

Chemie

Ingo Blechschmidt

4. März 2007

Inhaltsverzeichnis

I Chemie	3
1 Schulheft	3
1.1 Wiederholungen	3
1.1.1 [Atome	3
1.1.2 Orbitale	3
1.1.3 Molekülgeometrie	4
1.1.4 Säuren, Basen	5
1.1.5 Oxidation, Reduktion	6
1.2 Organische Chemie	6
1.2.1 Analyse von organischen Verbindungen . . .	7
1.3 Kohlenstoff – der Grundbaustein der organischen Chemie	7
1.3.1 Bindungsverhältnisse beim Kohlenstoff . . .	7
1.4 Alkane	8
1.4.1 Alkane und ihre Eigenschaften	9
1.4.2 Alkane und ihre Isomere	10
1.4.3 Nomenklatur der Alkane	11
1.4.4 Alkane und ihre chemischen Eigenschaften .	12

1.4.5	Reaktionen der Alkane mit Halogenen	13
1.4.6	Cycloalkane	15
1.5	Alkene	19
1.5.1	Isomere der Alkene	20
1.5.2	Alkene und ihre Eigenschaften	22
1.6	Alkine	24
1.6.1	Bindungszustände in der Dreifachbindung .	25
1.6.2	Alkine und ihre Eigenschaften	25
1.6.3	Additionsreaktionen	27
1.7	Erdöl	30
1.7.1	Erdöl-Transport und Aufbereitung	30
1.7.2	Fraktionierte Destillation	31
1.7.3	Glossar	31
1.7.4	Aufbereitung von Siedefraktionen	34
1.7.5	Weiterverarbeitung von Kohle	35
1.7.6	Folgen der Nutzung fossiler Brennstoffe . . .	36
1.8	Aromaten	36
1.8.1	Reaktionen der Aromaten	37
1.9	Alkohole	42
1.9.1	Alkohole im Überblick	43
1.9.2	Eigenschaften der Alkohole	45
1.9.3	Oxidierbarkeit von Alkoholen	46
1.9.4	Oxidationsprodukte der Alkohole	50
1.9.5	[Physikalische] Eigenschaften der Oxidations- produkte der Alkohole (im Vergleich)	50
1.9.6	Chemische Eigenschaften der Oxidationspro- dukte der Alkohole	51
1.9.7	[Übersicht]	52
1.9.8	Phenol – ein besonderer Alkohol	52
1.9.9	Carbonylverbindungen	55

	3
1.9.10	Carbonsäuren 60
1.9.11	Ester 64
1.9.12	Sauerstoffhaltige Verbindungen im Überblick 70
1.10	Kohlen(stoff)hydrate 71
1.10.1	Monosaccharide 71
1.10.2	Fischerprojektion 76
1.10.3	Haworth-Projektion 78
1.10.4	Disaccharide 81
1.10.5	Polysaccharide 84
1.11	Eiweißstoffe (Proteine) 86
1.11.1	Die Aminosäuren – Bausteine der Proteine . 86
1.11.2	Peptide und Proteine 89
1.11.3	Fette und Öle 92
1.12	Grundwissen 93

15.09.2005

Teil I

Chemie

1 Schulheft

1.1 Wiederholungen

1.1.1 [Atome

Atomkern, Atomhülle, Nukleonen (Protonen, Neutronen), Elektronen auf Orbitalen

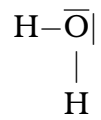
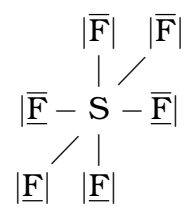
1.1.2 Orbitale

Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

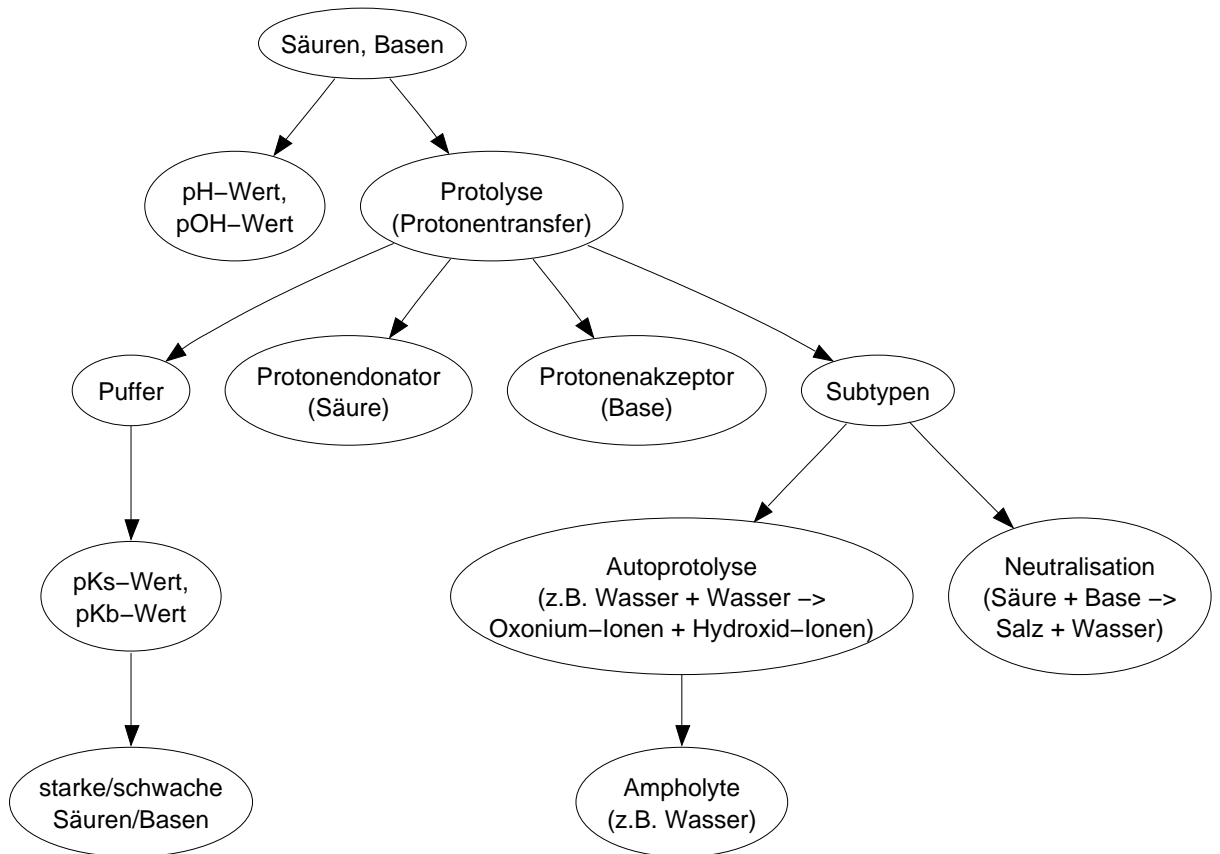
N: $1s^2 2s^2 2p^3$

1.1.3 Molekülgeometrie

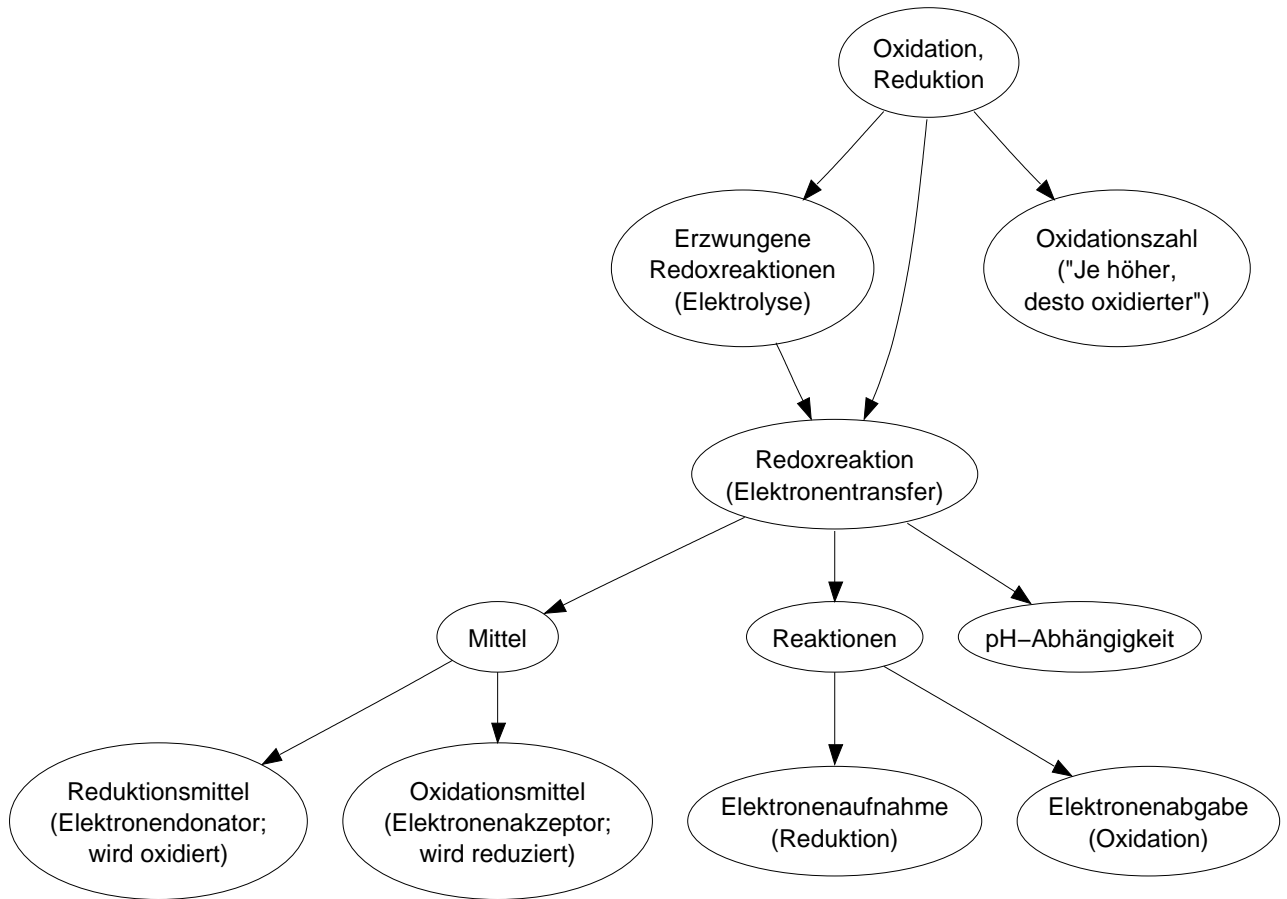
Wasser:

SF₆:

Dipolcharakter, δ^+ , δ^- (Wasser ist ein Dipol, CF₄ aber nicht, weil sich die Ladungen wieder aufheben (tetraedische Form!))

1.1.4 Säuren, Basen

1.1.5 Oxidation, Reduktion



(Ende der Wiederholungen.)]

21.09.2005

1.2 Organische Chemie

Historischer Ursprung der organischen Chemie als Chemie der Stoffe, die nur von Organismen („vis vitalis“) hergestellt werden können;

Wendepunkt durch Wöhler (1828) → Erzeugung von Harnstoff aus anorganischen Edukten

→ Chemie der Kohlenstoffverbindungen

1.2.1 Analyse von organischen Verbindungen

- Qualitative Analyse
- Quantitative Analyse

Lange Zeit bestand die einzige Aufgabe der organischen Chemie darin, bestimmte Stoffe zu analysieren. Ergebnis dieser Analysen waren dann Summenformeln. Diese Summenformeln haben nur bedingte Aussagekraft.

Um sinnvoll mit diesen Summenformeln arbeiten zu können, ist der nächste Schritt vonnöten: Erstellung einer Strukturformel (Konstitutionsformel)

22.09.2005

1.3 Kohlenstoff – der Grundbaustein der organischen Chemie

Kohlenstoff:

- 4-bindig
- 12 u ($6p$, $6n$, $6e^-$)
- (2,55 Elektronegativität)
- Zwei Schalen mit vier Valenzelektronen

Genauere Darstellung der e^- -Hülle als Orbitalmodell:



28.09.2005

1.3.1 Bindungsverhältnisse beim Kohlenstoff

Voraussetzung: C liegt „hybridisiert“ (sp^3) vor. Vier gleichwertige Orbitale \rightarrow Tetraederwinkel ($109,5^\circ$)

Einfache Vorstellung von CH_4 (Methan):

[Bild: C-Atom ohne äußerste Schale mit vier sp^3 -Orbitelen (Tetraederwinkel), jeweils Überlappung mit einem s-Orbital, welche von den H-Atomen kommen]

Bindet ein Kohlenstoff-Atom ein anderes Atom, so überlappen die Hybrid-Orbitale mit bestimmten Orbitalen des Bindungspartners.

Weiteres Beispiel: H_3C-CH_3

[Bild: Je ein sp^3 -Orbital dient zur C-C-Bindung, die anderen Orbitale überlappen sich mit den s-Orbitalen der H-Atome]

Es existieren unterschiedliche Bindungen:

$\left. \begin{array}{l} \text{Überlappung s/sp}^3 \\ \text{Überlappung sp}^3/\text{sp}^3 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{rotationssymmetrische Bindung,} \\ \sigma\text{-Bindung} \end{array}$

30.09.2005

1.4 Alkane

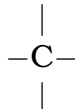
Eine einfache Stoffgruppe der organischen Chemie sind die Alkane. Dabei handelt es sich um eine spezielle Gruppe der Kohlenwasserstoffe (KW). Alle Alkane gehorchen folgendem Prinzip: C_nH_{2n+2}

Formel	Bezeichnung
CH_4	Methan
C_2H_6	Ethan
C_3H_8	Propan ¹
C_4H_{10}	Butan
C_5H_{12}	Pentan
C_6H_{14}	Hexan
C_7H_{16}	Heptan
C_8H_{18}	Octan
C_9H_{20}	Nonan
$C_{10}H_{22}$	Decan

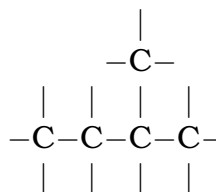
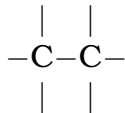
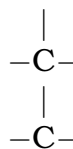
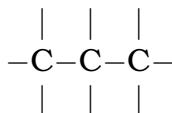
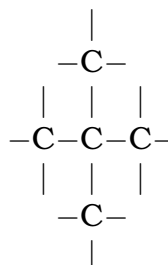
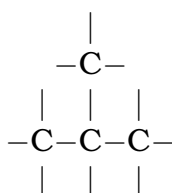
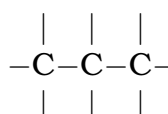
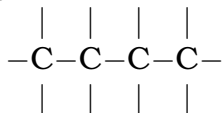
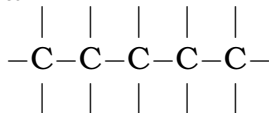
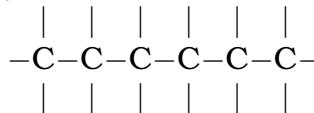
Homologe Reihe der Alkane, unterschiedlich lange C-Ketten mit C-C (sp^3/sp^3) und C-H (sp^3/s)-Bindungen (σ -Bindungen)

Beispiele:

Methan



¹bis hier hin etwa gasförmig, danach flüssig und zum Schluss fest

Ethan**Propan****Butan****Pentan****Hexan**

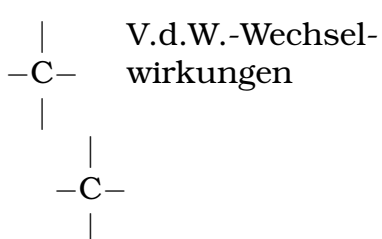
10.10.2005

1.4.1 Alkane und ihre Eigenschaften**Siedepunkte/Schmelzpunkte**

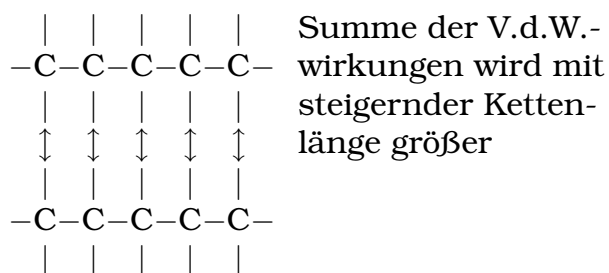
In der homologen Reihe der Alkane nehmen mit zunehmender Molekülgröße die Siede-/Schmelzpunkte zu.

Erklärung:

CH_4 :



C_5H_{12} :



V.d.W.-Wechselwirkungen: Grundlage Dipol-Wechselwirkungen!
Durch bewegte Ladung (e^-) entstehen momentane Dipole, die
sich kurzzeitig anziehen können \rightarrow schwache Wechselwir-
kungen

Viskosität

In der homologen Reihe steigt mit zunehmender Kettenlänge
die Viskosität an (\rightarrow V.d.W.!).

Bei steigender Temperatur sinkt die Viskosität.

Löslichkeit

Alkane besitzen eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser. Höhere
Homologe lösen sich gar nicht in Wasser. Erklärung: Wasser
ist polar, Alkane sind unpolare \rightarrow keine Hydrathülle (angelagerte
Wassermoleküle) möglich!

Alkane lösen sich nur in unpolaren Lösungsmitteln (da unpo-
lare Moleküle des Lösemittels das Alkan umhüllen können).

Alkane sind somit **hydrophob** bzw. **lipophil**.

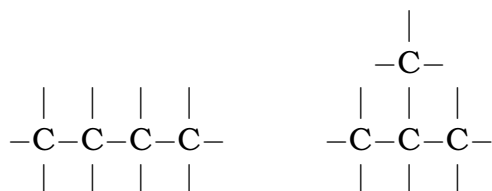
12.10.2005

Ähnliches löst in Ähnlichem!

13.10.2005

1.4.2 Alkane und ihre Isomere

Beispiel: Butan



Es muss zwei verschiedene „Stoffe“ von der Verbindung Butan ge-
ben, da sie sich in ihren physikalischen Eigenschaften unterschei-
den.

[Die Menge des entstehenden elementaren Kohlenstoffs wurde von uns gewählt; man kann sie nicht aus der Gleichung ablesen]

Wenn höhere Alkane ohne ausreichende Sauerstoffzufuhr verbrannt werden, entsteht dabei elementarer Kohlenstoff (Ruß, gelbe Flamme).

07.11.2005

1.4.5 Reaktionen der Alkane mit Halogenen

Alkane zeigen eine Reaktion mit Halogenen.

Z.B.: Methan mit Chlor wird u.a. zu z.B. Chlor-Methan (CH_3Cl)

→ Substitutionsreaktion: Das H-Atom wird durch ein Halogen-Atom ersetzt!

Reaktionsmechanismus:

- $\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{Licht}} 2 \text{Cl}\cdot$ (homolytische Trennung; das $\text{Cl}\cdot$ ist ein Radikal, es stößt weitere Reaktion an, es sucht Edelgaszustand)
- $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{HCl} + \cdot\text{CH}_3$ [das $\text{Cl}\cdot$ -Radikal reißt ein H- des CH_4 raus]
- $\text{Cl}\cdot + \cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$

Weitere Möglichkeiten für den Reaktionsmechanismus:

- Startreaktion (bildet Radikale):

$$\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{Licht}} 2 \text{Cl}\cdot$$
- Kettenreaktion (Radikale als Edukte und Produkte):

$$\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HCl}$$

$$\text{CH}_3\cdot + \cdot\text{Cl} \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$$

a) $\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$
b) $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\cdot$

- Stoppreaktion (vernichtet Radikale durch gegenseitiges Abreagieren):



09.11.2005

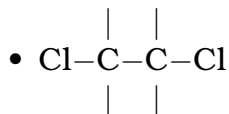
Alle Produkte dieser **radikalischen Substitution** basieren auf zufälligen Bildungen. Es hängt vom Reaktionspartner ab, auf den das Radikal zufällig trifft (→ Statistik!).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ aus CH_4 und Cl_2 ?

- $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HCl}$
- $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\cdot \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ [unwahrscheinlich]
- $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{HCl}$ [unwahrscheinlich]

[→ Also ist es möglich, aber dauert sehr lange]

- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$: 1,1-Dichlorethan

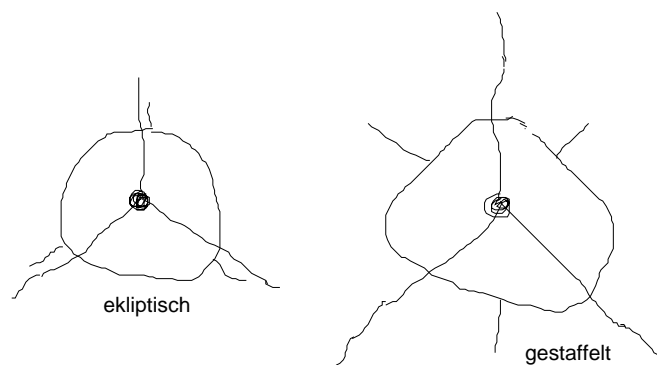


1,2-Dichlorethan

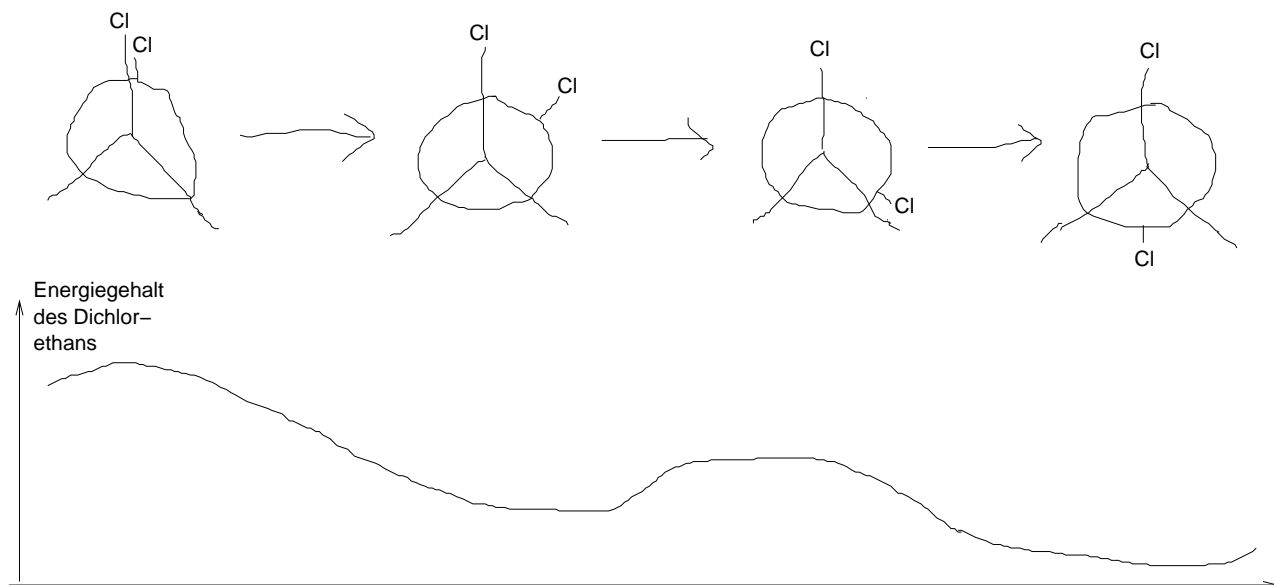
Von Dichlorethan existieren mehrere Isomere. Betrachtet man ein Isomer, so fällt auf, dass es mehrere **Konformere** davon gibt.

Def.: Konformere sind Moleküle mit der gleichen Verknüpfung, aber unterschiedlicher räumlicher Anordnung der Atome. Sie entstehen aus einer spontanen Drehung um eine σ -Bindung.

