

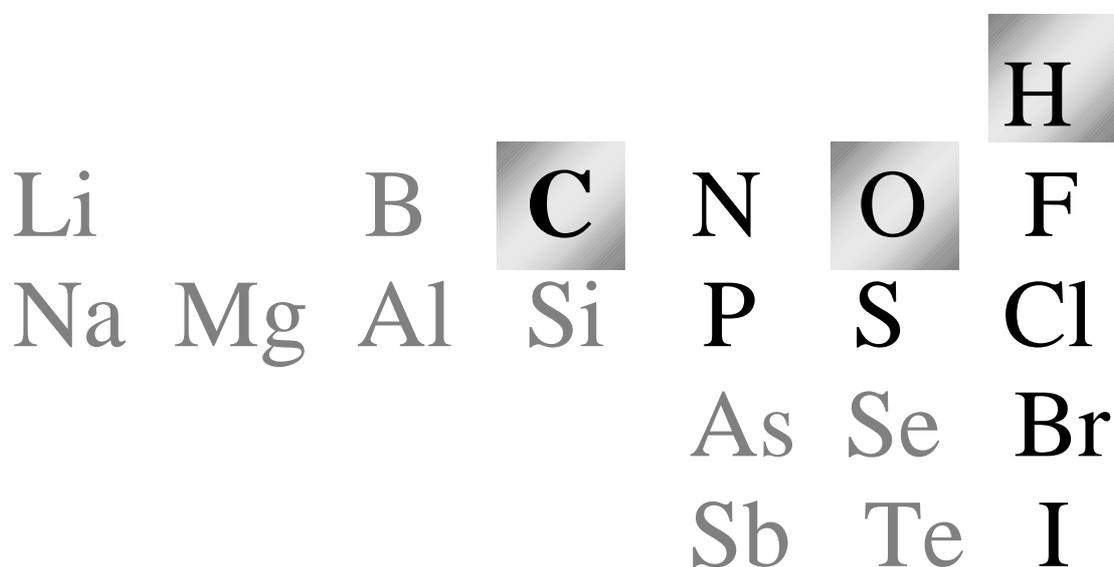
Prof. Dr. Th. K. Lindhorst
Begleitende Foliensammlung

zur Vorlesung Allgemeine Chemie II für Studierende der Agrarwissenschaften und Ökotrophologie.

In der Vorlesung werden folgende Kapitel behandelt:

1. Über die Klassifizierung organischer Verbindungen, Kohlenwasserstoffe, über die chemische Bindung in den Verbindungen des Kohlenstoffes (Hybridisierung).
2. Funktionelle Gruppen, die Stoffklassen der Organischen Chemie; Zeichen- und Darstellungsmöglichkeiten organischer Moleküle („die Sprache des organischen Chemikers“).
3. Über Konstitutionsisomerie, Stereoisomerie und Chiralität, Contergan und Stereoselektivität.
4. Über chemische Reaktivität und reaktive Zwischenstufen, Elektrophilie, Nucleophilie, Mesomerie, mesomere und induktive Effekte, über Reaktionsprofile und Katalyse.
5. Über Alkane und Cycloalkane: homologe Reihen, IUPAC-Nomenklatur und Konformation.
6. Über Reaktionsmechanismen und -mechanismen, Substitution, Eliminierung und Addition; über S_N1 und S_N2 .
7. Über Alkene und Alkine, cis-trans-Isomerie, Konjugation, Chemie des Sehvorgangs, Elektrophile Addition, Regiochemie (Markovnikov), Polymerisation und Kunststoffe.
8. Über Aromatische Verbindungen und elektrophile Substitution, über Farbstoffe, Gefahrstoffe, Herbizide, Insektizide und Toxizität.
9. Über Alkohole, Thioalkohole und Phenole und molekulare Wechselwirkungen.
10. Über Ether, Grignard-Reagenzien und Epoxide.
11. Über Aldehyde und Ketone, Formaldehyd und Acrolein, Addition an die C=O-Doppelbindung, Tautomerie und CH-Acidität.
12. Über Carbonsäuren und ihre Derivate; über Disäuren, Ketosäuren, Acrylsäure und Acrylamid.
13. Über Lipide, Fetthärtung und Detergenzien.
14. Über Kohlenhydrate, Mono-, Oligo- und Polysaccharide, Pektine und Alginat.
15. Über Amine, Nitrosamide und Nitrosamine, Alkaloide und Gifte.
16. Über Aminosäuren, Geschmacksverstärker, Peptide und Proteine und Enzyme.
17. Über Nucleinsäuren, Transkription und Translation und Supramolekulare Chemie.

Organische Chemie ist die Chemie der Kohlenstoffverbindungen



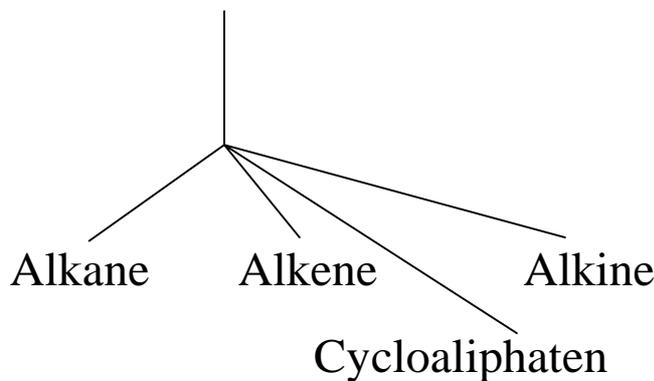
*Die in organischen Verbindungen
am häufigsten vorkommenden
Elemente*

Kohlenwasserstoffe

enthalten nur zwei Elemente,
Kohlenstoff und Wasserstoff

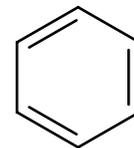
Aliphaten

Nicht-aromatische Verbindungen
werden als **aliphatisch** bezeichnet.



Aromaten

Sonderfälle
ungesättigter
Kohlenwasser- stoffe, z



Gesättigte Verbindungen

enthalten nur Einfachbindungen,
keine Doppelbindungen und keine Dreifachbindungen.

Ungesättigte Verbindungen

enthalten Doppel- und/oder Dreifachbindungen.

Orbitale und chemische Bindung: Zusammenfassung

Die Bewegung von Elektronen um den Atomkern wird durch Wellengleichungen (Schrödinger-Gleichungen) beschrieben. Die Lösungen dieser Wellengleichungen (Wellenfunktionen) lassen sich als Atomorbitale auffassen, die sich anschaulich als räumliche Bereiche um den Atomkern darstellen lassen, in denen die Elektronen eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit (ψ^2) haben.

Atomorbital niedrigster Energie:

1s-Orbital: kugelsymmetrisch, keine Knotenebene

in Richtung höherer Energie:

2s-Orbital: kugelsymmetrisch, eine Knotenebene, größer als 1s

2p-Orbital: hantelförmig, d.h. zwei Orbitallappen mit einer Knotenebene

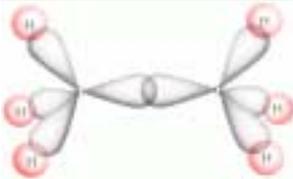
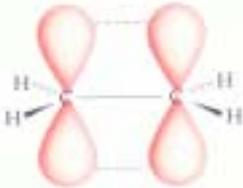
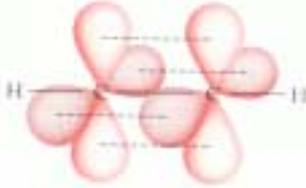
3s, 3p: ähnlich, aber diffuser, eine Knotenebene mehr

Eine kovalente Bindung kommt durch Überlappung von Atomorbitalen verschiedener Atome, bzw. deren Linearkombination zu **Molekülorbitalen** zustande. In den bindenden Molekülorbitalen sind die Elektronen stärker delokalisiert als in den Atomorbitalen, aus denen sie hervorgehen, und damit energetisch bevorzugt.

Hybridisierung: Die Linearkombination von Atomorbitalen desselben Atoms führt zu **Hybridorbitalen**.

Hybridisierung des Kohlenstoffatoms in Alkanen, Alkenen und Alkinen

Der Kohlenstoff ist vierbindig

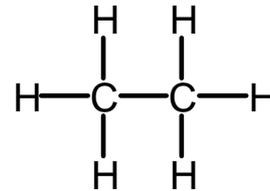
Alkane	Alkene	Alkine
C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-2}
Ethan	Ethen	Ethin
H_3C-CH_3	$H_2C=CH_2$	$HC\equiv CH$
sp³- Hybridisierung	sp²- Hybridisierung	sp- Hybridisierung
eine C-C-σ-Bindung	eine C-C-σ-Bindung eine C-C-π-Bindung	eine C-C-σ-Bindung zwei C-C-π-Bindgen.
tetraedrisch	trigonal planar	linear
		
Bindungswinkel 109°28'	120°	180°
Konformations- isomerie	<i>cis-trans</i> - Isomerie	
gesättigte Kohlenwasserstoffe	ungesättigte Kohlenwasserstoffe	ungesättigte Kohlenwasserstoffe
C-C-Bindungslänge: ca. 153 pm	ca. 134 pm	ca. 121 pm
C-C-Bindungsenergie: ca. 348 kJ/mol	ca. 611 kJ/mol	ca. 873 kJ/mol

Molekül- bzw. Formeldarstellungen am Beispiel des Ethans

Summenformel: C_2H_6

ausführliche

Formeldarstellungen: H_3C-CH_3



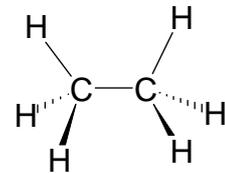
Linienformel: —

Strichenden (bzw. Ecken) bedeuten C-Atome, die Wasserstoffatome, die für die Absättigung der Kohlenstoffvalenzen erforderlich sind, werden nicht gezeichnet (Heteroatome werden eingetragen).

