

Name: _____

Chemie GK Q1/Q2

SJ 2019/2020:

Organische Chemie

Albrecht-Dürer-Schule Weiterstadt

Fachlehrer: Christoph Blaschke / christophblaschke@yahoo.de

Kerncurricula, Stand August 2019

Q1.1 Kohlenwasserstoffe (4 Wochen)

grundlegendes Niveau (Grundkurs und Leistungskurs)

- Übersicht über die Substanzklassen der Alkane, Alkene: Nomenklatur, homologe Reihen, Konstitutionsisomerie
- Struktur-Eigenschafts-Beziehungen: Van-der-Waals-Kräfte als intermolekulare Wechselwirkungen im Kontext von Struktur und Eigenschaften (Schmelz- oder Siedetemperaturen, Löslichkeit)
- vollständige Oxidation: Verbrennungsreaktion einschließlich Oxidationszahlen und Nachweis von Kohlenstoffdioxid und Wasser
- Reaktionstypen und Reaktionsmechanismen: radikalische Substitution am Alkan sowie elektrophile Addition von Molekülen des Typs X_2 an eine C-C-Mehrfachbindung (Nachweis der C-C-Doppelbindung mit Brom)

Q1.2 Alkanole und Carbonylverbindungen (5 Wochen)

grundlegendes Niveau (Grundkurs und Leistungskurs)

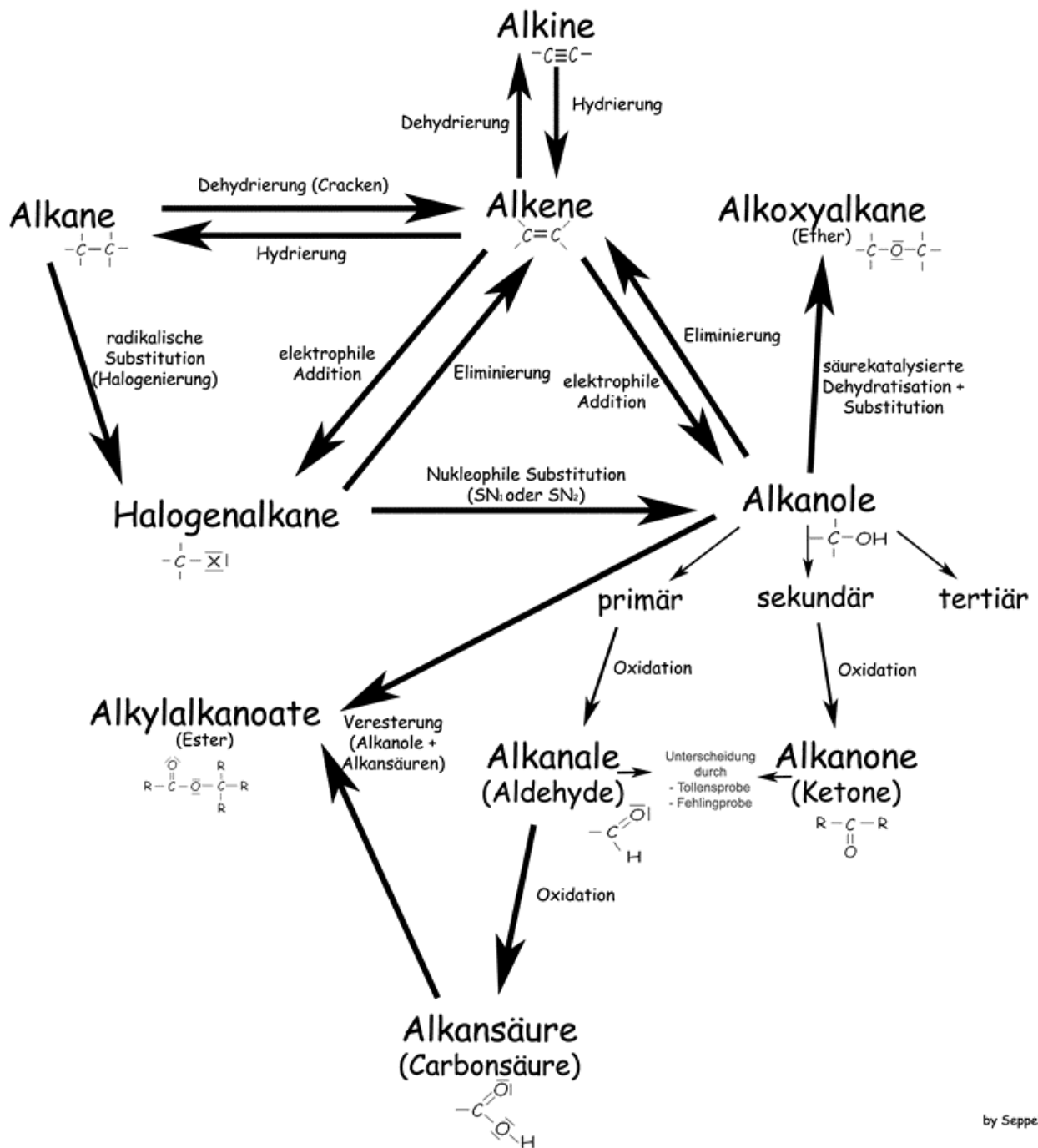
- Übersicht über die Substanzklasse der Alkanole: Nomenklatur, homologe Reihe, Konstitutionsisomerie, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen im Zusammenhang mit Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken (Schmelz- oder Siedetemperaturen, Löslichkeit)
- Reaktionstyp der nucleophilen Substitution: Reaktionsgleichungen zwischen Hydroxidionen und Halogenalkanen einschließlich Nachweis der Halogenide mit Silbernitrat
- partielle Oxidation: Redox-Reaktionen primärer und sekundärer Alkanole im Unterschied zu tertiären Alkanolen einschließlich der Anwendung von Oxidationszahlen (Oxidationsmittel Kupfer(II)oxid, Permanganationen)
- mehrwertige Alkanole: Nomenklatur, Struktur (Ethan-1,2-diol, Propan-1,2,3-triol)
- Übersicht über die Substanzklasse der Alkanale: Strukturmerkmal der Aldehydgruppe einschließlich des Nachweises der reduzierenden Wirkung (Fehling-Probe mit Reaktionsgleichung)
- Übersicht über die Substanzklasse der Alkanone: Strukturmerkmal der Ketogruppe