Darstellung als Newman-Projektion:



13.11.2005

Weiteres Beispiel: $C_2H_4Cl_2$ 

1.4.6 Cycloalkane

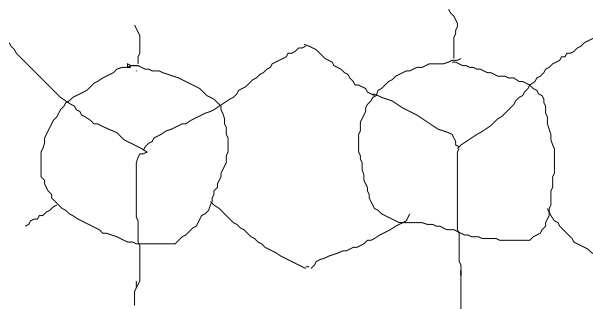
Allgemeine Formel der Cycloalkane: C_nH_{2n} (es fehlen die entständigen H-Atome)

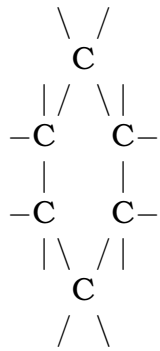
Charakterisierung durch den Besitz von $-CH_2-$ -Gruppen.

→ Unterschiedliches Reaktionsverhalten! Nur wenig stabile Vertreter [C_5 bis C_8]

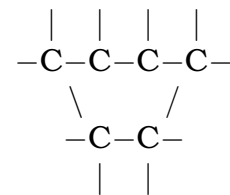
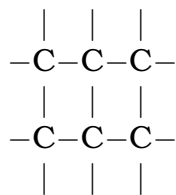
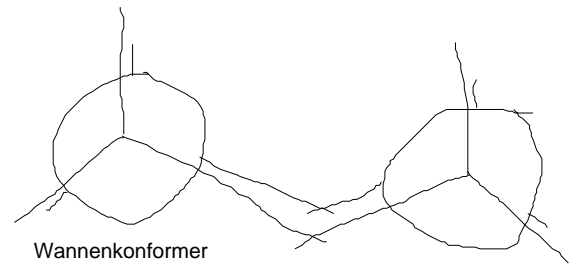
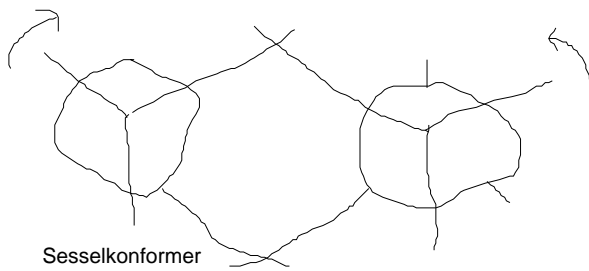
Beispiele:

Cyclohexan (C_6H_{12})





14.11.2005

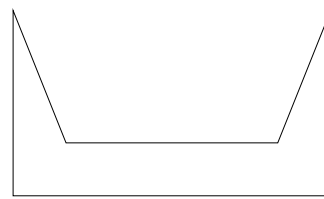


17.11.2005

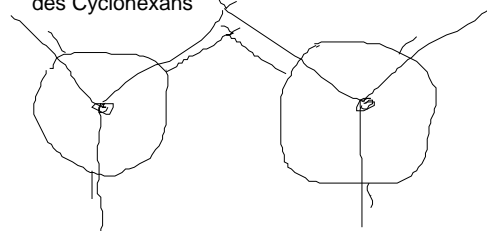
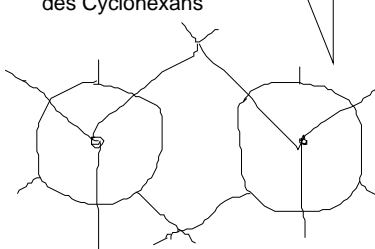
[XXX: Diese letzten beiden Zeichnungen sind teilweise inkorrekt.]



Sesselkonformation
des Cyclohexans

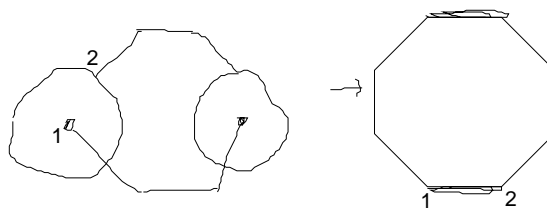


Wannenkonformation
des Cyclohexans

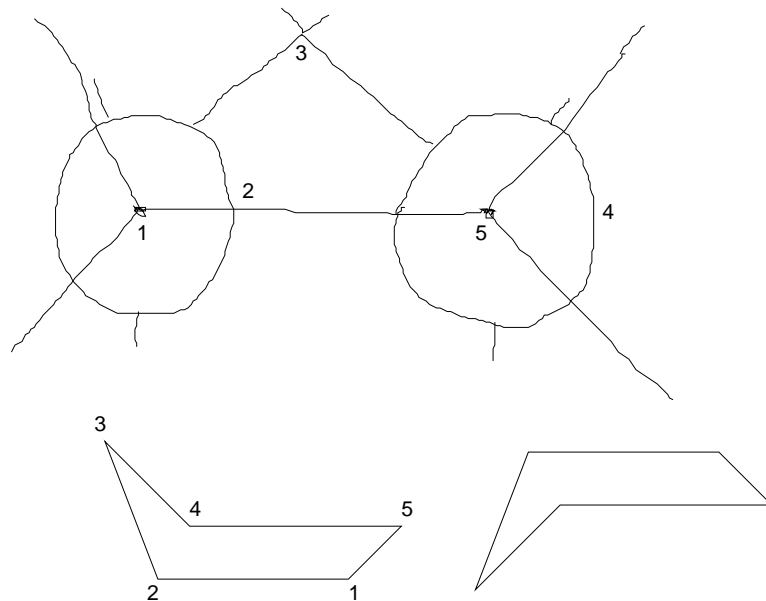


Sesselkonformation: Hier alle Bindungen/Partner auf Lücke
 → weniger Spannung im Molekül $\hat{=}$ ist energetisch günstiger
 [Das ist auch sichtbar in der „anderen Darstellung“ („räumliche Darstellung“): Der Winkel zu den H-Atomen (nicht eingezeichnet, die Ecken repräsentieren die C-Atome, von denen ausgehend geht's zu den H-Atomen) ist der Tetraederwinkel.]

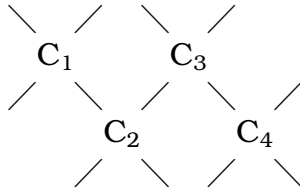
Cyclooctan



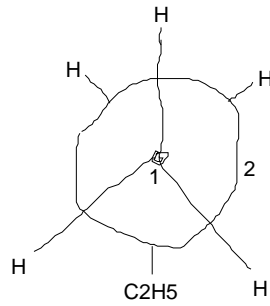
Cyclopentan



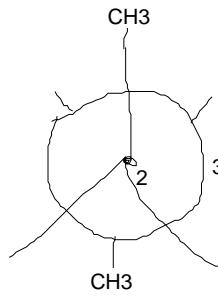
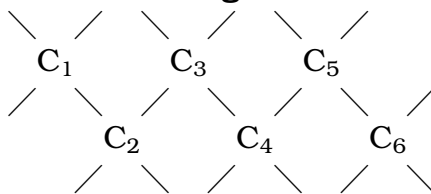
Durch Rotation um C-C-Bindungen entsteht [beim Cyclopentan] kein energetisch unterschiedliches Konformer.

Butan

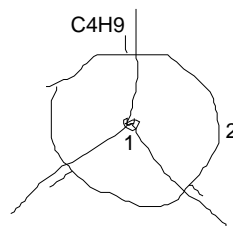
- Blick auf C₁-C₂-Bindung:



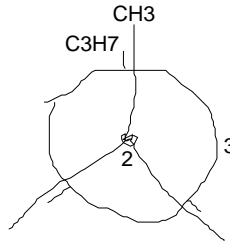
- Blick auf C₂-C₃-Bindung:

**n-Hexan [Hausaufgabe]**

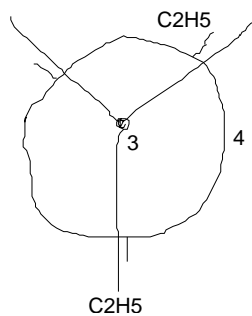
- Blick auf C₁-C₂-Bindung:



- Blick auf C₂-C₃-Bindung:



- Blick auf C₃-C₄-Bindung:



[In Strukturformeln gibt es selbstverständlich keine Angaben zum Konformer, deswegen sind auch alle denkbaren Drehungen in den Newman-Projektionen zulässig.]

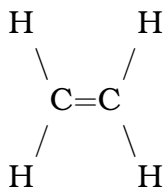
21.11.2005

21.11.2005

1.5 Alkene

Allgemeine Formel der Alkene: C_nH_{2n} ← trotz gleicher Formel großer Unterschied zu Cycloalkanen

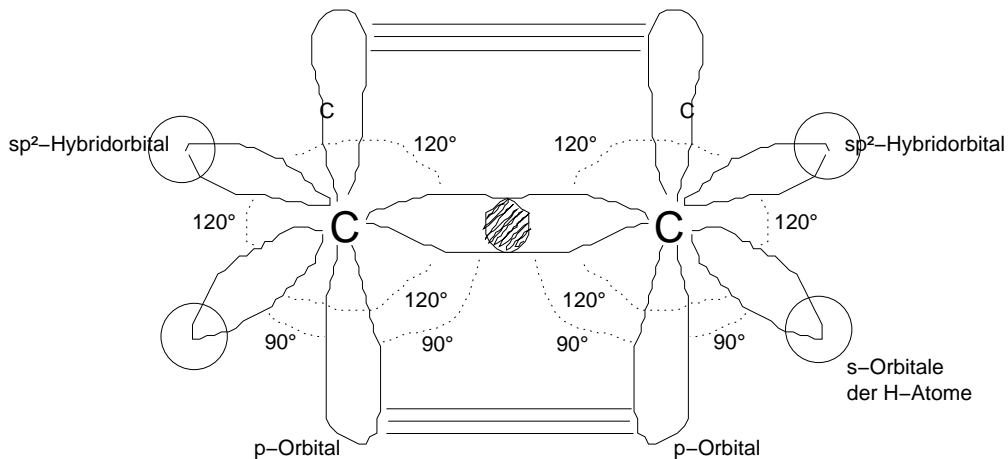
Einfachstes Alken: C_2H_4



Bindungsverhältnisse bei einer C-C-Doppelbindung

→ sp^3 -C-Atome sehr schwer zu C=C zu vereinigen → anderer Hybridisierungszustand!

$1s^2 2sp^2$ -Hybrid³ $2p^1$ (C in Doppelbindung sp^2 -hybridisiert)



Überlappung von sp^2 -Hybridorbitalen ist rotationssymmetrisch \rightarrow σ -Bindung

Zwei Überlappungszonen oberhalb/unterhalb der Bindungsebene \rightarrow π -Bindung, nicht rotationssymmetrisch

[Die sp^2 -Hybridorbitale liegen alle in einer Ebene, die p-Orbitale stehen senkrecht]

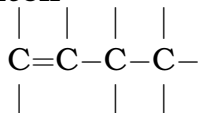
23.11.2005

1.5.1 Isomere der Alkene

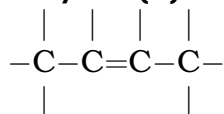
Die homologe Reihe der Alkene enthält den Wortstamm der Alkane, aber mit der Endung -en.

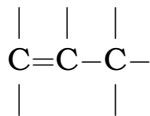
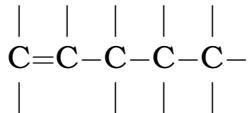
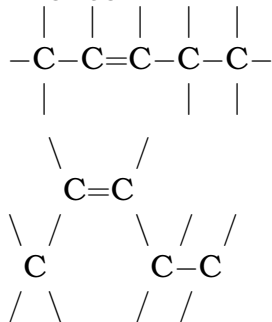
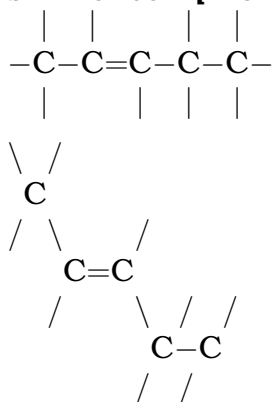
Formel	Bezeichnung
C ₂ H ₄	Ethen
C ₃ H ₆	Propen
C ₄ H ₈	Buten (ab hier isomere Verbindungen durch die Lage der Doppelbindung)
C ₅ H ₁₀	Penten

1-Buten



2-Buten/But(2)en



Propen**1-Penten****Cis-2-Penten****Trans-2-Penten [nicht 100 % sicher korrekt]**

Zwei unterschiedliche Moleküle, da um C=C-Bindung keine Drehung!

Die Doppelbindung sorgt für eine weitere Form der Isomerie (cis-trans-Isomerie). Es gilt:

cis

Die beiden „größten“ Reste auf der gleichen Seite.

trans

Die Beiden „größten“ Reste auf gegenüberliegender Seite.

1.5.2 Alkene und ihre Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften:

Schmelzpunkt/Siedepunkt

Da nur V.d.W-Kräfte als zwischenmolekulare Wechselwirkung auftreten vergleichbar niedrig wie bei Alkanen, aufgrund der Doppelbindung aber noch niedriger.

[Durch Doppelbindung 120°-Winkel → nicht mehr so schön geradkettig, sondern Bruch: statt ---- -\---]

Viskosität

Geringere Viskosität als Alkane [gleicher Grund wie bei Schmelzpunkt/Siedepunkt]

Löslichkeit

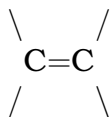
Alkene sind nahezu unpolare Moleküle → lipophil/hydrophob.

Chemische Eigenschaften:

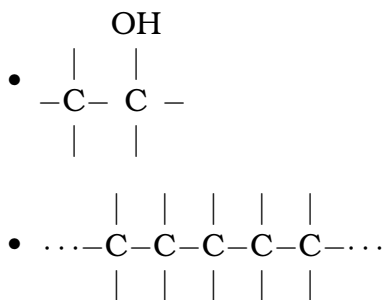
Brennbarkeit

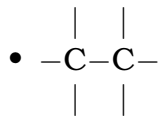
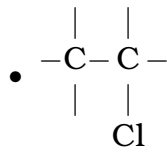
Brennbar, aber aufgrund höheren C-Anteils im Molekül ist mehr Sauerstoff [pro Molekül] nötig für eine „saubere“ (vollständige [also, IIRC, nicht rußende]) Verbrennung (im Vergleich zu Alkanen).

30.11.2005



[Reaktion u.a. zu...:]



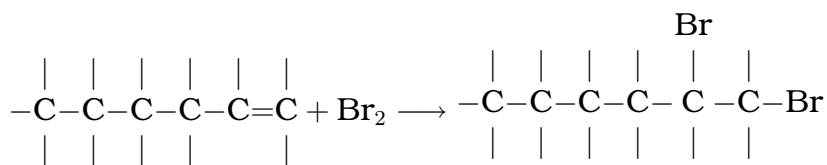


- Zahlreiche [weitere] Möglichkeiten

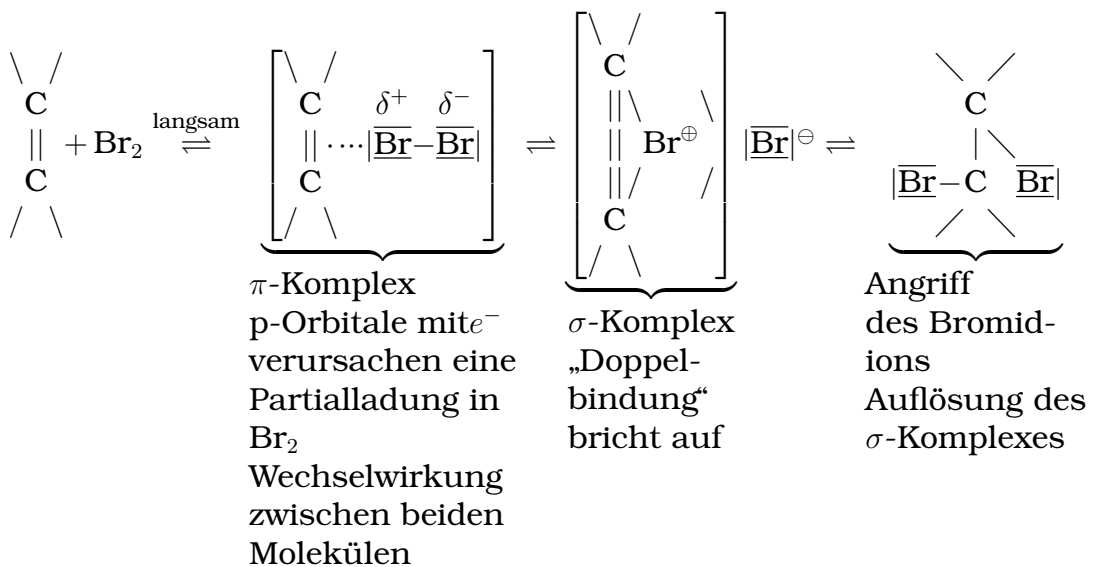
Reaktionsprinzip: Addition an Doppelbindung

Alkene zeigen aufgrund der Doppelbindung im Vergleich zu den Alkanen eine erhöhte Reaktionsbereitschaft.

Beispiel: Reaktion mit Br₂:

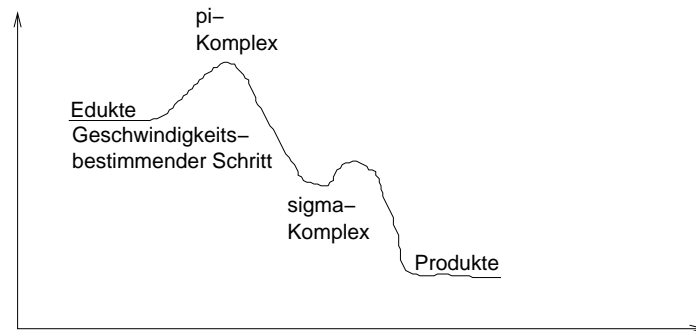


Reaktionsmechanismus:



[Es entsteht also **immer** 1,2-Dibromethan!]

[Rückseitenangriff (wegen des großen Platzbedarfs der Bromidions (hat ja vier Schalen!))]



[Dass der σ -Komplex leicht energetisch günstiger ist hat man gemessen (auch wenn's IMHO irgendwie komisch ist, auf den ersten Blick).]

01.12.2005

1.6 Alkine

Allgemeine Formel: C_nH_{2n-2} , eine $C\equiv C$ -Bindung im Molekül

Name: Wortstamm wie bei Alkanen, nur Endung -in

Homologe Reihe:

Name	Summenformel	Strukturformel
Ethin	C_2H_2	$H-C\equiv C-H$
Propin	C_3H_4	$ \begin{array}{c} H \\ \\ H-C\equiv C-C-H \\ \\ H \end{array} $
Butin	C_4H_6	$ \begin{array}{c} H \quad H \\ \quad \\ H-C\equiv C-C-C-H \\ \quad \\ H \quad H \end{array} $

07.12.2005

Isomere:

- Keine cis/trans-Isomerie
- Je nach Lage der Doppelbindung verschiedene Isomere

Z.B. 1-Butin, 2-Butin

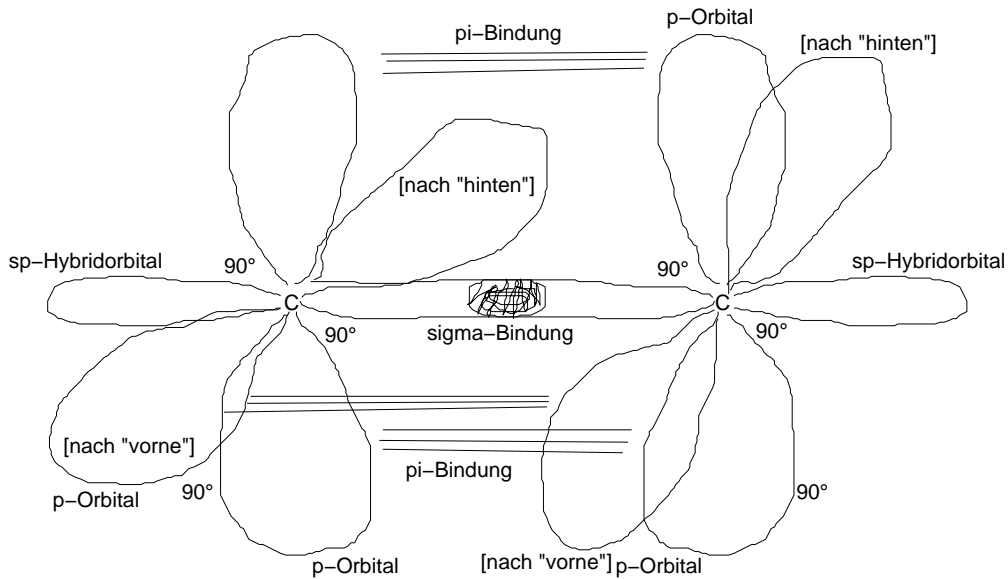
→ Weniger Isomere möglich als bei Alkenen

01.12.2005

1.6.1 Bindungszustände in der Dreifachbindung

C-Atome in anderem Hybridisierungszustand: Zwei sp-Hybridorbitale und zwei p-Orbitale!

$[1s^2 2sp\text{-Hybrid}^2 2p^2]$



[Und bei den beiden hinteren Teilen der p-Orbitale auch noch Bindung]

Dreifachbindung bestehend aus

- σ -Bindung (sp/sp) und
- zwei π -Bindungen (p/p)

07.12.2005

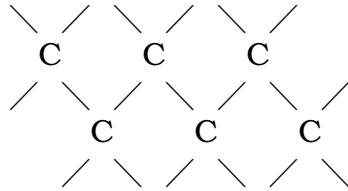
1.6.2 Alkine und ihre Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften:

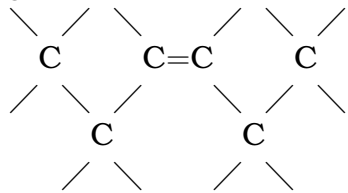
Schmelzpunkt/Siedepunkt

Grundlage V.d.W.-Kräfte

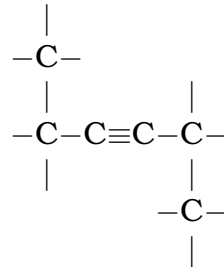
Je mehr V.d.W.-Kräfte, desto höher der Siedepunkt.

Hexan

„Viele“ V.d.W.-Kräfte – „hoher“ Siedepunkt

Hexen

Wenig V.d.W.-Kräfte – niedriger Siedepunkt

Hexin

Etwas mehr V.d.W. → etwas höherer Siedepunkt [als Hexen IIRC]

Viskosität

Die Viskosität nimmt im Vergleich zu den Alkenen wieder etwas zu. Begründung: V.d.W.-Kräfte [wie bei Siedepunkt/Schmelzpunkt]

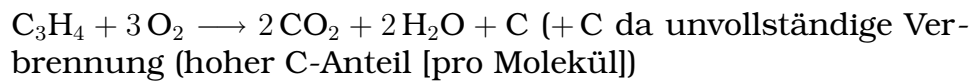
Löslichkeit

Alle [Alkane, Alkene, Alkine] sind hydrophob, daher „keine“ Löslichkeit [die kleinen Alkine schon eher, aber sehr sehr wenig immer noch] in Wasser, gute Löslichkeit in Alkanen, Alkenen, Alkinen und anderen unpolaren Lösungsmitteln.

Chemische Eigenschaften:

Brennbarkeit

Alle Alkine sind brennbar:



Energetische Betrachtung der Verbrennungsreaktionen von Kohlenwasserstoffen:

Freisetzung von Energie nimmt zu: Alkan < Alken < Alkin

Da Doppelbindungen und Dreifachbindungen mehr Energie bei ihrer Trennung freisetzen, liefern Alkene und Alkine mehr Energie bei ihrer **vollständigen** Verbrennung.