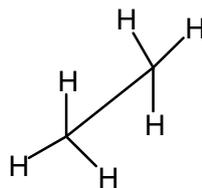
Dreidimensionale Formeldarstellungen:

◆ Keilstrichformel:

fette Bindungsstriche
weisen aus der Paier ebene heraus,
gestrichelte weisen hinter die Papier ebene



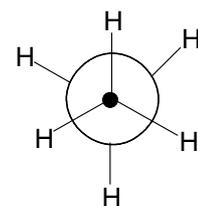
◆ Sägebockformel:



Fischer-Projektion

Newman-Projektion

Eine C-C-Bindung wird senkrecht zur Papier ebene gelegt, das vordere C-Atom wird als Punkt, das hintere als Kreis dargestellt (bzw. das hintere ist verdeckt und der Kreis symbolisiert die Elektronendichte der σ -Bindung).



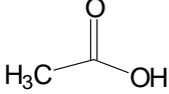
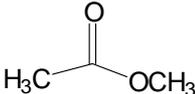
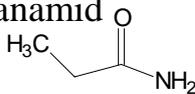
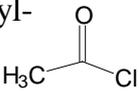
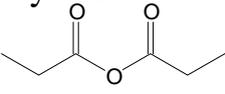
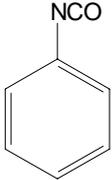
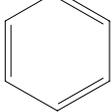
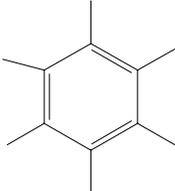
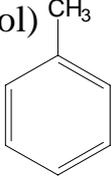
→ Konformationsanalyse

Verbindungsklassen

Alle Gruppen, die an die Kohlenstoffkette (R) gebunden sind (mit Ausnahme von H), bezeichnet man als **Substituenten**.

Reaktionsfähige Stellen in einem Molekül nennt man **funktionelle Gruppen**. Funktionelle Gruppen beeinflussen wesentlich die Struktur, die chemischen und die physikalischen Eigenschaften einer Verbindung.

Funktionelle Gruppe (an R)	Verbindungs-klasse	Allgemeine Formel	IUPAC-Silbe	Beispiel
Halogen F, Cl, Br, I	Halogenalkane	R-X	Fluor-, Chlor-, Brom-, Iod-	Fluorethan $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{F}$
Doppel- bindung, C=C	Alkene	C_nH_{2n}	-en	2-Methylpropen $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$
Dreifach- bindung, C≡C	Alkine	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	-in	2-Butin $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$
Hydroxy- gruppe, -OH	Alkohole	R-OH	-ol	Ethanol $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$
Mercapto- gruppe, -SH	Thioalkohole	R-SH	-thiol	Propanthiol $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$
Alkoxygruppe, -OR'	Ether	R-O-R'	-oxy-	Ethoxyethan (Diethylether) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Alkylthio- gruppe, -SR'	Thioether	R-S-R'	-sulfid	Ethylmethyl- sulfid $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$
Carbonyl- gruppe -C=O	Aldehyde	-C(O)H	-al -carbaldehyd	Ethanal (Acet- aldehyd) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \end{array}$
	Ketone	-C(O)R'	-on	Propanon (Aceton) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$

Carboxyl- gruppe -C(X)=O	Carbonsäuren	R-COOH	-säure -carbonsäure	Ethansäure (Essigsäure) 
	Ester	R-COOR'	-oat	Methylethanoat (Essigsäure- methylester) 
	Amide	R-C(O)NH ₂ R-C(O)NRR'	-amid	Propanamid 
	Säurechloride	R-C(O)Cl	-oylchlorid -carbonylchlorid	Ethanoyl- chlorid 
	Säure- anhydride	R-C(O)-O- (O)CR'	-säureanhydrid	Propansäure- anhydrid 
Aminogruppe	Amine	R-NH ₂ (RR')	Amino-	<i>N</i> -Methylamino- ethan H ₃ C-CH ₂ -NH(CH ₃)
Nitrilgruppe -C≡N	Nitrile	R-CN	-nitril	Propannitril H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -CN
-CNO, -CNS	(Thio)Cyanate	R-CNO, R-CNS	-(thio)cyanat	Phenylisocyanat 
-NCO, -NCS	Iso(thio)- cyanate	R-NCO, R-NCS	-iso(thio)cyanat	
aromatische Verbindungen	Arene			Methylbenzol (Toluol) 

Konstitution, Konformation, Konfiguration ...

Summenformel	<p>gibt an, welche und wieviele Atome in einem Molekül vorhanden sind.</p> <p>In der Summenformel werden immer zuerst die Kohlenstoffatome, danach die Wasserstoffatome und darauffolgend die anderen enthaltenen Atome in alphabetischer Reihenfolge aufgelistet.</p>
Konstitutionsformel	<p>beschreibt die Konnektivitäten der Atome, d.h. sie gibt an, wie die Atome in einem Molekül miteinander verknüpft sind.</p>
Stereochemie	<p>befasst sich mit der dreidimensionalen (räumlichen) Struktur von Molekülen.</p>
-Strukturisomere-	
Konstitutionsisomere	<p>besitzen die gleiche Summenformel, unterscheiden sich aber in Aufeinanderfolge der Atome.</p>
Stereoisomere	<p>besitzen die gleiche Summenformel <u>und</u> Konstitution, unterscheiden sich aber in der räumlichen Anordnung der Atome im Molekül.</p>
Konformere	<p>Konformere lassen sich durch Drehung um Einfachbindungen ineinander umwandeln.</p>
Enantiomere Diastereomere	<p>Enantiomere verhalten sich wie Bild und Spiegelbild. Enantiomere und Diastereomere sind chiral.</p> <p>Chirale Verbindungen unterscheiden sich von ihrem Spiegelbild.</p>

Chemische Verbindungen
gleicher Summenformel

unterscheiden sich
in ihrer Struktur

Isomere

unterscheiden sich nach
Art der Verknüpfung
(Konnektivität) der
vorhandenen Atome

unterscheiden
sich in der
Raumanordnung
der Atome

Konstitutionsisomere

Stereoisomere

lassen sie sich durch Drehung
um Einfachbindungen
ineinander überführen

Ja

Nein

Konformere

Konfigurationsisomere

verhalten sie sich wie Bild und
Spiegelbild zueinander

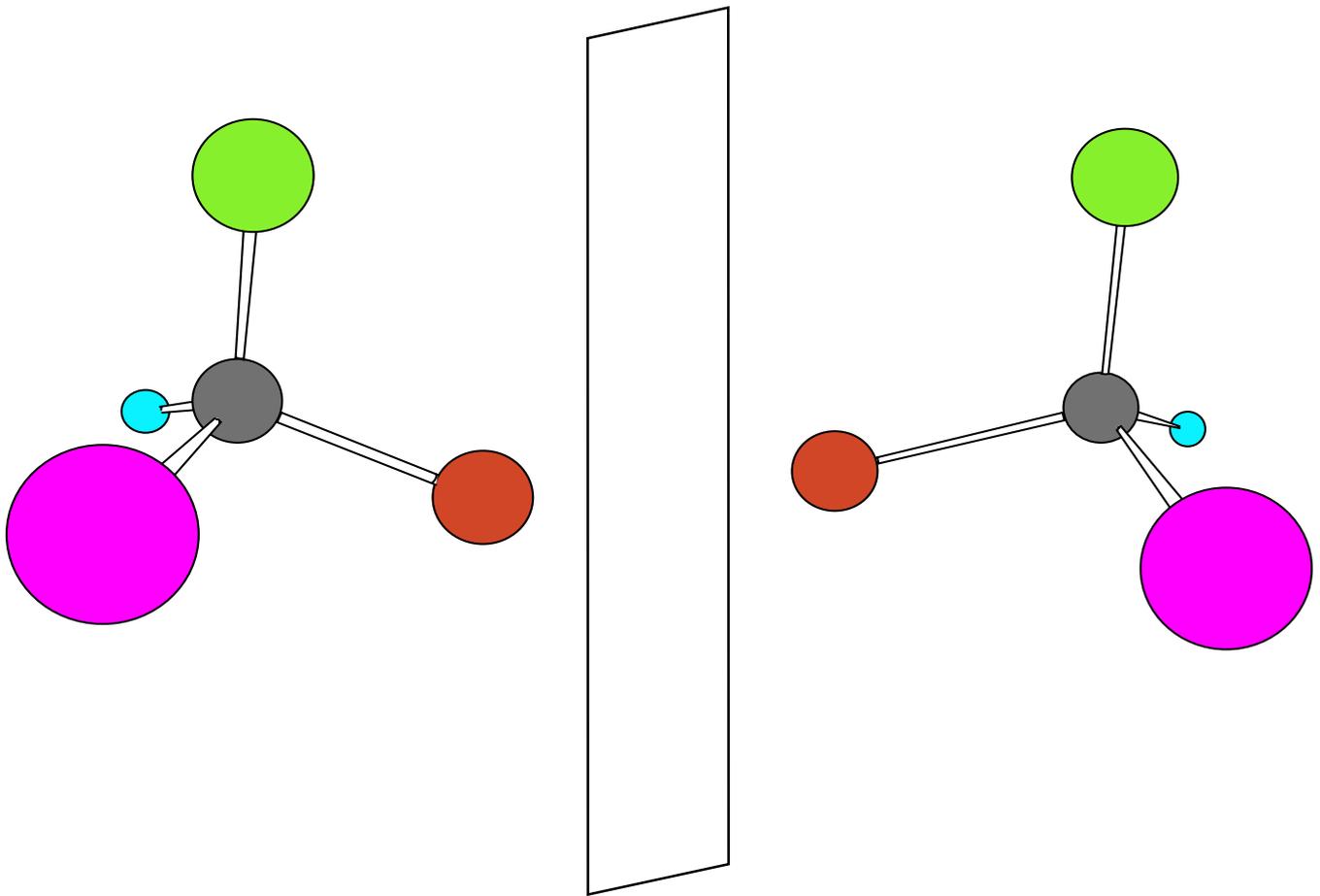
Ja

Nein

Enantiomere

Diastereomere

(dazu gehören auch cis-, trans-
bzw. Z-, E-Isomere)



Cartoon eines Enantiomerenpaares

(angedeutet ist ein Molekül mit sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoffatom, das mit 4 verschiedenen Substituenten verbunden ist. Bild und Spiegelbild sind dann **nicht** identisch).