Q1.3 Alkansäuren und ihre Derivate (3 Wochen)

grundlegendes Niveau (Grundkurs und Leistungskurs)

- Übersicht über die Substanzklasse der Carbonsäuren: Nomenklatur, homologe Reihe, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (Schmelz- oder Siedetemperaturen, Löslichkeit)
 - Acidität im Zusammenhang mit polaren Bindungen und induktiven Effekten, Mesomeriemodell am Beispiel des Carboxylations
 - Derivate der Monocarbonsäuren: struktureller Aufbau von Hydroxy- und Aminosäuren
 - Substanzklasse der Carbonsäureester: Nomenklatur, Reaktionstypen und Reaktionsmechanismen der Esterbildung (Kondensation) sowie der alkalischen Hydrolyse
-

Stoffklassen und Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie – eine Übersicht



by Seppel

Funktionelle Gruppen und Verbindungsklassen

Verbindungsklasse	allgemeine Struktur	funktionelle Gruppe
Alkane	$R-H$	keine
Halogenalkane	$R-X$	$-X$
Alkohol <small>(steht ein Schwefelatom an der stelle des Sauerstoffs, so spricht man von Thiolen)</small>	$R-OH$	$-OH$
Ether	$R-O-R'$	$-O-$
Alkene	$\begin{array}{c} R & & R \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ R & & R \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagdown & & / \\ & C=C & \\ / & & \diagdown \end{array}$
Alkine	$R-C\equiv C-R$	$-C\equiv C-$
aromatische Verbindungen	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-C & -C- & R \\ // & & \\ R-C & -C- & R \\ & & \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ C & -C- \\ // & & \\ & & \\ C & -C- \\ & & \\ \end{array}$
Aldehyde	$\begin{array}{c} O \\ // \\ R-C \\ \backslash \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C \\ \backslash \\ H \end{array}$
Ketone	$\begin{array}{c} O \\ // \\ R-C-R \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C- \end{array}$
Carbonsäure	$\begin{array}{c} O \\ // \\ R-C \\ \backslash \\ OH \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C \\ \backslash \\ OH \end{array}$
Anhydride	$\begin{array}{c} O & & O \\ // & & // \\ R-C & -O- & C-R' \end{array}$	$\begin{array}{c} O & & O \\ // & & // \\ -C & -O- & C- \end{array}$
Ester	$\begin{array}{c} O \\ // \\ R-C \\ \backslash \\ O-R' \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C \\ \backslash \\ O- \end{array}$
Amide	$\begin{array}{c} O \\ // \\ R-C \\ \\ N-R \\ \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C \\ \\ N- \\ \end{array}$
Nitrile	$R-C\equiv N$	$-C\equiv N$
Amine	$\begin{array}{c} R-N-R \\ \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} -N- \\ \end{array}$

Kapitel 1: Alkane, Alkene, Alkine

Alkane - gesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen

Alkane (= Kohlenwasserstoffe) sind Verbindungen, deren Moleküle nur aus **Kohlenstoff-Atomen (C-Atomen)** und **Wasserstoff-Atomen (H-Atomen)** aufgebaut sind.