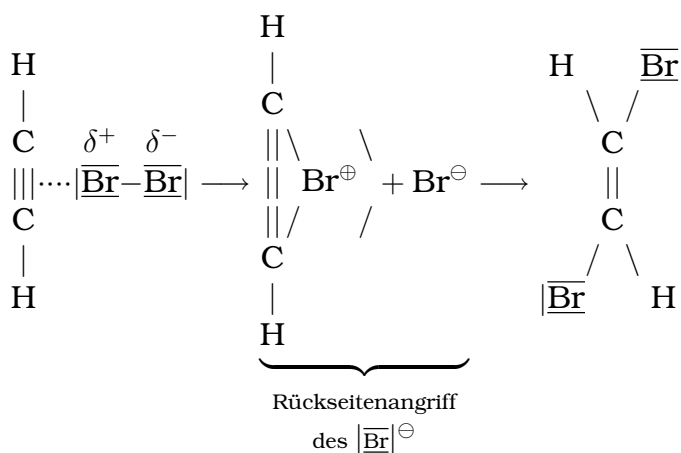
[Wenn die Verbrennung nicht optimal ist, dann hat man wieder weniger davon, weil dann ja noch elementarer Kohlenstoff entsteht und da geht dann irgendwie auch ´nen Teil der Energie hin oder so. . .]

[Beispiel: Ethin mit reinem Sauerstoff zur Erzeugung heißer Flammen für Schienenfixung]

14.12.2005

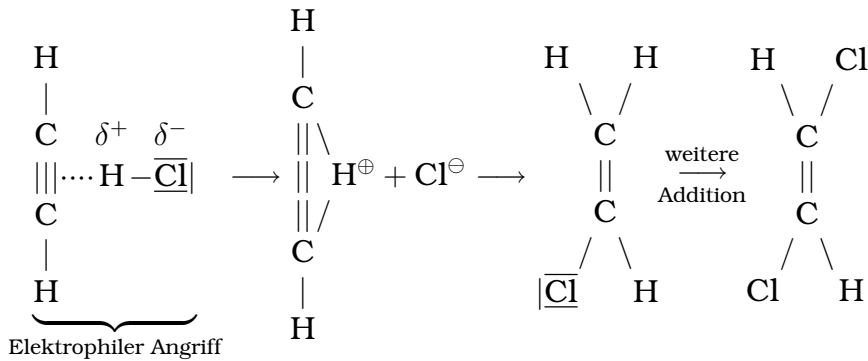
1.6.3 Additionsreaktionen

Beispiel: Ethin addiert Brom

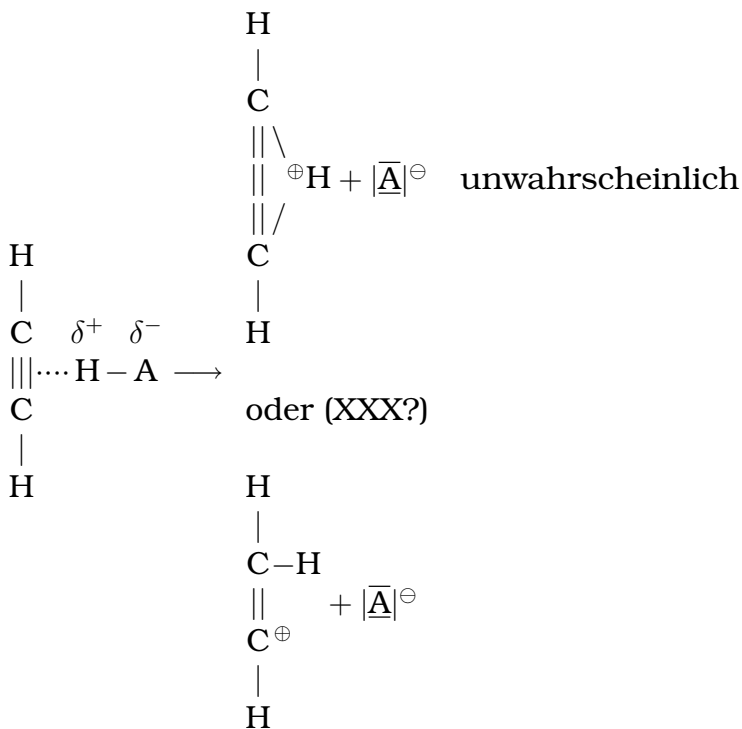


[Es entsteht] Trans-1,2-dibromethen

[Führt man noch] weitere Additionen [durch, so erhält man] $C_2H_2Br_4$ (1,1,2,2-Tetrabromethen). Nur dieses kann sich aus Ethin über Addition (mittels Rückseitenangriff) bilden.



1-Chlorethen:



Carbeniumion (Kohlenstoffatom mit positiver Ladung)

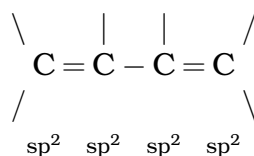
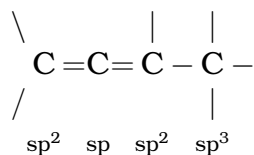
Es existieren verschiedene Carbeniumionen, die sich in ihrer Stabilität unterscheiden:

Name	Strukturformel	Ausgangsstoff
Primäres Carbeniumion	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3^\oplus \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{C} \\ \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Sekundäres Carbeniumion	$\text{CH}_3-\text{CH}^\oplus-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$
Tertiäres Carbeniumion	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}^\oplus-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \backslash \\ \text{CH}_3 \end{array}$

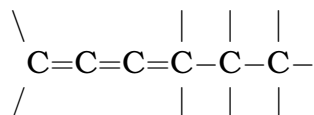
(Zunehmende Stabilität von oben nach unten [also tertiäres Carbeniumion ist stabiler als sekundäres, Grund: Kohlenstoffreste liefern Elektronen, um die positive Ladung zu stabilisieren (XXX)])

Weitere Besonderheiten bei Mehrfachbindungen:

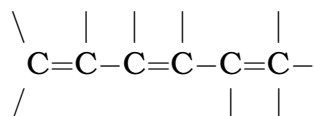
- C_4H_6 – Butin oder Buten:



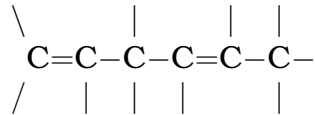
- 1,2,3-Hexatrien (kumulierte Doppelbindung):



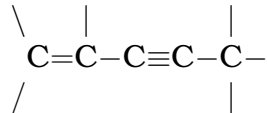
- 1,3,5-Hexatrien (konjugierte Doppelbindung):



- 1,4-Hexadien (isolierte Doppelbindung)



- Penta-1-en-3-in:



15.12.2005

1.7 Erdöl

1.7.1 Erdöl-Transport und Aufbereitung

1. Fundstelle
2. Reinigung von Begleitstoffen (Sand, Wasser [u.a. auch Salzwasser (Korrosionsfaktor, Transportkosten (hohes Gewicht))])
3. Transport (Tanker, Pipelines)
4. Aufbereitung in Raffinerien
 - [Ingolstadt ← viele internationale Pipelines]
 - [Supertanker ← großes Umweltrisiko]
 - [Löschung von brennenden Erdölquellen nur durch Aussprengungen möglich (weil Löschwasser zu schnell verdampft)]
 - [Anzünden von Erdöl schwierig]
5. Zerlegung in einzelne nutzbare Bestandteile; keine Zerlegung in Reinstoffe [sondern ungefähr gleich reagierende Stoffe]

Trennung in die nutzbaren Fraktionen durch Destillation:

1.7.2 Fraktionierte Destillation

Keine Siedepunkt-Trennung von Reinstoffen

[Erhitzung auf 400 °C; Aufsteigen gasförmiger Stoffe; bei jedem Glockenboden Kondensation einiger Stoffe; dadurch auch Abkühlung anderer Stoffe, die nach oben wandern, weil sie durch die bereits flüssigen Stoffe hindurch müssen (dies ist ein erwünschter Effekt, so erhöht man die „Reinheit“); unten Anlagerung der Stoffe mit einem hohen Siedepunkt, oben die mit einem geringen]

19.12.2005

[Genauere Aufteilung in Reinstoffe wäre doof (wegen Kosten)]

[Leichtes Heizöl billiger als Dieselöl (wegen unterschiedlicher Besteuerung), aber kann fast fürs gleiche eingesetzt werden]

[Dummerweise bleibt zu viel übrig bei der Erhitzung bis 400 °C, und die Erhitzung vom Rückstand mit mehr als 400 °C ist problematisch, da dann Verbrennung einsetzt und damit elementarer Kohlenstoff entsteht]

[Deshalb Vakuumdestillation: Erhitzung im Vakuum, damit keine Verbrennung einsetzt (weil ja im Vakuum keine Luft vorhanden ist) und damit der Siedepunkt geringer ist (weil keine Luft Gegendruck liefern kann)]

[Bitumen (Asphalt) ← Rückstand vom Rückstand]

[B17 ← Flüsterasphalt]

[Bleiablagerungen an Straßen als Feststoff wegen jahrzehntelangem Fahren mit verbleiten Benzin (Tetramethyl (Pb mit vier CH₃) oder Tetraethyl)]

[Blei ← zerstört Katalysatoren, ist giftig]

[Benzol ← krebserregend]

[Streckung von Benzin wahrscheinlich auf Dauer motorschädigend]

1.7.3 Glossar

Benzin

Sammelbegriff für Kohlenwasserstoffe von unterschiedlicher chemischer Struktur – aus Destillations-, Crack-, Reforming-, Polymerisations- und anderen Prozessen der Erdölverarbeitung im Siedebereich von etwa 35 °C bis 210 °C als Rohstoff für

die chemische Industrie (Chemiebenzin) und Verwendung als Kraftstoff in Ottomotoren.

Additive

Zusatzmittel oder Wirkstoffe, die in Kraftstoffen, Schmierölen o.ä. erwünschte Eigenschaften verstärken, unerwünschte Eigenschaften unterdrücken oder erstrebenswerte neue Wirkungen ausüben sollen. Beispiele:

- Klopfbremsen im Kraftstoff erhöhen die Klopfestigkeit.
- Antioxidantien im Schmieröl verlängern die Alterungsbeständigkeit.
- Detergentien sorgen für die Reinhaltung des Motorinneren und tragen zur Senkung der Schadstoffemission im Abgas bei.

Aromaten

Sammelbezeichnung für Kohlenwasserstoffe, deren Molekül einen sog. Benzolring enthalten. Wegen des großen Heizwerts und der hohen Klopfestigkeit wertvolle Mischkomponente für Ottokraftstoffe.

Bleialkyle

Wichtige Mittel zur Steigerung der Klopfestigkeit von Ottokraftstoffen (sog. Klopfbremsen). Schon in geringen Mengen sehr wirksam. Höchstdosierung in der Bundesrepublik vom 1.1.1976 $0,15 \frac{\text{g an Pb}}{\text{l}}$. Am bekanntesten sind Bleitetraethyl (TEL, TetraEthylLead) und Bleitetramethyl (TML, TetraMethylLead), die jedes für sich oder auch in physikalischen bzw. chemischen Mischungen zur Anwendung kommen.

Die höhere Flüchtigkeit des TML (Siedepunkt ca. 110 °C) gegenüber der des TEL (Siedepunkt ca. 200 °C) kann bei solchen Kraftstoffen wirksam werden, deren strukturelle Klopfestigkeit besonders im unteren Siedebereich unzureichend ist.

Bleialkyle sind in konzentrierter Form sehr giftig, aber auch beim Umgang mit verbleiten Kraftstoffen ist Vorsicht geboten. Aus umwelt- und gesundheitspolitischen Gründen darf kein verbleiteter Kraftstoff mehr hergestellt werden. Es wurden andere Ersatzstoffe wie z.B. das Benzol (krebserregend!) als Antiklopfmittel beigemischt.

Klopffestigkeit

Widerstandsfähigkeit eines Kraftstoffs gegen Selbstzündung im Verlauf der motorischen Verbrennung. Bei Selbstzündung im Ottomotor tritt so schneller Druckanstieg auf, dass Leistungsabfall, Überhitzung und erhöhte Motorbeanspruchung die Folgen sind. Die Druckwelle bringt die Zylinderwände zum Schwingen, was vom menschlichen Ohr als Klopfen oder Klingeln wahrgenommen wird.

Messung der Klopffestigkeit durch Beimischung klopfester Komponenten (z.B. Aromaten) oder durch Zugabe sog. Klopfbremsen (Bleitetraethyl).

Oktanzahl (OZ)

Maß für die Klopffestigkeit von Ottokraftstoffen (OK), ein wichtiges Merkmal für ihre motorische Eignung.

Bestimmung im international anerkannten CFR-Motor (Cooperative Fuel Research Committee) durch Vergleich der Klopffestigkeit des zu untersuchenden Kraftstoffs mit derjenigen von Mischungen aus klopfesten und klopfreudigen Bezugskraftstoffen.

Bezugskraftstoffe sind Isooctan [2,2,4-Trimethylpentan] (OZ 100) und n-Heptan (OZ 0). Der in Volumenprozenten ausgedrückte Anteil Isooctan in einer Mischung dieser Bezugskraftstoffe, die unter gleichen Versuchsbedingungen die gleiche Klopffestigkeit ergibt wie der untersuchte Kraftstoff, ist die Oktanzahl dieses Kraftstoffs.

Versuchsmotor und Betriebsbedingungen sind international genormt als Research-Methode (F 1) und als Motor-Methode (F 2); die letztere hat „schärfere“ Bedingungen, und deshalb ist die Motor-Oktanahl (MOZ) meist niedriger als die Research-Oktanahl (ROZ).

Methanol (Methylalkohol)

Summenformel CH_3OH , Siedepunkt 65 °C. Heizwert knapp halb so groß wie bei Benzin. Als Zusatz zum Benzin oder auch rein als Ottokraftstoff verwendbar. Greift viele Kunststoffe an. Bei Anwesenheit von Wasser Gefahr der Entmischung vom Benzin.

1.7.4 Aufbereitung von Siedefraktionen

[OZ 100 ← 2,2,4-Trimethylpentan, OZ 0 ← n-Heptan]

[Schwefel im Erdöl (in Verbindungen) ← kommt aus den Lebewesen (z.B. bestimmte Eiweiß-Verbindungen, Haare etc.)]

[Schwefel doof (vgl. saurer Regen), deswegen Wunsch nach schwefelfreiem Erdöl]

Destillation von Erdöl liefert unterschiedliche Mengen der einzelnen Fraktionen (nicht dem Bedarf entsprechend) → Weiterverarbeitung nötig.

a) Thermisches Cracken

Kurze Hitzeeinwirkung führt zu Homolyse → Radikale als Bruchstücke

[Das ganze läuft radikalisch; langkettige Alkane werden schnell erhitzt (→ Teilung), dann schnell wieder abgekühlt (damit kein elementarer Kohlenstoff entsteht). Dazu ist viel Energie nötig (und die Wärmeenergie kann nichtmal schön genutzt werden)]

b) Katalytisches Cracken

Geringere Wärme, aber teure Katalysatoren

[„Verschleißende“ Katalysatoren (u.a. wegen Reibung bei Fluss durch die Katalysatoren); damit ein bisschen Relativierung der Energieersparnis gegenüber thermischem Cracken]

[Nach Möglichkeit schwefelfreie Edukte, damit die Katalysatoren nicht gemurkst werden]

c) Reformieren (mit Platin) [„Platforming“]

- Hydrocracken [lange Ketten werden aufgesplittet in mehrere kleinere; Wasserstoff zum Absättigen]
- Isomerisierung [lange Ketten werden „verzweigter“ gemacht]
- Cyclisierung [lange Ketten werden zu Zyklen geschlossen]
- Dehydrierung [einige Einfachbindungen von Zyklomolekülen werden in Doppelbindungen umgewandelt, dabei wird H₂ frei]

[Die genauen Reaktionsgleichungen müssen wir nicht wissen.]

[Menschliche Nasen können nur kleine Mengen an Schwefelwasserstoff riechen, größere Mengen haben in unseren Nasen keinen Geruch („hm, hier stinkt´s – ah, schon weg – *umkippen*“)]

→ Benzin lässt sich künstlich aus anderen Ausgangsstoffen erzeugen:

Z.B. Kohle ← längere Molekül„ketten“ [eigentlich eher Molekülnetze]; weniger H und O, mehr S

Entstehung: Vgl. zu Erdöl, aber aus pflanzlichem Material (Farnwälder)

[Erdöl ← Meeresmikroorganismen, Kohle ← Wälder, Holzkohle ← unsauber verbrannte Kohle, Braunkohle ← aus dem Carbonzeitalter (oben), Steinkohle ← tief unten (unter dem Boden), Diamant ← noch weiter gepresste Kohle]

11.01.2006

1.7.5 Weiterverarbeitung von Kohle

Kohle (Kohlenstoffverbindung; deutlich mehr C-Anteil; längere/größere Ketten [eigentlich Molekülnetze; daher bei Raumtemperatur fest] ≠ Erdöl (Kohlenstoffverbindung) [bei Raumtemperatur flüssig])

Nutzung der Kohle:

a) Energetische Nutzung → Wirbelschichtbefeuerung!

[Zerteilung in Staub, damit schön viel Luft da rein kommt (brauch man ja wegen höherem C-Anteil), damit also gute Verbrennung]

[Koks ← verbrennt sehr schön in großen Öfen (sogar besser als Steinkohle IIRC), aber quasi gar nicht in kleinen normalen]

b) Rohstofferzeugung, z.B.:

- Thermische Gewinnung, Verkokung (1200 °C; ohne O₂)
- Katalytischer Umsatz von Synthesegas (CO + H₂) [thermische Umsetzung von Kohle mit H₂]
- Katalytischer Umsatz von Kohlebrei

1.7.6 Folgen der Nutzung fossiler Brennstoffe

Fossile Brennstoffe erzeugen bei der Verbrennung bedeutende Schadstoffe.

- SO_2 [mit Wasser zu schwefeliger Säure, Saurer Regen, SO_3 giftig etc., gelangt in Böden als SO_4^{2-} -Ion \rightarrow Auswaschung der Böden (Mineralien etc. gehen weg) \rightarrow Kunstdünger notwendig etc.]
- NO_x [u.a. führt zu bodennahem Ozon]
- CO [Anlagerung an rote Blutkörperchen; wird oxidiert zu problemloserem CO_2]
- C_xH_y [unverbrannte Kohlenwasserstoffe; vermutlich krebserregend]
- Stäube [Feinstaub; krebserregend]
- CO_2 [Treibhausgas; aktuell BTW ca. 0,5 % in der Atmosphäre]

13.01.2006

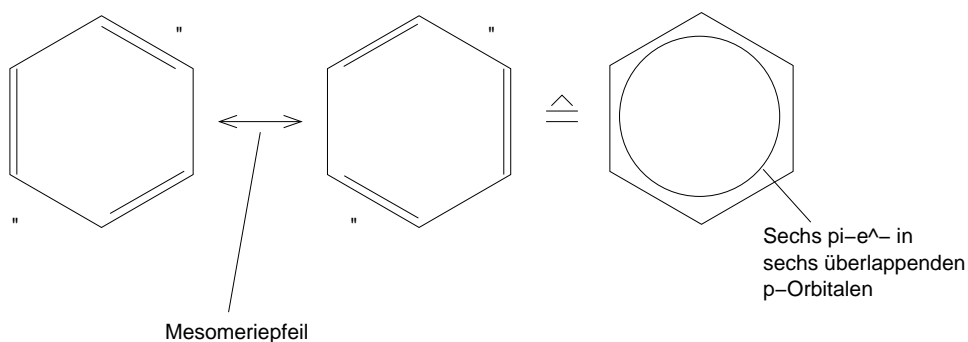
1.8 Aromaten

Einfachster Aromat ist das Benzol.

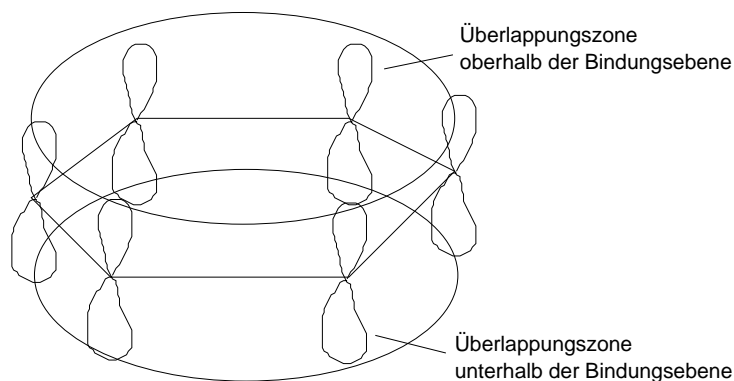
Summenformel: C_6H_6

Strukturformel:

[Prinzipiell wäre es 1,3,5-Cyclotrien, aber das gibt es wegen der dreifachen Überlappung nicht]



Mesomere Grenzformeln [„tatsächlich“: irgendwo dazwischen]

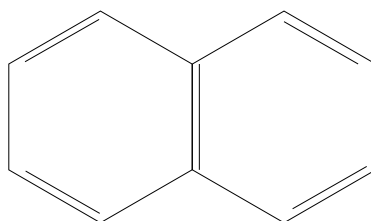


13.01.2006

Das π -System des Rings ist äußerst stabil [nachweisbar durch Hydrierungsreaktionen].

Alle Aromaten besitzen ein derartiges π -System (überlappende p-Orbitale).

Das π -System ist nur dann äußerst stabil, wenn es $(4n + 2) \pi\text{-e}^-$ enthält. [Beispiel für $n = 2$:]



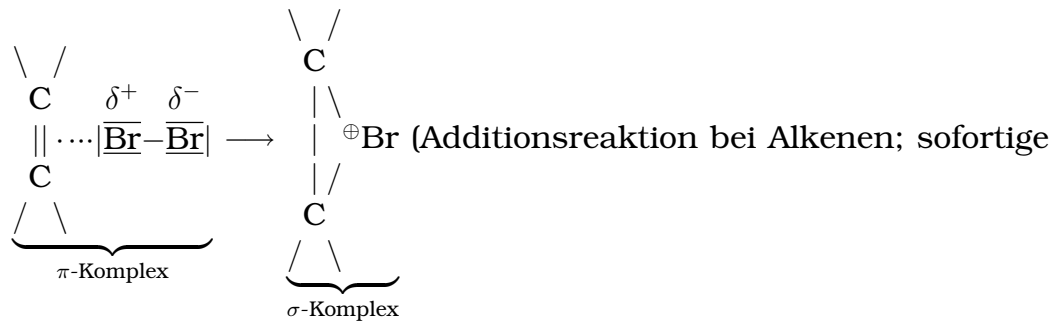
Aromaten sind auch Moleküle, die einen Benzolring als Bestandteil enthalten (z.B. Adrenalin, Vanillin, ...).

16.01.2006

1.8.1 Reaktionen der Aromaten

Das Reaktionsverhalten von Benzol gibt beispielhaft die Besonderheit aller Aromaten wieder.

