

universität freiburg

# Materialsammlung

Zum Praktikum Chemie für Mediziner und Zahnmediziner

Robin Gundert  
Version Wintersemester 2023 / 2024



## **DISCLAIMER:** Verwendung der Folien

Die Folien sind ausschließlich zum **privaten Gebrauch** durch die Teilnehmenden der Vorlesung im Rahmen der universitären Lehre bestimmt. Jegliche Weitergabe der Folien an Außenstehende und jede **Veröffentlichung** (insbesondere auch elektronische Veröffentlichungen im Internet) sind aus urheberrechtlichen Gründen strikt **untersagt** und können dazu führen, dass **das Tutorat in der Form nicht mehr stattfinden** kann.

## **WARNUNG:** Folien enthalten nicht den gesamten Stoff des Tutorats

Prüfungsrelevant ist der schriftlich und mündlich vermittelte Stoff der Vorlesung sowie der angegebenen Literatur. Das Tutorat steht euch als mögliche Hilfe zur Strukturierung des Stoffs zur Verfügung. Die Zusammenfassungen hier geben nicht den gesamten Inhalt wieder. Es wird daher dringlich empfohlen, das Tutorat anzuhören.

Irrtümer und Fehler vorbehalten.

## Info








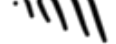







Die Materialsammlung soll für euch ein Nachschlagewerk sein und stellt eigentlich keine guten Präsentationsfolien dar. Viel mehr ist sie dazu gedacht, dass ihr das in Vorlesung und Tutorat gelernte nochmal nachlesen könnt. Fast alle Themen von Vorlesung und Praktikum sind hier vertreten. An manchen Stellen mögen die Erklärungen hier sogar etwas weiter gehen, als in der Klausur verlangt.

Die Materialsammlung ist einigermaßen so geordnet, dass die Themen aufeinander aufbauen. Trotzdem soll auf jeder Folie immer möglichst vollständig das draufstehen, was ihr zu einem Thema wissen müsst - es kann daher sein, dass etwas vorgegriffen wird.

Die Materialsammlung wird konstant erweitert oder verbessert.

Vielen Dank an Julia Haaß für die Hilfe!

# Darstellungen

	Reaktionspfeil
	Gleichgewichtspfeil
	Gleichgewichtspfeil mit Andeutung der Gleichgewichtslage
	Mesomeriepfeil
	Elektronenpaarschiebepfeil
	Ein - Elektronen - Schiebepfeil
	Nach Vorne gerichtete Bindung
	Nach Hinten gerichtete Bindung
	Übergangszustand
	Formalladung
	Partiellladung
	Chiralitätszentrum
	Temperaturzufuhr während einer Reaktion
	Katalytische Verwendung
	Reaktion unter Einwirkung von Licht



universität freiburg

# Allgemeine und anorganische Chemie

AAC

Grundlagen  
Periodensystem der Elemente  
Bindungsarten  
Radioaktivität  
Nachweisreaktionen  
Moleküle

Physikalische Chemie  
Löslichkeit  
Gleichgewichte  
Säure - Base - Theorie  
Redoxchemie



# Grundlagen der Chemie

Mischungen, der Molbegriff, stöchiometrisches Rechnen, das Atommodell



# Mischungen

	<b>In fest</b>	<b>In flüssig</b>	<b>In gasförmig</b>
<b>fest</b>	Legierung Haufwerk Sieben	Lösung Ausfällen Suspension Filtrieren, Zentrifugieren	Rauch Filtrieren / Sedimentieren
<b>flüssig</b>	(Schwamm) Mechanische Auftrennung	Lösung Destillieren Emulsion Zentrifugieren	Nebel Kondensieren
<b>gasförmig</b>	Hartschaum	Lösung Schaum	Gasgemisch

# Die Stoffmenge

- Die **Stoffmenge  $n$**  gibt an, wie viele **Teilchen einer Sorte** vorhanden sind.
- Jeweils  **$6 \cdot 10^{23}$  Teilchen (Avogadro - Konstante)** werden als 1 **Mol** zusammengefasst.
- Ein Mol ist definiert als die Anzahl an Atomen in 12g  $^{12}\text{C}$ .
- Die **Molare Masse  $M$**  gibt die Masse in g, die ein Mol der Teilchensorte hat.
- Die Atommasse gibt sowohl die Masse eines Atoms in u als auch die Masse eines Mols der Atome in g.
  
- Ändert sich die Art der **betrachteten Teilchen**, kann sich auch die Stoffmenge ändern; beispielsweise dissoziiert 1 Mol  $\text{MgCl}_2$  in 3 Mol gelöste Teilchen, in 2 Mol Chloridionen bzw. in 1 Mol Magnesiumionen.
  
- Die **stöchiometrischen Faktoren** in Reaktionsgleichungen können ebenfalls als **Stoffmengenangaben** betrachtet werden.

# Stöchiometrisches Rechnen I

- Beim stöchiometrischen Rechnen sind einige **Kennzahlen** relevant, welche **auswendig** gekonnt werden müssen!
- **Avogadro - Konstante:** Ein **Mol** entspricht  $6 \cdot 10^{23}$  **Teilchen**
- **Molvolumen:** Ein Mol eines **idealen Gases** nimmt ein Volumen von **22,4 L** ein. Für real existierende Gase kann dies in Rechenaufgaben nur als **Näherung** verwendet werden.
- **SI - Präfixe:** Geben eine Zehnerpotenz als Wort an:

giga	$10^9$
mega	$10^6$
kilo	$10^3$
milli	$10^{-3}$
mikro	$10^{-6}$
nano	$10^{-9}$
pico	$10^{-12}$

- **Vorsicht bei der Verwendung von Mol!** Mol zählt nur die **Anzahl an vereinzelt Teilchen!** Aus einem Mol HCl entstehen bei Dissotiation 1 Mol  $H^+$  und 1 Mol  $Cl^-$ , in der Summe also 2 Mol Ionen!
- **Wichtige Größen** und ihre **Einheiten:**

Volumen V	Liter (L)
Masse m	Gramm (g)
Stoffmenge n	Mol (mol)

Konzentration c	(mol/L)
Molare Masse M	(g/mol)
Dichte $\rho$	(g/cm <sup>3</sup> )

# Stöchiometrisches Rechnen II

## Wichtige Formeln und Zusammenhänge:

- **Stoffmengenkonzentration:**  $c = \frac{n}{V} \Leftrightarrow n = c \cdot V \Leftrightarrow V = \frac{n}{c}$
- **Molare Masse:**  $M = \frac{m}{n} \Leftrightarrow m = M \cdot n \Leftrightarrow n = \frac{m}{M}$
- **Dichte:**  $\rho = \frac{m}{V} \Leftrightarrow m = \rho \cdot V \Leftrightarrow V = \frac{m}{\rho}$
- Und **jegliche Kombinationen** hiervon

## Konzentrationsangaben

- Es gibt mehrere Möglichkeiten, Konzentrationen anzugeben. In der Chemie ist die **Molarität** die wichtigste. Sie wird in  $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$  angegeben.  $M$  als Einheitensymbol ist gleichbedeutend (Nicht mit dem Formelzeichen für die Molare Masse verwechseln!)
- Wird eine Konzentration in Prozent angegeben, spricht man von einer **Massenkonzentration**, also wieviel Gramm des gelösten Stoffes pro Masse der Lösung vorliegen. Die klassische 0,9% - ige Kochsalzlösung hat also 0,9 g NaCl pro 100 g Lösung.



# Normalität

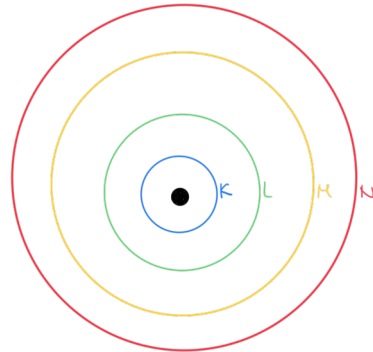
- Für manche Lösungen, die **mehrere Protonen** (SB - Reaktionen) oder **Elektronen** (Redoxreaktionen) abgeben können, kann die Angabe der Normalität als Konzentration sinnvoll sein.
- Die **Normalität** gibt also die **Konzentration** der **eigentlich relevanten Teilchen** in einer Reaktion; vorsicht also wenn in Normalitäten mit Molaritäten verglichen werden!
- Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung:  $N = c_{mol} \cdot n$ ,  $n$  gibt hier die Zahl der Protonen/Elektronen.
- Andersherum Berechnet sich die Konzentration über  $c = \frac{N}{n}$

## Beispiele

- Schwefelsäure kann 2 Protonen abgeben. Eine 1 M Schwefelsäure ist somit 2 N.
- Permanganat überträgt in saurer Lösung 5 Elektronen. Eine 2 M Permanganatlösung ist somit 10 N.

# Das Atom

- Das Wort Atom kommt vom griechischen atomos („unteilbar“). Ganz im Gegensatz zur Wortherkunft ist das Atom jedoch nicht die kleinste Teilcheneinheit, die wir kennen.
- Ein Atom ist diejenige Einheit, die wir einer **Elementsorte** zuordnen können.
- Ein Atom besteht aus **Protonen** ( $H^+$ ,  $p^+$  in der Physik auch üblich), **Elektronen** ( $e^-$ ) und **Neutronen** ( $n$ ) – das sind die sogenannten **Elementarteilchen**. Protonen sind positiv geladen, Elektronen negativ, Neutronen ungeladen.
- Das Atom kann grob in **Kern** und **Hülle** eingeteilt werden. Im Kern sitzen Protonen und Neutronen, in der Hülle die Elektronen. Der Kern macht den Hauptteil der Atommasse aus, die Hülle den größten Teil des Volumens.
- Das Element eines Atoms wird durch die **Anzahl seiner Protonen** bestimmt.
  
- Über die Jahre gab es viele Modelle, die den Atombau erklären sollten. Ein besonders Anschauliches ist das **Bohr'sche Schalenmodell**. Es teilt die Atomhülle in mehrere **Schalen**, das sind „**Bahnen**“, auf denen sich die Elektronen befinden. Die Elektronen in der äußersten Schale bezeichnet man als **Valenzelektronen**.



- Heute geht man eher vom **Orbitalmodell** aus, die Elektronen befinden sich nicht auf bestimmten Bahnen um den Kern, sondern an willkürlichen Orten. Es gibt jedoch Bereiche, in denen die Elektronen besonders wahrscheinlich zu finden sind, die **Orbitale**.

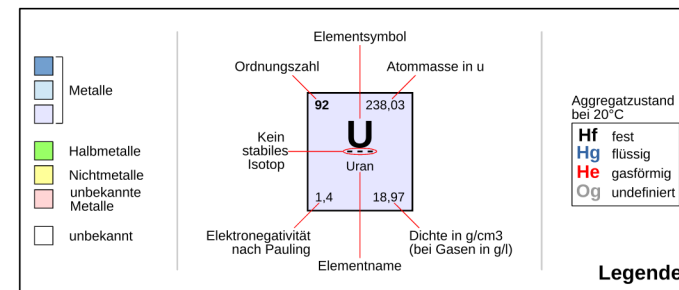
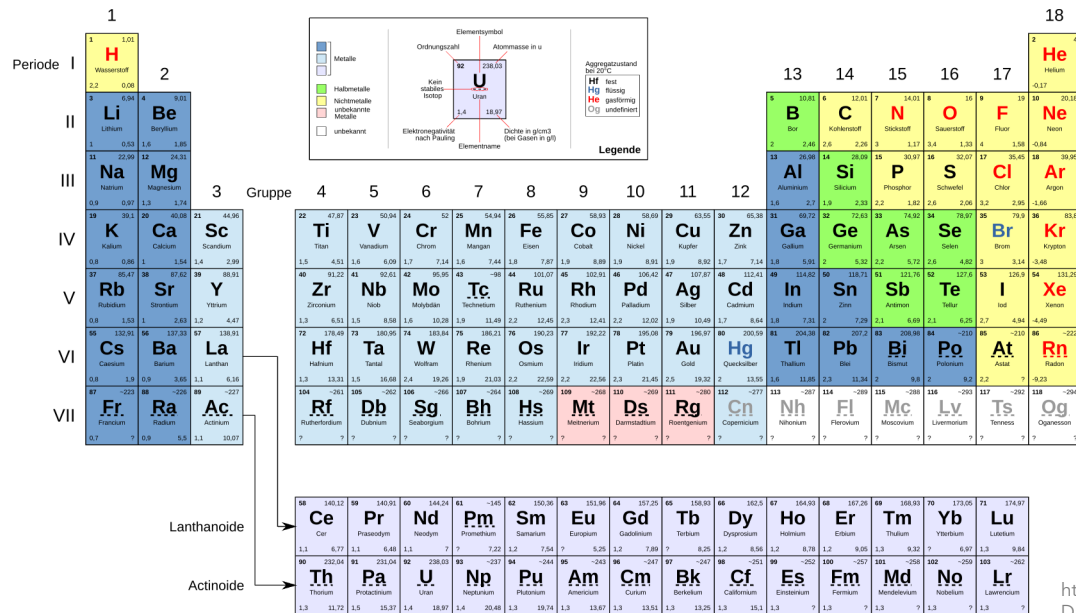


# Das Periodensystem der Elemente

Aufbau, Elektronegativität, Isotope, Ionen, Trends im PSE, Hauptgruppen, Elektronenkonfigurationen

# Das Periodensystem

- Im Periodensystem sind die uns bekannten **Elemente gruppiert** bzw. angeordnet.
- Elemente mit **gleichen Eigenschaften** stehen **untereinander** in einer **Hauptgruppe**. (Ausnahme: H - besondere Eigenschaften)
- Jede Zeile bildet eine eigene **Periode**, jede Zeile eine Gruppe.
- Folgende Größen sind in eigentlich jedem Periodensystem abzulesen:
  - Ordnungszahl = Protonenzahl (= Elektronenzahl)
  - Atommasse in  $u$  (= Molare Masse eines Mols der Atomsorte in  $\frac{g}{mol}$ ) **Achtung: Durchschnittswert der natürlichen Isotope!**
  - Elektronegativität nach Pauling



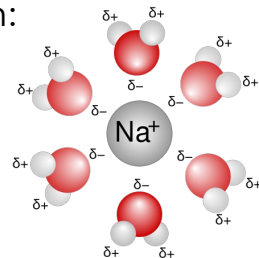
[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Periodensystem\\_newdraft.svg#/media/Datei:Periodensystem\\_newdraft.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Periodensystem_newdraft.svg#/media/Datei:Periodensystem_newdraft.svg)

# Elektronegativität

- Die Elektronegativität (EN) ist eine fiktive, dimensionslose Größe, die die **Fähigkeit eines Atoms, Elektronen anzuziehen** (z. B. in einer Bindung), anzeigt.
- Die Berechnung der Größe erfolgt durch **Vergleichsmessungen**.
- Über die Jahre haben sich verschiedene Skalen entwickelt, die wichtigste ist die nach **Pauling**.
  
- In der Pauling - Skala ist das **Cäsium** (Cs) mit einer EN von  $\sim 0,8$  das Element mit der **niedrigsten Elektronegativität**. Die **höchste Elektronegativität** besitzt **Fluor** (F) mit 4,0.
- Die absoluten Werte können schwanken, je nach dem in welcher Quelle man nachliest.

# Ionen und Isotope

- Das **Element** eines Atoms wird durch seine **Protonenzahl** bestimmt. Ändert man diese, erhält man ein anderes Element.
- Ein Element hat in seinem Grundzustand **gleich viele Protonen wie Elektronen** und ist damit **ungeladen**.
- Verändert man die Zahl der **Elektronen**, verändert man damit die **Ladung des Atoms**.
- Nimmt man Elektronen (also negative Ladung) weg, bleibt ein Überschuss Protonen. Das Atom ist **positiv geladen**, man nennt es jetzt **Kation**.
- Gibt man Elektronen hinzu, ist das Atom **negativ geladen** und man nennt es **Anion**.
- Kationen und Anionen, also geladene Atome, werden gesammelt als **Ionen** bezeichnet.
- Ionen können nicht einfach frei existieren, sie **müssen stabilisiert** werden. Das geschieht in Lösungsmitteln, die **Wasserstoffbrücken** bilden können. Es bilden sich Hydrathüllen:



<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Na%2BH2O.svg#/media/Datei:Na+H2O.svg>

- **Auch Moleküle können Ionen sein.**
- Ein Atomkern kann neben Protonen und Elektronen auch **Neutronen** besitzen. Die Anzahl der der Neutronen in einem Atom folgt keiner strengen Regel. Verändert man die Zahl der Neutronen in einem Atom, verändert man dessen **Masse**. Atome des **selben Elements mit unterschiedlicher Masse** nennt man **Isotope**. Nicht jedes Isotop ist stabil (→ Radioaktivität) und nicht jedes (stabile) Isotop kommt in der Natur gleich häufig vor.

→ Die im Periodensystem ablesbare Atommasse ist der gewichtete Mittelwert der natürlich vorkommenden Isotope. Beispiel Chlor: 75% des natürlichen Chlorvorkommens ist  $^{35}\text{Cl}$ , der Rest ist  $^{37}\text{Cl}$ . Rechnung:  $0,75 \cdot 35 \text{ u} + 0,25 \cdot 37 \text{ u} = 35,5 \text{ u}$ .

# Bildung von Ionen

- „Triebkraft“: Bestreben der Elemente, die **Edelgaskonfiguration** zu erreichen
- Bildung von **Kationen**: Abgabe von Elektronen, sodass die Konfiguration des **vorhergehenden** Edelgases erreicht wird.
- Bildung von **Anionen**: Aufnahme von Elektronen, sodass die Konfiguration des **nachfolgenden** Edelgases erreicht wird
- **Keine** einfache Anwendung der Regeln auf Elemente der **Nebengruppen**
- Besonderheit **Wasserstoff** (kann beides):  $H \xrightarrow{-e^-} H^+$  (Proton, keine Valenzelektronen);  $H \xrightarrow{+e^-} H^-$  (Hydrid, He - Konfiguration, aber sehr reaktiv)

Legend:

- Elementensymbol
- Ordnungszahl
- Atommasse in u
- Aggregatzustand bei 25°C
- Metalle
- Halbmetalle
- Nachmetalle
- unbekannte Metalle
- unbekannt
- Kein stabiles Isotop
- Elektronenaffinität nach Pauling
- Dichte in g/cm<sup>3</sup> (bei Gasen in g/l)
- Elementname
- HF fest
- Hg flüssig
- Cl gasförmig
- O<sub>2</sub> unterförmig

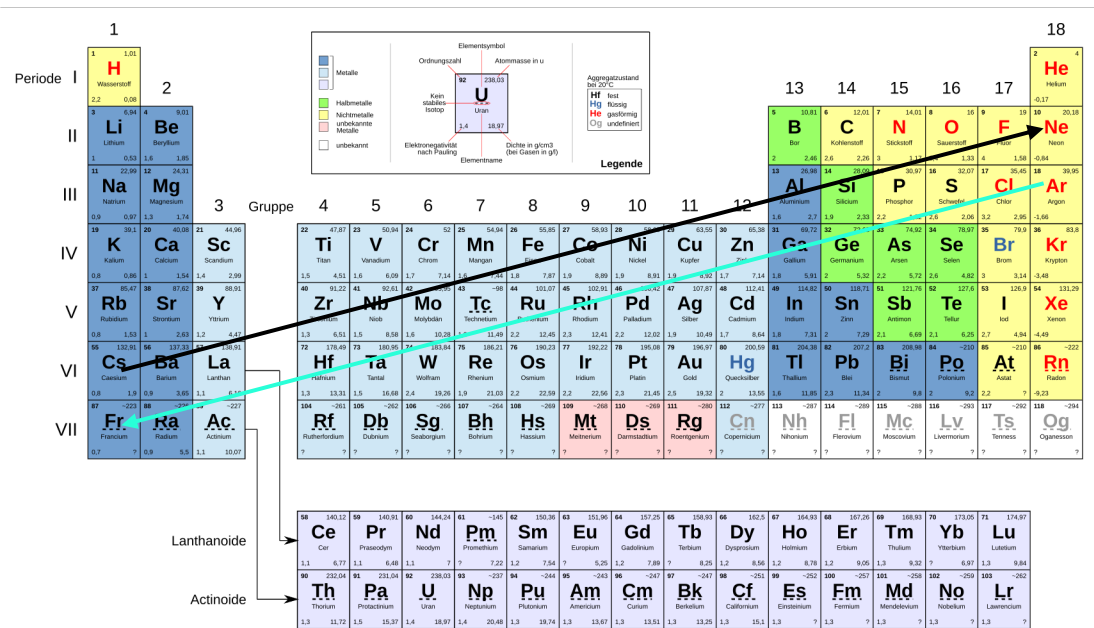
Bildung von Hydrid (He - Konfiguration) durch e<sup>-</sup> - Aufnahme

Bildung von K<sup>+</sup> (Ar - Konfig.) durch e<sup>-</sup> - Abgabe

Bildung von I<sup>-</sup> (Xe - Konfig.) durch e<sup>-</sup> - Aufnahme

Keine Bildung von Na<sup>-</sup> durch e<sup>-</sup> - Aufnahme, da kein **günstiger Zustand** erreicht wird. Füllen des 3s - Orbitals reicht nicht aus!

# Trends im PSE



## Schwarz: **Elektronegativität**

- willkürliche Größe!
- Cäsium: 0,8 → Fluor: 4  
Ionenbindung ab  $\Delta EN$  von etwa 1,7  
Edelgase: inert, gehen keine\* Bindungen ein, also keine (echte) EN
- Die EN kann sich mit dem Hybridisierungszustand ändern

\*Wenige Ausnahmen, z.B. Xenonfluoride (impp fun facts)

## Türkis: **Atomradius**

- Faktoren: Anzahl der Schalen (mehr = größer), Anzahl der Protonen (ziehen negative Ladungen an → kleiner)
- Achtung bei Ionen mit gleicher Edelgaskonfiguration: mehr Protonen ziehen Elektronen stärker an! Bei Ionen gleicher Periode ist daher das mehrfach geladene das kleinere.

# Wichtige Hauptgruppen

## 1. Hauptgruppe: Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)

- Reaktive Metalle
- Gute Reduktionsmittel (Geben ihr einzelnes Valenzelektron)
- Reagieren mit Wasser zu Laugen:  $2 M + 2 H_2O \rightarrow 2 MOH + H_2 \uparrow$

## 2. Hauptgruppe: Erdalkalimetalle (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)

- Reaktive Metalle
- Schwer Wasserlöslich

## 7. Hauptgruppe: Halogene (F, Cl, Br, I, At)

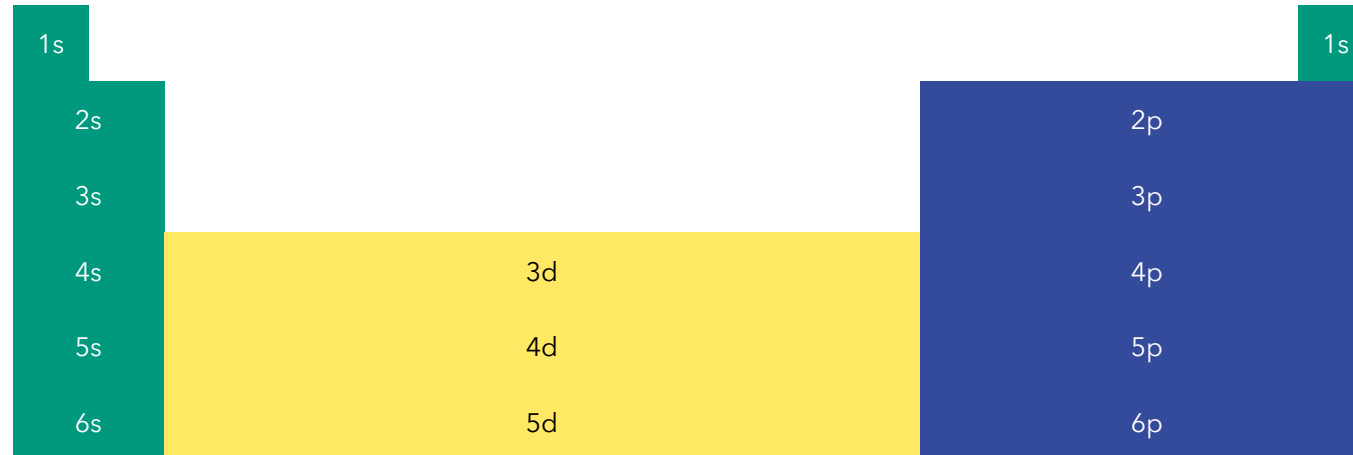
- Typische Nichtmetalle
- Reaktiv, Oxidierend
- Kommen nur als Moleküle vor ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ )

## 8. Hauptgruppe: Edelgase (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)

- Unreaktiv
- Valenzschale ist voll besetzt

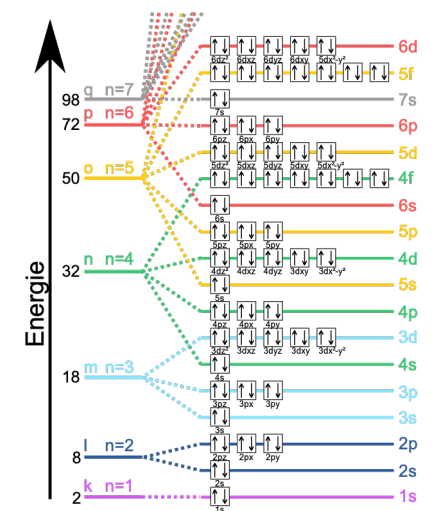
# Elektronenkonfigurationen

- **Aufteilung** des Periodensystems in **s** -, **p** -, und **d - Block** (Lanthanoide und Actinoide: f -Block)



- **s - Orbitale** (je 1) fassen 2 Elektronen
- **p - Orbitale** (je 3) fassen zusammen 6 Elektronen
- **d - Orbitale** (je 5) fassen zusammen 10 Elektronen
- Verschiedene **Energieniveaus**, 4s wird vor 3d befüllt!

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Energieniveau.svg#/media/Datei:Energieniveau.svg>





# Bindungsarten

Wechselwirkungen, Salze, kovalente Bindungen, Wasserstoffbrücken, Komplexe



# Wechselwirkungen

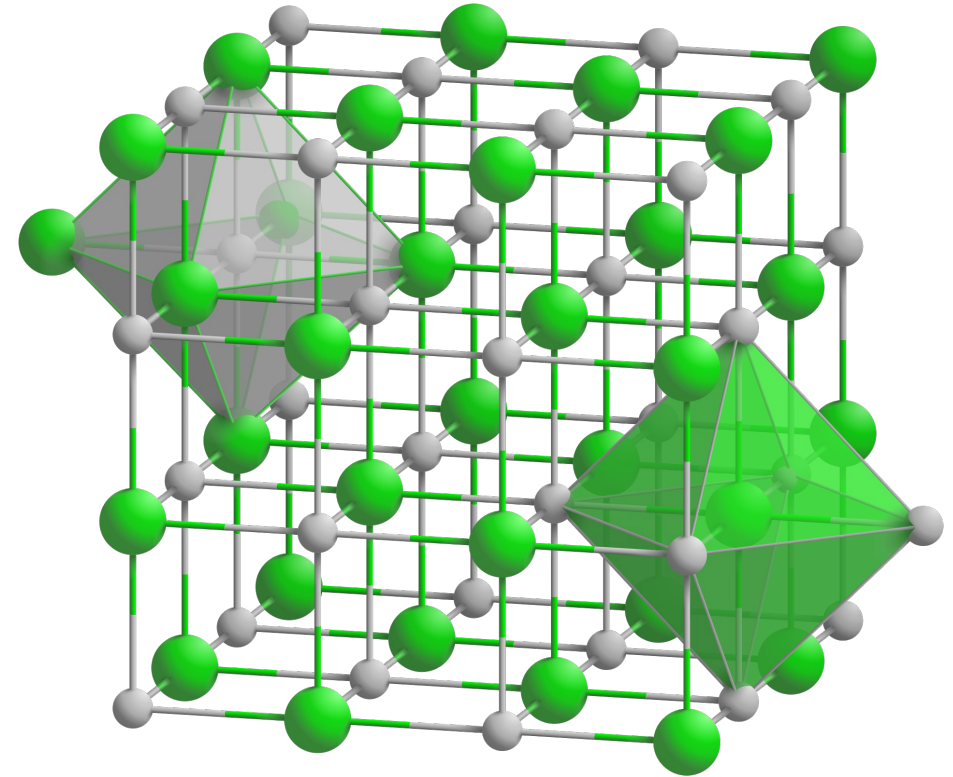
- Verschiedene **Wechselwirkungen** können für die Stabilität von Stoffen sorgen
- Sie können nach ihrer **Bindungsstärke** geordnet werden

- Ionenpaarbindungen / Salzbindungen
  - Kovalente Bindungen
  - Wasserstoffbrücken
  - Van - der - Waals - Kräfte
- } hydrophile WW
- } lipophile WW

- Van-der-Waals - Kräfte sind Oberflächenkräfte und werden stärker, wenn die Moleküle **besonders groß** und **linear** (wenig Kugelförmig; größere Mögliche Kontaktfläche) sind. **Alle Moleküle bilden vdW - WW aus, unabhängig von ihrer Polarität!**
- Ein Molekül kann sowohl **polare** als auch **apolare Anteile** haben; das Verhältnis ist entscheidend
- Es gilt: „gleiches löst sich in gleichem“.
- Werden die Anziehungskräfte zwischen Molekülen größer, liegen **Schmelz-** und **Siedepunkt** höher.

# Salze

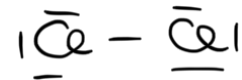
- Salze sind Verbindungen aus **Metallen und Nichtmetallen**. Das Metall gibt eins seiner Elektronen vollständig an das Nichtmetall ab.
- An einem Salz sind daher immer mindestens ein **Kation** und mindestens ein **Anion** beteiligt.
- Der vorliegende Bindungstyp ist der der sehr starken **Ionenbindung** zwischen positiver und negativer Ladung.
- Typischerweise ist der EN - Unterschied zwischen den Atomen größer als 1,7
- Salze sind stabil, da sich die Ionen in einem **regelmäßigen Gitter** anordnen.
- Das Bilden der Gitterstruktur **liefert Energie**, dementsprechend muss zur Zerstörung der Struktur (z. B. beim Auflösen) diese Gitterenergie aufgebracht werden.
- Werden Salze in Wasser gelöst, wird die **Lösungsenthalpie** frei. Das ist die Energie, die man durch die Hydratation der Ionen gewinnt.
- Um Salze lösen zu können, kann auch Energie (~Wärme) aus der Umgebung genutzt werden.
- Zusätzlich sind Lösungsvorgänge **Entropiebegünstigt**. Beim Auflösen wird die Teilchenzahl und damit die Unordnung größer.



[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:NaCl\\_polyhedra.svg#/media/Datei:NaCl\\_polyhedra.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:NaCl_polyhedra.svg#/media/Datei:NaCl_polyhedra.svg)

# Kovalente Bindungen und Moleküle

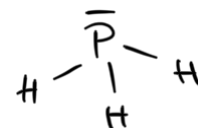
- Kovalente Bindungen sind Bindungen zwischen Atomen mit einer Elektronegativitätsdifferenz kleiner 1,7
- Die Gesamtheit der miteinander verbundenen Atome nennt man **Molekül**.
- Einige gasförmige Elemente kommen **nur als Moleküle** vor:  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  und die Halogene.
- In Molekülen teilen sich die Atome die Elektronen, die sie aneinander binden.
- Bindungen können **polarisiert** sein. Das bedeutet, dass die **Elektronen** in einer Bindung **nicht gleichmäßig verteilt** sind.
- Beispiel: Chlormolekül – Beide Chloratome haben die selbe EN. Dementsprechend zieht kein Atom stärker an den bindenden Elektronen; sie sind gleichmäßig zwischen den Atomen verteilt.



- Beispiel: Wassermolekül – Das Sauerstoffatom hat eine höhere EN, zieht also stärker am bindenden Elektronenpaar. Die **Elektronen** befinden sich also **eher beim Sauerstoff**. Das wird graphisch durch einen **Keil** dargestellt. Da am Sauerstoff dadurch eine höhere Elektronendichte vorherrscht, sagt man, es hat eine negative **Partiellladung**. Man drückt das mit einem kleinen Delta ( $\delta$ ) aus. Die Wasserstoffatome haben analog eine geringere Elektronendichte, dementsprechend haben sie eine positive Partiellladung.



- Beispiel: Phosphan – Der  $\Delta EN$  zwischen P und H ist verschwindend gering. Daher ist die Bindung nicht nennenswert polarisiert.



# Wasserstoffbrücken

- **Vorraussetzung 1:** An ein Heteroatom (typischerweise O, N, S) gebundener Wasserstoff: **Donor**
- **Vorraussetzung 2:** Heteroatom mit freiem Elektronenpaar: **Akzeptor**
- Bilden **dreidimensionale Strukturen**

Energie von Wasserstoffbrücken:  $20 \frac{kJ}{mol}$  (impp fun facts)



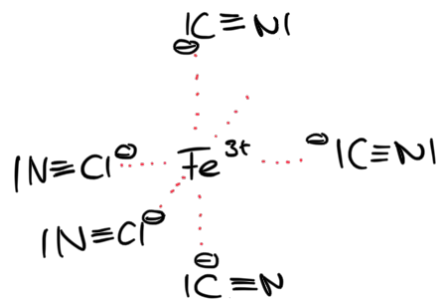
Wasserstoffbrückendonor und -akzeptor



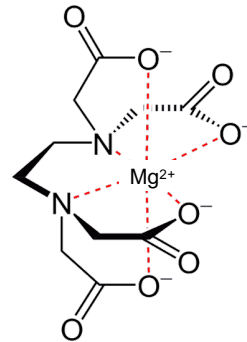
Nur Wasserstoffbrückenakzeptor

# Komplexe

- **Komplexe** sind Moleküle, die sich aus einem **Zentralatom** und einem **Liganden** zusammensetzen. Häufig sind Komplexe **farbig**.
- Liganden binden über ein **freies Elektronenpaar** locker an das Zentralatom. Diese **Bindung ist nicht kovalent** und auch keine Ionenpaarbindung. Es handelt sich um eine sogenannte **koordinative** oder **Komplexbindung**.
- Das **Zentralatom** ist ein **Metallkation**, oft (aber nicht immer) aus den Nebengruppen. Die Anzahl der Komplexbindungen, die das Zentralatom eingeht, nennt man **Koordinationszahl**.
- **Liganden** können geladene oder ungeladene Molekülanionen sein. Die Anzahl der Bindungen, die der Ligand zum Zentralatom ausbilden kann, gibt dessen **Zähnigkeit**. Liganden, die mehrzählig sind, binden besonders stark. Die entstehenden Komplexe nennt man **Chelatkomplexe**. Mehrzählige Liganden bezeichnet man als **Chelatoren**.
- Die **Summenformel** der Komplexe wird in **eckigen Klammern** geschrieben. Die **Ladung** entspricht der **Summe** der Ladungen von Zentralatom und Liganden.
- Die **Komplexbildungsreaktion** ist eine Gleichgewichtsreaktion.

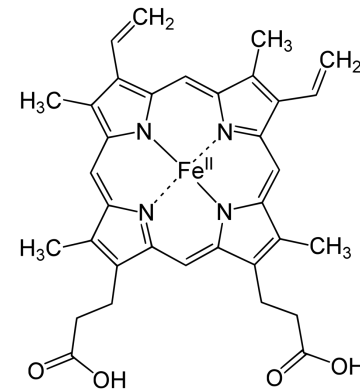


[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>  
Hexacyanidoferrat  
Koordinationszahl: 6  
Der Ligand ist einzählig



Magnesium - EDTA  
Koordinationszahl: 6  
Der Ligand ist sechszählig → Chelatkomplex

Modifiziert nach:  
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Metall-EDTA.png>



Häm b, ein Porphyrinkomplex  
Chelatkomplex

[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Heme\\_b.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Heme_b.svg)

# Van - der - Waals - Wechselwirkungen

- Van - der - Waals - Wechselwirkungen sind vergleichsweise **schwache Anziehungskräfte**, die allein auf deren **Oberfläche** beruhen.
- Prinzipiell kann jedes Atom oder Molekül vdW - WW eingehen
- Die vdW - Kräfte nehmen über die **Distanz** schnell ab:  $E \sim \frac{1}{d^6}$
- Je größer die mögliche **Kontaktfläche**, desto stärker die Wechselwirkung.
  - Kugelförmige Moleküle haben nur eine geringe mögliche Kontaktfläche
  - Stabförmige Moleküle haben eine größere mögliche Kontaktfläche
  - Planare Einheiten haben eine große mögliche Kontaktfläche

**CAVE:** Van - der - Waals - Wechselwirkungen werden oft als „unpolare Wechselwirkungen“ bezeichnet, herrschen **aber auch zwischen polaren** Molekülen! Unter „unpolaren Wechselwirkungen“ kann auch das Resultat des **hydrophoben Effekts** verstanden werden: Zwischen unterschiedlich polaren Phasen soll sich eine möglichst geringe Grenzfläche ausbilden. Das führt zur **Phasentrennung**. (Der hydrophobe Effekt existiert also nur, wenn auch eine hydrophile Phase vorliegt)

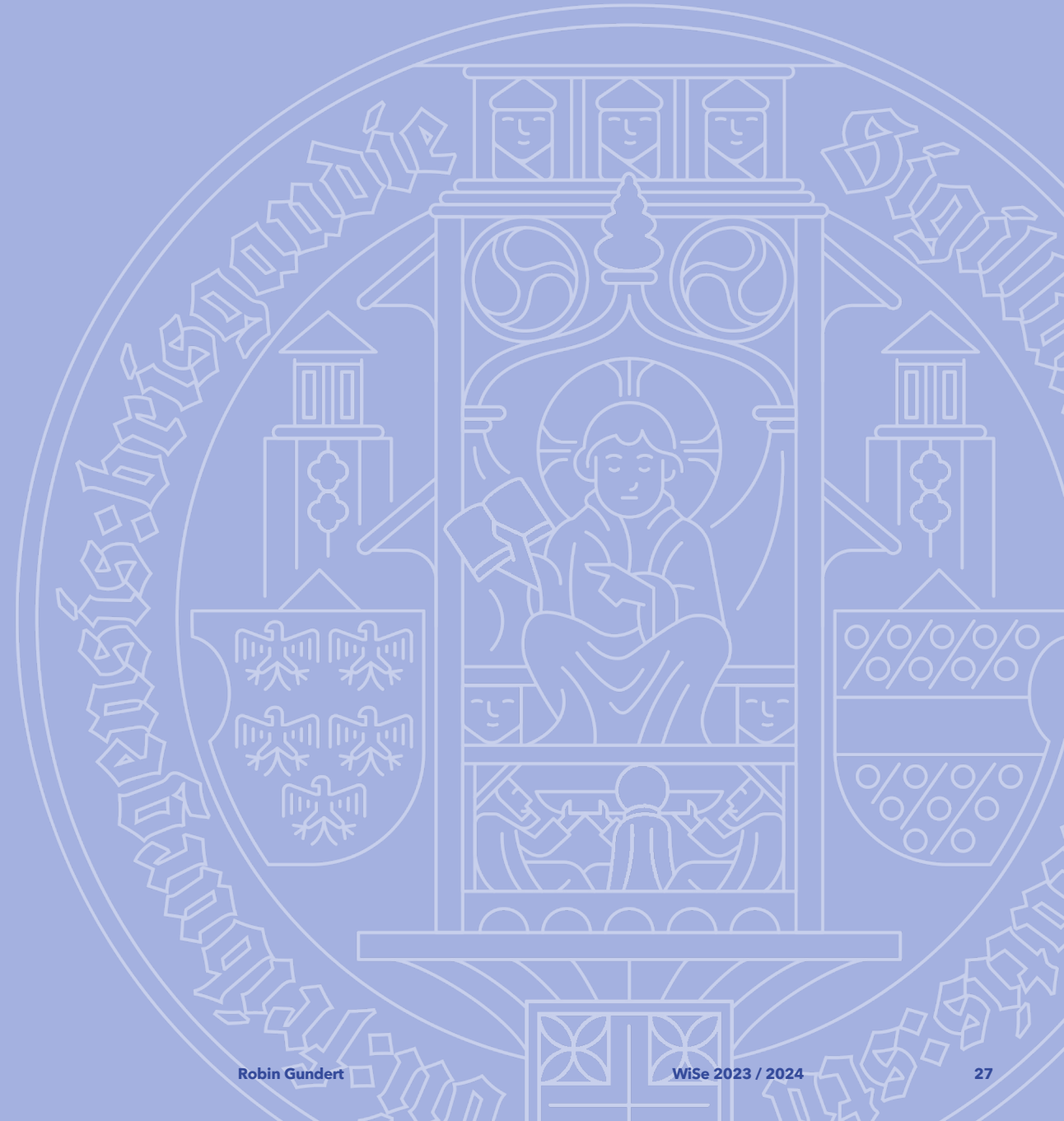
- Geckos können u.a. durch die vdW - WW an Wänden laufen
- Ihre Füße sind mit vielen kleinen Haaren besetzt, die jeweils einzeln nur sehr wenig Kraft übertragen können.
- In Summe belaufen sich die Kräfte auf etwa 40 N.



Von w:User:Lpm <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1493394>



# Radioaktivität



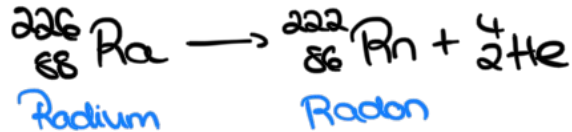


# Radioaktiver Zerfall

- Plötzlicher Zerfall von Atomen unter Abgabe von Strahlung bzw. Teilchen.

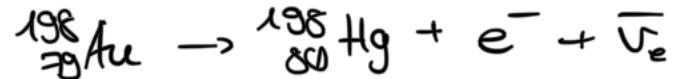
## $\alpha$ -Strahlung

- Abgabe von  ${}^4_2\text{He}$  - Atomkernen, also zwei Protonen und zwei Neutronen. Das entsteht das Isotop eines Elementes mit der Ordnungszahl von zwei und einer Masse von vier unter der des Ausgangsatoms.



## $\beta$ -Strahlung

- Wird unterschieden in  **$\beta^-$  - Zerfall** und  **$\beta^+$  - Zerfall**.
- **$\beta^-$  - Zerfall:** Ein **Neutron** zerfällt in ein **Proton**, ein **Elektron** und ein Antineutrino. Die Massenzahl bleibt gleich, die Ordnungszahl wird eins höher.



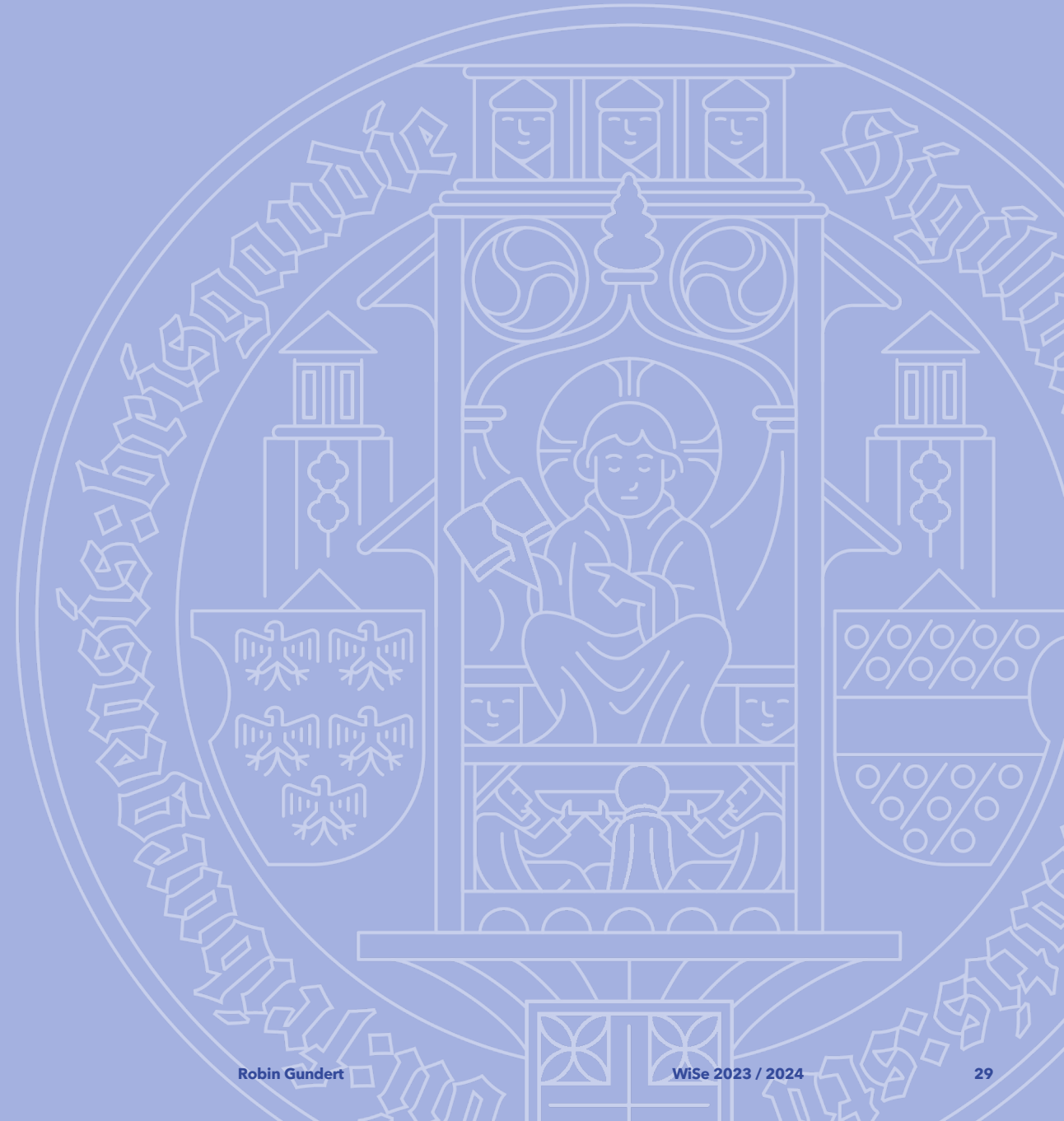
- **$\beta^+$  - Zerfall:** Ein **Proton** zerfällt in ein **Neutron**, ein Positron und ein Neutrino. Die Massezahl bleibt gleich, die Ordnungszahl sinkt um 1.



## $\gamma$ -Strahlung

- Elektromagnetische Strahlung hoher Energie jeglicher Art (hat also nicht zwangsweise was mit Radioaktivität zu tun, oft aber mit  $\alpha$  - /  $\beta$  - Zerfällen gekoppelt)
- Beispiel  ${}^{60}\text{Co}$

# Nachweisreaktionen



# Nachweisreaktionen

- Eine Nachweisreaktion soll ein **Ion** oder eine **Verbindung** eindeutig nachweisen. Nachweisreaktionen sollten dazu möglichst **störungsfrei**, **selektiv**, **sensitiv**, und **gut beobachtbar** sein.

Störungsfrei und selektiv:

andere Komponenten eines Gemischs sollten die Reaktion **möglichst wenig beeinflussen** und **keine falsch positiven** oder **falsch negativen** Ergebnisse verursachen. Der Analyt soll also auch **unter anderen nachgewiesen** werden können.

Sensitiv:

Nachweise sollten schon auf **geringste Mengen** des Analyten ausschlagen.

Gut beobachtbar:

Es sollte möglichst gut erkennbar sein, dass die Nachweisreaktion abgelaufen ist. Beispiele: **Farbreaktionen** (z. B. auch Komplexbildung), Bildung eines **Niederschlags**, Bildung eines **Gases**, Veränderung des **pH - Wertes** (beobachtet über pH - Meter oder Farbindikator).

# Nachweis von Halogeniden mit Silbernitrat

- Halogenanionen bilden mit Silberkationen **schwer lösliche Niederschläge**:  $Ag^+ + X^- \rightarrow AgX \downarrow$ ,
- Silber wird in Form des löslichen **Silbernitrates** („Höllenstein“) verwendet: z. B.  $AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl \downarrow + Na^+ + NO_3^-$
- Silberchlorid ist **weiß**, Silberbromid **gelblich** und Silberiodid **gelb**.

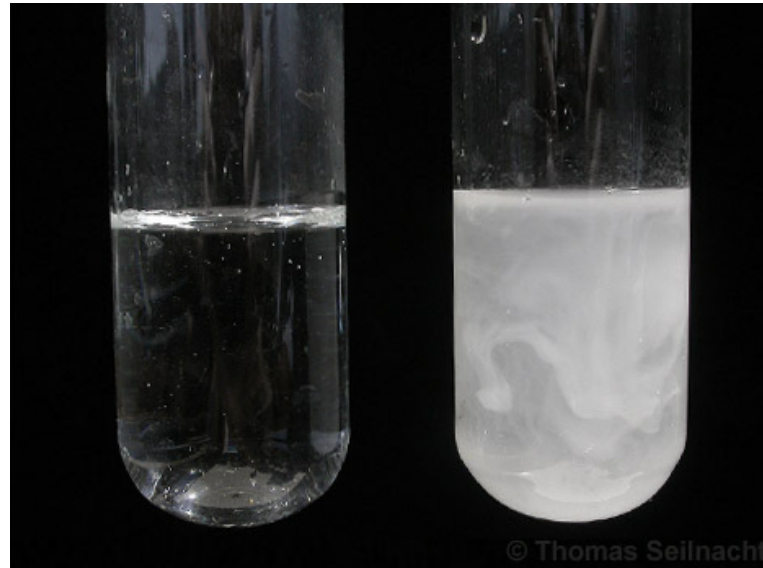


Von Rausch1974 - <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=22252740>

- Sind mehrere Halogene vorhanden, bilden sich klar getrennte Schichten: „fraktionierte Fällung“ (→ Löslichkeitsprodukt). Zuerst fällt alles AgI, dann alles AgBr und zuletzt alles AgCl

# Nachweis von Barium, Sulfat und Sulfit

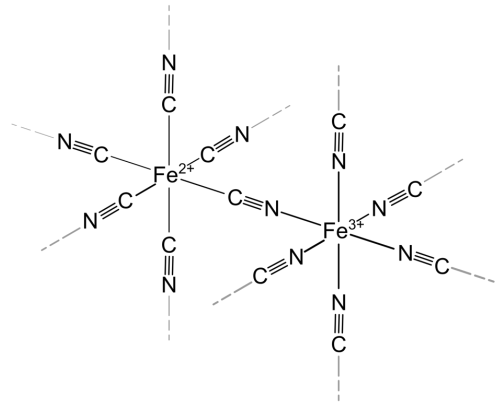
- **Barium** bildet mit **Sulfat** sehr schwerlösliche, **weiße Niederschläge**:  $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$
- Die Reaktion funktioniert auch mit **Sulfit**:  $Ba^{2+} + SO_3^{2-} \rightarrow BaSO_3 \downarrow$



- Es lassen sich also Barium, Sulfat und Sulfit über diese Reaktion nachweisen
- Für den Bariumnachweis werden zu einer Probenlösung lösliche Sulfatsalze bzw. Schwefelsäure gegeben
- Für den Nachweis von Sulfat oder Sulfit wird zu einer Probelösung eine BaCl - Lösung zugegeben. Sulfat und Sulfit können durch Iod - Lösung unterschieden werden.
- Bariumsulfat ist ein extrem schwer lösliches Salz. Es wird als orales Röntgenkontrastmittel verwendet.
- Im Körper lösliche Bariumsalze sind giftig, da sich das Barium wie Calcium verhält.

# Nachweis von Eisenionen

- Eisenkationen bilden mit dem **Hexacyanidoferrat** - Komplexes der anderen Oxidationsstufe einen blauen Komplex:
  - $\text{Fe}^{2+}$  lässt sich mit Hexacyanidoferrat(III) („rotes Blutlaugensalz“) nachweisen
  - $\text{Fe}^{3+}$  lässt sich mit Hexacyanidoferrat(II) („gelbes Blutlaugensalz“) nachweisen
- In beiden Fällen entsteht der selbe Komplex aus Cyanid und Eisenionen. Historisch gesehen ging man von verschiedenen Salzen aus, daher tragen sie unterschiedliche Bezeichnungen (Berliner Blau bzw. Turnbells Blau)
- Berliner Blau findet vielfältige Anwendung, beispielsweise als Pigment in Druck, Malerei und Textilfärbung, als Antidot für Vergiftungen mit Thallium und Caesium und in der Diagnostik



<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=92336174>



<https://www.seilnacht.com/Lexikon/FProj6.htm>



<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=25498286>



<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=5576388>



# Nachweis von Oxidierbaren Substanzen mit $\text{KMnO}_4$

- Oxidierbare Substanzen können durch Zugabe des starken, **pink** gefärbten Oxidationsmittels **Kaliumpermanganat** oxidiert werden.
- Die Lösung **entfärbt** sich durch den Verbrauch von  $\text{KMnO}_4$ .
- Permanganat muss im Überschuss zugegeben werden, sonst ist der Unterschied nicht sichtbar.



[https://www.seilnacht.com/Chemie/ch\\_kmno4.htm](https://www.seilnacht.com/Chemie/ch_kmno4.htm)

# Moleküle

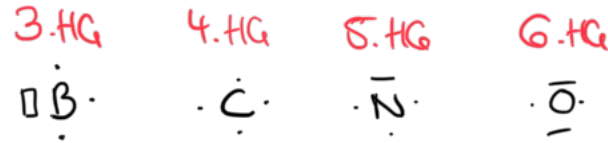
Formalladungen, VSEPR - Modell, wichtige anorganische Moleküle, Radikale



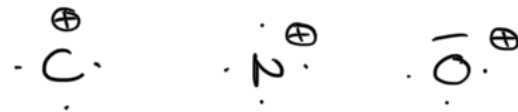


# Formalladungen

- Die **Hauptgruppe** gibt die **Anzahl** der Valenzelektronen
- Jedes Orbital wird zunächst mit **einem Elektron** besetzt. Erst mit dem **fünften Elektron** ergibt sich ein **Elektronenpaar**.

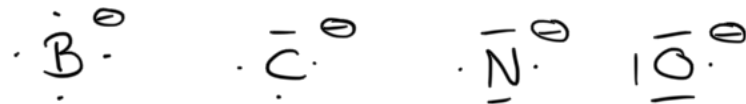


- Die Anzahl der einzelnen Elektronen gibt die **Zahl der erwarteten Bindungen**.
- „**Wegnehmen**“ eines Elektrons → positive Formalladung



→ Andere Zahl an Bindungen erwartet!

- „**Hinzufügen**“ eines Elektrons → negative Formalladung

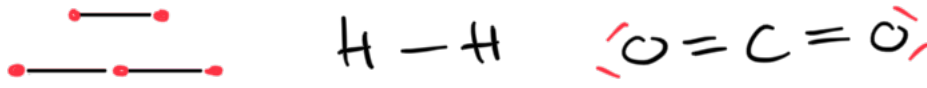


→ Andere Zahl an Bindungen, aber **NICHT** „negative Ladung = eine Bindung weniger“ o. ä.!

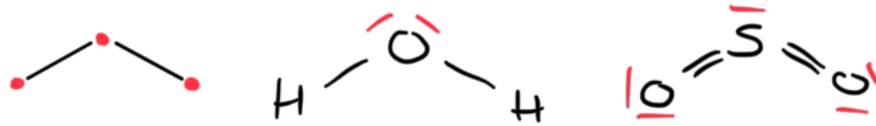
# Das VSEPR - Modell

- Das **VSEPR - Modell** beschreibt **mögliche Geometrien** von Molekülen.
- VSEPR steht für *valence shell electron pair repulsion*, also Valenzschalenelektronenpaarabstoßung
- Verschiedene Anzahlen an Bindungspartnern und freien Elektronenpaaren erlauben verschiedene Geometrien:

- Linear



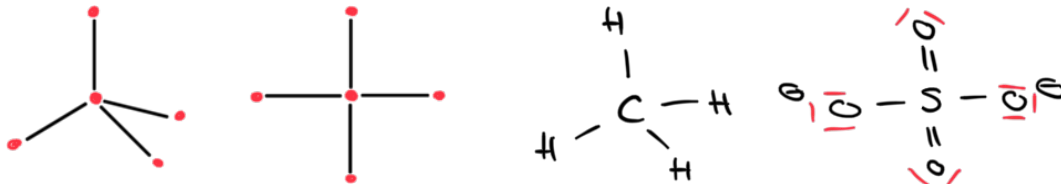
- gewinkelt



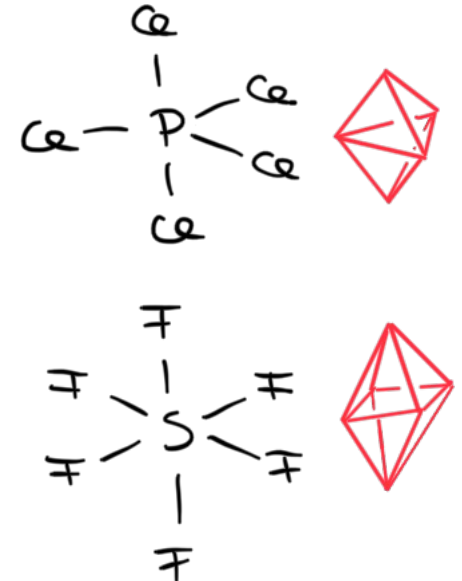
- trigonal - planar



- tetraedrisch (Achtung: oft planar dargestellt)

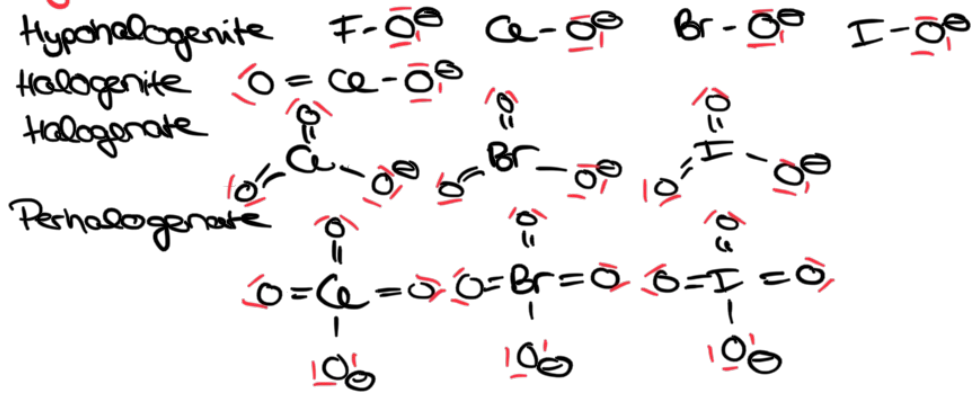


...und einige mehr, z. B. Trigonal - bipyramidal, oktaedrisch / quadratisch bipyramidal, ...

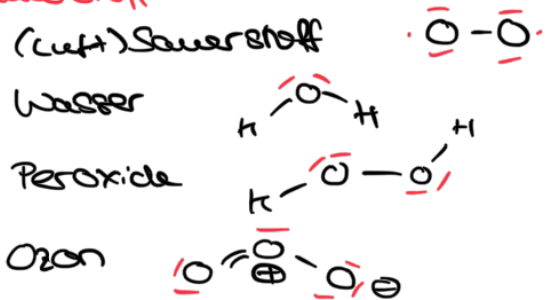


# Wichtige Moleküle

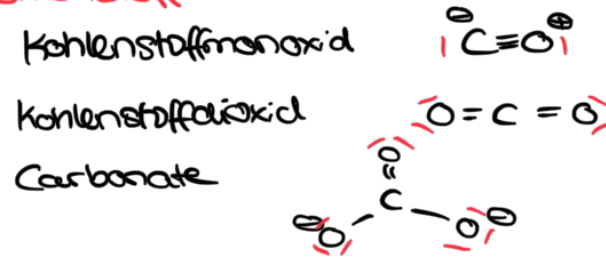
## Halogene



## Sauerstoff

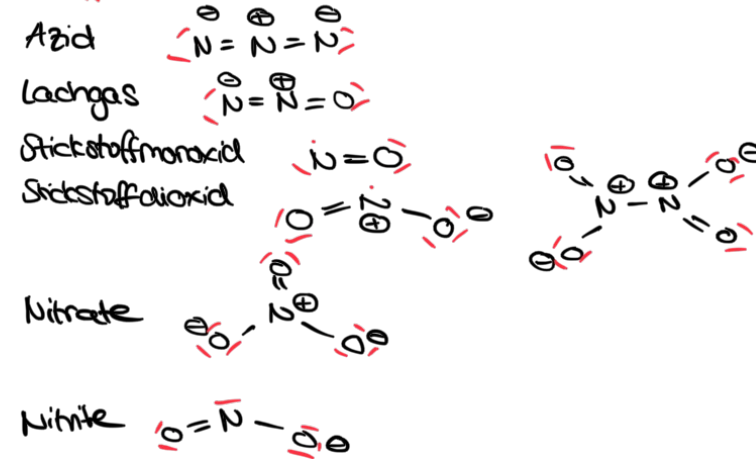


## Kohlenstoff

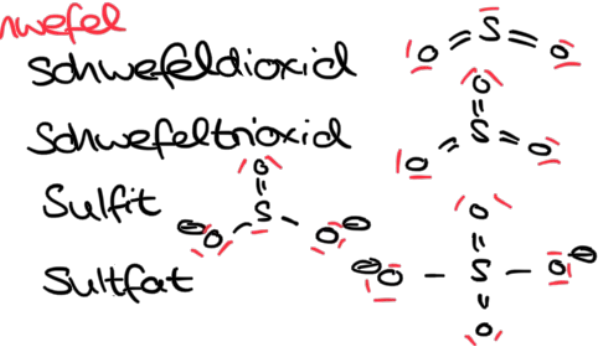


CAVE:  
Mesomere  
Grenzstrukturen

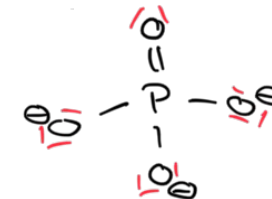
## Stickstoff



## Schwefel

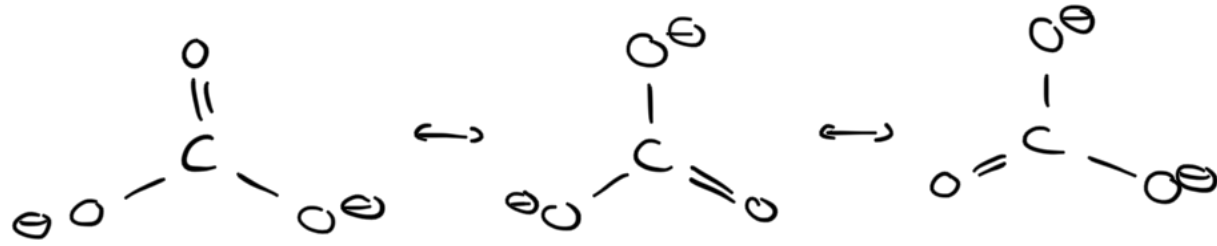


## Phosphor

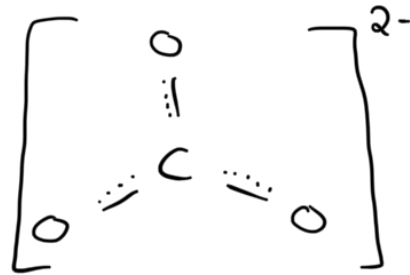


# Mesomere Grenzstrukturen anorganischer Anionen

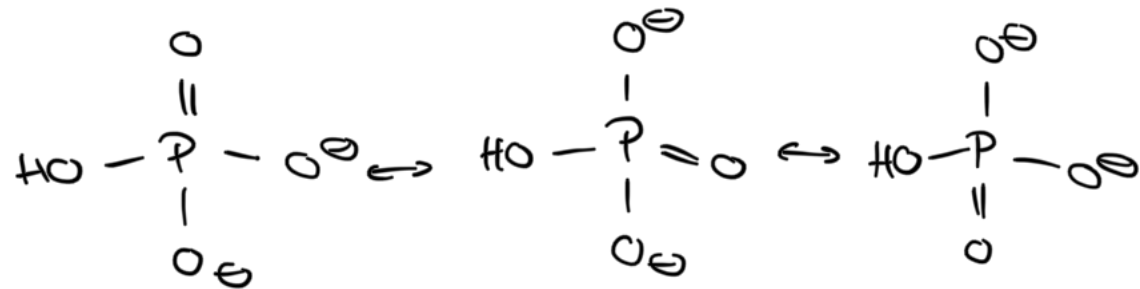
- Einige anorganische Molekülanionen können auf verschiedene Weisen gezeichnet werden.
- Es werden dabei alle einfach gebundene + negativ geladene und doppelt gebundene Sauerstoffe einmal „**durchgetauscht**“:



- Die Wahrheit liegt „in der Mitte“ der mesomeren Grenzstrukturen:



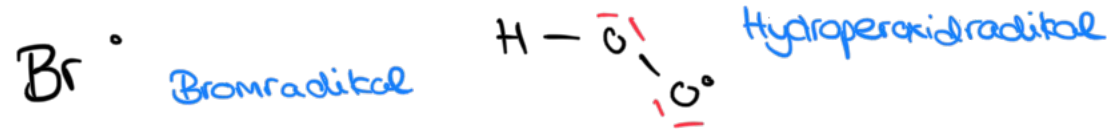
- Einfach gebundene Sauerstoffatome ohne negative Ladung nehmen nicht an der Mesomerie teil:



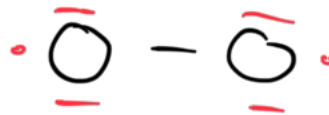
Diese Erklärungen sind grobe Faustregeln, Mesomerien und ihre Bedeutung werden genauer in der OC besprochen.

# Radikale

- Radikale sind **Atome oder Moleküle mit ungepaarten Elektronen**.



