im Alltag eine wichtige Rolle. So ist die **Ameisensäure** (=Methansäure) in den Giftdrüsen der Ameisen und den Haaren der Brennesseln beheimatet.

Die **Essigsäure** (Ethansäure) entsteht bei der durch **Essigsäurebakterien** (Acetobacter) produzierten Oxidation von Ethanol. Sie ist als 4% Lösung im Speiseessig jedes Haushaltes vorhanden.

Buttersäure (Butansäure) entsteht bei der Zersetzung von Fetten und ist für den ranzigen Geschmack verantwortlich.

Fettsäuren schliesslich sind sehr langkettige Carbonsäuren. So besitzen **Palmitin- und Stearinsäure** 16 bzw. 18 C-Atome:

	Fettsäuren				tierische Fette		pflanzliche Fette / Öle								
		Anzahl der C-Atome	Anzahl der Doppelbindungen	Schmelzpunkt °C	Milch/Butterfett	Rindertalg	Schweineschmalz	Kokosfett	Palmkernfett	Olivenöl	Erdnußöl	Maiskeimöl	Leinöl	Sonnenblumenöl	Sojači
Gesättigte	Buttersäure	4		- 8,0	3	-	-	-	-	_	-	-	-	-	_
Fettsäuren	Capronsäure	6	(4)	- 3,9	2	_	2	1	_	-	_	_	_	_	_
14 A 10 B 10 P	Caprylsäure	8	1 6	+16,3	2		80.	8	4		-	-	-		
	Caprinsäure	10	1,5	+31,3	3	_	-	6	4	-	-	_	-	-	_
	Laurinsäure	12		+43,2	3	0.75	-	47	47	-		270		-	
	Myristinsäure	14		+54,4	9	4	2	18	16	-	-	-	-	-	-
	Palmitinsäure	16		+62,8	24	31	31	9	9	13	10	11	7	7	10
	Stearinsäure	18		+69,6	13	20	14	2	3	2	3	3	3	5	4
Ungesättigte Fettsäuren	Ölsäure	18	1	+13	37	40	43	7	15	74	50	33	18	24	21
	Linolsäure	18	2	- 5	2	5	9	2	2	10	31	52	14	63	56
	Linolensäure	18	3	-11	1	-	1	-		1	2	1	58	1	9



Aufgabe 7.1

Warum nimmt die Löslichkeit von Carbonsäuren in Wasser mit steigender Molekülgrösse drastisch ab?



Aufgabe 7.2

Warum nimmt die Schmelztemperatur bei gesättigten Fettsäuren mit steigender Molekülgrösse zu?

In pflanzlichen Ölen sind die **ungesättigten Fettsäuren** für uns von grosser Bedeutung, da sie ab drei Doppelbindungen **essentiell** sind, vom menschlichen Organismus also nicht selber hergestellt werden können. Die wichtigsten (nicht essentiellen) sind die Ölsäure (cis-9-Octadecensäure) und die Linolsäure (cis,cis-9,12-Octadecadiensäure. Durch die **cis-ständige** Doppelbindung wird das Molekül **abgeknickt**, was den stark tieferen Schmelzpunkt erklärt: Dadurch sind die van der **Waals-Kräfte vermindert**, da die Fähigkeit, sich beim Nachbarmolekül anzulagern, abnimmt.

Durch katalytische **Hydrierung** mit Wasserstoff können die Fette, resp. deren Fettsäuren **gehärtet** werden:

Die Fettsäuren werden in gesättigte, also festere Fettsäuren umgewandelt indem die Doppelbindungen in Einfachbindungen überführt werden.



Lesen Sie dieses Thema in ihrem Buch nach: Kapitel 12.2, Seite 109 – 111 und Kapitel 17.1, Seite 166 – 168.

7.1.3 Was ist eigentlich eine 'Säure'?

Säuren sind Moleküle, die, gibt man sie in Wasser, in Wasserstoff-Ionen (Proton, H^+) und Säurerest-Anionen zerfallen. Diese Protonen lagern sich an Wassermoleküle an. Die Wassermoleküle werden dann selber zu sog. **Hydronium-Ionen** $(H_3O^+ \text{ oder } H^+_{(aq)})$.