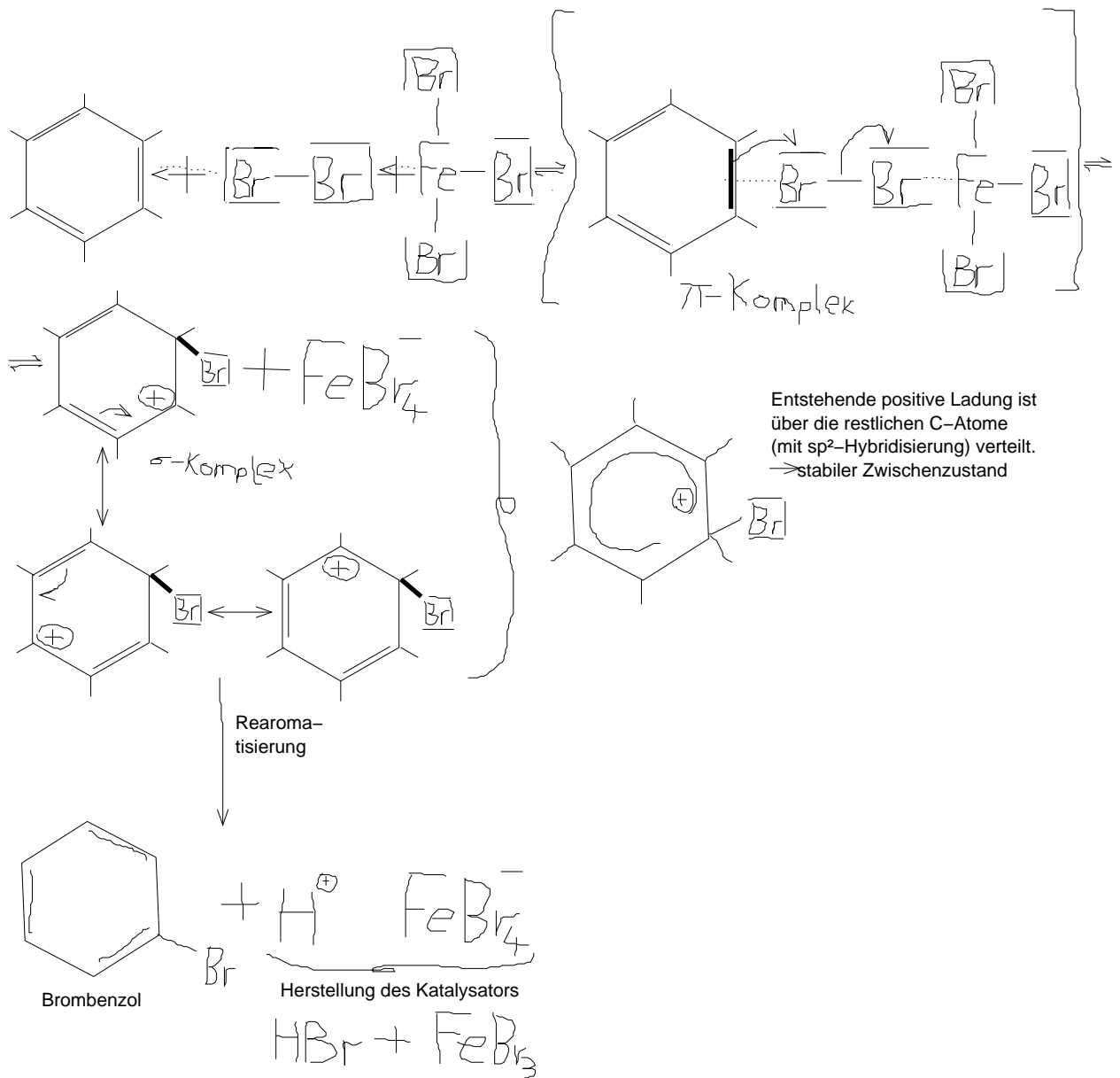
Benzol im Vergleich zu anderen Kohlenwasserstoffen mit Doppelbindung:



Reaktion!)

Benzol reagiert **nicht** spontan mit Brom (unter Addition); Beweis der **Stabilität** des Benzols!

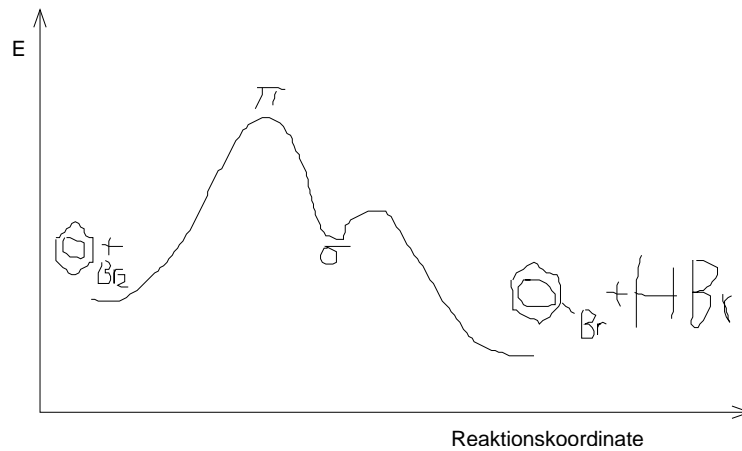
Mit Hilfe eines Katalysators erfolgt eine Reaktion zwischen Brom und Benzol.



18.01.2006

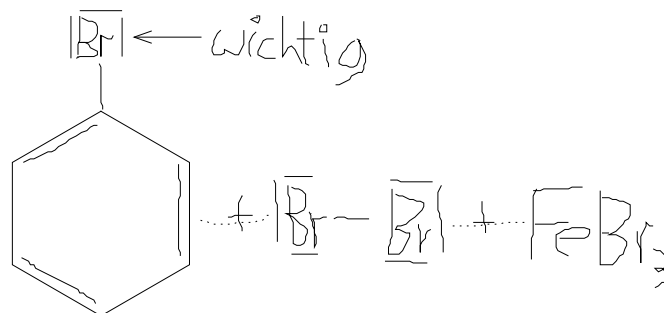


Energetische Betrachtung des Reaktionsverlaufs:



Nur bei der elektrophilen Substitution entsteht wieder ein aromatisches Produkt. Eine Addition im Gegenzug würde ein nicht-aromatisches und damit energetisch ungünstiges Produkt liefern.

Zweitsubstitution:

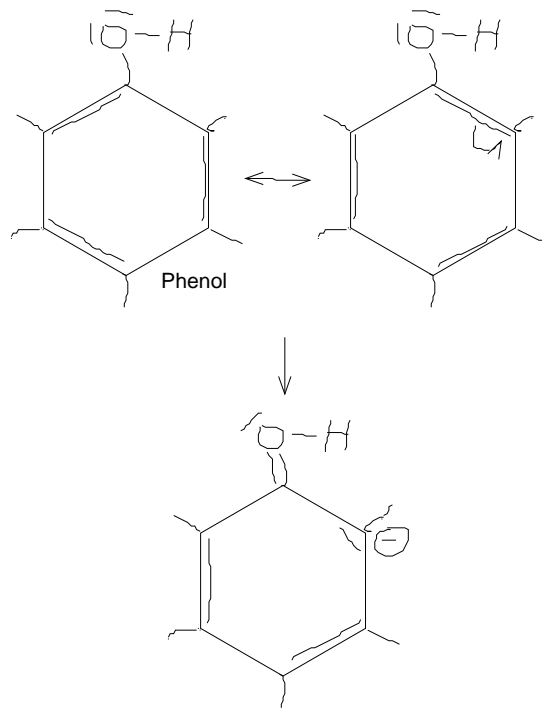


Je nach Effekt

- -I-Effekt (zieht e^- „aus“ Ring; [Sachen mit höherer Elektronegativität]) → erschwerte [Zweit-]Substitution
- +I-Effekt (schiebt e^- in Ring; [Sachen mit niedrigerer Elektronegativität]) → erleichterte [Zweit-]Substitution

19.01.2006

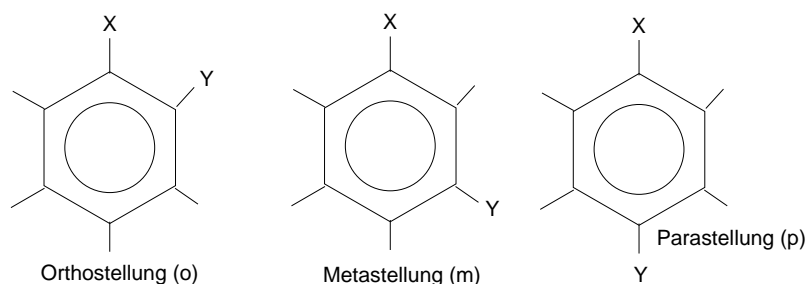
Weitere Beispiele für Einflüsse auf die Zweitsubstitution:



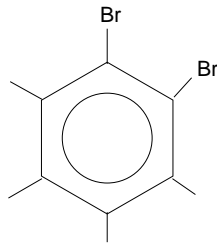
OH-Gruppe mit -I-Effekt; wegen positiven mesomeren Effekt trotzdem leichtere Zweitsubstitution [die selbe Argumentation mit Br geht nicht, weil Br keine Doppelbindung ausbildet, IMHO/IIRC]

[Vereinfachung der Zweitsubstitution wegen der negativen Ladung – und genügend negative Ladungen ist ja gerade Voraussetzung für die elektrophile Substitution]

Mögliche Produkte einer Zweitsubstitution:



Beispiel o-Dibrombenzol [man könnte auch 1,2-Dibrombenzol sagen, aber o-/n-/p- ist kürzer]:



[Kondensierte Aromaten ← gemeinsames System]

[Heteroaromaten ← nicht nur C-Atome, sondern auch andere Atome möglich; nur müssen sie halt das System herstellen können]

23.01.2006

[Heteroaromaten können auch (z.B.) 5-Ringe sein; die nicht-C-Atome bringen dann jeweils ein Elektronenpaar mit]

[B. S. 53 ← Übersicht über die Einteilung der Kohlenwasserstoffe]

[Gesättigt ← an jedem C-Atom befindet sich die maximale Anzahl

an Bindungen, z.B. $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$ (am Ende) oder $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$ (drinnen)]

[Gesättigte Kohlenwasserstoffe ← recht träge, was Reaktionen angeht (u.a. wegen der Notwendigkeit von radikalischer Substitution etc.)]

[Den Ausdruck „Substitution“ nutzt man deswegen, weil das π -System ja erhalten bleibt]

[B. S. 142 ← Übersicht über die verschiedenen Reaktionstypen]

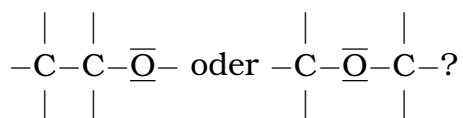
25.01.2006

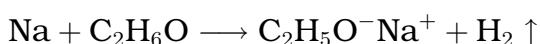
1.9 Alkohole

Alkohole enthalten neben den Elementen C und H auch O. Sie „leiten“ sich aber dennoch von den Kohlenwasserstoffen „ab“.

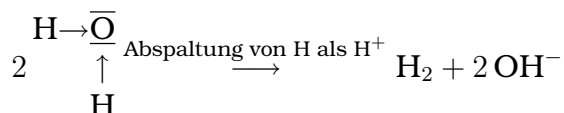
Beispiel: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ als Summenformel

Strukturformel:

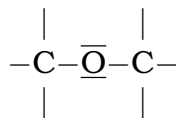
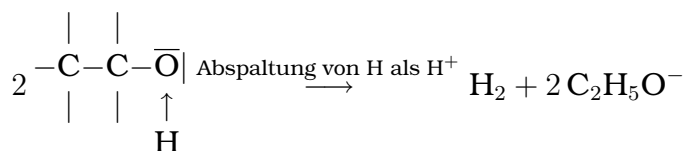


Versuch[Zugabe von Natrium zu Wasser und C₂H₆O]**Beobachtung**[Jeweils] exotherme Reaktion unter Gasentwicklung (H₂)**Folgerung**

Da vergleichbares Reaktionsprinzip, muss auch die Verbindung vergleichbar zu Wasser sein.



(leichte Abspaltung, da Bindung bereits polar!)



Keine polare [H-]Bindung; unwahrscheinlich als Struktur

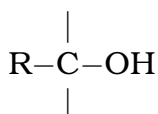
28.01.2006

1.9.1 Alkohole im Überblick

Alkohole leiten sich formal von den einfachen Kohlenwasserstoffen ab. Es existiert ebenfalls eine homologe Reihe.

Formel	Bezeichnung
CH ₄ O	Methanol
C ₂ H ₆ O	Ethanol
C ₃ H ₈ O	Propanol
C ₄ H ₁₀ O	Butanol

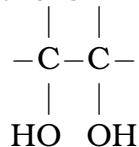
Formel:



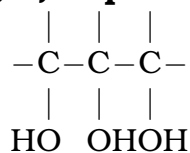
OH: Hydroxigruppe [ist eine] funktionelle Gruppe, ändert die Eigenschaften

Mehrwertige Alkohole [besitzen] mehr als eine OH-Funktion im Molekül. Beispiele:

Ethandiol



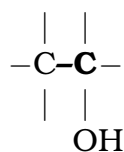
(1,2,3-)Propantriol



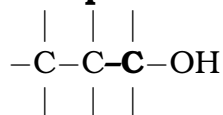
Primäre Alkohole

[C-Atom mit OH-Gruppe bindet genau ein C-Atom]

[prim-Ethanol]



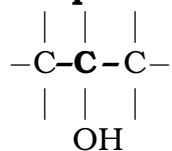
prim-Propanol



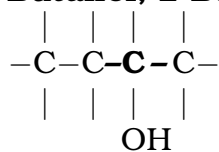
Sekundäre Alkohole

[C-Atom mit OH-Gruppe bindet genau zwei C-Atome]

[sek-Propanol]

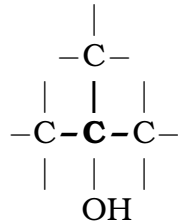


sek-Butanol, 2-Butanol, Butan-2-ol



Tertiäre Alkohole

[C-Atom mit OH-Gruppe bindet genau drei C-Atome]

tet-Butanol, 2-Methylpropan-2-ol

Die OH-Funktion ändert (je nach Lage im Molekül) die Eigenschaften eines Moleküls.

30.01.2006

[Zwei OH-Gruppen an einem C-Atom sind normalerweise nicht stabil, weil wegen der Elektronegativität des Sauerstoffs „zu wenig“ Elektronen verfügbar wären (es findet eine „zu starke“ Polarisierung statt)]

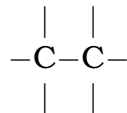
1.9.2 Eigenschaften der Alkohole

Die Eigenschaften der Alkohole sind durch das Vorhandensein „einer“ OH-Funktion bestimmt.

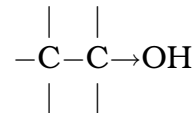
Löslichkeit

Ethanol ist im Vergleich zu Ethan in Wasser löslich (hydrophil).

Erklärung: Ethanol ist ein polares Molekül:

Ethan

Keine e^- -Verschiebung;
keine Polarität

Ethanol

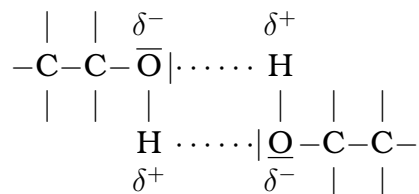
e^- -Verschiebung; Polarität \rightarrow Lösbarkeit im polaren Lösungsmittel H_2O (Umhüllung des [gesamten] Moleküls mit Wasserteilchen möglich)

2Achtung: Je länger die C-Kette, desto mehr dominiert der unpolare Teil → Löslichkeit sinkt [ab C₁₀ überhaupt keine Löslichkeit mehr]

Siedepunkt/Schmelzpunkt

Im Vergleich zu Alkanen sind Siedepunkt/Schmelzpunkt **deutlich** erhöht.

Es wird folglich mehr Energie benötigt, um Moleküle voneinander zu trennen.



[Voraussetzung für Wasserstoffbrückenbindung: stark negativ polarisiertes Atom mit freien Elektronenpaaren und H-Atom]

Wasserstoffbrücken als sehr starke Wechselwirkung zwischen Molekülen sorgen für hohe Siedepunkte/Schmelzpunkte.

[Die Wasserstoffbrückenbindung ist deshalb so stark, weil sie a) deutlich lokalisiert und b) permanent ist.]

Viskosität

Durch Wasserstoffbrücken werden Alkohole viskoser als vergleichbare Alkane.

Brennbarkeit

Ethanol brennt mit nicht rußender blauer Flamme.

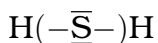
→ C : O-Anteil; C schon teilweise oxidiert!

01.02.2006

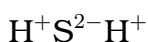
1.9.3 Oxidierbarkeit von Alkoholen

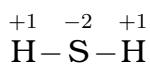
Grundlage: Oxidationszahl (gedachte Ladungszahl → e⁻ an Atom)

Beispiel: H₂S

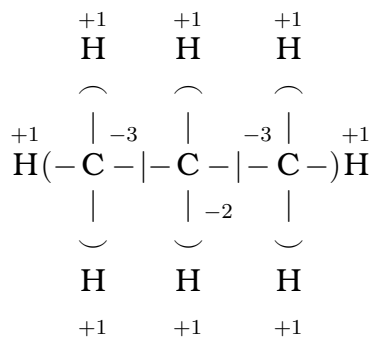


Vorstellung als „Ionen“:

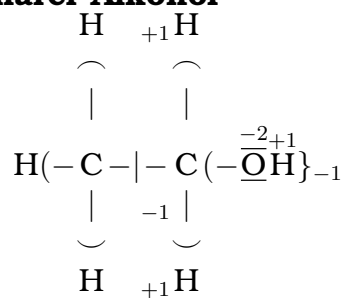




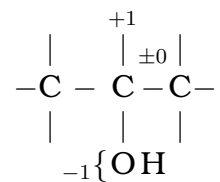
Für Kohlenstoffverbindungen gilt:



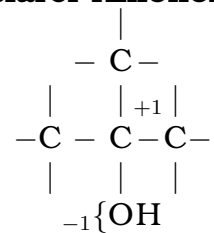
Primärer Alkohol



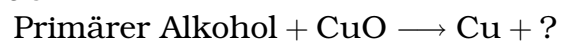
Sekundärer Alkohol

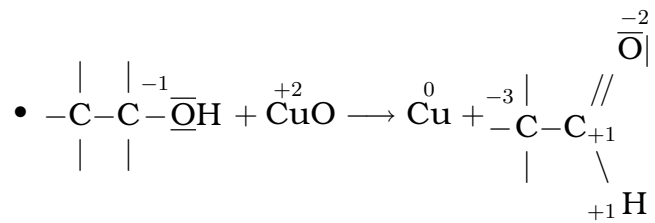


Tertiärer Alkohol



Versuch





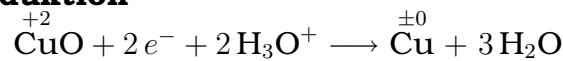
Primäre Alkohole sind bereit, e^- abzugeben. Sie werden dabei zu sog. Aldehyden.

08.02.2006

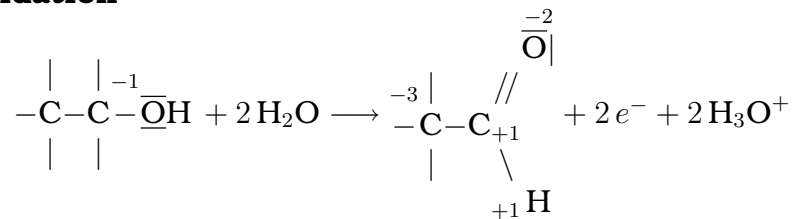
Exkurs: Aufstellen von Redoxgleichungen

1. Teilgleichungen mit Oxidationszahlen
2. e^- -Ausgleich \rightarrow Bestimmung, ob Oxidation oder Reduktion
3. Ladungsausgleich
4. Stoffausgleich
5. e^- -Bilanzausgleich \rightarrow Redoxgleichung [Gesamtgleichung]

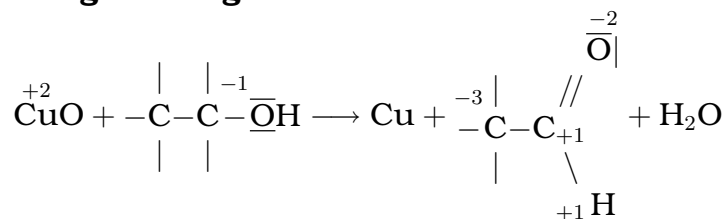
- Reduktion



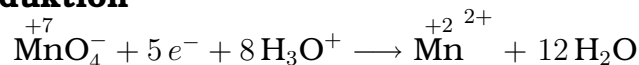
Oxidation

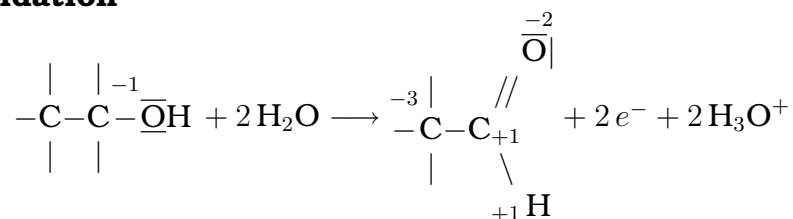
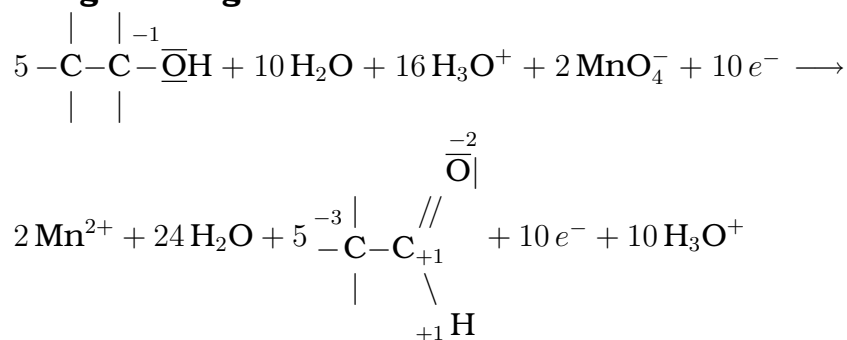
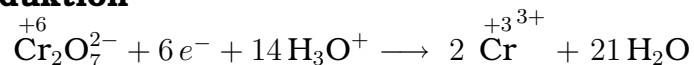
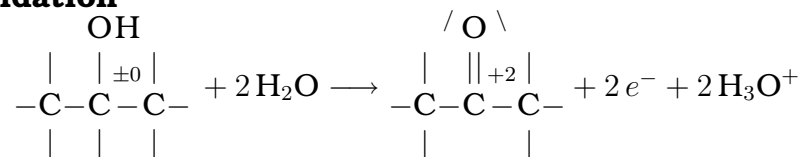
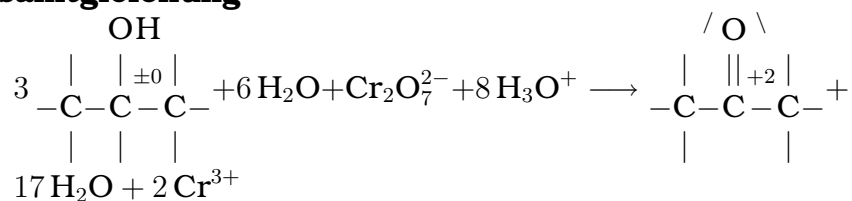


Gesamtgleichung

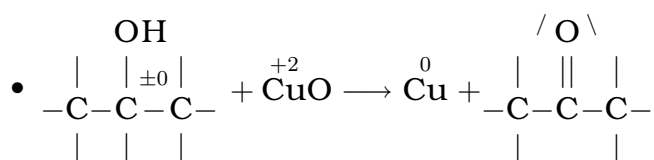


- Reduktion



Oxidation**Gesamtgleichung****- Reduktion****Oxidation****Gesamtgleichung**

01.02.2006



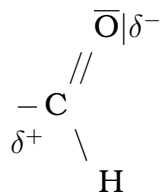
Sekundäre Alkohole sind bereit, e^- abzugeben. Sie werden dabei zu sog. Ketonen.

13.02.2006

1.9.4 Oxidationsprodukte der Alkohole

- Primärer Alkohol $\xrightarrow{\text{Ox.}}$ Aldehyd

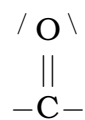
Mit funktioneller Gruppe:



Name: Stammname-al

- Sekundärer Alkohol $\xrightarrow{\text{Ox.}}$ Keton

Mit funktioneller Gruppe (Carbonylgruppe [auch Ketofunktion]):



Name: Stammname-on

1.9.5 [Physikalische] Eigenschaften der Oxidationsprodukte der Alkohole (im Vergleich)

Siedepunkt/Schmelzpunkt

Siedepunkt/Schmelzpunkt bei Aldehyden und Ketonen vergleichbar (durch ähnliche Polarität der funktionellen Gruppe).

Im Vergleich zu Alkoholen niedrigerer Siedepunkt/Schmelzpunkt, da nur Polarität, aber keine Wasserstoffbrücken.

[Je länger die Kette, desto mehr V.d.W.-Kräfte, desto höhere Siedepunkte/Schmelzpunkte]

Löslichkeit

Niedrigere Vertreter sind aufgrund der polaren Gruppen in Wasser löslich; durch längere Kohlenstoffketten sinkt die Löslichkeit in Wasser, während sie in Benzin zunimmt.

Viskosität

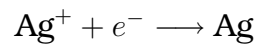
Die Viskosität nimmt mit steigender Kettenlänge zu [V.d.W.-Kräfte!], ist aber nicht so stark wie bei den Alkoholen.