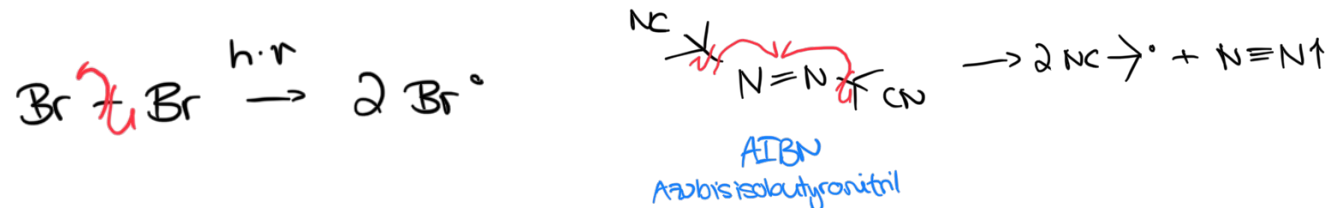
- Die sind in der Regel **äußerst** instabil. Die ungepaarten Elektronen sind **sehr reaktiv**. Besonders gut reagieren zwei Radikale miteinander zu einem stabilen Molekül. Ausnahme: (Luft)Sauerstoff ist ein stabiles Diradikal.



- In Reaktionen zeigt man durch einen **Pfeil mit halber Spitze** an, dass nur ein einzelnes Elektron reagiert.



- Radikale können durch **homolytische Spaltung** von kovalenten Bindungen erzeugt werden. Dabei werden die Elektronen in einer Bindung gleichmäßig auf zwei Atome aufgeteilt.
- Moleküle, die sehr leicht homolytisch gespalten werden können (oft schon durch Licht), können als **Radikalstarter** verwendet werden.



# Physikalische Chemie

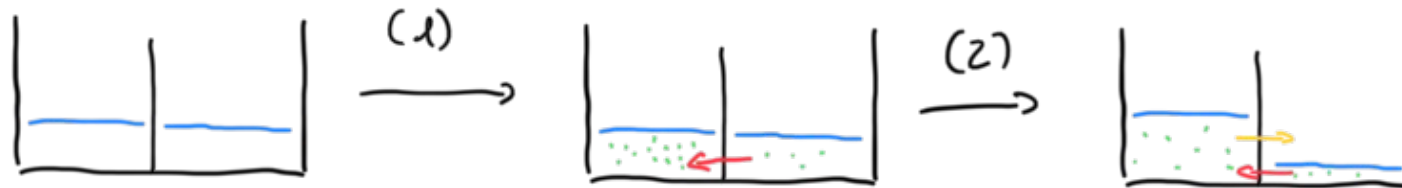
Kolligative Eigenschaften, osmotischer und hydrostatischer Druck, offene / geschlossene / abgeschlossene Systeme, Kinetiken 0. und 1. Ordnung, Reaktionsenthalpie, Entropie, Gibbs - Enthalpie, Energieprofile, thermodynamische und kinetische Kontrolle, Eutektika, Azeotrope

# Kolligative Eigenschaften

- Verschiedene **Eigenschaften** einer Lösung sind alleinig von der **gelösten Teilchenzahl** abhängig, nicht von deren Art.
- Dazu gehören: **Osmotischer Druck, Siedepunktserhöhung, Dampfdruckerniedrigung** und **Gefrierpunktserniedrigung**
- **Achtung** bei dissoziierenden Stoffen; die Teilchenzahl erhöht sich hier. Organische Moleküle dagegen gehen meist als ein Teilchen in Lösung:
  - Glucose → ein gelöstes Teilchen
  - NaCl → zwei gelöste Teilchen
  - MgCl<sub>2</sub> → drei gelöste Teilchen
- Vorsicht auch bei **schwer löslichen** Verbindungen.

# Osmotischer Druck & Hydrostatischer Druck

- Der **osmotische Druck** herrscht zwischen zwei Kompartimenten unterschiedlicher **Osmolalitäten** (Konzentration gelöster Teilchen), die durch eine semipermeable Membran getrennt sind. Er strebt einen **Konzentrationsausgleich** an.
- Der hydrostatische Druck resultiert aus der **Masse** des Wassers, das gegen die **Fläche** der Membran drückt. Er wirkt dem osmotischen Druck entgegen.
- Zwischen den Kompartimenten findet so lange Wassertransport statt, bis sich osmotischer Druck und hydrostatischer Druck **ausgleichen**. Es herrscht ein **Fließgleichgewicht**.



- (1) Zugabe von unterschiedlichen Mengen löslichen Stoffes zum Lösungsmittel; der osmotische Druck (rot) strebt einen Konzentrationsausgleich an
- (2) Mit zunehmender Differenz der Füllstände drückt der hydrostatische Druck (gelb) gegen die Membranfläche, irgendwann sind die Kräfte gleich groß und es stellt sich ein Fließgleichgewicht ein.



# Offen, geschlossen und abgeschlossen

- Bei **abgeschlossenen Systemen** kann **kein Energie- und Materieaustausch mit der Umwelt** stattfinden. Das ist streng genommen nur der Fall, wenn wir das ganze Universum betrachten, weil es sonst immer ganz geringe Mengen Energieaustausch gibt. Ansonsten gibt es nur in der Näherung abgeschlossene Systeme (z. B. Thermoskannen)
- Bei **geschlossenen Systemen** kann **kein Materie- aber ein Energieaustausch mit der Umwelt** stattfinden. Das ist im Labor ganz normal, z. B. ein geschlossenes, unisoliertes Reaktionsgefäß.
- In **offenen Systemen** kann mit der Umwelt **Energie und Materie ausgetauscht** werden. Das ist auch ein sehr alltäglicher Fall, beispielsweise bei unverschlossenen Reaktionsgefäßen.

## Standard und Normal

- Da chemische, physikalische und biologische Phänomene stark von den umgebenden Bedingungen abhängen, haben sich gewisse Normen etabliert, um Ergebnisse vergleichbar und reproduzierbar zu machen.
- Man spricht von Standardbedingungen bzw. Normalbedingungen, diese sind jedoch trotzdem bei weitem nicht einheitlich, sie können sich regional und von Branche zu Branche unterscheiden.
- Unter Standardbedingungen kann beispielsweise (und soll hier im folgenden) verstanden werden: 25 °C, 1 bar,  $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ , pH 7
- Unter Normalbedingungen kann im Vergleich dazu (und soll hier im folgenden) verstanden werden: 0 °C (bzw. 273,15 K), 1,013 bar, 1 M, pH 0

# Kinetik und Thermodynamik

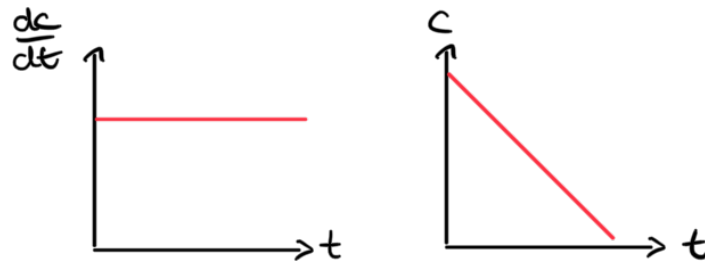
- Die **Kinetik** beschäftigt sich mit der **Geschwindigkeit** von Reaktionen.
  - Sie gibt Informationen darüber, wann welche **Konzentrationen** vorliegen und wie schnell sich diese ändern.
  - **Reaktionskinetiken** lassen sich durch **Katalysatoren** ändern.
- 
- Die **Thermodynamik** beschäftigt sich mit dem **Energiegehalt** von Molekülen und Reaktionen.
  - Sie kann die **Lage eines Gleichgewichts** beschreiben.
  - Die Thermodynamik ist unabhängig von Katalysatoren.

# Kinetiken 0. und 1. Ordnung

- Die **Kinetik** beschäftigt sich mit der **Geschwindigkeit** einer Reaktion
- Die Geschwindigkeit einer Reaktion lässt sich über das **Geschwindigkeits - Zeit - Gesetz** beschreiben. Es enthält die Ordnung N einer Reaktion
- Die Reaktionsordnung lässt sich nur bedingt vorhersagen.
- Durch **Integrieren** ergibt sich das **Konzentrations - Zeit - Gesetz**.

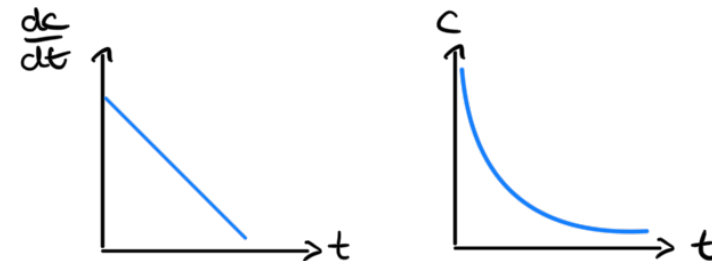
## • Kinetik 0. Ordnung

- Geschwindigkeits - Zeit - Gesetz:  $-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^0 = k$
- Konzentrations - Zeit - Gesetz:  $c(t) = c(0) - k \cdot t$
- Die Konzentration ändert sich immer um den gleichen **Betrag**.
- Der Verlauf ist **linear**.
- Halbwertszeit:  $t_{1/2} = \frac{c(0)}{2k}$
- z.B. Alkoholmetabolismus



## • Kinetik 1. Ordnung

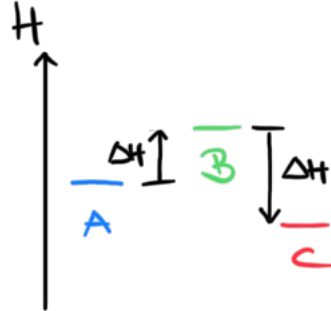
- Geschwindigkeits - Zeit - Gesetz:  $-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^1 = k \cdot c$
- Konzentrations - Zeit - Gesetz:  $c(t) = c(0) \cdot e^{-k \cdot t}$
- Die Konzentration ändert sich immer um den gleichen **Anteil**.
- Der Verlauf ist **exponentiell**.
- Halbwertszeit:  $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$
- z. B. **radioaktiver Zerfall**



CAVE bei logarithmischer Achsenskalierung! Dort sieht ein logarithmischer Verlauf linear aus

# Reaktionsenthalpie

- Bei **Energie** einer Reaktion kann aufgeteilt werden in **Druck - Volumen - Arbeit** und einen **Wärmeanteil**.
- Der **Wärmeanteil** wird als **Reaktionsenthalpie**  $\Delta H$  [ $\frac{kJ}{mol}$ ] bezeichnet. Die Enthalpie ist eine thermodynamische Größe.
- Edukten und Produkten kann eine **relative Enthalpie** zugemessen werden:



- $\Delta H$  einer Reaktion wird bestimmt als  $H_{Produkt} - H_{Edukt}$ . Je nach Vorzeichen des Ergebnisses wird im Laufe einer Reaktion der Wärmeanteil freigesetzt oder muss zugeführt werden.
- Wird bei einer Reaktion **Wärme freigesetzt**, bezeichnet man sie als **exotherm**.  $\Delta H$  ist kleiner 0. (z. B. B zu C)
- Muss bei einer Reaktion **Wärme zugeführt** werden, bezeichnet man sie als **endotherm**.  $\Delta H$  ist größer 0. (z. B. A zu B)
- Für die Enthalpie gibt es nur relative, keine absoluten Werte.
- Die **Standardreaktionsenthalpie**  $\Delta H^0$  ist die Enthalpie, die in einer bestimmten Reaktion „steckt“, gemessen unter Standardbedingungen.
- Die **Standardbildungsenthalpie**  $\Delta H_f^0$  ist die Enthalpie, die **theoretisch** in der Reaktion **von reinen Elementen zu einer Verbindung** unter Standardbedingungen steckt. Oft ist dieser Wert errechnet, da diese **Reaktionen in der Realität nicht funktionieren** (z. B. würde die Standardbildungsenthalpie für Glucose auf die praktisch nicht mögliche Reaktion  $6 C + 6 H_2 + 3 O_2 \rightarrow C_6H_{12}O_6$  zurückgehen). Für Elemente beträgt die Standardbildungsenthalpie entsprechend  $0 \frac{kJ}{mol}$ .

# Entropie

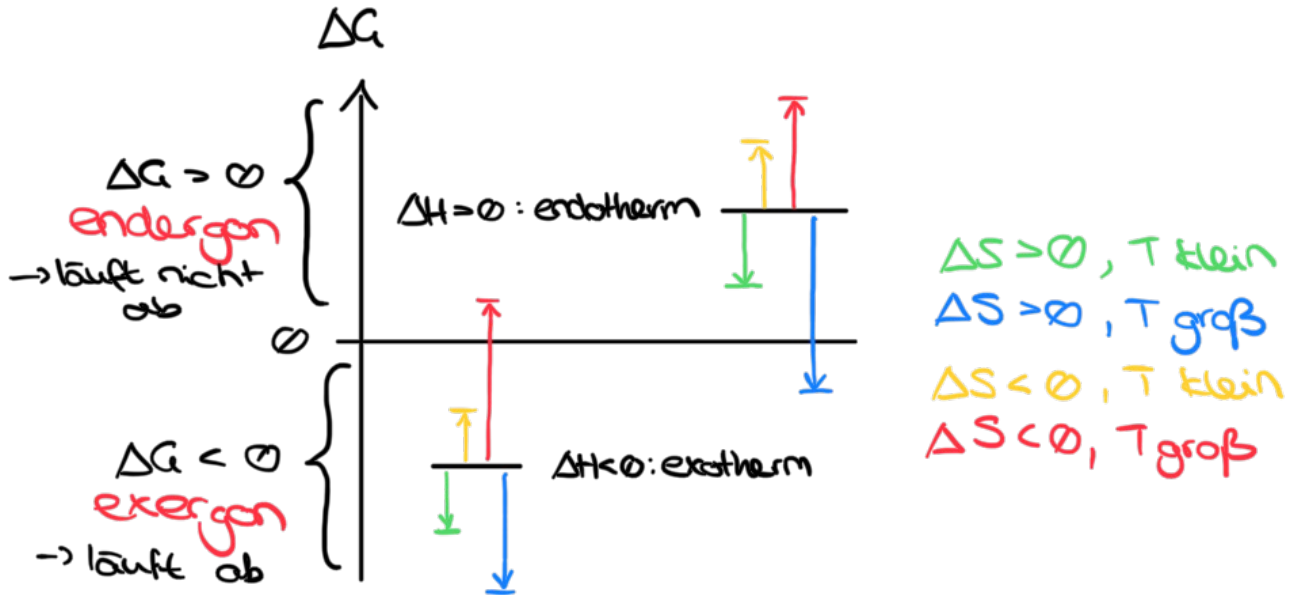
- Die **Entropie  $S$**  [ $\frac{J}{K}$ ] ist eine **thermodynamische Größe**, die auch als „**Unordnung**“ eines Systems beschrieben werden kann.
- Systeme **streben** in der Regel **nach der größtmöglichen Unordnung**. Reaktionen, bei denen die Entropie abnimmt (also die Ordnung größer wird) sind dennoch möglich.
- **Faustregel**: eine hohe Enthalpie findet sich in **Gasen** und bei **Reaktionen** bzw. **Prozessen**, bei denen sich die **Teilchenzahl vermehrt**.
  - Beispiele: Verdampfen, Decarboxylierungen, Dissoziationen, Spaltungen
- $\Delta S > 0$ : Entropiegewinn, die Unordnung wird größer
- $\Delta S < 0$ : Entropieverlust, die Unordnung wird kleiner
- Für die **Standardreaktions-** bzw. **Standardbildungsentropien** gelten Definitionen analog der Standardreaktions- bzw. Standardbildungsenthalpien
- Im Gegensatz zur Enthalpie gibt es für die Entropie absolute Werte.
- **Entropiegetriebene** Reaktionen und Prozesse lassen sich durch eine **Temperaturerhöhung begünstigen**.

# Gibbs - Enthalpie

- Die **freie Gibbs - Enthalpie G** ist das Zusammenspiel von **Reaktionsenthalpie, Entropie** und **Temperatur** und gibt an, ob eine Reaktion ablaufen kann.
- Reaktionen laufen nur ab, wenn  $\Delta G < 0$  (**exergon**)
- Wenn  $\Delta G < 0$ , läuft eine Reaktion nicht an (**endergon**)
- Wenn  $\Delta G = 0$ , liegt ein **Gleichgewicht** vor
- **Berechnung:**  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$
- Für T wird die absolute Temperatur in **Kelvin** eingesetzt, T ist also immer größer 0.
- Durch Kenntnisse über Enthalpie und Entropie kann abgeschätzt werden, ob eine Reaktion abläuft (also ob  $\Delta G < 0$ ):

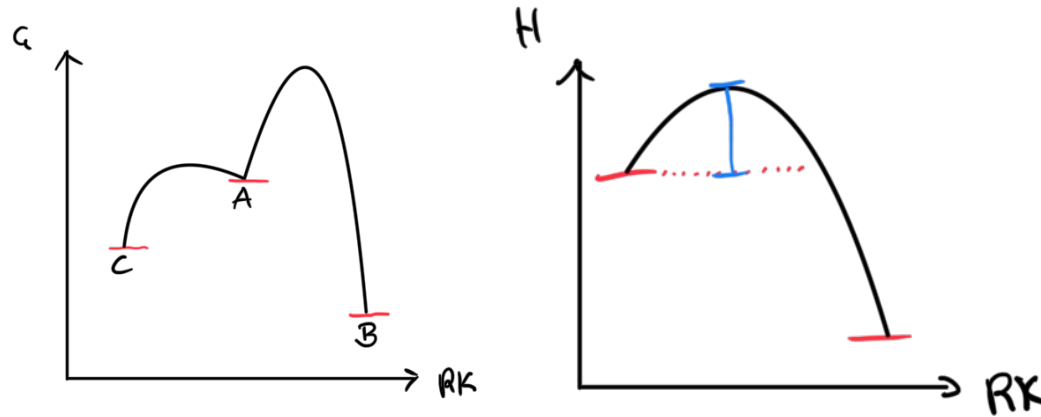
CAVE: Vorzeichenänderung durch  $-T\Delta S$ !

- Für eine Reaktion gilt:  $\Delta G^0 = -RT \cdot \ln(K)$



# Energieprofile

- An einem **Energieprofil** kann der **energetische Verlauf** einer Reaktion abgelesen werden.
- Es können Informationen über die **Thermodynamik** und die **Kinetik** einer Reaktion erhalten werden.



- RK: **Reaktionskoordinate** („Zeit“)
- G: **freie Reaktionsenthalpie** (Gibbs - Enthalpie)
  - In diesem Diagramm kann der **Energiegehalt** einer Reaktion abgeschätzt werden. Je tiefer eine Verbindung liegt, desto energieärmer und damit **stabiler** ist eine Verbindung.
  - Je niedriger der zu überwindende „Energieberg“, desto weniger Energie muss für die Reaktion aufgewendet werden.
  - Es kann abgelesen werden, ob eine Reaktion **endergon** oder **exergon** ist.
- H: **Reaktionsenthalpie**
  - Im Diagramm wird der Enthalpieverlauf einer Reaktion dargestellt.
  - Die Differenz zwischen Beginn und Maximum (blaue Spanne) gibt die **Aktivierungsenergie**
  - Es kann abgelesen werden, ob einer Reaktion **endotherm** oder **exotherm** ist.



# Enthalpierechnungen

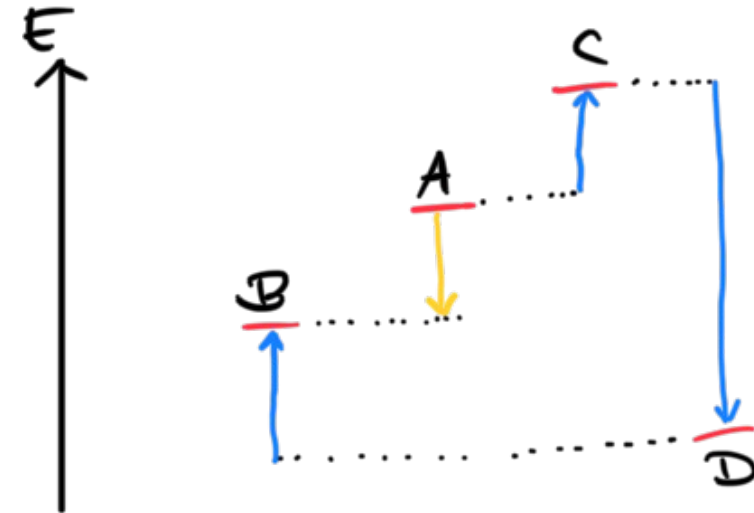
- Der **Satz von Hess** besagt, dass bei Berechnungen von Enthalpien das **Ergebnis unabhängig vom Weg** ist. Das bedeutet konkret, dass die Energie, die in einer Reaktion von  $A \rightarrow B$  steckt berechnet werden kann durch die Energie, die in den Reaktionen  $A \rightarrow C$ ;  $C \rightarrow D$ ;  $D \rightarrow B$  steckt. Größen, auf die diese Definition zutrifft (H, S, G), nennt man **Zustandsgrößen**.

- Die Summe der blauen Pfeile ergibt den gelben Pfeil.
- Wichtig ist, dass **Reaktionsrichtung** (Vorzeichen) und **Stöchiometrie** (Vorfaktor) beachtet werden. Beispiel:

- Die Reaktionsenthalpie für  $A \rightarrow B$  ist gesucht
- Die Reaktion  $A \rightarrow 6C$  hat eine Reaktionsenthalpie von  $10 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- Die Reaktion  $D \rightarrow 3C$  hat eine Reaktionsenthalpie von  $40 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- Die Reaktion  $2D \rightarrow B$  hat eine Reaktionsenthalpie von  $30 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

$$\Delta H = \underbrace{+ 10 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}_{A \rightarrow 6C} - \underbrace{2 \left( 40 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)}_{6C \rightarrow 2D} + \underbrace{30 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}_{2D \rightarrow B} = -40 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

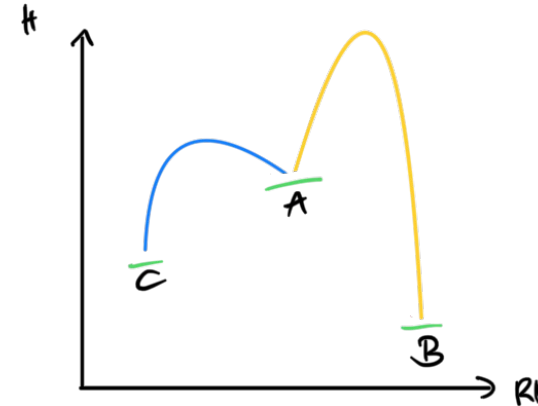
- Es wird dann **addiert**, was aufgebaut wird und **subtrahiert**, was abgebaut wird.



# Thermodynamische und kinetische Kontrolle

- Bei vielen Reaktionen sind mehrere verschiedene **Produkte** denkbar, meist ist jedoch nur ein Produkt gewünscht.
- Die **thermodynamische** oder **kinetische Kontrolle** hilft, die Ausbeuten eines Produktes zu verbessern.

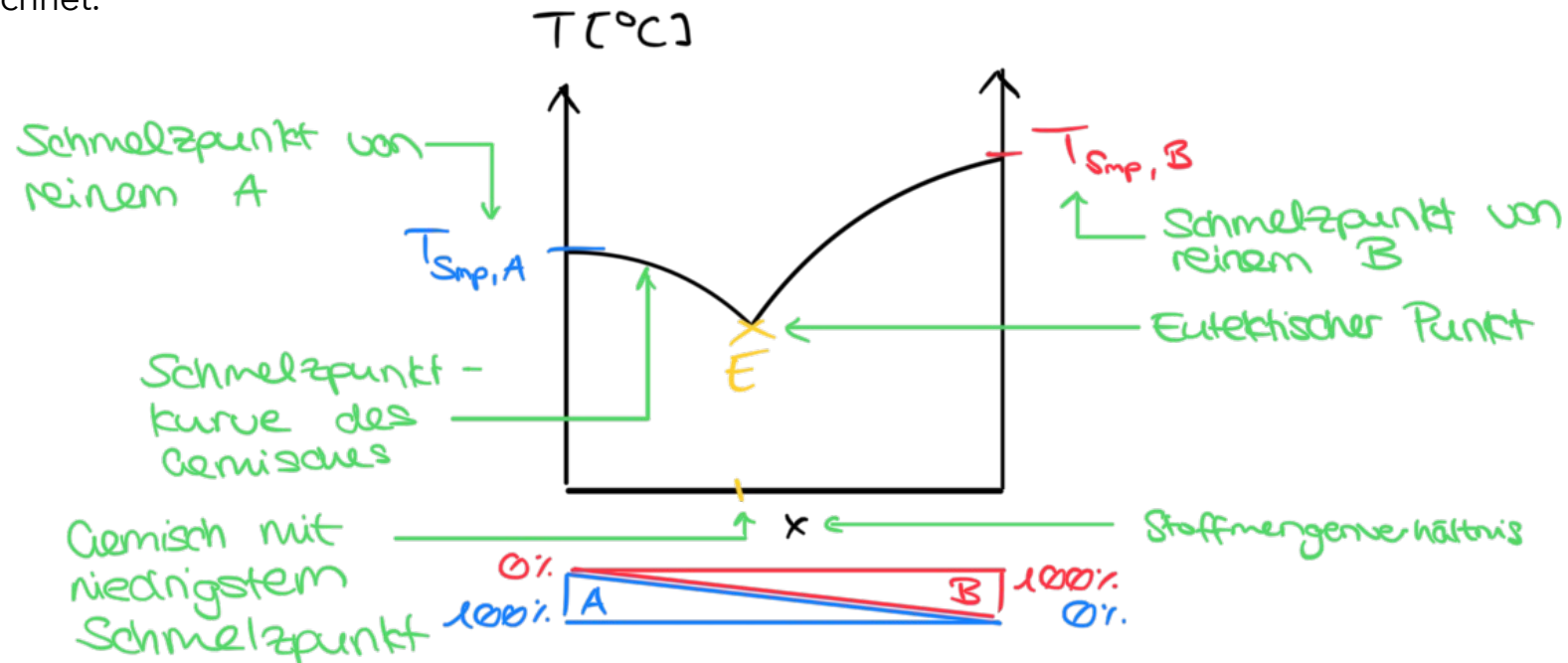
- Aus dem Edukt A können die Produkte B und C entstehen.
- Produkt C hat die niedrigere Aktivierungsenergie, ist aber instabiler
- Produkt B ist stabiler, hat aber eine höhere Aktivierungsenergie



- Bei der **kinetischen Kontrolle** lässt man Produkte ohne Zufuhr von Energie (oder gar unter Energieentzug im Eisbad), also in der **Kälte** reagieren. Dadurch kann nur das Produkt C entstehen, das die **niedrigere Aktivierungsenergie** hat.
- Wird dann Energie zugeführt, besteht die Gefahr, dass sich ein **GGW** einstellt, da genug Energie für die **Rückreaktion** von C zu A zur Verfügung stehen könnte.
- Bei der **thermodynamischen Kontrolle** lässt man Produkte in der **Hitze**, also unter Energiezufuhr reagieren. Es steht genug Energie zur Überwindung der höheren Aktivierungsenergie zur Verfügung, sodass das **thermodynamisch stabilere Produkt** B entstehen kann.
- Die Rückbildung von A aus B ist selten möglich, da der „Energieberg“ zu hoch ist.
- Bei diesen Temperaturen kann auch C gebildet werden, welches dann aber mit A in einem GGW steht. Durch Bildung von B wird jedoch A aus dem GGW entfernt, sodass die Reaktion letztendlich nur B ergibt.

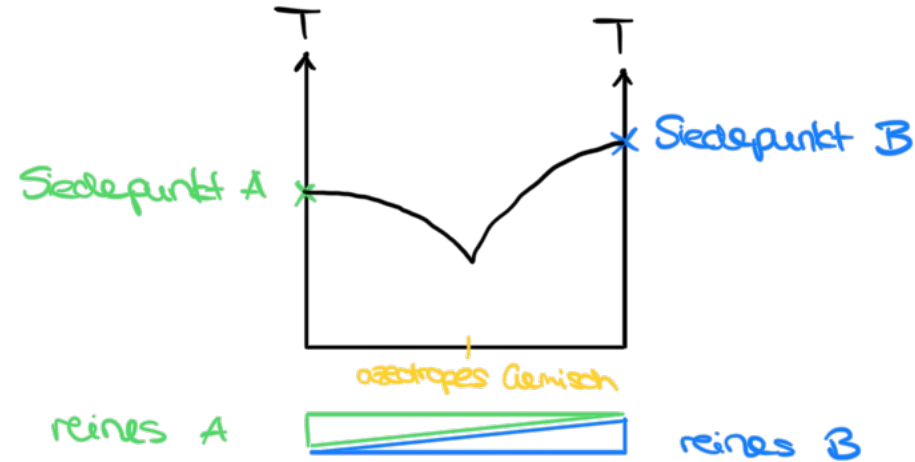
# Eutektische Gemische

- Wir betrachten zwei **Feststoffe** A und B mit ihren **Schmelzpunkten**  $T_{\text{Smp},A}$  und  $T_{\text{Smp},B}$
- Eine **Mischung** der beiden Feststoffe hat einen **niedrigeren Schmelzpunkt**:  $T_{\text{Smp},\text{Gemisch}} < T_{\text{Smp},A} \ \& \ T_{\text{Smp},B}$ . Dieses Phänomen wird als **Eutektische Mischung** bzw. **Eutektikum** bezeichnet.
- Der Grund liegt in der **Entropie**: in einer Flüssigkeit (wie einer Schmelze) können sich die Atome frei anordnen, sodass eine größere **Unordnung / Entropie** entsteht. Die Entropie, die beim Mischen von Flüssigkeiten (im Allgemeinen, also auch z. B. von Reinsubstanzen oder Lösungen usw.) entsteht, nennt man **Mischungsentropie**.
- Ein System strebt nach einer hohen Entropie. Daher ist es bei Mischungen von Feststoffen günstig, in eine Schmelze überzugehen. Daher sinkt der Schmelzpunkt ab.
- Es gibt für jede Kombination ein bestmögliches Mischungsverhältnis mit der niedrigsten möglichen Schmelztemperatur. Dies wird als **Eutektischer Punkt** bezeichnet.



# Azeotrope

- Ähnlich wie Feststoffe Eutektika bilden, können **Flüssigkeiten Gemische** bilden, deren **Siedepunkte niedriger** liegen als die der Einzelkomponenten.
- Das **azeotrope Gemisch** ist das Gemisch derjenigen Mengenverhältnisse mit dem **tiefstmöglichen Siedepunkt**.



- Das azeotrope Gemisch liefert bei **Destillation nur eine Komponente in Reinform**, die andere liegt immer weiterhin als Gemisch vor.  
→ Das ist z. B. der Grund, warum man durch Destillation keinen 100%-igen Alkohol erhalten kann. Ethanol bildet mit 4% Wasser ein Azeotrop.

# Löslichkeit

Löslichkeitsprodukt, Löslichkeit, fraktionierte Fällung, pH - abhängige Fällung

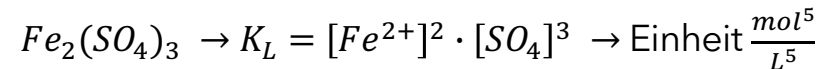


# Löslichkeitsprodukt

- Gibt man eine große Menge eines Salzes  $AB$  in Wasser, löst es sich als seine Ionen  $A^+$  und  $B^-$ , bis die **Sättigungskonzentration** erreicht ist. Überschüssiges Salz bleibt als fester **Bodensatz** übrig.
- Das **Löslichkeitsprodukt** des Salzes  $AB$  ist das Produkt der Konzentration der Ionen  $A^+$  und  $B^-$  im Wasser bei Sättigungskonzentration des Salzes:

$$K_L = [A^+] \cdot [B^-], \text{ wenn } AB \text{ zur Sättigung gelöst ist.}$$

- Bei Salzen, die nicht 1:1 zusammengesetzt sind, geht die **Stöchiometrie** der Ionen zusätzlich als **Exponent** ein. Daher ergeben sich immer **andere Einheiten**:



- Sobald das Produkt der Konzentrationen **größer** würde **als das Löslichkeitsprodukt** eines Salzes, **fällt dieses Salz aus**. Dabei ist egal, aus welcher **Quelle** die Ionen kommen.

**Beispiel 1:** Das Salz  $AB$  wird gelöst, sodass  $[A^+] \cdot [B^-] < K_{L, AB}$ . Alles geht in Lösung. Wird weiter  $AB$  hinzugegeben, steigen die Konzentrationen beider Ionen in der Lösung an, bis irgendwann  $[A^+] \cdot [B^-] = K_{L, AB}$ . Ab jetzt wird alles weiter zugegebene  $AB$  einen nicht gelösten Bodensatz bilden.

**Beispiel 2:** Das Salz  $AB$  wird gelöst, sodass  $[A^+] \cdot [B^-] < K_{L, AB}$ . Alles geht in Lösung. Nun wird das sehr gut lösliche Salz  $CB$  hinzugegeben. Dadurch steigt die Konzentration von  $[B^-]$  in der Lösung an, die von  $[A^+]$  bleibt konstant. Trotzdem wird das Produkt  $[A^+] \cdot [B^-]$  größer, bis irgendwann  $[A^+] \cdot [B^-] = K_{L, AB}$ . Ab jetzt führt eine Zugabe von  $AB$  oder  $CB$  dazu, dass das Salz  $AB$  ausgefällt wird, da die Ionen  $A^+$  und  $B^-$  in höherer Konzentration nicht gleichzeitig gelöst vorliegen können.

# Löslichkeit

- Aufgrund seiner Definition gibt das **Löslichkeitsprodukt** nur an, in welcher **Konzentration** eine Kombination aus zwei **Ionen** gleichzeitig maximal gelöst sein kann.
- Das Löslichkeitsprodukt gibt also nicht an, in welcher Konzentration ein **Salz** maximal gelöst sein kann. Diese Konzentration wird durch die **Löslichkeit L** beschrieben.

- Die Löslichkeit für ein Salz  $A_xB_y$  berechnet sich aus  $L = \sqrt[x+y]{\frac{K_L}{x^x \cdot y^y}}$
- für 1:1 - Salze vereinfacht sich die Formel zu  $L = \sqrt{K_L}$ .



# Fraktionierte Fällung

- Sind mehrere Ionen vorhanden, ist die Bildung verschiedener Salze theoretisch möglich.  
Beispiel: Es liegen  $Na^+$ ,  $Fe^{2+}$  und  $Ba^{2+}$  in Lösung vor. Wird nun  $SO_4^{2-}$  zugegeben, ist theoretisch die Bildung von  $Na_2SO_4$ ,  $FeSO_4$  oder  $BaSO_4$  denkbar.
- Es fällt zuerst das Salz mit dem **kleinsten Löslichkeitsprodukt** aus.
- Das Salz mit dem kleinsten Löslichkeitsprodukt wird **vollständig** ausgefällt, bevor ein anderes Salz gefällt wird. So können sauber getrennte Schichten verschiedener Salze erhalten werden. Dieses Prinzip macht man sich bei der **faktionierten Fällung** der Silberhalogenide zu Nutze:
  - Es werden  $NaCl$ ,  $NaBr$  und  $NaI$  gelöst. Die Salze sind sehr gut löslich ( $K_L$  ist sehr groß).
  - Es wird  $AgNO_3$  - Lösung zugegeben.
  - $AgCl$ ,  $AgBr$  und  $AgI$  sind alle schlecht löslich ( $K_L$  ist jeweils sehr klein). Silberiodid hat das kleinste Löslichkeitsprodukt, dann kommt Silberbromid und Silberchlorid hat das höchste.
  - Durch die Zugabe von Silbernitrat wird das Löslichkeitsprodukt von Silberiodid zuerst überschritten und es fällt aus. Dadurch wird die Konzentration von Iodid in Lösung immer kleiner.
  - Wenn Iodid vollständig ausgefällt wurde, beginnt auf weitere Silbernitratzugabe Silberbromid vollständig auszufallen. Zuletzt fällt Silberchlorid.
  - Man hat zuletzt drei klar getrennte Schichten der Silberhalogenide vorliegen.

# Gleichgewichte

Massenwirkungsgesetz, das Prinzip nach Le Châtelier, Nernst'sches Verteilungsgesetz

# Das Massenwirkungsgesetz

- Das **MWG** beschreibt über die **Gleichgewichtskonstante K** das **Verhältnis** der Produkt- und Edukt-**Aktivitäten** einer Gleichgewichtsreaktion **im Gleichgewichtszustand**. K ist Teil der **Thermodynamik**.
- Im **Zähler** stehen die **Produkte**, im **Nenner** die **Edukte**. K ist also **größer 1**, wenn die Produktseite überwiegt.
- Bis zu einer gewissen Konzentration kann die Aktivität als **Konzentration genähert** werden. Die Aktivität von Feststoffen wird immer als **1 genähert**.
- **Formulierung:**  $x A + y B \rightleftharpoons z C_i D_j \rightarrow K = \frac{[C]^{z \cdot i} \cdot [D]^{z \cdot j}}{[A]^x \cdot [B]^y} \rightarrow$  Achtung mit der Einheit!
- Die Konzentrationen werden **multipliziert**, daraus ergibt sich, dass **stöchiometrische Faktoren** als **Exponenten** eingehen.
  
- Das MWG gilt nur für **geschlossene** Systeme
- Die **Lage** des Gleichgewichts ist abhängig von gewissen **Reaktionsbedingungen (T, V, p)**, jedoch **Unabhängig von der Konzentration**. Ein Gleichgewicht folgt dem **Prinzip des kleinsten Zwanges** nach Le Chatelier.
- **Zugabe** oder **Entfernen** von Reaktanden aus dem Reaktionsansatz verändert die **absolute** Konzentration, jedoch **nicht** die Gleichgewichtslage.
- Die Geschwindigkeit, mit der Hin- und Rückreaktion ablaufen, wird über die **Geschwindigkeitskonstante k** beschrieben. Diese ist **nicht gleich** der Geschwindigkeit. k ist Teil der **Kinetik**.
- **Katalysatoren** beeinflussen nur die Kinetik, nicht aber die Thermodynamik; sie verschieben das Gleichgewicht also auch **nicht**.
- Über K lässt sich die **freie Reaktionsenthalpie** berechnen:  $\Delta G^0 = -RT \cdot \ln(K)$
- Im **Gleichgewichtszustand** findet weiterhin Stoffumsatz statt, Hin- und Rückreaktion sind **gleich schnell**, ohne dass **k** gleich ist

# Das Prinzip von Le Chatelier

- Das **Prinzip von Le Chatelier** beschreibt, wie die **Lage von Gleichgewichten** beeinflusst werden kann.
- Eine Reaktion folgt immer dem **kleinsten Zwang**.
- Die betrachteten Parameter sind **Druck, Volumen** und **Temperatur**.
  
- Bei **hohem Druck** beziehungsweise **kleinem Volumen** sind Reaktionen begünstigt, bei denen **Feststoffe** entstehen, da diese ein kleineres **Molvolumen** haben. Die Bildung von **Gasen** ist benachteiligt, da sie den Druck stark weiter erhöhen würden bzw. ein größeres Volumen einnehmen.
  
- Bei **hohen Temperaturen** ist die **exotherme** Reaktionsrichtung **benachteiligt**, weil sie noch mehr Energie liefern würde. Die **endotherme** Reaktion ist **begünstigt**.
- Bei **niedrigen Temperaturen** ist die **endotherme Reaktion** benachteiligt, da für sie nicht genug Energie zur Verfügung steht. Die **exotherme Reaktion** ist begünstigt, da sie die niedrige Temperatur durch Energiezufuhr **ausgleicht**.

# Nernst'sches Verteilungsgesetz

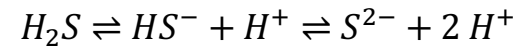
- Der **Verteilungskoeffizient K** gibt die Lage eines **Verteilungsgleichgewichtes** zwischen zwei nicht mischbaren Phasen.
- Er kann berechnet werden als  $K = \frac{c_{lip}}{c_{hyd}}$
- Es handelt sich um ein **Gleichgewicht**, das heißt das Verhältnis K wird immer wieder neu eingestellt. Für Berechnungen muss also immer das GGW betrachtet werden.
- Der Verteilungskoeffizient ist bei Pharmazeutika besonders relevant. An ihm erkennt man die Lipophilie, was einen Rückschluss auf die Zellgängigkeit und die ZNS - Gängigkeit erlaubt.

# pH - abhängige Fällung

- Die Konzentration mancher Ionen in Lösung ist abhängig vom pH - Wert. Dementsprechend ist auch das Überschreiten des Löslichkeitsproduktes von diesem abhängig.

## Beispiel: Schwermetallsulfide

- Schwermetalle können mit Sulfid ( $S^{2-}$ ) als schwerlösliche Salze gefällt werden.
- Die Fällung funktioniert ausschließlich mit freiem  $S^{2-}$ .
- Je niedriger der pH, desto mehr liegt Sulfid in Form von  $H_2S$  vor, mit dem nicht gefällt werden kann.
- Je höher der pH, desto eher liegt Sulfid als  $S^{2-}$  vor.



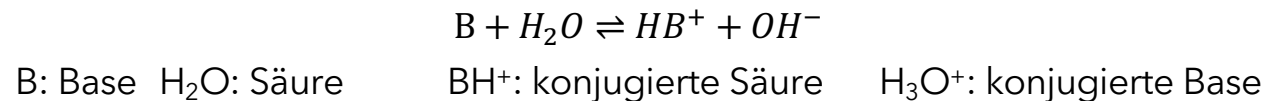
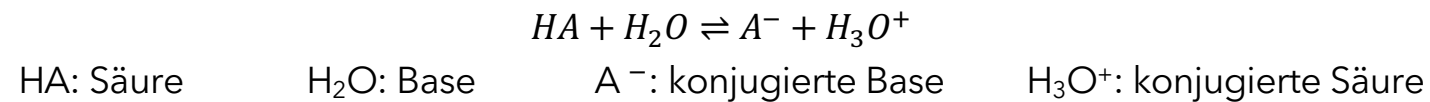
- Die effektive Konzentration von Sulfid ist abhängig vom pH - Wert. Im Säuren ist weniger  $S^{2-}$  vorhanden, dementsprechend kann das Löslichkeitsprodukt weniger gut überschritten werden.

# Säure - Base - Theorie

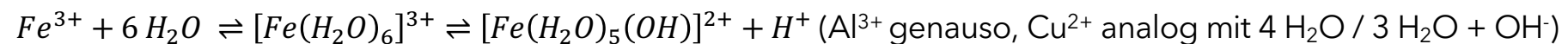
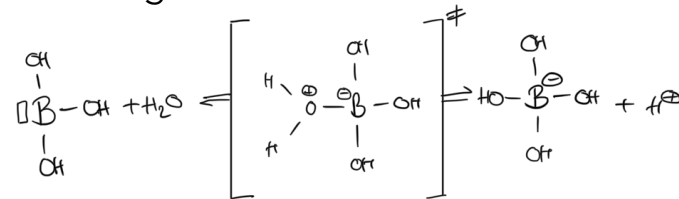
Säure - Base - Definitionen nach Brønsted - Lowry und Lewis, Ampholyte, amphotere Hydroxide, Anhydride,, pH - Wert, pOH- Wert, Säurestärke, nivellierender und differenzierender Effekt, Puffer, pH - Rechnungen, Verhalten in Wasser / Protolysegleichungen, Titrationskurven, Indikatoren

# Säure - Base - Reaktionen

- Säure - Base - Reaktionen sind **Gleichgewichtsreaktionen**, bei denen **Protonen** übertragen werden (Definition nach Brönstedt).
- Die **Säure** ist der **Protonendonator**, nach der Reaktion liegt sie **deprotoniert** als **konjugierte Base** vor.
- Die **Base** ist der **Protonenakzeptor**, nach der Reaktion liegt sie **protoniert** als **konjugierte Säure** vor.
- An einer SB - Reaktion sind **immer** sowohl eine Säure als auch eine Base beteiligt. In wässriger Lösung kann **H<sub>2</sub>O** die Rolle des Gegenstücks übernehmen.



- Säure - Base - Reaktionen können auch als **Übertragung von Elektronenpaaren** angesehen werden (Definition nach Lewis).
- Die **Säure** ist der **Elektronenpaarakzeptor**, sie müssen eine **Elektronenpaarlücke** haben, die **Base** ist der **Elektronenpaardonator**.
- Typische Lewissäuren sind die B, Fe und Al, die **Borsäure**, **Eisenkomplexe** und **Aluminiumkomplexe** bilden.
- Oft wird hier **Wasser** angelagert, dass dann ein Proton abgibt:

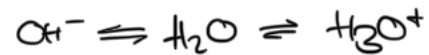




# Ampholyte

- **Ampholyte** sind Moleküle, die sowohl Protonen **aufnehmen** (→ freies, basisches EP) als auch **abgeben** (→ besitzt acides Proton) können
- Das EP und das Proton müssen **nicht am selben** Atom oder gar an der selben **funktionellen Gruppe** sitzen.
- **Faustregel** für acide Protonen: in der AC sind alle Protonen mehr oder minder acide. In der OC nur solche an bestimmten funktionellen Gruppen.
- Ampholyte bilden **nicht** zwangsweise **Puffersysteme**, da wir hier nicht immer **konjugierte Säure - Basen - Paare** haben!

## Beispiele:



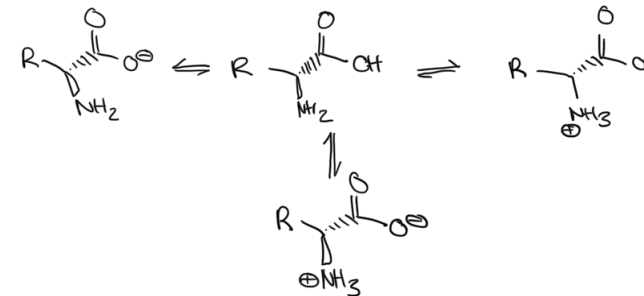
Hydroxid und Oxonium sind kein konj. SB - Paar!



Das Amidanion ist äußerst basisch!



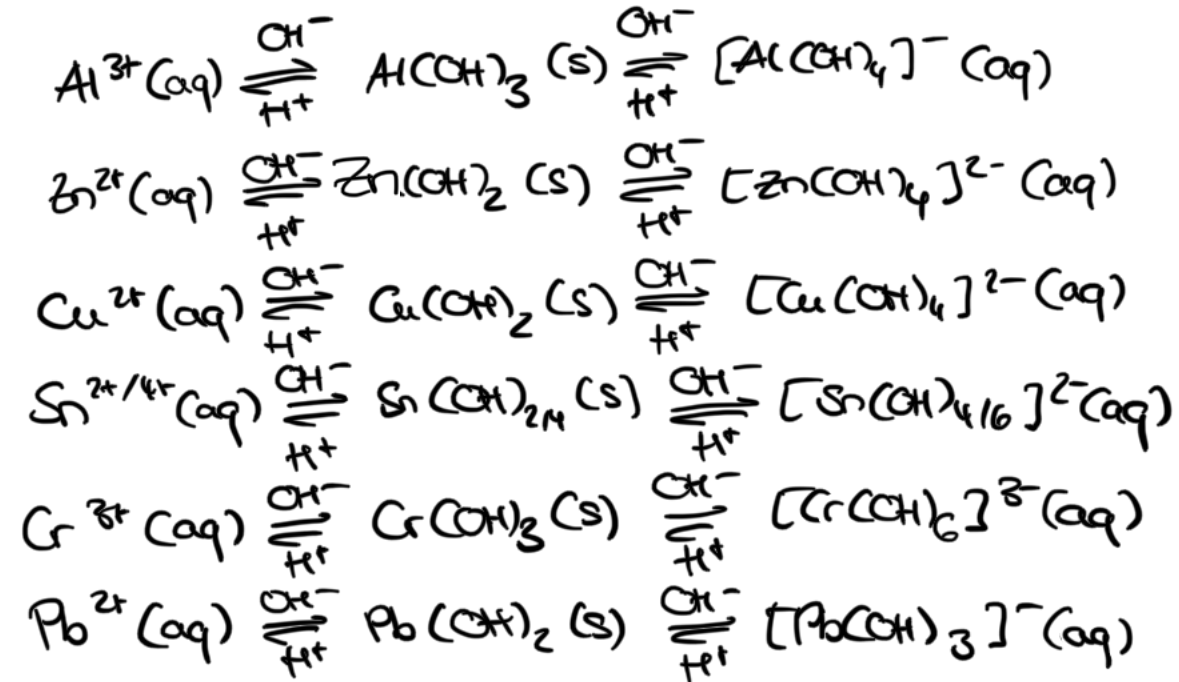
Ethanol ist ein äußerst schlechter Ampholyt, da er weder besonders sauer, noch besonders basisch ist.



**Aminosäuren** sind Ampholyte, bei denen EP und Proton nicht am selben Atom liegen. Bei neutralem pH liegen sie als **Zwitterion** vor.

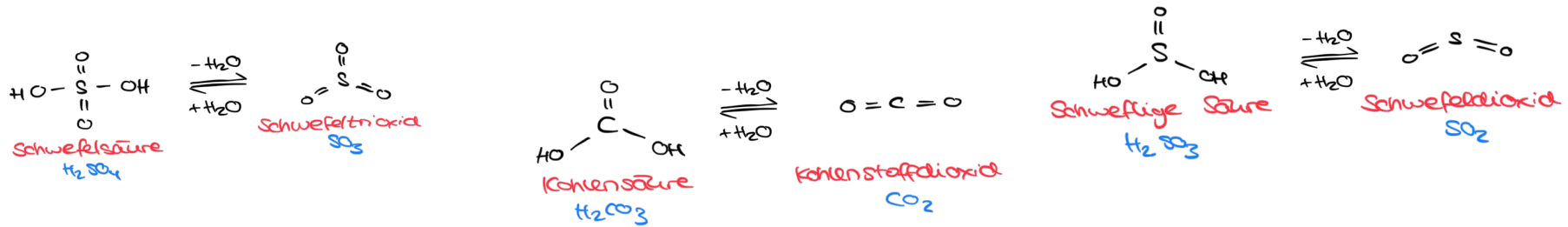
# Amphotere Hydroxide

- Einige Hydroxide lassen sich **im Sauren und in Basischen lösen**, aber **nicht im Neutralen**. Durch Zugabe einer Säure oder einer Base können die Verbindungen gelöst (ionische Form) oder ausgefällt werden (neutrale Form)

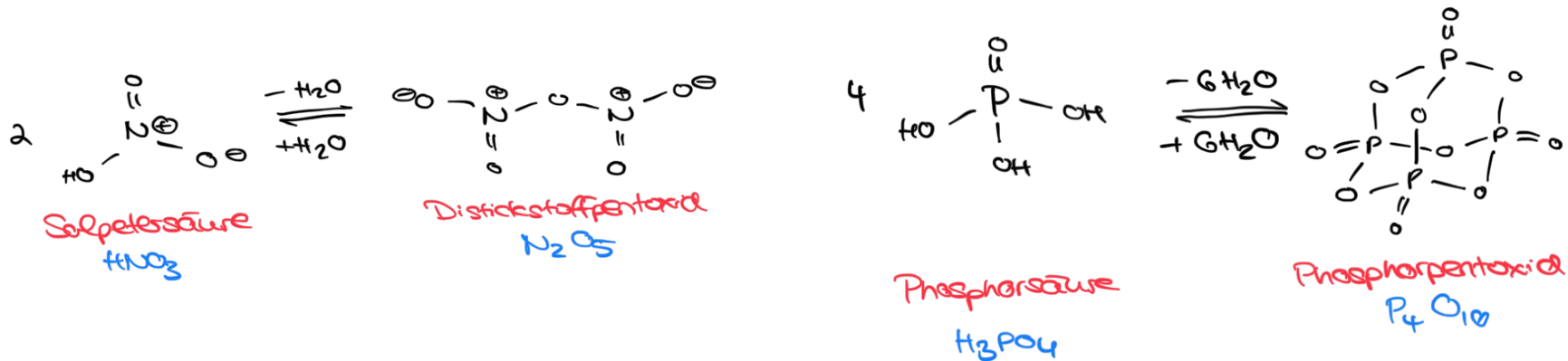


# Anhydride

- Wenn aus einigen **Säuren** formal Wasser (also  $\text{H}_2\text{O}$ ) abgespalten wird, können **Anhydride** ( $\approx$  „ohne Wasser“) entstehen.
- Werden **Anhydride in Wasser** gegeben, entstehen wieder die Säuren, sodass die Lösung insgesamt **sauer reagiert**.
- Die auf einfachste Weise „konstruierten“ Moleküle können stabil sein:



- Manchmal ergeben sich in der Realität jedoch kompliziertere Moleküle: (die Strukturformeln der untenstehenden Anhydride bitte nicht auswendiglernen)



# Der pH - Wert

- Der pH - Wert ist eine **Messgröße**, die angibt, in welcher **Konzentration** in einer **wässrigen Lösung Protonen** vorliegen
- Da der Betrag der echten Protonenkonzentration in der Regel einen ungünstigen Zahlenwert hat, ist der pH - Wert definiert als der **negative dekadische Logarithmus der Protonenkonzentration**:  $pH = -\lg[H^+]$

- Reines Wasser enthält durch die **Autoprotolysereaktion** ( $2 H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ ) sowohl **Protonen** (in Form von **Oxoniumionen  $H_3O^+$** ) als auch **Hydroxidionen  $OH^-$** . Die Konzentration der Protonen in Wasser beträgt  $10^{-7} \frac{mol}{L}$ . Der pH - Wert des Wassers ist also:

$$pH = -\lg\left(10^{-7} \frac{mol}{L}\right) = 7.$$

- Das wird als der **neutrale** pH - Wert definiert. Die pH - Skala erstreckt sich von 0 bis 14. Kleiner 7 spricht man von sauren pH - Werten, darüber von basischen / alkalischen.
- Der pH - Wert ist folglich über die Autoprotolyse des Wassers definiert. In Systemen ohne Wasser ist also streng genommen der pH - Wert nicht bestimmbar.

# Der pOH - Wert

- Im Basischen ist oft nicht die Konzentration der Protonen relevant, sondern die der Hydroxidionen. Man behilft sich bei der pH - Berechnung eines kleinen Umwegs.
- Das Massenwirkungsgesetz für die oben Autoprotolyse lautet:

$$K = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]^2}$$

Auch hier kann die Konzentration des Wassers als konstant angenommen werden und in die Konstante einbezogen werden. Es ergibt sich das **Ionenprodukt von Wasser:**

$$K_W = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

- Das Ionenprodukt ist eine **Konstante**. Daher können im wässrigen Protonenkonzentrationen und Hydroxidionenkonzentrationen einfach ineinander umgerechnet werden:  $[H_3O^+] = \frac{K_W}{[OH^-]}$
- Analog zum pH - Wert definiert man den **pOH - Wert** als den **negativen dekadischen Logarithmus** der **Hydroxidionenkonzentration:**  
 $pOH = -\lg[OH^-]$
- Aus dem Ionenprodukt des Wassers und den Exponentengesetzen folgt ein einfacher Zusammenhang:

$$pH + pOH = 14 \Leftrightarrow pH = 14 - pOH \Leftrightarrow pOH = 14 - pH$$

# Die Säurekonstante $pK_S$ und die Basenkonstante $pK_B$

- Das **MWG** für die SB - Reaktion  $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$  lautet

$$K = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA] \cdot [H_2O]}$$

- Die **Konzentration** des Wassers

$$c_{Wasser} = \frac{M}{\rho} = \frac{1000 \frac{g}{L}}{18 \frac{g}{mol}} = 55,56 \frac{mol}{L}$$

ist aufgrund des **hohen Überschusses** (da Lösungsmittel) in der Näherung **konstant** und kann deswegen **in die Konstante** einbezogen werden. Es ergibt sich die **Säurekonstante**

$$K_S = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$$

(auch **Dissotiationskonstante** genannt).

- Analog wird für Basen vorgegangen, es ergibt sich die **Basenkonstante  $K_B$**
- Sinnvollerweise wird häufig der  **$pK_S$**  bzw. der  **$pK_B$**  angegeben. Er ist analog dem pH als

$$pK_X = -\lg(K_X)$$

definiert.

- $pK_S$  und  $pK_B$  geben an, wie **stark** eine Säure oder Base ist. Daraus ergeben sich verschiedene praktische **Unterschiede**: sehr **starke** Säuren / Basen mit einem **kleinen  $pK_S$  oder  $pK_B$**  sind **vollständig dissoziiert** (GGW vollständig auf Seite der Produkte), schwache Säuren sind nur **teilweise dissoziiert**.
- Die Säurestärke von Element-Wasserstoff-Verbindungen nimmt mit der **Hauptgruppenzahl** (EN) und der **Periode** (Atomradius, wichtigerer Faktor) **zu**

Säurestärke	$pK_S$	Säure + $H_2O \rightleftharpoons$	$H_3O^+$ + Base	$pK_B$	Basenstärke
sehr stark	-10	$HClO_4$	$ClO_4^-$	24	sehr schwach
	-10	$HI$	$I^-$	24	
	-6	$HCl$	$Cl^-$	20	
	-3	$H_2SO_4$	$HSO_4^-$	17	
stark	-1,32	$HNO_3$	$NO_3^-$	15,32	schwach
	0,00	$H_3O^+$	$H_2O$	14,00	
	1,92	$HSO_4^-$	$SO_4^{2-}$	12,08	
	2,13	$H_3PO_4$	$H_2PO_4^-$	11,87	
	2,22	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	$[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	11,78	
mittelstark	3,14	$HF$	$F^-$	10,86	mittelstark
	3,75	$HCOOH$	$HCOO^-$	10,25	
	4,75	$CH_3COOH$	$CH_3COO^-$	9,25	
	4,85	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	9,15	
	6,52	$H_2CO_3$	$HCO_3^-$	7,48	
schwach	6,92	$H_2S$	$HS^-$	7,08	stark
	7,20	$H_2PO_4^-$	$HPO_4^{2-}$	6,80	
	9,25	$NH_4^+$	$NH_3$	4,75	
	9,40	$HCN$	$CN^-$	4,60	
	10,40	$HCO_3^-$	$CO_3^{2-}$	3,60	
	12,36	$HPO_4^{2-}$	$PO_4^{3-}$	1,64	
sehr schwach	13,00	$HS^-$	$S^{2-}$	1,00	sehr stark
	14,00	$H_2O$	$OH^-$	0,00	
	15,90	$CH_3CH_2-OH$	$CH_3-CH_2-O^-$	-1,90	
	23	$NH_3$	$NH_2^-$	-9	
	48	$CH_4$	$CH_3^-$	-34	

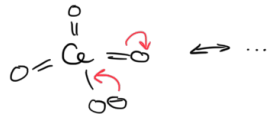
# Beispiele für starke und schwache Säuren

Beispiele für (sehr) starke Säuren:

pKs - Werte NICHT auswendiglernen!

## Anorganisch

- Perchlorsäure (-10)

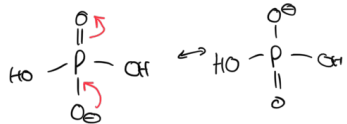


- $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$  (-6) (→ Das Cl<sup>-</sup> - Ion ist hydratisiert)

- Schwefelsäure (-3 / 1,92)



- Phosphorsäure (1. Deprotonierung) (2,13)



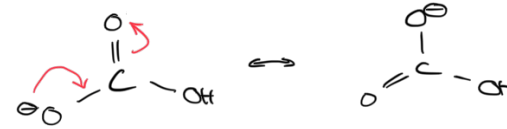
## Organisch

- Ameisensäure (3,75)

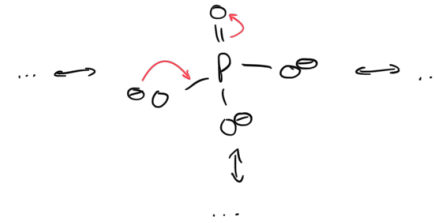
Beispiele für schwache Säuren:

## Anorganisch

- Kohlensäure (6,52 / 10,4)



- Phosphorsäure (3. Deprotonierung) (12,36)



## Organisch

- Essigsäure (4,75)
- Phenol (10)
- Ethanol (16)

Eine Säure ist dann **stark**, wenn ihre konjugierte Base **gut stabilisiert** ist.

# Nivellierender und differenzierender Effekt

- Alle **sehr starken Säuren** dissoziieren in Wasser **vollständig** zu  $A^-$  und  $H_3O^+$
- Alle **sehr starken Basen** dissoziieren in Wasser **vollständig** zu  $B^+$  und  $OH^-$
- Ihre genaue Stärke ist damit **nicht unterscheidbar**, Hydroxid ist die stärkste mögliche Base, Oxonium die stärkste mögliche Säure. Dieses Phänomen ist als **nivellierender Effekt** bekannt.
  
- In anderen, wasserfreien **Lösungsmitteln** haben wir andere stärkste mögliche Säuren und Basen (z.B. Essigsäure: Acetat und Acetacidiumion; Pyridin: Pyridin und Pyridiniumion)
- In diesen Lösungsmitteln sind nicht mehr alle sehr starken Säuren/Basen vollständig dissoziiert, die Skala verschiebt sich.
- Dadurch können ihre Säurestärken **unterschieden** werden, man nennt dies den **differenzierenden Effekt**.



# Puffersysteme

- Puffer sind Lösungen von **schwachen Säuren oder Basen und ihren entsprechenden konjugierten Basen und Säuren**, die in der Lage sind, Einflüsse von Säure- oder Basenzugabe auf den **pH abzufedern**
- Sie werden eingesetzt, wenn bei Reaktionen ein bestimmtes **Millieu** vorliegen bzw. **gehalten** werden muss, bei der Reaktion selbst aber **Protonen** oder **Hydroxidionen** an der Reaktion beteiligt sind.
- Es gibt einige **physiologische** Puffersysteme, die an der **Homöostase** beteiligt sind, beispielsweise der **Bicarbonatpuffer oder der Phosphatpuffer**. Auch einige **Proteine** mit Pufferwirkung sind vorhanden.

- Der pH - Wert eines Puffers wird über die **Henderson - Hasselbalch** - Gleichung berechnet:

$$pH = pK_S + \lg\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) \text{ für Säuren oder } pH = pK_S + \lg\left(\frac{[B^+]}{[HB]}\right) \text{ für Basen}$$

- Für gleiche Konzentrationen an konjugiertem SB - Paar ist der  $pH = pK_S$  (da  $\lg(1) = 0$ ). Bei diesen Verhältnissen hat der Puffer die maximale **Pufferkapazität**.
- Der **Pufferbereich** liegt bei etwa  $\pm 1$  pH - Einheit
- **Beispiele** für Puffer (aufsteigender pH): Acetatpuffer, Phosphatpuffer, Ammoniumpuffer
- Puffer können entstehen wenn ein konjugiertes Säure - Base - Paar gemischt wird, aber auch, wenn nur eines der beiden vorgelegt wird und dann entsprechend mit einer Säure oder Base teilweise zu seinem konjugierten Gegenstück umgesetzt wird.