Begriffe zur Stereochemie

Chiralität: z.B. Zentrochiralität: ein C-Atom ist ein stereogenes Zentrum, wenn es sp^3 -hybridisiert und an vier verschiedene Substituenten gebunden ist. Damit ein Molekül chiral ist, darf es keine Drehspiegelachsen als Symmetrieelement besitzen.

Konfiguration: verschiedene räumliche Anordnung der Gruppen in einem chiralen Molekül

Optische Aktivität: die Fähigkeit chiraler Moleküle, die Schwingungsebene linear polarisierten Lichtes zu drehen.

Drehwert: der Winkel, um den eine optisch aktive Substanz die Ebene linear polarisierten Lichtes dreht; nach rechts \Rightarrow (+), nach links \Rightarrow (-).

Inversion der Konfiguration: Umkehr der Konfiguration

Retention der Konfiguration: deren Erhalt

Racemisierung: aus einem enantiomerenreinen Edukt entstehen beide Isomere

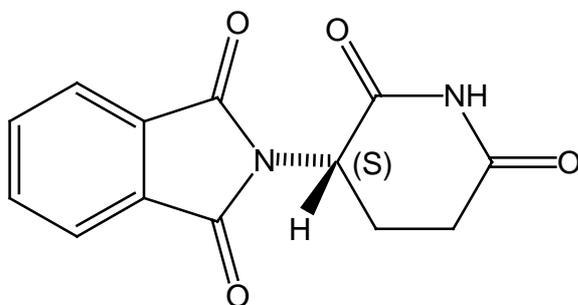
Racemat: ein 1:1-Gemisch von zwei Enantiomeren

Epimerisierung: nur eines von mehreren stereogenen Zentren wird in seiner Konfiguration invertiert.

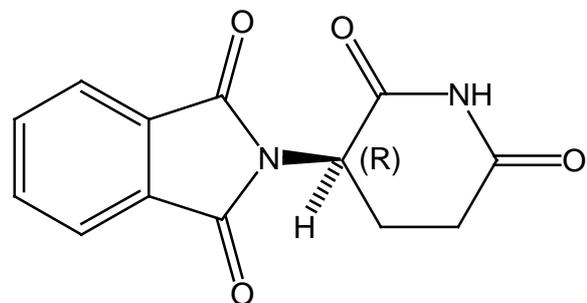
Beispiele für Unterschiede zwischen der links- und rechtsdrehenden Konfiguration von chiralen Substanzen

Substanz	linksdrehende Form	rechtsdrehende Form
Aminosäure Asparagin	schmeckt bitter	schmeckt süß
Barbitursäure ein Derivat	löst Krampfanfälle aus	wirkt narkotisch
Schlafmittel Contergan	extrem teratogen (fruchtschädigend)	ruft keine Missbildungen hervor
Naturstoff Limonen	riecht nach Zitronen	riecht nach Orangen
Arzneistoff Ethambutol	wirkt gegen Tuberkulose	führt zu Blindheit
Arzneistoff Penicillamin	wirkt gegen Rheuma	wirkt extrem toxisch
Aminosäure Thyroxin	Schilddrüsenhormon	senkt den Cholesterinspiegel
Arzneistoff Propranolol	wirkt gegen Bluthochdruck	wirkt empfangnisverhütend

CONTERGAN (Thalidomid):



(S)-konfiguriert:
teratogen
verursacht Missbildungen



(R)-konfiguriert:
mildes Beruhigungsmittel

Begriffe

Strukturisomere haben gleiche Summenformel. Unter den Strukturisomeren unterscheidet man zwei grundsätzliche Fälle:

Konstitutionsisomere unterscheiden sich in der Aufeinanderfolge der Atome.

Stereoisomere sind Moleküle gleicher Konstitution, die sich aber in der räumlichen Anordnung ihrer Atome, d.h. ihrer **Konfiguration** unterscheiden. Ausgenommen sind die **Konformeren**, deren unterschiedliche räumliche Anordnungen durch Drehung um Einfachbindungen entstehen.

Stereoisomere, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten, heißen **Enantiomere**, alle anderen Stereoisomere sind **Diastereomere**.

Chiralität: aus griech.: cheir = Hand
von Lord Kelvin bereits 1904 geprägte Bez.
für die Eigenschaft eines Objektes, sich von seinem Spiegelbild zu unterscheiden.

Stereogenes Zentrum (Chiralitätszentrum):
 sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Substituenten.

Meso-Verbindungen

sind Verbindungen, die zwei oder mehrere stereogene Zentren enthalten, aber deckungsgleich mit ihrem Spiegelbild sind.

Nomenklatur der Stereochemie bedient sich zur Kennzeichnung **absoluter Konfigurationen** des Begriffs der Chiralität, der von Cahn, Ingold u. Prelog eingeführt wurde.

Anstelle von D- u. L- werden hier die Symbole (R)- (von lat.: rectus = rechts) u. (S)- (von lat.: sinister = links) verwendet

Bei der Zuordnung werden die vier Substituenten am asymmetrischen Atom (Chiralitätszentrum) so geordnet, dass eine Prioritätsfolge eintritt: Substituenten mit Heteroatom (z.B. OH) haben Vorrang gegenüber solchen mit C-Resten, u. innerhalb der C-Reste haben die größeren Vorrang vor den kleineren. Sind die Reste gleich groß, so hat derjenige Rest Vorrang, bei dem die Substitution od. Verzweigung näher beim asymmetr. C-Atom liegt. (siehe CIP-Sequenzregeln).

Wird nun ein dreidimensionales tetraedrisches Modell dieser Verb. (s.a. die Abb. bei optische Aktivität) von derjenigen Seite betrachtet, die entgegengesetzt zum rangniedrigsten Substituenten (H) liegt, so wird die Sequenz der drei übrigen Substituenten vom höchsten (OH) zum niedrigsten (CH₃) Rang festgestellt.

Folgt diese dem Uhrzeigersinn, so erhält der opt. Antipode das Zeichen R, ist sie entgegengesetzt, so erhält er das Zeichen S:

Elektronegativität

ist eine Bezeichnung für die Fähigkeit der an chemischen Bindungen beteiligten Atome, gemeinsame Elektronen von benachbarten Atomen innerhalb des Moleküls unterschiedlich stark anzuziehen.

Die Elektronegativität bestimmt wesentlich den Charakter der Bindung!

Der Begriff Elektronegativität geht auf **Pauling** zurück, der 1932 die erste empirische Elektronegativitäts-Skala aufstellte und später etwas modifizierte. An den verschiedenartigen Definitionen und der willkürlichen Wahl der Skala erkennt man, daß die Elektronegativität keine wohldefinierte physikalische Größe ist.

Die Elektronegativität eines Atoms ist um so größer, je höher die Kernladung ist und je stärker sie über die Elektronenhülle hinaus wirken kann.

Die Elektronegativität nimmt im Periodensystem von links nach rechts innerhalb der Periode und normalerweise von unten nach oben innerhalb einer Gruppe zu. Also:

Im Periodensystem stehen die elektronegativsten Elemente oben und rechts.

Von der Elektronegativität ist die **Elektronenaffinität** zu unterscheiden, die sich auf die Aufnahme eines Elektrons durch ein freies, ungebundenes Atom oder ein Molekül bezieht.

Induktive und mesomere Effekte

Durch die unterschiedliche Elektronegativität der Elemente sind viele Bindungen **polarisiert**.

Die Bindungspartner tragen dadurch **Partiellladungen: δ^+ und δ^-**

◆ Diese wirken sich auch auf weitere Bindungen **polarisierend** aus, mit zunehmendem Abstand der betrachteten Bindung von dem/r polarisierenden Atom/Gruppe in immer geringerem Maße:

=> Induktiver (I-) Effekt

Man unterscheidet Substituenten mit

+I-Effekt: erhöhen die Elektronendichte am substituierten C-Atom; (gebundenes Atom hat geringere Elektronegativität als C-Atom)

-I-Effekt: erniedrigen die Elektronendichte am substituierten C-Atom; (gebundenes Atom hat höhere Elektronegativität als C-Atom)

Kohlenstoffreste, die stark elektronegative Elemente tragen, wie eine CCl_3 - oder eine CF_3 -Gruppe haben **-I-Effekt!**

Alkylsubstituenten wirken einen **+I-Effekt** aus!

=> Hyperkonjugation

◆ Ein zweiter Effekt kommt bei sp^2 -hybridisierten C-Atomen zum Tragen. Er kommt durch Konjugation zwischen π -Systemen oder π -Systemen mit freien Elektronenpaaren zustande und kann durch

mesomere Grenzstrukturen (Resonanzstrukturen)

beschrieben werden:

=> Mesomerer (M-) Effekt

Je nachdem ob ein Substituent durch Mesomerie	
Elektronen aufnehmen	oder abgeben kann,
	spricht man von
-M- Effekt	oder +M-Effekt

Auch hier beschreibt das Vorzeichen (+) die Erhöhung, (-) die Erniedrigung der Elektronendichte des Zentrums an dem ein M-Substituent gebunden ist.

Substituenten mit freien Elektronenpaaren sind +M-Substituenten, Substituenten mit π -Systemen, vor allem, wenn elektronegative Elemente beteiligt sind, besitzen meist -M-Charakter.

Dissoziationsenergien

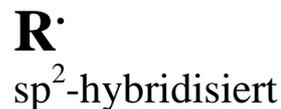
Wenn sich Atome zu Molekülen vereinigen, wird Energie frei.
Zur Spaltung eines Moleküls bzw. einer Bindung muß eine äquivalente Menge Energie aufgebracht werden. Die Energie, die verbraucht oder freigesetzt wird, wenn eine Bindung gespalten oder gebildet wird, bezeichnet man als Dissoziationsenergie DH^0

Eine Bindung kann **homolytisch** oder **heterolytisch** gespalten werden. Dissoziationsenergien beziehen sich auf homolytische Spaltungen!