Bsp.:
$$HCI_{(g)}$$
 \xrightarrow{Wasser} $CI_{(aq)}$ + $H_{(aq)}^{+}$ CH_3COO^- + $H_{(aq)}^{+}$

Die entstandenen Carboxylat-Ionen sind relativ stabil, da die negative Ladung über eine **Mesomerie-Struktur** stabilisiert wird:

Skizze:

Basen sind Protonenempfänger: in Wasser neutralisieren sie die Hydronium-Ionen. Ein klassischer Vertreter ist das **Hydroxid-Ion (OH**⁻). Eine basische wässerige Lösung wird auch 'Lauge' genannt.

Definitionen:

Eine Säure ist ein Protonenspender Eine Base ist ein Protonenempfänger

Der pH ist gleich dem -log c(H⁺) oder, mit Worten: der pH-Wert entspricht dem negativen Logarithmus der H⁺-lonen - Konzentration (mol/Liter).

Bsp.:

pH 7 bedeutet: die H⁺ - Konzentration beträgt **10**⁻⁷ **mol/Liter neutral**pH 0 ": die H⁺ - Konzentration beträgt: 10⁻⁰ = 1 mol/ Liter **sauer**pH 14 ": die H⁺ - Konzentration beträgt: 10⁻¹⁴ mol/ Liter **basisch**

Weshalb ist pH bei 7 eigentlich 'neutral'?

Wassers hat die Fähigkeit zur Autoprotolyse: Der Selbstprotonierung

Eines von 10⁷ Wasser-Molekülen ist deprotoniert. Folgendes Gleichgewicht liegt dabei vor:

$$H_2O + H_2O \longrightarrow (OH^{-})_{aq} + (H_3O^{+})_{aq}$$

Somit ist die H⁺- Konzentration normalerweise bei Wasser nie gleich null, sondern 10⁻⁷ mol/ Liter. Dies entspricht einem pH von 7.

Der pH in biologischen Systemen ist 7,4. Er wird durch eine anorganische Säure aufrechterhalten, die Kohlensäure, genauer durch die deprotonierte Form, das Bicarbonat-Ion (HCO_3^-). Ein Ausnahme bildet der Magen. Für das Verdauungsenzym Pepsin ist ein pH von 2 für eine optimale Aktivität notwendig. Dieser tiefe pH wird durch die Salzsäure (HCI_{aq}) eingestellt, die in den Belegzellen des Magens gebildet wird.

Das Magengeschwür, die wohl häufigste psychosomatische Krankheit bei Männern, ist auf eine übersteigerte, hormonell gesteuerte, Magensaftsekretion zurückzuführen. Dadurch wird zuviel Säure frei, die den Schleim, der die Magenoberfläche vor dem tiefen pH schützt, zerstört.



Was bedeutet pH 5?

Aufgabe 7.4

Warum gibt die Carboxylgruppe ein Proton ab, der Alkylrest aber nicht?



Lässt man eine **Carbonsäure** oder eine anorganische Säure (z.B.: Schwefelsäure oder Phosphorsäure) mit einem **Alkohol** reagieren entsteht ein **Ester**. Die funktionelle Gruppe ist die

 R_1 - COO - R_2 - Gruppe. Bei der Veresterungsreaktion handelt es sich um eine sog.

Kondensation: Bildung eines neuen Moleküls aus zwei Edukten

unter Wasserabspaltung. ⇒ Hinreaktion.



Es gibt aber auch die

Hydrolyse: Die gegenteilige Reaktion: Spaltung eines Moleküls (Es-

ter: Esterhydrolyse) bei Anlagerung von Wasser. ⇒ Rück-

reaktion.

$$R_1 - C \xrightarrow{O} + HO - C - R_2 \xrightarrow{-H_2O} R_1 - C - O - C - R_2$$

Esterbildung / Esterbindung

Nomenklatur: Auf den Namen der Säure folgt der Alkylrest des Alkohols gefolgt von der Endung **-ester**.

Beispiele:

- Essigsäure und Pentanol: Essigsäurepentylester

- Buttersäure und Ethanol: Butansäureethylester

Ester sind lipophil und daher in Wasser schwer löslich. Sie sind aber gut löslich in unpolaren Lösungsmitteln.



Aufgabe 7.5

Weshalb sind Ester nicht mehr gut löslich in Wasser?

Aufgabe 7.6

Die Verseifung ist einer Hydrolyse ähnlich. Man verwendet aber Natronlauge anstelle von Wasser (NaOH). Dabei einsteht das Natriumsalzalz der Carbonsäure. Warum?