1.9.6 Chemische Eigenschaften der Oxidationsprodukte der Alkohole

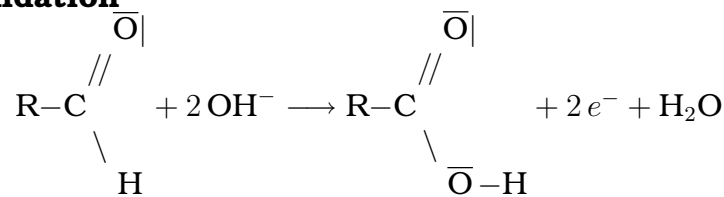
Aldehyde

a) mit ammoniakalischer Silbernitratlösung

Reduktion



Oxidation

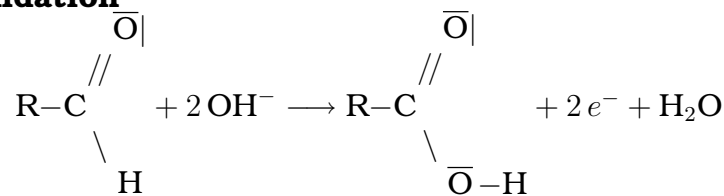


b) mit Fehling I- und II-Lösung

Reduktion



Oxidation



→ Aldehyde lassen sich oxidieren!

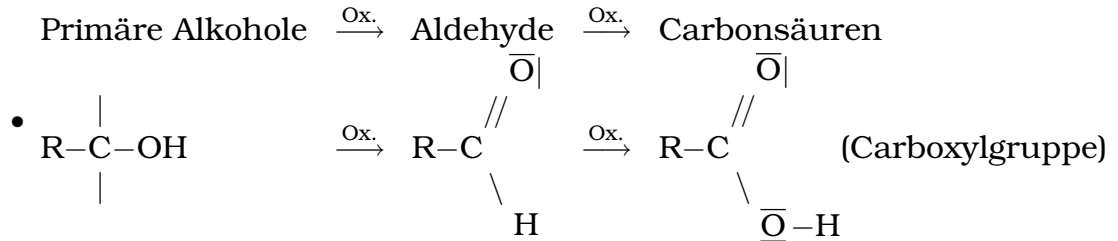
16.02.2006

Ketone

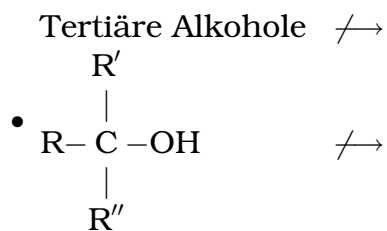
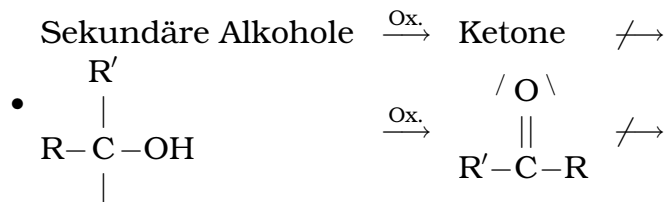
Ketone lassen sich weder durch die sog. **Fehlingprobe** noch durch eine **Silberspiegelprobe** weiter oxidieren.

Damit gilt: Die Fehlingprobe und die Silberspiegelprobe sind spezifische Nachweisreaktionen für Aldehydfunktionen.

[Die Fehlingprobe ist bei ziegelrotem Ausschlag (Cu_2O) positiv. Die Silberspiegelprobe ist bei silbernem Niederschlag (Ag) positiv.]

1.9.7 [Übersicht]

[Wenn man Aldehyde haben will, darf man primäre Alkohole nur mäßig oxidieren – oxidiert man zu stark, erhält man Carbonsäuren.]

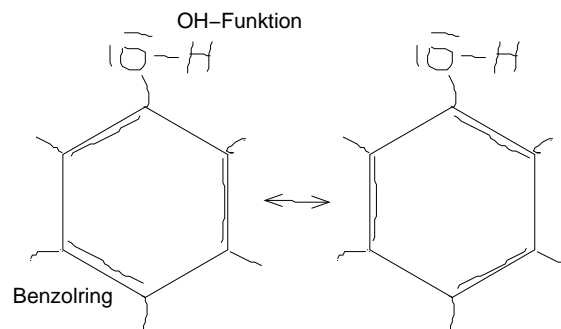


[Oxidiert man tertiäre Alkohole (mit einem sehr starken Oxidationsmittel), so zerfällt das Ding.]

→ Unterscheidungsmöglichkeit von Alkoholen und deren Oxidationsprodukten!

1.9.8 Phenol – ein besonderer Alkohol

Aromatisierter Alkohol → Mesomeriestabilisierung

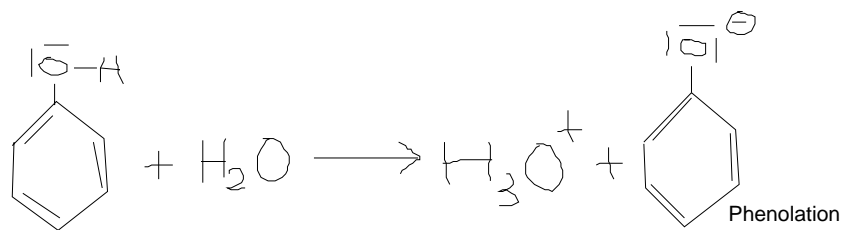


20.02.2006

Aromatischer Alkohol mit mesomeren Grenzformeln → nicht oxidierbar!

reagiert sauer → Protonendonator

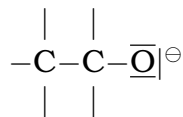
Erklärung:



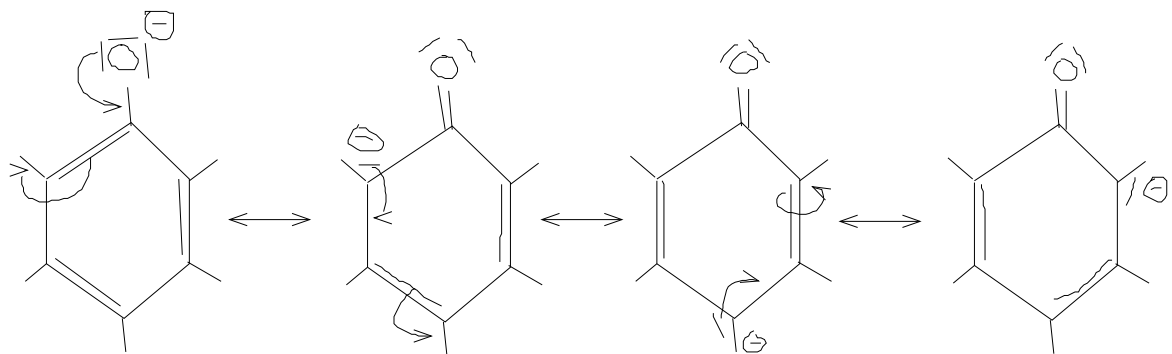
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{H}_2\text{O} \not\rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}^-$ (Ethanoat)

Warum gibt Phenol leichter ein Proton ab als andere Alkohole?

[Beim Ethanoat ist die] negative Ladung lokalisiert [ungut]:



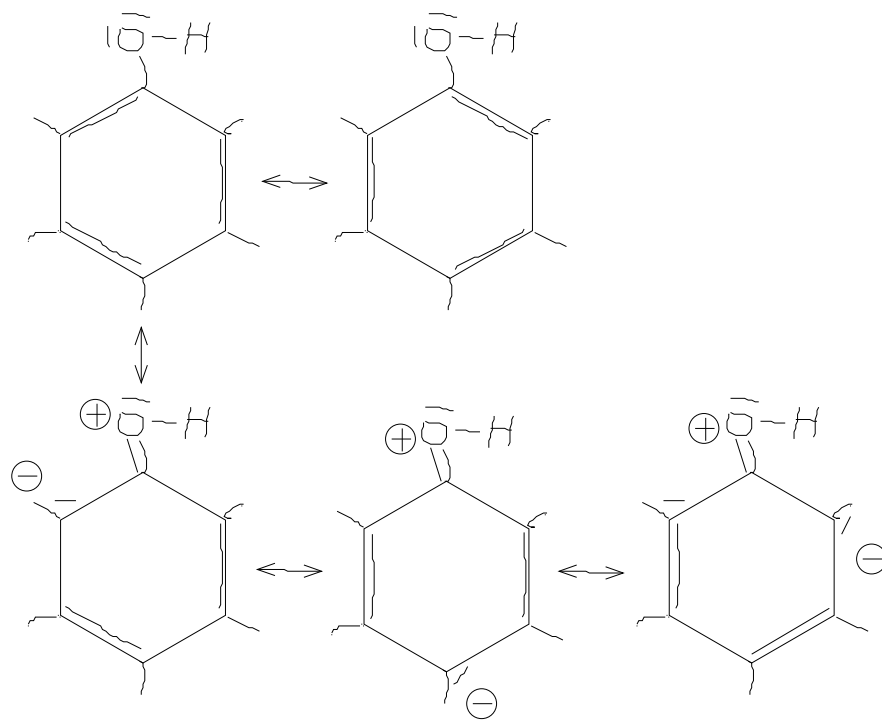
[Beim Phenolat dagegen ist die] negative Ladung über das gesamte Molekül delokalisiert [und] damit energetisch günstiger:



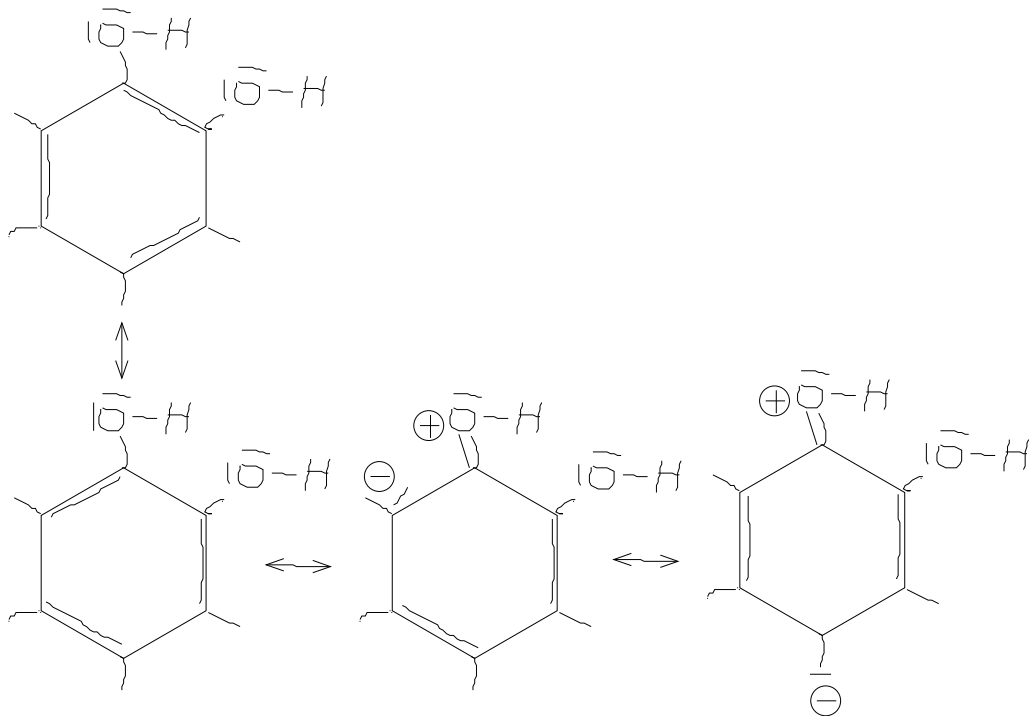
Es reagiert leicht sauer (gibt Proton nicht sehr leicht ab).

23.02.2006

- Mesomeriestabilisierung von Phenol



- Mesomeriestabilisierung von 1,2-Dihydroxybenzol

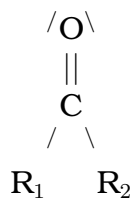


[Man kann beim Aufstellen mesomerer Grenzformeln eine negative Ladung nur an Substituenten setzen, welche H sind (Platzgründe: ansonsten zu große Reste)]

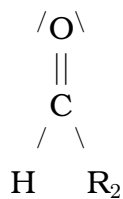
23.02.2006

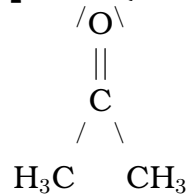
1.9.9 Carbonylverbindungen

Funktionelle Gruppe:



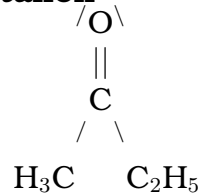
1. Alkanale (Aldehyde)



Propanon (Aceton)

Siedepunkt: 56 °C

[Verwendung:] Lösungsmittel, Tränengas

Butanon**b) Chemische Eigenschaften**

nicht weiter oxidierbar → Unterscheidung von den Alkanalen

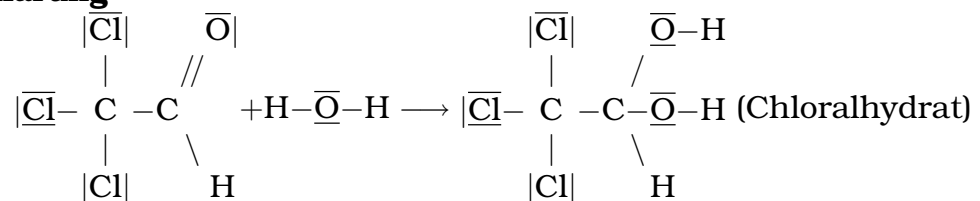
09.03.2006

3. Nucleophile Addition an die Carbonylgruppe**Versuch**

Trichlorethanal + Wasser

Beobachtung

Feststoff entsteht.

Erklärung

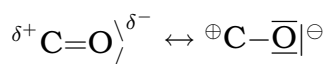
Die Addition[sbereitschaft] von Wassermolekülen an die Carbonylgruppe ist eine chemische Eigenschaft der Alkanale und Alkanone. Es bilden sich Hydrate.

14.03.2006

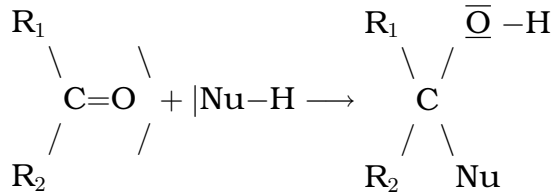
→ Typische gemeinsame Reaktion der Alkanale und Alkanone

15.03.2006

Starke Polarität der Carbonylgruppe aufgrund der hohen Elektronegativität des Sauerstoffatoms

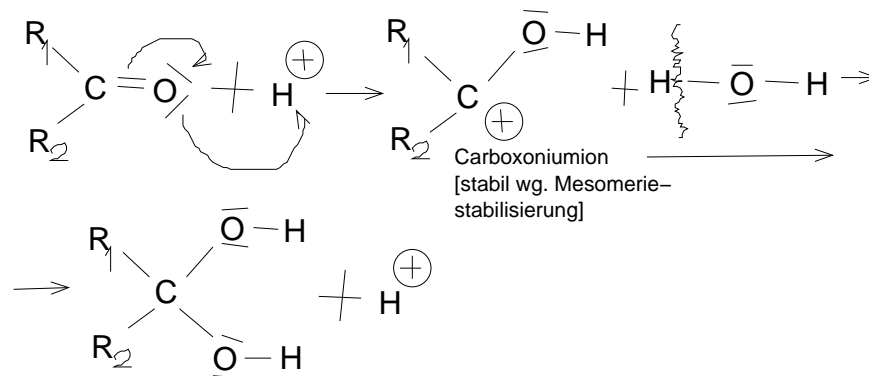


Allgemein:

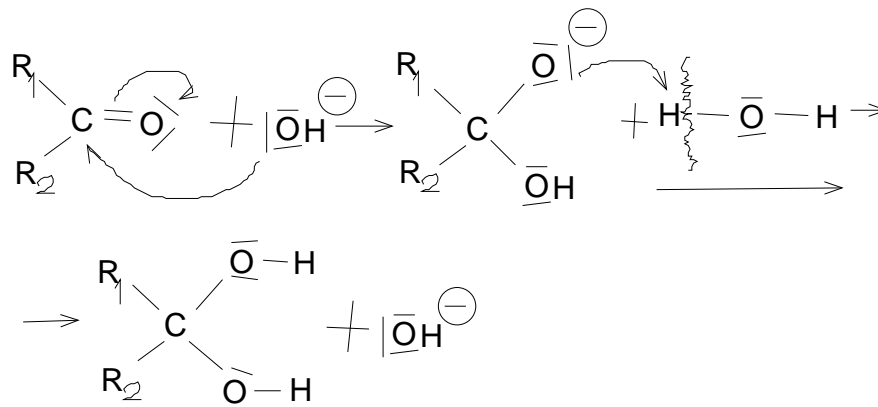


Nucleophile: Wasser, Ammoniak, Hydrogenchlorid, Blausäure (HCN), alle Alkanole ($\text{R}-\overline{\text{O}}-\text{H}$)

• **Säurekatalysierter Mechanismus**

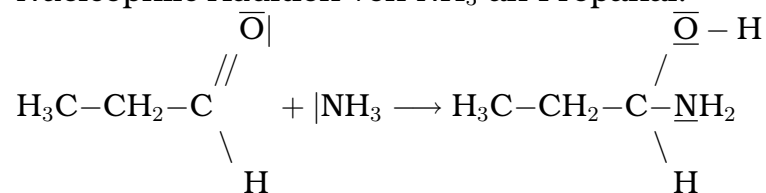


• **Basenkatalysierter Mechanismus**

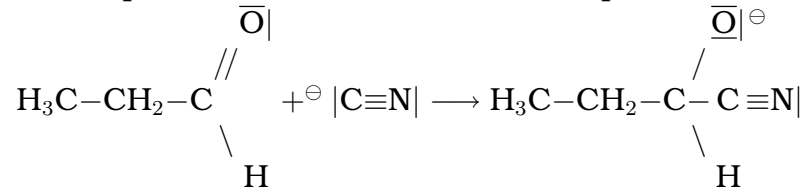


• **Beispiele:**

- Nucleophile Addition von NH_3 an Propanal:



- Nucleophile Addition von HCN an Propanal:

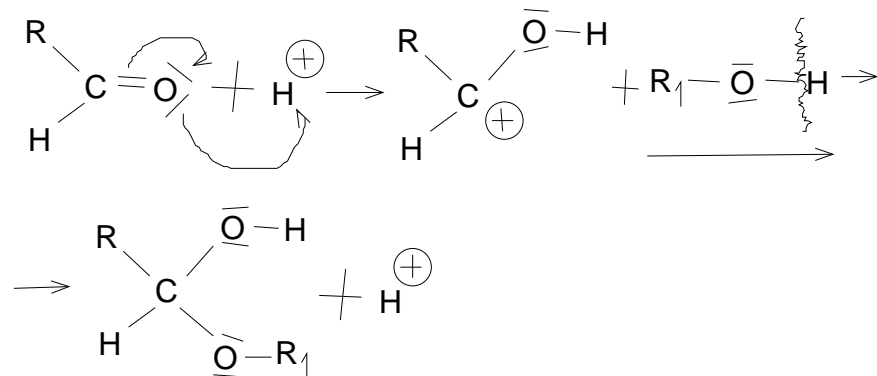


[zuvor: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N} \longrightarrow \text{H}^+ + {}^\ominus|\text{C}\equiv\text{N}|$, da Blausäure ja eine Säure ist]

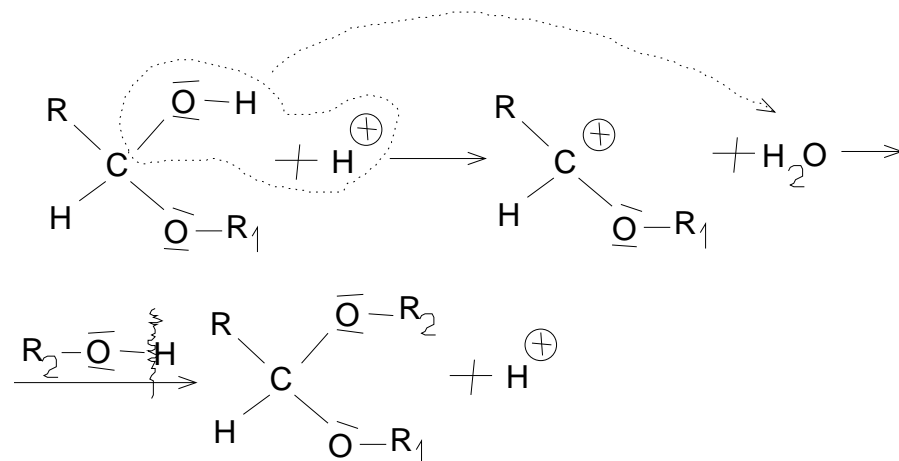
14.03.2006

• **Addition von Alkanalen**

(a) Halbacetalbildung



(b) Vollacetalbildung



• **Weitere Nachweise der Aldehydgruppe**

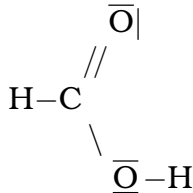
- Aldehyd + $\text{KMnO}_4 \longrightarrow$

[Aldehyde werden oxidiert, andere Moleküle – z.B. KMnO_4 – reduziert.]

15.03.2006

Vertreter

- Methansäure (Ameisensäure):



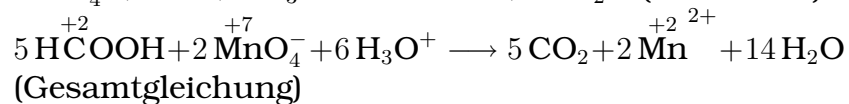
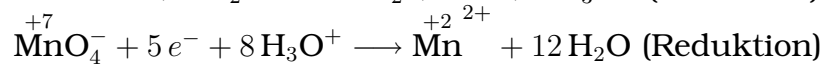
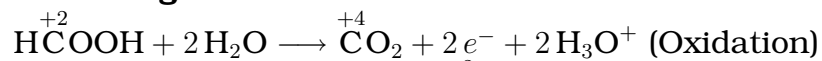
16.03.2006

a) Vorkommen

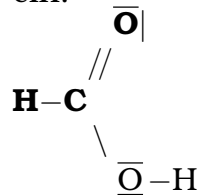
Ameisen, Brennnessel

b) Eigenschaften

- Farblose Flüssigkeit
- Stechender Geruch
- Sauer
- **Versuch:** Ameisensäure + KMnO_4

Beobachtung: Braunfärbung und Gasentwicklung**Erklärung:**

Die Ameisensäure nimmt aufgrund ihrer reduzierenden Wirkung eine Sonderstellung bei den Carbonsäuren ein.



[Carbonylgruppe mit H statt C-Rest = Aldehyd (oxidierbar) statt Keton (nicht oxidierbar)]

- Löslich in Wasser
- Siedepunkt 100,7 °C

c) Darstellung

[Einschub:] **Versuch:** Zerlegung der Ameisensäure: $\text{HCOOH} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

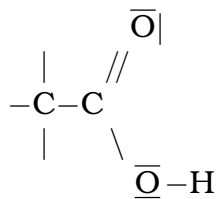
1. $\text{NaOH} + \text{CO} \longrightarrow \text{HCOONa}$ (Natriumformiat)
2. $\text{HCOONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{HCOOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

d) [Verwendung

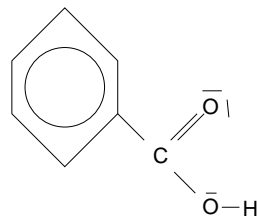
- Reinigungsmittel
- Zigarettenrauch
- Schädlingsbekämpfungsmittel]

15.03.2006

- Ethansäure (Essigsäure):

CH₃COOH

- Propansäure (Propionsäure): C₂H₅COOH
- Butansäure (Buttersäure): C₃H₇COOH
- Hexadecansäure (Palmitinsäure): C₁₅H₃₁COOH
- Benzolcarbonsäure (Benzoesäure):



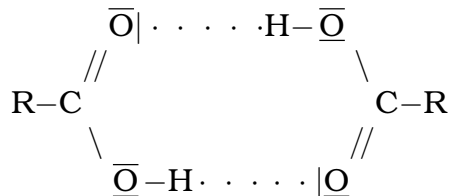
- Octadecansäure (Stearinsäure): C₁₇H₃₅COOH

20.03.2006

Eigenschaften der Carbonsäuren**a) Physikalische Eigenschaften**

- Siedepunkt: Höher als bei Alkanen und Alkanalen durch Wasserstoffbrückenbindungen.