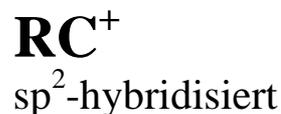
Teilchen mit ungepaarten Elektronen am C:

kohlenstoffzentrierte Radikale



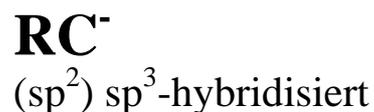
Teilchen mit positiver Ladung am Kohlenstoff:

Carbeniumionen



Teilchen mit negativer Ladung am Kohlenstoff:

Carbanionen



Je **stabiler** ein Radikal, umso kleiner ist seine Dissoziationsenergie.

Die Stärke von C-H- und C-C-Bindungen ist von der Molekülstruktur abhängig.

Dissoziationsenergien einiger Alkane

Verbindung	DH ⁰ [kJ/mol]	Verbindung	DH ⁰ [kJ/mol]
H ₃ C-H	440	H ₃ C-CH ₃	377
H ₅ C ₂ -H	410	H ₅ C ₂ -CH ₃	360
(H ₃ C) ₂ HC-H	396	H ₅ C ₂ -C ₂ H ₅	343
(H ₃ C) ₃ C-H	389	(CH ₃)C-CH ₃	352
		(CH ₃)C-C(CH ₃) ₃	301

Stabilität von Radikalen und Carbeniumionen

CH₃-Radikal/Kation < primäres < sekundäres < tertiäres

STABILITÄT ⇒
 ⇐ENERGIEGEHALT
 ⇐DISSOZIATIONSENERGIE

Begründung der Stabilitätsreihung durch **HYPERKONJUGATION**

Hierunter versteht man die Wechselwirkung zwischen einer α-C-H-Bindung und dem p-Orbital des sp²-C-Atoms (des Radikals oder Carbeniumions), die in bestimmten Konformationen möglich ist. Dadurch wird der Elektronenbedarf des elektronenärmeren sp²-C-Atoms ausgeglichen.

(⇒ +I -Effekt von Alkylgruppen)

Begriffe zur Reaktivität

Polarität: ungleiche Verteilung von Elektronendichte

Polarisierbarkeit: ein Maß für die Fähigkeit der Elektronenhülle eines Atoms auf die Änderung des elektrischen Feldes zu reagieren.

Nucleophile: Elektronendonoren;
haben eine negative Ladung oder ein
freies Elektronenpaar;
elektronenreiche Verbindungen oder Teilchen, die
bevorzugt mit elektrophilen Zentren reagieren.

Elektrophil: Elektronenpaarakzeptoren;
haben Elektronenmangel;
elektronenarme Verbindungen oder Teilchen, die
bevorzugt mit nucleophilen Zentren reagieren.

Die homologe Reihe der Alkane

Homologe sind strukturell sehr eng verwandte Substanzen. Die Verbindungen der homologen Reihe der Alkane besitzen die **allgemeine Summenformel** C_nH^{2n+2} und unterscheiden sich jeweils durch eine **Methylengruppe** (eine CH_2 -Einheit).

Methan	CH_4
Ethan	H_3C-CH_3
Propan	$H_3C-CH_2-CH_3$
Butan	$H_3C-(CH_2)_2-CH_3$
Pentan	$H_3C-(CH_2)_3-CH_3$
Hexan	$H_3C-(CH_2)_4-CH_3$
Heptan	$H_3C-(CH_2)_5-CH_3$
Octan	$H_3C-(CH_2)_6-CH_3$
Nonan	$H_3C-(CH_2)_7-CH_3$
Decan	$H_3C-(CH_2)_8-CH_3$
Undecan	$H_3C-(CH_2)_9-CH_3$
Dodecan	$H_3C-(CH_2)_{10}-CH_3$
Tridecan	$H_3C-(CH_2)_{11}-CH_3$
Tetradecan	$H_3C-(CH_2)_{12}-CH_3$
Pentadecan	$H_3C-(CH_2)_{13}-CH_3$
Hexadecan	$H_3C-(CH_2)_{14}-CH_3$
Heptadecan	$H_3C-(CH_2)_{15}-CH_3$
Octadecan	$H_3C-(CH_2)_{16}-CH_3$
Nonadecan	$H_3C-(CH_2)_{17}-CH_3$
Eicosan	$H_3C-(CH_2)_{18}-CH_3$

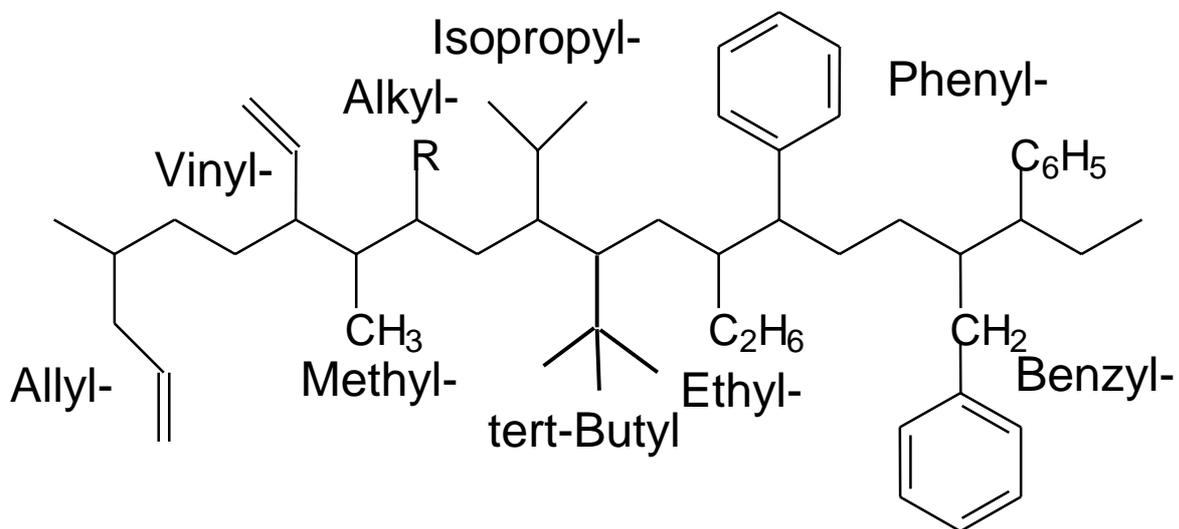
Substituenten und Alkylgruppen

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

Kohlenwasserstoff-Substituenten werden als **Alkylgruppen** (allg. "**Rest**" **R**) bezeichnet.

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

Für die kleineren Alkylreste sind Trivialnamen gebräuchlich:



Nomenklatur: Benennung von Molekülen nach IUPAC (=International Union of Pure and Applied Chemistry)

Einige Trivialnamen bleiben offiziell in Gebrauch

PRÄFIX – STAMMNAME – SUFFIX

Substituenten (und deren
Anzahl und Position) in
alphabetischer Reihenfolge

entsprechend
Stammalkan

bezeichnet
Hauptfunktion

- ❖ Der **Stammname** ist meist lateinischen oder griechischen Ursprungs und gibt die Anzahl der Kohlenstoffatome der Kette an.
Zur Benennung einer Verbindung sucht man die **längste lineare Kette** im Molekül, die Bezeichnung für das entsprechende Stammalkan liegt dann dem Namen der Verbindung zu Grunde. (siehe *homologe Reihe der Alkane*).
- ❖ Besitzt eine Verbindung mehrere Ketten gleicher Länge, wird diejenige zu Grunde gelegt, welche die meisten Substituenten enthält.
- ❖ Die Namen der einzelnen **Substituenten** werden bestimmt, mit dem Suffix **-yl** versehen und in alphabetischer Reihenfolge als **Präfixe** vor den Namen geordnet [praefigere (lat.) = vorne anheften]
- ❖ Die längste Kette wird von dem Ende her **nummeriert**, das einem der Substituenten am nächsten ist.
Wenn zwei Substituenten vom jeweiligen Kettenende gleich weit entfernt sind, dann ist derjenige für die Nummerierung relevant, dessen Anfangsbuchstabe im Alphabet vorne steht.
- ❖ Der IUPAC-Name der Verbindung ergibt sich nun, indem man zunächst die Namen der Substituenten in alphabetischer Reihenfolge mit der Nummer des C-Atoms, an das er gebunden ist, auflistet und dann den Stammnamen zufügt.
- ❖ Treten Substituenten mehrfach auf, werden die Präfixe Di-, Tri-, Tetra- usw. verwendet. Bei cyclischen Verbindungen wird das Präfix **Cyclo-** verwendet. Diese Präfixe werden bei der alphabetischen Reihung nicht berücksichtigt.
Verzweigte Seitenketten: dort trägt dasjenige C-Atom, die Nummer 1, das mit der Hauptkette verbunden ist.

Der Stammname enthält eine Endung [Suffix von suffigere (lat.) = anhängen], die auf die Stoffklasse hinweist um die es sich handelt:

-an für Alkane
-in für Alkine

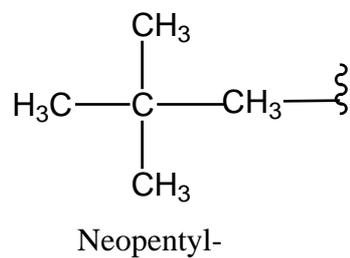
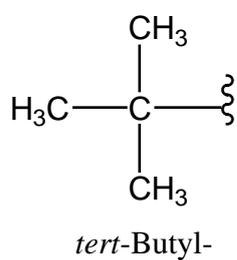
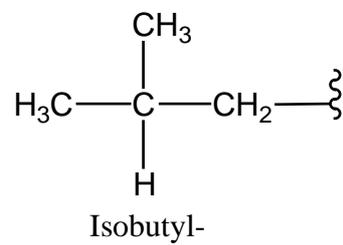
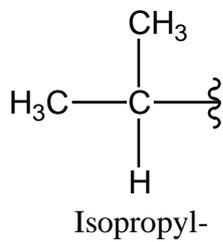
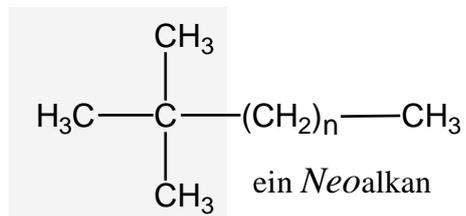
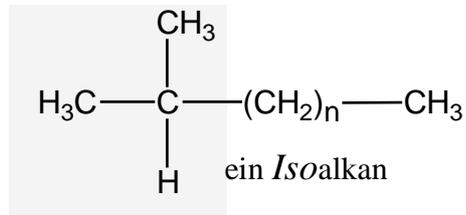
-en für Alkene

-ol für Alkohole

usw.