7.3. Fette und Öle

7.3.1 Der Bau eines Fettmoleküls

Fettmoleküle entstehen durch die Kondensation eines Moleküls **Glycerin** (dreiwertiger Alkohol) mit **drei Fettsäuren** unter Abspaltung von drei Mo-

lekülen Wasser. Die Fettsäuren können von unterschiedlicher Länge und Sättigung sein (siehe Abbildung der wichtigsten Fettsäuren). Man spricht daher auch von **Triacylglyceriden**.

Umgekehrt können Fette durch Kochen mit Natronlauge zerlegt werden. Neben Glycerin entstehen dann die Natrium-Salze der Fettsäuren, die man unter der Bezeichnung **Seifen** kennt. Diesem Vorgang (eine Hydrolyse) sagt man daher auch *'Verseifung'*.

Die aus biologischem Material isolierten Fette unterscheiden sich auch durch ihre Konsistenz. Bei Raumtemperatur sind manche flüssig (sog. Öle), andere 'streichfähig' oder gar fest.

Naturfette haben keinen definierten Schmelzpunkt, da es sich um **Gemische** aus Triacylglyceriden handelt. Jedes Glycerid hat einen bestimmten Schmelzpunkt. Je höher der Anteil ungesättigter - oder kürzerer - Fettsäuren, desto niedriger liegt der Schmelzpunkt.

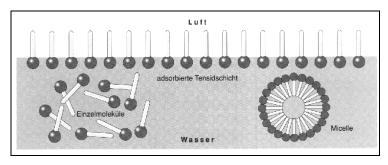


- Siehe dazu auch Tabelle Seite 2 in LP OC 7.
- Siehe auch im Buch Tabellen 12.1 und 17.1.

7.4 Tenside und Seifen

7.4.1 Seifen

Seifen sind Natrium- und Kaliumsalze höherer Fettsäuren. Natriumsalze geben Kernseifen, Kaliumsalze Schmierseifen. Ihre Anionen besitzen einen hydrophoben (wasserfeindlichen) Kohlenwasserstoffrest (Alkyl) und eine hydrophile (wasserfreundliche) Carboxylatgruppe (-COO⁻).



Wird Seife in Wasser gelöst, besetzen Seifenanionen die Wasseroberfläche. Dabei bleibt die Carboxylatgruppe mit dem Wasser in Kontakt und der hydrophobe Alkylrest ragt aus dem Wasser in die Luft. Er bildet eine Grenzfläche Wasser/Luft. Dies bewirkt eine Erniedrigung der Oberflächenspannung der Seifenlösung. Weil so auch an festen Oberflächen, z. B. an Textilien, die Grenzflächenspannung herabgesetzt wird, können diese von einer Seifenlösung leichter benetzt werden als von reinem Wasser. Innerhalb des Wassers bilden Seifenanionen durch Zusammenlagern sog. Micellen. Der Waschvorgang wird vor allem von der Erniedrigung der Grenzflächenspannung des Wassers bewirkt. Seifen sind also grenzflächenaktive Stoffe.

7.4.2 Was versteht man unter Grenzflächenaktivität und Oberflächenspannung?

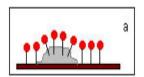
Grenzflächenaktivität. Als Grenzfläche bezeichnet man in heterogenen Gemischen die Berührungszonen verschiedener Phasen. Grenzflächenaktive Stoffe wie die Tenside reichern sich an Grenzflächen an. Taucht man beispielsweise ein Stück Kernseife in Wasser, dessen Oberfläche mit einem Pulver bestreut wurde, so bewegt sich das Pulver sofort von der Seife weg. Das Tensid besetzt demnach die Grenzfläche zwischen Wasser und Luft. Dabei bilden sich zwischen den Carboxylat-Gruppen und Wasser-Molekülen Wasserstoffbrückenbindungen. Die unpolaren Alkyl-Reste sind hydrophob und ragen aus der Oberfläche des Wassers heraus.

Oberflächenspannung und Benetzungsvermögen. Wasser benetzt unpolare Oberflächen nur schlecht, es perlt von einer eingefetteten Glasplatte ab. An der Ausbildung von Tropfen erkennt man dabei, dass Wasser dazu neigt, eine möglichst kleine Oberfläche einzunehmen. Um die Oberfläche zu vergrössern wird Energie benötigt. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von der Oberflächenspannung des Wassers.