# pH - Rechnungen

- Der **pH** ist definiert als  $pH = -\lg([H^+])$ , es gilt außerdem  $pH = 14 - pOH$  (im basischen keine Protonen!)
- Der Rechenweg ist unterschiedlich für **starke** und **schwache Säuren / Basen**, die Stärke kann am pK - Wert abgelesen werden
- Die Definition von  $K_S$  ist  $K_S = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$ . Es gilt für einprotonige Säuren:  $[A^-] = [H_3O^+]$ , daher  $K_S = \frac{[A^-]^2}{[HA]}$
- **Starke Säuren:**  $pH = -\lg([HA]) \rightarrow$  da vollständig dissoziiert
- **Starke Basen:**  $pOH = -\lg([B]) \rightarrow$  auch vollständig dissoziiert
- **Umformungen:**  $[H^+] = 10^{-pH}$
- **Schwache Säuren:**  $pH = \frac{1}{2}(pK_S - \lg([HA^+])) \rightarrow$  keine vollständige Dissotiation, der pK<sub>S</sub> gibt die Lage des GGW zwischen protoniert / deprotoniert
- **Schwache Basen:**  $pOH = \frac{1}{2}(pK_B - \lg([B])) \rightarrow$  auch keine vollständige Dissotiation
- **Puffer:** für Säuren  $pH = pK_S + \lg\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$ , für Basen  $pH = pK_B + \lg\left(\frac{[B]}{[BH^+]}\right)$
- **Umformungen:**  $\frac{[A^-]}{[HA]} = 10^{pH-pK_S}$ ,  $\frac{[HB^+]}{[B]} = 10^{pK_B-pH}$
- Der **Dissotiationsgrad**  $\alpha$  gibt den Anteil der Säure, die **deprotoniert** vorliegt
- Für **sehr starke Säuren** ist er definitionsgemäß **100%**
- Mathematisch beschrieben wird er als  $\alpha = \frac{[A^-]}{[HA]_0}$
- Bei **schwachen Säuren** können wir näherungsweise annehmen:  $[HA]_0 = [HA]$
- Da  $\alpha$  ein **Verhältnis** ist, können wir  $[HA]$  willkürlich =1 setzen. Es ergibt sich  $\alpha = \sqrt{K_S}$

# Verhalten in Wasser

- Das **Verhalten in Wasser** von Salzen wird in **Protolysegleichungen** dargestellt.
- Es wird beurteilt, ob die Ionen des Salzes **schwache oder starke konjugierte Säuren und Basen** sind

## Konjugierte Säuren oder Basen von starken Basen bzw. Säuren

- In Wasser passiert **keine Protolyse**, da das GGW stark auf Seiten der dissoziierten Form liegt
  - Starke Säure:  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$  vollständige Dissotiation
  - Konjugierte Base einer starken Säure:  $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \nrightarrow \text{HCl} + \text{OH}^- \rightarrow$  keine Protonierung des Chlorids
  - Starke Base:  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow$  vollständige Dissotiation
  - Konjugierte Säure einer starken Base:  $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \nrightarrow \text{NaOH} + \text{H}^+ \rightarrow$  keine Hydroxylierung des Natriums

## Konjugierte Säuren oder Basen von schwachen Basen bzw. Säuren

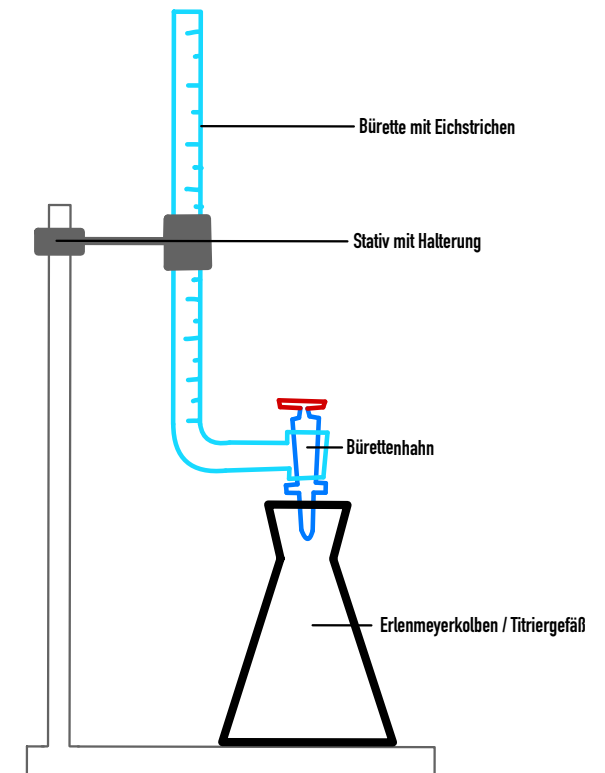
- In Wasser tritt eine **Protolyse** auf, da sich ein GGW einstellt
  - Schwache Säure:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$  Gleichgewicht stellt sich ein, saure Lösung
  - Konjugierte Base einer schwachen Säure:  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow$  GGW, basische Lösung
  - „Schwache“ Base:  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow$  Gleichgewicht stellt sich ein, basische Lösung
  - Konjugierte Säure einer schwachen Base:  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$  GGW, saure Lösung

## Mehrprotonige Säuren

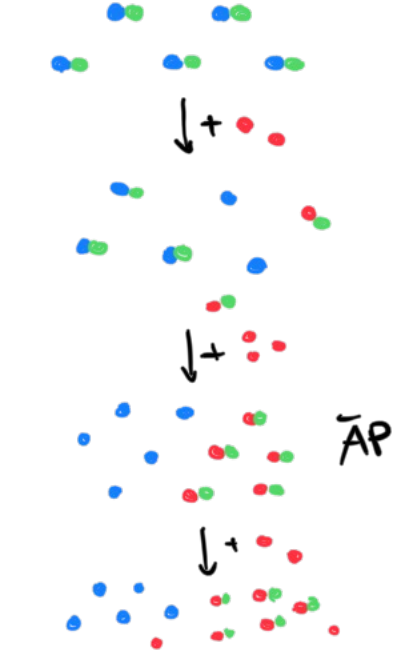
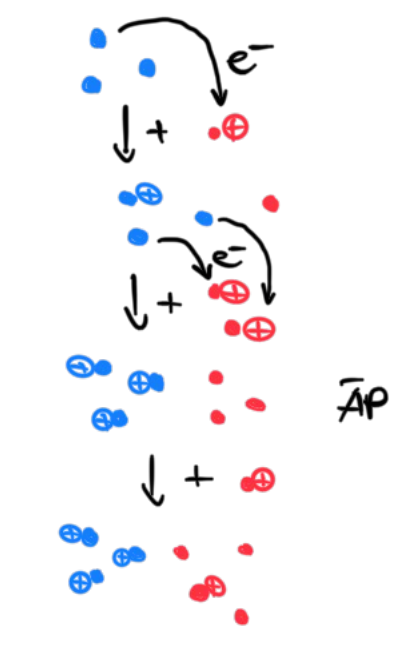
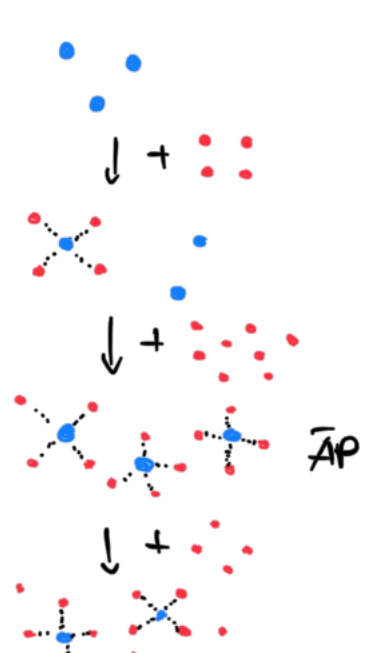
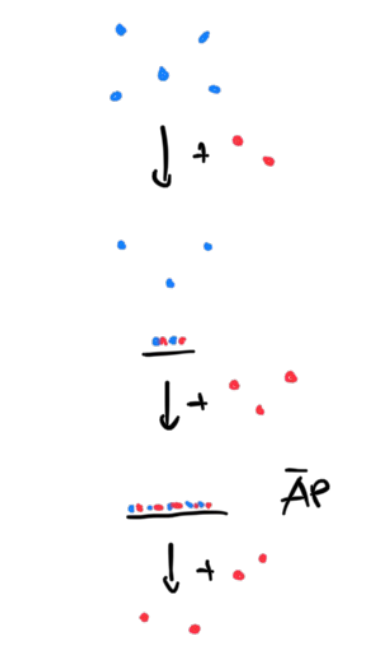
- **Dihydrogenphosphate** und **Hydrogensulfate** wirken in Wasser als **Säuren!**
- **Hydrogenphosphate** und **Phosphate** wirken basisch
- **Hydrogensulfat** ( $\text{HSO}_4^-$ ) kann **nicht** zur Schwefelsäure protoniert werden (auch nicht unter Einsatz einer sehr starken Säure)
- **Hydrogencarbonate** sind eher basisch, Kohlensäure schwach sauer

# Titrationen

- **Titrationen** sind Maßanalysen mit dem Zweck, den **Gehalt** einer Substanz in einer Probe, also deren prozentualen Massenanteil, zu bestimmen.
- Grundlage der Methode ist es, eine stöchiometrisch eindeutige, beobachtbare Reaktion bekannter Stöchiometrie ablaufen zu lassen. Das können Säure - Base - Reaktionen, Redoxreaktionen, Komplexbildungen und Fällungen sein.
- Ein Analyt (**Titrand**) wird mit einer geeigneten Maßlösung (**Titrat**) versetzt, mit der er eine Reaktion eingeht.
- Diese Reaktion muss beobachtbar, stöchiometrisch eindeutig, einheitlich / reproduzierbar und quantitativ ablaufen.
- Das zugegebene **Volumen der Maßlösung** wird zum Beispiel mit einer **Bürette** beobachtet. Es wird so viel Maßlösung zugesetzt, bis der Analyt gerade vollständig reagiert hat; das ist der **Äquivalenzpunkt**.
- Der zeitliche Verlauf einer Titration kann also am Maßlösungsverbrauch (in mL) beobachtet werden. Außerdem gibt es den Titrationsgrad  $\tau$ , der definiert ist als  $\tau = \frac{V_{ML}}{V_{\ddot{A}P}}$ . Am ÄP ist  $\tau = 1$ .
- Der Äquivalenzpunkt, also das Ende der Reaktion (= Endpunkt) wird durch einen Farbindikator oder eine elektrochemische Methode beobachtet.



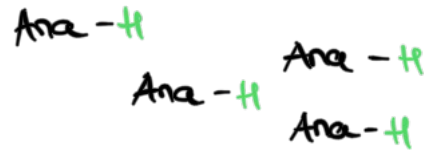
# Titrationen

Säure - Base - Titration	Redoxtitration	Komplexbildungstitration	Fällungstitration
<p data-bbox="198 287 575 339">Analyt <math>H^+</math> Maßlösung</p>  <p data-bbox="112 1025 657 1272">Protonen werden mit Hydroxidionen neutralisiert (oder umgekehrt). Man zählt, wie viel Hydroxid dazugegeben werden musste, um die Protonen zu neutralisieren</p>	<p data-bbox="805 287 1182 339">Analyt Maßlösung</p>  <p data-bbox="705 1025 1251 1272">Der Analyt geht mit der Maßlösung eine Redoxreaktion ein. Man beobachtet, wie viel Maßlösung man braucht, um den Analyten genau vollständig reagieren zu lassen</p>	<p data-bbox="1409 287 1760 339">Analyt Maßlösung</p>  <p data-bbox="1302 1025 1847 1272">Der Analyt bildet mit der Maßlösung einen Komplex (ML = Ligand). Man zählt, wie viele Liganden man braucht.</p>	<p data-bbox="1989 287 2341 339">Analyt Maßlösung</p>  <p data-bbox="1888 1025 2433 1272">Analyt und Maßlösung bilden ein unlösliches Salz (<math>\rightarrow</math> Bodensatz). Man beobachtet, wie viel Maßlösung man braucht, um den Analyten vollständig auszufällen.</p>

# Berechnung eines Titrationsergebnisses

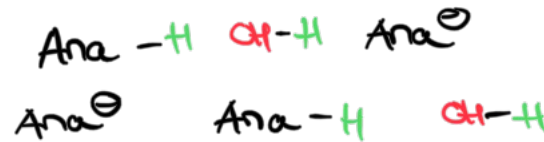
- Anhand des **Maßlösungsverbrauchs**, der **Konzentration** der Maßlösung, sowie **Einwaage** und **molare Masse** des Analyten kann der Gehalt eines Analyten in einem Gemisch anhand der **Titrationsgleichung** bestimmt werden.
- Bei einer beispielhaften Säure - Base - Reaktion läuft folgende Reaktion ab:  $HA + OH^- \rightleftharpoons A^- + H_2O$
- Der Analyt HA ist eine starke Säure. Die zugegebene Maßlösung enthält Hydroxidionen

Vor der Titration



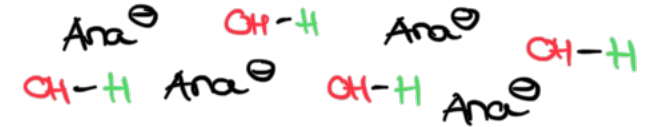
Der Analyt liegt mit seinen gebundenen Protonen vor.

Während der Titration



Während der Titration werden Hydroxidionen hinzugegeben, diese bilden mit den Protonen des Analyten Wasser.

Am Äquivalenzpunkt



Am Äquivalenzpunkt wurden genau soviele Hydroxidionen zugegeben, wie es am Anfang protonierte Analyten gab.

- Die Konzentration der Maßlösung gibt an, wie viel Hydroxid in einem bestimmten Volumen ist. Konzentration und Volumen der Maßlösung geben also die Stoffmenge des verbrauchten Titrators (=  $OH^-$ ). Das entspricht der Menge der Protonen des Analyten:

$$(I) n_{\text{Protonen im Analyten}} = n_{OH^-} = c_{\text{Maßlösung}} \cdot V_{\text{Titration}}$$

- Ein Analytenmolekül hat ein Proton, daher gilt: (II)  $n_{\text{Protonen}} = n_{\text{Analyt}} = c_{ML} \cdot V_{Tit}$

- So erhält man die Stoffmenge des Analyten in der Probe. Will man aber die **Masse** haben, kommt die Molare Masse in Spiel:

$$m = M \cdot n \Rightarrow m_{Ana} = M_{Ana} \cdot n_{Ana} \Rightarrow \text{mit Gleichung (II): } m_{Ana} = M_{Ana} \cdot c_{ML} \cdot V_{Tit}$$

- Oft ist nach dem **Gehalt**  $\omega$  in einer Probe gefragt, also nach dem **prozentualen Massenanteil**. Dafür muss durch die für die Titration verwendete Masse des Gemischs geteilt werden:  $\omega_{Ana} = \frac{m_{Ana}}{m_{\text{Gemisch}}} \Rightarrow \omega_{Ana} = \frac{M_{Ana}}{m_{\text{Gemisch}}} \cdot c_{ML} \cdot V_{Tit}$

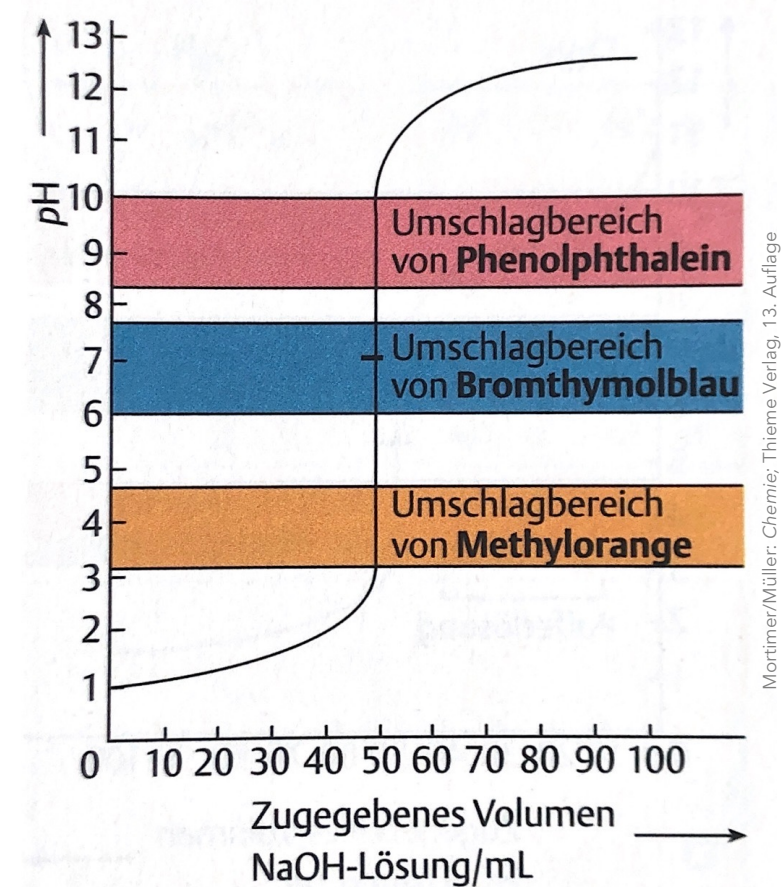
# Titrationsgleichungen mit stöchiometrischen Faktoren und Titer

- In der Titrationsgleichung wird die Konzentration der Maßlösung verwendet. Um ein gutes Ergebnis zu erhalten, muss  $c$  genau bekannt sein.
- Wenn man eine Maßlösung herstellt, muss dafür oft ein Feststoff eingewogen werden.
  - Beispiel NaOH:  $M_{NaOH} = 40 \frac{g}{mol}$ , für eine Maßlösung der Konzentration  $c_{ML} = 0,1 \frac{mol}{L}$  müssen also beispielsweise 4 g NaOH in 1 L Wasser gelöst werden.
  - Genau 4 g NaOH einzuwiegen ist schwierig, daher wiegt man etwa 4 g ein, und dokumentiert dann, wie viel Gramm es genau waren.
  - Die tatsächliche Konzentration ist dann also  $c_{ist} = \frac{m_{NaOH,tatsächlich}}{V_{LM}}$
- Statt der genauen tatsächlichen Konzentration wird üblicherweise die Soll - Konzentration mit einem **Fehlerfaktor**  $F$ , auch **Titer** genannt, angegeben.  $F$  berechnet sich über  $F = \frac{c_{ist}}{c_{soll}}$
- Die Titrationsgleichung ändert sich dann zu  $\omega = \frac{M_{Ana}}{m_{ein}} \cdot V_{Tit} \cdot c_{ML,soll} \cdot F$
- Manche Analyten oder Maßlösungen können nicht nur einmal reagieren. Ein Molekül Schwefelsäure hat beispielsweise zwei Protonen, die durch eine Maßlösung neutralisiert werden. Die Stoffmenge von Analyt und Maßlösung am Äquivalenzpunkt ist also nicht 1:1.
- Dafür verwendet man **stöchiometrische Faktoren**  $z$ . Diese geben an, in welchem Verhältnis Maßlösung und Analyt miteinander reagieren. Wird beispielsweise Schwefelsäure mit 2 Protonen als Maßlösung verwendet, ist  $z_{ML} = 2$ . Wird als Analyt Phosphorsäure (3 Protonen) mit einer Base als Maßlösung titriert, ist  $z_{Ana} = 3$ . Die Titrationsgleichung wird dann verändert zu  $\omega = \frac{M_{Ana}}{m_{ein}} \cdot \frac{z_{Analyt}}{z_{Maßlösung}} \cdot c_{ML} \cdot V_{Tit}$



# Titration sehr starker Säuren und Basen

- Betrachten wir eine **sehr starke Säure**, gehen wir davon aus, dass sie **vollständig dissoziiert** ist:  $HA \rightarrow H^+ + A^-$ . Zu Beginn der Titration können wir den pH also über  $pH = -\lg([HA_0])$  beschreiben. Im Verlauf der Titration bestimmen wir den pH als  $pH = -\lg([H^+])$
- Beginnen wir, eine **sehr starke Base** (ebenfalls vollständig dissoziiert:  $BOH \rightarrow B^+ + OH^-$ ) als Maßlösung zuzugeben, **neutralisieren** wir Teile der Säure:  $A^- + H^+ + B^+ + OH^- \rightarrow H_2O + AB$ . Die Stoffmenge verändert sich wie folgt  $n_{H^+} = n_{H^+,0} - n_{OH^-}$ . Die Stoffmenge der Hydroxidionen ergibt sich aus Volumen und Konzentration der Maßlösung:  
 $n_{OH^-} = c_{ML} \cdot V_{Tit}$ . Das Volumen wird dabei größer:  $V = V_0 + V_{Tit}$ .  
Für die Konzentration bedeutet das:  $[H^+] = \frac{n}{V} = \frac{n_{H^+,0} - n_{OH^-}}{V_0 + V_{Tit}}$
- Am **Äquivalenzpunkt** sind alle Protonen neutralisiert, es gibt außerdem kein überschüssiges Hydroxid. Der pH ist also neutral:  $pH = 7$
- Nach dem ÄP haben wir einen **Überschuss** an Hydroxidionen, der pH wird also basisch. Wir rechnen  $pH = 14 - pOH = 14 - (-\lg([OH^-])) = 14 + \lg([OH^-])$ . Die Stoffmenge an  $OH^-$  berechnen wir als  $n_{OH^-} = c_{ML} \cdot V_{Tit} - n_{H^+}$ , dementsprechend  $[OH^-] = \frac{c_{ML} \cdot V_{Tit} - n_{H^+}}{V_0 + V_{Tit}}$
- **Achtung!** Während wir zu Beginn einfach die Konzentration des Analyten einsetzen konnten, geht das am Ende wegen der **Verdünnung** nicht mehr.
- Für starke Basen erfolgt die Berechnung genau umgekehrt

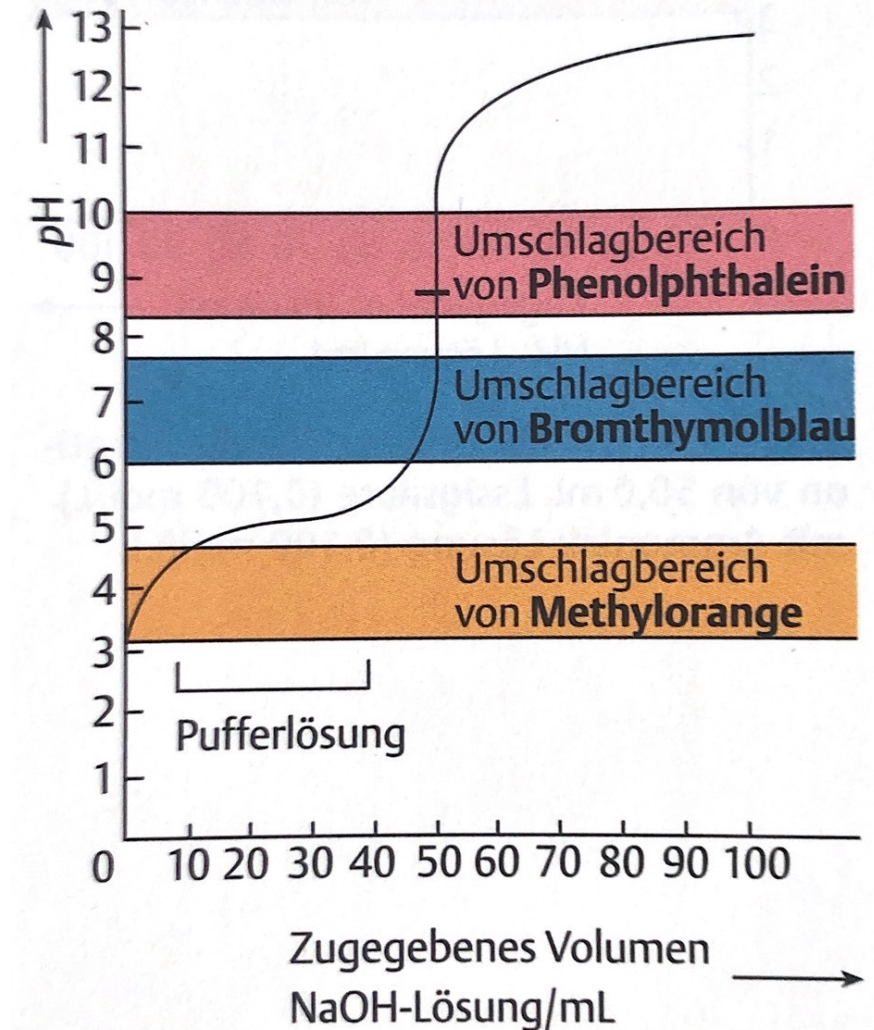


Mortimer/Müller: Chemie; Thieme Verlag, 13. Auflage



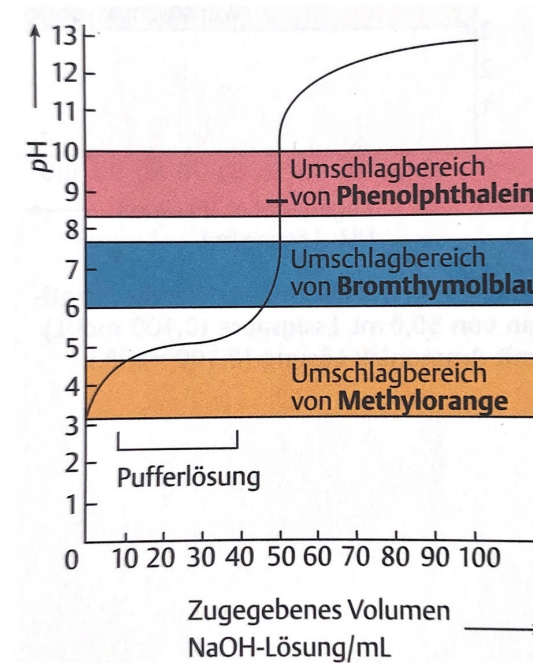
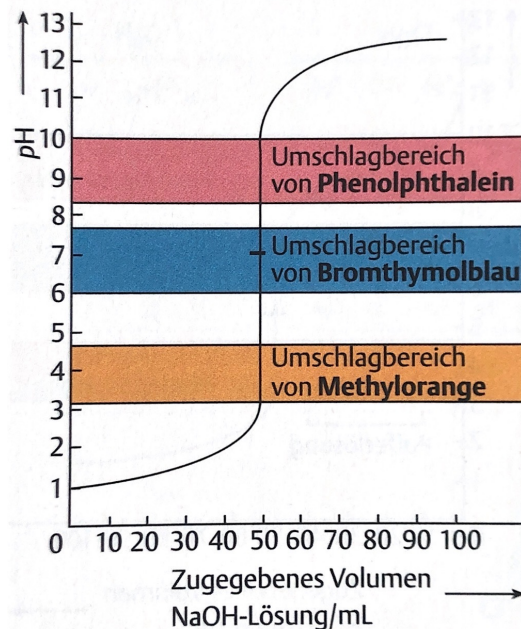
# Titration schwacher Säuren und Basen

- Betrachten wir eine **schwache Säure**, gehen wir davon aus, dass sie **nicht vollständig dissoziiert** ist:  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ .
- Bei Zugabe einer **sehr starken Base** bildet sich ein konjugiertes Säure -Base - Paar. Es entsteht ein **Puffer**, daher zeigt die Titrationskurve einen Sattelpunkt, an dem der pH kurzzeitig stabil bleibt. Bei  $\tau = 0,5$  ist gerade die Hälfte der Säure deprotoniert, daher gilt  $pH = pK_S$
- Am **Äquivalenzpunkt** ist die schwache Säure komplett zu einer schwachen Base deprotoniert. Es liegt also ein basischer pH vor. (Analog liegt bei der pH bei der Titration schwacher Basen am ÄP im Sauren)
- Es gilt weiterhin die Gleichung  $pH = \frac{1}{2}(pK_S - \lg([HA]))$ . Die Konzentration berechnet sich aus Stoffmenge und Volumen:
  - $n_{HA} = n_{HA,0} - c_{ML} \cdot V_{Tit}$
  - $V = V_0 + V_{Tit}$
  - $[HA] = \frac{n_{HA,0} - c_{ML} \cdot V_{Tit}}{V_0 + V_{Tit}}$
- **Achtung:** nach dem Äquivalenzpunkt liegt eine schwache Base vor! Formeln für pOH und schwache Basen verwenden!



# Indikatoren

- Indikatoren bei Säure - Base - Reaktionen sind selbst **äußerst schwache Säuren oder Basen**, die bei Protonierung oder Deprotonierung die **Farbe ändern**.
- Durch sie kann der **Endpunkt** einer Titration erkannt werden.
- Um den Äquivalenzpunkt erkennen zu können, muss der **Umschlagsbereich** des Indikators **linear und sprunghaft** durchlaufen werden.
- Anstelle eines Indikators kann die Endpunktsanzeige auch **Elektrochemisch**, also beispielsweise mit einem digitalen **pH - Meter** erfolgen.
  
- Wichtige **Indikatoren** mit **Umschlagsbereich**:
  - Methylorange: 3 - 5
  - Phenolphthalein / Thymolphthalein: 8 - 10



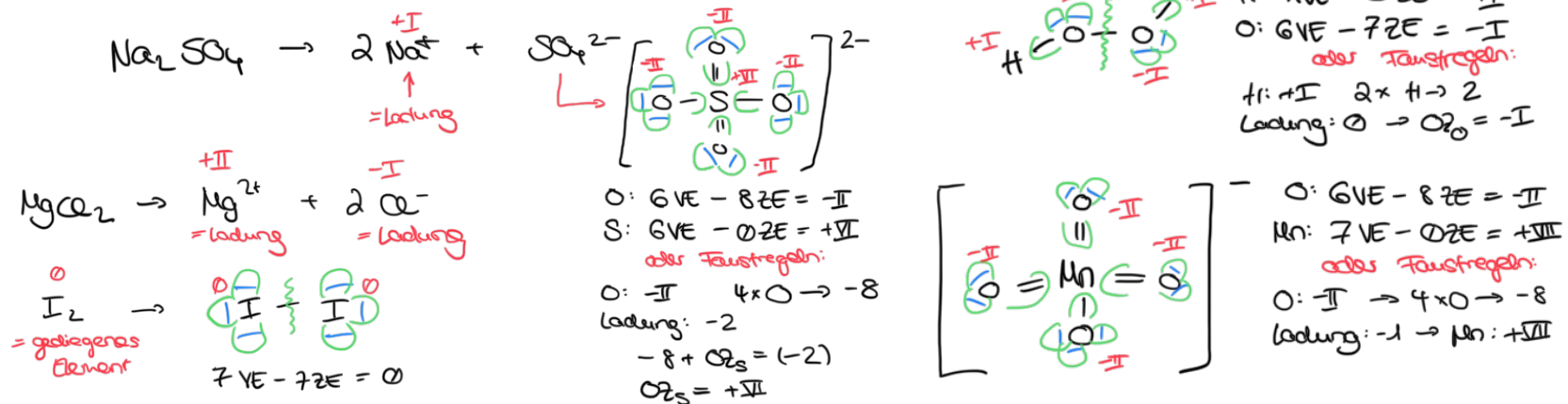
# Redoxchemie

Oxidationszahlen, Redoxgleichungen, Redoxreihe, Nernst - Gleichung, wichtige Reduktions- und Oxidationsmittel

# Oxidationszahlen

- Oxidationszahlen sind ein **ausgedachtes Konstrukt**, die helfen, Redoxprozesse zu verstehen; sie sind jedoch **keine physikochemische Realität!**
- Oxidationszahlen können **immer** mit der Regel **OZ = Valenzelektronen (VE) - Zugeordnete Elektronen (ZE)** berechnet werden.
- Alle **freien EP** werden dem entsprechenden Atom zugeordnet
- Bindungs - EP werden dem **elektronegativeren** Atom zugeordnet (grüne Halbkreise unten). Ist der EN gleich, wird halbiert (grüne Wellenlinien).
- OZ werden als **römische Ziffern** mit Vorzeichen angegeben.
- Es gibt zur **Vereinfachung** einige **Faustregeln**:
  - (1) Einatomige Ionen haben ihre Ladung als OZ
  - (2) Elemente in ihrer gediegenen Form haben die OZ 0
  - (3) Wasserstoff hat die OZ +I (Ausnahme: Bor / Phosphorverbindungen)
  - (4) Sauerstoff hat die OZ -II (Ausnahme: O - O - Bindungen (-I), O - F - Bindungen).
  - (5) Die Summe der OZ entspricht der Ladung eines Moleküls

## Beispiele:



# Redoxreaktionen

- **Redoxreaktionen** sind Reaktionen, bei denen **Elektronen** übertragen werden.
- An einer Redoxreaktion haben immer ein **Oxidationsmittel** und ein **Reduktionsmittel** teil.
- Das Oxidationsmittel **nimmt Elektronen auf** und wird dabei selbst **reduziert**.
- Das Reduktionsmittel **gibt Elektronen ab** und wird dabei selbst **oxidiert**.
- Bei einer **Reduktion** wird die Oxidationszahl kleiner.
- Bei einer **Oxidation** wird die Oxidationszahl größer.
  
- Die Energie, die in Redoxreaktionen steckt, kann in Form von **elektrischem Strom** nutzbar gemacht werden. Dazu müssen zwei kompatible **Halbzellen** kombiniert werden. Dieses Prinzip wird in **Batterien** genutzt.
- An einer **Anode** findet immer die **Oxidation** statt, an der **Kathode** die Reduktion



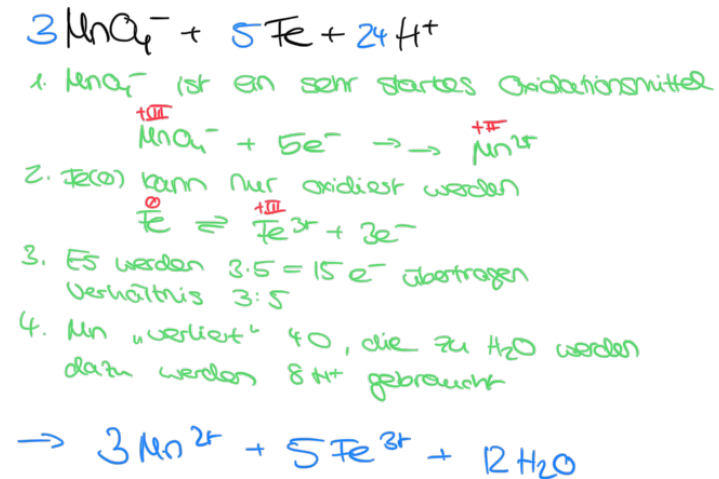
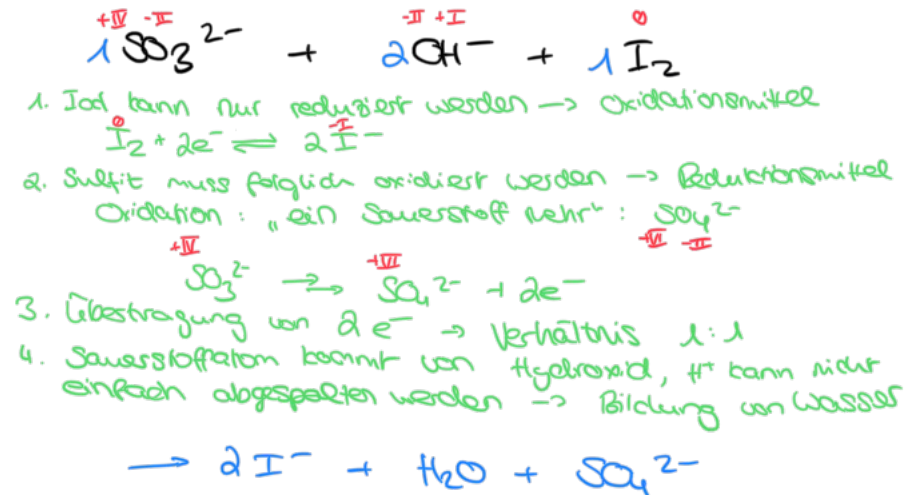
# Redoxgleichungen

- An einer **Redoxreaktion** haben immer ein **Oxidationsmittel** und ein **Reduktionsmittel** teil.
- Das Oxidationsmittel **nimmt Elektronen auf** und wird dabei selbst **reduziert**.
- Das Reduktionsmittel **gibt Elektronen ab** und wird dabei selbst **oxidiert**.

## Vorgehen:

- (1) Oxidationszahlen bestimmen
- (2) Reduktion und Oxidation identifizieren
- (3) Anzahl der übertragenen Elektronen bestimmen → Stöchiometrieverhältnisse bestimmen
- (4) Stöchiometrie durch Protonen, Hydroxidionen und Wasser ausgleichen

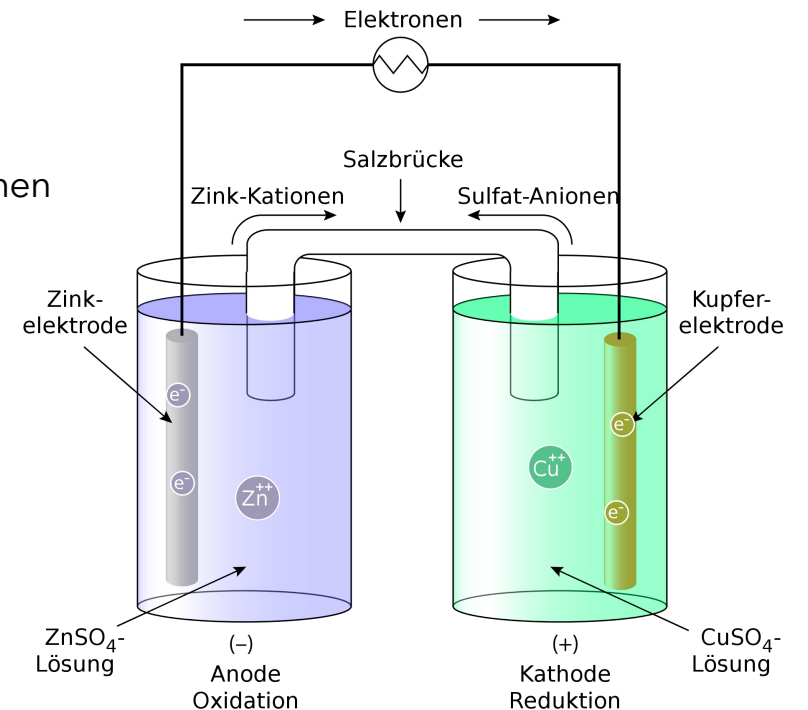
## Beispiele:



# Die Normalwasserstoffelektrode und das Daniell - Element

- Das **Potential** (die „elektrische Kraft“), das in einer **Reduktion** oder in einer **Oxidation** steckt, kann **nicht absolut** gemessen werden (da beides immer **gekoppelt** abläuft). Man kann also nur das Potential einer **Redoxreaktion** bestimmen.
- Technisch werden die beiden Reaktionspartner in Form zweier **Elektroden** bzw. **Halbzellen** kombiniert.
- Um trotzdem eine Aussage um die Oxidations- oder Reduktionskraft machen zu können, wird als „Partnerreaktion“  $2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2$  verwendet.
- Dafür kann die **Normalwasserstoffelektrode** verwendet werden. Sie besteht aus einem **Platinblech**, das in einer **Lösung** mit dem **pH = 0** eingetaucht ist und von **Wasserstoffgas umspült** wird. An der Platinoberfläche lagert sich eine Schicht an Wasserstoffatomen ab. Diese Elektrode wird als **Nullpunkt** definiert.

- Das **Daniell - Element** ist eine Art historischer Batterie. Es besteht aus zwei Halbzellen, die miteinander verbunden sind.
- Die **Elektroden** bestehen aus **elementarem Metall**, sie sind in eine Lösung der Metallkationen eingetaucht.
- Die Elektroden sind über einen Draht verbunden, sodass Elektronen fließen können.
- An der unedleren Elektrode findet eine Oxidation statt: Zn aus der Elektrode wird zu  $Zn^{2+}$  und geht in Lösung, die Elektronen fließen „in den Draht“. Die Elektrode schrumpft.
- An der edleren Elektrode findet mithilfe der ankommenden Elektronen eine Reduktion statt.  $Cu^{2+}$  aus der Lösung wird zu Cu und lagert sich an der Elektrode ab. Diese wird größer.
- Die fließenden Elektronen im Draht sind als elektrischer Strom nutzbar.



Von Rehua - <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=17902682>

# Redoxreihe

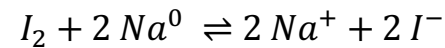
- Die Reaktionen sind Konventionsgemäß in **Reduktionsrichtung** formuliert
- Negatives Vorzeichen: die oxidierte Form ist bevorzugt
- Positives Vorzeichen: die reduzierte Form ist bevorzugt
- **Relative Größen!** Normiert auf Wasserstoff
- **Edelmetalle** liegen am liebsten elementar vor
- Redoxgleichungen müssen auch stöchiometrisch **ausgeglichen** werden, auch mit  $H^+$

Reaktion	Potential [V] (nicht auswendiglernen!)
$e^- + Li^+ \rightleftharpoons Li$	-3,04
$e^- + K^+ \rightleftharpoons K$	-2,93
$2 e^- + Ca^{2+} \rightleftharpoons Ca$	-2,87
$e^- + Na^+ \rightleftharpoons Na$	-2,71
$2 e^- + Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe$	-0,44
$2 e^- + 2 H^+ \rightleftharpoons H_2$	0
$2 e^- + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu$	+0,34
$2 e^- + I_2 \rightleftharpoons 2 I^-$	+0,54
$e^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag$	+0,80
$4 e^- + 4 H^+ + O_2 \rightleftharpoons 2 H_2O$	+1,23
$5 e^- + 8 H^+ + MnO_4^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4 H_2O$	+1,51
$2 e^- + F_2 \rightleftharpoons 2 F^-$	+2,87



# Das Standardpotential

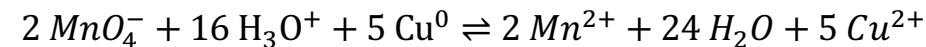
- Werden eine reduzierbare und ein oxidierbare Substanz miteinander gemischt, können sie unter bestimmten Voraussetzungen miteinander reagieren.
- Das **Standardpotential** ist das Potential, das **zwischen zwei Halbzellen unter Standardbedingungen** herrscht. Die Änderung des Potentials unter nicht - Standardbedingungen wird durch die **Nernst - Gleichung** beschrieben.
- Das Standardpotential berechnet sich aus  $E^0 = \text{Red} - \text{Ox}$ . Für Red muss der **Tabellenwert** für das **Standardpotential der Teilgleichung** der Reduktion eingesetzt werden, für Ox der der Oxidationsrichtung. CAVE: Die Redoxreihe ist immer nur in Reduktionsrichtung aufgeschrieben, das ist hier egal. Reduktions- und Oxidationsteilgleichung können an der **Änderung der Oxidationszahl** erkannt werden.



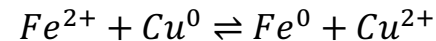
Red:  $I_2 + 2 e^- \rightarrow 2 I^-$ ,  $E^0$  aus Tabelle: 0,54 V

Ox:  $Na^0 \rightarrow Na^+ + e^-$ ,  $E^0$  aus Tabelle: -2,71 V

$$E^0 = \text{Red} - \text{Ox} = 0,54 \text{ V} - (-2,71 \text{ V}) = 3,25 \text{ V}$$



$$E^0 = 1,51 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = 1,17 \text{ V}$$



$$E^0 = -0,44 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = -0,78 \text{ V}$$

- Für die errechneten Standardpotentiale gilt:
  - **Negatives Vorzeichen:** Reaktion läuft nur unter Zwang ab (z. B. durch Anlegen einer externen Spannung)
  - **Positives Vorzeichen:** Reaktion läuft freiwillig ab

# Die Nernst - Gleichung

- Das **Potential** (in Volt, auch als **Elektromotorische Kraft (EMK)** bezeichnet) zwischen einem **Redoxpaar** kann durch die **Nernst - Gleichung** beschrieben werden.
- In die Gleichung gehen **Standardpotential**, **Anzahl der übertragenen Elektronen** sowie die **Konzentration** der an der Reaktion beteiligten Moleküle ein.
- Manche **Redoxreaktionen** sind **pH- Abhängig**. In diesen Fällen geht ebenfalls ein pH - Term mit ein.
- Die Formulierung erfolgt analog des **MWG**. (Auch hier: Gase → Partialdruck)
- Für die Halbzellenreaktion  $M^{n+} + n e^{-} \rightarrow M$  lautet die Gleichung

$$\Delta E = \frac{0,059}{n} \lg\left(\frac{[Ox]}{[Red]}\right)$$

$$\text{Hergeleitet aus } \Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[Ox]}{[Red]}\right)$$

- Beispiel für eine pH - Abhängige Reaktion  $MnO_4^{-} + 8 H^{+} + 5 e^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4 H_2O$ :

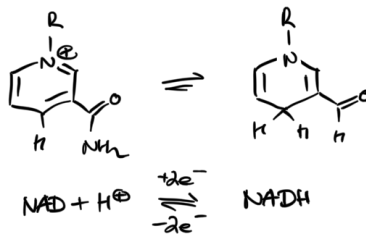
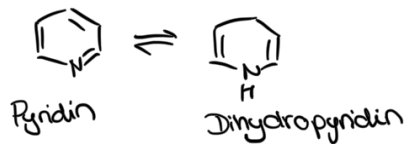
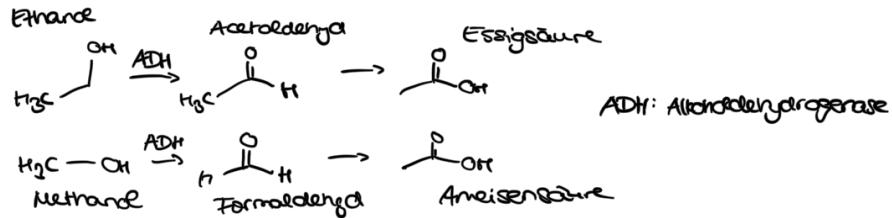
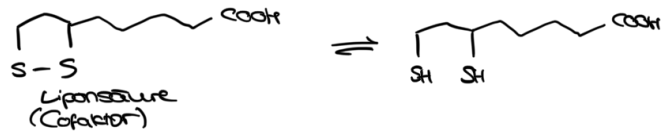
$$\Delta E = 1,15V + \frac{0,059}{6} \lg\left(\frac{[MnO_4^{-}] \cdot [H^{+}]^8}{[Mn^{2+}]}\right)$$

- Für eine bestimmte Halbzellenkombination muss  $\Delta E^0$  individuell bestimmt werden
- Reaktionen laufen nur in die angegebene Richtung ab, wenn  $\Delta E > 0$ , ansonsten läuft sie in die Gegenrichtung ab.
- Die **Gibbs - Enthalpie** kann als  $\Delta G = -nF\Delta E$  berechnet werden (F: Faraday - Konstante)

# Wichtige Reduktions- und Oxidationsmittel, wichtige organische Redoxreaktionen

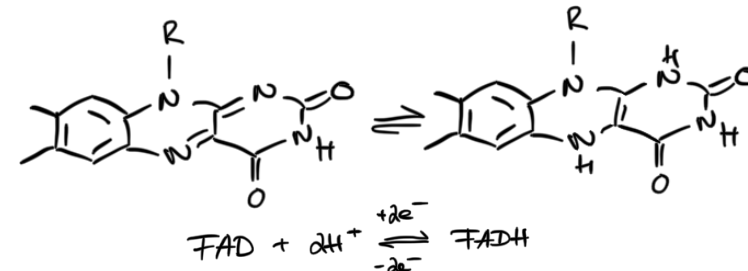
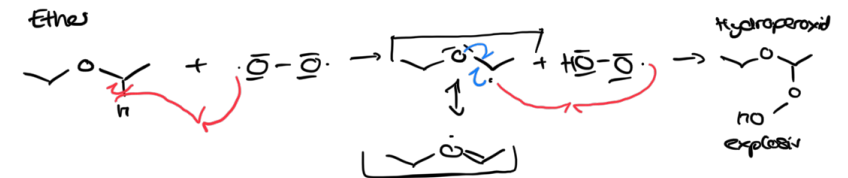
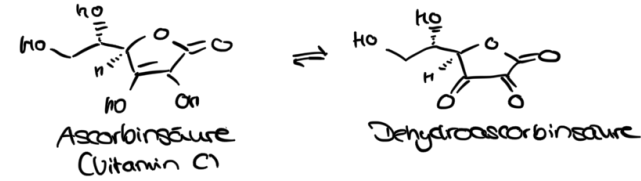
## Reduktionsmittel

- $H_2 \rightleftharpoons 2 H^+$
- $Zn^0 \rightleftharpoons Zn^{2+}$
- Aldehyde  $\rightleftharpoons$  Carbonsäuren
- Eine **Hydrierung** ist eine Reduktion  
CAVE Hydratation!



## Oxidationsmittel

- $MnO_4^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4 H_2O$
- $O_2 \rightleftharpoons H_2O$
- Peroxide
- Reaktionen mit **Dehydro** - im Namen sind Oxidationen



universität freiburg

# Organische Chemie

## Analytik

## Biochemie

OC

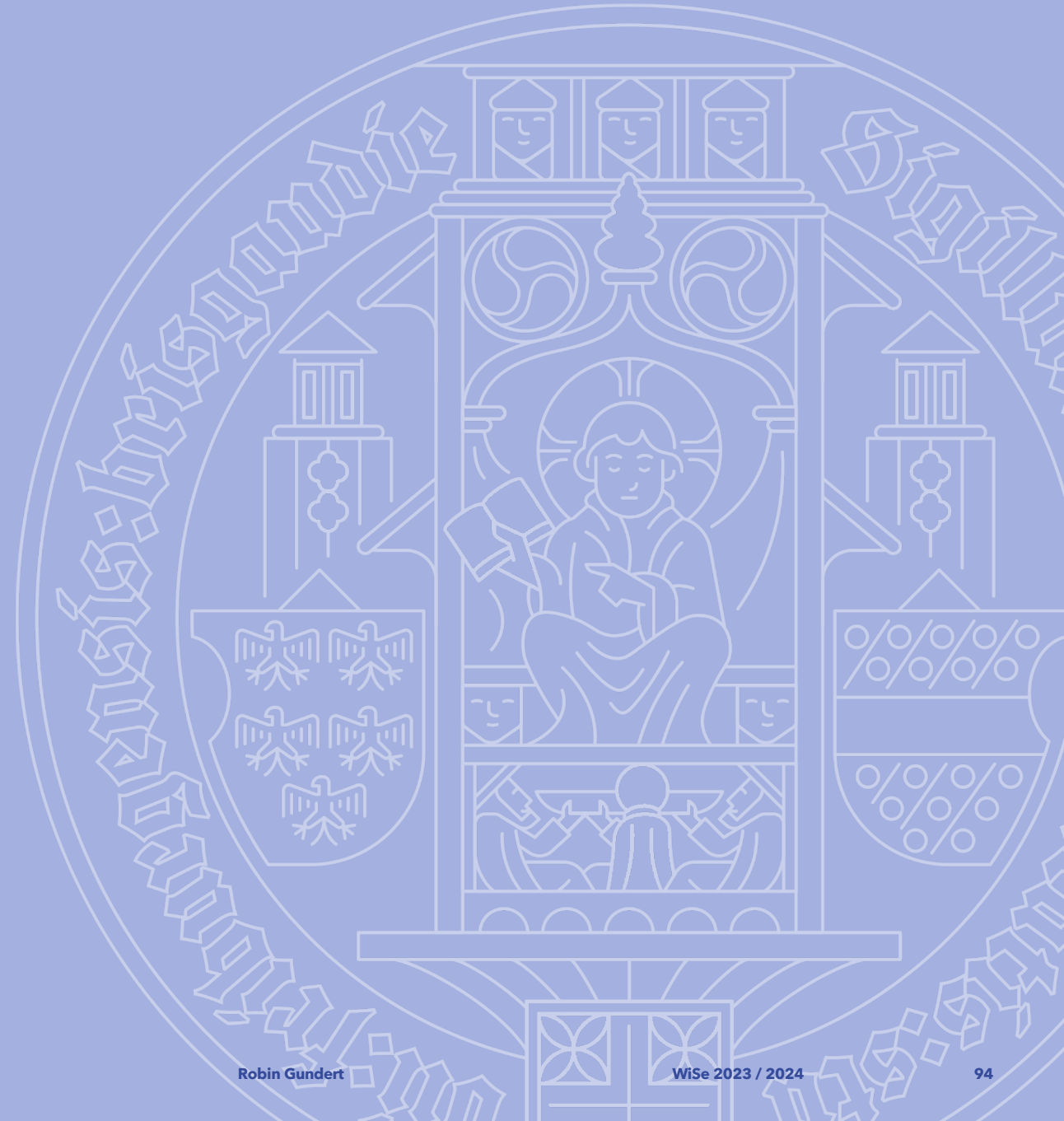
Grundlagen  
Einfache Moleküle  
Nomenklatur  
Stereochemie  
Aromaten  
Elektronische Effekte  
Reaktionstypen  
Carbonylchemie

Polymere  
Biomoleküle  
Analytik  
Metabolismus  
Toxikologie  
Biochemische Reaktionen  
Umweltaspekte  
Evidenzbasierte Wissenschaft



# Grundlagen

Allgemeines, Orbitalgeometrie, Hybridisierung



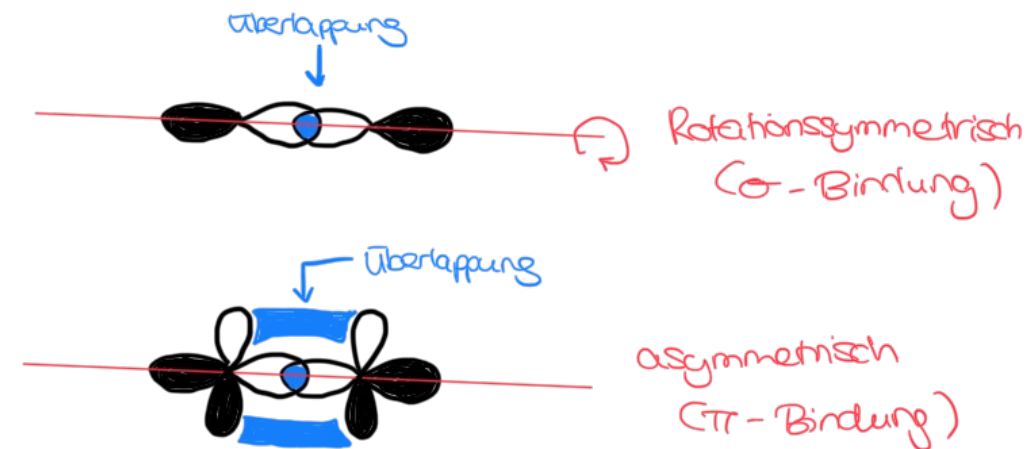
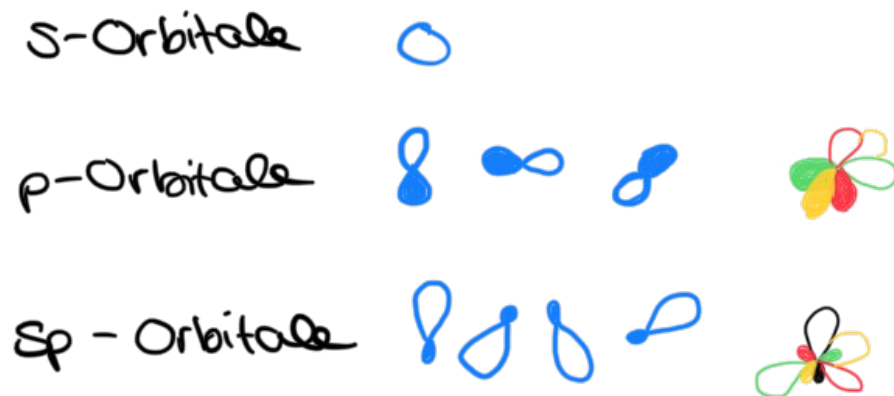
# Organische Chemie

- Organische Chemie ist die Chemie der **Kohlenwasserstoffe** – Moleküle, die (hauptsächlich) aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen.
- Die Eigenschaften organischer Moleküle werden oft durch ihre **funktionellen Gruppen** bestimmt. Diese enthalten oft **Heteroatome**, also Atome, die nicht C oder H sind. („Klassiker“: O, N, S, P)
  
- Die große Vielfalt der organischen Chemie liegt in den einzigartigen **Bindungseigenschaften** des Kohlenstoffatoms begründet
- **Hybridisierung:** Der Kohlenstoff kann in seinem „Normalzustand“ ( $sp^3$ ) vier gleichwertige Bindungen eingehen. In dieser Hybridisierung bilden sich um ein Kohlenstoffatom **Tetraeder**, Der Bindungswinkel liegt bei  $109,47^\circ$ . Auch andere Hybridisierungen sind möglich
- Um an Molekülen Reaktionen stattfinden zu lassen, müssen diese **reaktiv** sein. In der Regel sind Moleküle durch ihre **funktionellen Gruppen** reaktiv.
  
- Die einfachsten Kohlenwasserstoffe werden **Alkane** genannt. Durch **Verzweigungen, Ringsysteme, Mehrfachbindungen** und **Funktionelle Gruppen** und eine besondere räumliche Ausrichtung werden Moleküle schnell komplex und es braucht ein System, um sie eindeutig zu beschreiben bzw. zu benennen: die **IUPAC - Nomenklatur** (Benennungssystem der *International Union for Pure and Applied Chemistry*). Die folgenschwere räumliche Anordnung von Atomen bzw. Molekülteilen ist Gegenstand der **Stereochemie**.
  
- Weitere für euch wichtige Bereiche der Chemie sind unter anderem die **Biochemie**, die **pharmazeutisch - medizinische Chemie** und die **Polymerchemie**.
  
- Die Organische Chemie spielt in unserem Leben fast überall eine Rolle. Der Name stammt von der früheren Annahme, dass organische Moleküle nur in Lebewesen vorkommen können. Diese These wurde durch die Laborsynthese von Harnstoff widerlegt.



# Orbitalgeometrie

- **Orbitale** sind geometrische Räume, die Anzeigen, wo sich Elektronen wahrscheinlich aufhalten
- Ein Elektron befindet sich zu 90% innerhalb des Orbitals
- Die Geometrie der Orbitale wurde aus der **Wellengleichung** abgeleitet
- Durch Kombination von Orbitalen kommen **Hybridorbitale** mit eigener Geometrie zustande
- Bindungen kommen durch **Überlappung** von Orbitalen zustande, es entstehen **Molekülorbitale** mit wiederum eigener Geometrie. Je schlechter die Überlappung ist, desto instabiler die Bindung.
- **Rotationssymmetrische** Molekülorbitale sind  **$\sigma$ -Orbitale**, asymmetrische Orbitale sind  **$\pi$ -Orbitale**, die beispielsweise Mehrfachbindungen sind.
- Molekülorbitale können **bindend, nichtbindend** (z.B. nichtbindende EP an Heteroatomen) oder **antibindend** sein
- **Faustregel** für C (und für euch auch N): keine DB –  $sp^3$ ; eine DB -  $sp^2$ ; eine Dreifachbindung oder zwei DB –  $sp$ .
- Je größer der **Anteil von s** an einem Hybridorbital, desto höher die **Elektronegativität** des Atoms ( $sp$  - Hybridorbitale haben also eine höhere EN als  $sp^3$  - Hybridorbitale)



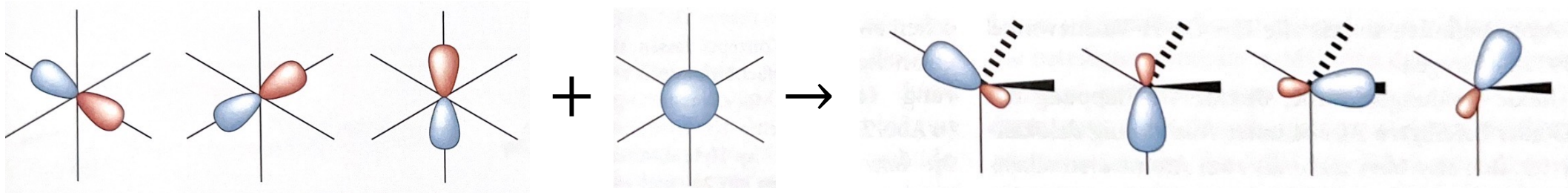
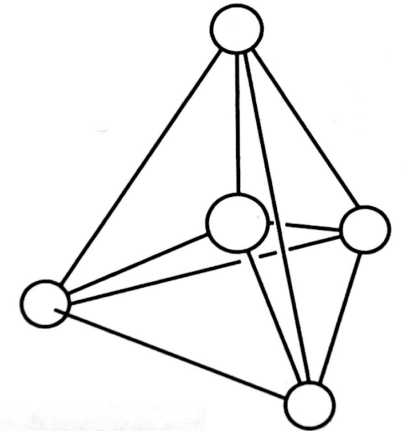
# Einfache Moleküle

Alkane, Alkene Alkine, Skelettschreibweise, funktionelle Gruppen, homologe Reihen, cyclische Kohlenwasserstoffe, Polarität

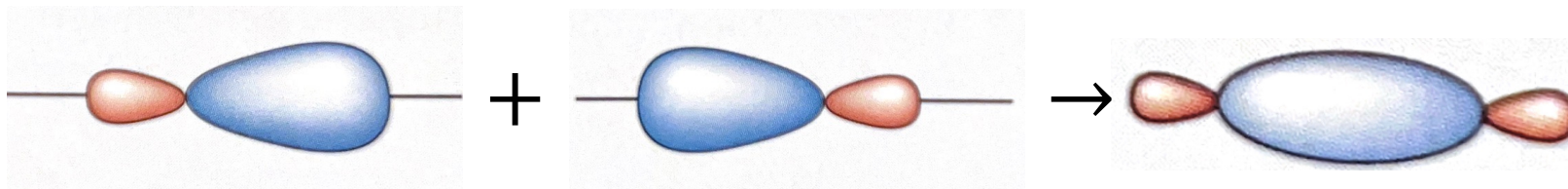


# Reaktivität von Alkanen

- Alkane sind einfache **reine Kohlenwasserstoffe**, die aus Kohlenstoff - Wasserstoff - **Einfachbindungen** aufgebaut sind.
- Alkane können **linear, verzweigt** und **cyclisch** sein.
- Eine Kohlenstoff - Wasserstoff - Bindung hat einen **Bindungswinkel** von etwa  $109^\circ$  und ist etwa 154 pm lang.
- Alkane besitzen keine funktionellen Gruppen. Sie sind sehr **unreaktiv**.
- Um erstmals funktionelle Gruppen in Moleküle einzubauen, bedient man sich meist **Radikalreaktionen**.
- Kohlenstoffe in einem Alkan besitzen **vier  $sp^3$  - Hybridorbitale**, die in die vier Ecken eines **Tetraeders** zeigen.



- **Einfachbindungen** kommen durch **Überlappung von zwei  $sp^3$  - Orbitalen** zustande.



Beyer/Walter *Organische Chemie*; Hirzel Verlag, 25. Auflage

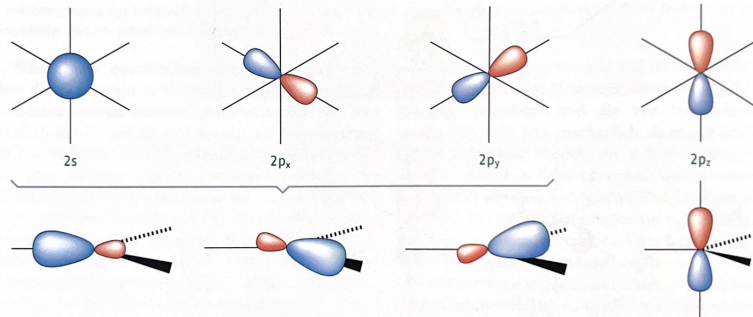
# Mehrfachbindungen

- Zwischen zwei C - Atomen können sich nicht nur Einfach- sondern auch **Mehrfachbindungen** ausbilden. Die Kohlenstoffe haben dann eine **andere Hybridisierung**. Dadurch sind die Mehrfachbindungen **nicht mehr Rotationssymmetrisch**.
- Mehrfachbindungen sind an sich **stabiler** als Einfachbindung, jedoch bieten sie die **Möglichkeit**, dass an ihnen **Reaktionen stattfinden** können. Daher sind Alkene und Alkine reaktiver als Alkane.
- Bei Mehrfachbindungen liegt der Tetraederwinkel nicht mehr vor.

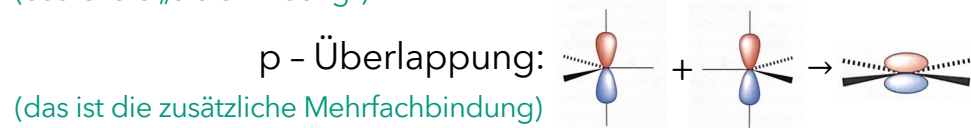
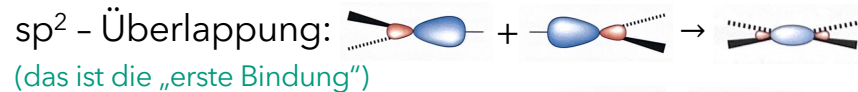
## Doppelbindungen: Alkene (= Olefine)



- Kohlenstoffe in Alkenen sind  $sp^2$  - Hybridisiert, sie besitzen drei  $sp^2$  - Hybridorbitale und ein p - Orbital.

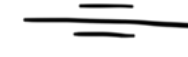


- **Doppelbindungen** bilden sich durch die **Überlappung von  $sp^2$  - Orbitalen und p - Orbitalen**:

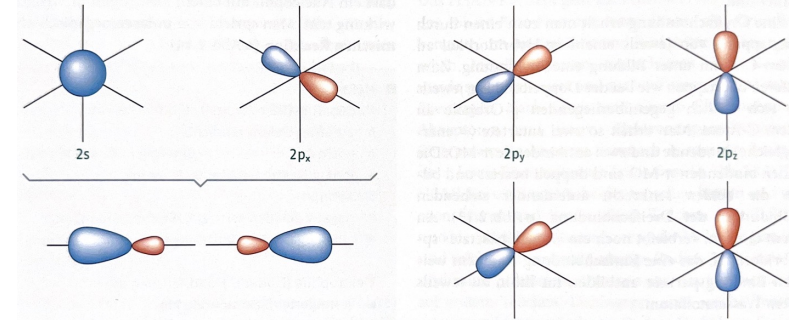


- Doppelbindungen sind **planar**. Der **Bindungswinkel** beträgt  $120^\circ$

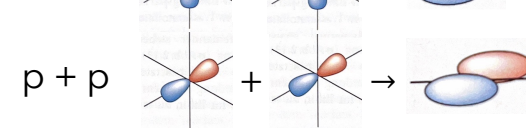
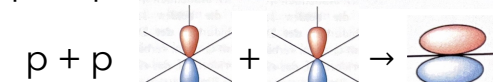
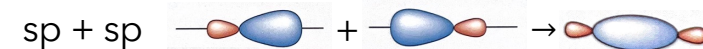
## Dreifachbindungen: Alkine



- Kohlenstoffe in Alkenen sind  $sp$  - Hybridisiert, sie besitzen zwei  $sp$  - Hybridorbitale und zwei p - Orbitale.



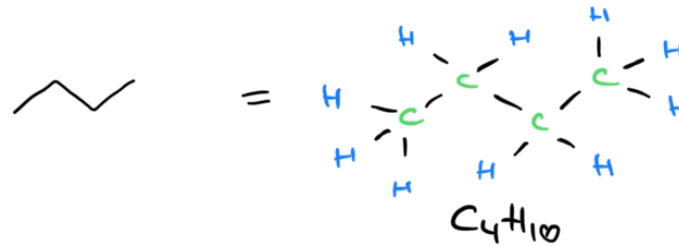
- Die Bindungen ergeben sich wie folgt:



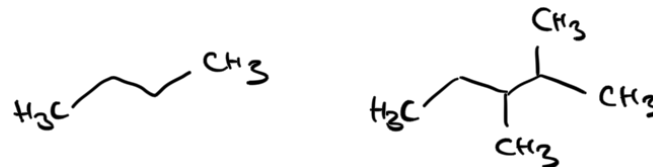
- Der **Bindungswinkel** beträgt  $180^\circ$

# Die Skelettschreibweise

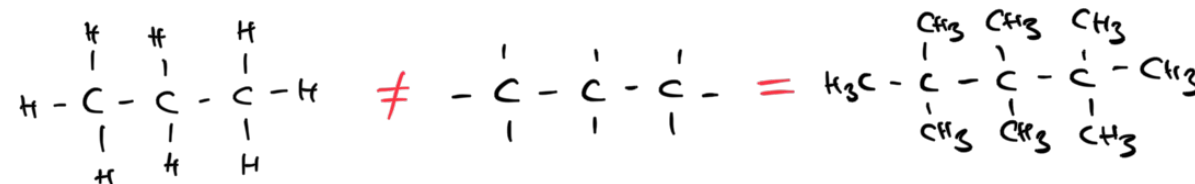
- Für eine bessere Übersicht ist es in der OC üblich, Moleküle in der **Skelettschreibweise** zu zeichnen. Dabei werden **Cs** und **Hs** weggelassen. **Heteroatome** und **Wasserstoffe an Heteroatomen** werden **immer** notiert.
- In Strukturformeln steht **jede Ecke und jedes Ende eines Strichs für ein C - Atom mit der passenden Anzahl an Wasserstoffatomen.**



- Es ist teilweise üblich, dass **Kettenenden** von als solche markiert werden. Es muss darauf geachtet werden, dass es nicht so aussieht, als würde ein H in der Mitte binden, das heißt, das C muss immer zum Strich hin geschrieben werden.