Die Bedeutung der Alkane für die Menschen ist recht groß; schließlich bestehen alle fossilen Energieträger wie Kohle, Erdöl und Erdgas aus einem Gemisch verschiedener Alkane. Neben dieser Funktion als Energielieferant sind Alkane wichtige Ausgangsstoffe für chemische Synthesen. Vereinfacht gesprochen: Aus Alkanen kann man fast alles herstellen: Kunststoffe, Medikamente, Farben und so weiter.

Die homologe Reihe der Alkane

Auftrag: Ergänzen Sie mithilfe von **Molekülbaukästen** folgende Tabelle:

Systematischer Name	C-Atome	H-Atome	Summenformel	Strukturformel	Schmelzp. (°C)	Siedep. (°C)
<i>Methan</i>	1				-182.6	-161.7
<i>Ethan</i>	2				-172.0	-88.6
<i>Propan</i>	3				-187.1	-42.2
	4				-135.5	-0.5
	5				-129.7	36.1
	6				-94.0	68.7
	7				-90.5	98.4
	8				-56.8	125.6
	9				-53.7	150.7
	10				-29.7	174.0

Arbeitsaufträge:

- Wie lautet die allgemeine Summenformel für Alkane. Ergänze:



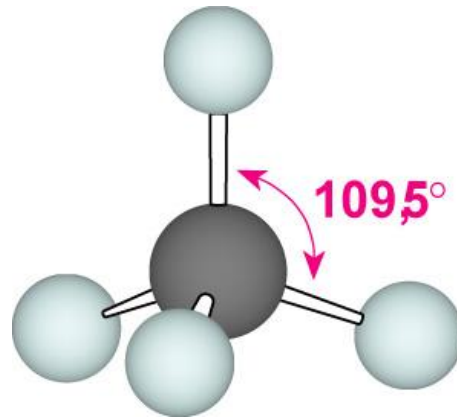
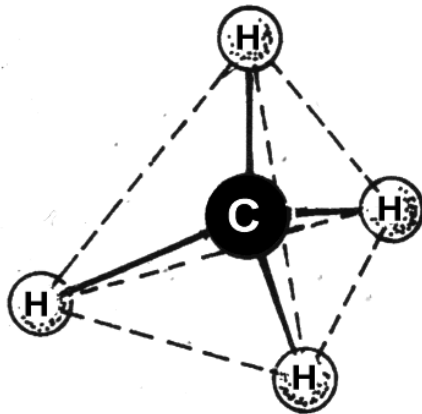
Eigenschaften und Vorkommen der Alkane

Natürlich gibt es auch viel längere Alkane als die in der Tabelle oben aufgeführten. Ein

Gemisch langkettiger (C18-C30) Alkane wird **Paraffin** genannt und als **Kerzenwachs** verwendet.

Alkane kommen in der Natur hauptsächlich in **Kohlelagerstätten**, **Erdöl** und **Erdgas** vor. Es sind **reaktionsträge** Verbindungen.

Das Tetraeder-Modell;



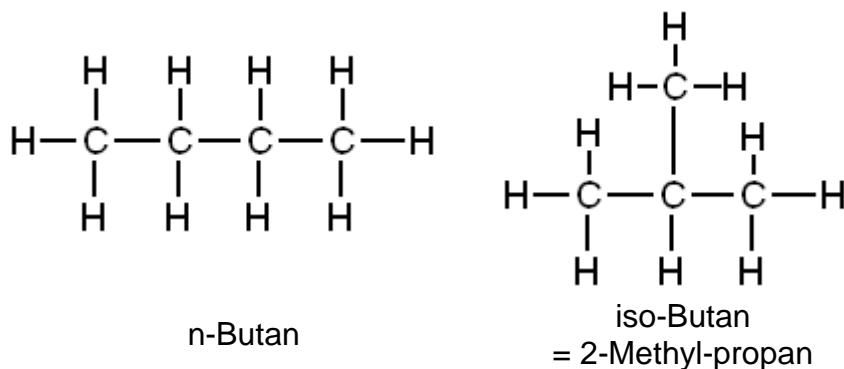
Aufträge:

- (a) In welcher Hauptgruppe steht das Element Kohlenstoff? Wie viele Außenelektronen besitzt es?
- (b) Wie viele Bindungspartner kann ein Kohlenstoffatom maximal haben? Begründen Sie!
- (c) Erklären Sie den Tetraederwinkel von 109,5°!