Unter **Benetzung** versteht man die Ausbreitfähigkeit von Flüssigkeiten auf (festen) Oberflächen. Je geringer die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, umso besser ist die Benetzung. Eine hohe Oberflächenspannung der Flüssigkeit (z.B. bei Wasser) hat einen schlechten Kontakt zur festen Phase als Folge. Können sich starke zwischenmolekulare Kräfte zwischen Faser und Flüssigkeit ausbilden, begünstigt dies die Benetzung.

Ein Tensidtropfen breitet sich deshalb auf der Faser stärker aus als ein Wassertropfen, weil die hydrophoben Schwanzteile der Tensidmoleküle den Kontakt zwischen Faser und Wasser herstellen (die hydrophilen Kopfteile reichen ins Wasser), dadurch entstehen starke zwischenmolekulare Kräfte.

Waschvorgang in vier Schritten:



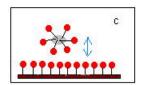
- Anlagerung der Tensid-Anionen an Faser und Schmutz (Abb. a).

Das polare Wasser allein kann die unpolare Faser nicht benetzen. Die Tensid-Anionen fungieren als Bindeglied zwischen hydrophilem Wasser und hydrophober Faser + Schmutz.

\leftrightarrow b

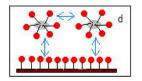
Verminderung der Schmutzhaftung (Abb. b)

Die gleichsinnig (negativ) geladenen Tensid- Anionen stoßen sich ab. Es kommt zur LOCKERUNG des Schmutzes von der Faser und zur ZERTEILUNG.



- Ablösen des Schmutzes von der Faser (Abb. c)

Die negativen Ladungen der Tensid-Anionen stossen sich ab. Es kommt zu einer Art Micellenbildung (der Schmutz wird dabei von den Tensidmolekülen umschlossen).



- Halten des Schmutzes in der Waschlauge (Abb. d)

Die Abstossung gleichsinniger Ladungen führt zur Dispersion der Schmutzteilchen, d.h. in Schwebe halten. Eine erneute Anlagerung auf der Faser wird verhindert.

Dispersion: ist die Verteilung fester, flüssiger oder gasförmiger Teilchen in einer kontinuierlichen Phase anderer Zusammensetzung.

Fazit:

Aufgrund der Tensideigenschaften: Herabsetzung der Oberflächenspannung, Grenzflächenaktivität und hydrophiler/hydrophober (amphiphiler) Bau, zeigen Tenside beim Waschen Benetzungsvermögen, Schmutzlösevermögen und Dispersionsvermögen.

Lektion 8 - Proteine und ihre Funktion

- 8.1 Aminosäuren, die Bausteine der Eiweisse
- 8.2. Die Peptidbindung
- 8.3. Die Struktur der Proteine
- 8.4. Proteine haben verschiedene Funktionen

Lernziele:

- Sie können die allgemeine Form einer Aminosäure zeichnen.
- Sie kennen die wichtigsten Funktionen der Eiweisse.
- Sie kennen den Unterschied von Primär-, Sekundär-, und Tertiärstruktur.
- Sie können eine Amidbindung eines Dipeptides zeichnen.

Erhitzt man irgendein Protein mit Salzsäure, so zerfällt es in maximal 20 verschiedene Moleküle, die sog. Aminosäuren. Diese 20 Typen von Aminosäuren bauen in sämtlichen Lebewesen alle möglichen Proteine auf. Da unsere Gene nur die Informationen für alle verschiedenen Proteine kodieren – (fast) nichts anderes -, und auf den menschlichen Chromosomen ca. 100'000 Gene vorhanden sind, haben wir also mindestens ebenso viele verschiedene Proteine in unserem Körper (es sind etwas mehr, da es einige Gene gibt, die für mehr als ein Protein kodieren).

8.1 Aminosäuren, die Bausteine der Proteine

Die Aminosäuren tragen, wie es der Name schon sagt, zwei funktionelle Gruppen: die Carboxyl-Gruppe (als Säure) und die Amino-Gruppe (eine Base). Die Aminogruppe (-NH₂) ist als Base ja befähigt, Protonen zu binden. Das nächstliegende Proton ist dasjenige der Carboxylgruppe im selben Molekül. Aus diesem Grunde liegen die Aminosäuren in wässerigen Lösungen als sog. Zwitterionen vor:

Alle Aminosäuren sind gleich aufgebaut, sie tragen am zentralen α -C-Atom die beiden funktionellen Gruppen sowie ein H-Atom. Unterscheiden tun sie sich aber in der vierten Bindungsstelle: Hier gibt es 20 verschieden sogenannte Reste (-R) oder Seitenketten.