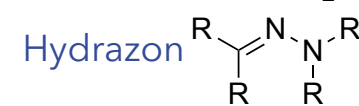
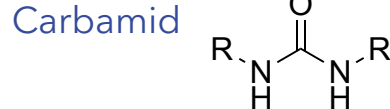
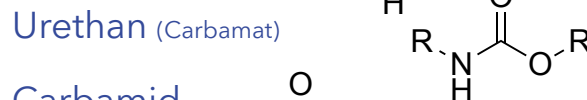
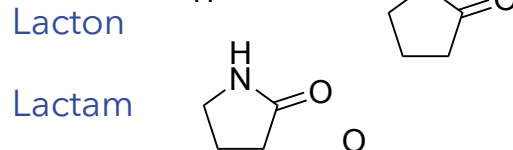
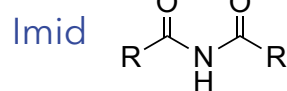
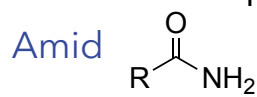
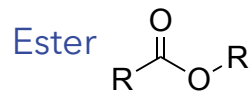
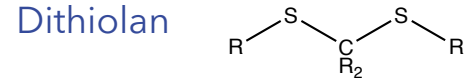
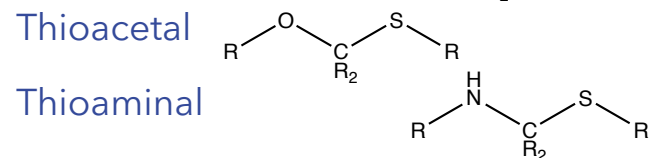
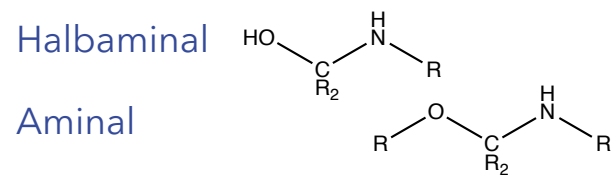
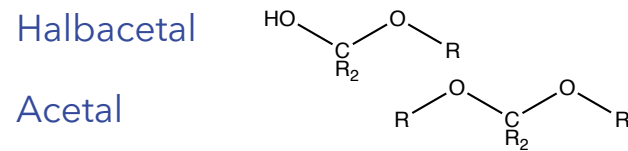
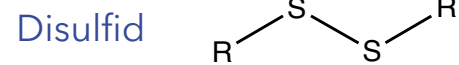
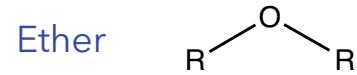
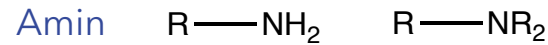
- Ein Strichende steht immer für ein C - Atom! Eine in der Schule gebräuchliche Schreibweise ist damit falsch:



# Funktionelle Gruppen

- **Funktionelle Gruppen** sind Anteile eines Moleküls, die die **Reaktivität** ausmachen.
- Es sind **feststehende Bindungsverhältnisse** bestimmter Atome (Heteroatome und Kohlenstoff)
- Manche funktionellen Gruppen sind nicht über ihr „Aussehen“, sondern über ihr „**Zustandekommen**“ definiert (z. B. Ester), mehr dazu siehe unter „Ester und Anhydride anorganischer Säuren“
- Funktionelle Gruppen haben unterschiedliche **Prioritäten**.

# Funktionelle Gruppen



# Homologe Reihen

- In der OC gibt es oft Reihen von Molekülen, die sich nur in der Anzahl der C - Atome unterscheiden und sich gleichartig verhalten. Das nennt man dann Homologe Reihen. Hier drei Beispiele:

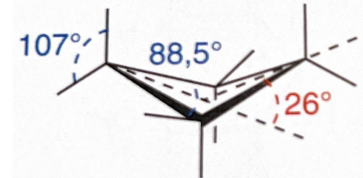
Anzahl der C - Atome (= n) [Anzahl der H - Atome]	Alkane [2n+2]		Alkene [2n]		Alkine [2n-2]		Carbonsäuren		
	Summenformel	Name	Summenformel	Name	Summenformel	Name	Summenformel	Name	
1	CH <sub>4</sub>	Methan					COOH	Methansäure	Ameisensäure
2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Ethen	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Ethin	CH <sub>3</sub> COOH	Ethansäure	Essigsäure
3	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propan	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propen	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	Propin	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	Propansäure	Propionsäure
4	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Butan	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Buten	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	Butin	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	Butansäure	Buttersäure
5	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	Penten	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	Pentin	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOH	Pentansäure	Valeriansäure
6	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Hexen	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	Hexin	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOH	Hexansäure	Capronsäure
7	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	Hepten	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	Heptin	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COOH	Heptansäure	
8	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Octan	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	Octen	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	Octin	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOH	Octansäure	
9	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Nonan	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	Nonen	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	Nonin	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> COOH	Nonansäure	
10	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Decan	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	Decen	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	Decin	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOH	Decansäure	

# Cyclische Kohlenwasserstoffe

- Alkane können auch als **ringförmige Moleküle** auftreten.
- Cyclische Alkane haben eine **ähnliche (Un)Reaktivität** wie **Alkane**. (Also bitte cyclische aliphaten (!) nicht unbedingt als was Besonderes behandeln)
- Die **Besonderheit** der Cyclen liegt in der **Ringspannung**. Der **ideale Bindungswinkel** in einem Alkan liegt bei  $109^\circ$ . Um einen Ring zu bilden, muss oft davon **abgewichen** werden. Das macht vor allem die kleinen Moleküle **instabiler** und **reaktiver**.

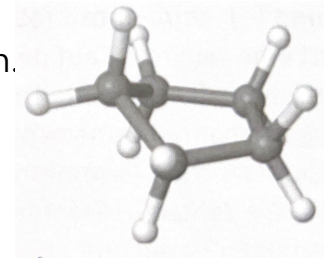
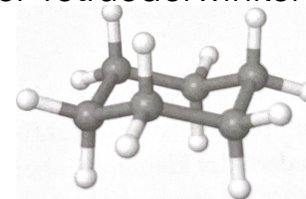
## Kleine Cycloalkane

- Cyclopropan: In einem Dreieck ist eigentlich ein Bindungswinkel von  $60^\circ$  zu erwarten, was eine **hohe Ringspannung und Reaktivität** zur Folge hätte. In der Realität ist die Abweichung zum Tetraeder nicht ganz so groß, man geht eher davon aus, dass sich hier besondere Orbitale ausbilden.
- Cyclobutan: Cyclobutan ist schon wesentlich stabiler als Cyclopropan. In einem Rechteck ist eigentlich ein Bindungswinkel von  $90^\circ$  zu erwarten, jedoch findet **eine Annäherung an den Tetraederwinkel** durch die Bildung einer besonderen Raumstruktur („**Rausklappen aus der Ebene**“) statt.



## Normale Cycloalkane

- Cyclopentan: hier liegt durch die sogenannte „**Briefumschlag**“ – Konformation **kaum** noch eine **Ringspannung** vor. Dadurch verhält sich Cyclopentan weitestgehend **wie ein lineares Alkan**.
- Cyclohexan: hier wird an allen C – Atomen durch die Sesselform ein beinahe idealer Tetraederwinkel eingenommen.
- **Fünf- und Sechsringe sind besonders stabil**



- Bei größeren Ringen rückt die Ringspannung weiter in den Hintergrund, jedoch sind Ringe der Größe 7 – 12 etwas instabiler als Fünf- und Sechsringe



# Polarität

- Man unterscheidet im Allgemeinen zwischen **polaren** (= hydrophilen) und **unpolaren** (= lipophilen) **Molekülteilen**.
- Organische Moleküle besitzen meist sowohl polare als auch unpolare Molekülteile. Diese kann man durch bestimmte **Strukturelemente** und **funktionelle Gruppen** ausmachen.

## Typische polare Strukturelemente und funktionelle Gruppen

- Alkohole und Thiole
- Amine
- Carbonsäuren
- Terminale Amide
- Geladene funktionelle Gruppen
- Polyethylenoxide
- ...

## Typische unpolare Strukturelemente und funktionelle Gruppen

- Alkylreste
- Arylreste

- Eine polarisierte Bindung sorgt nicht immer auch für ein polares Molekül! **Vorsicht gerade bei Carbonylen, diese machen Moleküle meist nicht hydrophil!**

- Das **Dipolmoment** ist ein „gedachter Pfeil“ von unpolaren Molekülteilen zu polaren hin:





# Nomenklatur

IUPAC - Nomenklatur, Trivialnomenklatur, wichtige Trivialnamen, Positionsbezeichnungen, Substitutionsmuster, Stellung von Doppelbindungen

# Nomenklatur und Stereochemie

Nomenklatur ist die Lehre der **Benennung von Molekülen**. Aus einer Struktur wird über festgelegte Regeln ein eindeutiger Name erstellt bzw. aus dem Namen kann eindeutig anhand dieser Regeln eine Struktur abgeleitet werden.

Die Stereochemie ist die Lehre von der **Räumlichen Anordnung**, also der **Geometrie** von Molekülen. Sie umfasst die eindeutige Beschreibung von Molekülen anhand sogenannter Stereodeskriptoren.

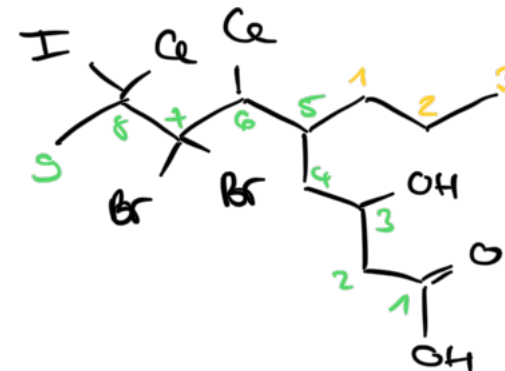
# IUPAC - Namen für Strukturen

- Viele Strukturen sind unter ihrem **Trivialnamen** bekannt. Aus diesem Namen lässt sich die Struktur nicht ableiten. Die IUPAC - Nomenklatur hilft, einer Struktur einen eindeutigen Namen zu geben, aus dem diese wieder abgeleitet werden kann.
- Ein IUPAC - Name besteht aus einem **Stamm**, **Präfixen**, **Suffixen** und aus **Positionsbezeichnungen**.

## Vorgehen

1. Die längste Kette suchen **Die längste Kette ist 9 C - Atome lang**
2. Den Stammnamen daraus ableiten **Stamm: Nonan**
3. Reste suchen **Es gibt einen Propylrest**
4. Substituenten suchen **Es gibt 2 Bromsubstituenten, 2 Chlorsubstituenten und einen Iodsubstituenten**
5. Funktionelle Gruppen suchen **Es gibt eine Alkoholfunktion und eine Säurefunktion**
6. Durchnummerieren: Die wichtigste funktionelle Gruppe erhält die niedrigste Zahl, die verwendeten Zahlen sollten so niedrig wie möglich sein **Die Säuregruppe hat höchste Priorität und bekommt die Zahl 1**
7. Die Substituenten, Reste und funktionellen Gruppen mit ihren Stellen als Präfixe alphabetisch ordnen **7 Brom, 6 & 8 Chlor, 3 Hydroxy, 8 Iod, 5 Propyl**
8. Die wichtigste funktionelle Gruppe bestimmt die Endung

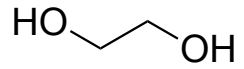
→ 7,7 - Dibrom - 6,8 - dichlor - 3 - hydroxy - 8 - iod - 5 - propylnonansäure



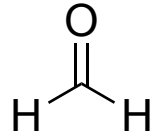
# Trivialnomenklatur

- Für die meisten Moleküle haben sich, vor der Einigung auf die IUPAC - Regeln, **historische Namen** gefestigt. Diese Namen bezeichnet man als **Trivialnamen**.
- **Vorteil** der Trivialnamen ist, dass sie meist **einfacher** und **kürzer** sind als die IUPAC - Namen.
- Auch Trivialnamen sind meist **eindeutig**.
- **Nachteil** der Trivialnamen ist, dass aus ihnen die Struktur nicht einfach geschlossen werden kann.
- Probleme ergeben sich manchmal bei Trivialnamen in **Fremdsprachen**, jedoch sind auch IUPAC - Namen nicht immer leicht zu übersetzen.

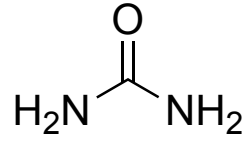
# Trivialnomenklatur



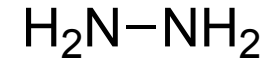
Ethylenglycol



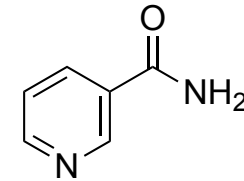
Formaldehyd



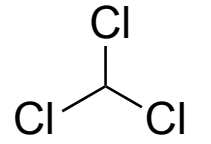
Harnstoff



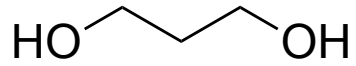
Hydrazin



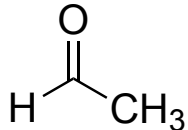
Nicotinamid



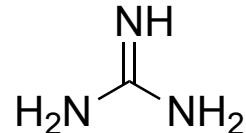
Chloroform



Propylenglycol



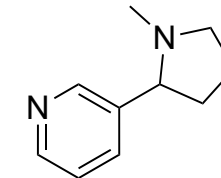
Acetaldehyd



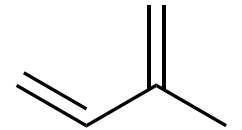
Guanidin



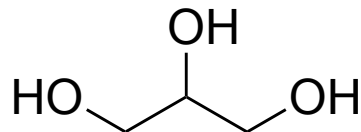
Hydroxylamin



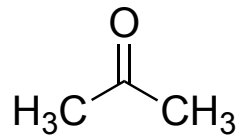
Nicotin



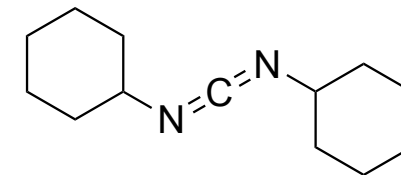
Isopren



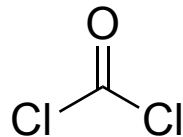
Glycerol



Aceton

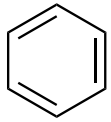


Dicyclohexylcarbo-  
diiimid (DCC)

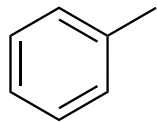


Phosgen

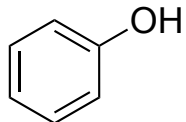
# Trivialnomenklatur: Cyclen



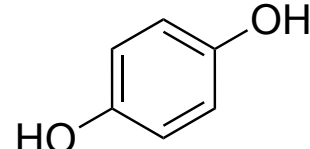
Benzen



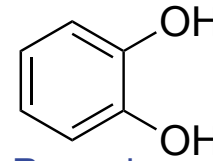
Toluen



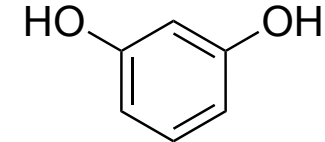
Phenol



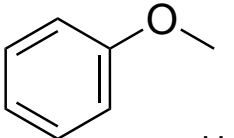
Hydrochinon



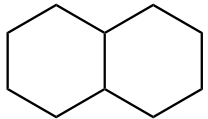
Resorcin



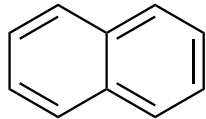
Brenzcatechin



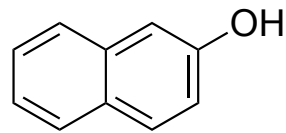
Anisol



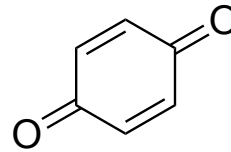
Decalin



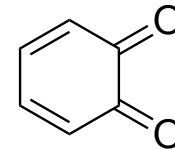
Naphtalen



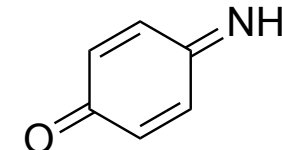
2 - Naphthol



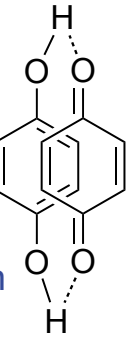
p - Chinon



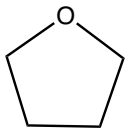
o - Chinon



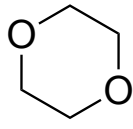
Chinonimin



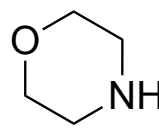
Chinhydron



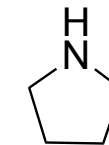
Tetrahydrofuran



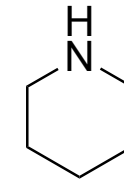
Dioxan



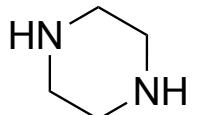
Morpholin



Pyrrolidin



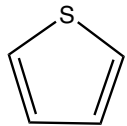
Piperidin



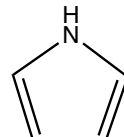
Piperazin



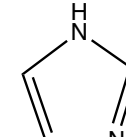
Furan



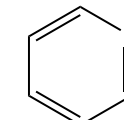
Thiophen



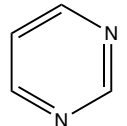
Pyrrol



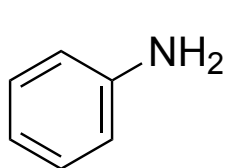
Imidazol



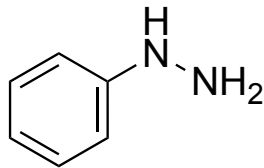
Pyridin



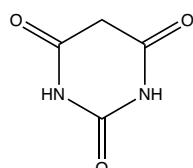
Pyrimidin



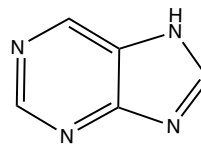
Anilin



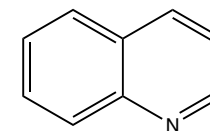
Phenylhydrazin



Barbitursäure



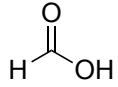
Purin



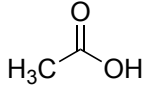
Chinolin

# Trivialnomenklatur: Organische Säuren

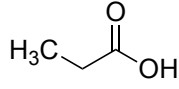
Ameisensäure  
Formiat



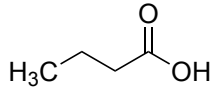
Essigsäure  
Acetat



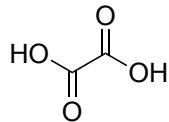
Propionsäure  
Propionat



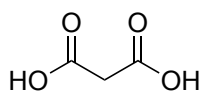
Butyrsäure  
Butyrat



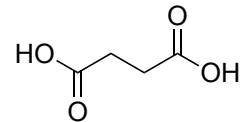
Oxalsäure  
Oxalat



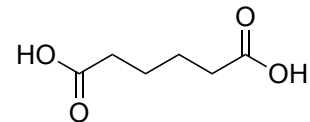
Malonsäure  
Malonat



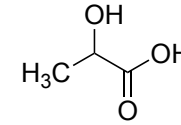
Bernsteinsäure  
Succinat



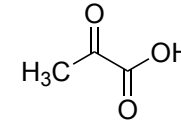
Adipinsäure  
Adipat



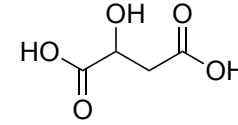
Milchsäure  
Lactat



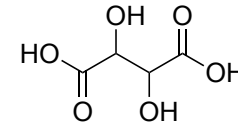
Brenztraubensäure  
Pyruvat



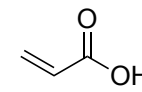
Äpfelsäure  
Malat



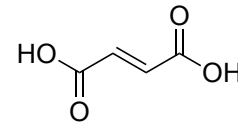
Weinsäure  
Tartrat



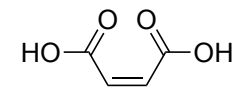
Acrylsäure  
Acrylat



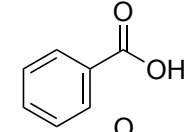
Fumarsäure  
Fumarat



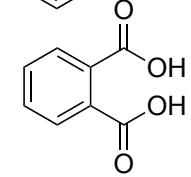
Maleinsäure  
Maleat



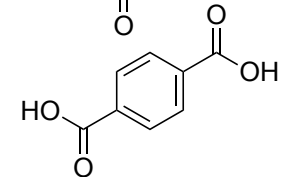
Benzoessäure  
Benzoat



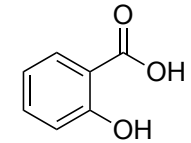
Phthalsäure  
Phthalat



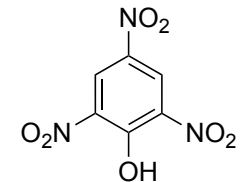
Terephthalsäure  
Terephthalat



Salicylsäure  
Salicylat



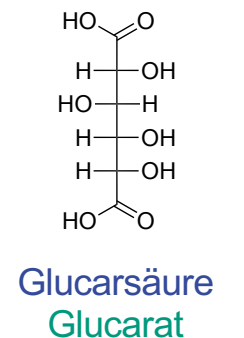
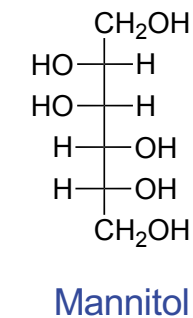
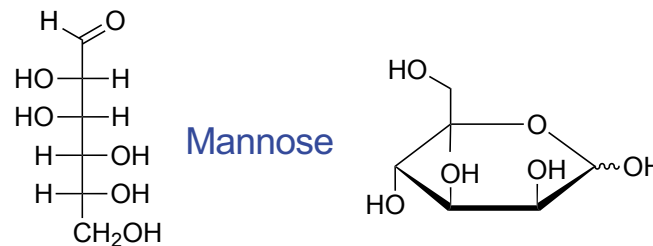
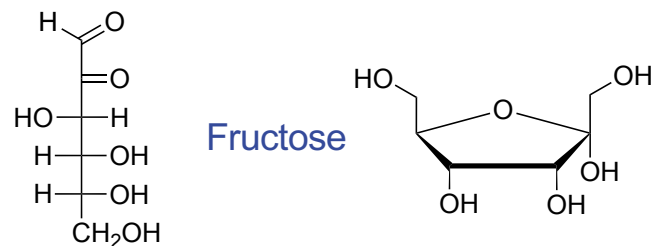
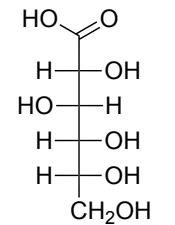
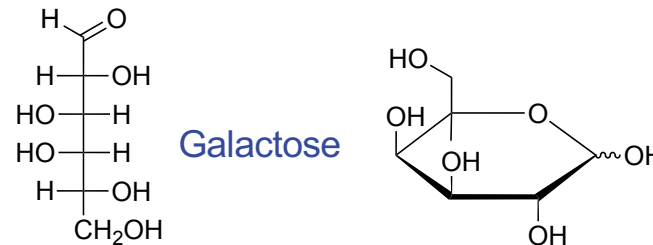
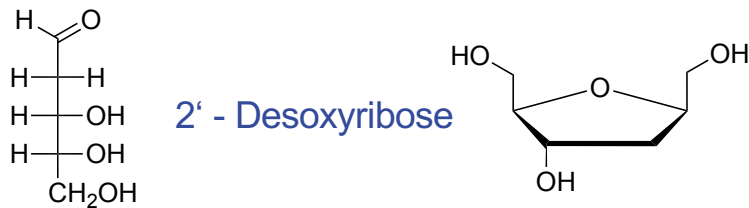
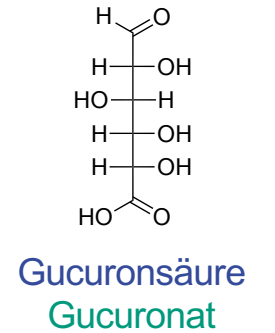
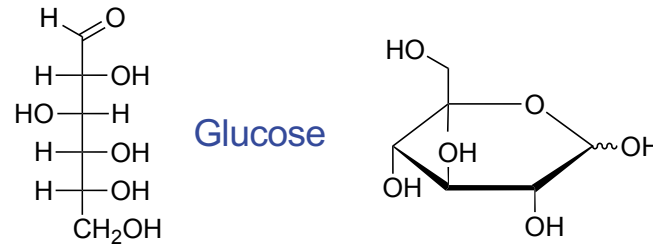
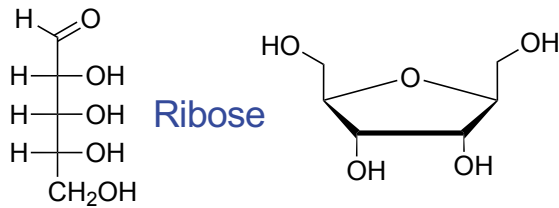
Pikrinsäure  
Pikrat



Name der Säure (der protonierten Form)  
Name des Anions / Salzes (der deprotonierten Form)

# Trivialnomenklatur: Zucker

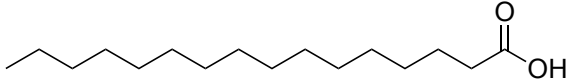
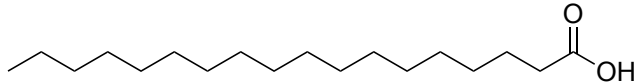
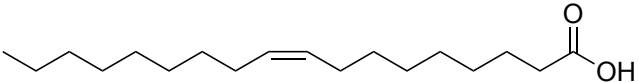
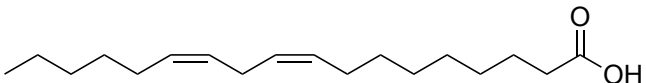
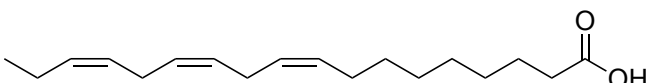
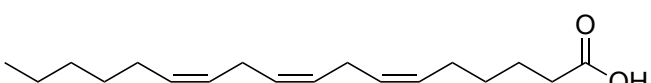
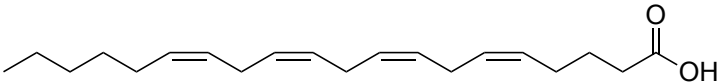
- Zucker können auch als **Polyole** gesehen werden.
- **Aldosen** (mit Aldehydfunktion) wirken reduzierend (haben in der cyclischen Form **Halbacetale**).
- **FLOH**: Fischer links, oben Haworth.





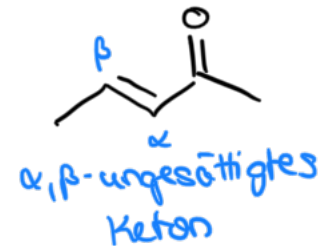
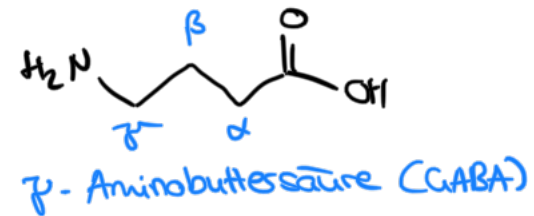
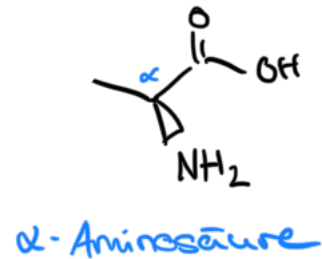
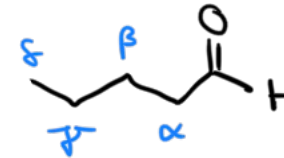
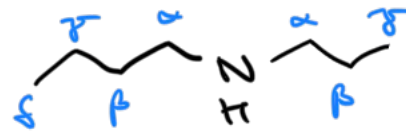
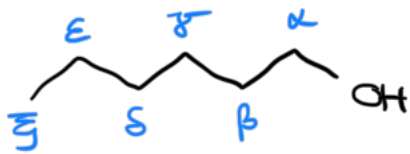
# Trivialnomenklatur: Fettsäuren

- Die erste Zahl gibt die **Anzahl der Kohlenstoffatome**
- Die zweite Zahl gibt die **Anzahl der Doppelbindungen**
- Die Zahl hinter  $\omega$  (Omega) gibt die **Anzahl der Kohlenstoffatome bis zur DB** von hinten gezählt

Palmitinsäure Palmitat	16:0	
Stearinsäure Stearat	18:0	
Ölsäure Oleat	18:1 ( $\omega$ -9)	
Linolsäure	18:2 ( $\omega$ -6)	
$\alpha$ - Linolensäure	18:3 ( $\omega$ -3)	
$\gamma$ - Linolensäure	18:3 ( $\omega$ -6)	
Arachidonsäure	20:4 ( $\omega$ -6)	

# Positionsbezeichnungen

- Die Positionen **neben einer funktionellen Gruppe** werden mit griechischen kleinen Buchstaben bezeichnet.
- **Achtung** bei Kohlenstoffen, die **mit zur funktionellen Gruppe** gehören! (z. B. Carbonyl, Carbonsäuren, ...)
- Es werden keine **Richtungen** unterschieden

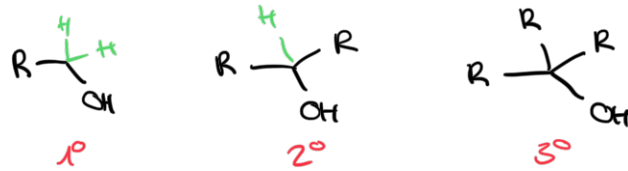


# Substitutionsmuster

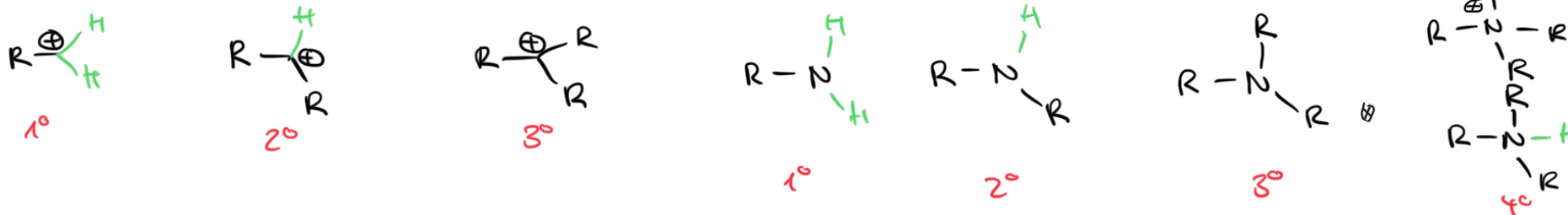
- Die **Substitutionsmuster** einiger funktionelle Gruppen oder Strukturen werden auf eine bestimmte Art und Weise benannt.

## Primär, Sekundär, Tertiär, Quarternär

- Gibt die **Anzahl** der Substituenten wieder.
- Für **Alkohole** wird das **benachbarte C - Atom** betrachtet, da Alkohole immer nur eine Bindung zu einem C eingehen:

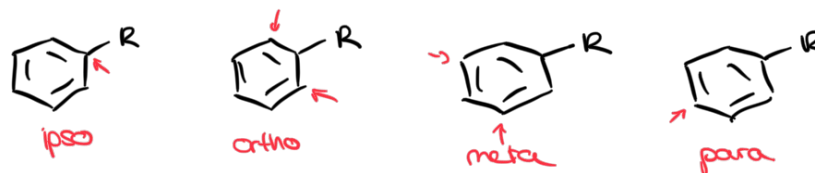


- Für **Carbeniumionen** und **Amine** wird die Zahl der **Alkylsubstituenten** betrachtet:



## Ipsso, Ortho, Meta, Para

- An einkernigen (ein Ring) **Aromaten** können **in Relation zu einem Substituenten** die Positionen wie folgt benannt werden:

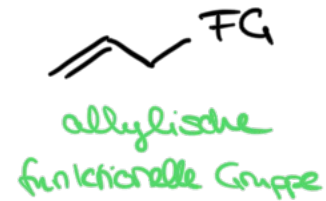
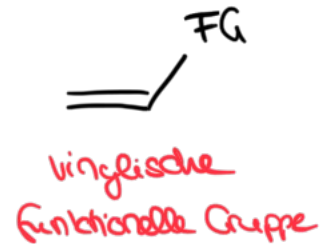


# Stellung von Doppelbindungen

- Doppelbindungen können **isoliert**, **kumuliert** oder **konjugiert** vorkommen.
- Konjugierte Doppelbindungen können **Mesomerien** ausbilden



- Man unterscheidet außerdem **vinylische** und **allylische** Stellungen

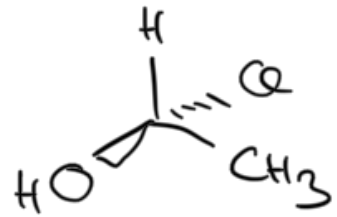


# Stereochemie

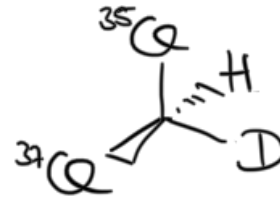
Prioritäten nach CIP, Stereo vs. Regio, Selektivität und Spezifität, sterische Hinderung, Konstitutionsisomere, Konformere, Newman - Projektion, Konfigurationen, E und Z, Sesselkonfiguration, cis und trans, Stabilität von Konformeren, Chiralität, R und S, Symmetrieelemente, Enantiomere, Diastereomere, Fischer - Projektion, Epimere

# Prioritäten nach Cahn - Ingold - Prelog (CIP)

- Um Stereodeskriptoren einheitlich verwenden zu können, werden Substituenten mit **Prioritäten** nach dem sogenannten **CIP** (Cahn - Ingold - Prelog) vergeben. Hier werden die **Atommassen** der Nachbarn verglichen:

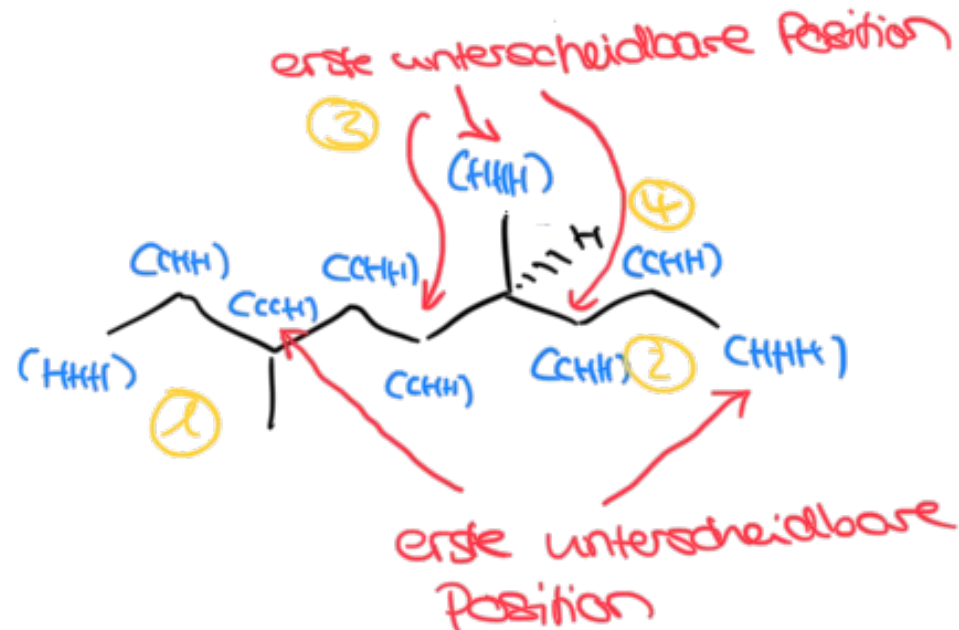


Massen:  $H < C < O < Cl$   
 Prioritäten: 4 3 2 1



Massen:  $H < D < {}^{35}Cl < {}^{37}Cl$   
 Prioritäten: 4 3 2 1  
 D: Deuterium

- Sind zwei Nachbaratome gleich schwer, werden wiederum deren **Nachbaratome** (hier in Klammern gezeigt) verglichen
- Vorgehen in diesem Fall: die Nachbarn nach absteigender Masse sortieren. Die erste Position, an der sich ein Unterschied ergibt, entscheidet.



# Stereo und Regio, Selektiv und Spezifisch

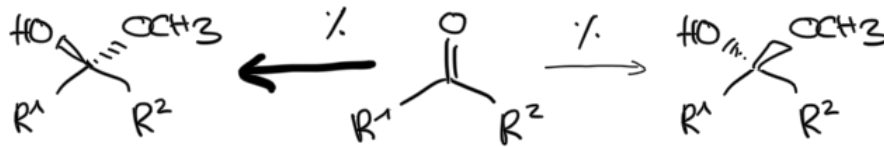
## - selektiv

Die Reaktion bevorzugt einer Variante unter mehreren

### Stereo -

Es sind theoretisch mehrere Geometrien denkbar, davon ist eine bevorzugt

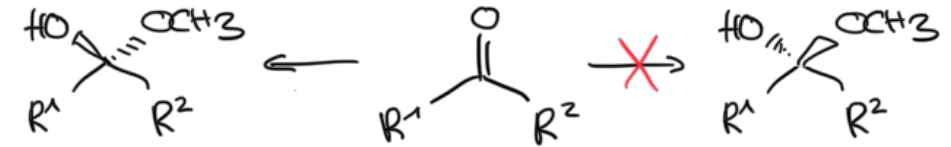
Diskussion der entstehenden Geometrie



## - spezifisch

Die Reaktion erlaubt nur eine Variante unter mehreren

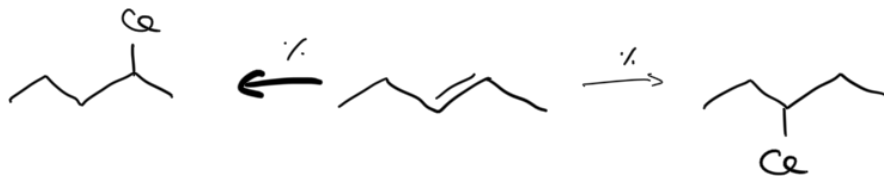
Es sind theoretisch mehrere Geometrien denkbar, davon kann aber nur eine entstehen



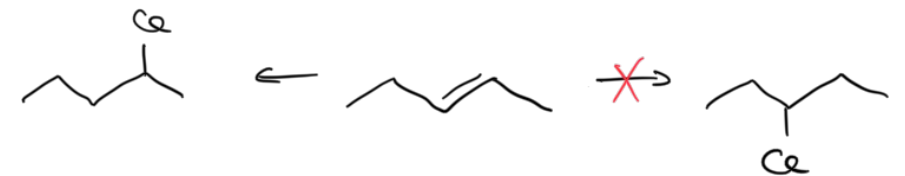
### Regio -

Es sind mehrere Angriffsstellen denkbar, davon ist eine bevorzugt.

Diskussion des Angriffspunktes im Molekül

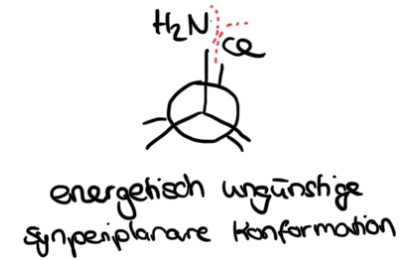
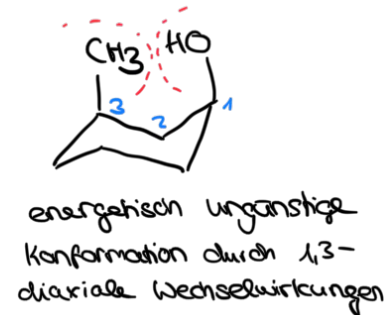
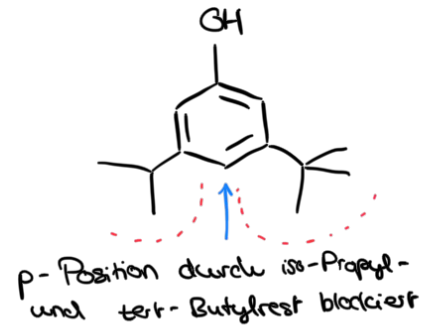


Es sind mehrere Angriffsstellen denkbar, es kann aber nur eine entstehen

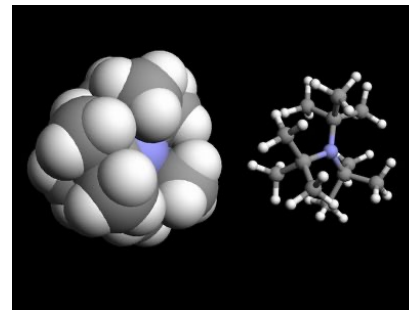
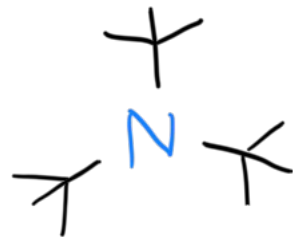


# Sterische Hinderung

- Ein wichtiges chemisches Konzept ist das der **sterischen Hinderung**.
- Es beschreibt die **räumliche Zugänglichkeit** eines Moleküls.
- **Große Reste** erschweren den Kontakt zwischen Atomen, sodass oft **Reaktionen behindert** werden oder bestimmte **Konformationen energetisch ungünstig** sind
- Große Reste sind typischerweise **verzweigte Alkylreste, Halogensubstituenten** und **funktionelle Gruppen**



- Da die **Skelettschreibweise** die **Größenverhältnisse** nicht gut darstellt, kann man sterische Hinderung besonders gut im **Schalottenmodell** erkennen.

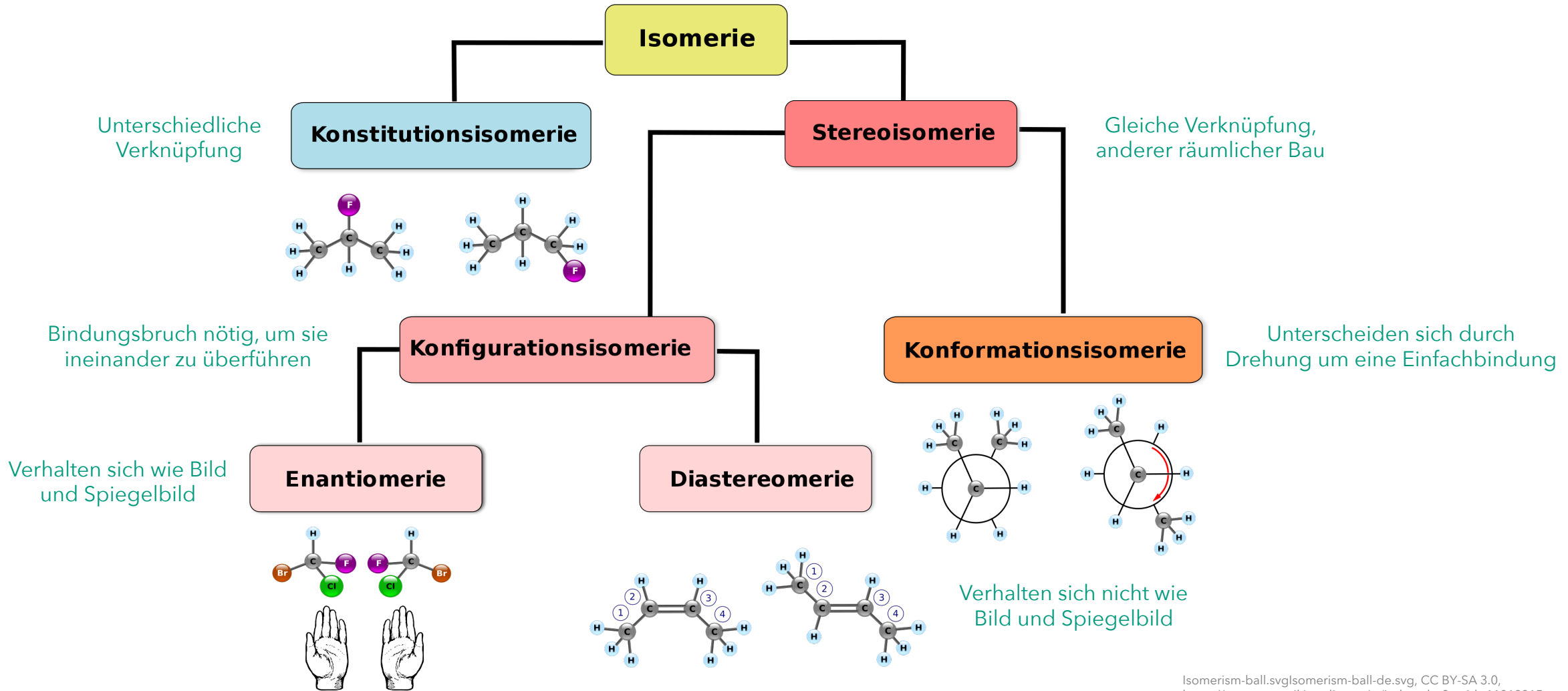


By ProkopHapala, CC BY-SA 3.0,  
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3335607>



# Isomere

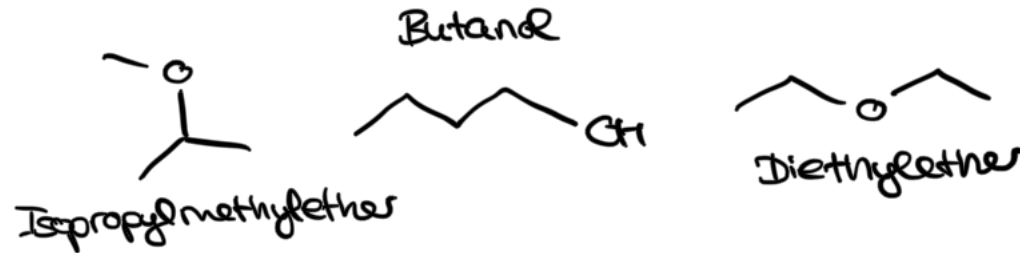
- (Stereo)Isomere sind **Moleküle**, die sich in **Summenformel** und **Molekülmasse gleichen**, jedoch eine anders **verknüpft** oder anders **räumlich angeordnet** sind:



Isomerism-ball.svg|isomerism-ball-de.svg, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=11812815>

# Konstitutionsisomere

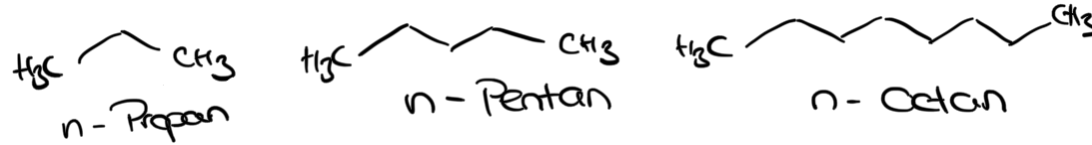
- **Konstitutionsisomere** haben die gleiche Summenformel, aber eine unterschiedliche **Bindungstopographie**, die Atome sind also unterschiedlich miteinander Verknüpft.
- Konstitutionsisomere haben meist **keine Ähnlichkeit** in **physikalischen** und **chemischen Eigenschaften**
- Beispiel: Konstitutionsisomere mit der Summenformel  $C_4H_{10}O$



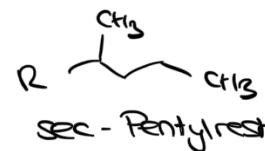
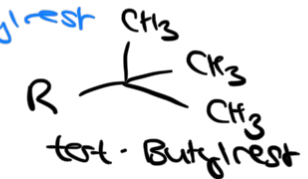
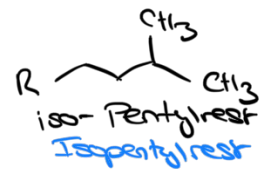
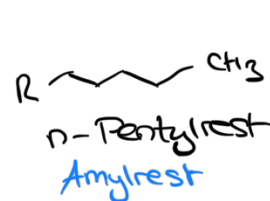
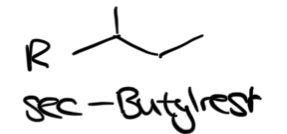
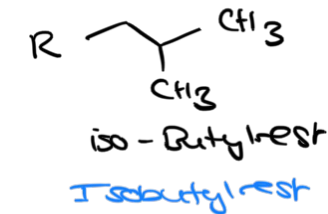
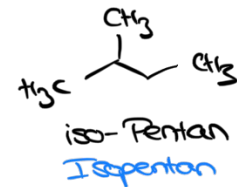
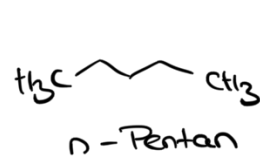
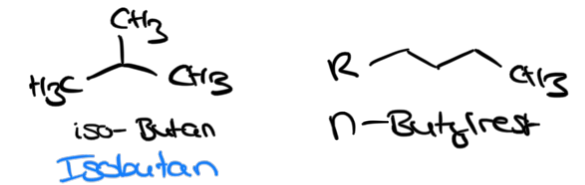
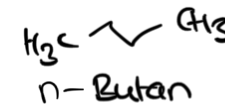
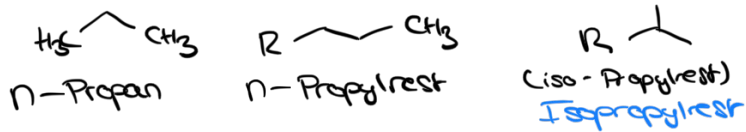
- **Achtung:** Summenformeln werden oft so angegeben, dass man die funktionelle Gruppe ablesen kann; z.B.  $C_6H_6OH$  für Phenol,  $CH_3COOH$  für Essigsäure,  $C_2H_5CHO$  für Propionaldehyd usw.

# Konstitutionsisomere Alkane

- Die einfachen, **linearen** Alkane werden auch als **n - Alkane** bezeichnet:

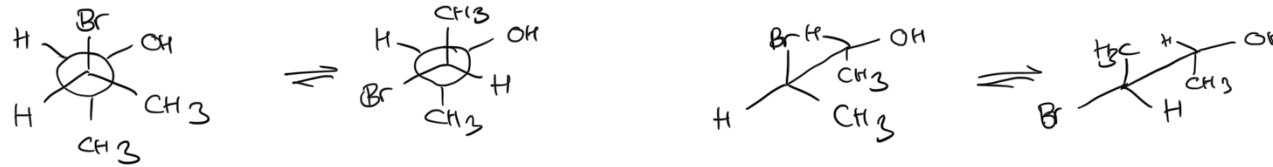


- Einige niedere, **verzweigte** Alkane und deren Reste können neben ihrem IUPAC - Namen auch mit bestimmten Vorsilben + Alkanstammname benannt werden.

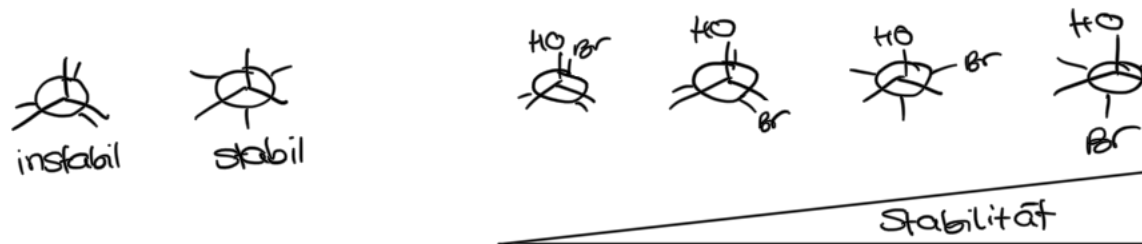


# Konformere

- **Konformere** sind Moleküle mit gleicher Summenformel und gleicher Bindungssituation, die sich durch Drehung um eine Einfachbindung ineinander überführen lassen.
- Sie werden oft in der **Newman - Projektion** oder in der **Sägebockschreibweise** dargestellt.

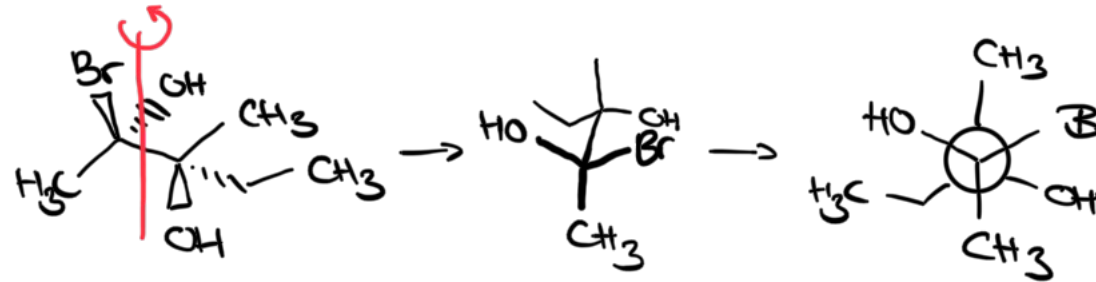


- Die Energie, die zur Rotation nötig ist, liegt bei etwa  $12 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ . Das ist so niedrig, dass es normalerweise **permanent** geschieht.
- Die **stabilste Anordnung** ist die, bei der die Reste (vor allem die großen) möglichst weit voneinander entfernt sind

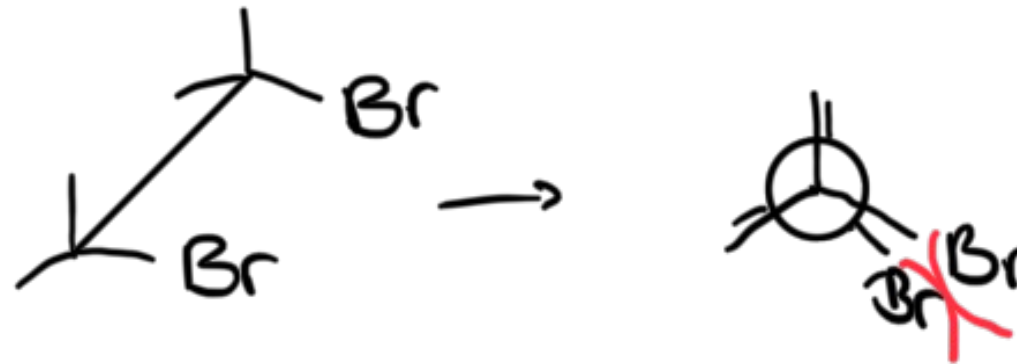


# Die Newman - Projektion

- Die Newman - Projektion wird verwendet, um **Konformere** geschickt darzustellen.
- Man erkennt gut, wenn sich **Substituenten nahe** sind und sich **sterisch abstoßen** könnten.
- Die Newman - Projektion blickt immer **von vorne auf eine Einfachbindung**. Mit Strichen zur Mitte eines Kreises sind die Reste des vorderen C gezeigt, mit Strichen zum Kreisrand sind die Reste des hinteren C gezeigt:

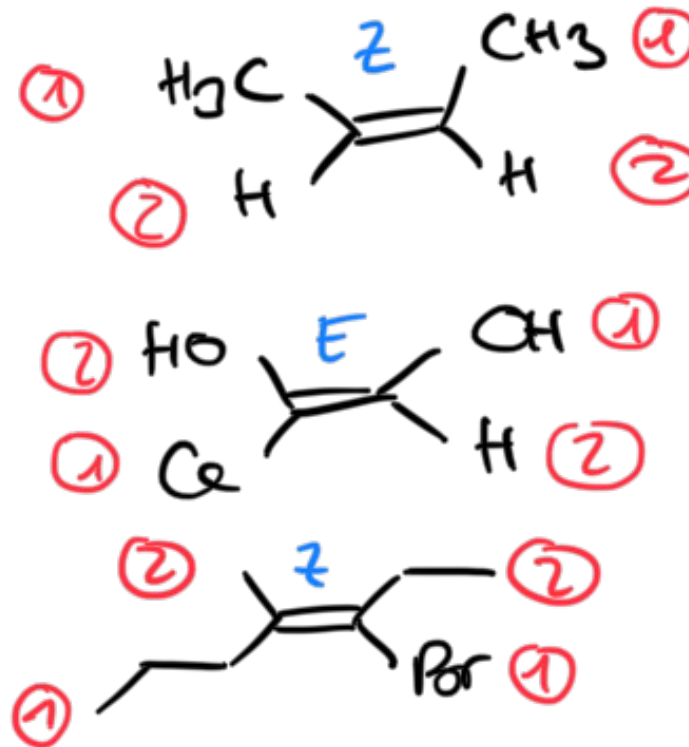


- Eine höhere **sterische Abstoßung** ergibt sich, wenn (große) **Reste hintereinander** stehen:



# E - und Z - Konfiguration

- Die E / Z - Nomenklatur wird für **Doppelbindungen** verwendet.
- Die Präfixe zeigen, auf welcher **Seite** der Doppelbindung der **höchstpriorisierte Rest** (nach CIP) liegt.
- Jede Doppelbindung ist **eindeutig** entweder E - oder Z - konfiguriert. E und Z sind daher **absolute Stereodeskriptoren** (vgl. cis / trans)
- Die Seiten müssen jeweils zwei **unterschiedliche** Reste tragen.
- Die Seiten werden **unabhängig** voneinander Priorisiert (Es ist also egal, ob links und rechts zwei gleiche Reste liegen).
- **E** steht für **entgegen**, **Z** für **zusammen**.

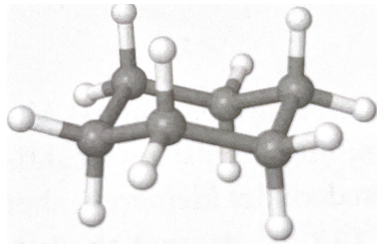


# Sesselkonformation

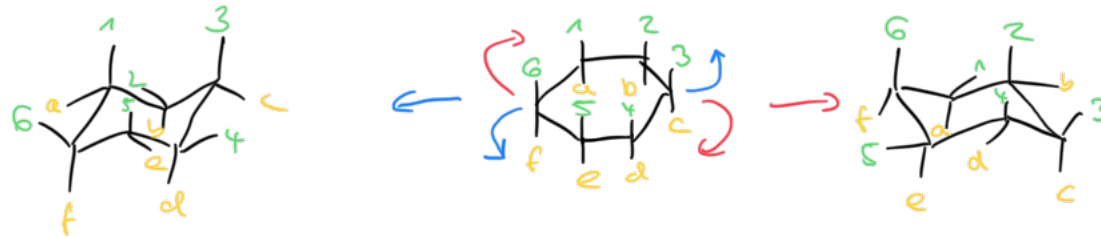
- **Sechs-** und **Fünfringe** sind eigentlich **nicht planar**, es werden, um die **Ringspannung** zu verkleinern (Annäherung an den Tetraederwinkel) Atome aus der Ebene herausgeklappt



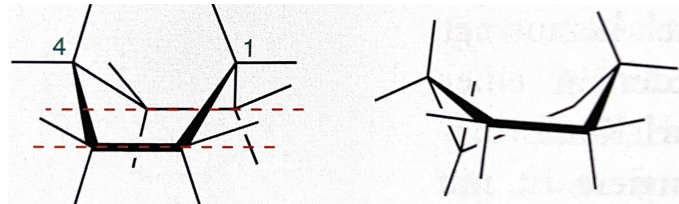
- In dieser **Sesselkonformation** können Substituenten entweder **axial** (oben und unten) oder **äquatorial** (in der Ebene) stehen



Beyer/Walter *Organische Chemie*; Hirzel Verlag, 25. Auflage



- Bei einem **Ringflip tauschen** die beiden aus der Ebene herausgeklappten C - Atome die Seiten (Übergang von der blauen zur roten Seite) Es kehren sich die Richtungen (axial - äquatorial) aller Substituenten um.
- Neben der Sesselkonformation können Sechsringe auch in der **Wannenform** oder der **Twist - Konformation** vorliegen. Diese sind energetisch wegen sterischer Hinderung und Ringspannung ungünstig.

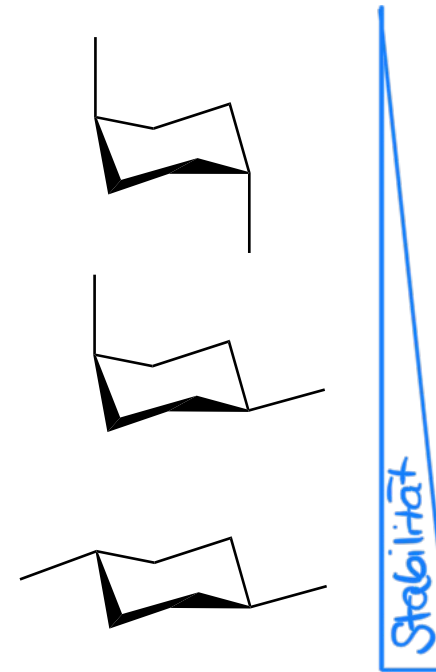
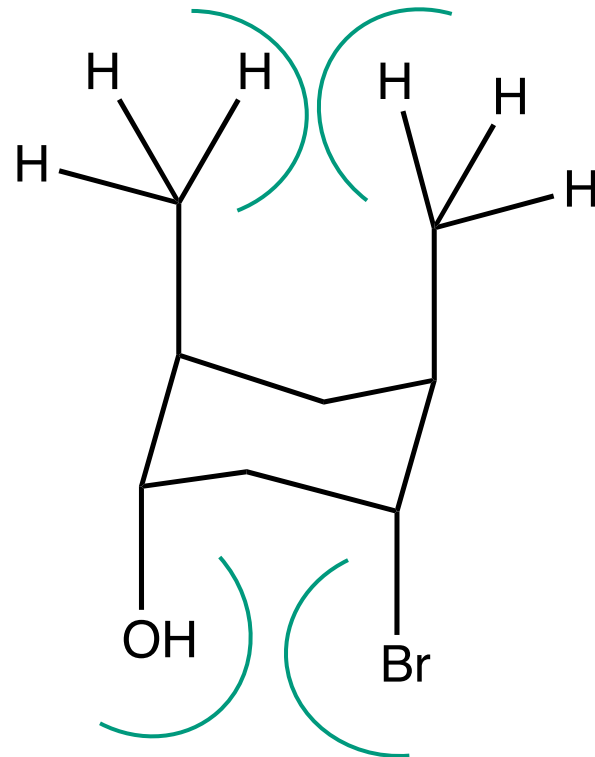


Beyer/Walter *Organische Chemie*; Hirzel Verlag, 25. Auflage

- Die Twist - Konformation ist der Übergangszustand bei einem Ring - Flip

# Stabilität von Isomeren

- Die **stabilste Konformation** ist diejenige, bei der **so viele große Substituenten** (z. B. verzweigte Alkylreste, funktionelle Gruppen, Halogensubstituenten) **wie möglich äquatorial** liegen. Stehen sie axial, kommt es zu sogenannten **1,3 - diaxialen Wechselwirkungen**.





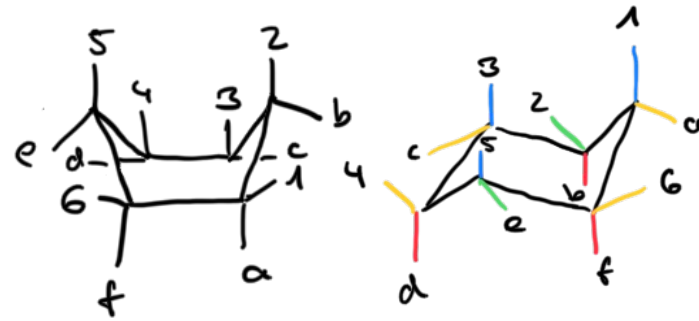
# cis / trans - Konfiguration

## cis / trans

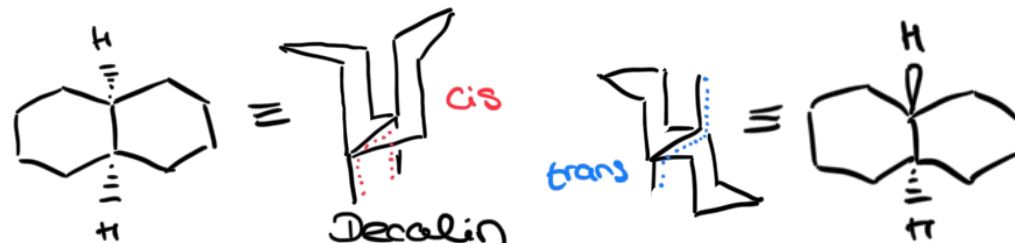
- Die cis / trans - Nomenklatur wird inzwischen nach IUPAC **ausschließlich** für **Ringsysteme** verwendet (CAVE veraltet auch bei Doppelbindungen).
- Es können **jegliche** Reste (unabhängig von ihrer Priorisierung) verglichen werden. Man nennt cis / trans daher **relative Stereodeskriptoren**, da immer mitgenannt werden muss, was miteinander verglichen wird.
- **cis** zeigt an, dass die Reste auf der gleichen Seite einer Bindung liegen, **trans**, dass sie auf unterschiedlichen Seiten liegen.
- Bei der **Sesselkonformation** kann es hilfreich sein, die entsprechenden anderen Substituenten zu betrachten.



1 - 2 : cis  
1 - 3 : trans  
1 - 4 : trans  
3 - 4 : cis



Zahl - Zahl : cis  
Buchstabe - Buchstabe : cis  
Zahl - Buchstabe : trans  
2-e ist beispielsweise schwerer zu erkennen. 5-b ist leichter als trans zu identifizieren. 2-e muss dann auch trans sein

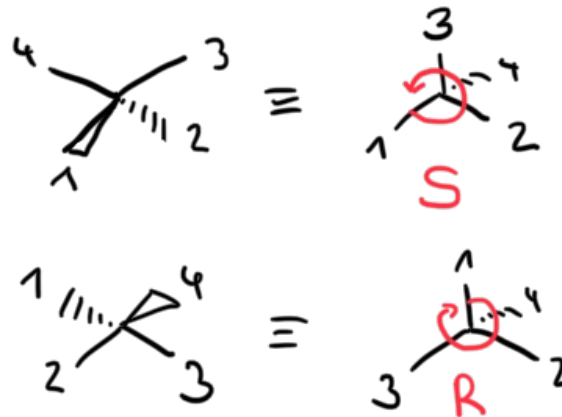


# Chiralität und R / S - Nomenklatur

- Ein **chirales Molekül** ist nicht **deckungsgleich** mit seinem **Spiegelbild**.
- Sie tragen an einem **stereogenen Zentrum** (Stereozentrum / Chiralitätszentrum) **vier verschiedene Substituenten**. Man sagt, der Kohlenstoff ist **asymmetrisch** substituiert.