Verzweigte Alkane und Isomerie

Ab vier C-Atomen kann ein Alkan nicht nur eine Kette bilden, sondern auch verzweigt vorliegen. Deswegen kommen alle Alkane mit einer höheren Zahl an Kohlenstoffatomen als Propan in einer Vielzahl von Isomeren - Molekülen mit der gleichen Summenformel, aber unterschiedlichem Aufbau vor.

Beispiel: Strukturisomere des Butans C₄H₁₀



Zahl der C-Atome	1	2	3	4	5	6	7	8	10	20	30
Zahl der Isomere	1	1	1	2	3	5	9	18	75	366 319	> 4 Mrd.

Auftrag:

1. Zeichnen Sie alle Strukturisomere des **Pentans C₅H₁₂**.
2. Zeichnen Sie die Strukturformel des Alkans mit folgender Summenformel: C₆H₁₂.

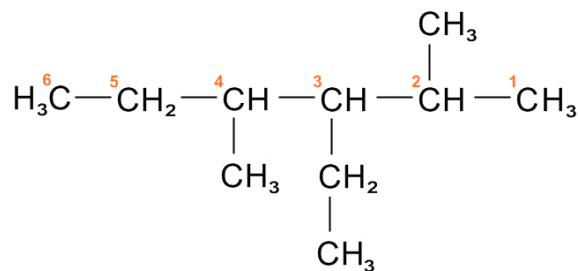
Die IUPAC-Nomenklatur

Um die enorme Vielfalt der organischen Verbindungen zu benennen (siehe Tabelle), hat man erstmals 1892 auf einem internationalen Kongress in Genf systematische Nomenklaturregeln festgelegt. Aus diesem Kongress heraus entwickelte sich eine Organisation, die unter dem Namen „*International Union of Pure and Applied Chemistry*“ (= **IUPAC**) bekannt ist. Sie bringt die Nomenklaturregeln ständig auf den neuesten Stand.

Nomenklatur von Alkanen

- (1) **Längste Kohlenwasserstoffkette (= Hauptkette)** bestimmen und benennen
- (2) **Seitenketten (Alkylreste, z.B. Methyl -, Ethyl - etc.)** benennen und alphabetisch ordnen
- (3) Die Anzahl der **gleichen Seitenketten (Reste)** feststellen und mit dem entsprechenden griechischen Zahlenwort (**di-**, **tri-**, **tetra-**, ...) bezeichnen. (Anm.: di = zwei, tri = drei, tetra = vier, penta = 5)
- (4) Verbindungsstellen zwischen **Hauptkette** und **Resten** ermitteln, C-Atome der Hauptkette so durchnummerieren, dass die **Seitenketten** an kleinstmöglichen Zahlen "sitzen".

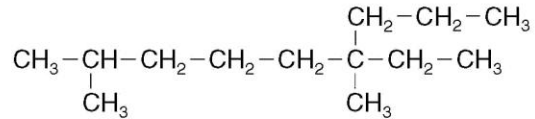
Beispiel:



3-Ethyl-2,4-dimethylhexan

Arbeitsblatt: Benennung von Alkanen

1. Die folgende Verbindung wird nach den IUPAC-Nomenklaturregeln 6-Ethyl-2,6-dimethylnonan genannt. Geben Sie die einzelnen Schritte an, die zu diesem Namen führen.