Beispiele:

<u>Seitenkette</u>	<u>Name:</u>
R = H	Glycin
$R = CH_3$	Alanin
$R = CH_2-CH_2-COOH$	Glutaminsäure (Glutamat)
$R = CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$	Lysin
$R = CH_2-SH$	Cystein

Man unterscheidet vier Arten von Seitenketten: hydrophile, hydrophobe, neutrale und aromatische. Acht dieser Aminosäuren sind **essentiell**, müssen also über die Nahrung aufgenommen werden.

Aminosäuren liegen in der Natur immer als **L-Aminosäuren** vor. Was ist damit gemeint?

Wenn ein Kohlenstoff vier verschiedene Bindungspartner hat, was bei allen Aminosäuren (ausser bei Glycin) am $\alpha\text{-C-Atom}$ der Fall ist, so spricht man von einem chiralen Molekül. Die Anordnung der vier Bindungspartner im Raum ist zwingend: Vertauscht man zwei beliebige Bindungspartner, so liegt die <u>spiegelbildliche Form</u> vor (hier eine sog. D-Aminosäure). Diese beiden Formen lassen sich also nicht übereinander legen (zur Deckung bringen). Diese Problematik ist sehr kompliziert und sprengt eigentlich den Rahmen unseres Leitprogramms. Aber wir können uns das an einer einfachen Aufgabe einmal anschauen.



Aufgabe 8.1

- a) Bauen Sie sich mit dem Molekülbaukasten Alanin zusammen.
- b) Schauen Sie das Molekül entlang der H- α C Achse an. Halten Sie sich diese Achse also vor die Augen.
- c) Nun sehen Sie die drei anderen Reste senkrecht zu dieser Achse radial angeordnet:

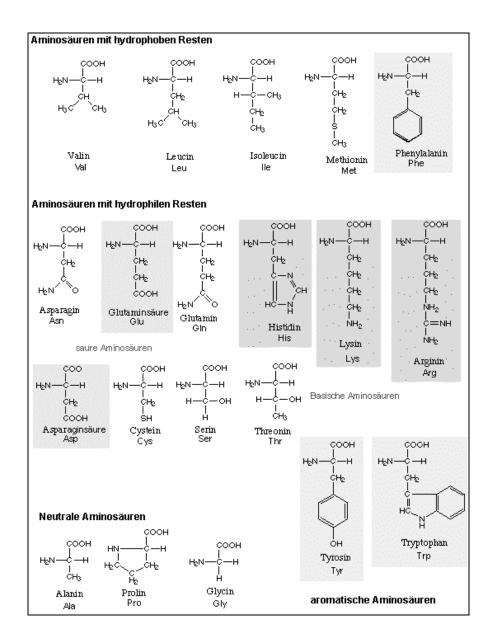
$$H_3$$
N COOH
$$CH_3 = \mathbf{R}$$

- d) Liegt Ihr Alanin in dieser Anordnung vor (**CORN**, als Eselsbrücke, im Uhrzeigersinn), so handelt es sich um die L-Form.
- e) Wenn Sie nun den COOH-Substituenten mit dem NH₃- oder dem R-Substituenten vertauschen, kriegen Sie die D-Form.

Alle Aminosäuren sehen Sie in der unteren Abbildung dargestellt. Lernen Sie sie aber nicht auswendig, das bringt nichts.

Man kann die Aminosäuren in fünf Gruppen einteilen:

- hydrophile
- hydrophobe
- saure
- basische
- aromatische



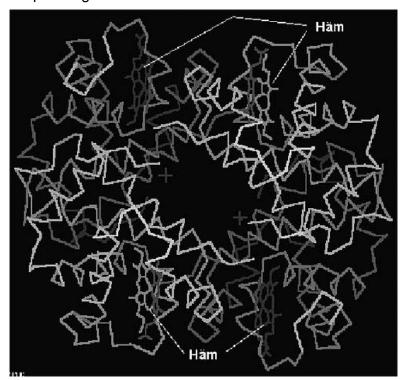
8. 2 Die Peptidbindung

Die einzelnen Aminosäuren werden nun bei der Biosynthese der Proteine mit Hilfe von Enzymen (auch Proteine) hintereinander zusammengehängt. Dabei wird jede Aminosäure mittels einer sog. **Amid- oder Peptidbindung** (R_x OC—NHR $_y$, Bindung zwischen dem Carboxyterminus und Aminoterminus) unter Abspaltung je eines Moleküls Wasser verknüpft:

Je nach Länge der Kette spricht man von (Di-, Tri-, Poly-)**Peptiden** (bis ca. 50-100 Aminosäuren) oder von **Proteinen** (50 - <1'000 Aminosäuren). Alle Proteine resp. Peptide sind also aus einem Vielfachen der Struktureinheit - **(CHR-CO-NH)**_n- aufgebaut.

8. 3 Die Struktur von Proteinen

Die Struktur (oder Form, Gestalt) eines Proteins bestimmt seine Funktion. Bei Enzymen oder Transport- und Speicherproteinen ist es aber oft so, dass noch zusätzliche Komponenten vorhanden sein müssen, damit die Aufgabe erfüllt werden kann. So tragen Enzyme oft Metalle in ihrem aktiven Zentrum, ohne die die Katalyse nicht möglich wäre (Zn, Fe, Cu, Mg, oder Mn). Das Hämoglobin zum Beispiel (Transportprotein für O_2) bindet im Zentrum die Häm-Gruppe, eine scheibenförmige organische Verbindung aus vier 5-Ringen mit insgesamt vier Stickstoffatomen, welche im Zentrum ein Eisen (II)-Ion bindet. Schliesslich ist es nur dieses Eisen, das den Sauerstoff binden kann. Das Protein stellt hier also quasi nur die Verpackung dar.

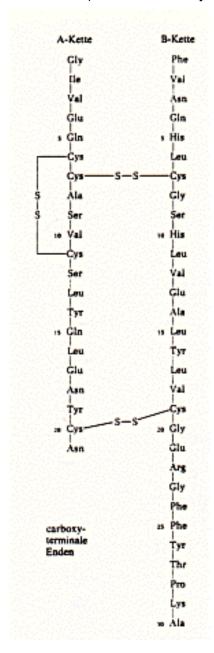


Hämgruppe: Porphyrinring (der auch im Chlorphyl der Blätter mit Mg als Metall vorkommt) mit Eisen (Fe²⁺), das den Sauerstoff bindet.

Die Struktur wird durch die Abfolge der Aminosäurenkette determiniert, man spricht auch von Faltung. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen NH- und CO-Gruppen, van der Waals-Kräfte zwischen apolaren Seitenketten, und Ionenbindungen zwischen sauren und basischen Aminosäureresten sorgen dafür, dass in der Aminosäurekette weit auseinander liegende Seitenketten durch entsprechende Faltung des Stranges interagieren und diese Faltung stabilisieren (Tertiärstruktur).

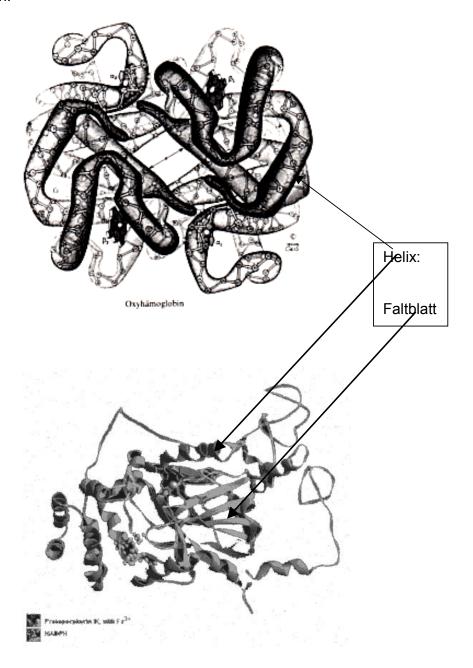
Man unterscheidet folgende Strukturmerkmale:

- **Die Primärstruktur**. Die reine Abfolge der Aminosäurenkette mit event. vorhanden Disulfidbrücken (über -SH des Cysteinrestes).