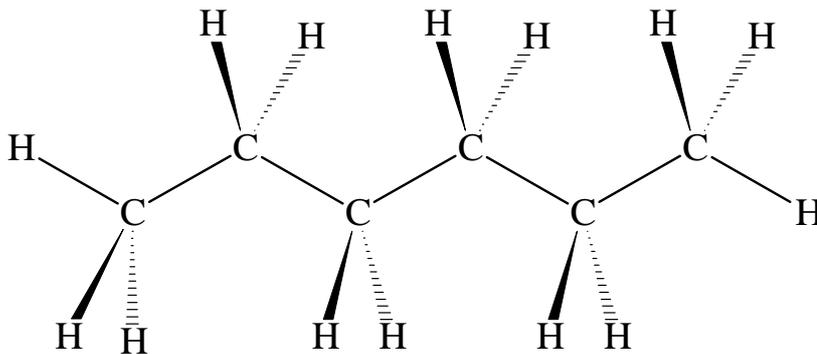
NOMENKLATUR Trivialnamen

Für einige Verbindungen bzw. Alkylresten sind Trivialnamen gebräuchlich sind.
Einge wichtige Beispiele:



Physikalische Eigenschaften von Alkanen

Alkanstrukturen sind regelmäßig gebaut und nehmen unter anderem eine **Zickzackanordnung** ein.

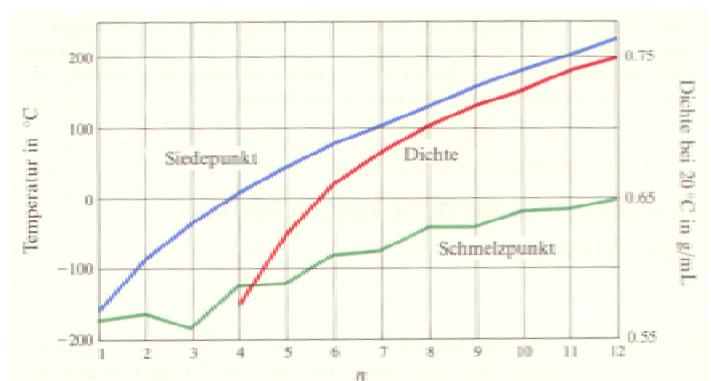


Alkanmoleküle sind **unpolar** (die Elektronen sind gleichmäßig im Molekül verteilt) und werden nur von den schwachen **van der Waals-Kräften** zusammengehalten, deren Energie mit der 6. Potenz des Molekülabstandes abnimmt.

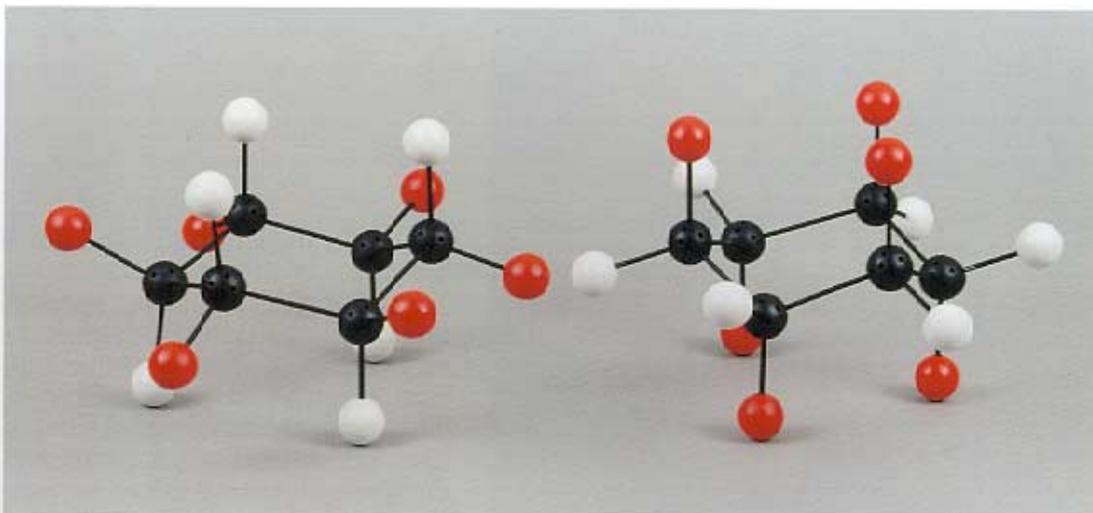
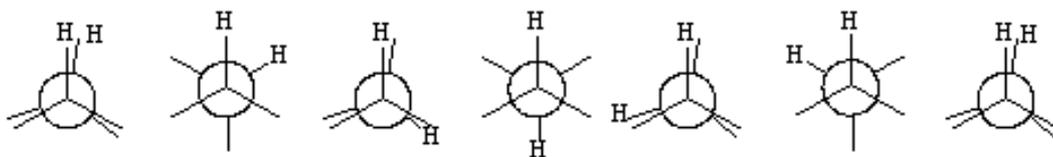
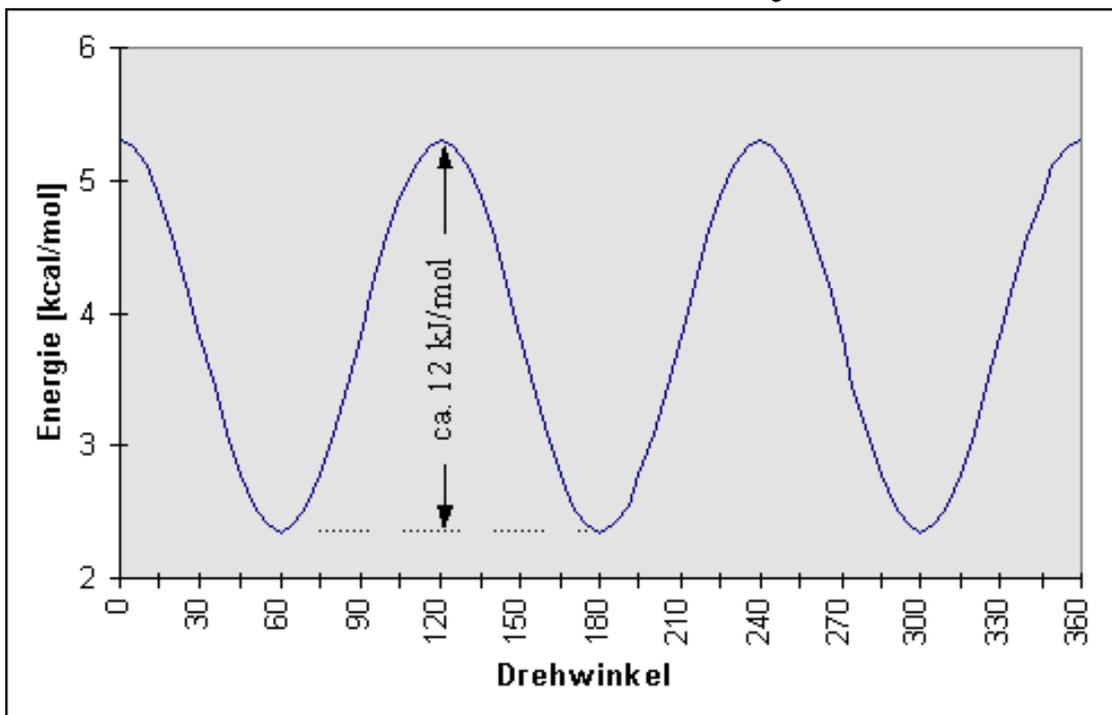
Van der Waals-Kräfte wirken zwischen den Moleküloberflächen und sind daher um so stärker, je größer das Molekül ist. Also nehmen die Schmelz- und Siedepunkte und die Dichte der Alkane mit steigender Molmasse aufgrund der zunehmenden Anziehungskräfte zwischen den Molekülen zu.

Bei verzweigten Alkanen sind wegen der kleineren Oberfläche die van der Waals-Kräfte geringer als bei geradkettigen Isomeren.

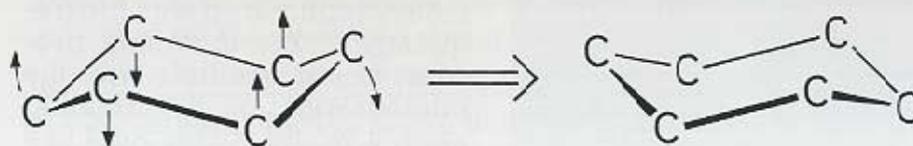
Die Höhe der Schmelzpunkte wird auch von der Packungsdichte im kristallinen Zustand beeinflusst. Alkane mit geradzahligem Kohlenstoffzahl sind besser gepackt und schmelzen daher relativ etwas höher als Alkane mit ungerader C-Zahl.



Konformation: Ethan, Cyclohexan



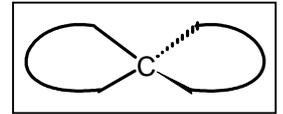
The axial and equatorial hydrogen atoms of cyclohexane are interchanged by ring inversion



Bi- und polycyclische Cycloalkane

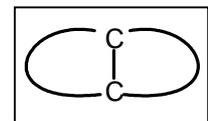
◆ Spiroverbindungen (Spirane):

zwei Ringe haben nur ein C-Atom gemeinsam;
die Ringebenen stehen senkrecht aufeinander.
(axiale Chiralität)



◆ Kondensierte Ringsysteme:

zwei Ringe teilen zwei C-Atome miteinander
(**anellierte** Ringe).