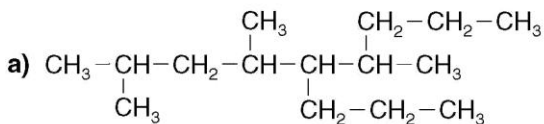
a) _____

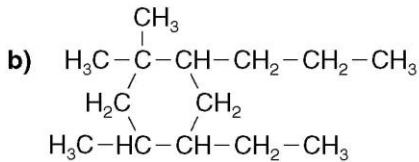
b) _____

c) _____

d) _____

2. Benennen Sie die folgenden Alkane nach IUPAC-Regeln.

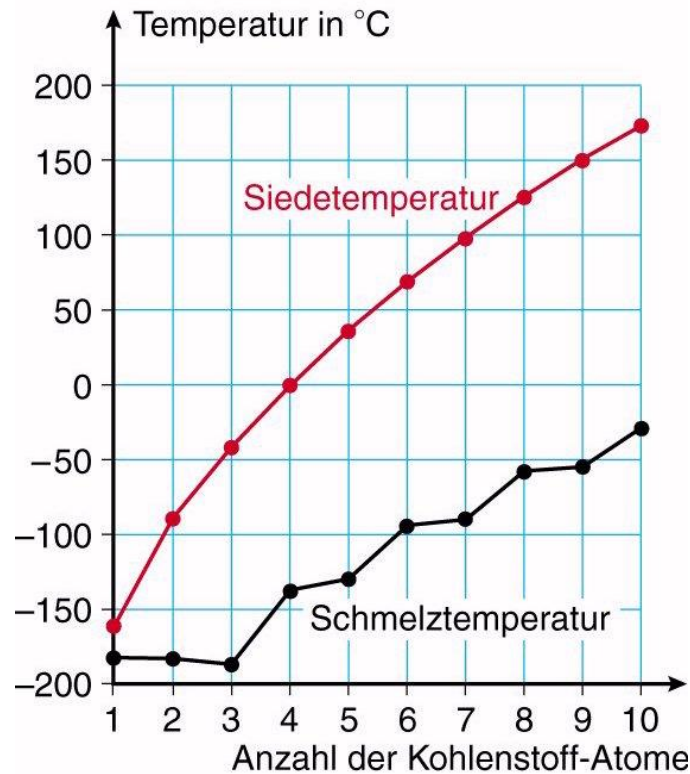




3. Ein Alkan wurde fälschlich als 4-Propyl-2-ethylpentan bezeichnet. Zeichnen Sie die Strukturformel der damit gemeinten Verbindung und bilden Sie den korrekten Namen.

Physikalische Eigenschaften der Alkane: Schmelz- und Siedetemperaturen, Lösungsverhalten

Schmelz- und Siedetemperaturen der Alkane



Aufträge:

- (a) Begründen Sie den Anstieg der Schmelz- und Siedetemperaturen. Verwenden und definieren Sie dabei folgende Begriffe: **Unpolar**, **Van-der-Waals-Kräfte**, **zwischenmolekulare Kräfte**, **Molekülmasse bzw. Kettenlänge**.
- (b) Die Schmelz- und Siedepunkte der verzweigten Alkane liegen im allgemeinen unter denen der entsprechenden unverzweigten Alkane (= n-Alkane):

Tabelle: Schmelz- und Siedepunkte einiger isomerer Alkane

	Schmp. [°C]	Sdp. [°C]
Butan	- 135	- 0,5
2-Methyl-propan	- 159	- 12
Hexan	- 94	+ 69
2-Methyl-pentan	- 154	+ 60
3-Methyl-pentan	- 118	+ 63
2.2-Dimethyl-butane	- 98	+ 50
2.3-Dimethyl-butane	- 129	+ 58

Finden Sie eine Erklärung!

- (c) Zeichnen Sie alle **Isomere des Hexans**, benennen Sie diese nach IUPAC und Skript Chemie GK Q1/Q2

ordnen Sie diese nach ansteigenden Schmelz- und Siedetemperaturen!

8.5.2 Löseverhalten der Alkane

Versuch: Zugabe von Hexan (+Sudanrot) zu Wasser und Salatöl

Beobachtungen:

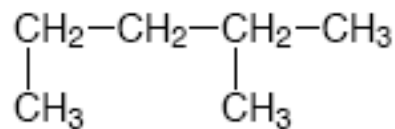
Alkane sind **hydrophob**, aber **lipophil**
Löslichkeitsregel: "similia similibus solvuntur"

Aufträge:

- (a) Erklären Sie das Löslichkeitsverhalten der Alkane unter Verwendung folgender Begriffe: **Van-der-Waals-Kräfte**, **Wasserstoffbrückenbindungen**, **polar**, **unpolar**
- (b) Was bedeutet der Satz "similia similibus solvuntur". Erklären Sie!

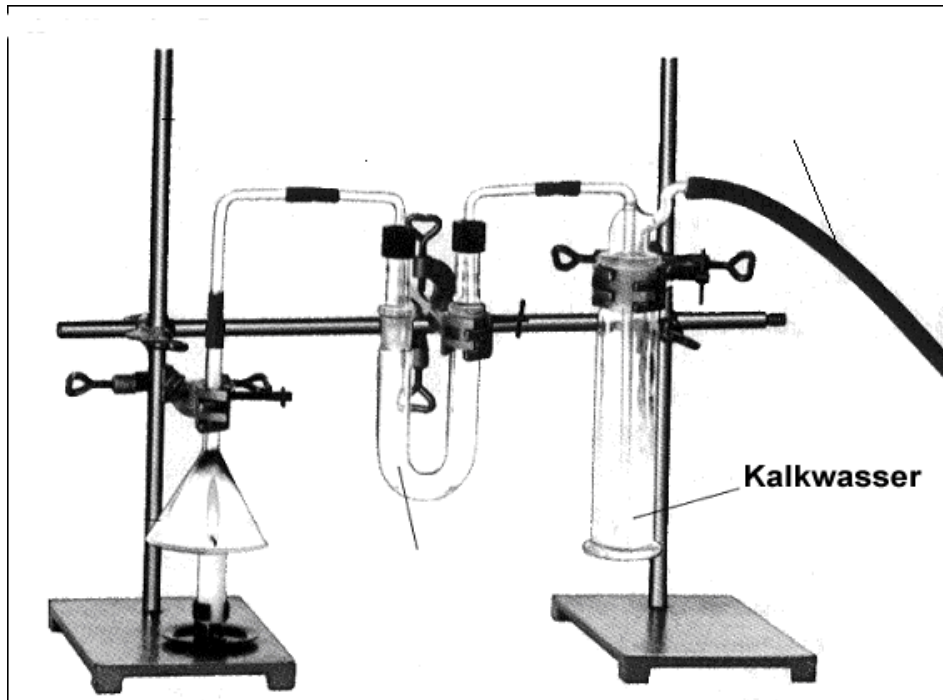
Aufgabensammlung:

- (1) Stellen Sie eine Reaktionsgleichung für die vollständige Verbrennung von Pentan auf.
- (2) Benennen Sie folgende Kohlenwasserstoffverbindung:



- (3) Zeichnen Sie die Strukturformeln von a) 2,3-Dimethyl-hexan b) 3-Ethyl-2-methylheptan c) 4-Ethyl-3,4-dimethylheptan d) 5-Isopropyl-3-methyloctan
- (4) 2-Methylheptan siedet bei 118°C, 2,2,3,3-Tetramethylbutan bei 106°C. Erklären Sie den Unterschied. Welcher Kohlenwasserstoff mit der Summenformel C_8H_{18} hat einen noch höheren Siedepunkt?
- (5) Ordnen Sie die Pentan-Isomeren nach steigender Siedetemperatur und begründen Sie die Reihenfolge

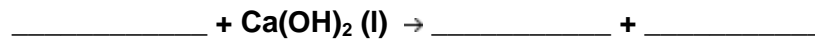
Verbrennung von Stearin



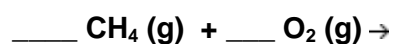
Beobachtungen:

Aufträge:

- 1 Ergänzen Sie die Abbildung
- 2 Werten Sie den Versuch aus. Welche Stoffe konnten nachgewiesen werden?
- 3 Ergänzen Sie



- 4 Ergänzen Sie für die Verbrennung von Pentan:



Zeichnen Sie die Strukturen und bestimmen Sie die entsprechenden Oxidationszahlen!

Es gilt:

Die radikalische Substitution

Versuch – Zugabe von Brom zu Hexan

Durchführung:

Zugabe von einigen Tropfen Brom in zwei mit Hexan gefüllte Erlenmeyerkolben

- (a) Erlenmeyerkolben 1 wird anschließend mit Alufolie verhüllt
- (b) Erlenmeyerkolben 2 wird auf einen eingeschalteten OH-Projektor gestellt.

Anschließend wird nacheinander in die Gasphase des zweiten Erlenmeyerkolbens

- (a) ein Streifen Lackmuspapier und
- (b) ein mit Ammoniak getränkter Wattebausch getaucht.

Es folgt

- (c) die Zugabe von Silbernitrat-Lösung



Beobachtungen:

Auswertung:

Alkane reagieren mit einem Halogen wie Brom zu Bromalkanen und Bromwasserstoff. Aufgrund der Reaktionsträgheit von Alkanen bei Raumtemperatur gelingt diese Reaktionen nur mit Hilfe von UV-Licht (photochemische Reaktion) oder mit Katalysatoren.

Bei der Belichtung werden Brom-Moleküle homolytisch in Br-Atome (Radikale) gespalten. Um zu einem Reaktionsprodukt zu gelangen, muss ein Brom-Radikal ein Wasserstoff-Atom von einem Alkan-Molekül ablösen. Dabei entsteht im ersten Reaktionsschritt Bromwasserstoff. Daneben bildet sich ein Alkylradikal als Zwischenstufe. Das zweite Reaktionsprodukt, ein Halogenalkan, bildet sich beim Zusammenstoß eines Alkylradikals mit einem Brom-Molekül. Das dabei entstehende Brom-Radikal steht wieder für den ersten Teilreaktion zur Verfügung. Insgesamt kommt es so zu einer radikalischen Kettenreaktion. Da im Verlauf der Kettenreaktion ein (oder auch mehrere) Wasserstoffatome des Alkanes durch Brom ersetzt werden, nennt man diesen Reaktionstyp radikalische Substitution.