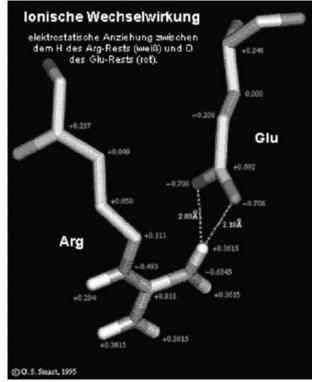


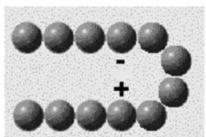
Die Sekundärstruktur: Damit beschreibt man die räumliche Darstellung einzelner Abschnitte der Peptidkette. Man kennt dafür zwei Strukturelemente: Die Helix und das sog. β-Faltblatt als geordnete Struktur über H-Brücken und vander-Waals-Kräfte.

Die Tertiärstruktur: Beschreibt die komplette räumliche Darstellung des Proteins im Raum, dafür sind aber unterschiedliche Abstraktionsgrade der Darstellung gefragt. Die Tertiärstruktur kommt über ionische- und polare Interaktionen der ASReste zustande, wobei die Interaktionspartner in der Primärstruktur (der linearen AS-Abfolge) oft weit entfernt sind, durch Faltung der Kette sich aber sehr nahe kommen.



Beispiele für ionische Wechselwirkungen, die für die Stabilität einer Tertiärstruktur verantwortlich sind:





Ohne korrekte Tertiärstruktur ist ein Protein nicht funktionsfähig. Dies erklärt auch die pH-Labilität der Eiweisse (die Ladungen werden verändert bei pH-Änderungen) und ihre Hitzeempfindlichkeit (die elektrostatischen Wechselwirkungen werden aufgehoben).



Aufgabe 8.2 Beantworten sie folgende Fragen:

- Welche typischen Elemente enthalten Proteine?
- Wieviel biologisch wichtige Aminosäuren gibt es?
- Wieviele davon sind essentiell?
- Was sind Peptide?

Aufgabe 8.3

Nennen sie eine hydrophile, basische, saure und hydrophobe Aminosäure?

Aufgabe 8.4

Lernen sie die Struktur der fünf Aminosäuren (bei den Beispielen) auswendig.

Aufgabe 8.5 Zeichnen Sie das Tripeptid Ala-Gly-Glu als Strichformel

Aufgabe 8.6 Wie wird die Tertiärstruktur stabilisiert?

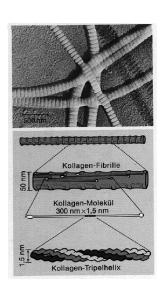
8.4 Proteine haben verschiedene Funktionen

Die Funktionen von Proteinen im Körper ist sehr vielfältig. Es ist nicht angebracht, eine Rangliste der wichtigsten Funktionen aufzustellen, da alle lebenswichtig sind. Aber hier eine kleine Auswahl:

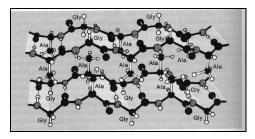
- Enzyme (katalysieren den Stoffwechsel)
- Hormone
- Transport- und Speicherproteine
- Faser- und Stützproteine
- Membranproteine (Ionenkanäle, Pumpen, Rezeptoren)
- Transkriptionsfaktoren (Regulieren die Genexpression)
- usw.

- Faserproteine

Das häufigste Faserprotein ist das **Kollagen**. Es kommt in Haut, Knochen und Sehnen vor. Es muss sehr steif und reissfest sein, damit die Kraftübertragung möglichst verlustfrei vonstatten geht. Typisch für Kollagen ist, dass sich eine bestimmte Aminosäuresequenz, Prolin-X-Glycin immer wiederholt. Dies hat zur Folge, dass sich der Strang wie eine Helix gewunden, verzwirnt ist. Drei solcher Stränge, ineinanderverdrillt (Tripelhelix), bilden ein Kollagen-Molekül. Eine Kollagen-Fibrille (die eigentliche Faser) wiederum setzt sich aus vielen solcher Kollagen-Moleküle zusammen.



Die Seide, das Spinnprotein der Seidenraupe ist aus der Abfolge Glyzin-Serin-Glyzin-Alanin-Glyzin-Alanin zusammengebaut. Dies hat offenbar zur Folge, dass der Aminosäurestrang zu vielen parallelen Strängen zusammen-faltet, wobei eine sog. Faltblatt-Struktur



resultiert. Viele solcher Faltblätter liegen Schichtweise aneinander. Da diese nur durch van-der-Waals-Bindungen zusammengehalten werden

und diese Schichten somit gegeneinander *verschoben werden können*, ist die Seide eine sehr geschmeidige Faser.