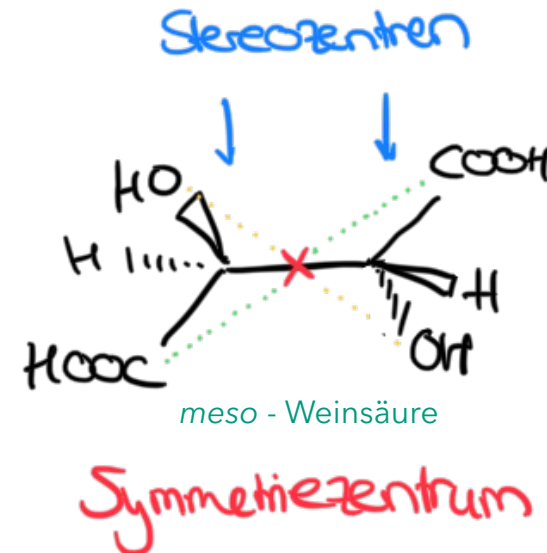
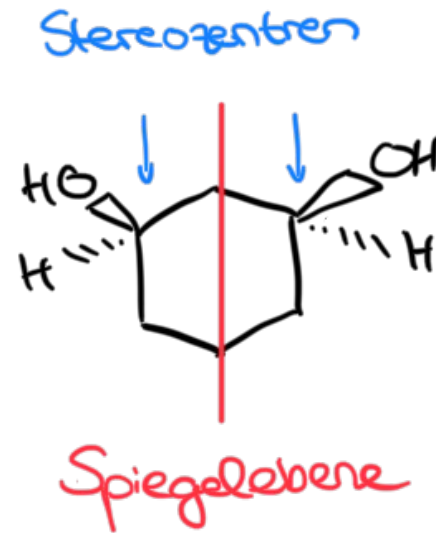
- Mit „Substituent“ ist **nicht nur das nächste C - Atom** gemeint. Der Substituent ist **alles**, was folgt.
- Die **Anordnung** der Substituenten kann mit der **R / S - Nomenklatur** beschrieben werden.
- Zur Bestimmung von R und S werden Prioritäten nach CIP vergeben. Die **niedrigste Priorität** muss nach **hinten** gedreht werden. Dann wird die **Drehrichtung** bestimmt.
- **R** entspricht einer Drehung **mit dem Uhrzeigersinn** (nach rechts), **S** entspricht einer Drehung **gegen den Uhrzeigersinn** (nach links; sinister = links)



- Ein Molekül mit n Chiralitätszentren kann maximal **2<sup>n</sup> Stereoisomere** besitzen.

# Symmetrieelemente

- Manche Moleküle enthalten stereogene Zentren, sind aber trotzdem **nicht chiral**.
- Das ist der Fall, wenn **Symmetrieelemente** vorhanden sind. Das können **Spiegelebenen** oder **Punktsymmetrien** sein.
- Durch die Symmetrieelemente sind die Moleküle mit ihren Spiegelbildern **deckungsgleich**.
- Moleküle mit Stereozentren und Symmetrieelementen werden als **Meso - Verbindungen** bezeichnet.



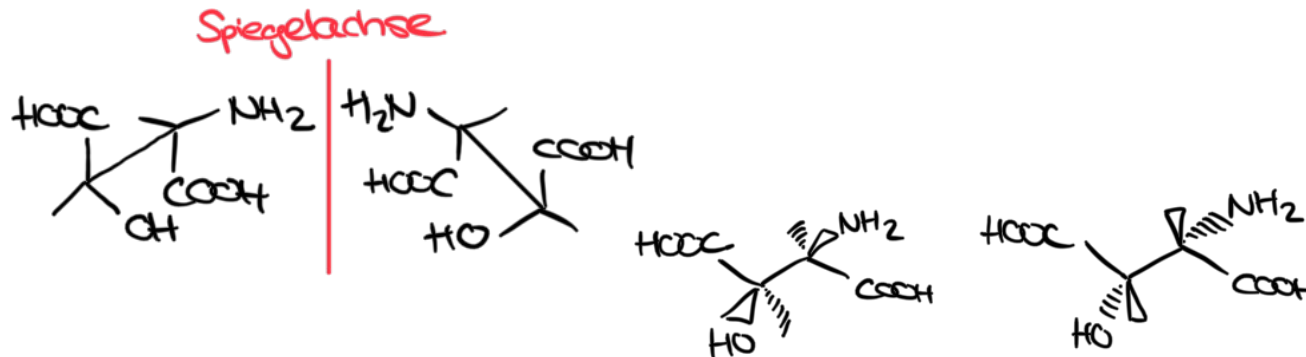
- Mesoverbindungen drehen die Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht nicht.
- **Vorsicht** bei *chiralen Molekülen* vs. *asymmetrischen Kohlenstoffen*, meso - Verbindungen sind zwar nicht chiral, haben jedoch trotzdem asymmetrisch substituierte Kohlenstoffe.

# Enantiomere und Diastereomere

- Sowohl Enantiomere als auch Diastereomere sind Moleküle, die **gleichartig verknüpft**, aber unterschiedlich räumlich aufgebaut sind und dadurch **nicht deckungsgleich** sind.
- Enantiomerenpaare und Diastereomere lassen sich nur durch **Bindungsbrüche** ineinander überführen.

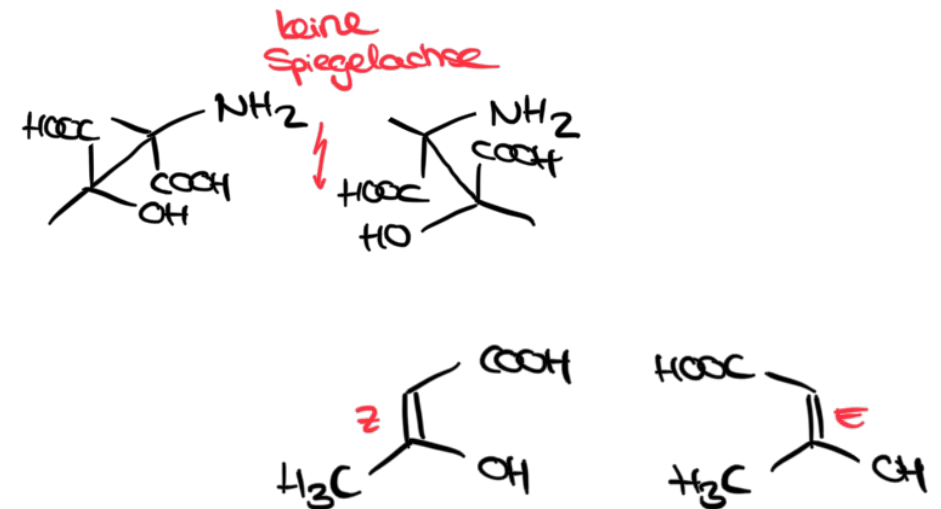
## Enantiomere

- Zwei Moleküle sind **enantiomer** zueinander, wenn sie sich wie **Bild und Spiegelbild** verhalten, aber **nicht deckungsgleich** sind.
- Ein **1:1 - Gemisch** aus einem Enantiomerenpaar wird als **Racemat** bezeichnet.
- In achiralen Umgebungen verhalten sich Enantiomere gleich. Sie haben daher **gleiche physikalische Eigenschaften**.
- In **chiralen Umgebungen** (z. B. biologische Systeme, Licht (siehe auch Polarimetrie), ...) können sich die **Eigenschaften** der Enantiomere extrem **unterscheiden**.
- Die **Chiralitätselemente** in einem Enantiomerenpaar sind **alle genau andersherum** konfiguriert.

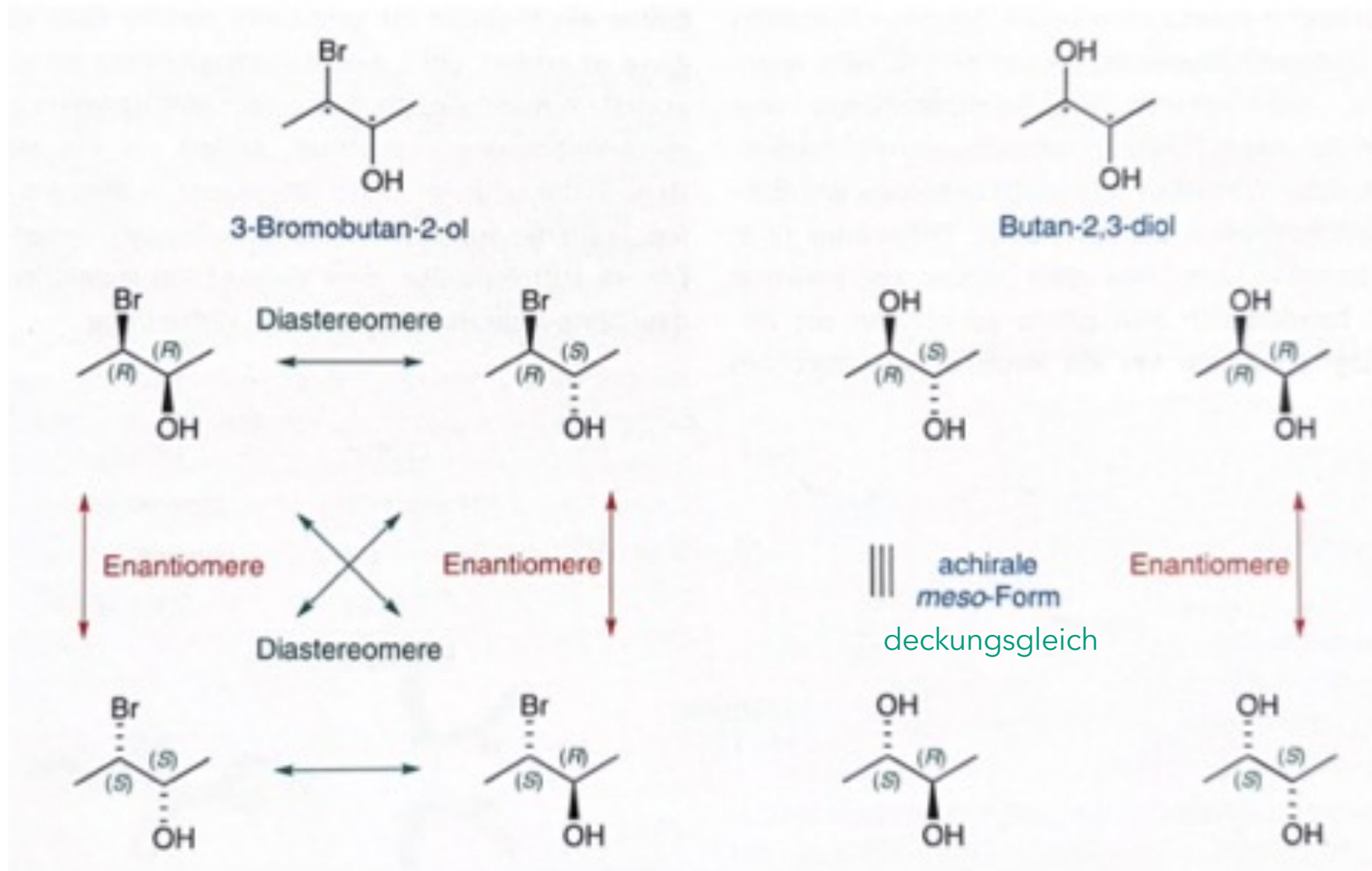


## Diastereomere

- Alle **Stereoisomere** (also Moleküle mit gleicher Verknüpfung, Summenformel, Masse), die sich **nicht wie Bild und Spiegelbild** verhalten, sind **diastereomer** zueinander.
- Diastereomere haben in jeder Umgebung **unterschiedliche Eigenschaften** (physikalische Eigenschaften, Reaktivität, ...)



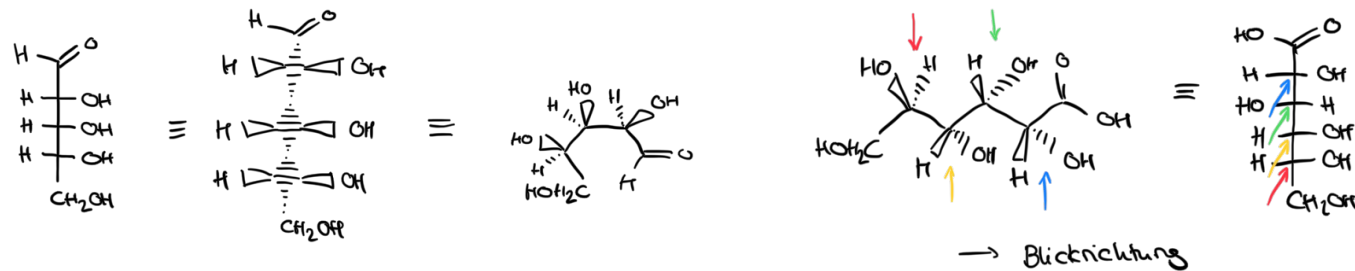
# Enantiomere und Diastereomere



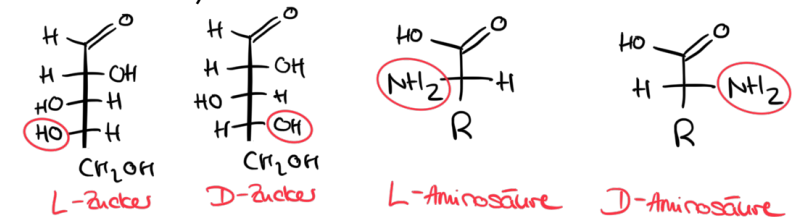
Beyer/Walter Organische Chemie; Hirzel Verlag, 25. Auflage

# Fischer - Projektion

- Die **Fischer - Projektion** ist eine mögliche Darstellungsweise für (lineare) **chirale** Moleküle; vor allem **Zucker** und **Aminosäuren** werden in der Fischer - Projektion dargestellt.
- Das **höchstoxidierte** Kohlenstoffatom ist immer **oben**.
- Das **Kohlenstoffrückgrat** wird als **vertikale Linie** dargestellt.
- Jedes **Stereozentrum** wird als **Kreuzung** dargestellt.
- Ausgehend von einem Kreuzungspunkt weisen die horizontalen Bindungen **nach vorne** (aus der Papierebene heraus), die vertikalen Bindungen weisen **nach hinten** (in die Papierebene hinein).

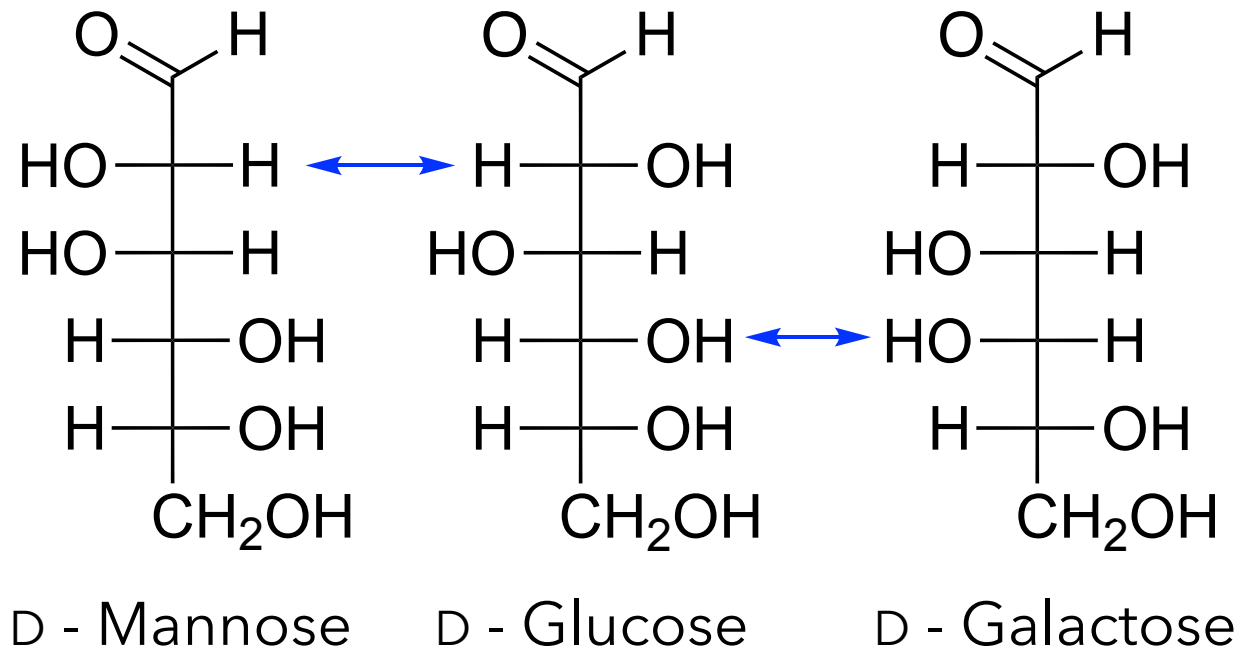


- Moleküle dürfen nicht um ihre eigene Achse **gedreht** werden, sonst würde das **Enantiomer** abgebildet.
- Die Fischer - Projektion verwendet die **D / L - Nomenklatur**. Dazu wird das am weitesten vom höchstoxidierten Zentrum entfernte Stereozentrum betrachtet.
- Weist der höher priorisierte Substituent nach **links**, entspricht das der **L - Konfiguration** (levis = links)
- Weist der höher priorisierte Substituent nach **rechts**, entspricht das der **D - Konfiguration** (dexter = rechts)
- Bei Aminosäuren wird die Stellung der **Aminogruppe** beurteilt.
- Physiologisch vorkommende Zucker sind D - Zucker
- Physiologisch vorkommende Aminosäuren sind L - Aminosäuren
- Diese Regeln gelten nicht für **Prokaryonten**



# Epimere

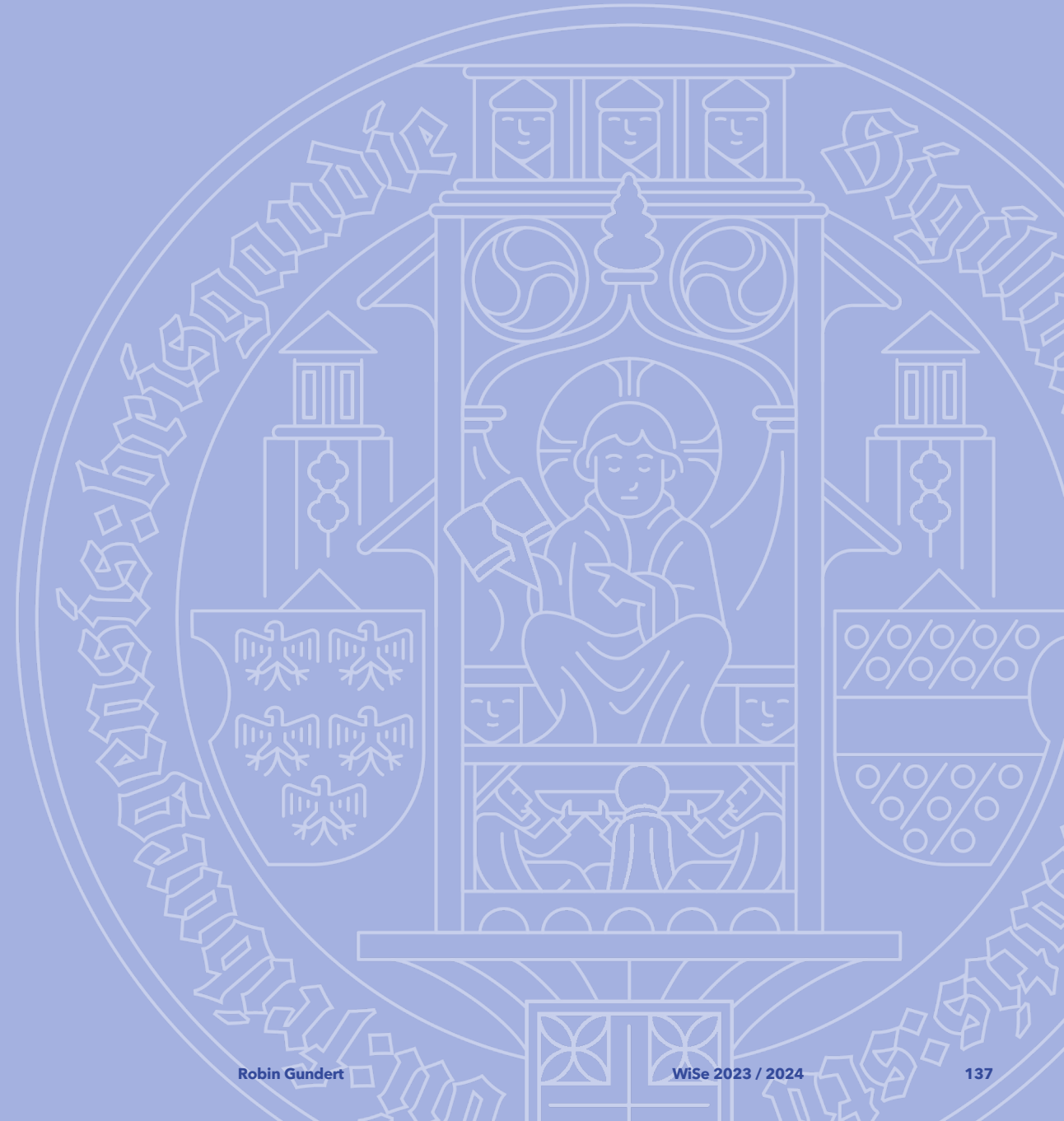
- **Epimere** sind **Diastereomere**, die sich in **genau einem Stereozentrum unterscheiden**.
- Der Begriff findet vor allem in der Zuckerchemie Bedeutung



- D - Mannose und D - Galactose sind jeweils Epimere zur D - Glucose. Mannose und Galactosen sind zueinander jedoch diastereomer.

# Aromaten

Mesomerie, Aromatizität

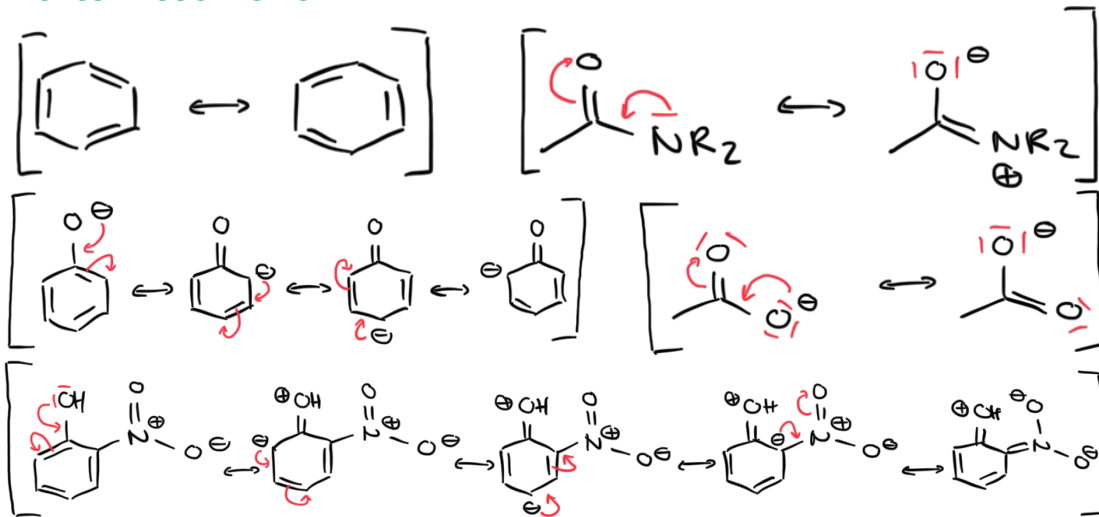




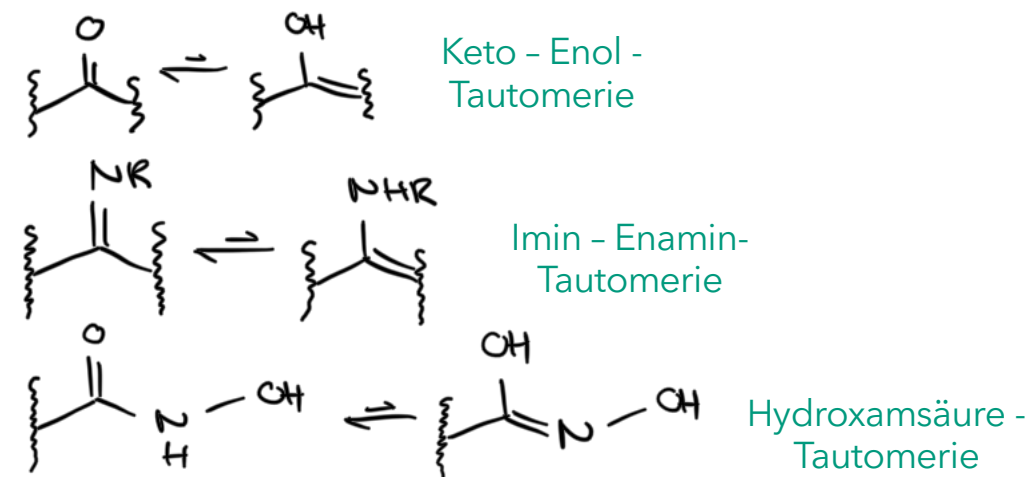
# Mesomerie

- Oft entsprechen Moleküldarstellungen nicht der Realität, gerade **konjugierte Doppelbindungen** und Heteroatome mit **freien Elektronenpaaren** nehmen häufig an einer sogenannten **Mesomerie** teil.
- Die **Ladungen** sind dann **delokalisiert**, das heißt, sie sind nicht (nur) dort, wo sie eingezeichnet werden.
- Es können **mesomere Grenzstrukturen** formuliert werden, die jeweils **Extremfälle** darstellen. Jede mesomere Grenzstrukturen sind **keine Gleichgewichte**, sie sind **alle gleichzeitig wahr**.
- Die Grenzstrukturen einer Verbindung können durch **Umklappen** von **Elektronenpaaren** herausgefunden werden. Sie werden mit Doppelpfeil in eckigen Klammern dargestellt.
- Nicht alle Grenzstrukturen sind **gleichwertig**, je **weniger gleiche Ladungen** vorhanden sind und je weiter diese voneinander entfernt sind, desto größer der **Anteil** einer Grenzstruktur an der Realität.
- Je **mehr Grenzstrukturen** für eine Verbindung gezeichnet werden können, desto **stabiler** ist sie.
- Es muss unterschieden werden von **Tautomerien**, die **Gleichgewichte** zwischen zwei einzeln **isolierbaren** Strukturen darstellen

## Echte Mesomerien

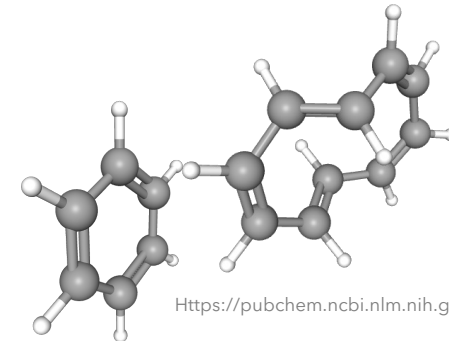
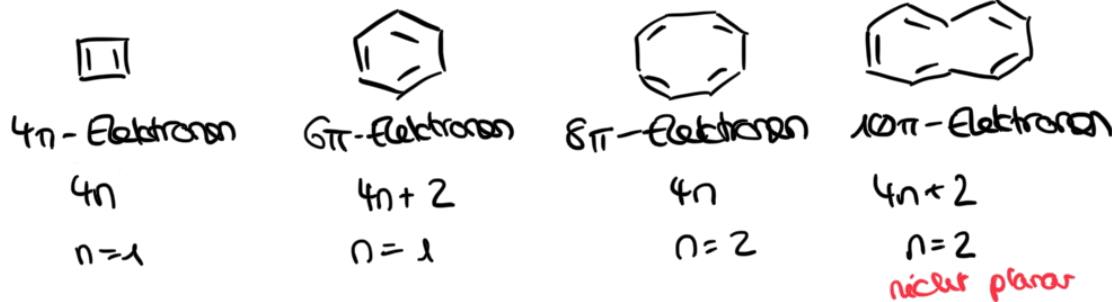


## Tautomerien



# Aromatizität

- **Aromaten** sind voll **durchkonjugierte cyclische Systeme**
- Die  $\pi$  - **Elektronen** in **Aromaten** sind delokalisiert, also Teil einer Mesomerie. Das erklärt, warum aromatische Strukturen besonders stabil sind.
- Aromaten erfüllen die **Hückel - Regel**: sie besitzen  $4n + 2 \pi$  - Elektronen.
- **Antiaromaten** haben  $4n \pi$  - Elektronen
- Aromatische Systeme sind zwingend **planar**.
- Die **Bildung** sowie die **Rückbildung** aromatischer Systeme ist stark bevorzugt. Die **Aufhebung** aromatischer Systeme erfordert einen erheblichen Energiebetrag.
- Die **Doppelbindungen** sind vollständig konjugiert, die Elektronen **delokalisiert**. Sie haben nicht die normale **Reaktivität** von aliphatischen Doppelbindungen.



- **Nichtbindende EP** von **Heterocyclen** können (müssen aber nicht) ebenfalls in die Mesomerie einbezogen werden, um die Hückel - Regel zu erfüllen

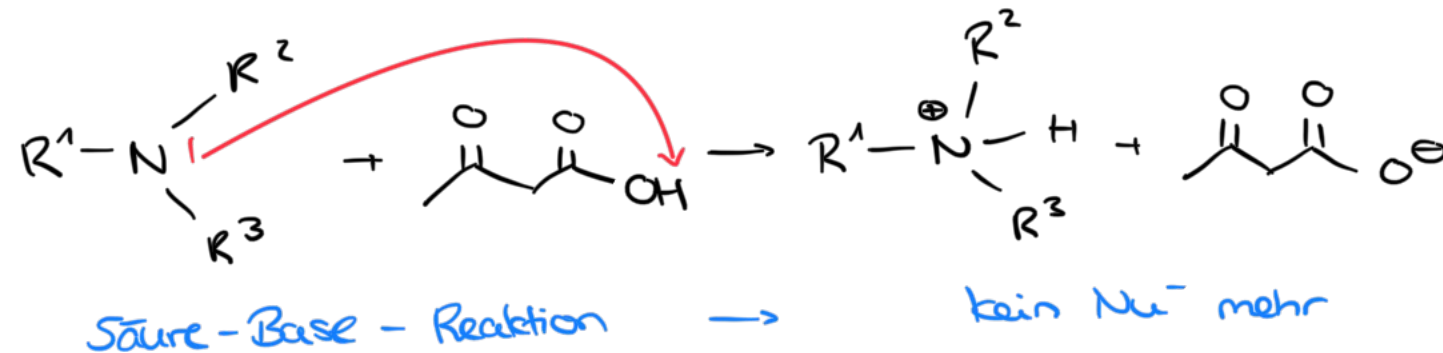
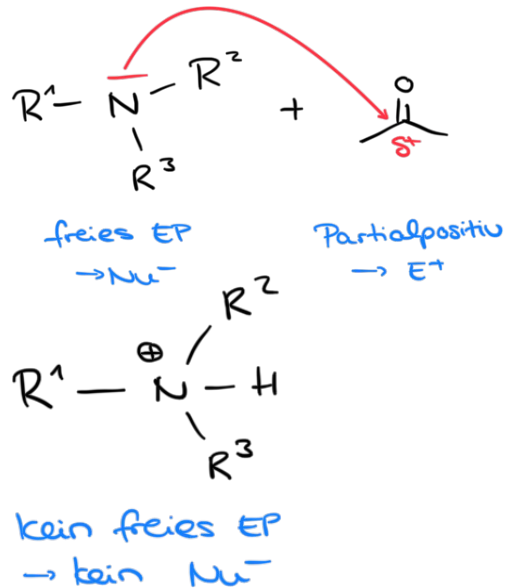


# Elektronische Effekte

Nucleophilie, Elektrophilie, I - Effekte, M - Effekte, Stabilisierung von Ladungen, Aktivität von Aromaten, Reaktivität von Phenol, Abschätzung von Basizität und Acidität

# Nukleophilie und Elektrophilie

- Die meisten Reaktionen in der organischen Chemie sind Reaktionen zwischen einem **Nukleophil** und einem **Elektrophil**.
- Nucleophilie haben einen **Elektronenüberschuss**, den sie durch Angriff auf ein Elektrophil auszugleichen versuchen.
- **Freie EP** und **negative Ladungen** sind Nucleophil
- Elektrophile haben einen **Elektronenmangel**. Dieser kann durch Nachbarn mit -I - und -M - Effekt verursacht werden.
- Nucleophilie und Elektrophilie sind **kinetische Größen** (betreffen also die Reaktionsgeschwindigkeit).
- Die Nucleophilie kann einigermaßen gut über die Basizität abgeschätzt werden (diese ist jedoch eine **thermodynamische Größe**, bezieht sich also auf die Gleichgewichtslage).  
Große Moleküle (gute **Polarisierbarkeit**, die Elektronendichte lässt sich gut an einer Stelle konzentrieren) und solche mit hoher Ladungsdichte (mehrfache Ladungen, negative elektronische Effekte, Nachbarn mit positiven elektronischen Effekten) sind gute Nucleophile.
- Achtung bei aciden / basischen Verbindungen, dort ist die Nucleophilie pH - abhängig! Amine sind in der Regel gute Nucleophile, Protonierte Amine sind jedoch aufgrund der positiven Ladung (freies Elektronenpaar steht nicht mehr zum Angriff verfügbar) nicht mehr nucleophil:



# I - und M - Effekte

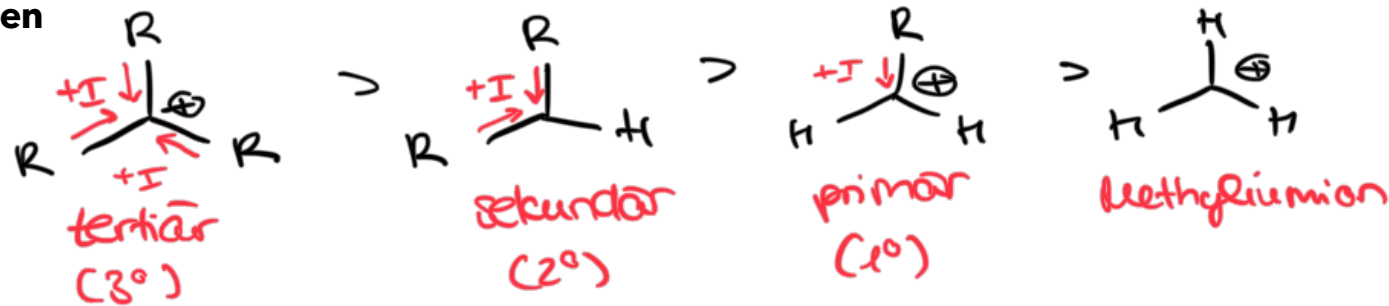
- Jedes Atom in einem Molekül wird von seinen **Nachbarn** beeinflusst.
- Man unterscheidet **Induktive Effekte** (I - Effekte) und **Mesomere Effekte** (M - Effekte).
- Die Effekte können jeweils als **(-)** - Effekte und als **(+)** - Effekte auftreten. Negative Effekte erniedrigen die **Elektronendichte** (positive Partialladung wird größer), Positive Effekte erhöhen die Elektronendichte (negative Partialladung wird größer).
- Induktive Effekte können anhand der **Elektronegativität** eingeschätzt werden. Ist das benachbarte Atom elektronegativer als Wasserstoff (als Referenz definiert), übt es einen **-I - Effekt** aus. Ist es gleich oder weniger elektronegativer, übt es einen **+I - Effekt** aus.
- Mesomere Effekte beruhen auf **freien Elektronenpaaren** und  $\pi$  - **Elektronenpaaren**. Ist eine funktionelle Gruppe in der Lage, Elektronenpaare aufzunehmen, übt sie einen **-M - Effekt** aus. Kann sie Elektronenpaare abgeben, übt sie einen **+M - Effekt** aus.

<b>+I - Effekt</b>	<b>-I - Effekt</b>	<b>+M - Effekt</b>	<b>-M - Effekt</b>
Alkylreste	OH - Gruppen	OH - Gruppen	Nitrogruppen!
	NR <sub>2</sub> - Gruppen	OR - Gruppen	Ketone
	NO <sub>2</sub> - Gruppen	NR <sub>2</sub> - Gruppen	Aldehyde
	Carbonylgruppen	Phenylreste	Ester
	Halogenreste		Nitrile
	Phenylreste		Sulfonsäuren

# Stabilisierung von Ladungen

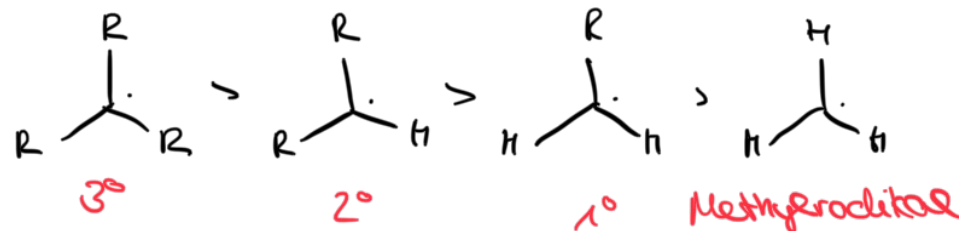
- Über I - und M - Effekte kann die **Stabilität** von **geladenen** Molekülen und **Radikalen** abgeschätzt werden.
- Ladungen und ungepaarte Elektronen (in Radikalen) **destabilisieren** ein Molekül.
- **Negative Ladungen** und **Radikale** stellen einen **Überschuss** an Elektronen dar; **negative** elektronische Effekte (also -I - und -M - Effekte) stabilisieren diese Moleküle, indem die Ladung „weggezogen“ und dadurch besser verteilt wird (Erinnerung: mehr mesomere Grenzstrukturen = stabileres Molekül).
- **Positive Ladungen** stellen einen **Elektronenmangel** dar und können deshalb durch **positive** elektronische Effekte stabilisiert werden; es werden Elektronen auf die Ladung „draufgeschoben“.
- Die jeweils gegenteiligen Effekte wirken auf negative und positive Ladungen **destabilisierend**, da sie die Ladung weiter vergrößern.

## Stabilität von Carbeniumionen



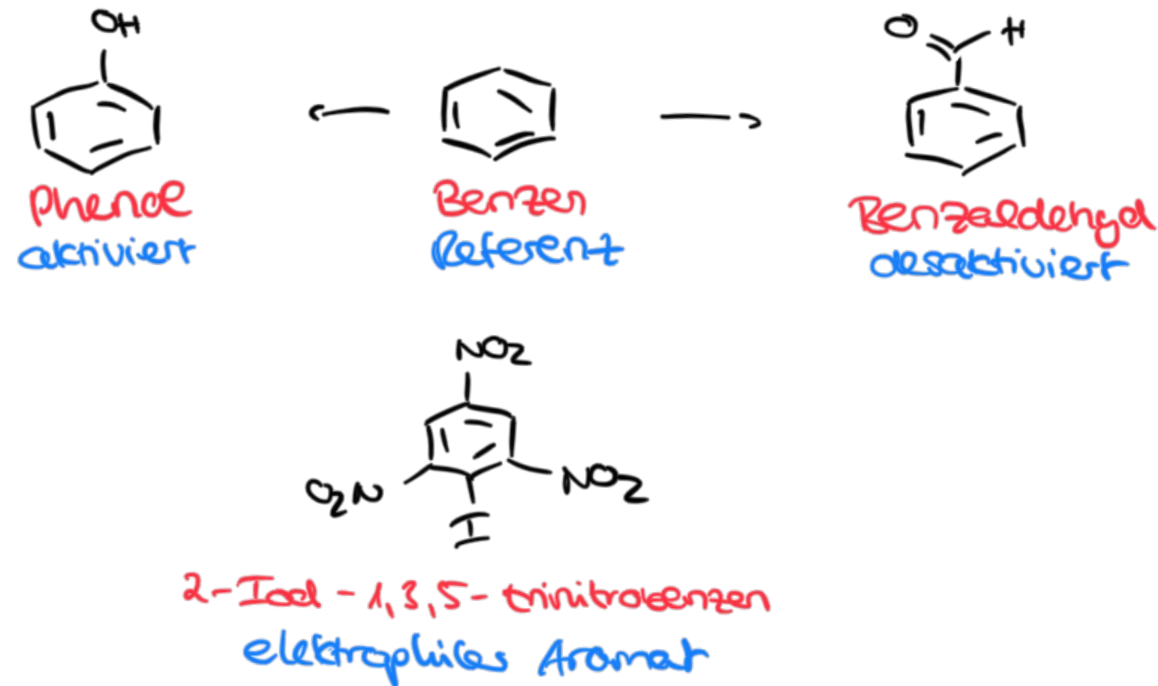
## Stabilität von Radikalen

- Besonderheit: Radikale werden durch Substituenten im Allgemeinen stabilisiert (**Hyperkonjugation**: Effekt der Orbitalüberlappung)



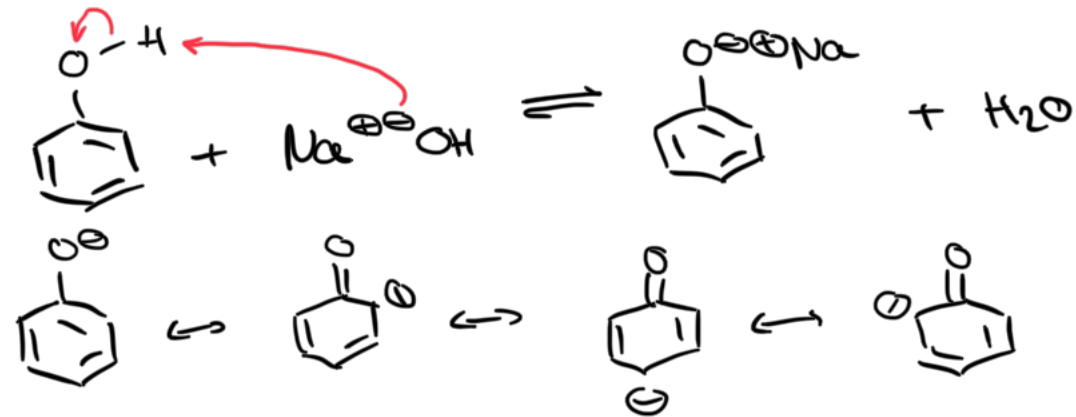
# Aktivität von Aromaten

- Durch ihr  $\pi$  - **System** können Aromaten als **Nucleophil** reagieren.
- Ihre **Aktivität** kann durch **elektronische Effekte** ihrer **Substituenten** beeinflusst werden.
- Substituenten mit **+I** - und / oder **+M** - **Effekt** erhöhen die Elektronendichte im Ring und steigern so weiter die Aktivität.
- Substituenten mit **-I** - und / oder **-M** - **Effekt** ziehen Elektronendichte aus dem Ring ab und senken so die Aktivität.
- Besonders starke negative elektronische Effekte können für einen **Elektronenmangelaromaten**, der auch als **Elektrophil** reagieren kann.
- In der Regel **überwiegt** der M - Effekt den I - Effekt. Ausnahme sind die **Halogene**, die schlechte Elektronenpaardonatoren (schwacher +M - Effekt) sind, dafür aber stark elektronegativ (starker -I - Effekt).



# Reaktivität von Phenol

- **Phenol** hat nicht die gleiche Reaktivität wie ein aliphatischer Alkohol
- Durch den Aromaten ist die **Acidität erhöht**, da die negative Ladung **mesomeriestabilisiert** ist. Phenol kann deswegen durch Alkalilaugen deprotoniert werden.



- Die Säurestärke kann durch Substituenten mit -I - und / oder -M - Effekt weiter erhöht werden.



# Abschätzung von Basizität und Acidität

- I- und M-Effekte können ebenfalls auf **Basizität** und **Acidität** Einfluss nehmen
- **Acide** Strukturen müssen gut **Protonen abgeben** können; **basische** Strukturen müssen gut **Protonen aufnehmen** können.
- Es werden die Stabilitäten der **Edukte** und der **Produkte** abgeschätzt.
- Stabilität des Eduktes: wenn das Molekül durch Abgabe oder Aufnahme eines Protons stabilisiert werden kann (z. B. Ladungsausgleich), ist sie acide bzw. basisch:



beide Edukte sind instabil

- Stabilität des Produktes: wenn die Ladung des Produktes durch elektronische Effekte stabilisiert wird, kann die Acidität erhöht werden. (Anzahl der mesomeren Grenzstrukturen!)



- Auch hier **verringern** die **gegenteiligen Effekte** die Säure- und Basestärke (siehe Anilin).

# Reaktionstypen

Radikalreaktionen,  $S_N$  - Reaktionen, Reaktivität von Epoxiden, Reaktionen an Doppelbindungen,  $S_EAr$  - Mechanismus, Friedel - Crafts - Mechanismen, Sulfonierung,  $S_NAr$  - Mechanismus, aromatische Zweitsubstitution

# Übersicht: Reaktionen (I)

## Alkohole:

- $H^+$  - katalysiert  $S_N$  - Reaktionen mit sich selbst: Ether
- Säurechloride, Anhydride: Ester
- Ox-Mittel:  $1^\circ \rightarrow$  Aldehyden  $\rightarrow$  Säuren  
 $2^\circ \rightarrow$  Ketone
- Isocyanate: Urethane

## Alkoholate:

- Halogenalkane: Williamson Ethersynthese ( $S_N$ )
- Säuren: Säure - Base - Reaktionen (starke Basen!)

## Thiole und Thiolate:

- $S_N$  mit anderen Thiolen: Thioether
- Redox mit anderen Thiolen: Disulfide
- Reaktive Carbonsäurederivate: Thioester

## Aromaten:

- $S_EAr$  (Bromierung, Nitrierung, Sulfonierung, FC - Alkylierung, FC - Acylierung)
- Aromatische Zweitsubstitution

## Phenole:

- Basen: Säure - Base - Reaktionen
- Aromatische Zweitsubstitution

## Phenolate:

- Halogenalkane: Williamson Ethersynthese
- Säuren: Säure - Base - Reaktionen

## Amine:

- Halogenalkane:  $S_N$  - Reaktionen
- Carbonsäuren: Säure - Base - Reaktionen
- Reaktive Säurederivate: Amide

## Epoxide:

- Öffnung durch Nucleophile

# Übersicht: Reaktionen (II)

## Doppelbindungen:

- H<sub>2</sub>: Hydrierung zu Alkanen
- Br<sub>2</sub>: anti - 1,2 - Bromierung
- Hydrohalogenide: Hydrohalogenierung
- H<sub>2</sub>O: Hydratisierung
- KMnO<sub>4</sub>: syn - 1,2 - Dihydroxylierung
- Ox - Mittel: Dehydratisierung zu Alkinen
- Ozon: Ozonolyse zu Carbonylen

## Ester:

- Saure Esterhydrolyse: Säure + Alkohol (rev.)
- Basische Esterhydrolyse: Carboxylat + Alkohol (irrev.)
- (Esterhydrolyse = Verseifung)

## Halogenalkane:

- S<sub>N</sub> - Reaktionen

## Carbonsäurederivate:

- Additions - Eliminierungsreaktionen

## Nitrile:

- Hydrolyse zu Amiden

## Carbonyl (Ketone, Aldehyde):

- Alkohole, Dialkohole: Acetale
- 1° Amine: Imine
- 2° Amine: Iminiumionen
- Hydroxylamin: Oxime
- Hydrazin: Hydrazone

## α - acide Carbonyl:

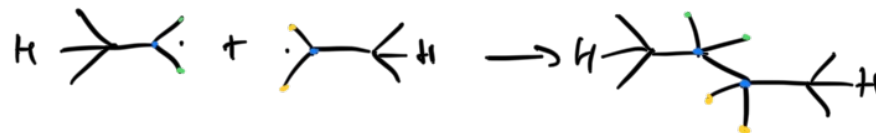
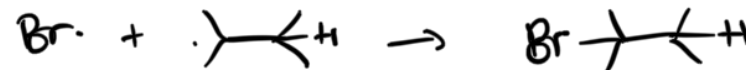
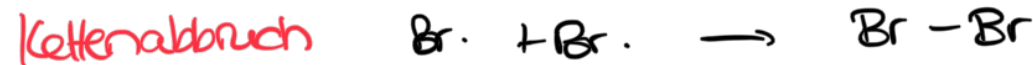
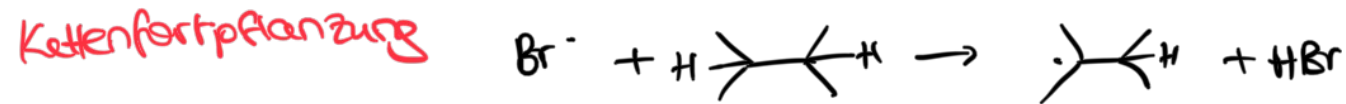
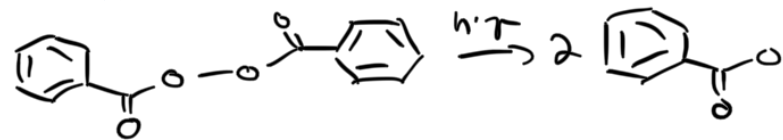
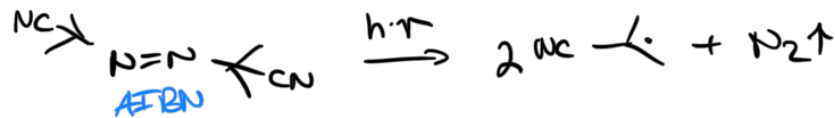
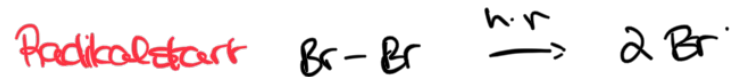
- Basenkatalysiert mit sich selbst: α, β - ungesättigte Ketone (Aldolreaktion)
- 1,3 - Dicarbonyl mit Monocarbonylen: Knoevenagel

## Zucker:

- Phenylhydrazin: Osazone
- Reduzierbare Substanzen: Reduktionen (Ausnahme: Saccharose - nicht reduzierender Zucker!)

# Radikalreaktionen

- **Radikale** sind besonders **reaktionsfreudig**.
- Radikale dienen dazu, in **unreaktive Verbindungen** erstmals **funktionelle Gruppen** einzubauen.
- Eine Radikalreaktion besteht aus **Kettenstart**, **Kettenfortpflanzung** und **Kettenabbruch**.
- Radikale werden meist durch **Licht** erzeugt (oft angedeutet als  $h \cdot \nu$ ;  $h$ : Planck'sches Wirkungsquantum (Konstante);  $\nu$  (Ny): Frequenz).
- Typische **Radikalstarter** in der OC sind Brom, AIBN (Azobisisobutyronitril) oder Peroxide wie DBPO (Dibenzoylperoxid)



# Nucleophile Substitution

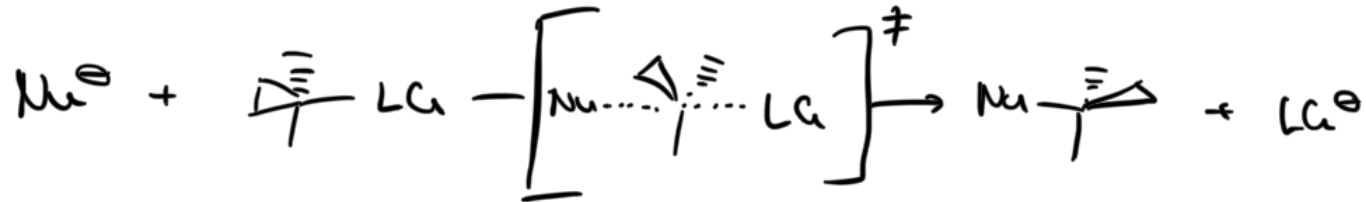
- **Ersatz** eines **Nucleophils** durch ein anderes.
- Zwei verschiedene **Mechanismen**.

**S<sub>N</sub>1:**



- Am **geschwindigkeitsbestimmenden Schritt** (1), Bildung des Carbeniumions = Zwischenstufe) ist nur ein Molekül beteiligt. Die **Reaktionsgeschwindigkeit** ist daher **unabhängig** vom Nucleophil.
- Keine Vorhersage der **Stereochemie** möglich.
- **Begünstigt** durch gute **Abgangsgruppe** (leaving group, LG - muss gut **nucleofug** sein) und durch **polar protische** Lösungsmittel (Carbeniumion **muss** solvatisiert werden können).
- Sehr gut an 3° Abgangsgruppen, gut an 2°, nicht an 1° (Stabilität des Carbeniumions).

**S<sub>N</sub>2:**



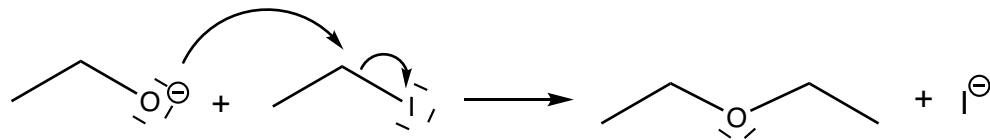
- **Konzertierter** Mechanismus (alles passiert gleichzeitig, ein **Übergangszustand**)
- **Stereochemie** kehrt sich um (**Walden - Umkehr**, Angriff von der Rückseite)
- **Begünstigt** durch polar aprotische Lösungsmittel (da keine Ionische Zwischenstufe) und gute **Nucleophile**.
- Sehr gut an 1° Abgangsgruppen, gut an 2°, nicht an 3° (sterische Hinderung)

# Alkylierung an einem Nucleophil

- Ein Alkylhalogenid besitzt eine partialpositive Ladung an einem Kohlenstoff, da die Halogen - Kohlenstoff - Bindung polarisiert ist:
- Der Kohlenstoff ist also ein Elektrophil, das von einem Nucleophil angegriffen werden kann:

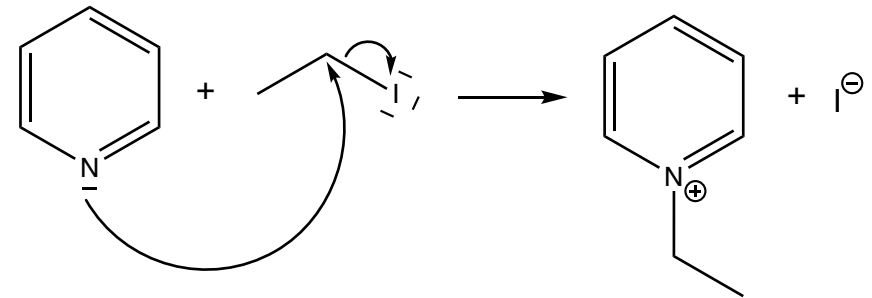
## Williamson - Ethersynthese

Das Nucleophil ist ein Alkohol bzw. ein Alkoholat (die negative Ladung macht den Sauerstoff zu einem besseren Nucleophil), es entstehen Ether:



## Alkylierung von Pyridin

Der Stickstoff in Pyridin ist (da das freie EP kein Teil der Mesomerie ist) ein Nucleophil. Es entstehen permanent quarternäre (also geladene) Stickstoffaromaten.



# Alkohole, Thiole und Amine

## Alkohole

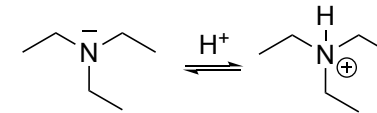
- Alkohole sind Moleküle, die einen -OH - Rest tragen. (CAVE Ether, Acetale, Ester, ...)
- Die C - O - Bindung ist polarisiert, am Sauerstoff liegt ein  $\delta^-$
- Alkohole sind gering nucleophil
- Mit einer Base können Alkohole deprotoniert werden. Es entsteht das Alkoholat:  $R - OH + B \rightleftharpoons R - O^- + HB^+$ . Die Alkohole haben  $pK_S$  - Werte von um die 16.
- Alkohole sind wegen der Ladung gute Nucleophile.
- Nicht nur durch Basen, sondern auch durch Säuren können Alkohole aktiviert werden:  $R - OH + H^+ \rightleftharpoons R - OH_2^+$ , der  $-OH_2^+$  - Rest ist eine gute Abgangsgruppe.
- $S_N$  - Reaktionen sind die typischen Reaktionen von Alkoholen und Alkoholaten.

## Thiole

- Thiole sind die Schwefel - Analoga von Alkoholen, sie tragen einen -SH - Rest.
- Thiole verhalten sich wie Alkohole, sind aber immer etwas reaktiver.
- Zwei Thiole können zu einem Disulfid oxidiert werden:  
$$R^1 - SH + HS - R^2 \rightleftharpoons R^1 - S - S - R^2 + H_2O$$

## Amine

- Amine sind Moleküle, die einen  $-NR_3$  - Rest tragen. R kann ein H, aber auch ein Kohlenstoffrest sein.
- Die C - N - Bindung ist polarisiert, die partialnegative Ladung liegt am N.
- Amine haben am Stickstoff ein freies Elektronenpaar. Dieses kann ein Proton aufnehmen. Amine sind daher basisch:



- Protonierte Amine werden als Ammoniumionen bezeichnet.
- Auch Amine sind Nucleophile, dafür benötigen sie jedoch das freie EP. Ammoniumionen sind daher nicht nucleophil.
- Typische Reaktionen für Amine sind daher  $S_N$  - und Säure-Base - Reaktionen.

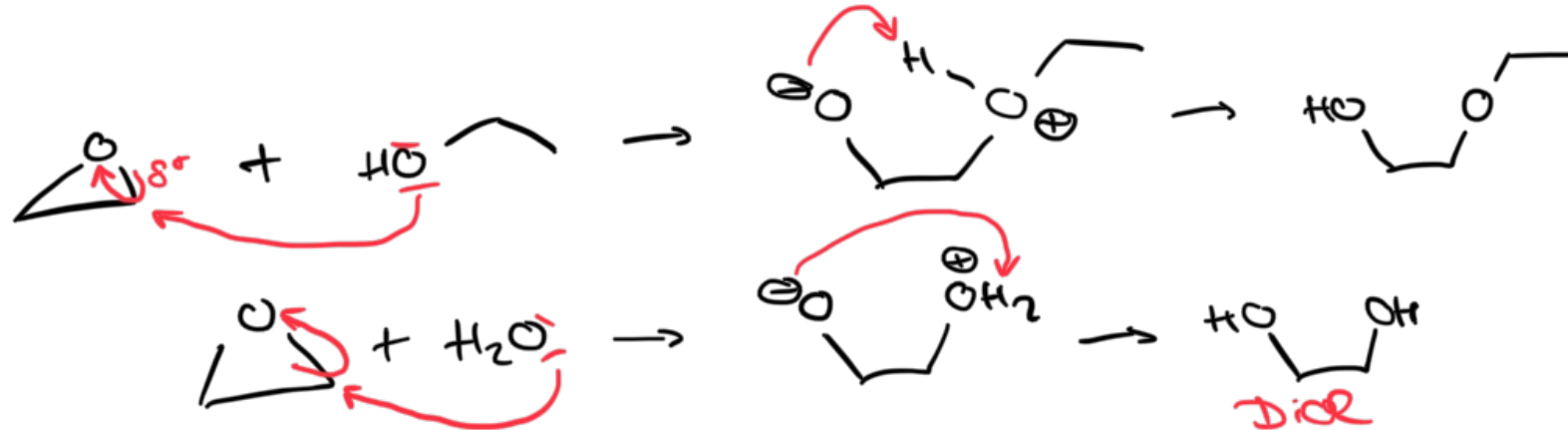


# Reaktivität von Epoxiden

- **Epoxide** sind **cyclische Ether**.
- Epoxide sind durch die **Ringspannung** besonders **reaktiv**.
- Durch den -I - Effekt des Sauerstoffs haben Epoxide zwei **partialpositive** Kohlenstoffe



- Epoxide können daher durch **Nucleophile** (Wasser, Alkohole, Amine, ...) geöffnet werden.



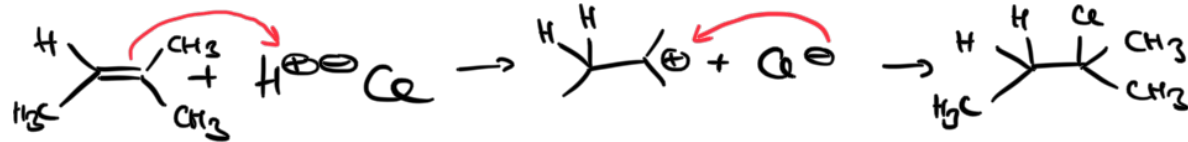
- Da sie gut mit DNA - Basen interagieren können, sind sie **mutagen**.

# Reaktionen an Doppelbindungen

- Reaktionen an (aliphatischen!) **Doppelbindungen** sind typischerweise **Additionsreaktionen**.
- Es kann **syn** (von der gleichen Seite) oder **anti** (von unterschiedlichen Seiten) addiert werden. (Bei Hydrohalogenierung beides möglich)

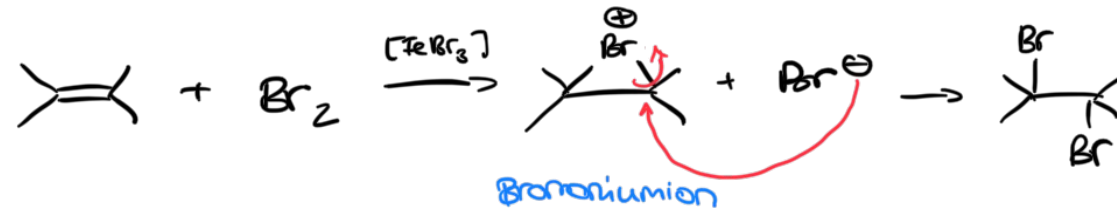
## Hydrohalogenierung / Hydrogenierung

- Das Proton geht ans **niedriger Substituierte C** (sodass das **stabilere Carbeniumion** entsteht).
- Der Mechanismus erfolgt analog für Wasser.



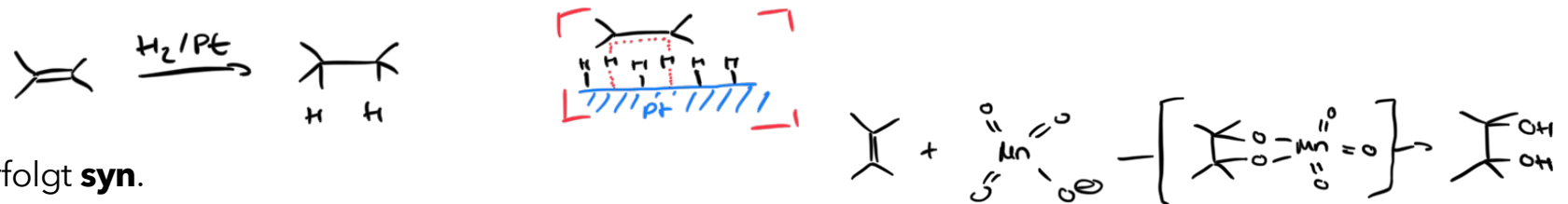
## Bromierung

- Die Bromierung läuft über ein **Bromoniumion**.
- Das Bromid greift von der Rückseite an (sterische Hinderung!), es ergibt sich das **anti - Produkt**.
- Das Bromid greift am **elektrophileren** Kohlenstoff an (I - und M - Effekte!).



## Hydrierung

- Die **Hydrierung** mit Wasserstoff erfolgt **syn**, typischerweise am Platinkatalysator

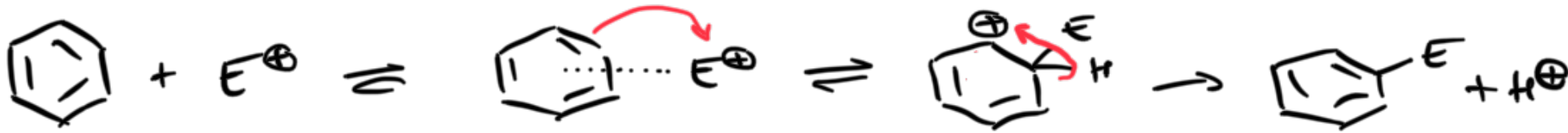


## Dihydroxylierung

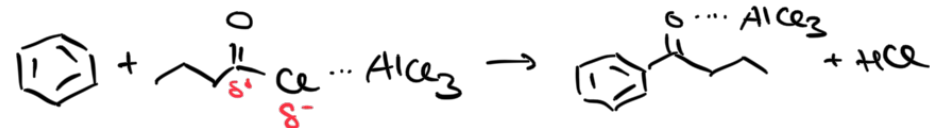
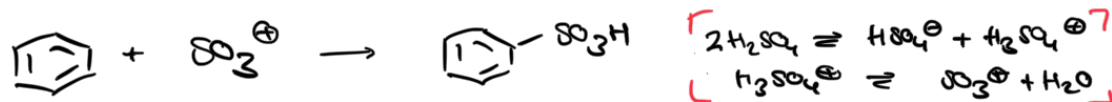
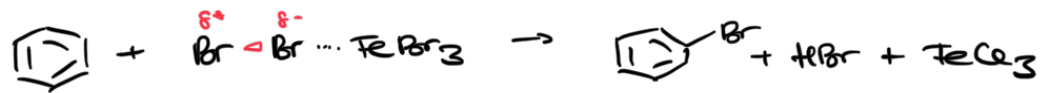
- Die Dihydroxylierung (z. B. mit  $KMnO_4$ ) erfolgt **syn**.

# Elektrophile aromatische Substitution ( $S_EAr$ )

- Aromaten können mit ihrem  $\pi$  - **System** als **Nucleophil** fungieren und an ein Elektrophil binden.
- Zuerst wird das Elektrophil **locker** Gebunden ( $\pi$  - **Komplex**)
- Dann klappt eine Doppelbindung unter **Aufhebung der Aromatizität** vollständig zum Elektrophil ( $\sigma$  - **Komplex**). Die entstehende Ladung ist **mesomeriestabilisiert**.
- Zuletzt wird **Rearomatisiert** indem ein Proton abgespalten wird.