Arbeitsblatt I: Puzzle- der Reaktionsmechanismus der radikalischen Substitution **Reaktionsmechanismus**

Substitution: Austausch einzelner Atome oder Atomgruppen im Molekül gegen andere Atome oder Atomgruppen

Aufträge:

- (1) Versuchen Sie, die einzelnen Schritte der Reaktion in die richtige Reihenfolge zu bringen! Begründen Sie!
- (2) Sind Mehrfachsubstitutionen, d.h. die Anlagerung mehrerer Halogenatome, möglich?

Teilschritt:	Schritt:
---------------------	-----------------

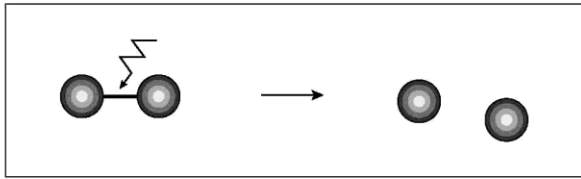
$\text{CH}_4 + \cdot\bar{\text{Cl}} \longrightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{H}-\bar{\text{Cl}}$ <p>Methan Chlor-Radikale Methyl-Radikal Chlorwasserstoff</p>	—
$ \bar{\text{Cl}}-\bar{\text{Cl}} \xrightarrow{\text{Licht}} \bar{\text{Cl}}\cdot + \cdot\bar{\text{Cl}} $ <p>Chlor Chlor-Radikale</p> <p>Spaltung eines Chlormoleküls in Chloratome durch Lichtenergie (oder Temperatur) = Radikalbildung:</p> <p>Radikale sind Atome oder Atomgruppen mit einem einsamen (ungepaarten) Elektron Es gibt 2 Möglichkeiten, eine Atombindung zu spalten: 1. Homolyse: A-B -> A[•] + [•]B Jedes Bruchstück erhält ein Elektron, die Spaltung erfolgt symmetrisch. Als Ergebnis entstehen zwei Radikale, d.h. Atome oder Atomgruppierungen mit einem ungepaarten (einsamen) Elektron. 2. Heterolyse: A-B -> A⁺ + B⁻ Unsymmetrische Spaltung: Ein Bruchstück erhält beide Elektronen des bindenden Elektronenpaares. Ergebnis: Ionen</p>	—
$ \bar{\text{Cl}}\cdot + \cdot\bar{\text{Cl}} \longrightarrow \bar{\text{Cl}}-\bar{\text{Cl}} \quad \text{Chlor}$ $ \bar{\text{Cl}}\cdot + \cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \bar{\text{Cl}}-\text{CH}_3 \quad \text{Monochlormethan}$ $\text{H}_3\text{C}\cdot + \cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3 \quad \text{Ethan}$	—
$\cdot\text{CH}_3 + \bar{\text{Cl}}-\bar{\text{Cl}} \longrightarrow \bar{\text{Cl}}-\text{CH}_3 + \cdot\bar{\text{Cl}} $ <p>Methyl-Radikal Chlor Monochlormethan Chlor-Radikal</p>	—

11.3 Arbeitsblatt II: Die radikalische Substitution – Reaktionsmechanismus

Arbeitsblatt: Die radikalische Substitution – Reaktionsmechanismus

Darstellung der Reaktion von Chlor mit Methan im Kugel/Stab-Modell:

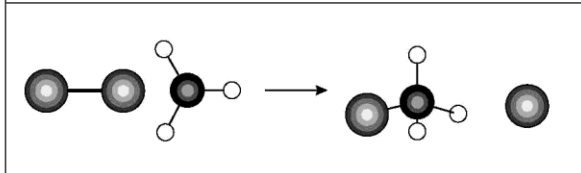
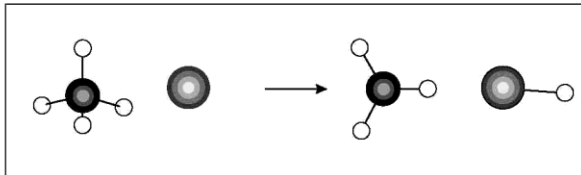
Startreaktion:



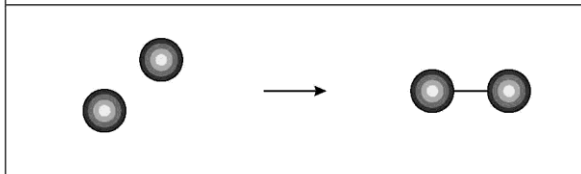
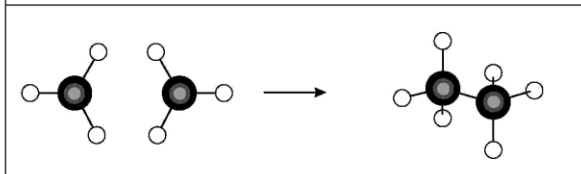
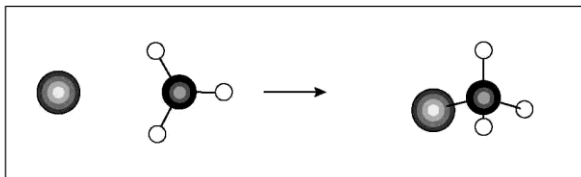
Reaktionsgleichungen