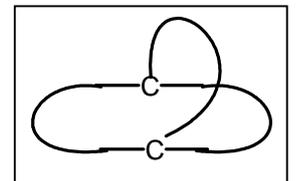


z.B. Decalin (ortho-Kondensation)

-polycyclische Ringsysteme, z.B. Adamantan

◆ Brückenringssysteme:

über zwei C-Atome eines Ringes wird eine
Bindung geschlagen, die aus einer oder
mehreren CH₂-(Methylen-) Gruppen bestehen
kann.



z.B. Norbornan (= Bicyclo[2.2.1]heptan)

Die Stabilität von Brückensystemen hängt entscheidend von
der Ringspannung ab; die Bootform ist hier deshalb gegenüber
der Sesselkonformation bevorzugt.

Bredt'sche Regel: wegen der Ringspannung kann an
einem Brückenkopf-C-Atom keine Doppelbindung
auftreten.

Homologe Reihen der

n	Alkane C_nH_{2n+2}	Alkene C_nH_{2n} (bei <u>einer</u> Doppelbindung)	Alkine C_nH_{2n-2} (bei <u>einer</u> Dreifachbindung)
1	Methan		
2	Ethan	Ethen	Ethin
3	Propan	Propen	Propin
4	Butan	Buten	Butin
5	Pentan	Penten	Pentin
6	Hexan	Hexen	Hexin
7	Heptan	Hepten	Heptin
8	Octan	Octen	Octin
9	Nonan	Nonen	Nonin
10	Decan	Decen	<i>usw.</i>
11	Undecan	Undecen	
12	Dodecan	Dodecen	
13	Tridecan	Tridecen	
14	Tetradecan	Tetradecen	
15	Pentadecan	Pentadecen	
16	Hexadecan	Hexadecen	
17	Heptadecan	Heptadecen	
18	Octadecan	Octadecen	
19	Nonadecan	Nonadecen	
20	Eicosan	Eicosen	



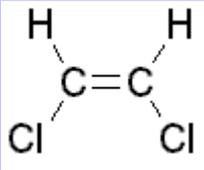
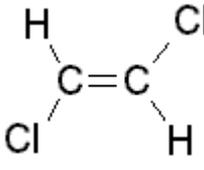
cis-trans-Isomerie

(geometrische Isomerie)

Diese Form der Isomerie tritt im Zusammenhang mit Doppelbindungen auf, wo es keine freie Drehbarkeit um die C-C-Bindung gibt.

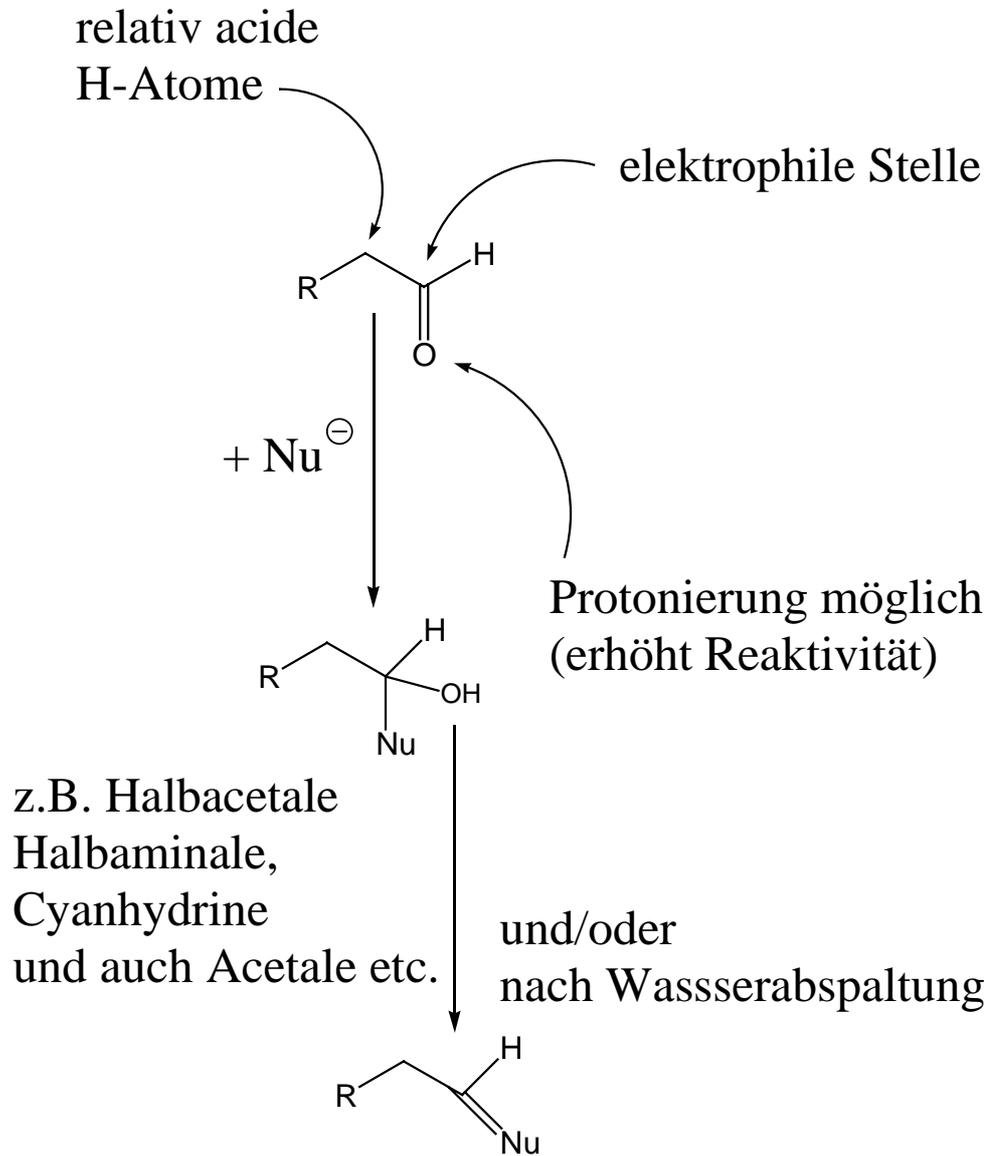
Dadurch kann es bei der Substitution von H-Atomen in Alkenen räumlich unterschiedliche Formen geben,

die **cis-** ([lat.], „diesseits“) und die **trans-**([lat.], „jenseits“) Form.

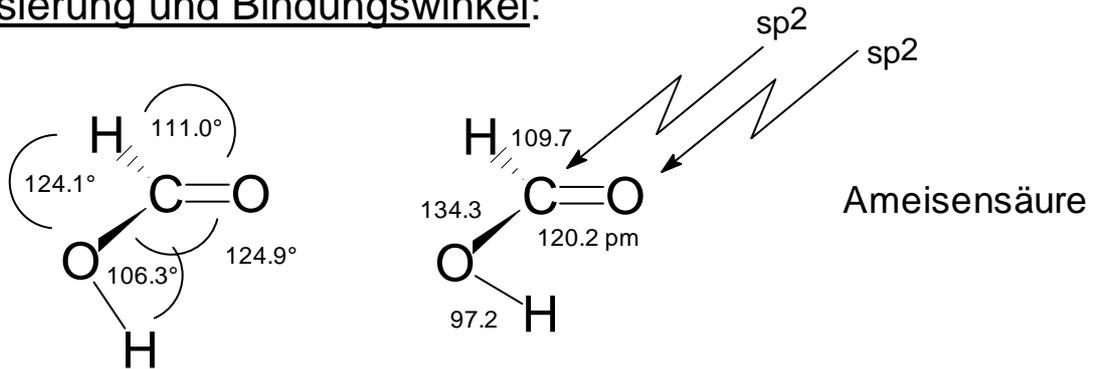
	cis-Konfiguration	trans-Konfiguration
Benennung	cis-2,3-Di-chlor-buten	trans-2,3-Di-chlor-buten
Strukturformel		
Schmelztemperatur [°C]	-80,5	-49,8
Siedetemperatur [°C]	+60,3	+47,7
Dipolmoment [Debey]	$1,89 \cdot 10^{18}$	0,0
Abstand zwischen den C-Atomen [nm]	0,34	0,47

Carbonylverbindungen -Reaktivität im Überblick-

Aldehyde und Ketone addieren Nucleophile an das Carbonylkohlenstoffatom!

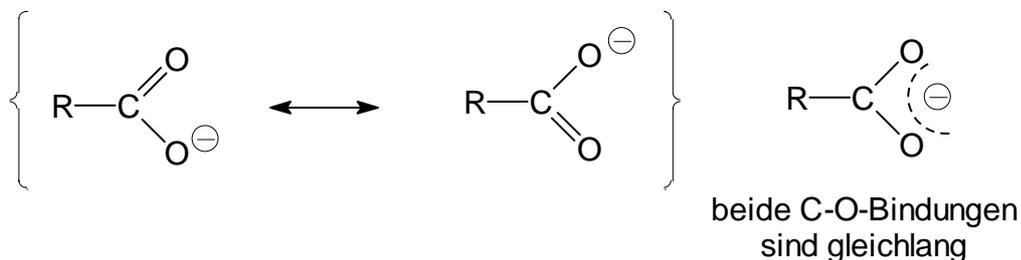


Hybridisierung und Bindungswinkel:



Acidität:

Carbonsäuren sind mittelstarke Säuren wegen der guten Mesomeriestabilisierung von Carboxylat-Anionen: die negative Ladung ist gleichmäßig auf zwei Sauerstoffatome verteilt (während sie bei Alkoxid-Anionen, die durch Deprotonierung von Alkoholen entstehen, nur an einem einzigen Sauerstoffatom konzentriert ist).



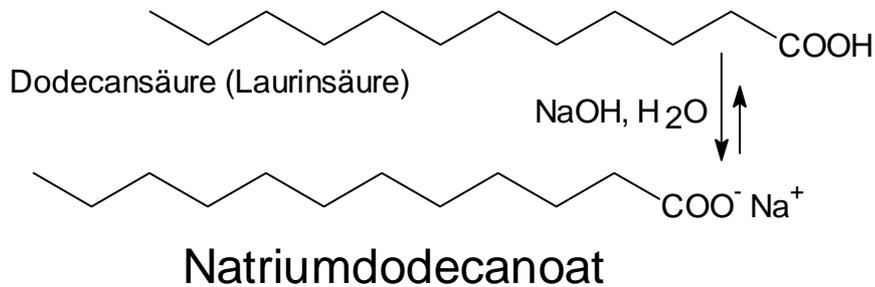
Elektronenziehende Substituenten in Nachbarschaft zur Carboxylgruppe erhöhen die Acidität der entsprechenden Verbindung (und erniedrigen folglich ihren pK_a -Wert). Je weiter die jeweiligen Substituenten von der Carboxylgruppe entfernt sind, um so schwächer wirkt sich ihr induktiver Effekt auf die Acidität aus.