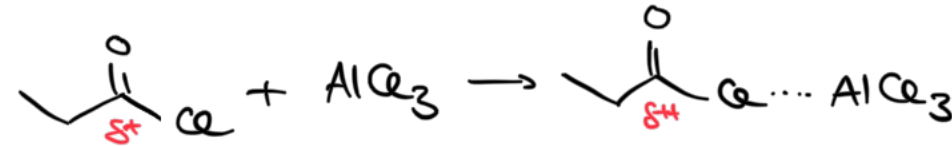
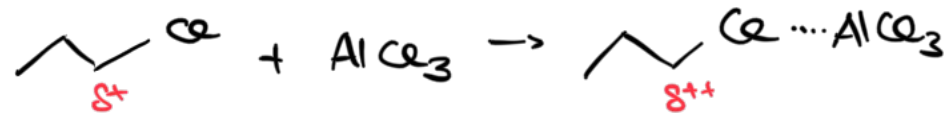


- Typische Elektrophile sind:
  - Halogene (v. a. Brom); Eisen(III)halogenide als Katalysator (Polarisieren die Bindung), Nebenprodukt HX
  - Chlorhalogene (**Friedel - Crafts - Alkylierung**)
  - Säurechloride (**Friedel - Crafts - Acylierung**)
  - $SO_3^+$  (Sulfonierung)
  - $NO_2^+$  (Nitrierung)



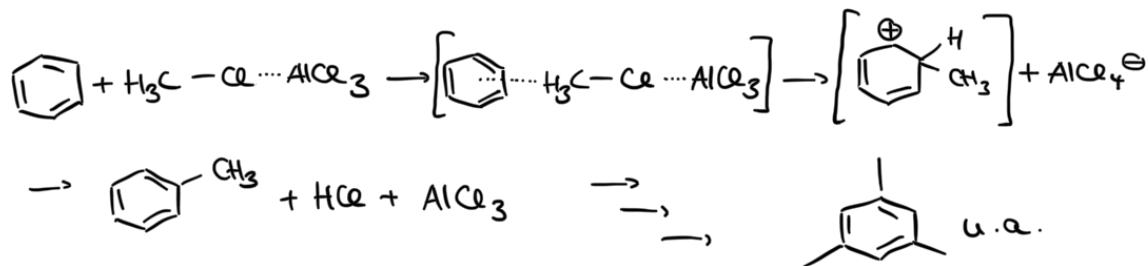
# Friedel - Crafts - Reaktionen

- Friedel - Crafts - Reaktionen ermöglichen es, **Alkyl- und Acylreste** an Aromaten zu binden.
- Es werden **Halogenalkane** oder **Säurechloride** eingesetzt.
- $AlCl_3$  als Lewis - Säure wird verwendet, um die Polarisierung am Kohlenstoff und damit die **Elektrophilie** zu **verstärken**. Es bilden sich Komplexe als Zwischenstufen.



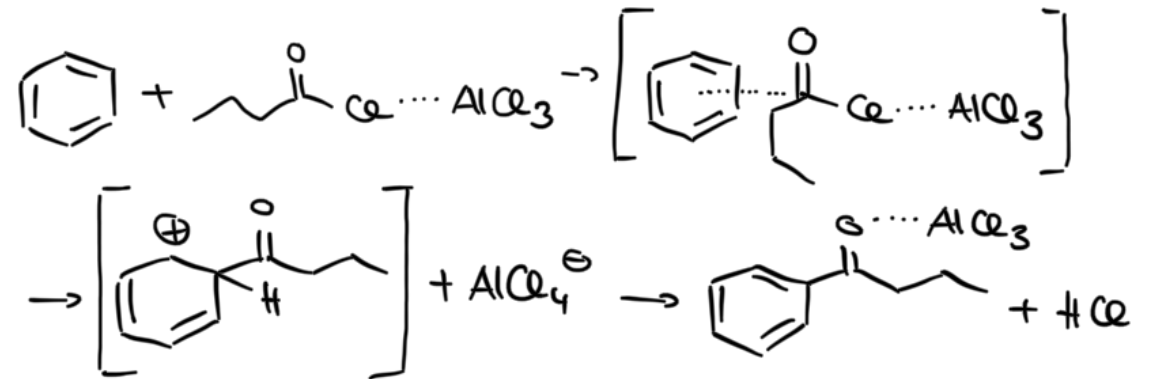
## Friedel - Crafts - Alkylierung

- Durch die Alkylierung werden die Aromaten weiter **aktiviert** (+I - Effekt!), dadurch findet die **Reaktion mehrfach** statt.
- Die Reaktion ist **reversibel**
- Man erhält immer ein **Produktgemisch**, da die Reaktion unselektiv ist.
- Es finden einige **Nebenreaktionen** statt, vor allem bei Alkanen länger als Ethan
- $AlCl_3$  wird am Ende wieder freigesetzt, es wirkt **katalytisch**



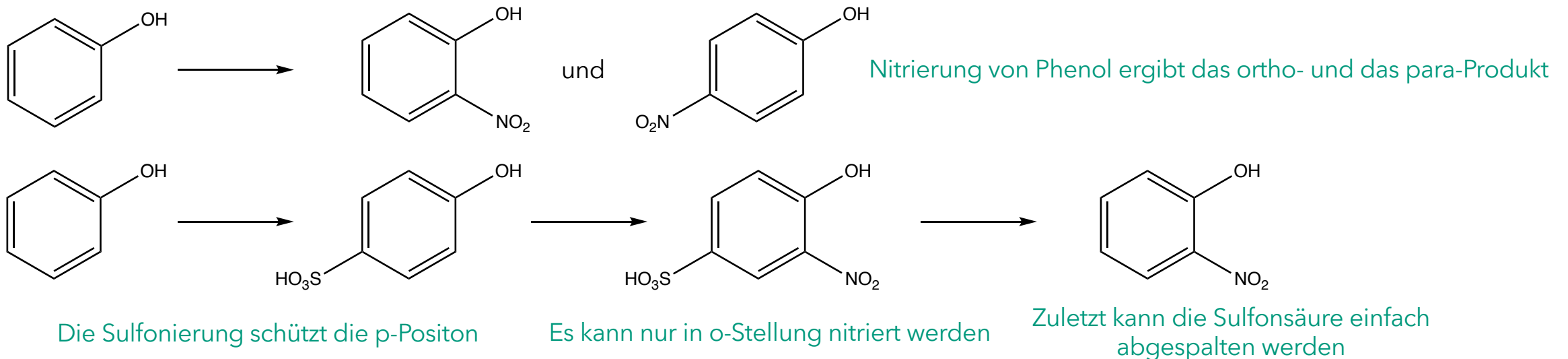
## Friedel - Crafts - Acylierung

- Die Reaktion findet nur **einfach** statt, da das Produkt **desaktiviert** ist.
- $AlCl_3$  bildet einen **Komplex** mit dem **Produkt** und muss am Ende abgetrennt und dabei **zerstört** werden. Es wird nicht katalytisch sondern **stöchiometrisch** eingesetzt.



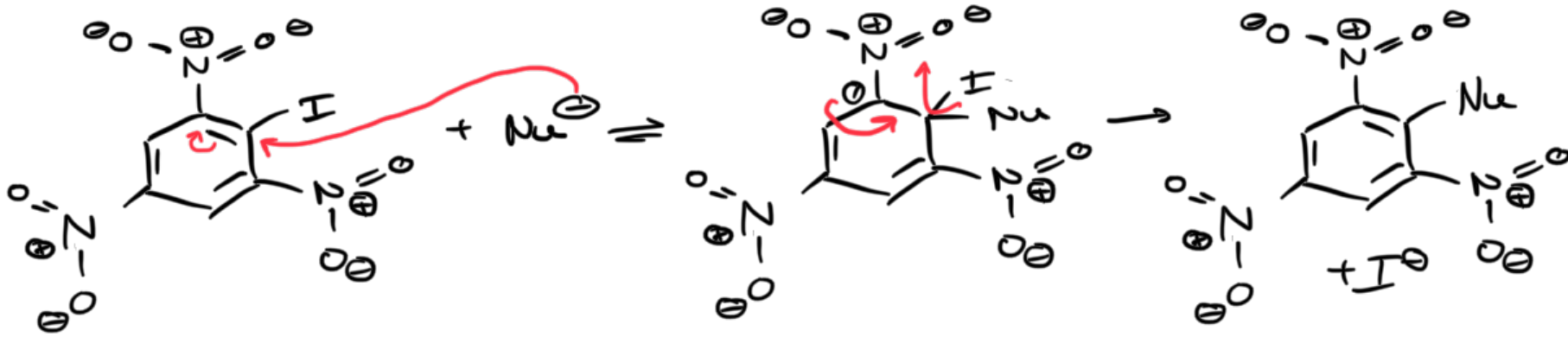
# Sulfonierung

- Die **Sulfonierung** ist eine besondere  $S_EAr$  - Reaktion, da sie **reversibel** ist.
- Die **Desulfonierung** entspricht einer  $S_EAr$  an ipso - Position durch ein Proton. Das ist möglich, da die Sulfonylgruppe auch eine sehr **gute Abgangsgruppe** ist.
- Die Sulfonierung und Desulfonierung wird über die **Schwefelsäurekonzentration** gesteuert.
  - In konzentrierter Schwefelsäure kommt es zur Sulfonierung
  - In verdünnter Schwefelsäure kommt es zur Desulfonierung
- Diese Eigenschaft kann genutzt werden um die **p - Position** zu **schützen**, falls in einer  $S_EAr$  selektiv nur in ortho substituiert werden soll.

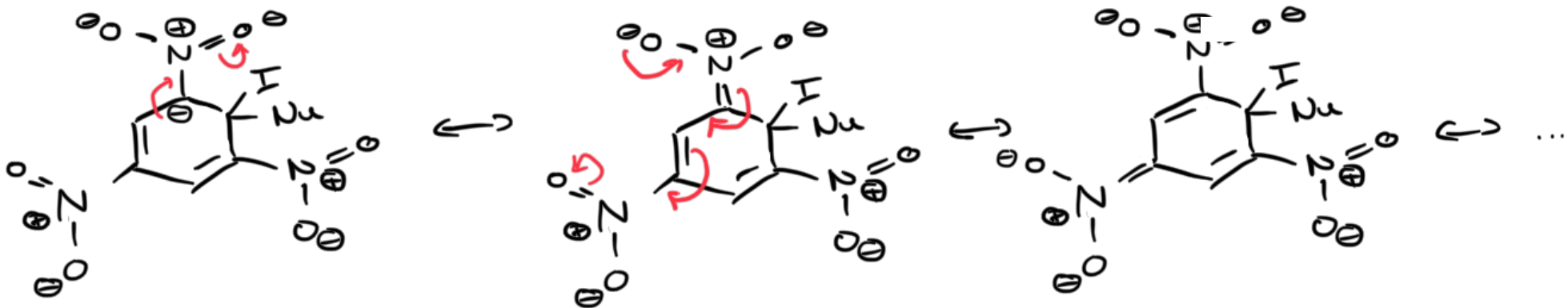


# Nucleophile aromatische Substitution ( $S_NAr$ )

- Wird die **Elektronendichte** stark aus dem Aromaten abgezogen (-M - Effekte), kann ein **Elektronenmangelaromat** entstehen. Dieser kann als **Elektrophil** reagieren.
- Es muss zur **Rearomatisierung** eine negative Ladung abgespalten werden. Da kein Hydrid abgespalten werden kann (zu instabil), muss eine **Abgangsgruppe** vorhanden sein.

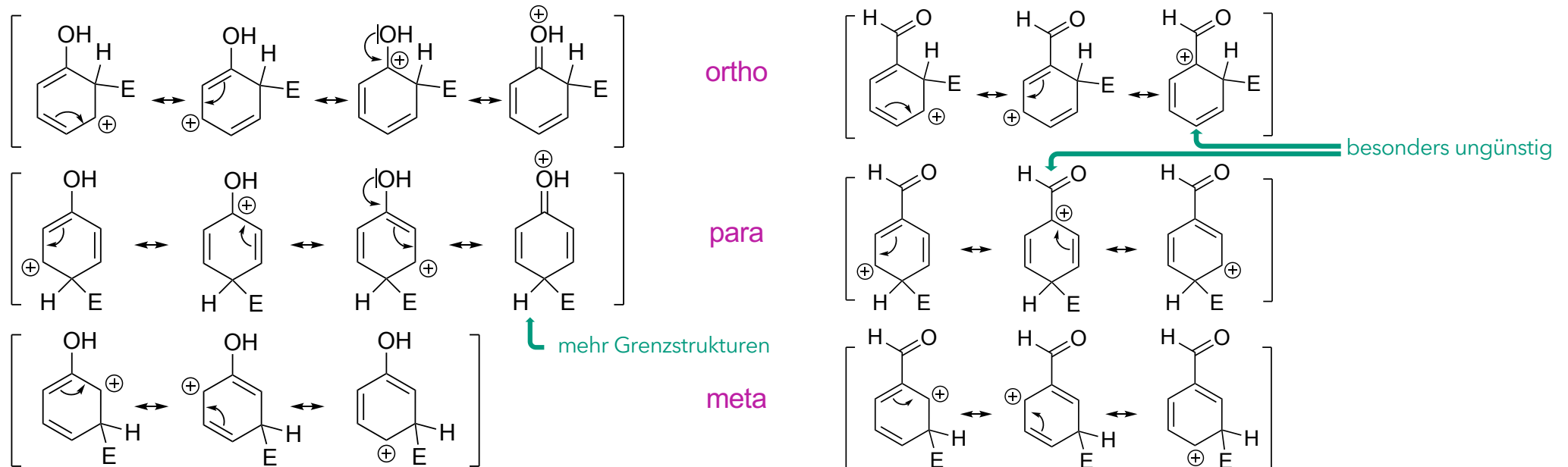


- Die Abgangsgruppe muss **ortho** oder **para** zu einer - M - Gruppe sein, dass die negative Ladung destabilisiert werden kann:



# Elektrophile aromatische Zweitsubstitution

- Sind an einem Aromaten bereits **Substituenten**, beeinflusst das die Fähigkeit zur **Zweitsubstitution**:
  - Substituenten mit **-I - und -M - Effekten** ziehen Elektronen aus dem Ring und **schwächen** so die Nucleophilie. In der Regel ist dann eine Zweitsubstitution nicht mehr bevorzugt.
  - Substituenten mit **+I - und +M - Effekten** schieben Elektronen in den Ring und erhöhen so die Nucleophilie. Die Zweitsubstitution ist dann **begünstigt** (oft ist dann eine Einfachsubstitution nicht einfach).
  - Der I - Effekt überwiegt nur bei Halogenen den M - Effekt.
- Der Ersts substituent beeinflusst auch die **Position** der Zweitsubstitution. Das lässt sich an den mesomeren Grenzstrukturen zeigen.
  - +M - Substituenten (links) sorgen für eine **ortho / para** - Dirigierung. Dort lassen sich mehr mesomere Grenzstrukturen formulieren.
  - -M - Substituenten (rechts) dirigieren in **meta - Position**. So gibt es keine besonders ungünstigen Grenzstrukturen mit einer Ladung am C - Atom neben der elektronenziehenden, destabilisierenden Gruppe.



# Carbonylchemie

Säurederivate, Carbonylaktivitätsreihe, Hydrate, Redoxzusammenhänge, Esterbildung, Esterhydrolyse, Aldolreaktionen, Knoevenagel - Mechanismus, Acetalbildung, Amidbildung, Nitrilhydrolyse, Iminbildung, Oximbildung, Hydrazone, Osazone, Urethane, Ozonolyse, Kettenverlängerung mit Cyanid



# Carbonylchemie

- **Carbonyle** haben eine Reihe an Eigenschaften, die ihnen eine besondere **Reaktivität** bescheren.

## Elektrophilie

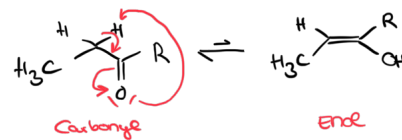
- Der doppelt gebundene Sauerstoff übt einen starken **-I - Effekt** aus, sodass der Kohlenstoff **partialpositiv** geladen ist. Dadurch ist er elektrophil. Hier finden oft **Additions - Eliminations - Mechanismen** statt.
- Diese Eigenschaft wird dadurch verbessert, dass eine der Bindungen des Sauerstoffs weggeklappt werden kann. Dadurch ist keine **Abgangsgruppe** nötig.



- Wenn die Reste unterschiedlich sind, entsteht ein neues Stereozentrum; man nennt dies **Prochiralität**.

## Enolisierbarkeit

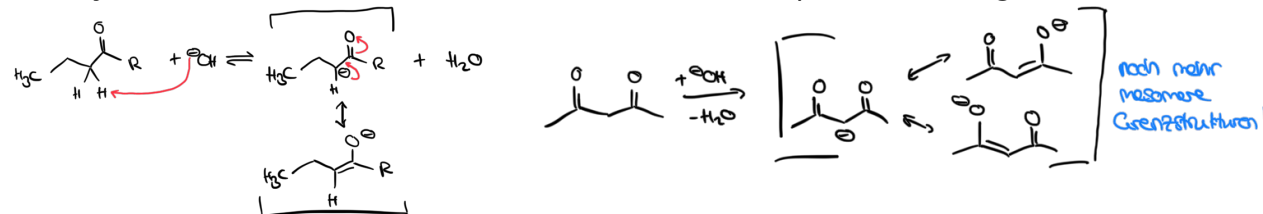
- Viele Carbonyle sind **enolisierbar**, das heißt es lässt sich eine **Tautomerie** mit einem Molekül mit Doppelbindung und Alkoholfunktion formulieren.



Für die Enolisierbarkeit braucht es ein H in  $\alpha$  - Stellung

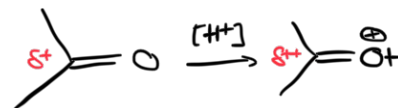
## $\alpha$ - Acidität

- In  $\alpha$  - Position von **enolisierbaren** Carbonylen befinden sich **acide Protonen**. Die Deprotonierung ist **mesomeriestabilisiert**:



## Aktivierbarkeit

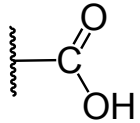
- Durch **Protonierung des Sauerstoffs** (z. B. durch saure Katalyse) lassen sich Carbonyle aktivieren, da die positive Ladung elektrostatisch die Elektronendichte noch stärker abzieht.



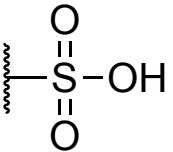
# Saure Funktionen vs. acide Verbindungen

- Man muss zwischen funktionellen Gruppen unterscheiden, die **in wässriger Lösung** sauer reagieren und solchen, die **durch Basen deprotoniert** werden können.
- Nur saure funktionelle Gruppen unterliegen im Wässrig - neutralen einem relevanten Deprotonierungsgleichgewicht. Deprotonierbare FG haben einen zu großen  $pK_S$ .

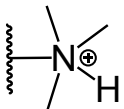
## Saure funktionelle Gruppen



Carbonsäuren

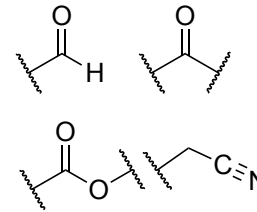


Sulfonsäuren

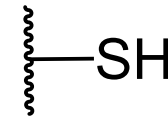
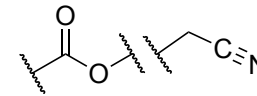


Quarternäre Ammoniumverbindungen mit Proton

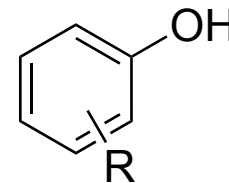
## Deprotonierbare funktionelle Gruppen



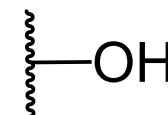
$\alpha$  - acide Verbindungen (Aldehyde, Ketone, Ester, Nitrile)



Thiole



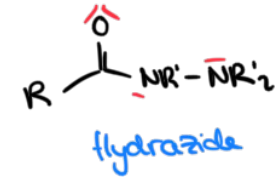
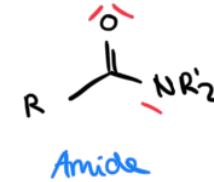
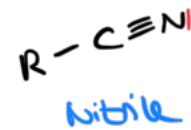
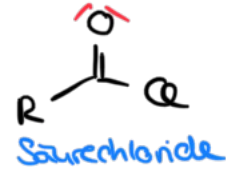
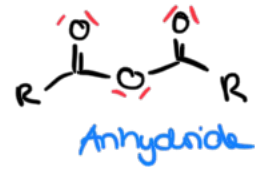
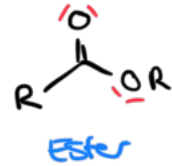
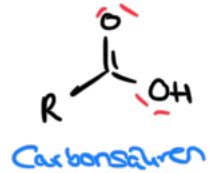
Phenole



Alkohole

# Säurederivate

- Abgeleitet von der **Carbonsäure** fasst man einige funktionelle Gruppen, die **drei Bindungen zu Heteroatomen** enthalten, als **Säurederivate** zusammen:

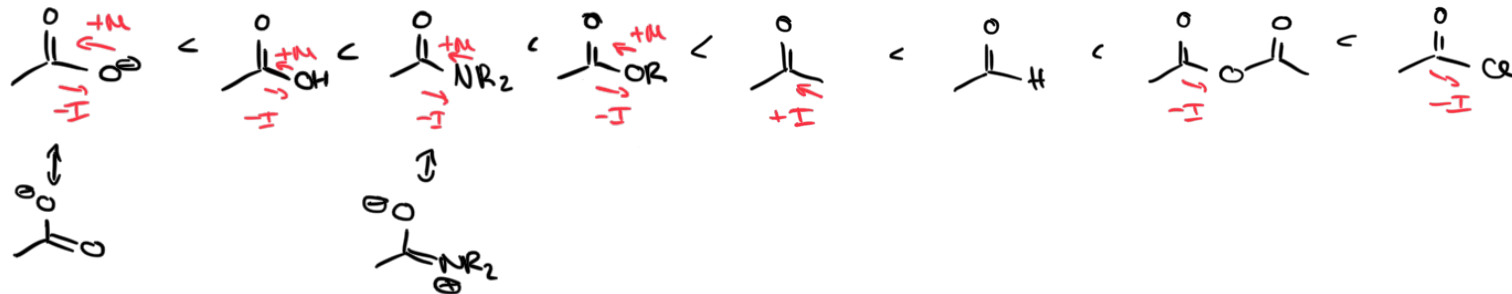


- Die Derivate teilen einige **Reaktivitätseigenschaften**, wie beispielsweise die **Elektrophilie** am partialpositiven Kohlenstoff oder die  **$\alpha$ -Acidität**
- Alle Carbonsäurederivate lassen sich mehr oder weniger gut zur Carbonsäure **hydrolysieren**.

# Carbonylaktivitätsreihe

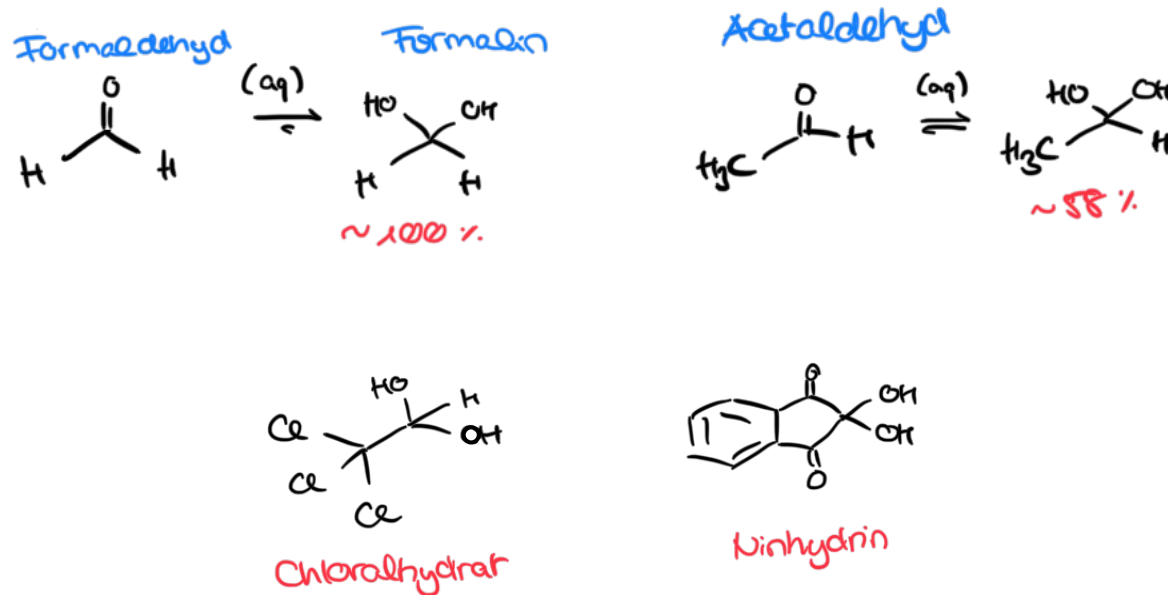
- Die verschiedenen carbonylischen funktionellen Gruppen können nach ihrer **Aktivität** geordnet werden; dies ergibt die sogenannte **Carbonylaktivitätsreihe**.
- Die Aktivität **steigt**, wenn die **Partiellladung** am Kohlenstoff **größer** wird.
- **-I -** und **-M - Effekte** steigern die Carbonylaktivität, **+I -** und **+M - Effekte** senken sie.
- Der M - Effekt überwiegt den I - Effekt.
- Der I - Effekt von Stickstoff ist kleiner als der von Sauerstoff, dessen ist wiederum kleiner als der des Chlors.
- Der +M - Effekt von ungeladenem Sauerstoff ist schwächer als der von negativ geladenem. Der von Stickstoff ist analog einzuschätzen, aber schwächer.
- Bei Anhydriden ist immer nur ein nukleophiler Angriff möglich (Da die andere Hälfte zum Carboxylat wird).
- Ersetzen von einfach gebundenem Sauerstoff durch einen Schwefel erhöht die Aktivität (Schwefel ist besser polarisierbar).

Carboxylat < Carbonsäure < Amid < Ester < Keton < Aldehyd < Anhydrid < Säurechlorid

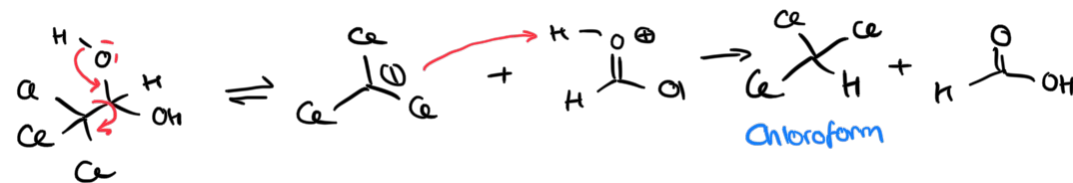


# Hydrate

- Ketone und Aldehyde können in **wässriger Lösung**  $\text{H}_2\text{O}$  - Moleküle anlagern und **Hydrate** bilden.
- Hydrate sind fast immer **instabil** und spalten das Wasser daher schnell ab. → **Erlenmeyer - Regel**
- Einige Verbindungen liegen in Lösung mit ihrem instabilen Hydrat im **GGW** vor.
- Es gibt wenige etwas **stabilere Hydrate**, wie das **Chloralhydrat** und das **Ninhydrin**.



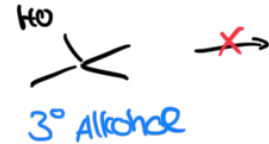
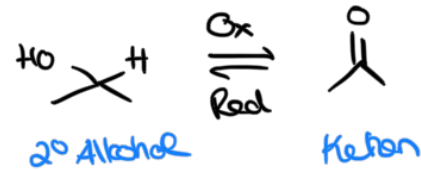
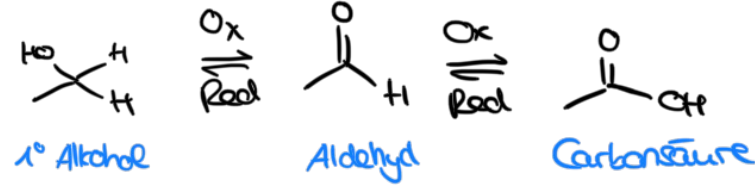
- Aus Chloralhydrat lässt sich eine  $\text{Cl}_3\text{C}^-$  - Gruppe abspalten. Dies ist eine besondere **Ausnahme**, da **Carbanionen** eigentlich **besonders schlechte Abgangsgruppen** sind. Der dreifache **-I - Effekt** wirkt jedoch etwas stabilisierend:



# Redoxzusammenhänge

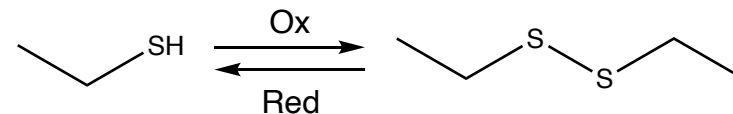
- Carbonylverbindungen spielen wichtige Reaktionen in **Redoxreaktionen**. Sie lassen sich mittels Oxidations- oder Reduktionsmittel ineinander bzw. in Alkohole überführen.

- **Aldehyde** wirken von sich aus **reduzierend**.



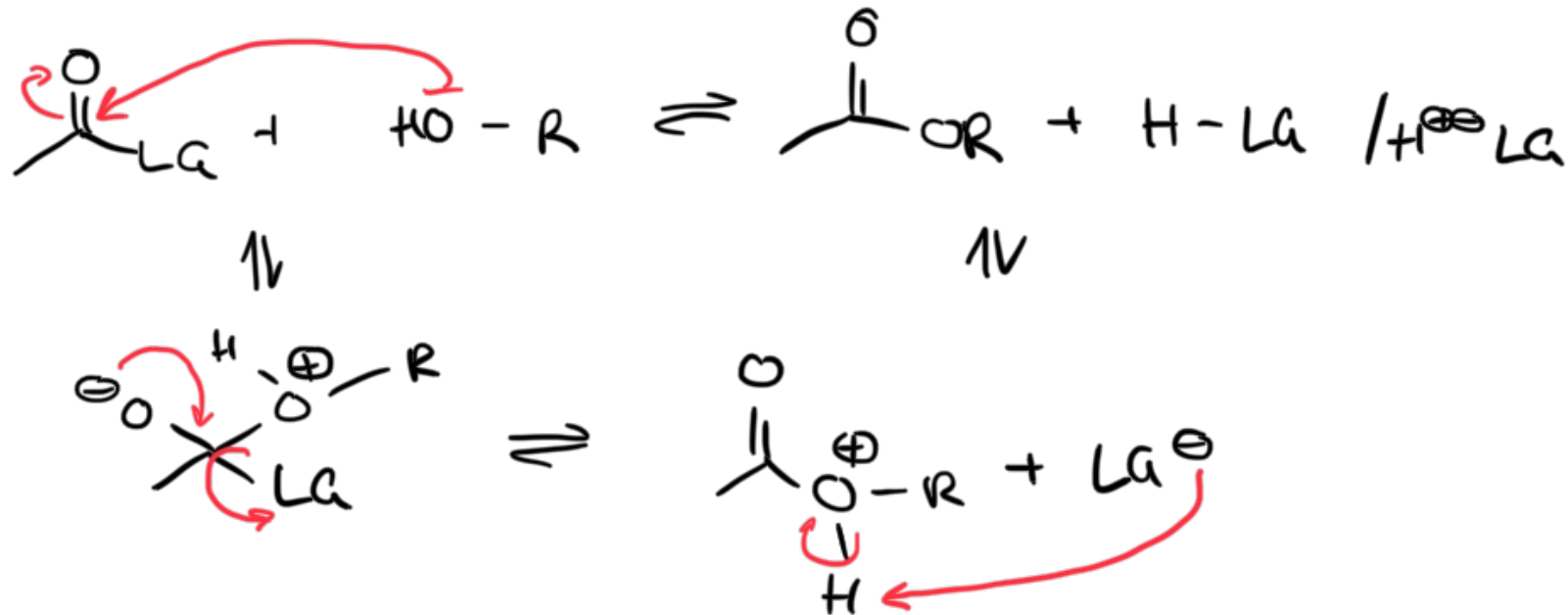
- Redoxreaktionen auf der Stufe des Aldehyds „**anzuhalten**“ ist nicht einfach, dazu sind bestimmte Reagenzien und / oder Katalysatoren erforderlich.

- Zwei **Thiole** können zu einem **Disulfid** oxidiert werden und umgekehrt:



# Esterbildung

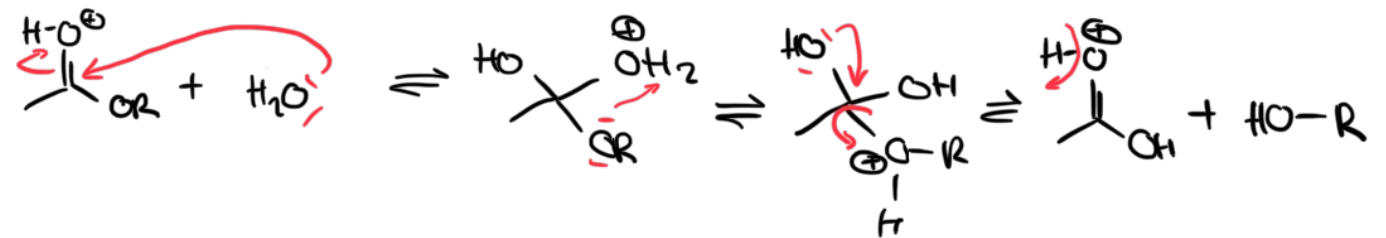
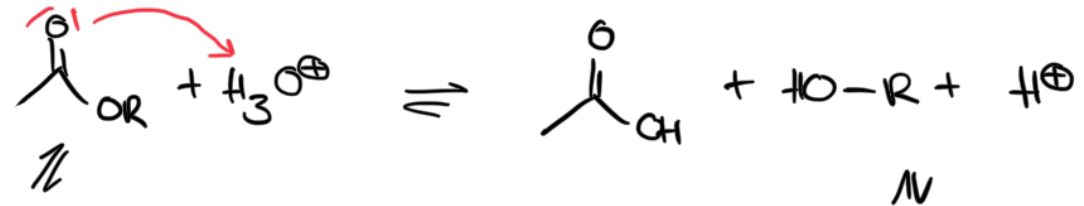
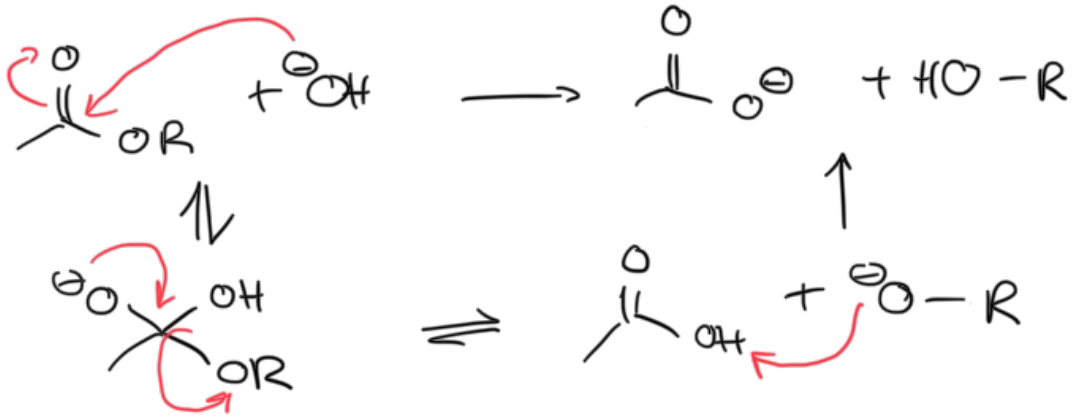
- **Ester** lassen sich über einen **Additions - Eliminierungs - Mechanismus** aus einem Säurederivat und einem Alkohol bilden.
- Die Reaktion ist **reversibel**



- **Aktivierung** des Säurederivats (durch Protonierung) **beschleunigt** die Reaktion.

# Esterhydrolyse

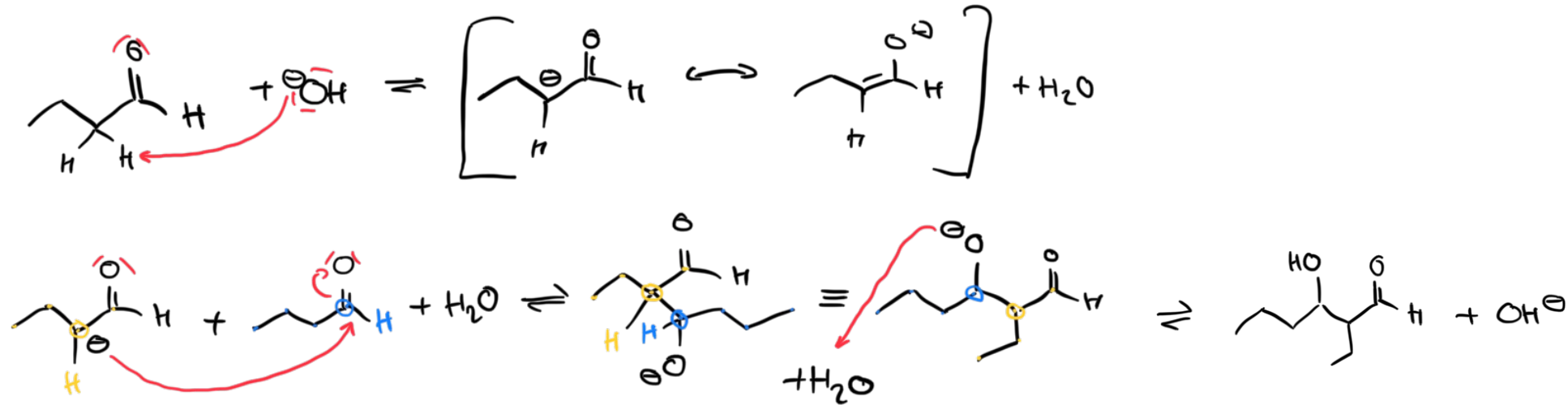
- Ester lassen sich sowohl im **Sauren** als auch im **Basischen** hydrolysieren.
- Nur die saure Esterhydrolyse ist **reversibel**.
- Es werden **Hydroxidionen** (ggf. aus Wasser) **verbraucht**. Die **Protonen** wirken **katalytisch**.



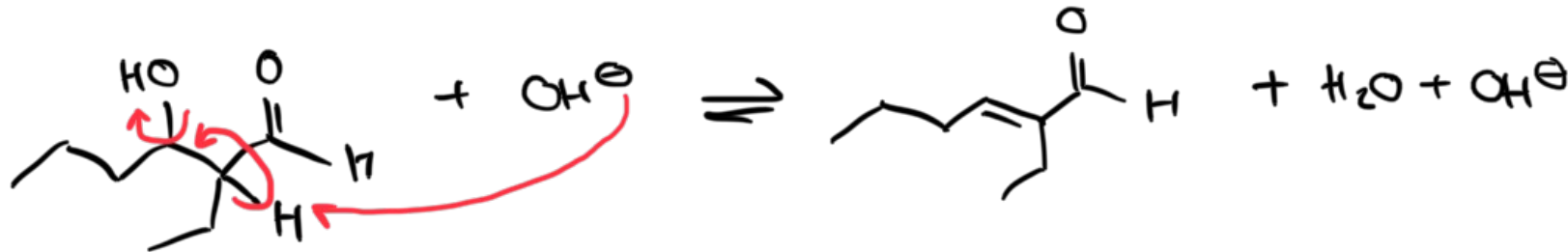


# Aldolreaktionen

- Ausnutzen der **CH - Acidität** und der **Elektrophilie** eines **Carbonyls**, um zwei Moleküle aneinanderzubinden.
- **Aldoladdition**: Bildung einer C - C - Bindung

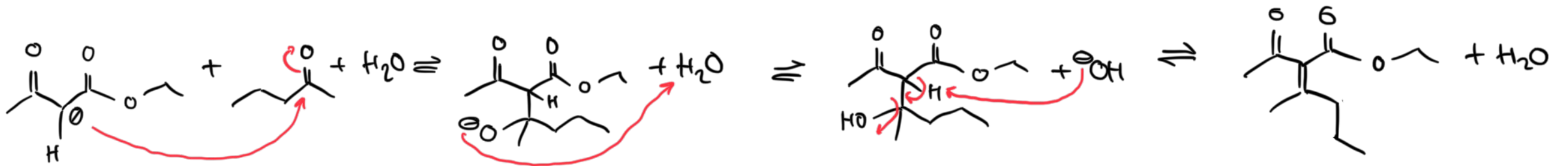
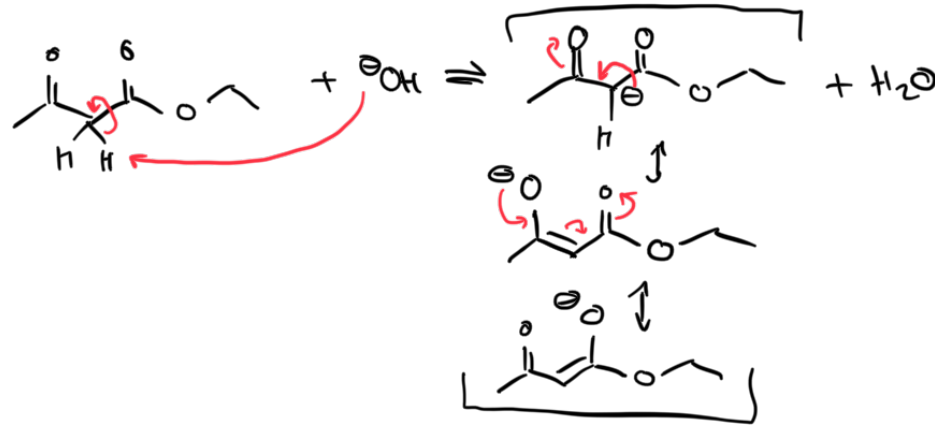


- **Aldolkondensation**: Anschließende **Elimination** von Wasser unter Ausbildung einer **Doppelbindung**.



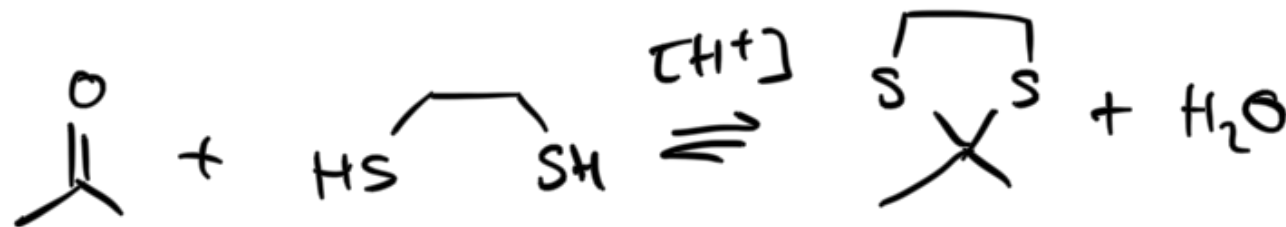
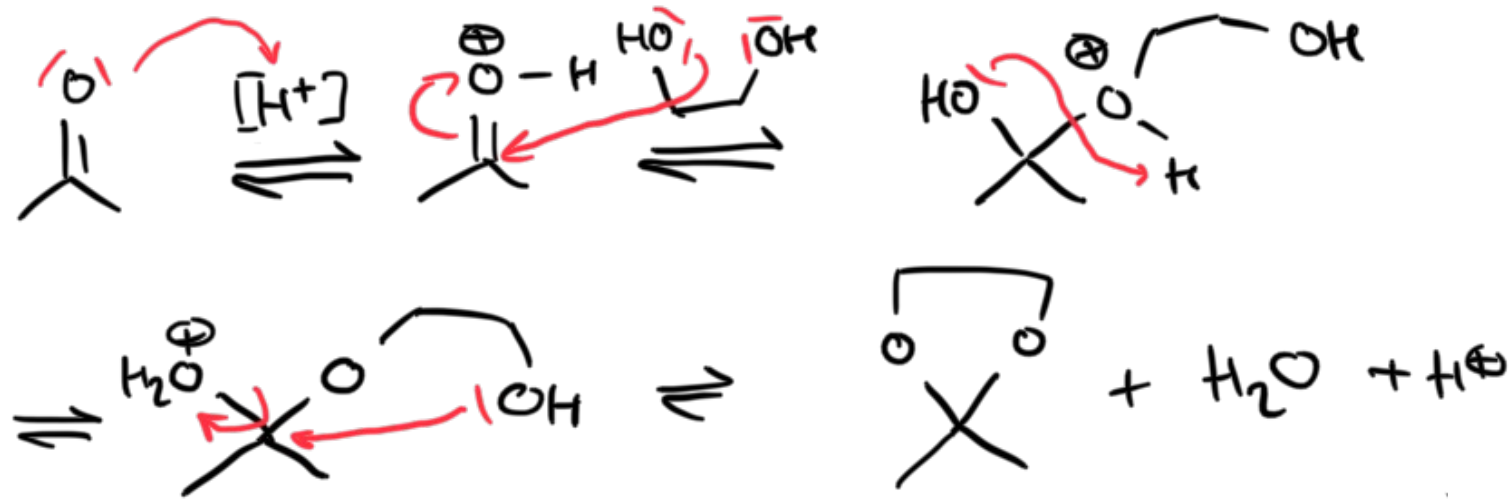
# Knoevenagel - Reaktionen

- Reaktion eines **1,3 - Dicarbonyls** (oder 1,3 - Dinitrils) mit einem anderen **Carbonyl** unter Bildung einer DB.



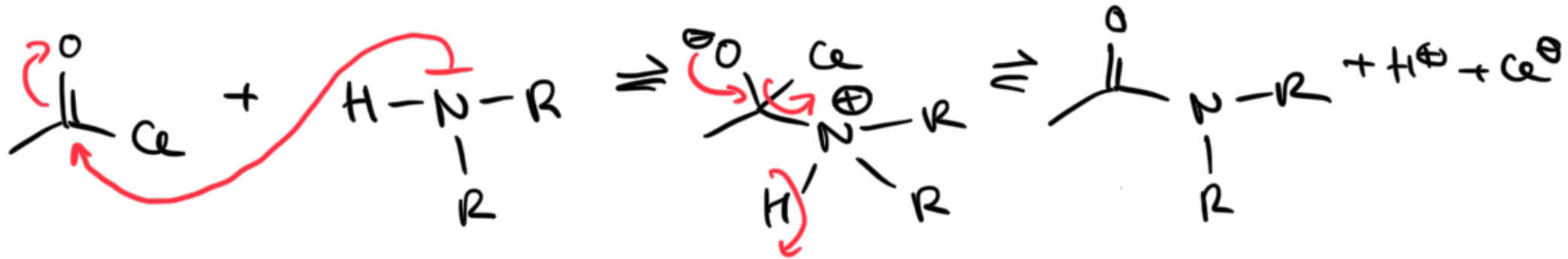
# Acetalbildung

- Reaktion zweier **Alkohol**funktionen (v. a. aus **syn - Diolen**) mit Carbonylen.
- Einsatz als **Schutzgruppe**.
- Analog Bildung von **Dithiolanen** aus zwei **Thiol**funktionen.



# Amidbildung

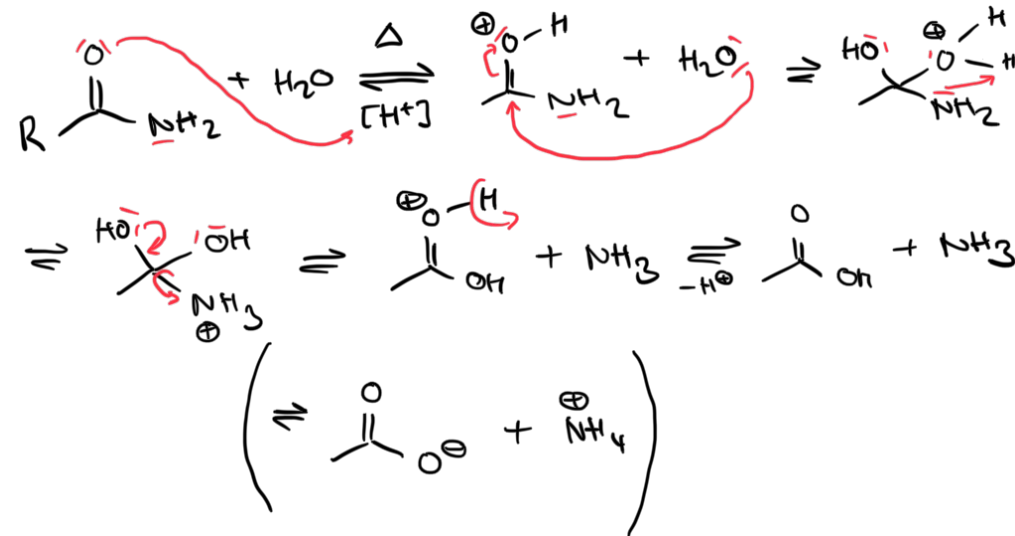
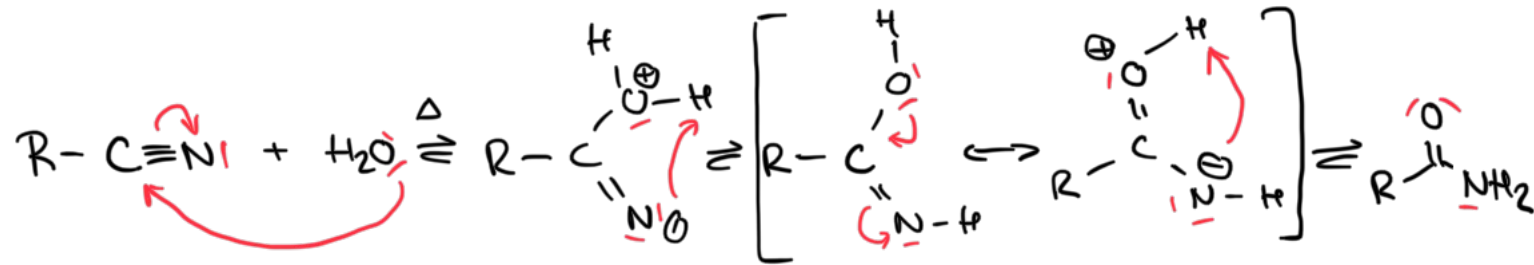
- Aus einem **reaktiven Säurederivat** und einem **Amin** (oder Ammoniak).
- Aus einer **Carbonsäure** und einem **Amin** (oder Ammoniak) unter Zusatz von **DCC** (ohne nur SB - Reaktion).
- Teilweise **Hydrolyse** von **Nitrilen** (siehe dort).



- Amide sind aufgrund ihrer **Mesomerie** („Amid - Resonanz“) äußerst **unreaktiv**. Sie reagieren im Wässrigen weder **sauer** noch **basisch**.

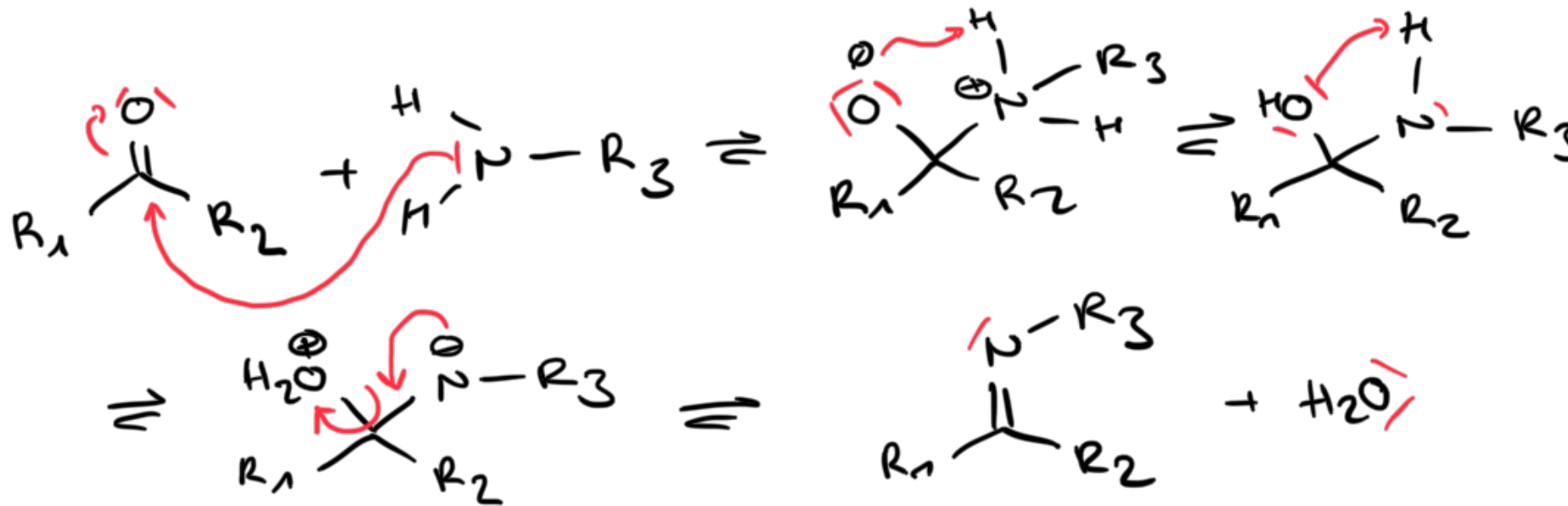
# Hydrolyse von Nitrilen

- Mit **1 Äquivalent** Wasser oder **Alkohol** zum **Amid**.
- Mit **2 Äquivalenten** Wasser oder **Alkohol** zur **Carbonsäure** oder zum **Ester**.
- Beide Reaktionen nur unter **extremen Bedingungen**, da sowohl Nitrile als auch Amide äußerst **stabil** und dadurch **unreaktiv** sind.



# Iminbildung

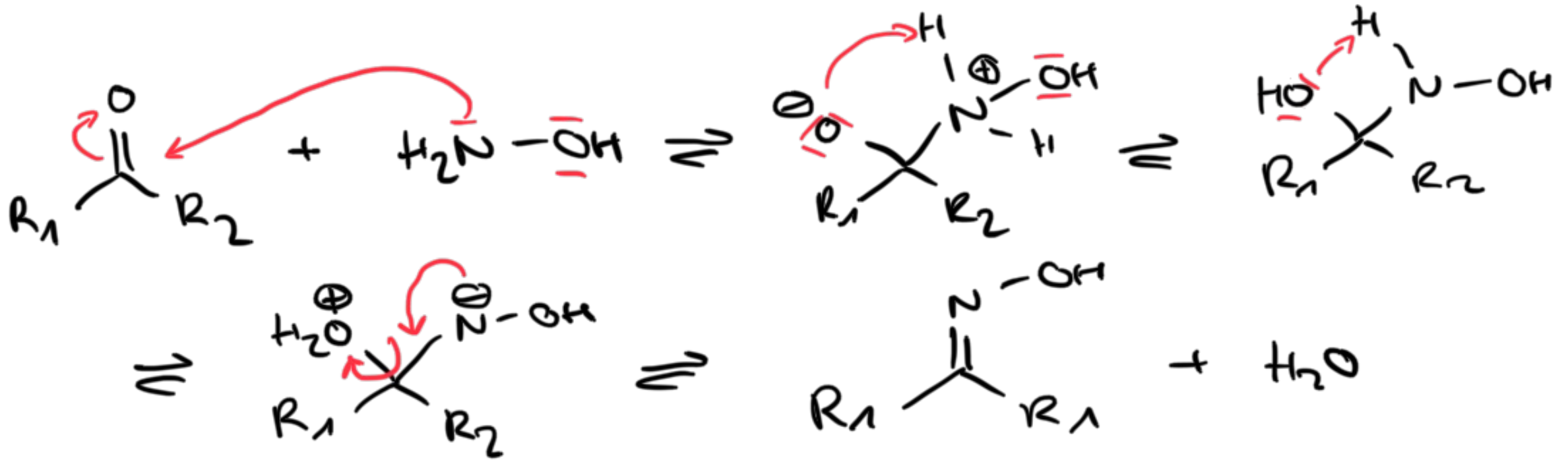
- Aus **primären Amin**en und **Ketonen** oder **Aldehyden**.
- Kein Additions - Eliminierungs - Mechanismus, da eine geeignete **Abgangsgruppe** fehlt.



- Ist  $R^3$  kein H, sondern ein Kohlenstoffrest, spricht man von einer **Schiff - Base**. Diese spielen eine wichtige Rolle bei **Transaminierungsreaktionen** im Körper unter Beteiligung von **Pyridoxalphosphat**.

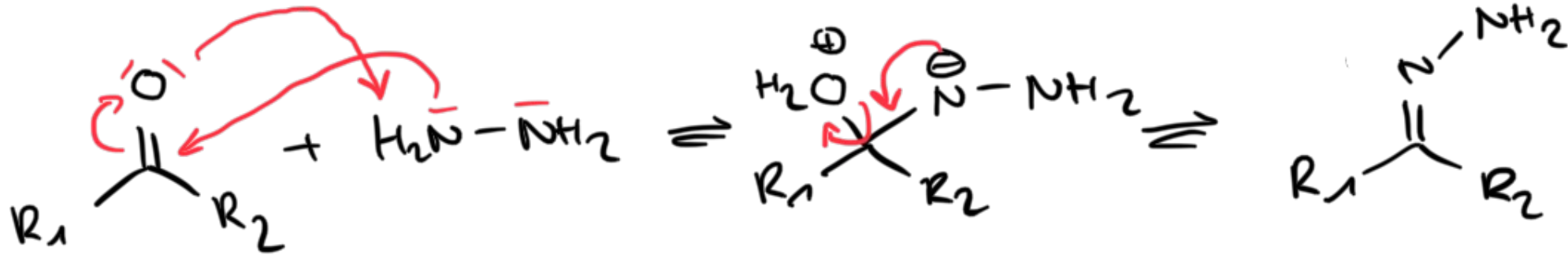
# Oximbildung

- Aus **Ketonen** oder **Aldehyden** und **Hydroxylamin**.
- An der Doppelbindung lässt sich eine **E / Z - Isomerie** feststellen.

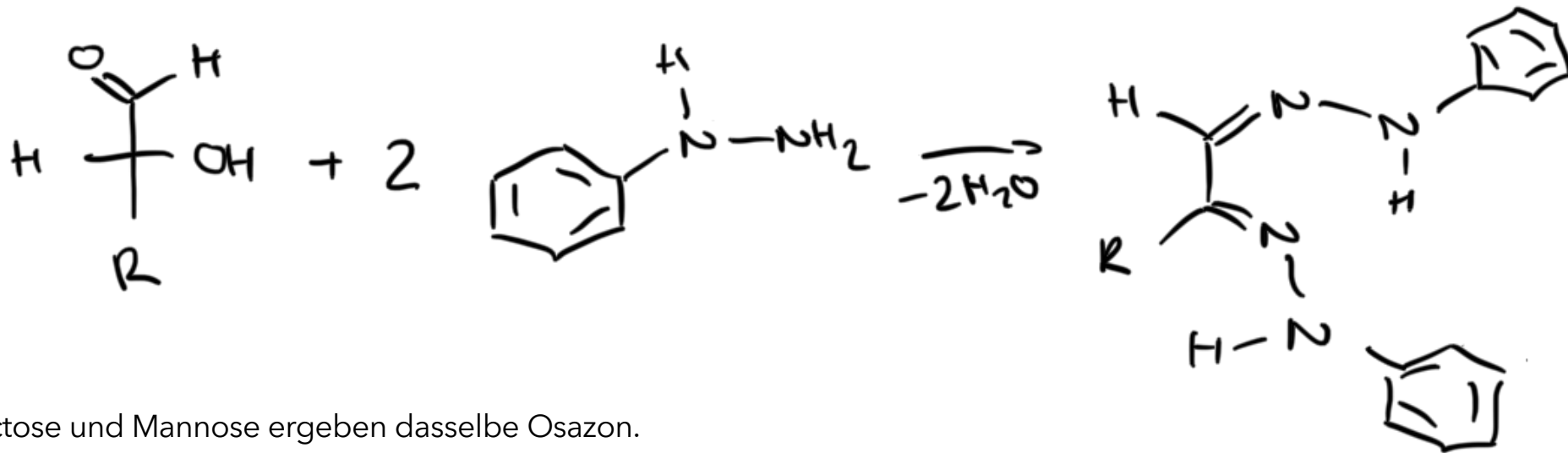


# Hydrazone und Osazone

- **Hydrazone** entstehen aus **Ketonen** oder **Aldehyden** und **Hydrazinen**.



- **Osazone** sind **Phenylhydrazine** von **Zuckern**

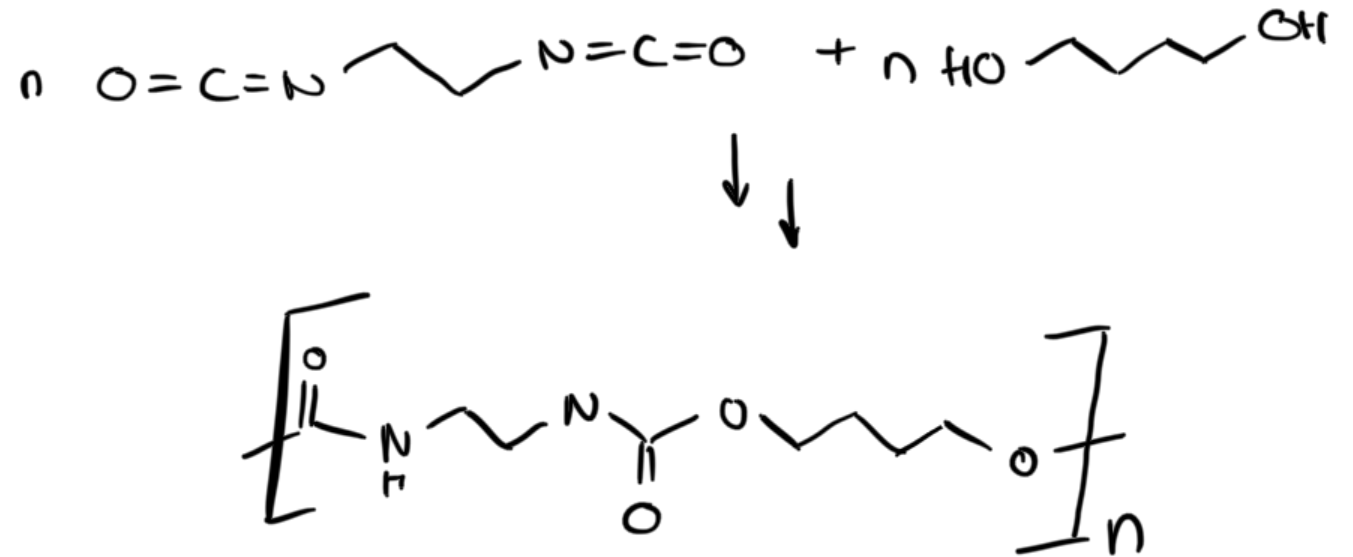
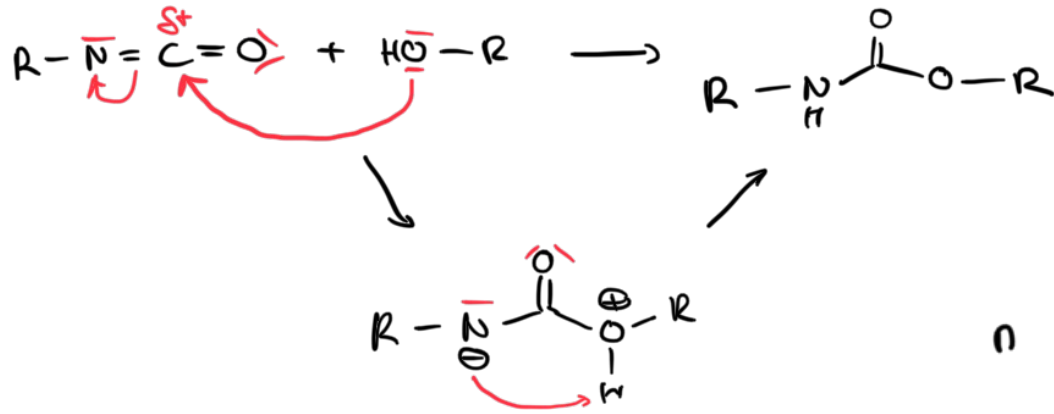


- Glucose, Fructose und Mannose ergeben dasselbe Osazon.