→ Dimerisation



[Zwei Brücken → „Molekül bestehend aus zwei Submolekülen“; sehr starker Zusammenhalt]

06.05.2006

[Bei Alkanalen könnte es mit der Argumentation auch zur Dimerisation kommen – kommt es aber nicht (Chemie ist wie backen etc.).]

20.03.2006

- Löslichkeit: In Wasser nimmt die Löslichkeit mit zunehmender Anzahl der Wasserstoffatome ab, in unpolaren Lösungsmitteln zu.

b) Chemische Eigenschaften

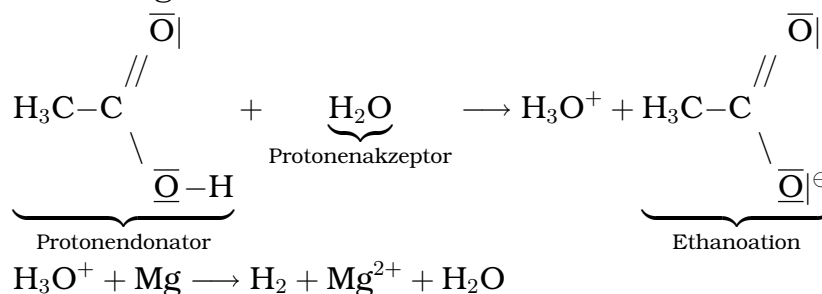
- Säurewirkung:

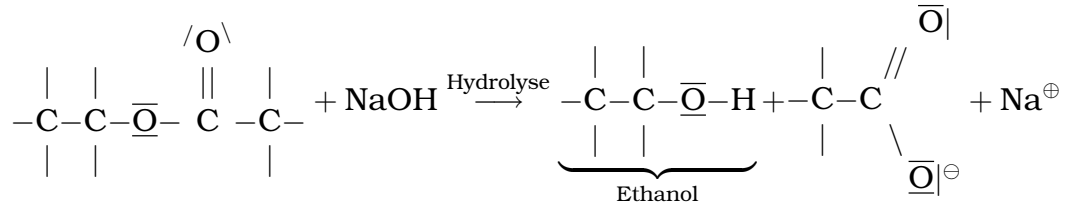
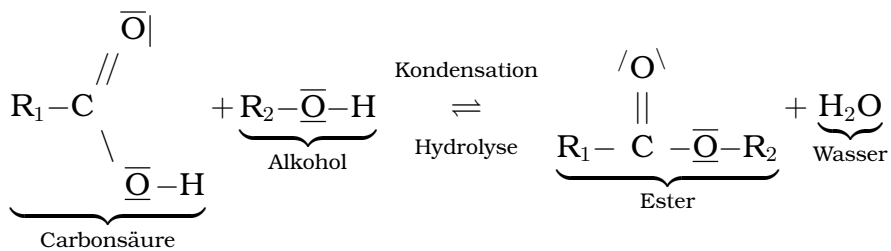
Versuch 1: Konzentrierte Essigsäure mit Magnesiumband
[→ keine Reaktion]

Versuch 2: Konzentrierte Essigsäure mit Magnesiumband und Wasser → Gasentwicklung/Mg-Band löst sich auf

[Konzentrierte Säuren können – ganz allgemein – niemals Metalle angreifen; Protonen alleine können das nicht. Nur wenn Wasser dazu kommt geht's: In diesem Fall kann das Proton, welches von der Säure abgegeben wird, mit dem Wasser zu H_3O^+ -Ionen reagieren, welche dann Metalle angreifen können.]

Erklärung:



Erklärung:**Allgemein:**

[Gleichgewichtsverschiebung um gewünschte Stauffausbeite zu erhöhen]

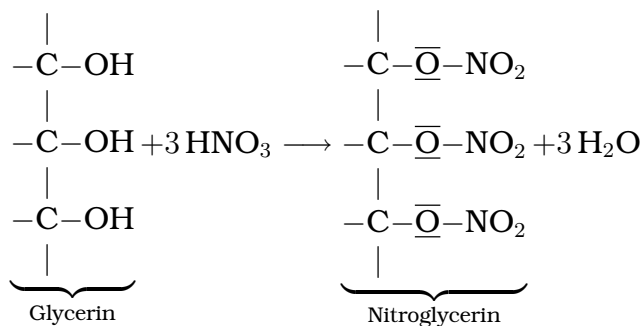
[Siedepunkt von Ester ungefähr genauso groß wie der von Alkanalen (XXX evtl. falsch!); keine Wasserstoffbrückenbindungen, aber Polarität]

23.03.2006

Verwendung

- Aromastoff
- Lösungsmittel
- Fette und Öle (Glycerinester mit höheren Carbonsäuren)
- Nitroglycerin

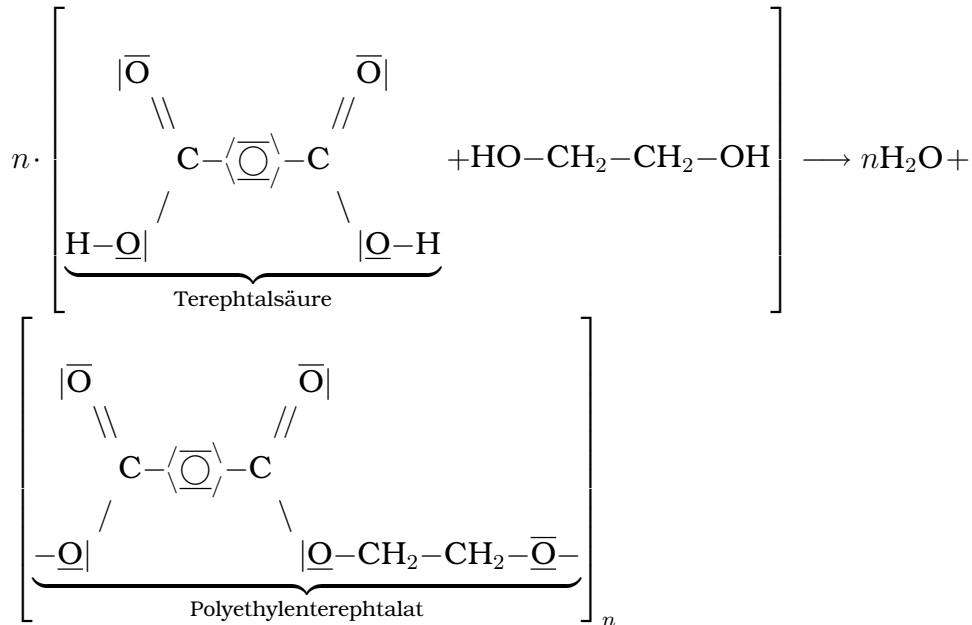
27.03.2006



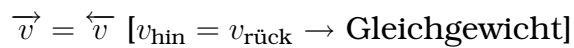
[Das $-\bar{O}-$ nennt man Etherbrücke.]

[Nitroglycerin ist in Wasser gelöst ok; es geht erst bei Erschütterungen hoch. Lagerung bei ca. $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.]

• Kunststoffe



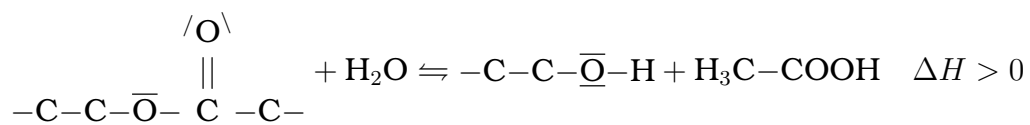
Estergleichgewicht



Beeinflussung [der] Reaktionsgeschwindigkeit:

- c
- T [Temperaturerniedrigung bevorzugt exotherme Reaktion]
- P [Druckerhöhung bevorzugt Reaktionsergebnis mit geringerer Teilchenzahl]
- Katalysator

Beispiel:



Das Gleichgewicht kann nach dem Prinzip von Le Chatelier beeinflusst werden (Prinzip des kleinsten Zwanges).

a) Konzentrationsänderung [Ziel: größere Esterausbeute]

- H₂O-Entzug
- Erhöhung [der] Alkanol[-Konzentration]

b) Temperaturerniedrigung

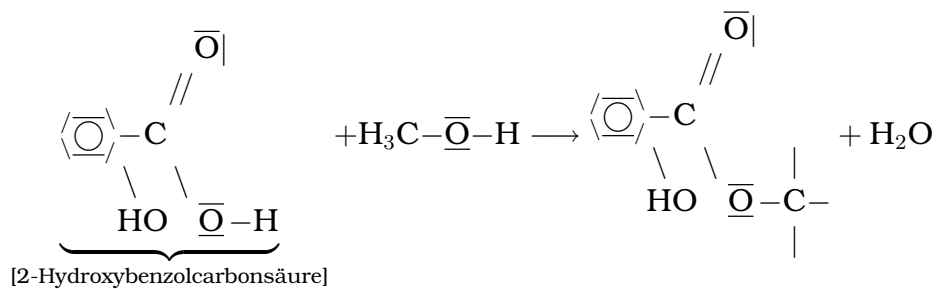
29.03.2006

Multifunktionelle Verbindungen

Versuch: Salicylsäure + Methanol

Beobachtung: Typischer Estergeruch

Erklärung:

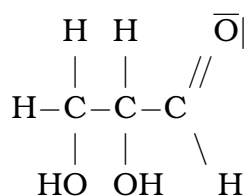


Mehrfunktionelle Verbindungen besitzen mehrere verschiedene funktionelle Gruppen.

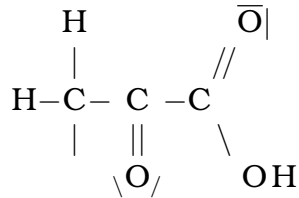
[Eigentlich kann man das „verschieden“ im vorherigen Satz streichen – aber blablabla]

- Biologisch bedeutsame Verbindungen

a) Glycerinaldehyd (2,3-Dihydroxypropanal) **[immer das höchst-oxidierteste C ist Nummer 1!!]**

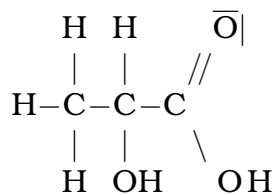


Vorkommen: Als Glycerinaldehydphosphat im Zuckerstoffwechsel (Glycolyse)

b) Brenztraubensäure (2-Ketopropansäure)

Vorkommen: Entsteht im Körper beim Zuckerstoffwechsel

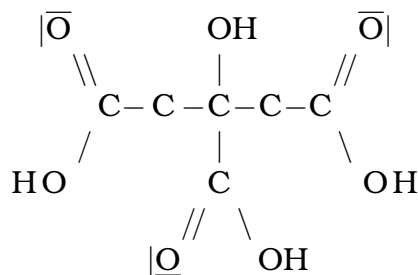
- Alkoholische Gärung: $\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CO}_2$ (anaerob)
- Atmung: $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (aerob)
- Milchsäuregärung:
 $\rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ [\rightarrow Muskelkater \leftarrow zu wenig Sauerstoff vorhanden]

c) Milchsäure (2-Hydroxypropansäure)

[Milchsäure] entsteht bei der Vergärung von Zucker durch bestimmte Bakterien.

Vorkommen: Schweiß, Blut, Muskel (Muskelkater)

Verwendung: Säuerungsmittel

d) Zitronensäure (3-Hydroxy-3-carboxy-1,5-dipentansäure)

[Zitronensäure] entsteht im Körper beim aeroben Abbau von Brenztraubensäure (Zitratzyklus).

Vorkommen: Früchte, Tabak, Wein

Verwendung: Reinigungs-, Säuerungsmittel

1.9.12 Sauerstoffhaltige Verbindungen im Überblick

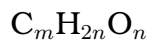
Verbindungs- klasse	Allgemeine Struktur	Funktionelle Gruppe	Beispiel
Alkanole	$R-\overline{O}H$	$-\overline{O}-H$ (Hydroxygruppe)	CH_3-OH (Methanol)
Ether	$R-\overline{O}-R_1$	$-\overline{C}-\overline{O}-\overline{C}-$ (Etherbrücke)	$CH_3-\overline{O}-CH_3$ (Dimethylether)
Alkanale	$R-\overline{C} \begin{array}{l} // \overline{O} \\ \backslash H \end{array}$	$-\overline{C} \begin{array}{l} // \overline{O} \\ \backslash H \end{array}$ (Carbonyl-/Aldehydgruppe)	$H-\overline{C} \begin{array}{l} // \overline{O} \\ \backslash H \end{array}$ (Methanal)
Alkanone	$\begin{array}{l} R \\ \backslash \\ \overline{C}=\overline{O} \\ / \\ R_1 \end{array}$	$\begin{array}{l} \overline{C} \\ / \quad \backslash \\ \overline{C}=\overline{O} \\ / \\ \overline{C} \\ / \quad \backslash \\ \overline{C} \end{array}$ (Carbonyl-/Ketogruppe)	$\begin{array}{c} \quad \quad \quad /O \backslash \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ -C- \quad C \quad -C- \\ \quad \quad \quad \\ \text{(Propanon)} \end{array}$
Carbonsäuren	$R-\overline{C} \begin{array}{l} // \overline{O} \\ \backslash \overline{O}H \end{array}$	$-\overline{C} \begin{array}{l} // \overline{O} \\ \backslash \overline{O}H \end{array}$ (Carboxygruppe)	$H-COOH$ (Methansäure)
Ester	$R-\overline{C} \begin{array}{l} // \overline{O} \\ \backslash \overline{O}-R_1 \end{array}$	$-\overline{C} \begin{array}{l} // \overline{O} \\ \backslash \overline{O}-C- \end{array}$ (Estergruppe)	$\begin{array}{c} \quad \quad \quad /O \backslash \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ -C-\overline{O}- \quad C - \\ \\ \text{(Methylmethanoat)} \end{array}$

03.04.2006

1.10 Kohlen(stoff)hydrate

[Schlussfolgerungen der Versuche:

- Trauben- und Rohrzucker enthalten H_2O .
- Bei Versetzung mit Schwefelsäure entsteht elementarer Kohlenstoff.
- Trauben- und Rohrzucker sind polar.
- Traubenzucker ist oxidierbar (mittels Fehling- und Silber Spiegelprobe) → Traubenzucker enthält eine Aldehydgruppe.
Rohrzucker ist nicht oxidierbar (mittels Fehling- und Silber Spiegelprobe).]



→ Summenformel: $\text{C}_m(\text{H}_2\text{O})_n$

Beispiele: Glycose, Saccharose, Watte, Mehl

Die verschiedenen Kohlenhydrate werden nach der Anzahl ihrer Bausteine z unterteilt.

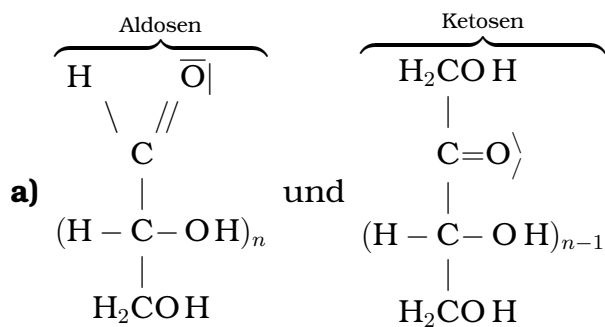
- a)** Monosaccharide: Einfachzucker; $z = 1$
- b)** Disaccharide: Zweifachzucker; $z = 2$
- c)** Oligosaccharide: Mehrfachzucker; z von 3–10
- d)** Polysaccharide: Vielfachzucker; z von 10–100.000

05.04.2006

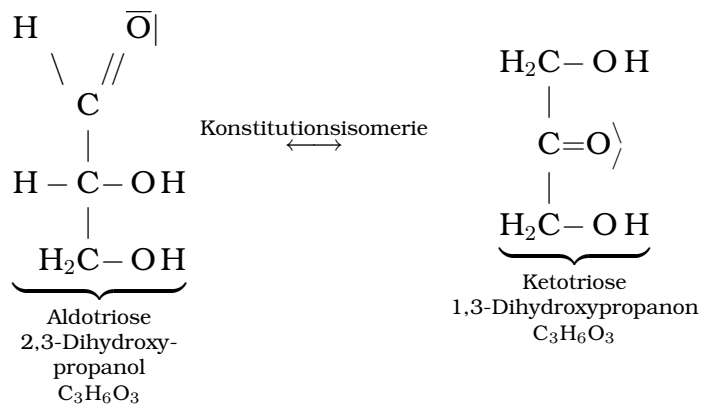
1.10.1 Monosaccharide

[Beispiel: Vollständige Verbrennung von Glycose: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 \longrightarrow 6 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{CO}_2$]

Man unterteilt in:



b) Nach der Anzahl der C-Atome

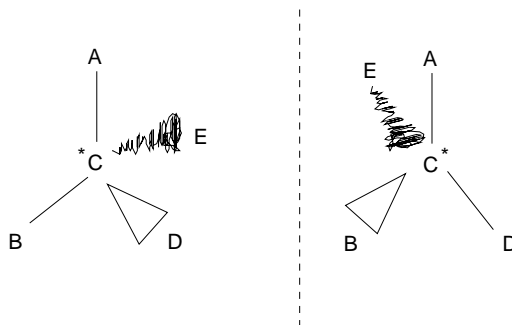


[Wenn das C mit der Nummer 1 (nach der „das C-Atom, was am höchsten oxidiert ist, ist Nummer 1“-Regel), nicht am Kettenende steht, gilt die Regel nicht und die normale Streubert-Regel setzt wieder ein.]

Stereoisomerie

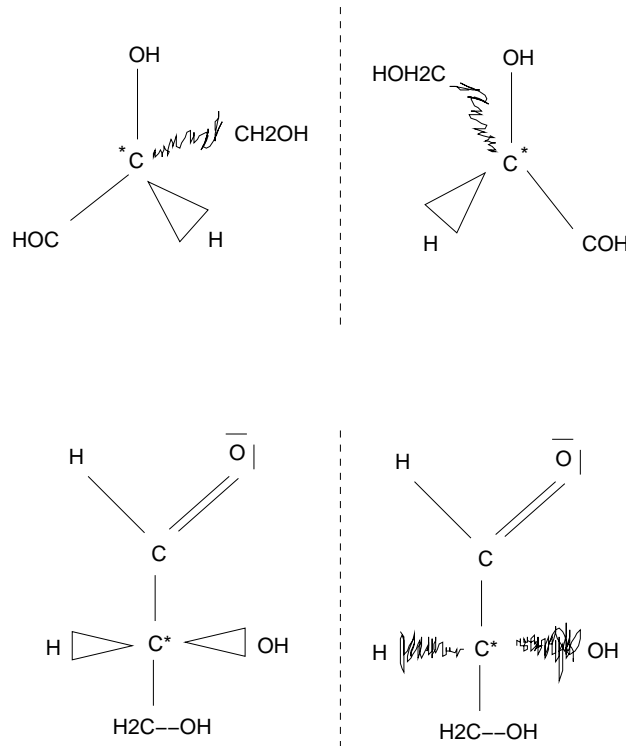
Unterschiedliche räumliche Anordnung der Atomgruppen der Moleküle bei gleicher Reihenfolge und Verknüpfungsart.

Enantiomere:



Die beiden Stereoisomere verhalten sich wie Bild und Spiegelbild.

Glycerinaldehyd:

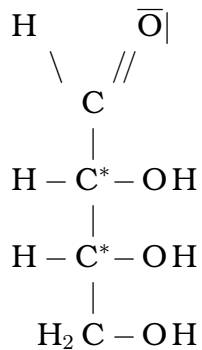


Enantiomere treten auf, wenn das Molekül ein C-Atom mit vier verschiedenen Substituenten enthält.

→ Asymmetrisches C-Atom

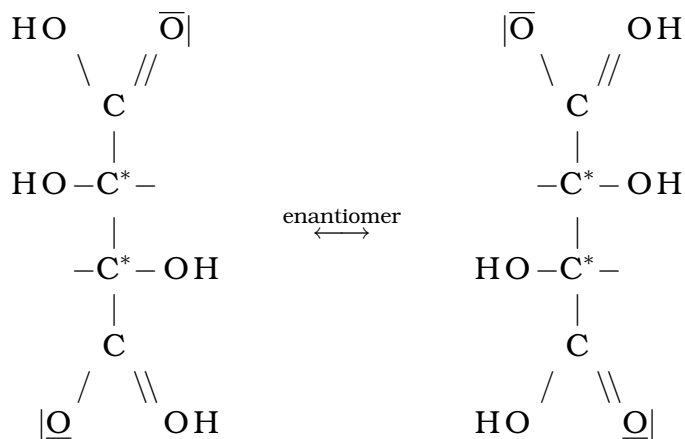
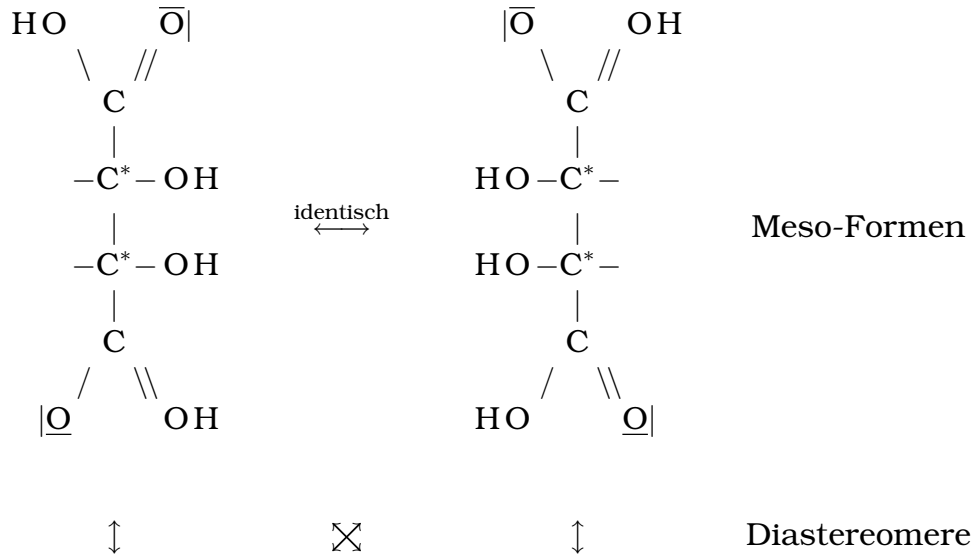
24.04.2006

- Aldotetraose



26.04.2006

- Weinsäure (2,3-Dihydroxy-butandisäure)



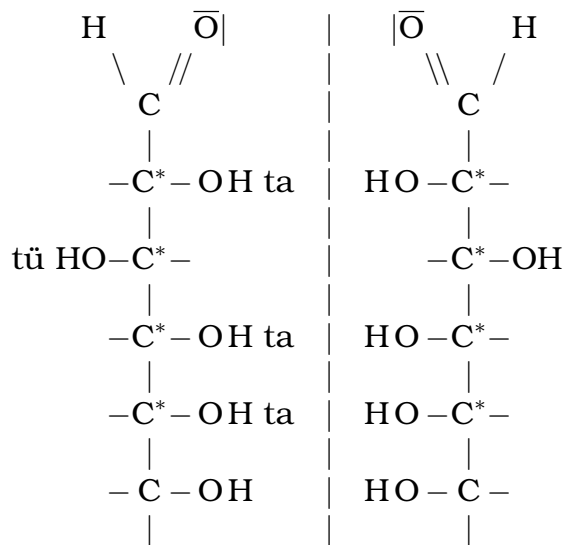
Festlegung: Stereoisomere Moleküle

- Bei n Chiralitätszentren (asymmetrische C-Atome) existieren 2^n Stereoisomere [Enantiomere und Diastereomere]. [Einige der „Isomere“ sind eigentlich identisch. Wenn sie in der Schulaufgabe aber nach der Zahl der Stereoisomere fragt, stimmt 2^n als Antwort trotzdem.]
- Spiegelbildisomerie liegt vor, wenn innerhalb des Moleküls keine Symmetrieebenen vorliegen.