Beispiele: Essigsäure: $pK_a = 4.74$
Trifluoressigsäure: $pK_a = 0.23$

Salzbildung:

Carbonsäuren bilden mit starken Basen, z.B. Natronlauge, Salze, die als „Alkanoat e“ bezeichnet werden.

Seifen

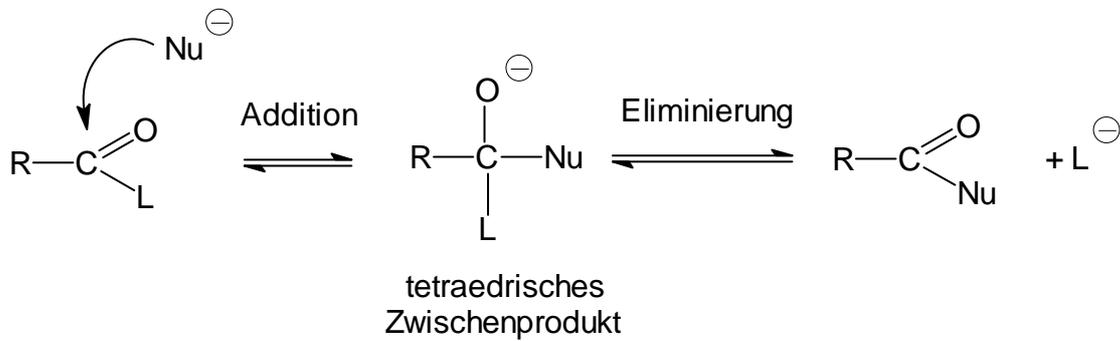


Die Natrium- und Kaliumsalze langkettiger Carbonsäuren („Fettsäuren“) nennt man Seifen. Diese Verbindungen sind amphiphil und bilden in Wasser Micellen; → **Tenside**

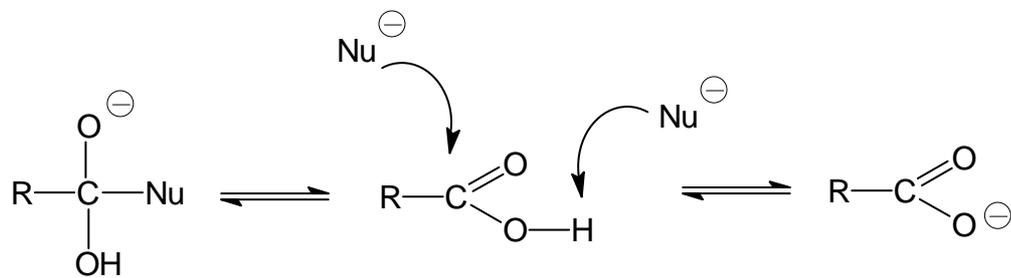
Carbonsäuren: \Rightarrow Prinzipielle Reaktionsmöglichkeiten

Additions-Eliminierungsreaktion

(säure- oder basekatalysiert)



Im Fall einer Carbonsäure (RCOOH) ist dieser Reaktionsverlauf erschwert, weil (a) OH^- keine gute Abgangsgruppe ist und (b) das saure Hydroxy-Proton vom angreifenden Nucleophil abstrahiert werden kann:



(a): ungünstig für

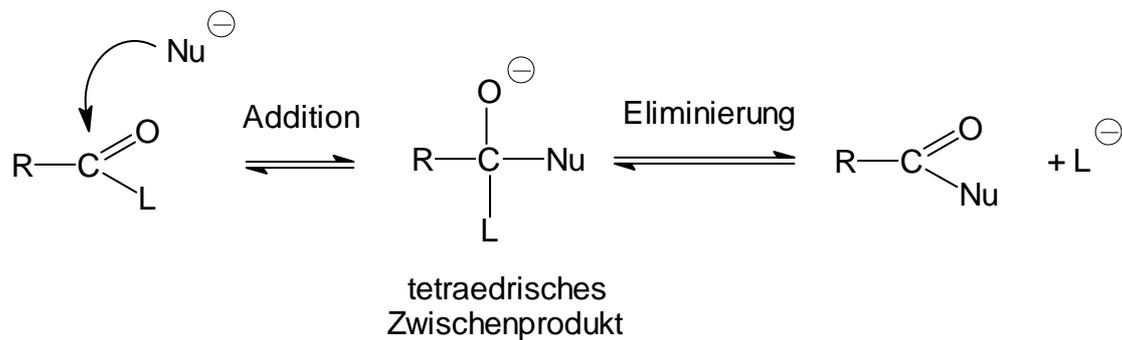
den folgenden Eliminierungsschritt:

OH^- : schlechte Abgangsgruppe

(b): acides O-H

Acylierungsvermögen von Carbonsäure(derivate)n

Additions-Eliminierungsmechanismus:



Die relative Reaktivität von Carbonsäure(derivate)n $\text{R}-\text{COL}$ (L = leaving group) hängt einerseits von den Abgangseigenschaften der Abgangsgruppe „ L “ ab und andererseits von ihren induktiven und mesomeren Effekten, die für die Stabilisierung der tetraedrischen Zwischenstufe entscheidend sind.

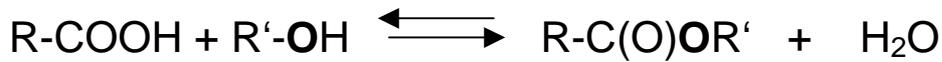
Man spricht von Acylierungsaktivität: sie ist umso höher, je besser ein Carbonsäurederivat $\text{R}-\text{COL}$ den **Acylrest $\text{R}-\text{CO}$** auf ein anderes Molekül bzw. auf ein Nucleophil übertragen kann.

Anders ausgedrückt:

Je höher die Elektrophilie des Carboxylkohlenstoffatoms in einem Carbonsäurederivat ist, umso leichter erfolgt der Angriff eines Nucleophils und umso besser eignet sich das betreffende Carbonsäurederivat als Acylierungsmittel!

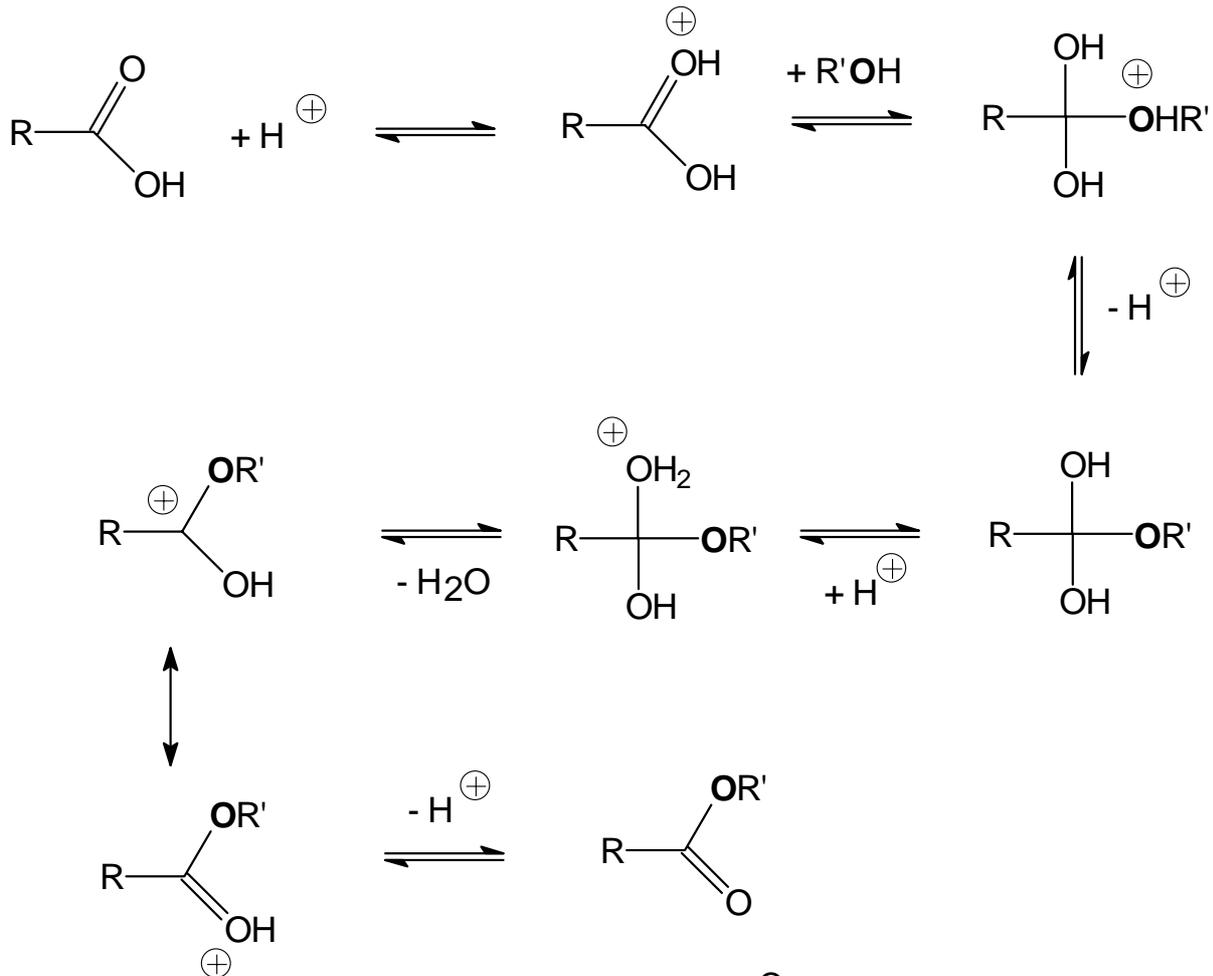
Ester (R-COOR'): in Aromastoffen!