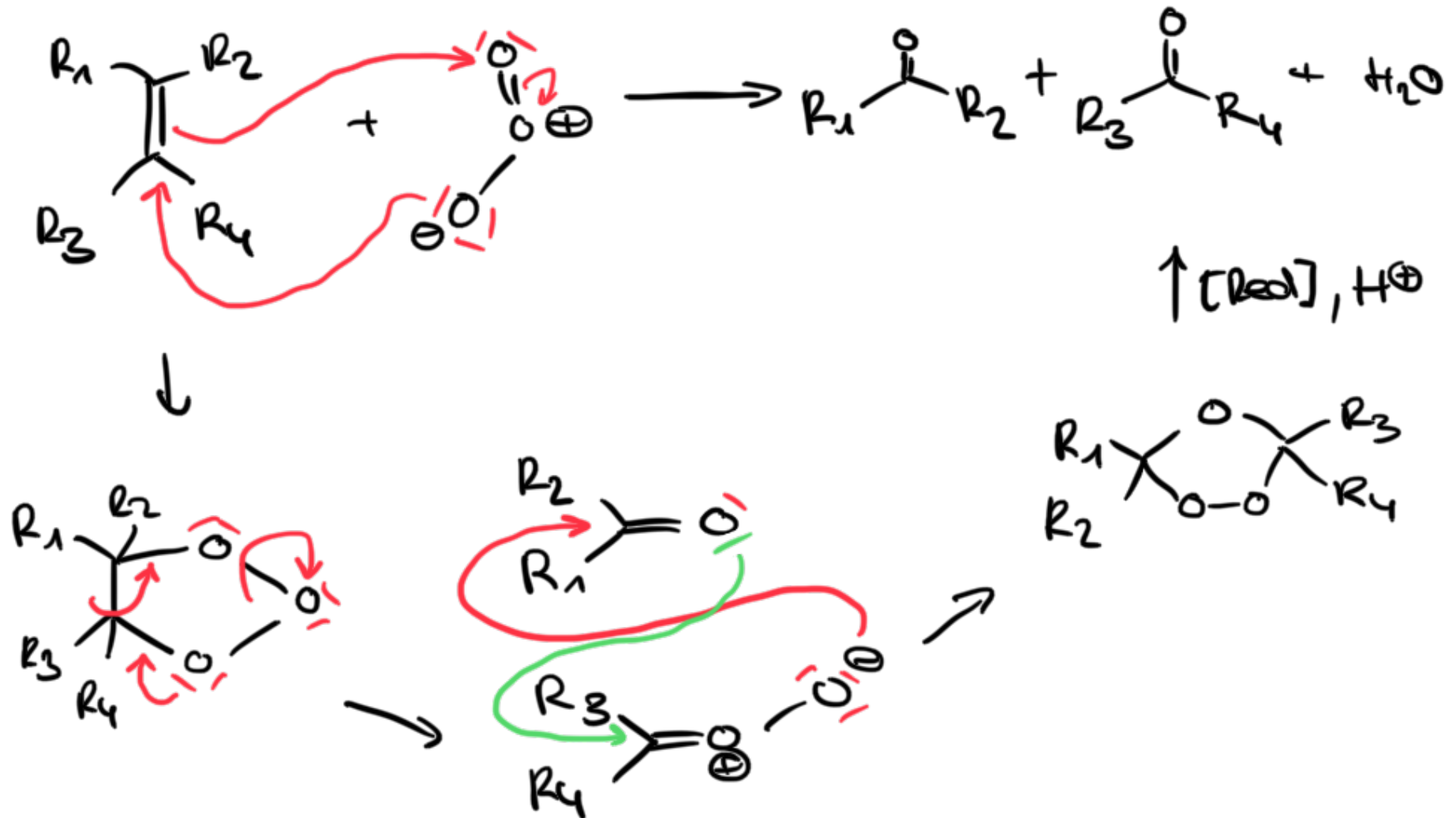
# Bildung von Urethanen

- Urethane (**Carbamate**) sind aus **Isocyanaten** und **Alkoholen** hergestellte Verbindungen, die häufig als **Polymere** verwendet werden.
- Carbamate **fluoreszieren**.
- **Polyurethane** sind wichtige, oft als **Schaum** eingesetzte **Kunststoffe** (z. B. Küchenschwämme, Isolatoren).



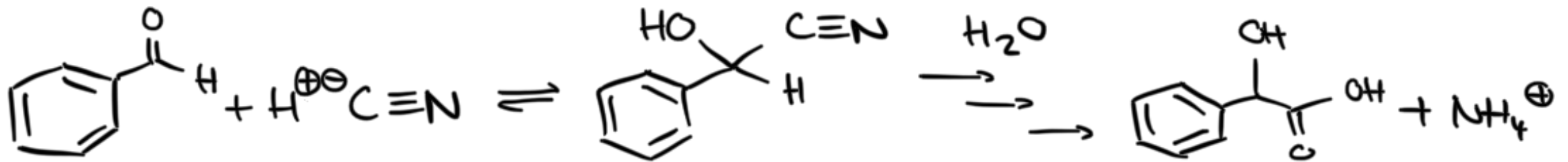
# Ozonolyse

- **Spaltung** an einer **Doppelbindung** zu **zwei Carbonylen**

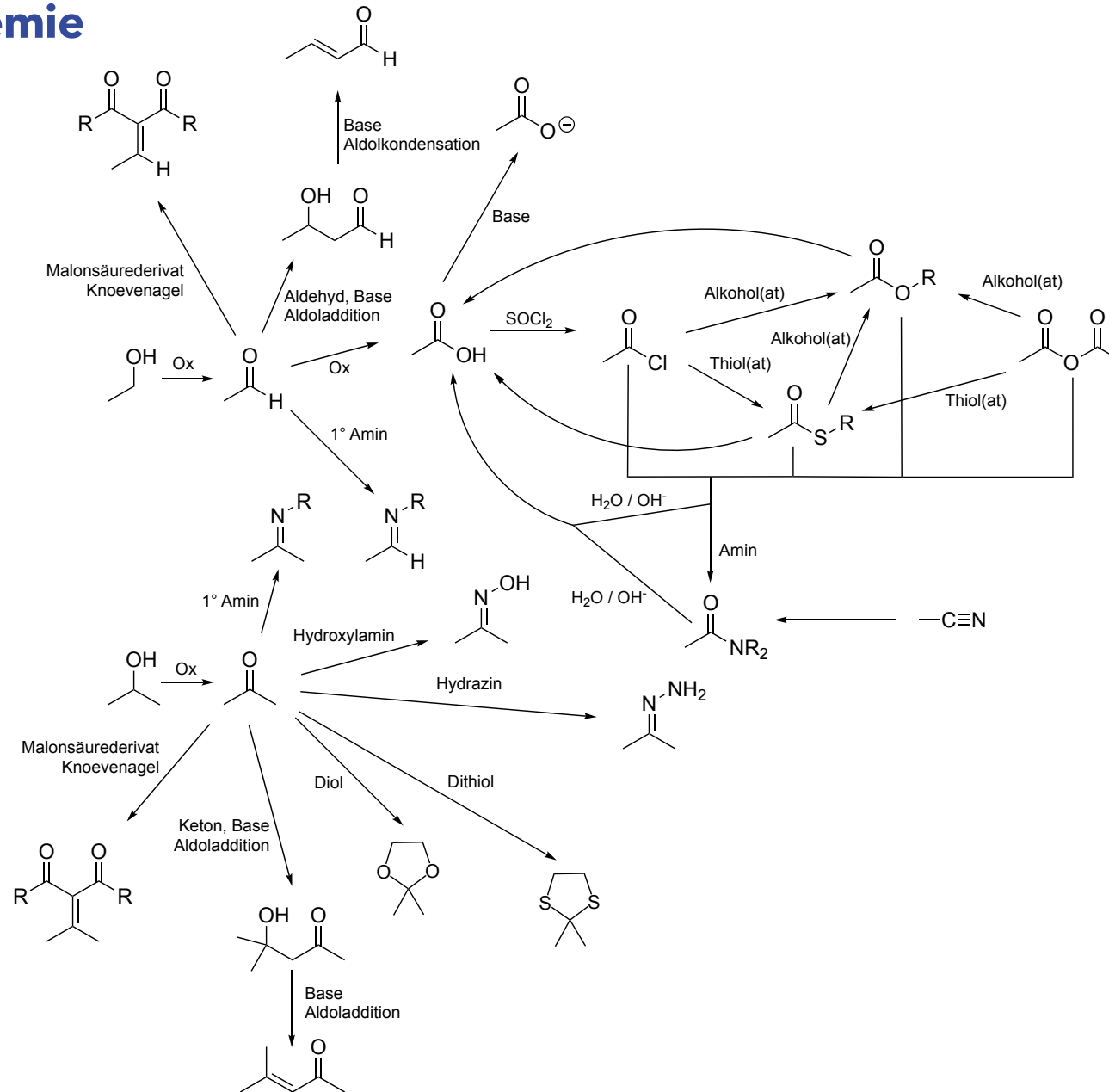


# Kettenverlängerung mit Cyanid

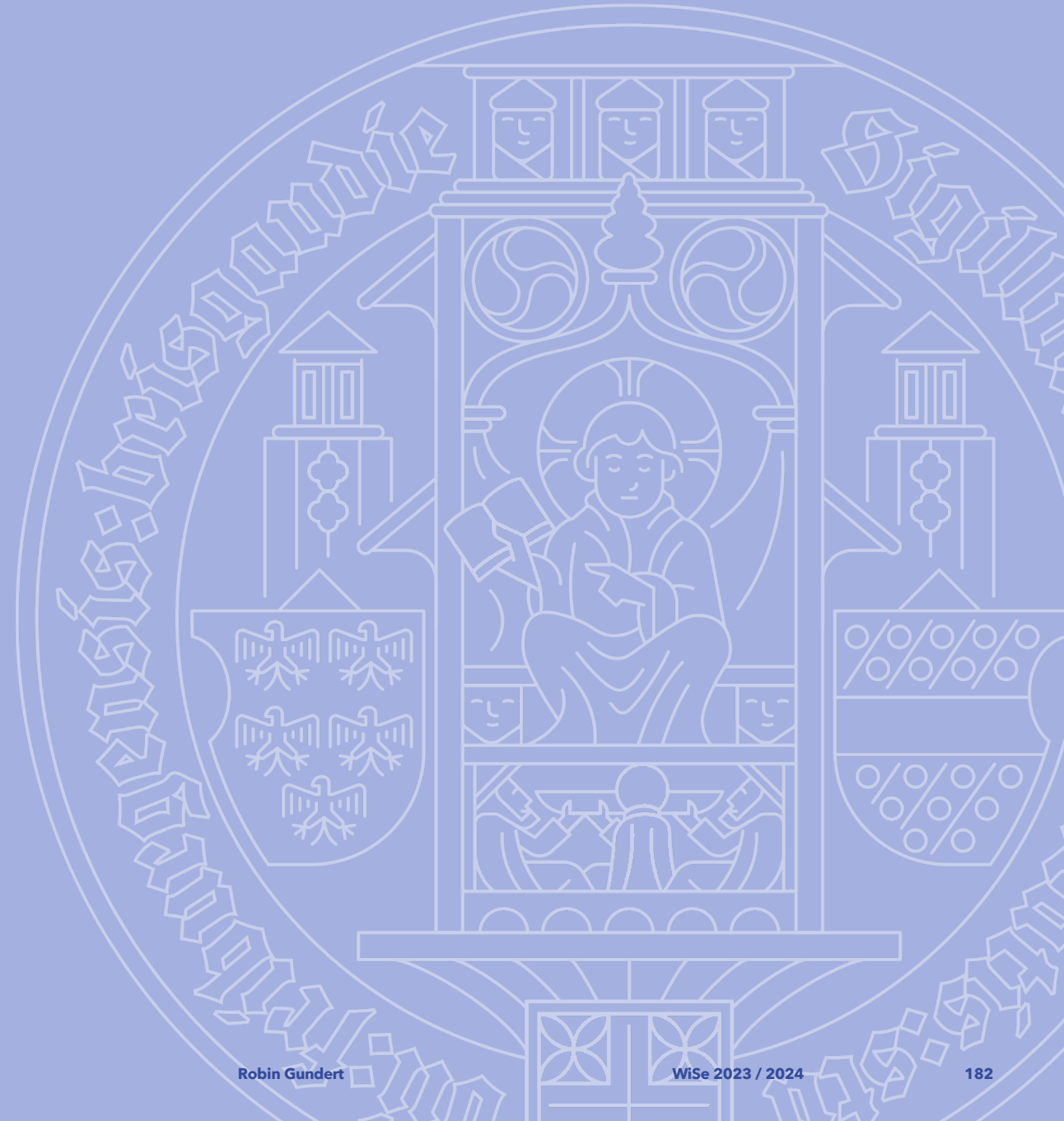
- Addition des Cyanids, dann vollständige Hydrolyse des Nitrils ([siehe dort](#))



# Übersicht Carbonylchemie

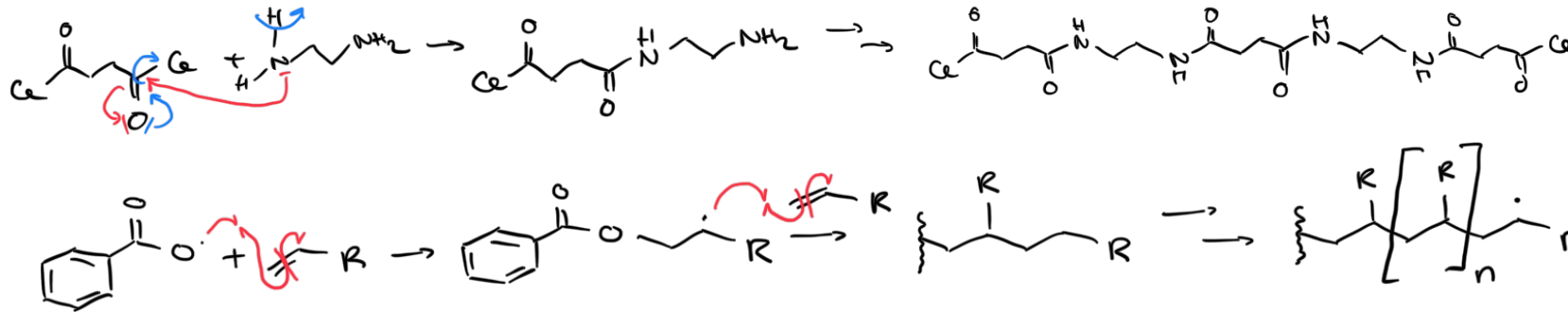


# Polymere

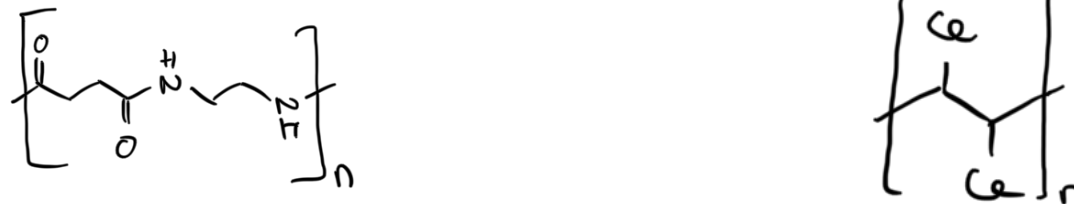


# Polymerisierungen

- Manche Moleküle können **polymerisieren**. Darunter versteht man die Reaktion eines oder mehrerer Bausteine (**Monomere**) zu einem beliebig langen Polymer.
- Um beliebig oft reagieren zu können, muss ein Molekül mindestens **bifunktional** sein, das heißt es muss mindestens zwei Mal reagieren können.
- Die Bifunktionalität muss so sein, dass die **Gruppen zueinander passen**. Im Regelfall sind das ein **Nucleophil** und ein **Elektrophil**. Die Gruppen können, müssen aber nicht am selben Molekül sitzen.
- Als **Nucleophil** kommt typischerweise ein **Säurechlorid** (sehr reaktiv) oder andere Säurederivate in Frage.
- Außerdem können auch **Doppelbindungen** durch **Radikalbildner** polymerisiert werden

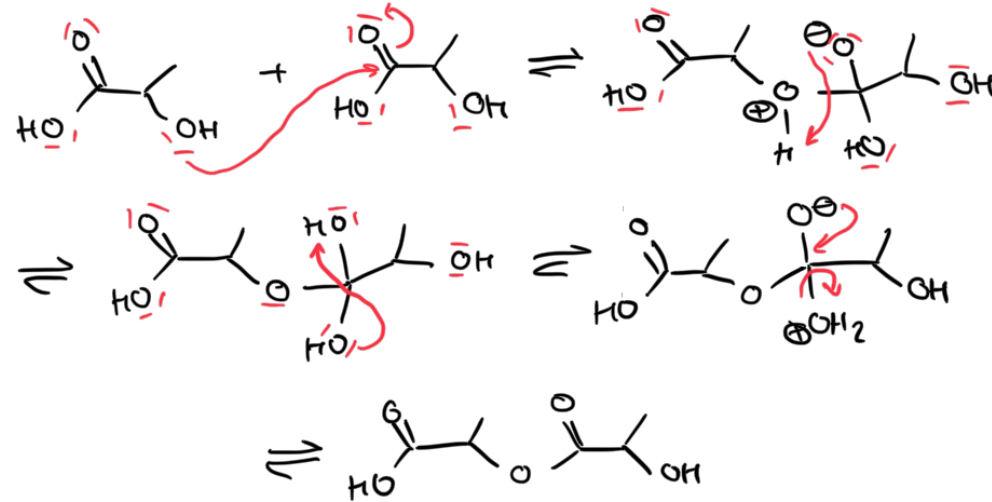


- Polymere werden oft über ein Monomer in einer **eckigen Klammer** mit der **Anzahl der Wiederholungen** (wenn beliebig, dann „n“) eines Bausteins dargestellt:

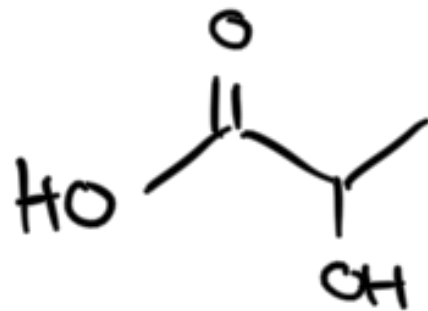


# Poly lactide

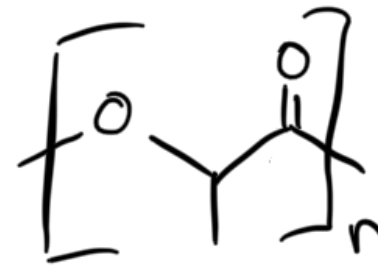
- **Milchsäure** hat sowohl eine nucleophile als auch eine elektrophile funktionelle Gruppe, kann also mit sich selbst ein Polymer bilden:



- Die entstehende **Polymilchsäure**, auch als **Poly lactid** oder **PLA** bezeichnet wird in Kosmetika verwendet, da es die oberste Hautschicht auflockert und das Wachstum der darunterliegenden Schichten fördert. Außerdem ist es Teil von resorbierbarem chirurgischem Nahtmaterial



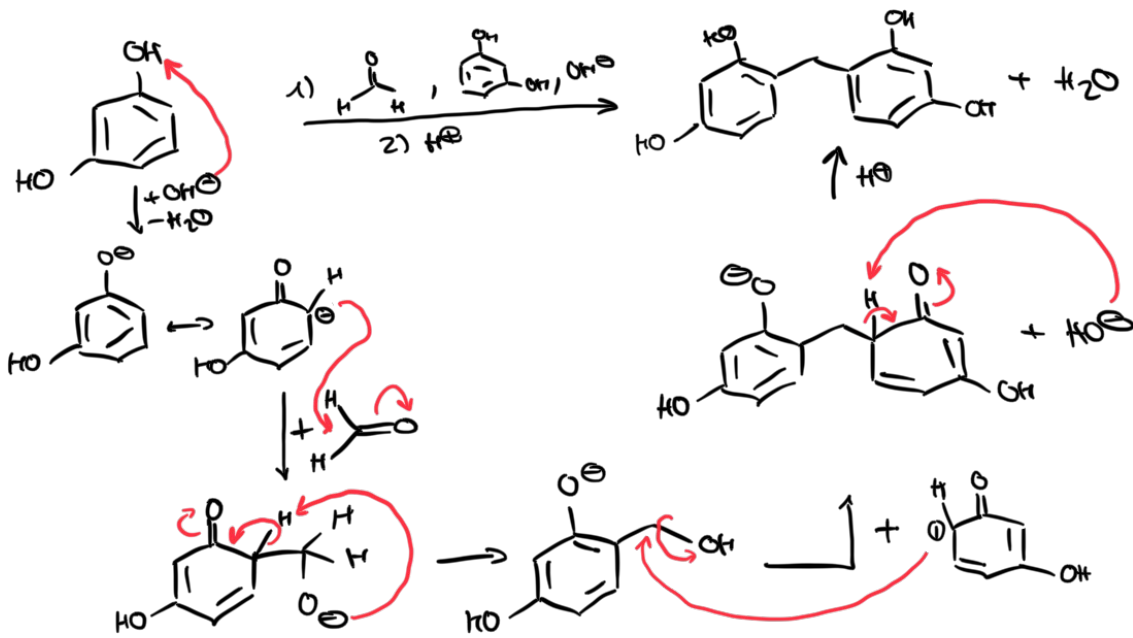
Monomer



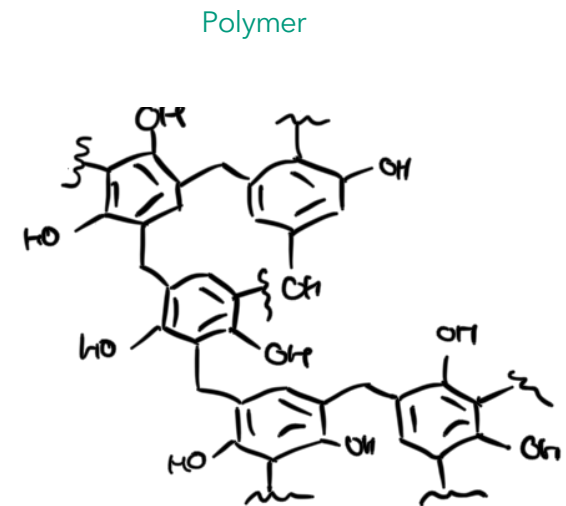
Polymer

# Resolharze

- Resol ist ein selbsthärtendes Kunstharz, das bei der Polymerisation von **Resorcin** mit **Formaldehyd** unter **basischen** Bedingungen entsteht.



Mechanismus

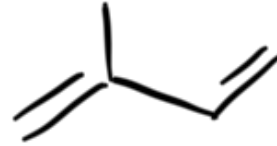


Polymer



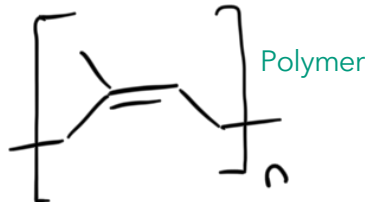
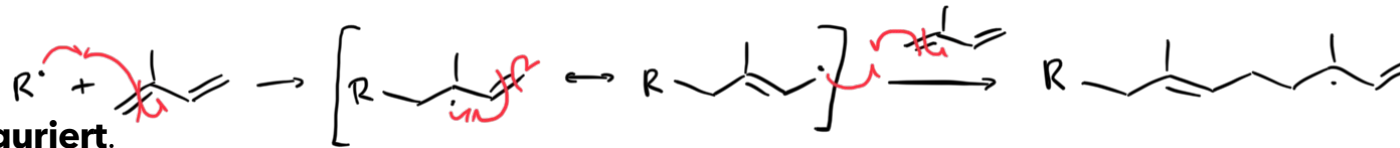
# Isopren und Kautschuk

- Isopren ist **Ausgangssubstanz** für viele wichtige Moleküle wie **Steroide** (Cholesterol, Hormone, ...) oder Terpene (Komponenten von ätherischen Ölen, Carotinoide, ...)



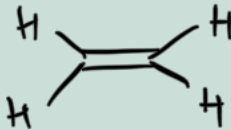
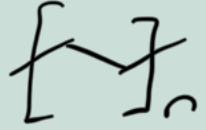
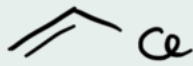



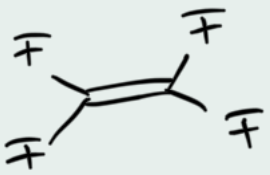
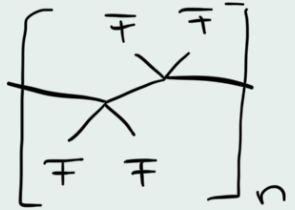
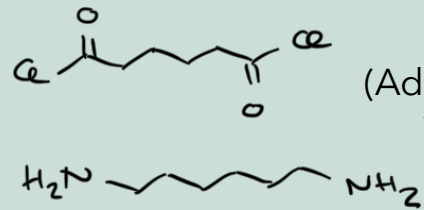
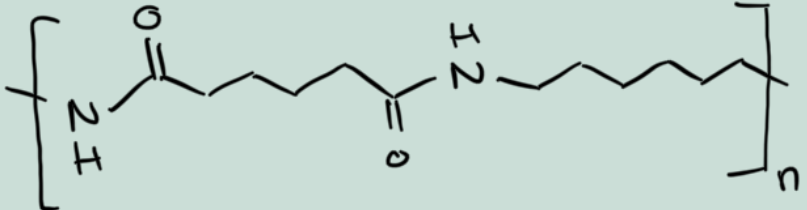
- Der Mensch produziert täglich geschätzt etwa 17 mg Isopren. Es ist der in der Ausatemluft häufigste Kohlenwasserstoff
- Viele Pflanzen produzieren aus Isopren Terpene und Terpenoide, die wichtige Rollen in der Fortpflanzung und im Überleben (Antioxidation, Fraßschutz, ...) spielen. Die Pflanze Dictamnus albus produziert so viel Isopren, dass sie an windstillen Tagen anzündbar ist bzw. sich bei Hitze selbst entzünden kann, sodass man an der Pflanze kleine blaue Flammen sehen kann (die Pflanze nimmt dabei keinen Schaden).
- Da Polymer aus Isopren wird als **Kautschuk** bezeichnet. Naturkautschuk hat ein mittleres Molgewicht von 0,5 bis 2 Tonnen pro Mol

- Kautschuk ist **(Z) - konfiguriert**.



- Kautschuk kann aus dem Milchsaft tropischer Bäume oder synthetisch gewonnen werden und dann zur Herstellung von Gummi verwendet werden.
- Ein anderes Isoprenpolymer ist Guttapercha, dass zahnmedizinisch für provisorische Füllungen und zur Herstellung von Abdrücken verwendet wird

# Weitere Beispiele für Monomere und Polymere

Name	Monomer(e)	Polymer
Polyethylen (PE)	 (Ethen)	
Polyvinylchlorid (PVC)	 (Vinylchlorid)	
Polystyrol / Polystyren (Styropor)	 (Styren)	
Polytetrafluorethylen (PTFE)	 (Tetrafluorethylen)	
Nylon	 (Adipinsäuredichlorid, 1,6 - Hexandiamin)	

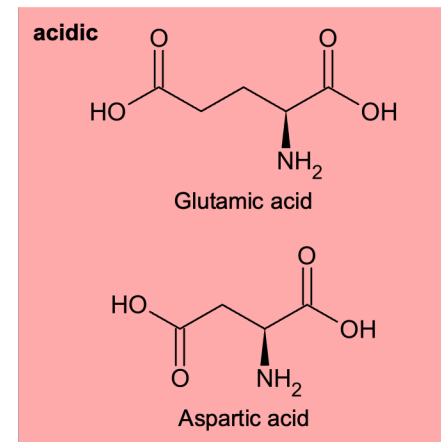
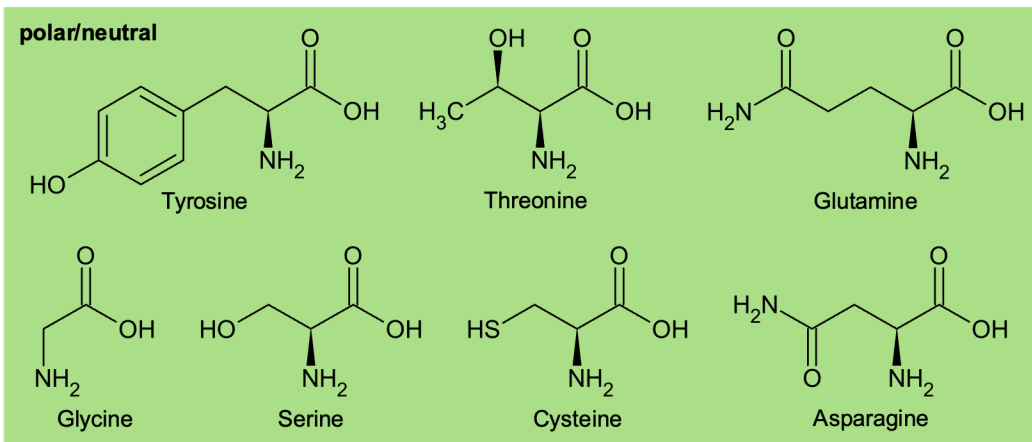
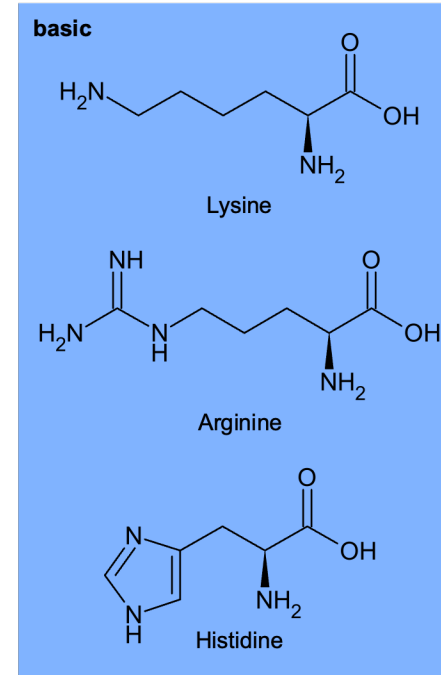
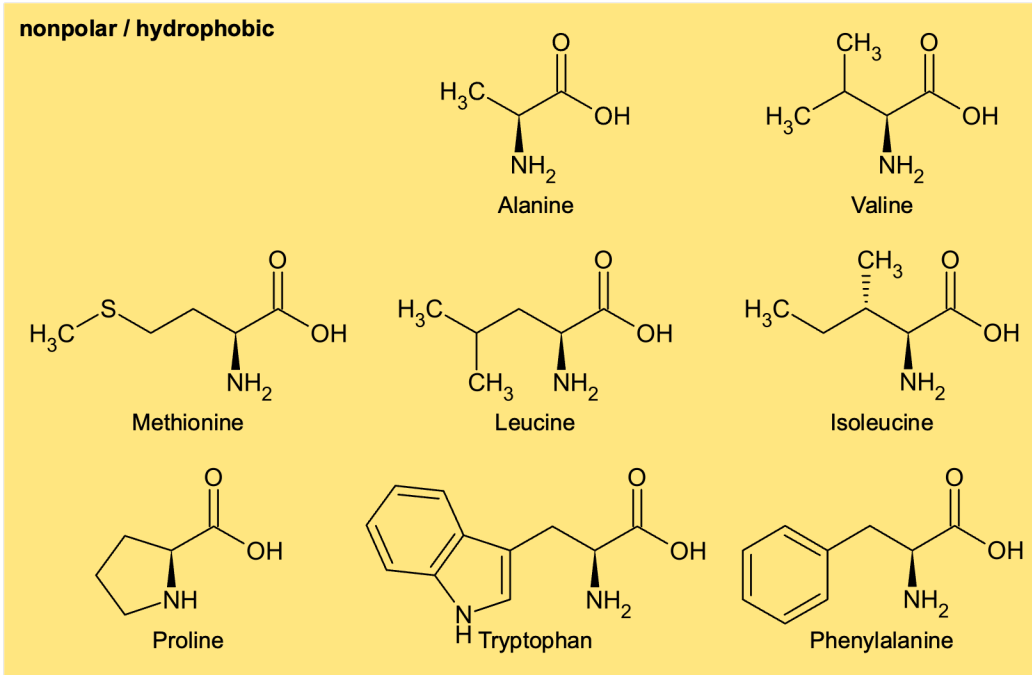
# Biomoleküle

Aminosäuren, Isoelektrischer Punkt, Titration von Aminosäuren, Zucker, Anomere, Mutarotation, Epimerisierung, DNA, Nucleoside, Nucleotide, Fette und Wachse, Amphiphile / Tenside

# Aminosäuren

- **Aminosäuren** sind wichtige Bausteine im Körper
- Sie werden enzymatisch zu **Peptiden** verbunden. Dabei entsteht aus der **Säurefunktion** und der **Aminogruppe** unter **Kondensation** eine **Peptidbindung**, die chemisch gesehen ein **Amid** ist.
- Die **Anzahl** der Aminosäuren in einem Peptid wird über griechische Vorsilben angezeigt: **Di**peptid, **Tri**peptid, ...
- Aminosäuren liegen bei **physiologischem pH** (7) als **Zwitterionen** vor.
- Alle proteinogenen Aminosäuren sind **L - konfiguriert** (Ausnahme: Glycin - nicht Chiral); das entspricht einer **S - Konfiguration** (Ausnahme: Cystein - höhere Priorität von Schwefel).
- In **Prokaryoten** müssen diese Regeln nicht gelten (z. B. D - Alanin und D - Glutaminsäure in Zellwänden).
  
- Besonderheiten: bei **Lysin** und **Arginin** (stärkste basische Funktion) sind die FG der Seitenketten **basischer** als die  $\alpha$  - Aminogruppe.
  
- Durch **Decarboxylierung** (z. B. enzymatisch, normalerweise in  $\alpha$  - Position) kann eine Vielzahl **biogener Amine** (Stoffwechselprodukte mit Aminofunktion) erzeugt werden.
  
- Aminosäuren können mit **Ninhydrin** nachgewiesen werden.

# Aminosäuren: Strukturen und Einteilung



By original: Sponk, modified: isk  
 original source: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Overview\\_proteinogenic\\_amino\\_acids-DE.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Overview_proteinogenic_amino_acids-DE.svg),  
 CC0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=81525486>

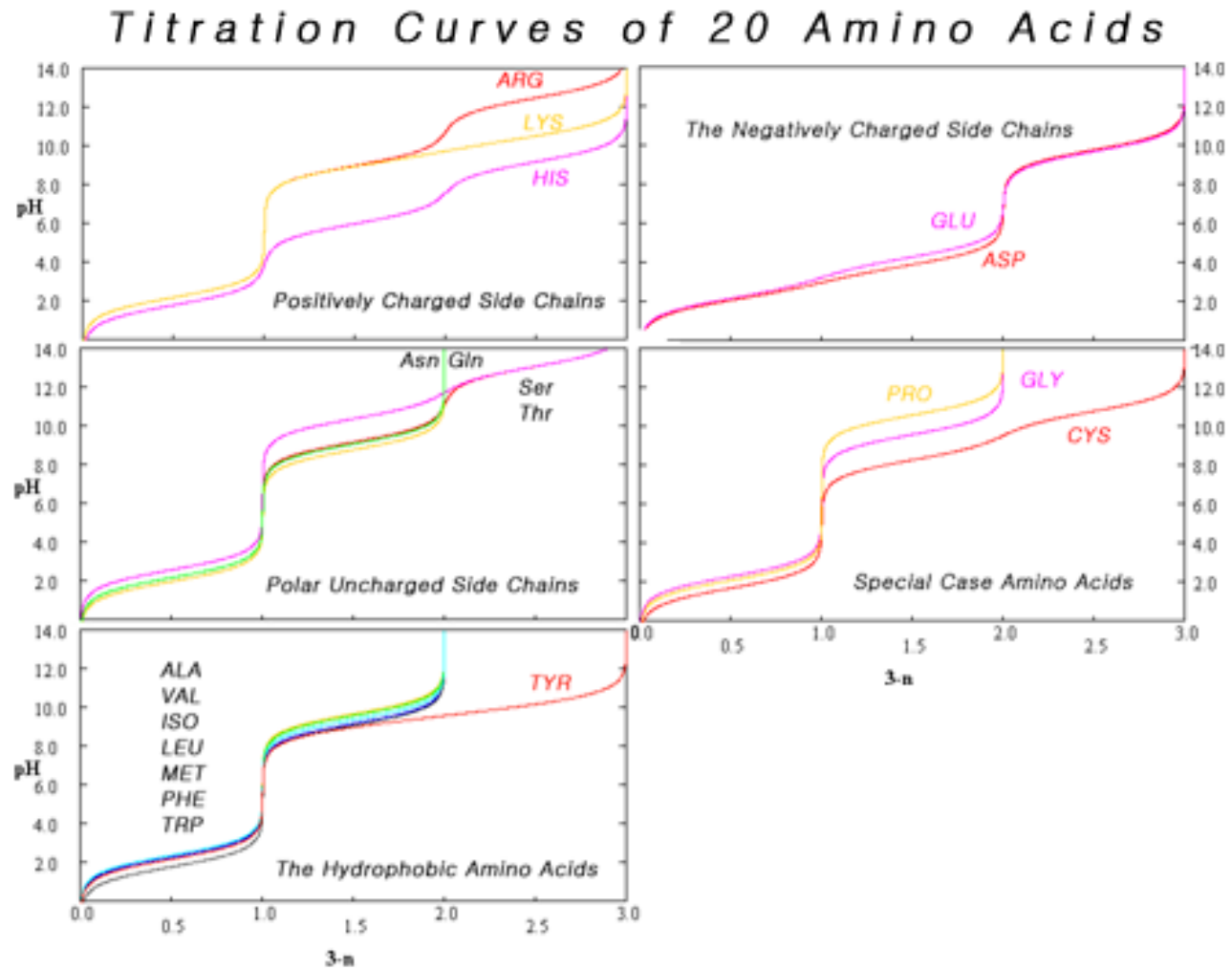
# Isoelektrischer Punkt

- Der isoelektrische Punkt (IEP / IP) ist bei **amphoteren** Molekülen derjenige **pH**, bei dem im Schnitt **über alle Moleküle** positive und negative Ladungen genau ausgeglichen sind.
- Am IEP wandern die Moleküle nicht im **elektrischen Feld**.
- Am IEP sind die Moleküle am schlechtesten **wasserlöslich** (Hydrathüllen destabilisiert).
- Der IEP berechnet sich aus den  $pK_S$  - Werten eines Moleküls über das arithmetische Mittel:

$$IEP = \frac{pK_{S1} + pK_{S2}}{2}$$

- Für Aminosäuren mit **zusätzlicher** saurer oder basischer Funktion werden immer die beiden sauren oder die beiden basischen Funktionen gemittelt. Dazu kann man immer die beiden **näher beieinanderliegenden**  $pK_S$  - Werte verwenden.

# Aminosäuren: Titrationskurven



Von L. Van Warren - Arginin.de, CC BY-SA 3.0,  
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=33936998>

Elektrische Eigenschaften der Aminosäuren<sup>[20]</sup>

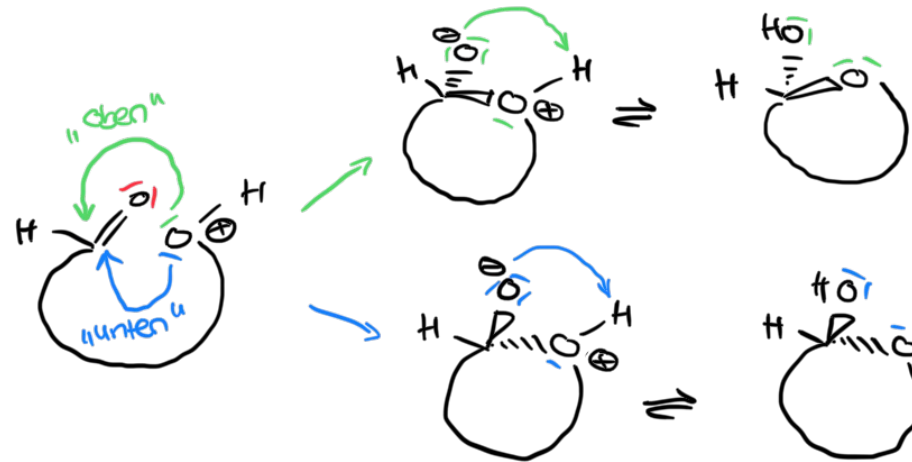
Aminosäure	pK <sub>2</sub> COOH	pK <sub>1</sub> COOH	Isoelektrischer Punkt	pK <sub>1</sub> NH <sub>2</sub>	pK <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
Alanin	–	2,3	6,1	9,9	–
Arginin	–	2,81	10,76	9,09	12,5
Asparagin	–	2,02	5,41	8,80	–
Asparaginsäure	3,65	1,88	2,85	9,60	–
Cystein	8,33 *	1,71	5,05	10,78	–
Glutamin	–	2,17	5,65	9,13	–
Glutaminsäure	4,25	2,19	3,22	9,67	–
Glycin	–	2,21	5,97	9,15	–
Histidin	–	1,78	7,47	8,97	5,97
Isoleucin	–	2,32	5,94	9,76	–
Leucin	–	2,4	5,98	9,6	–
Lysin	–	2,20	9,59	8,90	10,28
Methionin	–	2,28	5,74	9,21	–
Phenylalanin	–	2,58	5,84	9,24	–
Prolin	–	1,99	6,3	10,60	–
Serin	–	2,21	5,68	9,15	–
Threonin	–	2,10	5,60	9,12	–
Tryptophan	–	2,15	5,64	9,12	–
Tyrosin	10,07 **	2,20	5,66	9,11	–
Valin	–	2,30	5,96	9,60	–

\* Thiolgruppe  
 \*\* phenolische Hydroxygruppe

<https://de.wikipedia.org/wiki/Aminosäuren>  
 NUR ZUR VERANSCHAULICHUNG, WERTE NICHT AUSWENDIGLERNEN

# Zucker

- **Zucker** (Bausteine von Glycosiden) sind chirale (oder meso -Verbindungen), aliphatische **Polyole** mit **Aldehyd - (Aldosen)** oder **Ketofunktion (Ketose)**. Sie haben meist einen süßlichen Geschmack.
- **Aldosen** wirken wegen ihrer Aldehyd - Gruppe **reduzierend**.
- Da in einem Zucker sowohl **Nucleophil** (Alkohol) und **Elektrophil** (Carbonyl - C) vorhanden sind, ist eine **reversible, intramolekulare** Reaktion möglich. Zucker können daher **offenkettig** als auch **cyclisch** vorkommen.

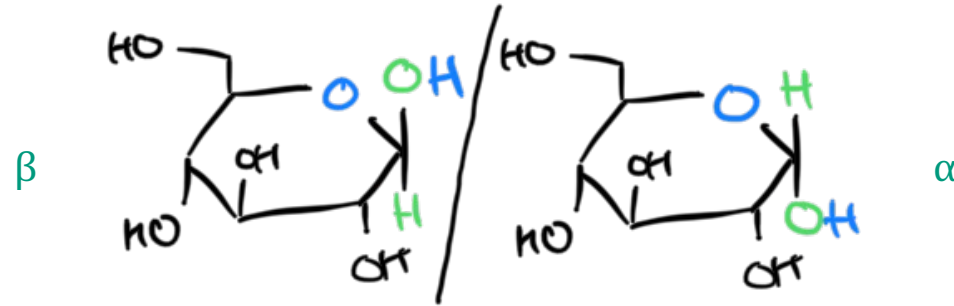


- Werden **Fünfringe** gebildet, nennt man den Zucker eine **Furanose**, Sechsringe werden **Pyranosen** genannt.
- Beim **Ringschluss** entsteht am ehemaligen Carbonyl - C eine OH - Gruppe sowie ein neues **Stereozentrum**. Dieses wird als **anomeres Zentrum** bezeichnet.
- Solange die **Halbacetalstruktur** vorhanden ist und das anomere Zentrum einen **Wasserstoff** als Substituenten trägt, kann über das **GGW** das lineare **Aldehyd** wieder zurückgebildet werden.
- Je nach dem, ob der Alkohol „von oben“ oder „von unten“ angreift, ergibt sich eine andere **Konfiguration** (R / S). Meist ist eine Konfiguration bevorzugt (→ Stabilität der Sesselkonformation), grundsätzlich ist jedoch beides möglich und es stellt sich ein GGW zwischen R und S ein.



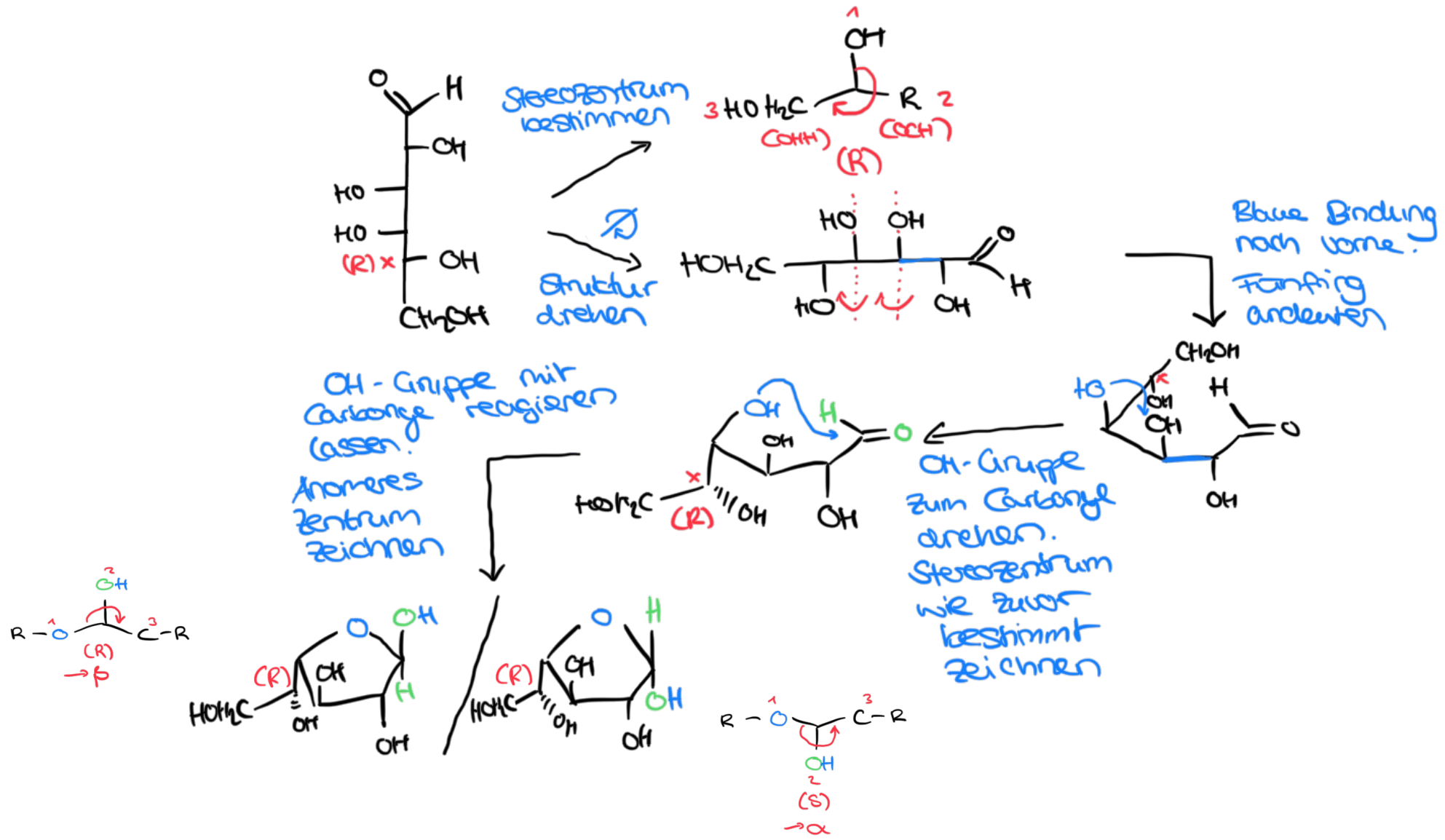
# Anomere und Mutarotation

- Bei jedem **Ringschluss** eines Zuckers wird der Kohlenstoff, an dem die Carbonylfunktion saß, zu einem potentiellen **Stereozentrum**.
- Je nach Seite, von der das Carbonyl - C angegriffen wird, ist das entstehende Sterozentrum R - oder S - konfiguriert. Die beiden hier möglichen Diastereomere bezeichnet man **Anomere**.
- Wird ein Anomer in eine **wässrige Lösung** gegeben, stellt sich ein **GGW** zwischen den Anomeren ein, da der Ringschluss reversibel ist.
- Hat das **anomere Zentrum** die **selbe Konfiguration** wie das **am weitesten entfernte Chiralitätszentrum**, spricht man vom  **$\beta$  - Anomer**. Ist die Konfiguration **unterschiedlich**, handelt es sich um das  **$\alpha$  - Anomer**.

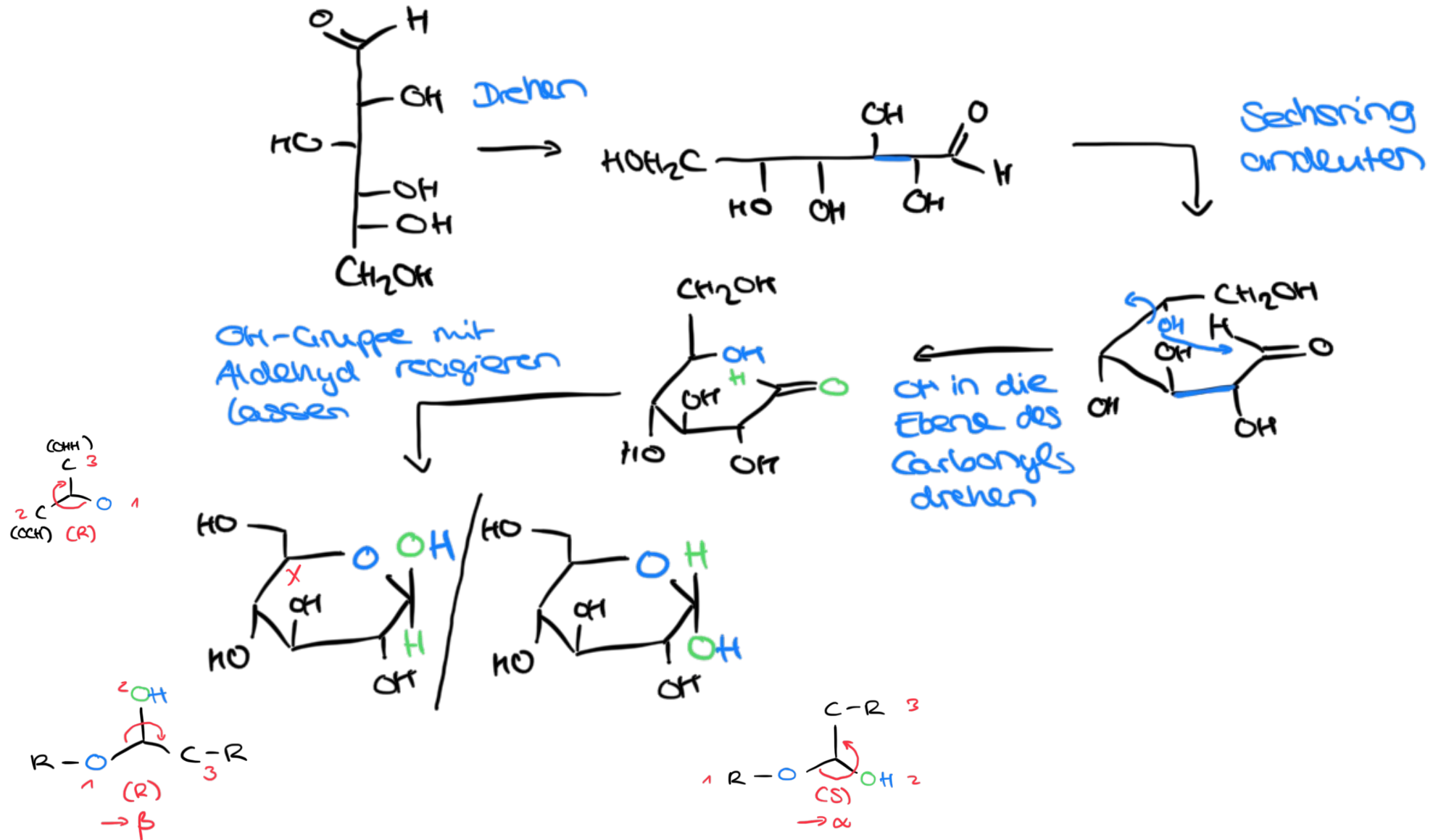


- **Faustregel** für **physiologische** Zucker: Zeigen der Rest und die anomere OH - Gruppe in die **gleiche Richtung**, handelt es sich um das  **$\beta$  - Anomer**
- Da das reine Anomer linear polarisiertes Licht um einen anderen Betrag dreht als das Anomerengemisch, ändert sich der Drehwinkel, wenn ein reines Anomer in Lösung gegeben wird (siehe auch **Polarimetrie**). Man nennt dieses Phänomen **Mutarotation**. Sie läuft Säure - oder Basenkatalysiert ab.

# Erstellung der Fischer - Projektion für Furanosen

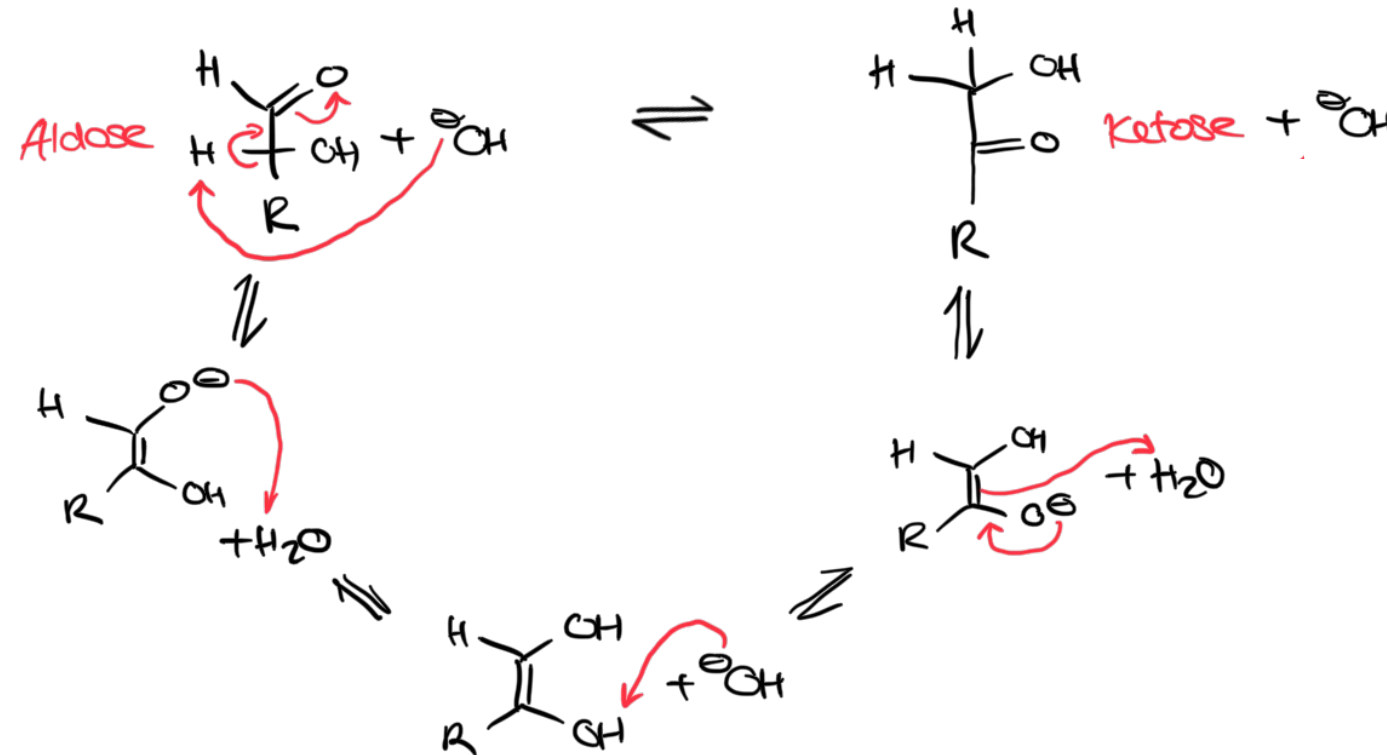


# Erstellung der Fischer - Projektion für Pyranosen



# Epimerisierung von Zuckern

- In Lösung ist unter Katalyse die **Umwandlung** von **Ketosen** in **Aldosen** oder umgekehrt möglich.
- Im **Organismus** findet die Katalyse **enzymatisch** statt.
- Im Labor kann die Katalyse durch eine **Base** erfolgen.
- Die Umwandlung geschieht über eine **Umlagerung**.

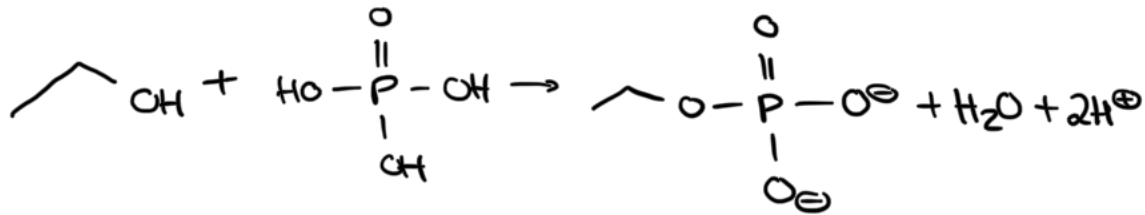


# Ester und Anhydride anorganischer Säuren

- Anorganische Säuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure finden sich in Form ihrer konjugierten Basen auch in der Organischen Chemie

## Ester

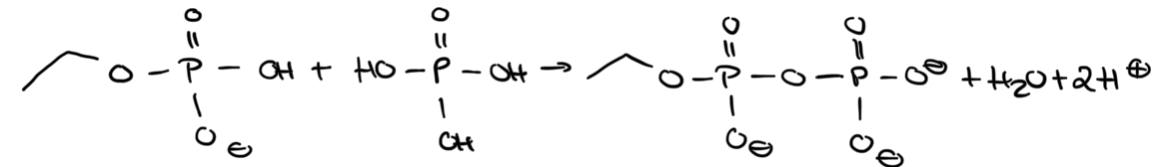
- Ester sind die Kondensationsprodukte von **Alkoholen** und **Säuren**. Die Säure kann auch eine anorganische sein. Es bilden sich Bindungen des Musters **C - O - Heteroatom** (S / P / N)



- Anhydridbindungen sind leichter zu spalten (vgl. [Carbonylaktivitätsreihe](#)) und haben dadurch ein höheres **Gruppenübertragungspotential**, aber eine geringere **Bindungsenergie** als Esterbindungen.
- Es gibt auch Funktionelle Gruppen des Musters C - Heteroatom. Diese sind weder Ester noch Anhydride.

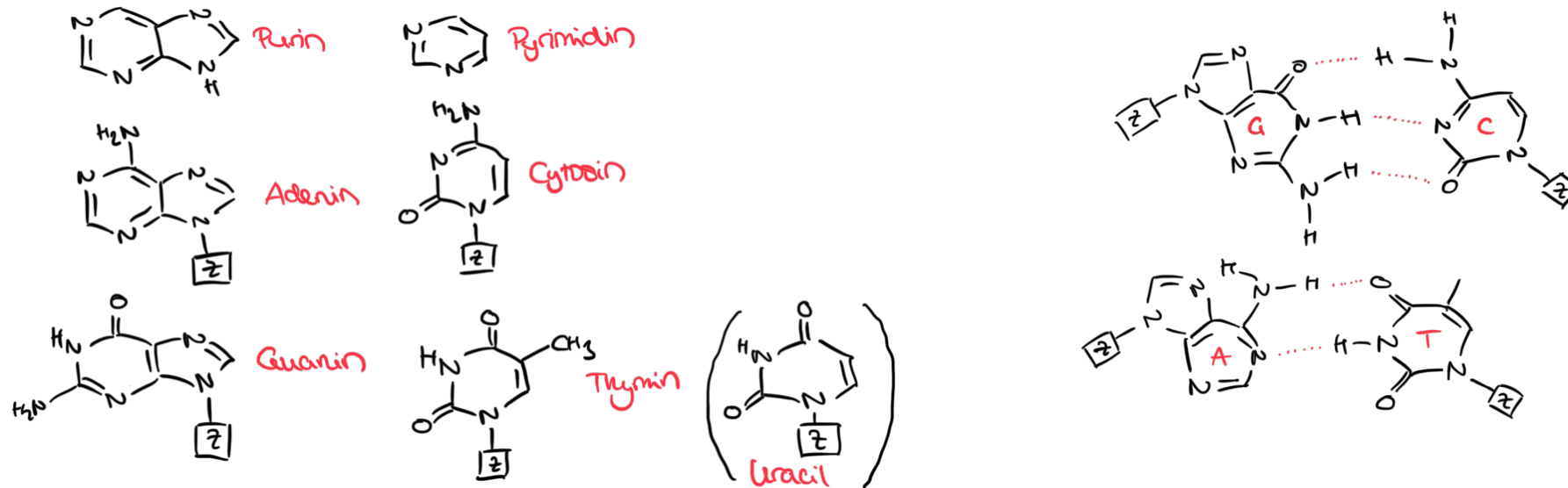
## Anhydride

- Anhydride sind Reaktionsprodukte von zwei **Säuren**. An einen anorganischen Ester kann ein weiteres Molekül der konjugierten Base angefügt werden.
- Formal haben damit zwei Säuren miteinander unter Wasserabspaltung reagiert, es handelt sich also um ein **Anhydrid**.
- Die Bindung hat das Muster **Heteroatom - O - Heteroatom**.



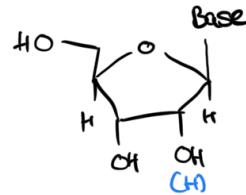
# DNA - Basen

- In allen Lebewesen codieren **fünf Basen** die gesamte genetische Information.
- Die Basen sind **Derivate** von **Purin** oder **Pyrimidin**.
- Zwischen einem **Basenpaar** kommt es nach **Watson - Crick** zur Ausbildung von **Wasserstoffbrücken**.
- **Adenin** und **Thymin** (RNA: **Uracil**) bilden immer **2 Wasserstoffbrücken**.
- **Guanin** und **Cytosin** bilden immer **3 Wasserstoffbrücken**.
- Neben diesen Watson - Crick - Basenpaaren sind (v. a. in RNA) außerdem **Nicht - Watson - Crick - Basenpaare** möglich, wie beispielsweise zwischen A und A sowie zwischen U und C. Außerdem ist eine alternative Hoogsteen - Paarung zwischen A und T möglich.

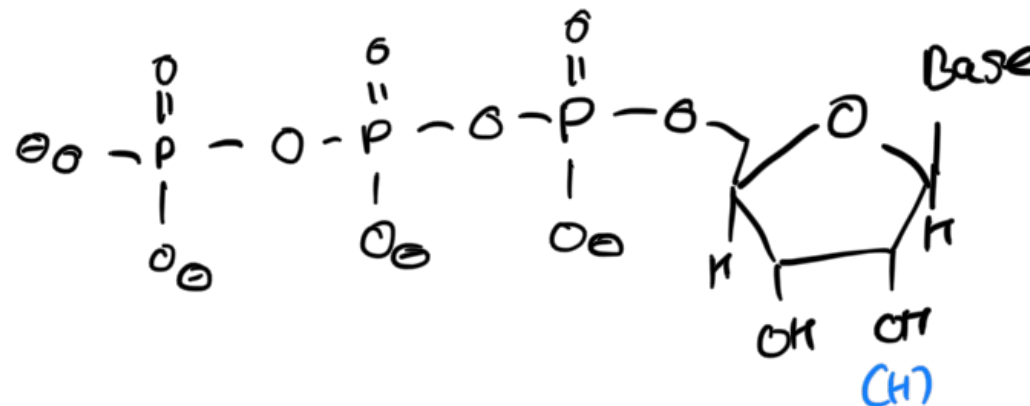


# Nucleoside, Nucleotide

- Als **Nucleoside** bezeichnet man **DNA - Basen**, die mit **Ribose** oder **Desoxyribose** verbunden ist.

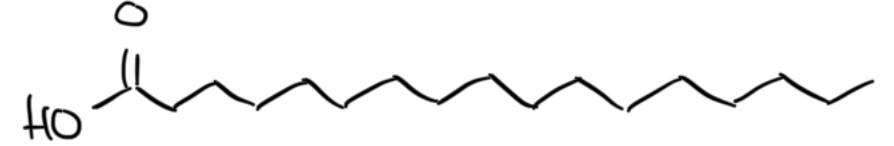


- Hier bindet ein **Zucker** an ein **Stickstoffatom** (der Base). Man spricht daher von einer **N-glycosidischen Bindung**.
- Analog kann der Zucker an ein **Sauerstoffatom** gebunden sein. Dann spricht man von einer **O-glycosidischen Bindung**.
- Das anomere Zentrum ist  **$\beta$ -Konfiguriert** (beide Stereozentren R)
- Sind an den **Zucker** noch ein bis drei **Phosphatreste** gebunden, spricht man von **Nucleotiden**.

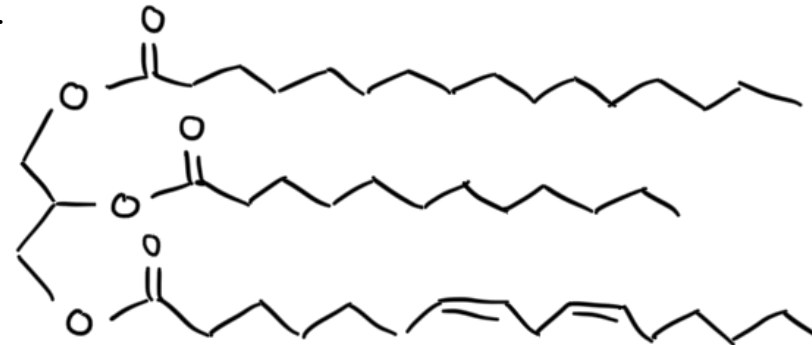


# Fettsäuren, Fette, Wachse

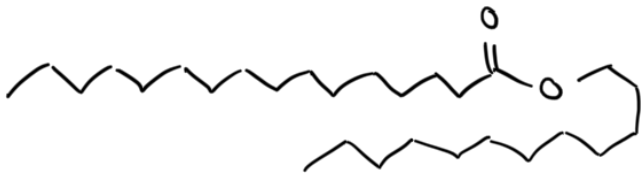
- **Fettsäuren** sind lange, normalerweise unverzweigte, **gesättigte** oder **ungesättigte Carbonsäuren** von **Alkanen**



- **Fette** sind **Glycerolfettsäureester** (auch Glyceride genannt). Es können, müssen aber nicht, alle OH - Gruppen des Glycerols verestert sein. Die Fettsäuren können, müssen aber nicht, die gleichen sein.



- **Wachse** sind **Ester** von **Fettsäuren** und **Fettalkoholen**.