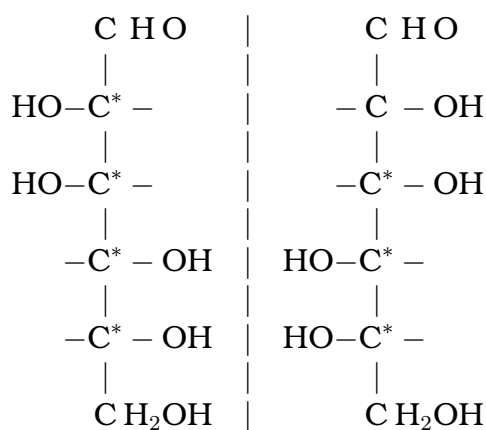
- Diastereomere sind Stereoisomere, die keine Enantiomere sind. Sie haben unterschiedliche physikalische Eigenschaften.
- Meso-Formen besitzen eine Symmetrieebene innerhalb des Moleküls und sind optisch inaktiv.

03.05.2006

- Glucose



- Mannose [links: D-Mannose, rechts: L-Mannose]



[Spiegelbildisomere (Enantiomere) gibt's (wenn überhaupt) immer nur eins, Diastereoisomere kann's mehr geben.]

1.10.2 Fischerprojektion

[Verwendet man gestrichelte Linien, gilt: Gestrichelte Linien bedeuten „nach hinten“, Keile „nach vorne“. Die punktförmigen Keilenden setzt man an den Zentralatomen an.]

[Bei der Fischerprojektion gilt: Senkrechte Striche bedeuten „nach hinten“, waagrechte „nach vorn“. Bei der Fischerprojektion steht das höchstoxidierte C-Atom oben.]

[Zeigt die Hydroxylgruppe am letzten asymmetrischen C-Atom (in der Fischerprojektion unten) nach rechts, erhält das betreffende Molekül das Prefix „D-“. Zeigt die Hydroxylgruppe nach links, setzt man „L-“ vor den Molekülnamen.]

[Der Drehwinkel ist unabhängig von der „D-“ bzw. „L-Heit“.]

In der Natur kommen nur Zuckermoleküle mit D-Konfiguration vor.

[Fischerprojektion] zur Festlegung der Konfiguration der Substituenten am C*-Atom.

1. C-Kette senkrecht stellen, höchstoxidiertes C-Atom nach oben.
2. C* wird in die Papierebene gelegt.
3. C–C-Bindungen weisen hinter die Papierebene.
4. Bindungen, die nach rechts und links dargestellt werden, weisen aus der Papierebene heraus.

04.05.2006

[Enthält ein Molekül eine Symmetrieebene, ist nicht chiral, auch, wenn es asymmetrische C-Atome an. Diese Symmetrieebene darf auch durch ein C gehen, beispielsweise bei $\text{CH}_3\text{–CHOH–CH}_3$.]

[Die Fischerprojektion gibt's nur bei Zuckern.]

[Ist die Position einer OH-Gruppe nicht im Molekülnamen angegeben, so befindet sie sich an C-Atom 1.]

[Übungsaufgabe:] Durch Oxidation von Glycerin kann man Kohlenhydrate erhalten, die alle die Summenformel $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ besitzen.
[Lösung: D- und L-Glycerinaldehyd sowie 1,3-Dihydroxypropanon (Aceton)]

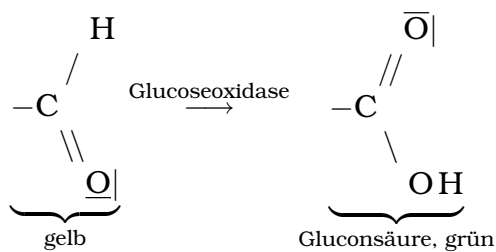
10.05.2006

Glucose (Traubenzucker, Dextrose)Summenformel: $C_6H_{12}O_6$ **- Bedeutung**

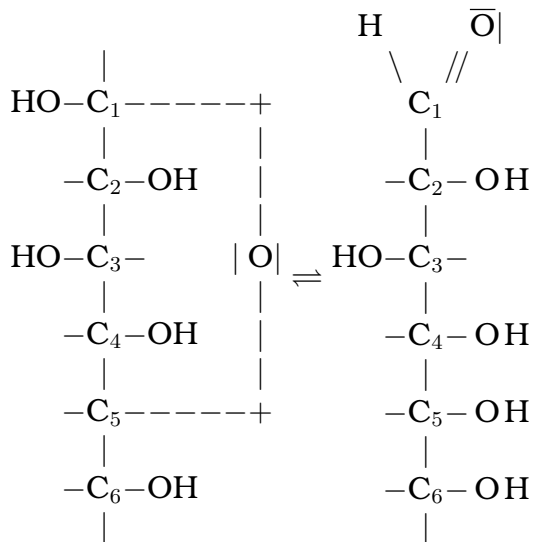
- Fotosyntheseprodukt:
 $6 CO_2 + 6 H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6 O_2$
- Süße Früchte, Honig
- Blutzuckerkonzentration: $120 \frac{g}{l}$
- Energieträger im Körper

- Nachweisreaktionen

1. Tollens-/Fehlingprobe \rightarrow positiv
unspezifisch
2. GOD-Test



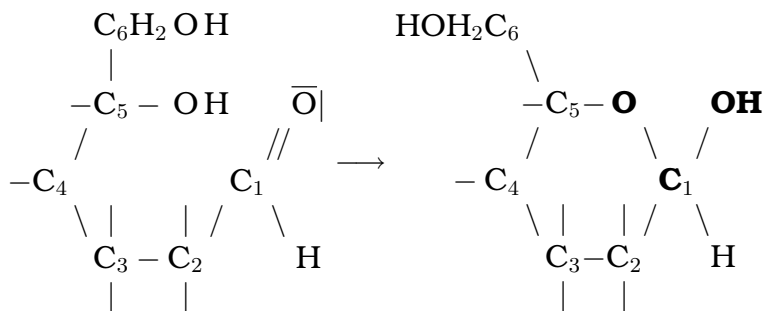
3. SCHIFF'sche Probe [mit farbloser fuchsinschweflige Säure] \rightarrow
negativ [wegen der Ringbildung der Glucose im Sauren]
Erwärmen \rightarrow positiv



Zwischen der Aldehydgruppe am C₁-Atom und der Hydroxylgruppe am C₅-Atom kommt es zu einer innermolekularen Halbacetalbildung.

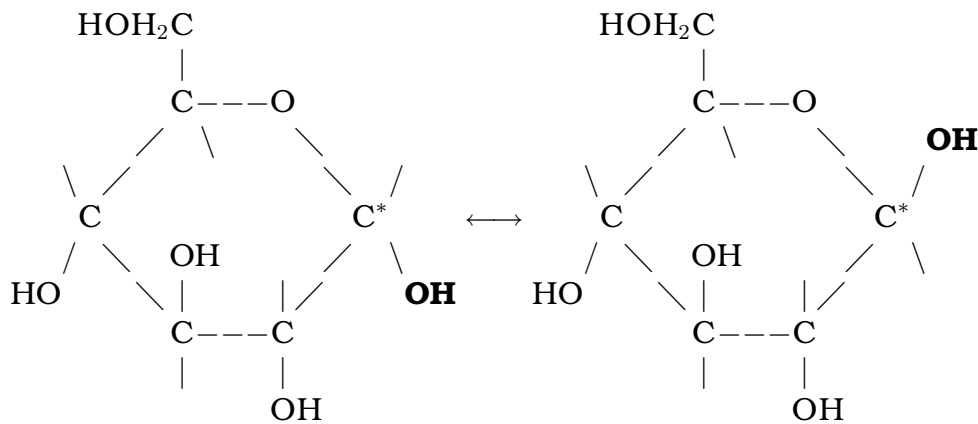
11.05.2006

1.10.3 Haworth-Projektion



[Fett: Halbacetal; die fehlenden Bindungspartner an den Strichen ohne eingezeichneten Bindungspartner sind bei dieser Zeichnung nicht notwendigerweise H-Atome, sondern können auch OH-Gruppen sein.]

[Das O vom C₁ greift das H vom C₅ an. Dann ist das C₁ positiv und das O vom C₅ negativ geladen. Schließlich kommt es dann zum Angriff des Os zum C.]



[Die fettgedruckten OHs sind] glykosidische OH-Gruppe[n.]

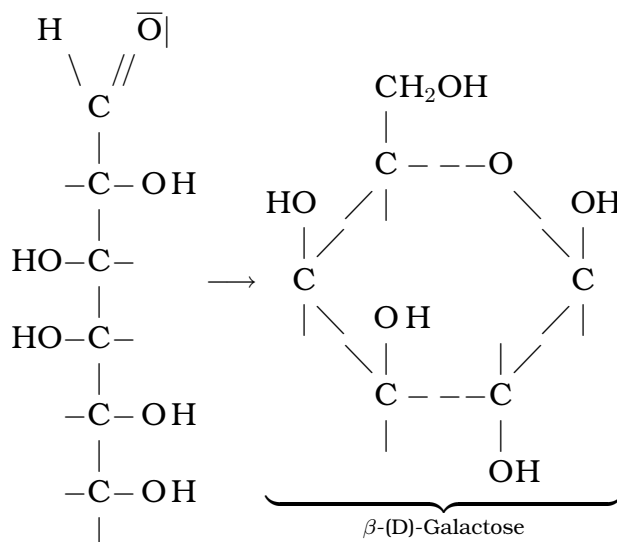
15.05.2006

[Das asymmetrische C-Atom, was über „ α -“ oder „ β -Heit“ bestimmt, nennt man anomeres C-Atom. Moleküle, die sich nur in der Position der glykosidischen OH-Gruppen am anomeren C-Atom unterscheiden, sind Diastereoisomere – oder, spezieller – Anomere.]

Mutarotation: In wässriger Lösung stellt sich zwischen den anomeren Formen ($\alpha_{\alpha\text{-D-(+)Glucose}} = 112^\circ$, $\alpha_{\beta\text{-D-(+)Glucose}} = 19^\circ$) ein Gleichgewicht ein ($\alpha = 52^\circ$). Die Umwandlung eines Anomeres in das andere erfolgt über die offenkettige Form. Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung [durch] pH- oder T-Änderung.

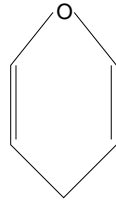
19.05.2006

- Galactose:

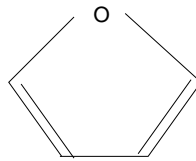


Ringformen:

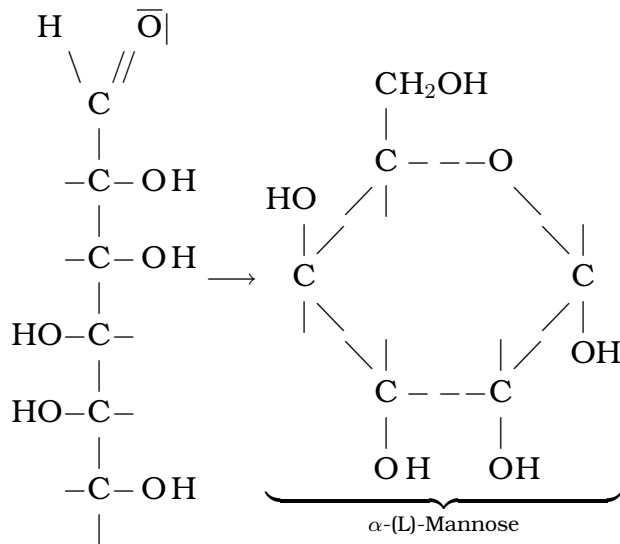
- Pyranose (6-Ring):



- Furanose (5-Ring):



• L-Mannose:



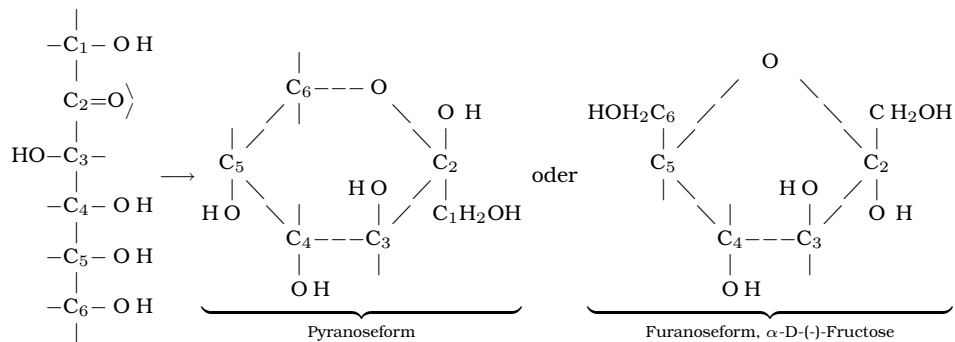
Fructose (Fructzucker)

Summenformel: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow$ Konstitutionsisomer der Glucose

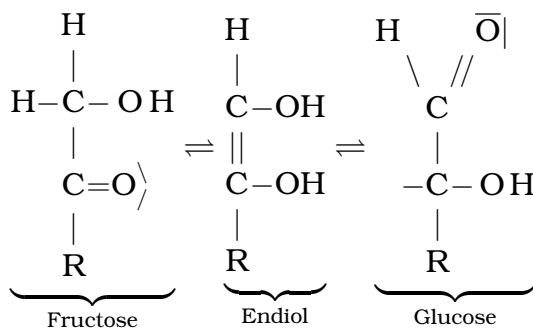
a) **Vorkommen:** Früchte, Pollen, Honig

b) **Struktur:** Kethexaose

Halbacetalbildung:



[Ringschluss entweder zwischen dem 2. und 6. C-Atom (\rightarrow Pyranoseform) oder dem 2. und 5. C-Atom (\rightarrow Furanoseform)]



\rightarrow Fehlingprobe positiv

\rightarrow Keto-Enol-Tautomerie [läuft im Alkalischen ab (damit die Fructose nicht in Ringform vorliegt)]

[Spezifischer] Nachweis [der Fructose]: Seliwanow-Reaktion: Fructose, verdünnte Salzsäure, Resorcin (1,3-Dihydroxybenzol) $\xrightarrow{\text{erhitzen}}$

Beobachtung: Rotfärbung

Erklärung: Es bildet sich ein roter Farbstoff.

[Die] Reaktion dient zur Unterscheidung von Glucose und Fructose.

1.10.4 Disaccharide

Maltose (Malzzucker)

Versuch: Untersuchung einer mit Maltose versetzten Maltose-Lösung

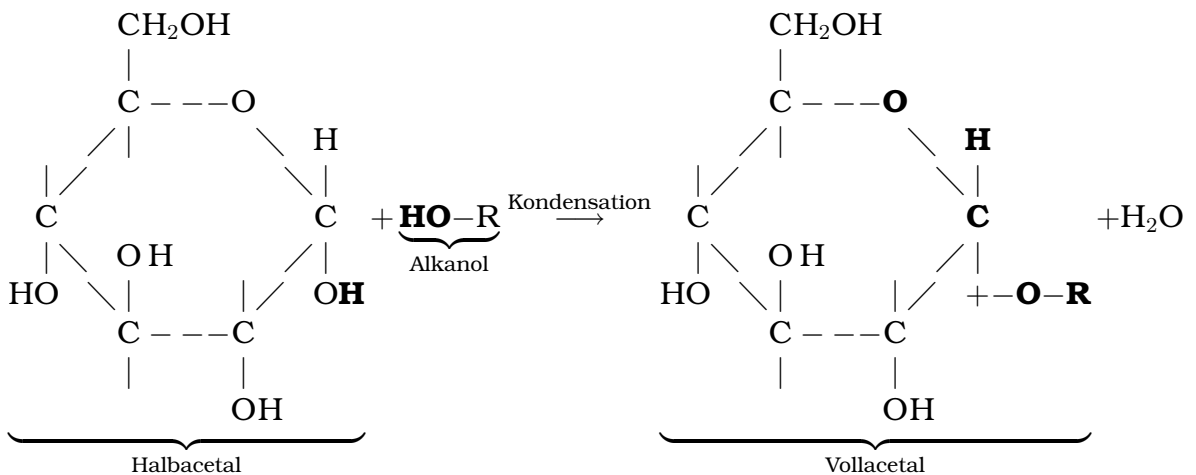
Beobachtung: GOD-Test positiv, Seliwanow-Probe negativ

Erklärung: Maltose muss aus zwei Molekülen α -Glucose aufgebaut werden.

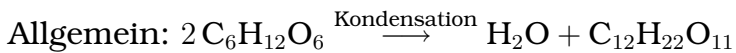
Die glykosidische Bindung

Als glykosidische Bindung wird die Bildung eines Vollacetals aus einer glykosidischen und einer alkoholischen Hydroxylgruppe unter Abspaltung von Wasser bezeichnet:

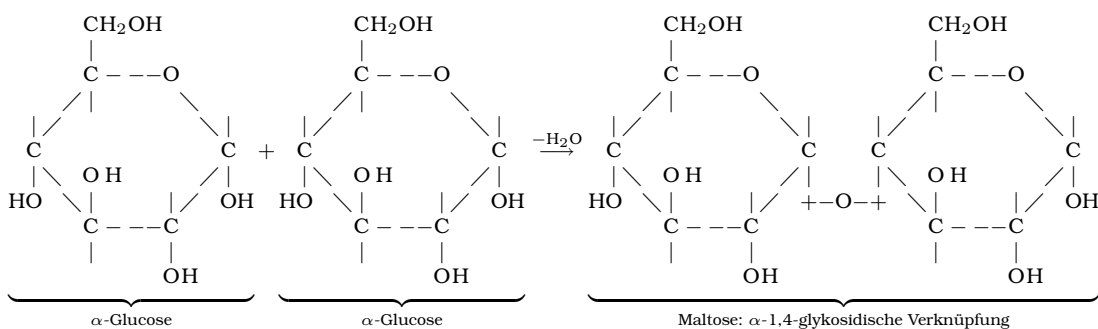
Beispiel:



Erfolgt diese Art der Bindung zwischen zwei Monosaccharid-Molekülen, entsteht ein Disaccharid:



Glykosidische Bindung im Maltose-Molekül

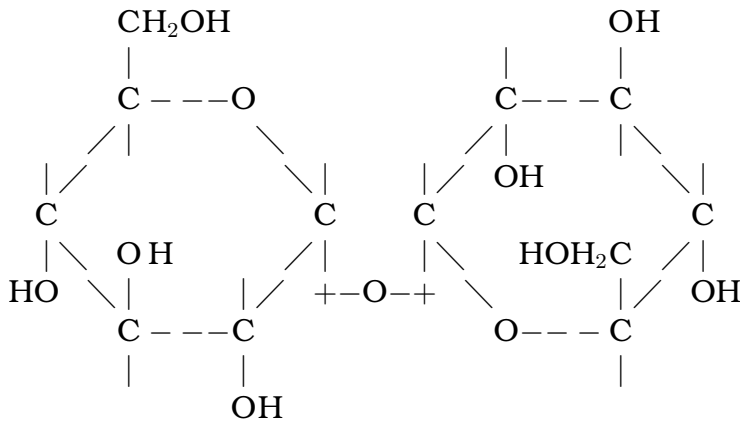


Bei der Maltose handelt es sich um ein reduzierenden Zucker.

[Im Alkalischen können die Ringe (genauer: mindestens ein Ring) aufgehen und damit die Aldehydgruppe freigeben \rightarrow Fehlingprobe positiv]

Trehalose

[α -1,1-glykosidische Verknüpfung zweier α -Glucose-Moleküle]

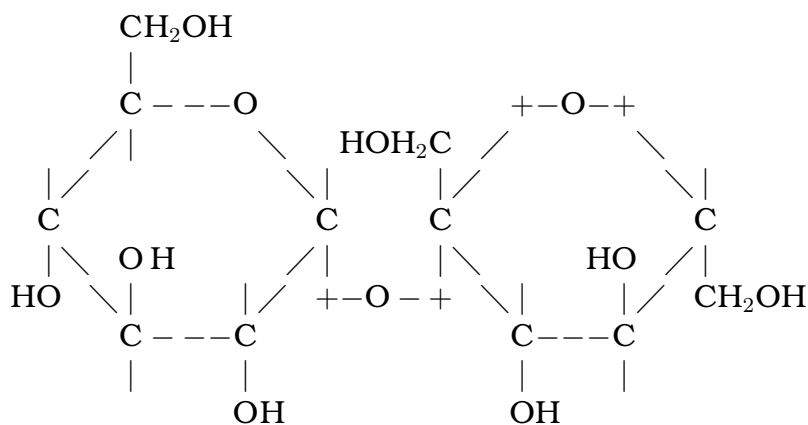
**Saccharose (Rohrzucker)**

a) Vorkommen: Zuckerrübe/Zuckerrohr

b) Aufbau:

[Fehlingprobe positiv, Fehlingprobe, GOD-Test und Saliwanow-Test der Zerlegung in Monosaccharidbausteine durch Salzsäure ebenfalls positiv.]

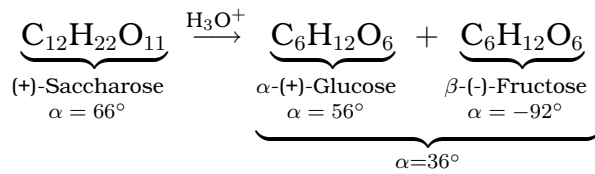
Erklärung: Saccharose enthält ein Molekül Glucose und ein Molekül Fructose. α -Glucose, β -Fructose, 1,2-glykosidisch



Die Saccharose ist ein nicht reduzierender Zucker.

29.05.2006

c) Inversion der Saccharose



22.05.2006

Einteilung der Disaccharide

Reduzierend	Nicht reduzierend
Maltose	Trehalose
Lactose (β -Galactose, α -Glucose, 1,4)	Saccharose
Cellobiose (β -Glucose, 1,4)	

Spaltung der glykosidischen Bindung

Die glykosidische Bindung kann durch Enzyme oder Einwirkung von Säuren gespalten werden.

31.05.2006

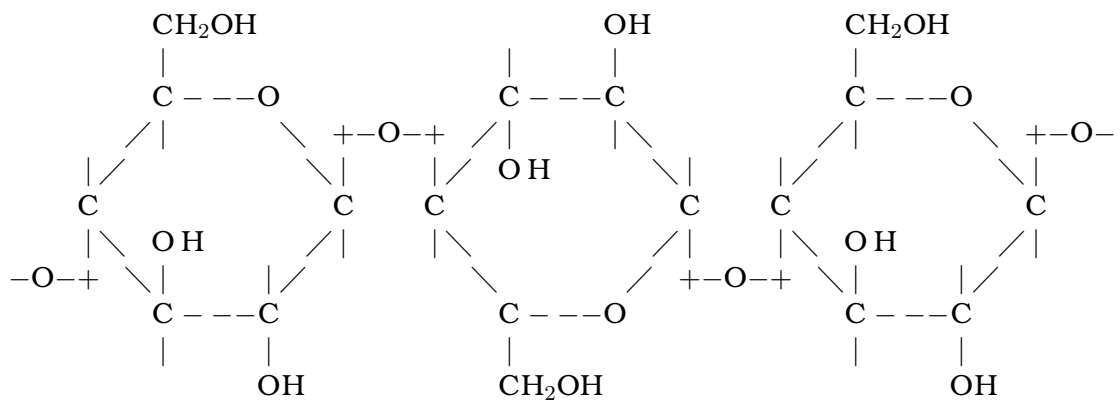
1.10.5 Polysaccharide

Cellulose

a) Eigenschaften:

- Nachweis: Blaufärbung mit Zinkchloridiodlösung
- Unlöslich in Wasser

b) Struktur:



Bausteine:

- Monosaccharid: β -Glucose
- Disaccharid: Cellobiose (β -1,4-Verknüpfung)

Lineare Ketten (6000-18000 Glucose-Moleküle)

c) Vorkommen:

- Zellwand von Pflanzenzellen
- Holz
- Baumwolle, Sisal, Jute, Hanf

[Wir haben kein Enzym, um Cellulose zerlegen zu können.]

d) Bedeutung der Cellulose:

- **Nährstoffquelle:** Hauptnahrungsquelle der Wiederkäuer; Abbau erfolgt im Pansen durch Cellulase produzierende Darmbakterien
→ Sicherung der Fleischversorgung
- **Faserrohstoff:** Rohstoff für Textil- und Faserindustrie
 - Naturfasern aus Baumwolle, Hanf, Sisal, Jute
 - Rohstoff für halbsynthetische Fasern, z.B. Viskose→ Die Cellulosefasern werden dabei verändert, es entstehen Stoffe mit speziellen Eigenschaften (Festigkeit, Wasserbeständigkeit).
- **Papierindustrie:** Cellulose = Zellstoff
 - Jährlicher Papierverbrauch pro Kopf in Deutschland 2001: 225 kg
 - Papierherstellung: Frischfaser oder Recyclingpapier
Geringerer Energie- und Wasserverbrauch bei Herstellung von Recyclingpapier

01.06.2006

Stärke

a) Vorkommen: Mehl, Kartoffel

b) Nachweis: Iod-Kaliumiodidlösung → [Färbung:] blauviolett

Einlagerungsverbindung

XXX Grafik

c) Struktur: Zwei Bestandteile:

1. Amylose (20 %)

XXX Grafik

250–300 [α -Glucose-Bausteine; unverzweigt; spiralförmig]

2. Amylopektin (80 %)

XXX Grafik; zusätzliche 1,6-Verzweigung

22.000 Bausteine; verzweigt

Glykogen ist der entsprechende tierische Reservestoff.