- Hormone

Viele Hormone sind aus Aminosäureketten aufgebaut. Die Hormone sind chemische Botenstoffe, die die Aktivitäten der verschiedenen Zellen im Organismus koordinieren. Sie müssen drei Eigenschaften erfüllen:

- In speziellen Geweben (Drüsen) synthetisiert werden.
- Direkt ins Blut sekretiert (abgegeben) werden.
- Sie müssen spezifisch auf bestimmte Zielzellen wirken.

Enkephaline: Bestehen aus nur fünf Aminosäuren (Pentapeptide). Sie haben eine opiatähnliche Wirkung im Gehirn und sind für die Schmerzverarbeitung von Bedeutung. Wahrscheinlich eher ein Neurotransmitter als ein Hormon (schnelle Wirkung).

Endorphin: Sind 35 Aminosäuren lang. Hat die Funktion einer körpereigenen Droge, da es morphinähnliche Wirkung zeigt. Es wird bei grosser körperlicher Anstrengung oder unnatürlich grossen psychophysischen Belastungen ausgeschüttet (Marathonläufer, Bergsteiger, div. Extremsportarten, Hungerstreiks etc).

Insulin: Ist 51 Aminosäuren lang. Es ist ein wichtiges Hormon, das den Stoffwechsel steuert. Beim Diabetes mellitus oder der Zuckerkrankheit wird Insulin therapeutisch eingesetzt. Es senkt u.a. den Zuckerspiegel im Blut. Früher wurde das Insulin aus Schweineblut isoliert, da das Schweineinsulin sich nur in einer Aminosäure unterschied. Heute wird das menschliche Insulin mittels Bakterien, also gentechnologisch, hergestellt.



Aufgabe 8.7

Nennen Sie mindestens fünf Funktionen, die Eiweisse im Körper übernehmen können.

Aufgabe 8.8

Opiate wie Morphium, Heroin und andere haben eine starke pharmakologische Wirkung auf uns. Wie erklären Sie sich das, wenn es sich doch hier um körperfremde Substanzen handelt?

- Enzyme

Im Stoffwechsel laufen viele chemische Reaktionen ab. Da wir über eine bestimmte Körpertemperatur verfügen (37°C), können diese Prozess nur bei niederen Temperatur ablaufen. Die Aufgabe der Enzyme ist es nun, diese Prozesse zu katalysieren, d.h. sie bei niederen Temperaturen ablaufen zu lassen. Enzyme beschleunigen solche Reaktionen um einen Faktor von über einer Million. Alle bis heute bekannten Enzyme sind Eiweisse (mit 1-2 Ausnahmen). Damit die Enzyme ihre Aufgabe erfüllen können, müssen sie die Substanzen, deren Umwandlung sie katalysieren, über zwischenmolekulare Kräfte binden. Dies geschieht im sog. aktiven Zentrum. Nach der Reaktion muss das Produkt wieder wegdiffundieren können.

Das **Beispiel** rechts zeigt uns die Komplexität einer solchen Katalyse. Natürlich sollen sie diesen Mechanismus nicht auswendig lernen, er ist als Illustration gedacht.

- Das Enzym bindet über seine
Konformation im aktiven Zentrum nur
Peptide mit hydrophoben Seitenketten
in der ebenfalls hydrophoben Tasche.
Dies führt zu einer gewissen Spezifität
für die Spaltung nach hydrophoben Aminosäureresten.

Hydrophobe Tasche Glu 270 Tvr 248 Hydrophobe Glu 270 Tyr 248 Hydrophobe Glu 270 1. Wirkungsweise der Carboxypeptidase A

- Das Zink (Spurenelement als Enzymbestandteil) bindet die Carboxylgruppe der Peptidbindung und fixiert das Substrat. Die Säuregruppe des abzuspaltenden Aminosäure wird über elektrostatische Wechselwirkungen (Salzbindung) von der Aminosäure Arginin (die 145. Aminosäure im Enzym) stabilisiert.
- Der negativ geladene Sauerstoff der Glutaminsäure (die 270.
 Aminosäure des Enzyms) spaltet durch Angriff am positiv polarisierten C-Atom des Peptids die Amidbindung. Tyrosin 248 schliesslich bringt das benötigte Wassermolekül für die Hydrolyse und beendet somit den katalytischen Prozess.