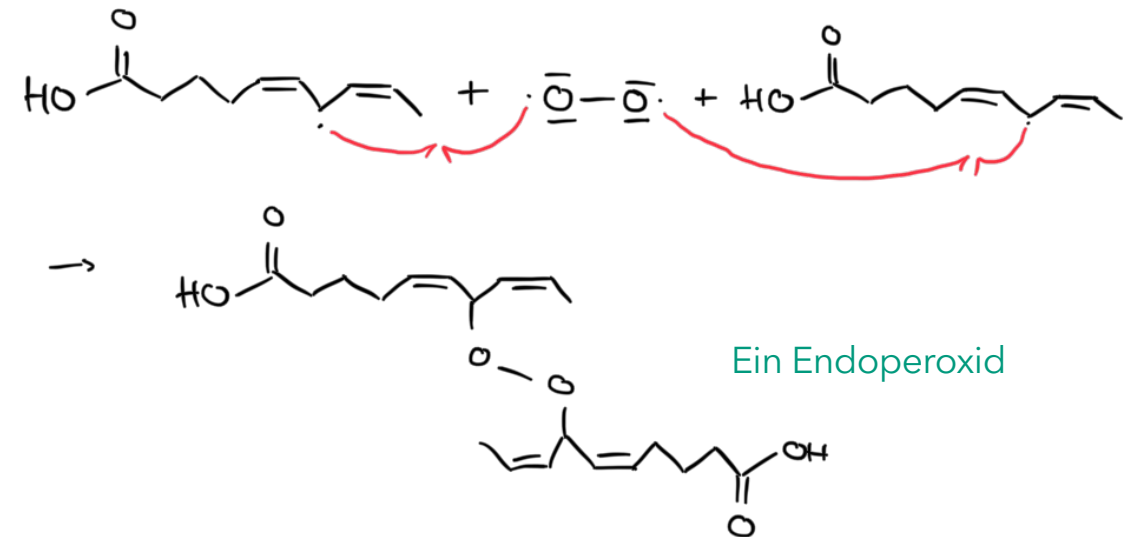
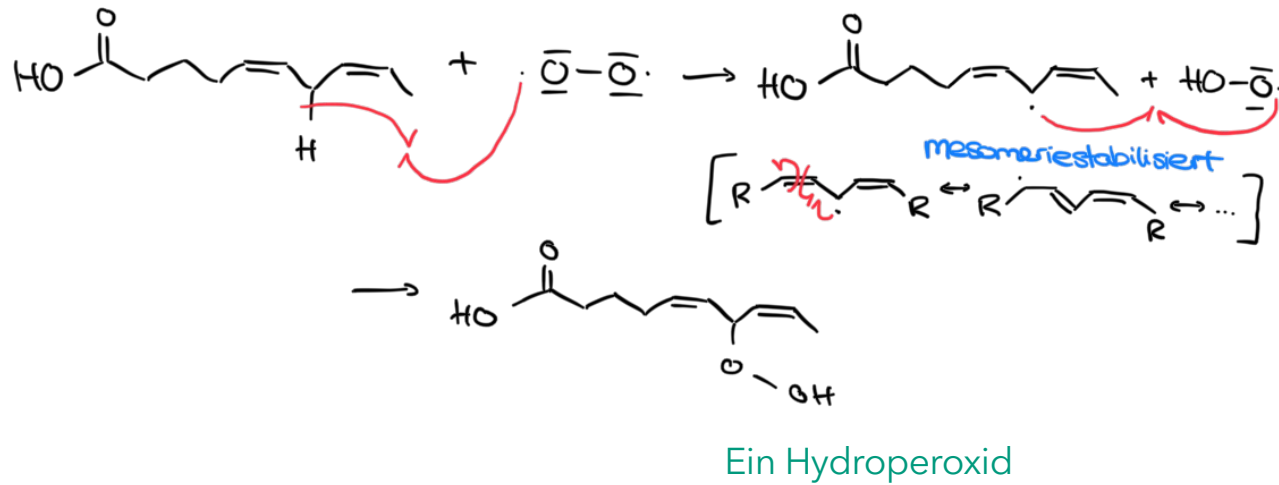


- **Reine Fette** und **Wachse** sind **farb** - und **geruchlos**. Diese Eigenschaften kommen von **Verunreinigungen** (tierische oder pflanzliche Sekundärstoffe, Oxidationsprodukte)



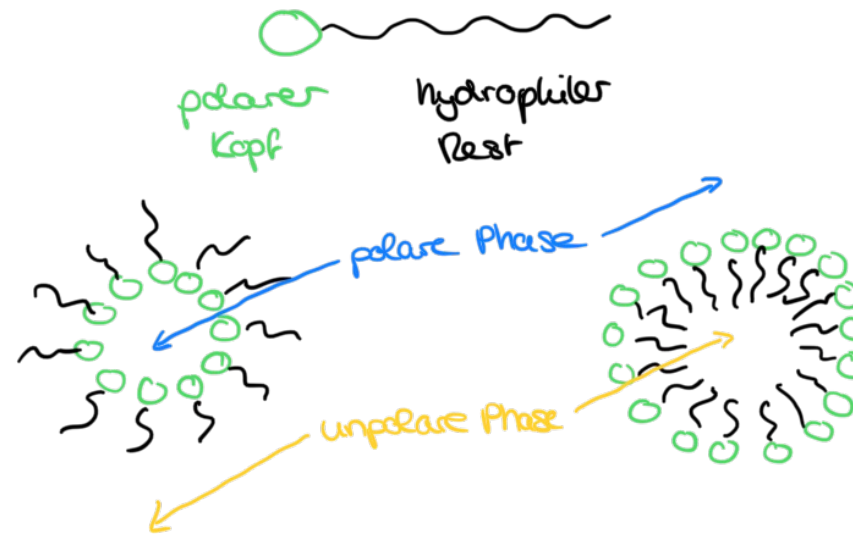
# Autoxidation

- **Fette** (vor allem ungesättigte) sind **oxidationsempfindlich**, auch gegenüber Luftsauerstoff.
- Die Oxidation von Fetten oder Fettsäuren mit Luftsauerstoff verläuft **radikalisch** und wird als Autoxidation bezeichnet.
- Besonders **reaktiv** sind **allylische Stellungen** zu **Doppelbindungen**, auch die  **$\alpha$  - Position** der Carbonsäure ist etwas reaktiver.
- Die Autoxidation ist die Reaktion, die beim **Ranzigwerden** von Fetten abläuft.



# Amphiphile, Tenside, Seifen

- Alle **amphiphilen** Moleküle, also solche die sowohl **polare** als auch **unpolare** Molekülteile haben, kann man als **Seife** nutzen. Man nennt sie auch **Tenside**, da sie die **Oberflächenspannung** (surface tension) herabsetzen.
- Sie sind **Lösungsvermittler** zwischen einer polaren und einer unpolaren Phase.
- In Lösung bilden sie **Micellen**, kugelförmige Gebilde, die Moleküle umschließen können.



- **Natriumsalze** von Fettsäuren bezeichnet man als **Kernseifen**.
- **Kaliumsalze** von Fettsäuren bezeichnet man als **Schmierseifen**.
- Seifen mit **Ammoniumgruppen** und **negativ** geladenem **Gegenion** bezeichnet man als **Invertseifen**.

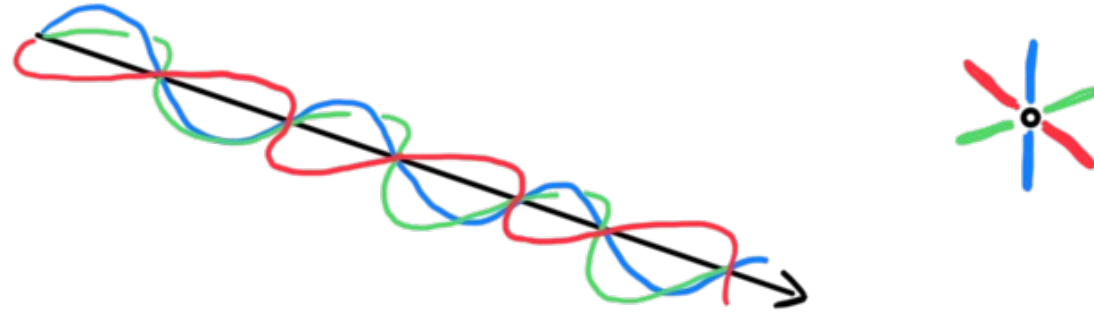
# Analytik

Polarimetrie, Photometrie, UV - Vis - Spektroskopie, Chromatographische Methoden, Dünnschichtchromatographie, Ionenchromatographie

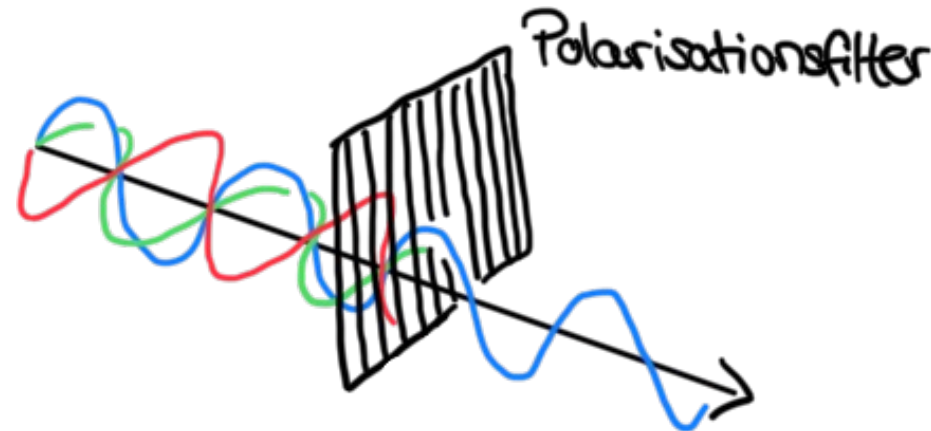


# Linear polarisiertes Licht

- Auch **Licht** kann als eine **chirale Umgebung** aufgefasst werden, mit der chirale Moleküle **interagieren** können.
- Licht ist eine Mischung vieler elektromagnetischer Wellen, die normal in vielen einzelnen Schwingungsebenen schwingen. In diesem Zustand bezeichnet man das Licht als **unpolarisiert**.

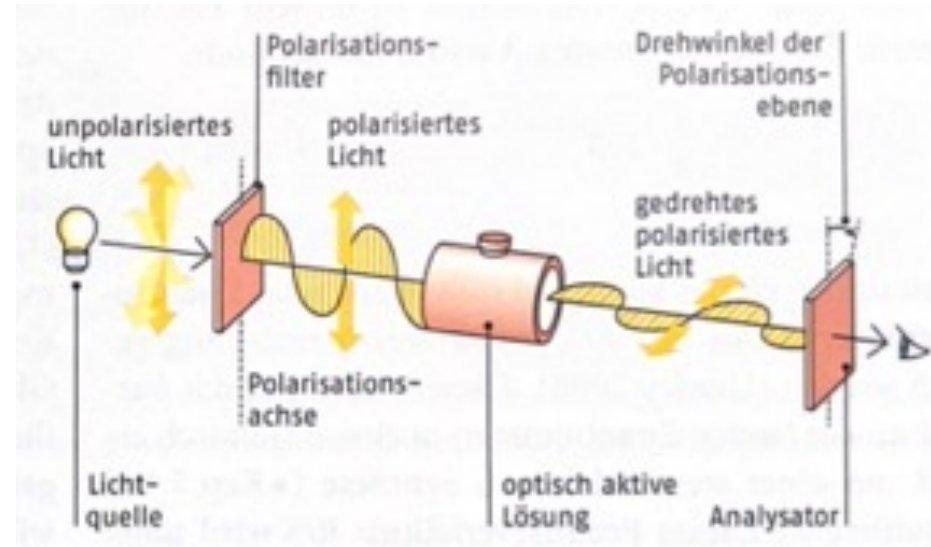


- Mit einem **Polarisationsfilter** kann nun eine **einzelne Schwingungsebene** herausgefiltert werden. Das Licht wurde linear polarisiert



# Polarimetrie

- **Chirale Moleküle** können mit Lichtstrahlen interagieren und die **Schwingungsebene** einer Welle verändern.
- Beobachtbar wird das bei linear polarisiertem Licht. Man sagt, eine Substanz **dreht** linear polarisiertes Licht.



Beyer/Walter *Organische Chemie*; Hirzel Verlag, 25. Auflage

- Das **Ausmaß** der Drehung ist (u. a.) abhängig von der **Konzentration** und **Art** der Moleküle sowie der Strecke durch die Moleküllösung (= Länge der Küvette). Jedes Molekül hat einen charakteristischen **Drehwert**, die für eine standardisierte Konzentration und Küvettenlänge bestimmt wird. (Polarimetrie kann also auch zur Konzentrationsbestimmung herangezogen werden)
- **Enantiomere** haben einen **Drehwert** mit dem **gleichen Betrag**, aber unterschiedlichem **Vorzeichen**. Das Enantiomer das mit dem Uhrzeigersinn dreht, wird als das (+) - Enantiomer bezeichnet. Das andere ist das (-) - Enantiomer.
- **Diastereomere** haben verschiedene **Drehwerte**.
- **Racemate** drehen polarisiertes Licht in Summe **nicht**, da die Drehwerte der gleich konzentrierten Enantiomere sich genau aufheben.
- Mit dem bekannten Drehwert eines reinen Enantiomers und einer polarimetrischen Messung kann die **Enantiomerenreinheit** bestimmt werden.

# UV - Vis - Spektroskopie

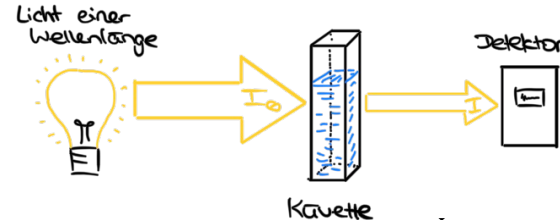
- Die **UV - Vis - Spektroskopie** beschäftigt sich mit der **Absorption** von Licht, das durch eine Probe gestrahlt wird.
- Es wird **polychromatisches Licht**, also Licht vieler Wellenlängen eingestrahlt und **für jede Wellenlänge** gemessen, welcher Anteil absorbiert wurde.
- Die verschiedenen **Wellenlängen** liegen im **UV - Bereich** (200 - 400 nm) oder im **sichtbaren Spektrum** (400 - 800 nm). Analyten, die im sichtbaren Spektrum absorbieren, sind farbig.
- Es wird ein **Absorptionsspektrum** ausgegeben, das für den Analyten charakteristisch ist:



- Betreibt man dasselbe Verfahren mit Licht des Infrarot - Bereichs, nennt man das **IR - Spektroskopie**. Dieses Verfahren ist eine wichtige Analysemethode, um Strukturen aufzuklären oder die Identität eines Analyten zu bestätigen.

# Lambert - Beer'sches Gesetz / Photometrie

- Die **Photometrie** beschäftigt sich mit der **Konzentrationsbestimmung** durch **Absorptionsmessungen** von Licht einer Wellenlänge (**monochromatisches Licht**), das durch eine Probe gestrahlt wird.
- Wichtige Parameter sind die **Intensität  $I_0$  des eingestrahlten Lichts** sowie die nach dem Analyten **gemessene Intensität  $I$** .

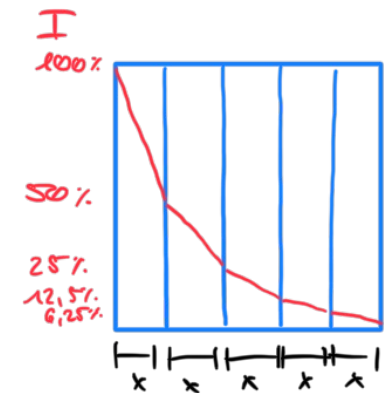


- Die **Transmission  $T$**  ist eine relative Angabe, die definiert ist als  $T = \frac{I}{I_0}$  und gibt somit den Anteil der nicht resorbierten Intensität.
- Die **Absorption  $A$**  ist definiert als  $A_\lambda = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right)$ .
- Die Absorption ist eine logarithmische Größe, da die Intensität für eine gewisse Strecke  $x$ , die sie in der Analyse zurücklegt, immer um denselben **Anteil** (z. B. die Hälfte) reduziert wird (Multi - Küvetten - Modell: gedankliche Unterteilung der Kuvette in viele kleine):
- Zwischen **Absorption  $A$** , **Konzentration  $c$**  und **Schichtdicke  $d$**  der Kuvette besteht über den **Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon$**  ein proportionales Verhältnis, der als das **Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz** bekannt ist:

$$-\lg(T) = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = A_B^{22} = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

$$\Leftrightarrow \varepsilon = \frac{A}{c \cdot d} \Leftrightarrow c = \frac{A}{\varepsilon \cdot d} \Leftrightarrow d = \frac{A}{\varepsilon \cdot c}$$

$$[\varepsilon] = \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{cm}}; [c] = \frac{\text{mol}}{L}; [d] = \text{cm}$$

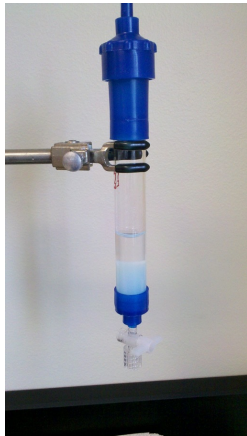


- Die Absorption und der Absorptionskoeffizient können immer nur für die Messung **eines bestimmten Analyten bei einer bestimmten Wellenlänge** (oft die Natrium - D - Linie) **bei einer bestimmten Temperatur** (oft Raumtemperatur) angegeben werden.

# Chromatographische Methoden

- Chromatographische Methoden dienen dazu, **Gemische aufzutrennen**.
- Sie werden verwendet, um nach **Synthesen** Nebenprodukte, Lösungsmittel, ... abzutrennen: **Präparativer Maßstab**
- Außerdem werden kleine Proben aufgetrennt, um sie zu **Analysieren**, z. B. auf Identität und Reinheit: **Analytischer Maßstab**
  
- Chromatographische Methoden beruhen auf **unterschiedlich starken Wechselwirkungen** zwischen verschiedenen Analyten und Bestandteilen des apparativen Aufbaus.
- Die Bestandteile des Aufbaus, mit denen die Analyten wechselwirken können, sind eine **stationäre Phase**, ein fixierter Feststoff, und eine **mobile Phase**, ein Lösungsmittel(gemisch).
- Es gibt verschiedene Arten der Chromatographie:
  - **Säulenchromatographie**: Das Analysengemisch wird in eine mobile Phase gegeben und das Gemisch wird auf eine „Röhre“ aufgetragen. Darin befindet sich die stationäre Phase in Form kleiner Partikel („gepackte Säule“) oder auf die Wände aufgetragen. Am unteren Ende der Säule befindet sich ein Auslass, aus dem die Analyten wieder aufgefangen werden können.
  - **Planarchromatographie**: Der Analyt wird auf die stationäre Phase in Form einer Platte aufgetragen. Diese Platte wird dann in die mobile Phase gestellt.

By Pdcook  
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1931180>



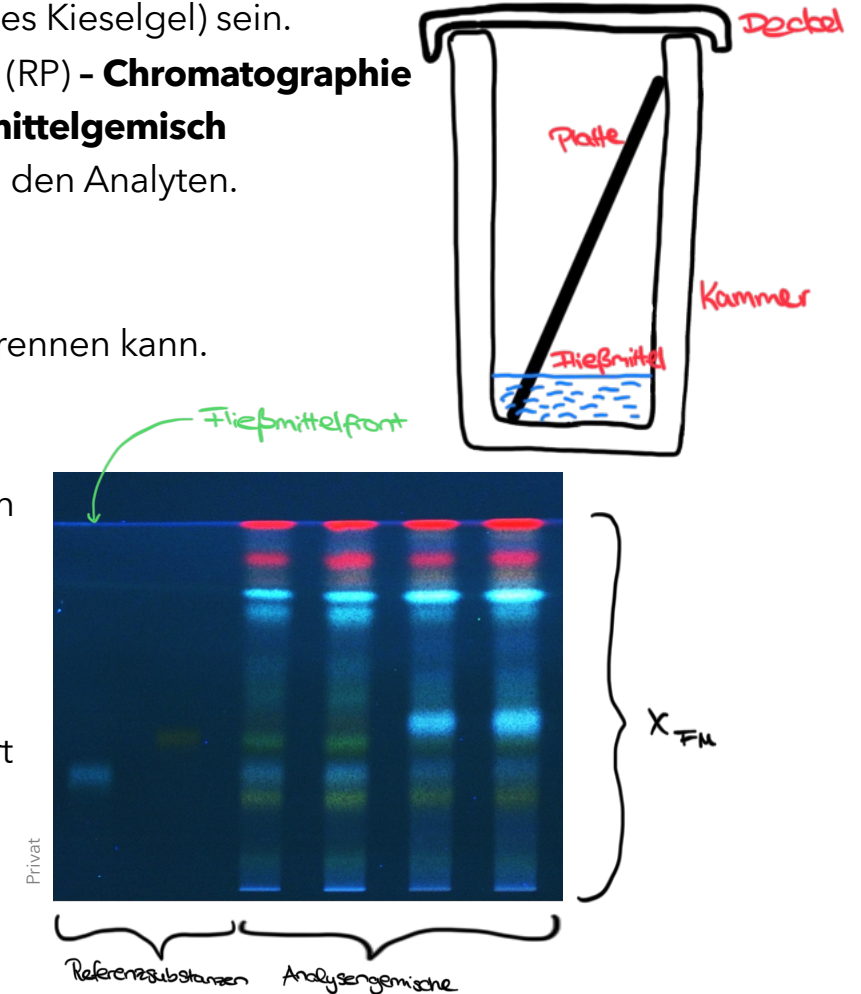
<https://ptaforum.pharmazeutische-zeitung.de/fingerspitzengefuehl-gefragt-111629/>





# Dünnschichtchromatographie (DC): Grundlagen

- Die **Dünnschichtchromatographie** beruht auf polaren Wechselwirkungen von Analyten mit einer **planaren** stationären Phase ( $\approx$  **Platte**) und mit der mobilen Phase ( $\approx$  **Fließmittel**).
- Der Analyt wird auf die Platte aufgetragen, die Platte wird dann in eine DC - **Kammer** gestellt, die mit der mobilen Phase befüllt wurde:
  - Die stationäre Phase kann polar (z. B. **Kieselgel**, Cellulose) oder unpolar (z. B. Alkyliertes Kieselgel) sein.
  - Ist die stationäre Phase unpolar, spricht man von der Umkehrphasen- / **reverse phase (RP) - Chromatographie**
  - Die mobile Phase ist von umgekehrter Polarität. Das Fließmittel ist meist ein **Lösungsmittelgemisch**
  - Das Fließmittel zieht über **Kapillarkräfte** die Platte nach oben und transportiert dabei den Analyten.
- Auf eine DC - Platte werden meist **Probengemische** aufgetragen.
- Ein **Vorteil** der DC ist, dass man mehrere Gemische **parallel** unter **gleichen Bedingungen** trennen kann.
- Meist werden **definierte Referenzsubstanzen** aufgetragen.
- Man erhält sogenannte **Banden**, die einem Bestandteil entsprechen. Die Banden können von Natur aus farbig sein, meist werden sie jedoch mit Reagenzien derivatisiert, sodass sie farbig werden oder unter **UV - Licht** sichtbar sind (Fall rechts).
- Messwert in der DC ist vor allem der  **$R_f$  - Wert**. Er ist definiert als  $R_f = \frac{x_{Ana}}{x_{FM}}$ , also die Strecke, die eine Bande „gewandert“ ist in Relation zu der Strecke, die das Fließmittel gelaufen ist ( $\rightarrow$  **Fließmittelfront**). **Kleine  $R_f$  - Werte** bedeuten also eine **kleine Laufstrecke**. Der  $R_f$  - Wert kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen.



# Dünnschichtchromatographie (DC): Auswertung

- Polares interagiert stark mit Polarem. Daher sind folgende Fälle denkbar:

Unpolare stationäre Phase  
Polare mobile Phase

Polarer Analyt  
(B)

Der Analyt interagiert stark mit der mobilen Phase, wird also mit dem Fließmittel „mitgerissen“. Er wandert die Platte weit nach oben, der  $R_f$  ist nahe 1

Unpolarer Analyt  
(A)

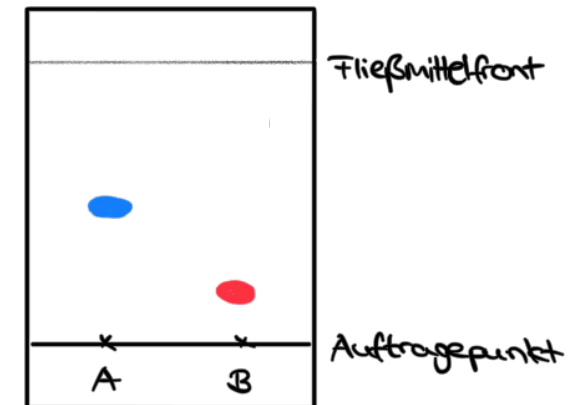
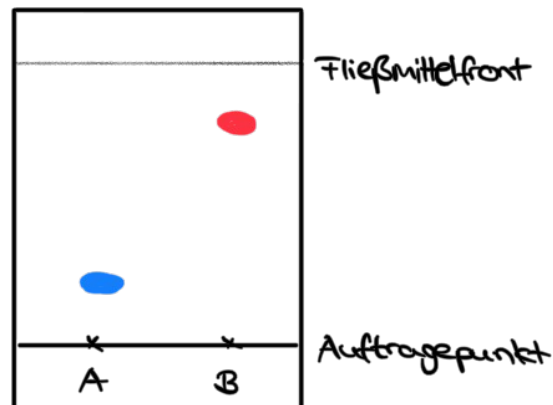
Der Analyt interagiert kaum mit der mobilen Phase und wird wenig mittransportiert. Die Laufstrecke und der  $R_f$  sind klein.

Polare stationäre Phase  
Unpolare mobile Phase

Der Analyt interagiert stark mit der stationären Phase, wird also „festgehalten“ (= **Retention**). Er wird weniger mit dem Fließmittel mittransportiert, der  $R_f$  ist klein.

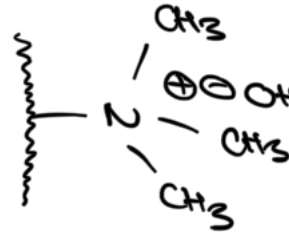
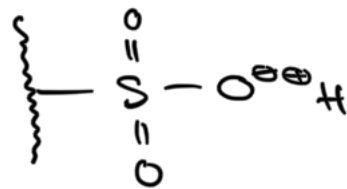
Der Analyt interagiert weniger mit der stationären Phase, wird also kaum retentiert. Er wird mit dem Fließmittel transportiert und läuft weiter nach oben. Der  $R_f$  ist größer.

- Ein Analysengemisch hat eine charakteristische **Retentionsreihenfolge**. Werden die Polaritäten von mobiler und stationärer Phase vertauscht, wird die Reihenfolge **umgekehrt**.



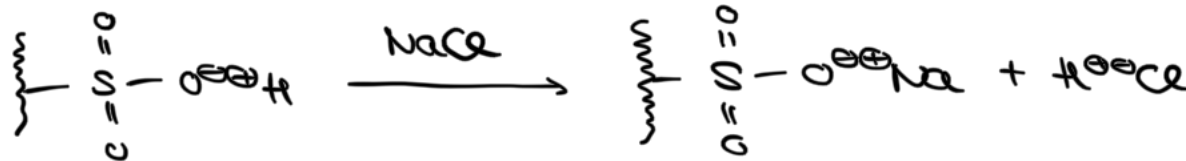
# Ionenchromatographie

- Die Ionenchromatographie beruht auf Anziehungskräften zwischen **Anionen** und **Kationen**.
- Als Säulenmaterial werden **organische Anionen** (z. B. Sulfonate) oder **Kationen** (z. B. permanent quaternäre Ammoniumverbindungen) verwendet.
- Im Ausgangszustand haben die Anionen **Protonen** als **Gegenionen**, die Kationen **Hydroxid**.



- Die Säulen funktionieren als **Ionenaustauscher**

- Wird ein Salz auf einen Kationenaustauscher gegeben, wird das Proton freigesetzt und das Kation retendiert



- Wird ein Salz auf einen Anionenaustauscher gegeben, wird das Hydroxid freigesetzt und das Anion retendiert



- Nach Verwendung können die Säulen **regeneriert** werden, indem starke **Säuren** (Kationenaustauscher) oder **Basen** (Anionenaustauscher) auf sie gegeben werden
- Die Austauschvorgänge sind Gleichgewichte, sodass sie über die **Konzentration gesteuert** werden können.

# Biochemie, Toxikologie und angewandte pharmazeutische und medizinische Chemie

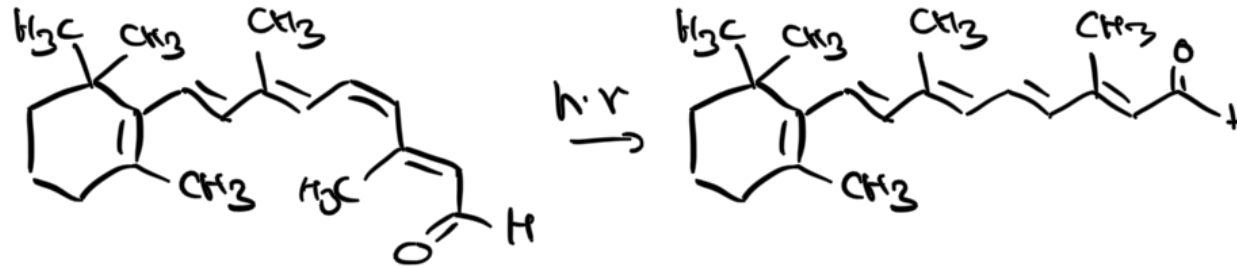
Biochemische Reaktionen, Metabolismus, Toxikologie, Umweltaspekte, evidenzbasierte Wissenschaft

# Sammlung Biochemischer Reaktionen aus Altaufgaben

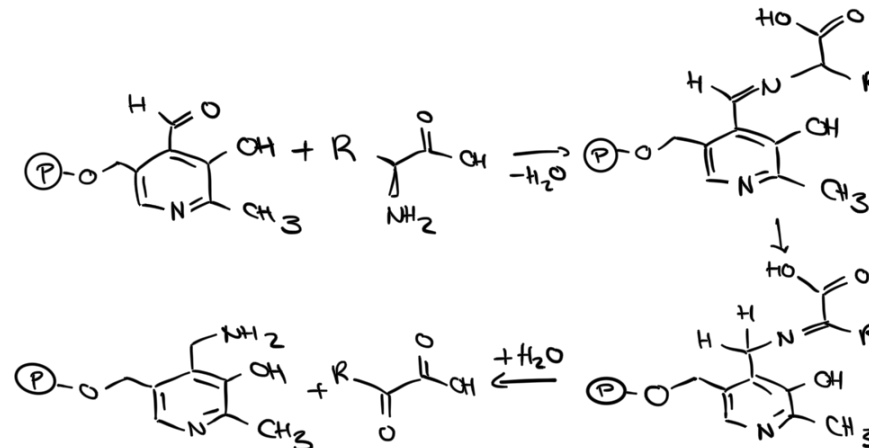
- **Monooxygenasen** können unter Sauerstoffzufuhr **Aromaten** zu **Epoxiden** oxidieren:



- Beim **Sehvorgang** wandelt sich das **Retinal** von seiner **11 - cis** in deine **all - trans** - Form um:



- Mit dem **Cofaktor Pyridoxalphosphat** können  $\alpha$  - Aminosäuren in  $\alpha$  - Ketocarbonsäuren umgewandelt werden:



# Metabolismus

- Der menschliche Körper kann fremde Moleküle (**Xenobiotika**) gut über die **Niere** ausscheiden, wenn sie **hydrophil** sind.
- **Lipophile** Substanzen werden (vor allem in der **Leber**) zunächst verändert, dass sie hydrophiler sind.
- Dazu hat der Körper viele Enzyme mit geringer Substratspezifität. Besonders wichtig ist die Gruppe der **CYP** - Enzyme.
  
- Man unterscheidet im Metabolismus zwei Phasen:
  - In Phase I wird das Molekül durch Einführen oder Verändern von funktionellen Gruppen oder Abspaltung von lipophilen Resten hydrophiler gemacht
  - In Phase II wird das Molekül mit großen, hydrophilen Molekülen (v. a. Glucuronsäure) konjugiert
  
- Der Metabolismus geschieht **unselektiv** und **ungerichtet**, sodass eine Vielzahl von Metaboliten denkbar ist.
- Es erfolgt keine Kontrolle der Reaktionsprodukte, sodass auch **Giftungsreaktionen** ablaufen können, in denen ein toxisches Abbauprodukt entsteht

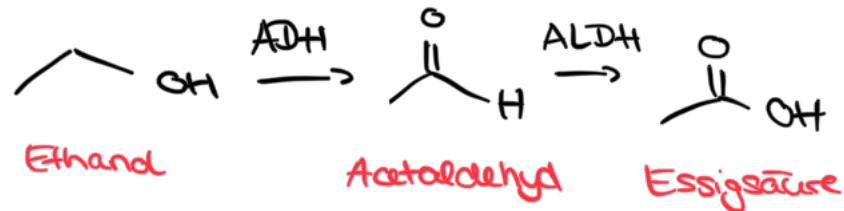
# Toxikologie

- Die Toxikologie beschäftigt sich mit für Mensch, Tier und Umwelt schädlichen Verbindungen.
- Es gilt der von Paracelsus aufgestellte Grundsatz: „Allein die Dosis macht, dass ein Ding kein Gift ist“. Viele Arzneistoffe sind eigentlich Giftstoffe oder Derivate davon.
- Akute Vergiftungen sind meist Folge einer einmaligen Giftaufnahme. In DE schätzt man, dass es jährlich etwa 200.000 Fälle gibt, von denen etwa 80% auf einer oralen Aufnahme beruhen. Am häufigsten sind Arzneimittelvergiftungen.
- Bei chronischen Vergiftungen liegt meist eine langfristige Exposition vor. Die Symptome treten meist einschleichend und langfristig auf.
- Eine Giftwirkung kann lokal oder systemisch Auftreten und eine reversible oder eine irreversible Wirkung haben. Besonders schwerwiegend sind kanzerogene oder mutagene Wirkungen.
- Besonders zu beachten sind Substanzen, die im Körper kumulieren können und vom Körper nur langsam abgebaut werden. Hier können schon geringfügige Mengen über Zeit enormen Schaden verursachen.
- Einige Vergiftungen können mit Antidoten behandelt werden, doch oft ist ein solches nicht verfügbar oder die Vergiftungsursache ist nicht bekannt. In solchen Fällen müssen Symptome bekämpft werden und eine weitere Giftresorption verhindert werden. Das geschieht oft durch Adsorbentien wie Aktivkohle, die die enterale Aufnahme vermindert. Außerdem kann durch Brechwurzsirup Erbrechen ausgelöst werden. Da das Gift dann jedoch erneut die Speiseröhre passieren muss und eventuell auch aspiriert werden kann, ist das häufig nicht angebracht! Außerdem sind Magenspülungen und forcierte Diarrhoe möglich.
- Die Elimination von Giften kann zum Beispiel durch Dialyse beschleunigt werden. Das funktioniert jedoch bei lipophilen Giften schlechter. Außerdem ist eine forcierte Diurese denkbar.

# Ethanol- und Methanolvergiftung

## Ethanolvergiftung

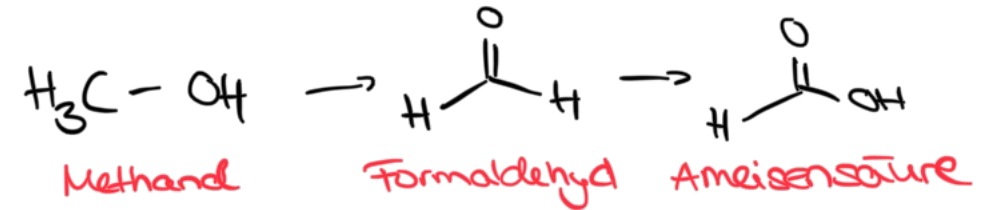
- In Deutschland gibt es jährlich schätzungsweise 70.000 Todesfälle infolge alkoholbezogener Störungen
- Die Wirkung von Ethanol im Körper ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Einflüsse auf viele Neurotransmitter sind jedoch schon bestätigt.
- Alkohol wird, besonders nüchtern und in Kombination mit Kohlensäure, schnell und umfassend resorbiert.
- Im Körper wird Ethanol vor allem durch die Alkoholdehydrogenase (ADH) und die Aldehyddehydrogenase (ALDH) nach einer Kinetik 0. Ordnung metabolisiert:



- Acetaldehyd hat selbst toxische (karzinogene) Wirkungen.
- Auch andere Abbauege (CYP, Katalase) sind im geringen Umfang möglich. Diese erzeugen ROS
- Alkoholabusus führen zu schweren Leberschäden, Nervenleiden, Herzinsuffizienz, Pankreatitis und einem erhöhten Krebsrisiko.
- Bei unkontrollierter Abstinenz kann es zum Alkoholdelir kommen, was unbehandelt in 30% der Fälle tödlich endet

## Methanolvergiftung

- Methanol wird ebenfalls über ADH und ALDH metabolisiert.

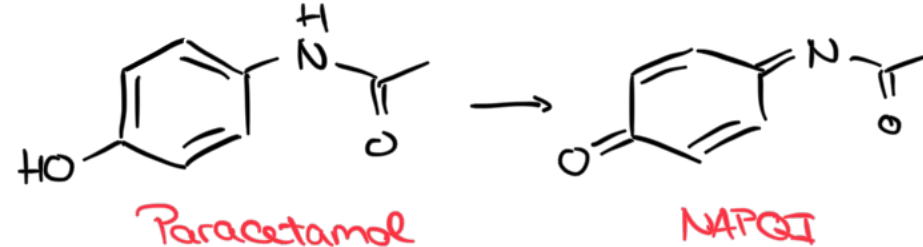


- Die toxische Wirkung beruht vor allem auf Formaldehyd und Ameisensäure. Ameisensäure wird vom Körper nur sehr langsam ausgeschieden.
- Methanolvergiftungen führen oft zu Schädigungen des Sehnervs und dadurch zur völligen Verblindung.
- Große Methanoldosen können durch eine Atemlähmung tödlich sein.
- Die Methanolvergiftung wird behandelt, indem man durch Zufuhr von Ethanol die Alkoholdehydrogenase „beschäftigt“, sodass kein Formaldehyd entsteht. Dazu wird der Körper durch Infusion über 5 Tage bei 1 Promill Blutalkohol gehalten.



# Paracetamolvergiftung

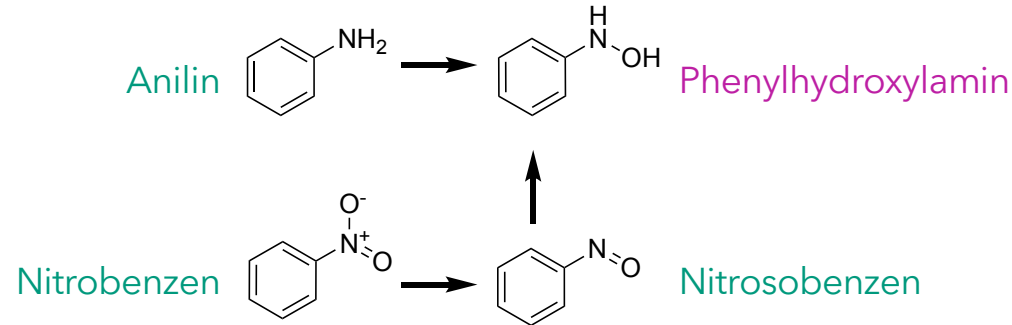
- Paracetamol wird im Körper zu N-Acetylparachinonimin (NAPQI) abgebaut:



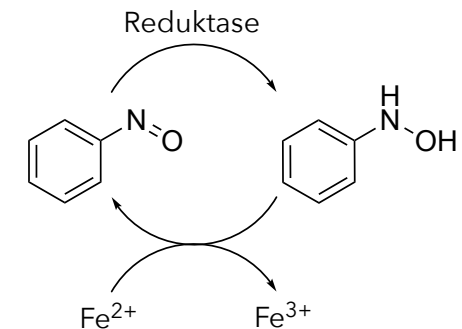
- NAPQI ist hepatotoxisch, wird im Körper aber eigentlich von der Leber durch Konjugation an Glutathion entgiftet.
- Bei Überdosierung von Paracetamol (ca. 6 - 8 g) ist der Glutathionvorrat erschöpft und das NAPQI kann nicht entgiftet werden. Auch bei Leberfunktionsstörungen und wenn die Leber "beschäftigt" ist, kann die schützende Reaktion ausfallen.
- Da Alkoholmissbrauch leberschädigend ist, kann die Kombination mit Paracetamol schnell gefährlich werden. Daher sollte Paracetamol auch bei Kater nicht eingenommen werden.
- In Großbritannien und in den USA ist eine Paracetamolvergiftung die häufigste Ursache für ein akutes Leberversagen (ca. 50% davon unbeabsichtigt)
- Die Therapie der Paracetamol kann innerhalb der ersten 10 Stunden mit N - Acetylcystein (ACC, bekannt als Schleimlöser) erfolgen. Dieses hilft dem Körper, die Glutathionvorräte wieder aufzustocken. Später bleibt höchstens eine Lebertransplantation als Option.

# Methämoglobinbildner

- Im Blut wird Sauerstoff an Häm gebunden transportiert.
- Häm ist ein Prophyrin, das ein  $\text{Fe}^{2+}$  - Ion komplexiert. Das Eisenion trägt den Sauerstoff
- Wird das Eisen im Häm zum  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert, ist es nicht mehr in der Lage, Sauerstoff zu transportieren. Man bezeichnet den Komplex jetzt als Methämoglobin.
- Methämoglobinbildner sind demnach Gifte, die zum inneren Erstickten führen.
- Zu den Met - Hb - Bildnern zählen viele Substanzen, beispielsweise Chlorate / Perchlorate, Nitrate / Nitrite, aromatische Amine und Nitroverbindungen sowie alle Arzneistoffe, die diese Gruppen enthalten.
- Einige der genannten Beispiele wie aromatische Amine und Nitroverbindungen oxidieren das Eisen nicht selbst. Sie sind indirekte Met - Hb - Bildner. Bei letztgenannten geschieht im Körper zunächst eine Giftungsreaktion zu Phenylhydroxylamin:

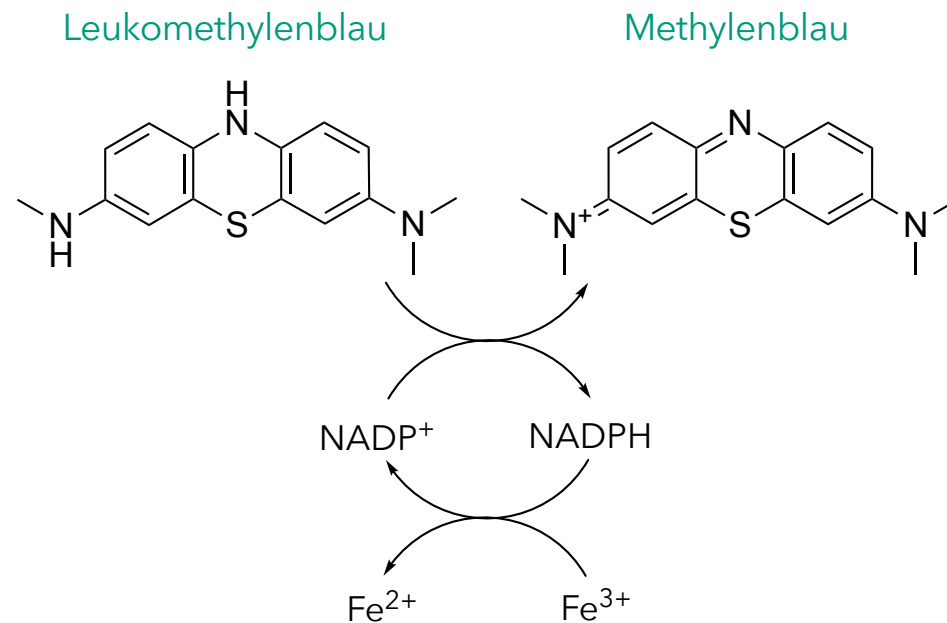


- Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzen enden in einem enzymkatalysierten Zyklus, der immer mehr Met - Hb liefert:



# Therapie der Methämoglobinämie mit Metylenblau

- Der Körper kann über die Methämoglobinreduktase Met - Hb zu Hb zurückreduzieren. Diese Reaktion ist abhängig von anderen Enzymen (bei denen z. T. genetische Mängel vorliegen können!) und Cofaktoren, vor allem NADPH, welches nach Verbrauch aus  $\text{NAD}^+$  regeneriert werden muss.
- Säuglinge haben nur geringe Mengen an Met - Hb - Reduktase. Daher sollten sie beispielsweise nicht mit Spinat von stark mit Nitraten. Gedüngtem Boden gefüttert werden.
- Die Symptome der Methämoglobinämie sind die des Sauerstoffmangels: blasse Haut, Kopfschmerzen, Herzklopfen, Schwindel.
- Die Therapie besteht in der Gabe von Redoxfarbstoffen, die die Bereitstellung von neuem NADPH beschleunigen. Eingesetzt wird vor allem Metylenblau, dass während der Therapie die Haut blau färbt.



# Blausäure- / Cyanidvergiftung

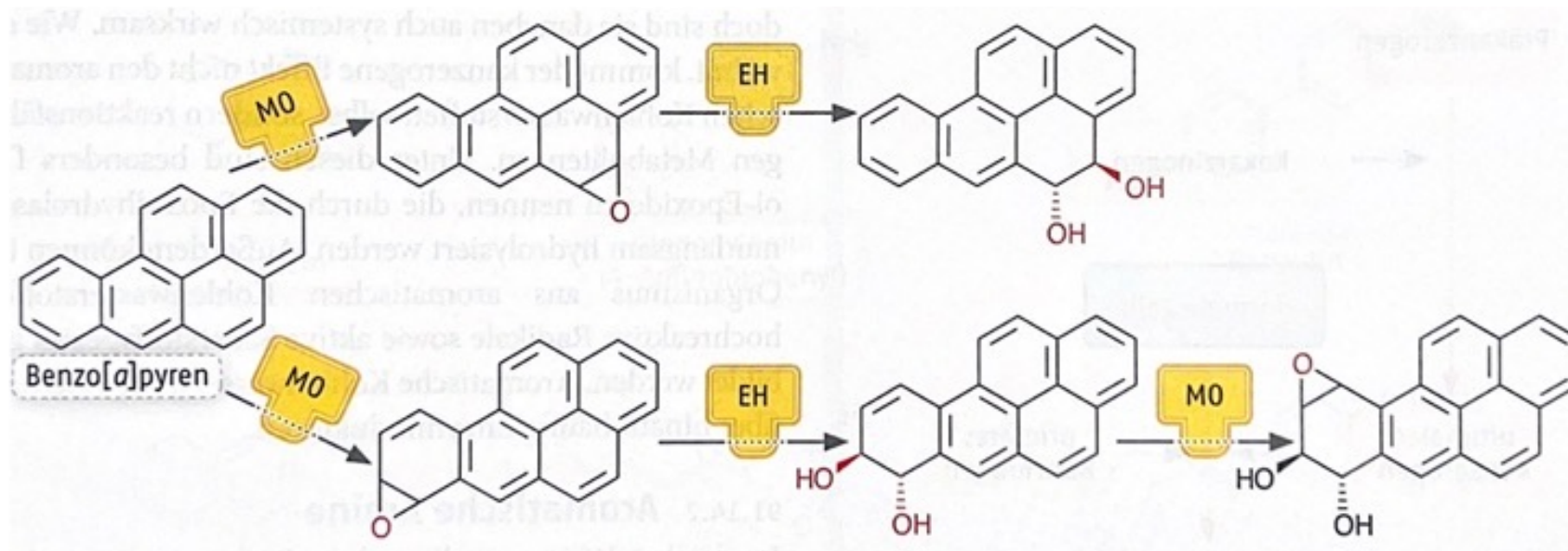
- Blausäure (HCN) ist eine flüchtige Verbindung mit charakteristischem Mandelgeruch, die inhalativ aufgenommen werden kann und als Gas Zellmembranen gut passiert. Etwa 30% der Menschheit können diesen Geruch nicht wahrnehmen.
- Cyanid ist mit einem  $pK_B$  von etwa 5 relativ basisch und kann daher nach oraler Aufnahme leicht von Magensäure zu HCN protoniert werden.
- Cyanidsalze kommen unter anderem in der chemischen Industrie, in der Schädlingsbekämpfung, im Tabakrauch und organisch gebunden als sogenannte cyanogene Glycoside in den Kernen einiger Steinfrüchte (Mandeln, Aprikosenkerne, ...) vor.
  
- Cyanid komplexiert Eisenionen der Cytochromoxidase, einem Teil der Atmungskette, reversibel. Der Funktionsverlust führt zu einem inneren Ersticken.
- Inhalativ tritt die Wirkung innerhalb von Sekunden ein, nach oraler Aufnahme innerhalb weniger Minuten. Behandlungsversuche kommen daher oft zu spät
- Der im Blut gebundene Sauerstoff kann nicht mehr verarmet werden, sodass sich das venöse Blut rot verfärbt.
  
- Der Körper kann Cyanid sehr langsam (die tödliche Dosis wird in ca. 10 Stunden metabolisiert) unter Schwefelverbrauch entgiften. Bei der Therapie kann daher Natriumthiosulfat als Schwefellieferant eingesetzt werden.
- Außerdem werden Methämoglobinbildner eingesetzt, das dreiwertige Eisen im Blut kann Cyanid komplexieren und so entgiften. Etwa 10 – 30% Met – Hb im Blut sind tolerierbar.
- Bei Vergiftungen mit Cyanid (aber auch anderen Gasen wie beispielsweise CO) sollte die Atmung unbedingt aufrecht erhalten werden. Eine Mund – zu – Mund – Beatmung ist jedoch gefährlich aufgrund von Kettenvergiftungen, bei denen der Beatmende das Gift ebenfalls aufnimmt.
- Nach Behandlung der Cyanidvergiftung kann der Magen des Patienten mit einer verdünnten Permanganatlösung gespült werden.
  
- In der Pseudomedizin wird Amygdalin, ein Inhaltsstoff von Aprikosen, als sogenanntes „Vitamin B<sub>17</sub>“ zur angeblichen Krebstherapie eingesetzt. Aus Amygdalin wird im Körper Cyanid freigesetzt.

# Vergiftung mit Cholinesterasehemmern

- Die Cholinesterase ist ein Enzym, das den Neurotransmitter Acetylcholin abbaut und dadurch die Reizweiterleitung an einer Synapse beendet.
- Verschiedene Gifte hemmen die Cholinesterase, sodass die exzitatorische Reize verstärkt werden.
- Typische Symptome sind Übelkeit, Erbrechen, Schwitzen, Speichel- und Tränenfluss („alles fließt“), Muskelschwäche, Angst und Atemlähmung.
  
- Typische Cholinesterasehemmer sind Insektizide vom Alkylphosphat - Typ, diese hemmen das Enzym irreversibel und über mehrere Wochen, indem sie einen nach kurzer Zeit nicht mehr spaltbaren Phosphorsäureester mit Serin bilden.
- Auch einige Kampfgifte wie Sarin oder Nowitschok sowie Arzneistoffe wie Donepezil und Galanthamin (Antidementia) gehören zu den AchE - Hemmern.
- Ein Beispiel ist Parathion (E605), das im Körper einer Giftungsreaktion unterliegt.
- Viele Cholinesterasehemmer sind gut hautpermeabel, was eine Gefahr für Ersthelfer darstellt.
  
- Die Therapie besteht in der Gabe von Atropin (Blockiert ACh - Rezeptoren und kann selbst eine Giftwirkung haben) und Obidoxim, einem Oxim, das das Enzym kurz nach der Vergiftung noch reaktivieren kann.
  
- Um der Wirkung von Kampfgiften vorzubeugen, können reversible AChE - Hemmer eingenommen werden. Diese blockieren Teile der Enzyme während einer möglichen Exposition, jedoch reversibel, sodass diese während der Vergiftung nicht angegriffen werden können und danach wieder „freigegeben“ werden und das Überleben sichern.

# Vergiftung mit Benzo[a]pyren

- Viele polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind Präkanzerogene, also Substanzen die im Körper zu krebserregenden Substanzen metabolisiert werden.
- Typisches Beispiel ist das Benzo[a]pyren, das sowohl in unschädliche Metabolite (oberer Weg in der Abbildung), aber auch in ein ultimales Kanzerogen (unterer Weg), ein Epoxid, umgewandelt werden kann. In diesem Fall kann es vom Körper nicht mehr weiter abgebaut werden.
- Die PAK entstehen bei der unvollständigen Verbrennung von organischem Material und kommen ubiquitär vor. Besonders stark konzentriert sind sie in Zigarettenrauch, Abgasen und Ruß. Tumore können sie schon in Microgrammmengen auslösen.

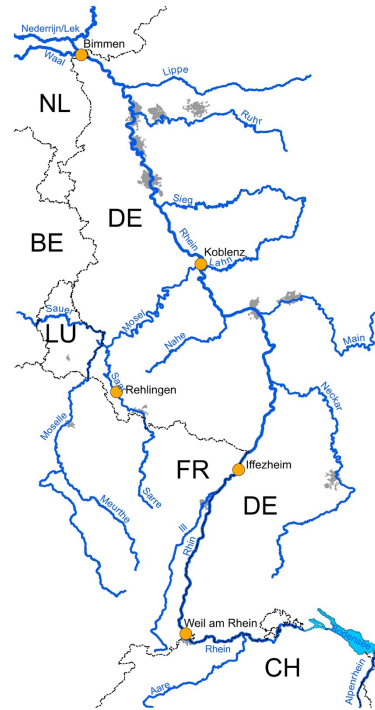


Mutschler Arzneimittelwirkungen; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 11. Auflage

# Arzneimittel in der Umwelt

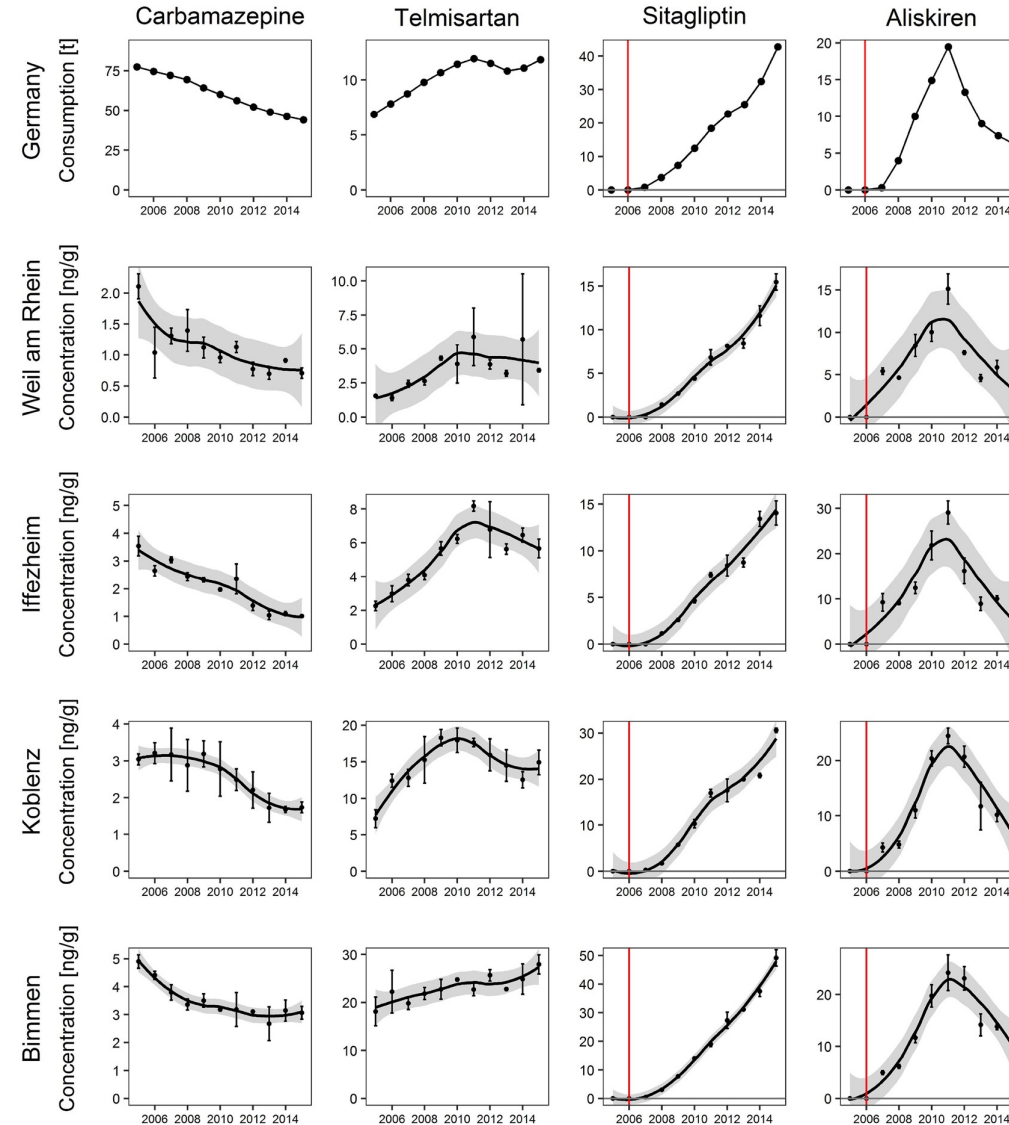
- In Deutschland lassen sich inzwischen in fast jedem Oberflächengewässer und auch teilweise im Trinkwasser Rückstände von Arzneimitteln nachweisen. Dorthin gelangen sie nicht nur durch falsche Entsorgung, der größte Anteil stammt aus dem menschlichen Urin. Viele Arzneimittelrückstände werden in Kläranlagen nicht aus dem Wasser gefiltert.
- Es wurden Rückstände von mehr als 414 Arzneistoffen gefunden, vor allem von Antiepileptika, Analgetika, Diuretika und Antidiabetika.
- In den abgelegensten Wüsten auf der Sinai - Halbinsel können signifikante Mengen des Antidiabetikums Metformin nachgewiesen werden.
- Metformin hat einen Einfluss auf den Glucosestoffwechsel und die Steroidsynthese. Bei Fischen, die Metformin ausgesetzt waren, wurden Kleinwuchs und verringerte Fruchtbarkeit nachgewiesen.
- Die Belastung wird durch die kommende Überalterung und den starken Aufschwung von Diabetes als Volkskrankheit vermutlich nur noch weiter ansteigen.
- Bei der Zulassung von Arzneistoffen ist inzwischen eine Umweltrisikoprüfung verpflichtend. Zu vielen alten Arzneimitteln (häufig auch die, die vermehrt in Gewässern gefunden werden!) liegen jedoch keine oder kaum Daten vor. Man schätzt, dass erst zu etwa 10% der umweltrelevanten Stoffe genügend Informationen zur Risikoanalyse vorliegen.

# Arzneimittel in der Umwelt



Die Abbildung zeigt verschiedene Arzneimittelkonzentrationen im Rhein. Je länger das Wasser durch Deutschland fließt, desto höher die Konzentrationen der Arzneimittel (Skala der y - Achse!)

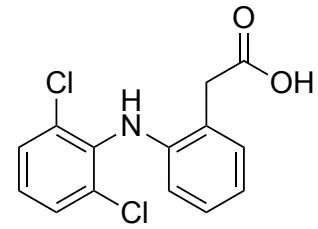
- Carbamazepin: Antiepileptikum
- Telmisartan: Diuretikum
- Sitagliptin: Antidiabetikum
- Aliskiren: Diuretikum



L. Bouliard et al., Water Research, 171, 2020, 115561



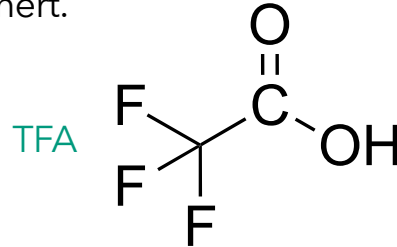
# Umwelttoxizität von Diclofenac



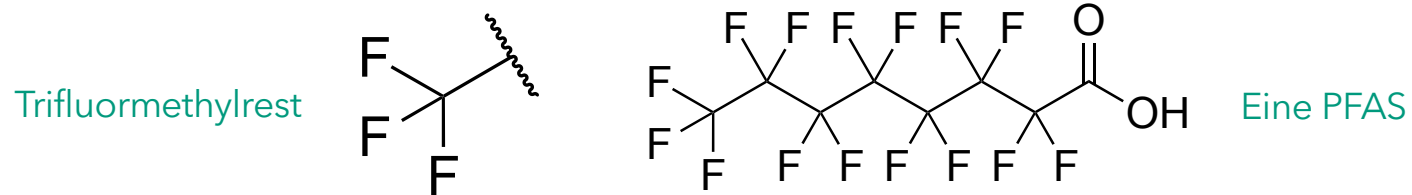
- Diclofenac (Voltaren®) ist ein stark schmerzstillender und entzündungshemmender Wirkstoff
- Gerade unter Amateursportlern (v. a. Läufer!) ist das Schmerzmittel auch präventiv sehr beliebt – trotz Nebenwirkungen
  - Beispiel Marathon in Bonn: 60% der Menschen nahmen vor dem Lauf Schmerzmittel (teils in extremen Dosierungen, 90% der Einnahmen waren präventiv, also ohne schon vorhandenen Schmerz). Die Hälfte der Einnahmen waren Diclofenac. Ein Wettbewerbsvorteil war nicht erkennbar, dafür ein fünffach höheres Risiko für Organschäden. Alle Krankenhauseinweisungen während und nach dem Lauf waren Patienten, die zuvor Schmerzmittel nahmen.
- Jedes Jahr gelangen über Kläranlagen etwa 60 Tonnen Diclofenac in die Gewässer Deutschlands. Der Stoff ist stark gefährdend für Wasserorganismen, Vögel, Hunde und Katzen.
- Ins Wasser gelangt der Wirkstoff nicht nur über den Urin (wird größtenteils unverändert ausgeschieden), sondern auch davon, dass topische Cremes nach der Anwendung von den Händen abgewaschen werden, Wirkstoffe beim Duschen ins Abwasser gelangen (nur etwa 10% des Wirkstoffes dringen in die Haut!) und durch das Waschen von Handtüchern, die bei sogenannten „Voltaren – Wickeln“ verwendet werden.
- Es gibt keine Belege, dass Diclofenac lokal wirkt. Viel mehr ist davon auszugehen, dass es von der Haut aus über das Blut an entzündete Bereiche gelangt.
- In den 1990ern wurden drei Geierarten in Indien fast ausgerottet, da sie Haustierkadaver mit Diclofenac fraßen. Nachdem zuerst ein Virus vermutet wurde, kam man darauf, dass der für Vögel extrem nierentoxische Stoff vor allem in der Behandlung von Rindern Auslöser war.
- Auch in Afrika wurde das Phänomen beobachtet. In Spanien sind etwa 95% der europäischen Geier beheimatet, auch dort zeichnet sich das Problem ab.

# Trifluoressigsäure und andere perfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

- Trifluoressigsäure (TFA) ist eine sogenannte forever chemical; eine Substanz, die, einmal in die Umwelt gelangt, nicht mehr weiter abgebaut werden kann und sich daher immer weiter anreichert.



- Quellen für TFA sind beispielsweise Moleküle, die einen Trifluormethylrest tragen oder die sogenannten perfluorierte Alkylsubstanzen.



- PFAS oder Trifluoralkylreste finden sich in Form von Teflon, GoreTex, in Insektiziden, Treibgasen, Inhalationsnarkotika und in etwa 80 Arzneistoffen (in letzteren sind sie oft nicht nötig!). Allein die 2022 in Freiburg abgepackte Menge Paxlovid setzt etwa 100 Tonnen TFA frei.
- TFA lässt sich bereits in signifikanten Mengen in Gewässern, in Nahrungsmitteln, im Trinkwasser und im menschlichen Blutkreislauf nachweisen. Bis jetzt sind in diesen Konzentrationen keine toxischen Effekte für den Menschen, jedoch für einige Algenarten bekannt. Es ist aufgrund der weiteren Anreicherung und Nichtabbaubarkeit eine Wette auf Zeit.
- In Bezug auf Quellen und Verbreitung der TFA gibt es noch große Datenlücken.
- Es sind keine praktikablen Möglichkeiten bekannt, TFA aus der Umwelt zu entfernen. Es gelang bisher nur, TFA zu zerstören, indem sie in superkritischem Wasser (bei über 374 °C und 220 bar) oxidiert und mit NaOH behandelt.
- Einige Länder, darunter Deutschland, wollen nun ein weitestgehendes Verbot von PFAS in der EU durchsetzen.

# Evidenzbasierte Medizin

- Die evidenzbasierte Medizin erhebt den Anspruch, Patient\*innen nach Möglichkeit auf Grundlage empirischer Wissenschaft zu behandeln.
- Es sollten Erkenntnisse aus aussagekräftigen und korrekt durchgeführten klinischen Studien zugrunde gelegt werden.
- Es gilt nicht einschränkungslos "wer heilt hat recht". Es sollte bestenfalls immer erklärbar sein, warum geheilt wurde. Ergebnisse sollten außerdem reproduzierbar sein.
- Studien zum Erkenntnissgewinn entsprechen (möglichst) den allgemein anerkannten Standards, z.B. doppelblind, kontrolliert, multizentrisch.
- Es gilt nicht nur, das entsprechende medizinische Fachwissen zu haben, sondern auch die Expertise, Forschungsdaten anzulegen und zu interpretieren.
- Die evidenzbasierte Medizin soll dabei keine Massentherapie nach Schema F sein. Patient\*innen mit soll mit den jeweiligen Bedürfnissen die individuell erfolgsversprechende Therapieoption (oder auch eben nicht) angeboten werden.
- Die evidenzbasierte Medizin ist nicht aller Weisheit Ende. Das Handeln einer / eines Heilberuflerin / Heilberuflers sollte jedoch alleinig im Sinne der Behandelten geschehen und unter strengster Vorsicht vor pseudomedizinischen Versprechen.