22.06.2006

1.11 Eiweißstoffe (Proteine)

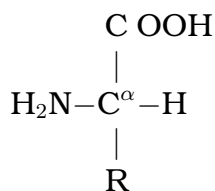
1.11.1 Die Aminosäuren – Bausteine der Proteine

Proteine sind aus einer Vielzahl (bis Tausende) von Baueinheiten zusammengesetzte Makromoleküle.

Die einzelnen Bausteine, aus denen ein Eiweißmolekül aufgebaut ist, sind die Aminocarbonsäuren.

Einteilung der Aminosäuren

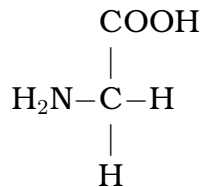
Grundstruktur:



[H₂N ← Aminogruppe, COOH ← Säuregruppe]

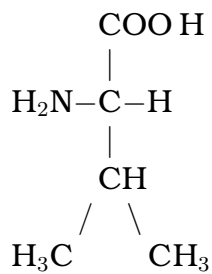
- Aminogruppe am C₂-Atom → α -Aminocarbonsäure

- Die Position der Aminogruppe gibt die D/L-Konfiguration an. In der Natur kommt nur die L-Konfiguration vor.
- Glycin ist die einzige Aminosäure ohne Chiralitätszentrum.

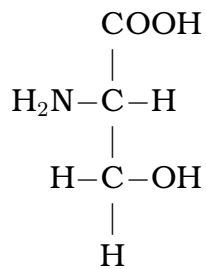


Beispiele

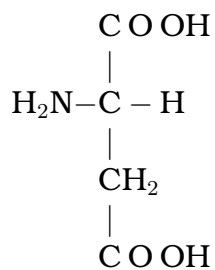
- **Valin** (aliphatisch, unpolar, essentiell)



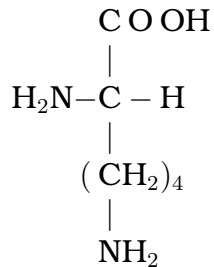
- **Serin** (polar)



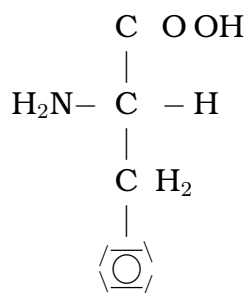
- **Glutaminsäure** (polar, sauer)



- **Lysin** (polar, basisch, essentiell)



- **Phenylalanin** (aromatisch, unpolar, essentiell)

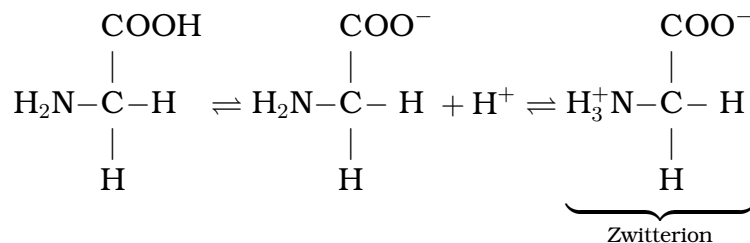


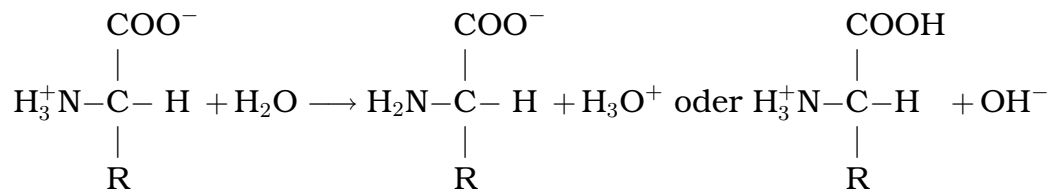
Es gibt [in der Natur] 20 verschiedene Aminosäuren, die durch unterschiedliche Kombination alle vorkommende Proteine bilden.

Chemische Eigenschaften

- Farblose, kristalline Feststoffe
- Hohe Schmelzpunkte (> 200 °C)
- Löslichkeit in H₂O gut

→ Aminosäuren liegen als Feststoff und in Lösung als Zwitterionen vor.

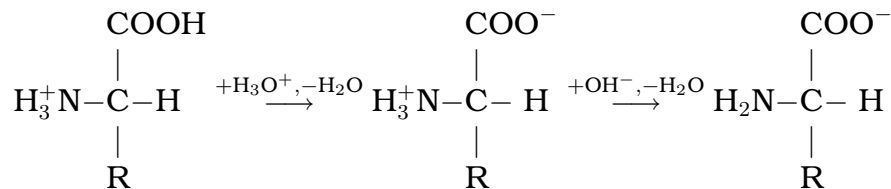




Die Bildung von Oxoniumionen ist begünstigt [ca. dreimal häufiger als die Reaktion zu Hydroxidionen]. → Säurefunktion

Versuch: Wässrige Universalindikatorlösung + 1. NaOH, 2. Aminosäure + NaOH, 3. HCl, 4. Aminosäure + HCl

Aminosäuren haben eine Pufferfunktion und sind Ampholyte.



[Reaktionen sind beide reversibel.]

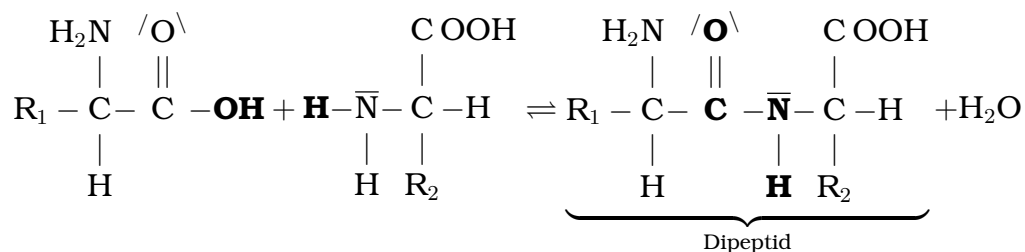
Isoelektrischer Punkt (IEP)

[Der isoelektrische Punkt einer Aminosäure ist der] Charakteristische pH-Wert einer Aminosäure, an dem die Aminosäuremoleküle fast vollständig als Zwitterion vorliegen.

Die Unterschiede lassen sich auf die verschiedenen Reste zurückführen.

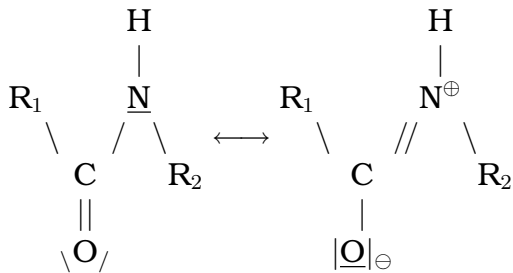
1.11.2 Peptide und Proteine

Peptidbindung



[Das OCNH ist die Peptidgruppe.]

Peptidgruppe:



Durch die partielle Doppelbindung sind die beteiligten Atome nicht frei drehbar.

12.07.2006

Die vier Atome der Peptidbindung liegen in einer Ebene.

06.07.2006

Aminosäuren → Oligopeptide (2–10 Aminosäuren) → Polypeptide (11–100 Aminosäuren) → Proteine (bis 1000 Aminosäuren) → Proteide (Fremdmoleküle/-ionen eingelagert; [Beispiel: Hämoglobin mit eingelagertem Fe-II])

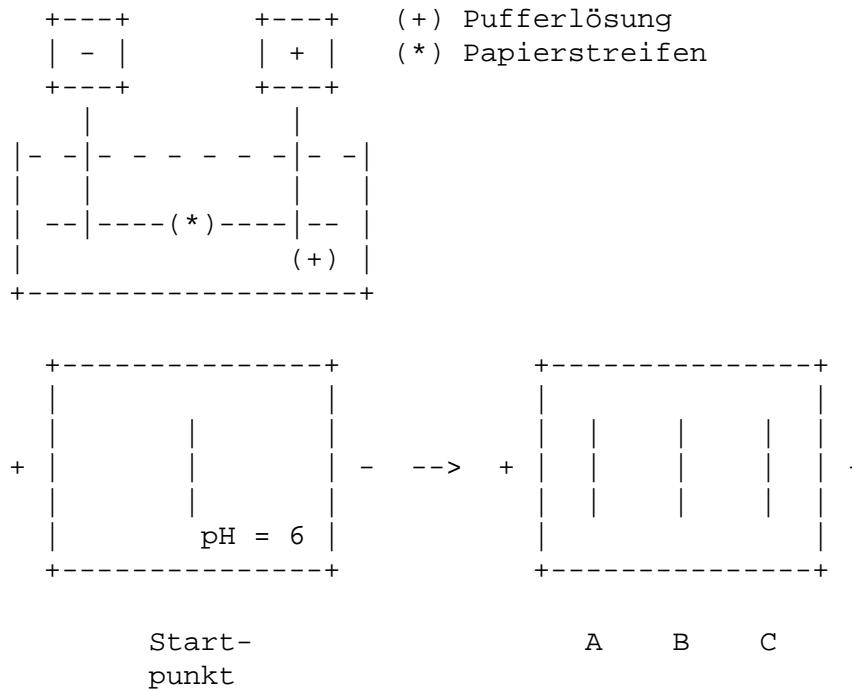
10.07.2006

Elektrophorese

[Elektrophorese ist ein] Trennverfahren, z.B. [in der] Lebensmittelchemie.

Aminosäuregemische werden im elektrischen Gleichspannungsfeld aufgetrennt. Die Spaltung der Proteine in die einzelnen Aminosäuren erfolgt durch hydrolytische Spaltung mit Säuren oder Enzymen.

Aufbau:



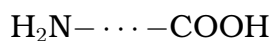
Aminosäure	IEP	Bande	Ionenform	Pol
Alanin	6,0	B	Zwitterion	
Glutamin	5,6	A	Anion	+
Lysin	10,0	C	Kation	-

Die Aminosäuren wandern je nach Ladung (abhängig vom pH-Wert) und der Molekülgröße. [Große Moleküle wandern langsamer. Das hängt mit dem verwendeten Filterpapier zusammen.]

Aufbau der Proteine

- Primärstruktur (= Aminosäuresequenz)

Aus 20 verschiedenen Aminosäuren kombiniert man alle Proteine. [Einfach über Peptidbindung verknüpft.]



- Sekundärstruktur (= Konformation)

Durch Wasserstoffbrückenbindungen

a) β -Faltblatt (antiparallele Stränge)

b) α -Helix

12.07.2006

- Tertiärstruktur (= räumliche Faltung der Sekundärstruktur)

Durch Bindung zwischen den Resten der Aminosäuren

Beispiele:

- V.d.W.-Kräfte
- Ionenbindungen
- Wasserstoffbrückenbindungen
- Disulfidbrücken: R-S-S-R [nur bei Cystein]

Faserproteine (α -Keratin) und globuläre [kugelförmige] Proteine (Myoglobin; [mehr Bindungen \rightarrow Knäuel]) werden unterschieden.

- Quartärstruktur

Bei großen Proteinmolekülen, die aus zwei oder mehr Untereinheiten zusammengesetzt sind. [Nicht alle gehen bis zur Quartärstruktur.]

Beispiel: Hämoglobin (vier Globin-Proteinmoleküle + vier Häm-Gruppen [\rightarrow damit können vier O gleichzeitig gebunden werden])

[Im Blut dürfne keine Oxidationsmittel enthalten sein, weil sonst Fe-II zu Fe-III oxidiert wird; Fe-III hat aber keine freien Bindungsstellen \rightarrow O kann sich nicht anlagern]

23.07.2006

1.11.3 Fette und Öle

Aus den Eigenschaften der Fette und Öle lassen sich einige Rückschlüsse über den Aufbau ziehen.

- Nicht in Wasser löslich
- Bei Raumtemperatur fest (oder zumindest flüssig)

→ Unpolares, relativ kleines Molekül

Untersuchungen ergeben: Fette sind DreifachXXX von Glycerin mit XXX

XXX

14.03.2006

1.12 Grundwissen

Alkane

Gesättigte Kohlenwasserstoffe, die keine Mehrfachbindungen, sondern nur **Einfachbindungen** (σ -**Bindungen**) zwischen den Kohlenstoffatomen im Molekül aufweisen.

Die allgemeine Formel der Alkane lautet C_nH_{2n+2} .

Alle Kohlenstoffatome sind **sp³-hybridisiert**.

Alkene

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die zwischen den Kohlenstoffatomen im Molekül eine **Doppelbindung** (eine σ -Bindung, eine π -Bindung) aufweisen.

Die allgemeine Formel lautet C_nH_{2n} .

Die Kohlenstoffatome der Doppelbindungen sind **sp²-hybridisiert**.

Alkine

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die zwischen den Kohlenstoffatomen im Molekül eine **Dreifachbindung** (eine σ -Bindung, zwei π -Bindungen) aufweisen.

Die allgemeine Formel lautet C_nH_{2n-2} .

Die Kohlenstoffatome der Dreifachbindungen sind **sp-hybridisiert**.

σ -Bindung

Überlappung von je einem sp³-Hybridorbital zweier Kohlenstoffatome bzw. eines sp³-Hybridorbitals eines Kohlenstoffatoms und eines s-Orbitals eines Wasserstoffatoms.

π -Bindung

Überlappung von je zwei p-Orbitalen zweier Kohlenstoffatome oberhalb und unterhalb der Kernbindungsachse.

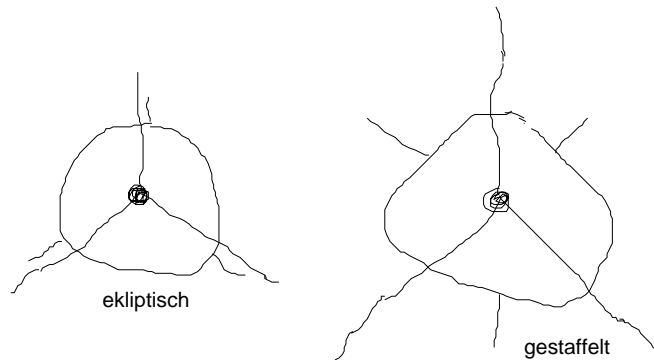
Konstitutionsisomerie

Konstitutionsisomerie liegt vor bei Molekülen **gleicher Summenformel, aber unterschiedlicher Anordnung** (Struktur) der Atome.

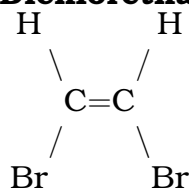
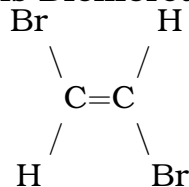
Beispiel: C_4H_{10} :

Konformationsisomerie

Die durch Drehung um σ -Bindungen möglichen räumlichen Anordnungen der Atome werden als **Konformationen** eines Moleküls bezeichnet.

**cis-trans-Isomerie**

cis-trans-Isomerie liegt aufgrund der nichtvorhandenen freien Drehbarkeit der Doppelbindung vor:

cis-Dichlorethan**trans-Dichlorethan****Elektrophile Addition**

Reaktionsmechanismus der Anlagerung eines Moleküls an die

Doppelbindung eines Alkens. Dabei werden sp^2 -hybridisierte C-Atome zu sp^3 -hybridisierten.

Elektrophile Addition läuft in **zwei Schritten** ab:

1. **Elektrophiler Angriff** eines Kations oder positiv polarisierten Teilchens
2. **Rückseitenangriff** des Anions

Aromaten

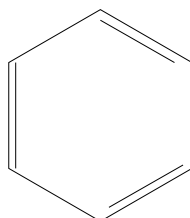
Moleküle, die

- einen **ebenen bzw. nahezu ebenen Ring** mit
- einer **ringförmig geschlossenen delokalisierten π -Elektronenwolke** mit
- $4n + 2$ **π -Elektronen** ($n = 1, 2, 3, \dots$, Hückel-Regel) bilden.

Delokalisiertes π -Elektronensystem

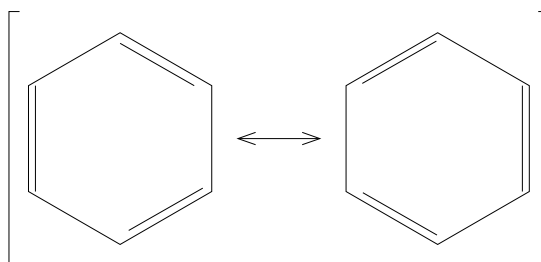
Die π -Bindungselektronen sind nicht zwischen zwei C-Atomen lokalisiert, sondern über das ganze System verteilt.

Beispiel: Benzol:



Mesomerie

Mesomerie beschreibt den tatsächlich vorliegenden Zustand eines Moleküls, der nur durch sogenannte **Grenzstrukturen** beschrieben werden kann.



Alkohole

Organische Moleküle mit mindestens einer **Hydroxylgruppe**.

Primäre Alkohole

Endständige Hydroxylgruppe, z.B. Ethanol

Sekundäre Alkohole

Z.B. Propan-2-ol

Tertiäre Alkohole

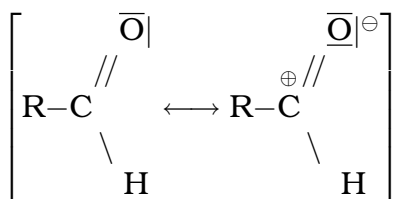
Z.B. 2-Methylpropan-2-ol

Phenole

Aromaten mit mindestens einer Hydroxylgruppe am aromatischen Ring, z.B. Phenol = Hydroxybenzol

Carbonylverbindungen

Carbonylverbindungen enthalten eine **Carbonylgruppe (C=O)** im Molekül. Dazu gehören **Aldehyde** (z.B. Ethanal H_3CCHO) und **Ketone** (z.B. Aceton H_3CCOCH_3). Das C-Atom der Carbonylgruppe ist positiv polarisiert.

**Fehlingprobe**

Nachweisreaktion für Alkane durch Mischung von:

Fehling I (CuSO₄-Lösung) und **Fehling II (K/Na-Tartrat-Lösung und NaOH-Lösung)**. Bei Erwärmen mit einem **Aldehyd** wird dieses **oxidiert** und die **Cu²⁺-Ionen zu rotem Cu₂O reduziert**.

Silberspiegelprobe (Tollens)

Ammoniakalische Silbernitratlösung wird zusammen mit dem Aldehyd erwärmt. Die Ag⁺-Ionen werden zu Ag-Atomen (elementarem Silber) reduziert (Silberbeschlag am Glas).

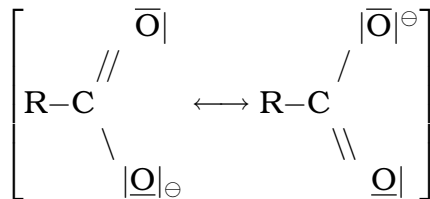
Nucleophile Addition

Addition eines Anions oder negativ polarisierten Moleküls an das C-Atom der Carbonylgruppe (z.B. Hydratbildung bzw. Halbacetal- und Vollacetalbildung).

Carbonsäuren

Organische Moleküle mit mindestens einer **Carboxygruppe** COOH.

Durch Mesomeriestabilisierung des **Carboxylations** sind Carbonsäuren schwach sauer.



[XXX: Das ist doch einfach eine Drehung um σ -Bindung, nicht?
– Nein.]

Chiralität (Händigkeit)

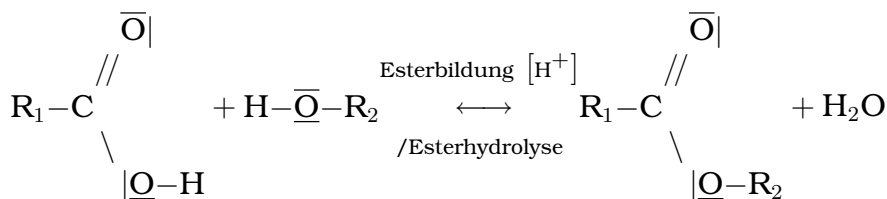
Ein Kohlenstoffatom, welches vier verschiedene Substituenten trägt, bezeichnet man als **asymmetrisch**.

Verbindungen mit asymmetrische(n) C-Atom(en) sind **chiral**. Verhalten sich chirale Verbindungen wie Bild und Spiegelbild zueinander, spricht man von **Enantiomerie** oder Spiegelbildisomerie.

Ester

Durch Kochen von **Carbonsäuren mit Alkoholen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure** erhält man wasserunlösliche Flüssigkeiten, sog. **Ester**.

Ester können umgekehrt mit Wasser wieder zu den Ausgangsstoffen reagieren. Man spricht von **Esterhydrolyse**.



22.03.2006

Optische Aktivität

Optisch aktive Verbindungen sind chiral und drehen die **Schwingungsebene** des **linear polarisierten Lichts** um einen bestimmten Winkel (Drehwert).

Fischerprojektion

Darstellungsform nicht zyklischer Aldosen, Ketosen und

ähnlicher Moleküle: Vertikale Anordnung der Kohlenstoffatome, C-Atom mit der höchsten Oxidationszahl nach oben. Alle Atome werden in die Zeichenebene projiziert. Die mit dem Chiralitätszentrum C^+ verbundenen Atome, die oben und unten stehen, liegen hinter der Zeichenebene, die links und rechts stehen liegen vor der Zeichenebene.

- D-Form: Hydroxylgruppe am unteren asymmetrisch C-Atom zeigt nach rechts.
- L-Form: Hydroxylgruppe am unteren asymmetrisch C-Atom zeigt nach links.

Haworth-Formeln

Darstellungsform zyklischer Aldosen, Ketosen und ähnlicher Moleküle, z.B. Pyranosen und Furanosen.

An asymmetrischen C-Atomen in der Fischerprojektion nach rechts zeigende Hydroxylgruppen zeigen nach unten.

Glykosidische Bindung

Sauerstoffbindung zwischen dem **anomeren** C-Atom einer Pyranose/Furanose und einem C-Atom eines anderen Moleküls. Entsteht durch säurekatalysierte Wasserabspaltung aus zwei Hydroxylgruppen.

α (β)-glykosidische Bindung: Am anomeren C-Atom zeigt sie in Haworth-Projektion nach **unten** (oben).

α -Aminosäuren

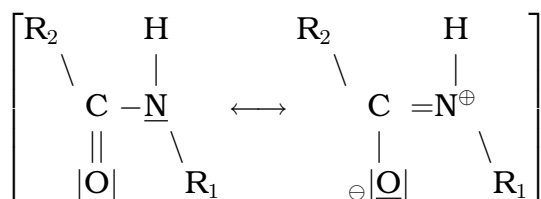
2-Aminocarbonsäuren.

Aus bis zu zwanzig unterschiedlichen L-Aminosäuren können Proteine aufgebaut sein.

Peptidbindung

Entsteht durch Wasserabspaltung zwischen [der] Carboxylgruppe einer Aminosäure und der α -Aminogruppe einer anderen Aminosäure.

Eigenschaften: Planar



Fette und Öle

Fette sind **Tri-Ester aus langkettigen Carbonsäuren** (Fettsäuren) **und dem dreiwertigen Alkohol Glyzerin** (Propantriol).

Sind die Fettsäuren ungesättigt, so sinkt der Schmelzbereich dieses Fettes. Fette Öle sind bei Raumtemperatur flüssig.