Bildung von Estern: **Veresterung**:

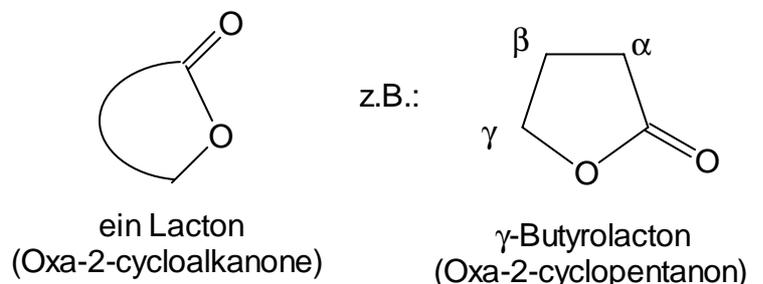


Umkehrung des Prozesses = Esterhydrolyse (**Verseifung**)

Mechanismus:

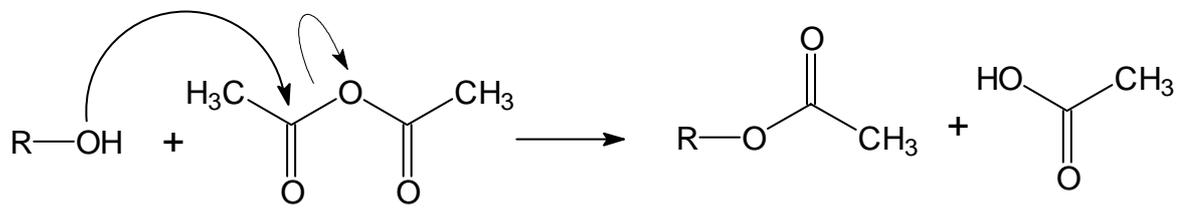


Cyclische Ester: Lactone



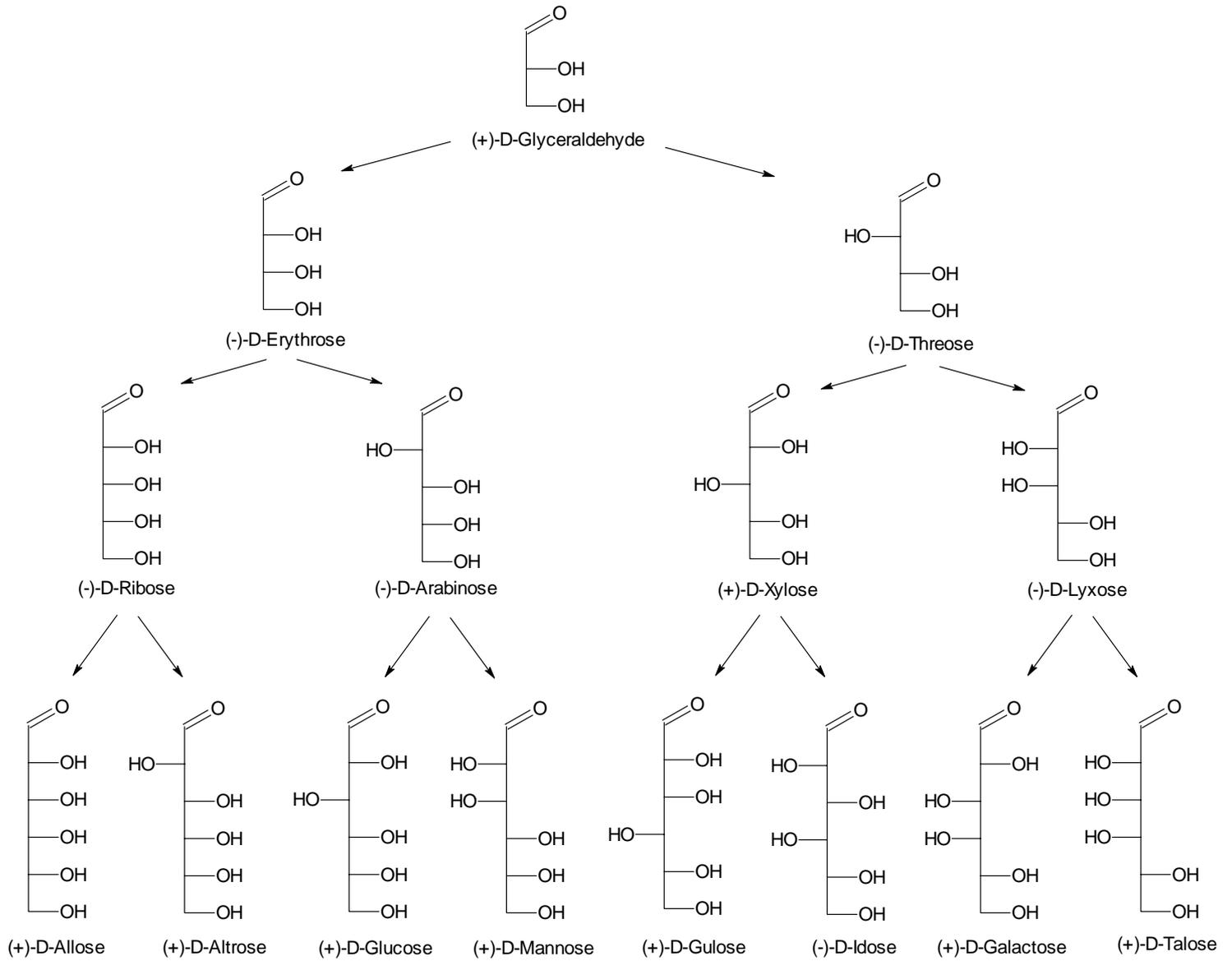
Wachse: Ester aus langkettigen Monoalkoholen und lankettigen Carbonsäuren

- Wichtig: Essigsäureanhydrid als **Acetylierungsmittel**
(Ac₂O und Δ oder Ac₂O, RT, Pyridin)

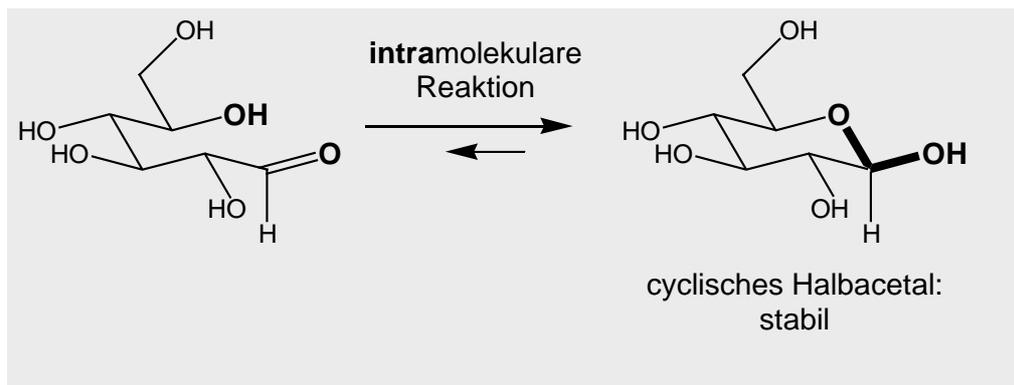
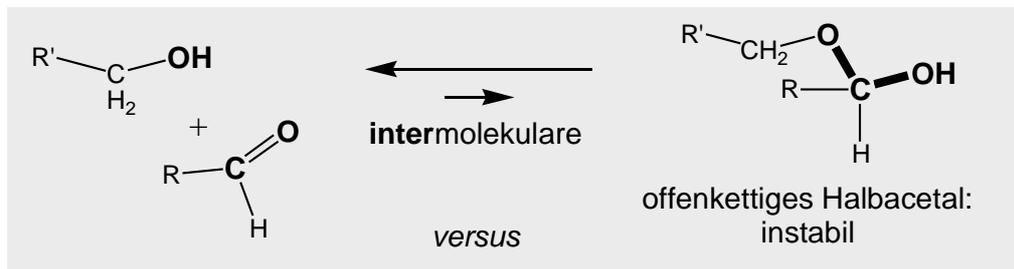


Kohlenhydrate

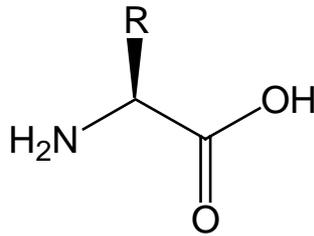
Aldosen:



Halbacetalbildung:



Aminosäuren



Aminosäure	-Rest (R)	Dreibuchstaben-Kürzel	Einbuchstaben-Kürzel
Alanin	-CH ₃	Ala	A
Arginin	-(CH ₂) ₃ NHC(=NH)NH ₂	Arg	R
Asparagin	-CH ₂ -CONH ₂	Asn	N
Asparaginsäure (aspartic acid → aspartate)	-CH ₂ -COOH	Asp	D
Cystein	-CH ₂ -SH	Cys	C
Glutamin	-(CH ₂) ₂ -CONH ₂	Gln	Q
Glutaminsäure (glutamic acid → glutamate)	-(CH ₂) ₂ -COOH	Glu	E
Glycin	-H	Gly	G
Histidin	-CH ₂ (4-imidazolyl)	His	H
Isoleucin	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	Ile	I
Leucin	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	Leu	L
Lysin	-(CH ₂) ₄ NH ₂	Lys	K
Methionin	-(CH ₂) ₂ SCH ₃	Met	M
Phenylalanin	-CH ₂ -Ph	Phe	F
Serin	-CH ₂ -OH	Ser	S
Threonin	-CH(CH ₃)OH	Thr	T
Tryptophan	-CH ₂ (3-indolyl)	Trp	W
Tyrosin	-CH ₂ (4-hydroxyphenyl)	Tyr	Y
Valin	-CH(CH ₃) ₂	Val	V
Prolin	α-Iminosäure (5-Ring)	Pro	P
Posttranslational		Hyp	P
undefiniert oder nicht-Standard			X