Kettenreaktion:

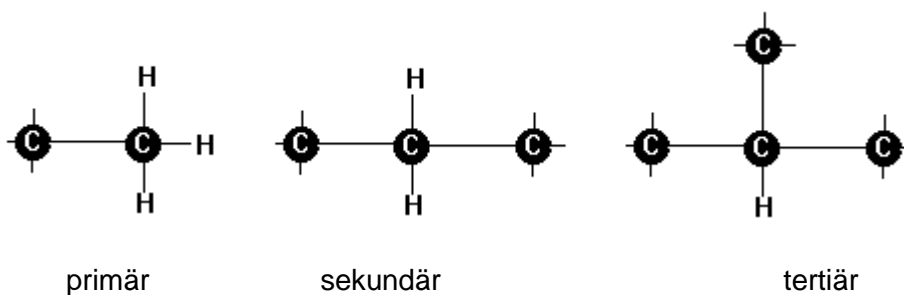


Abbruchreaktionen:

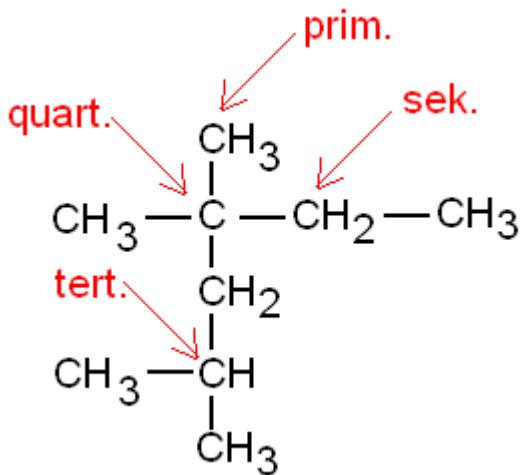


Radikalstabilität und induktive Effekte

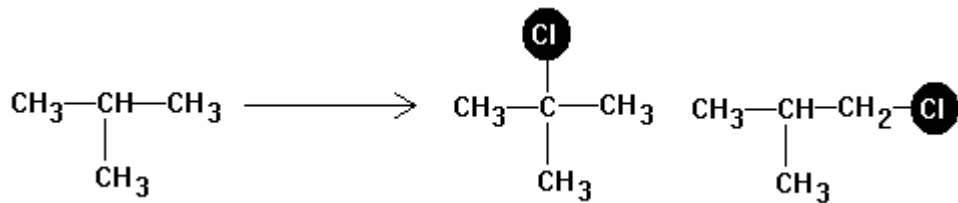
Je nachdem, ob das C-Atom mit einem, zwei oder drei weiteren C-Atomen verbunden ist, spricht man von einem **primären**, **sekundären** oder **tertiären C-Atom**:



Beispiel:



Bei der Chlorierung von 2-Methyl-Butan (Isobutan) erhält man erstaunliche Ergebnisse. Es gibt nur ein tertiäres, aber 9 primäre H-Atome. Die beiden Reaktionsprodukte sollten also im Verhältnis 1:9 auftreten. In der Praxis erhält man jedoch ein Verhältnis von 1:2!



2-Methyl-propan
(=Isobutan)

2-Chlor-2-methylpropan 64%
1-Chlor-2-methylpropan 36%

Theorie: (9 primäre 1 tertiäres H-Atom)

1 : 9

gefunden:

1 : 2

d.h. tertiäre H-Atome reagieren 4,5 mal schneller!

Erklärung:

Ein Schritt im Mechanismus der radikalischen Substitution ist die Bildung von Radikalen. Aber nicht alle Radikale sind gleich stabil und werden im gleichen Maße gebildet:

Reihenfolge der Radikalstabilität:

Primäres Radikal < sekundäres Radikal < tertiäres Radikal

Tertiäre Radikale sind am stabilsten, d.h. und bilden sich daher bevorzugt, primäre Radikale haben die geringste Stabilität.

Ursache sind sogenannte **induktive Effekte:**

- Elektronenziehende Gruppen (z.B. Halogenatome) bewirken einen $-I$ - Effekt.
- Elektronenschiebende Gruppen (z.B. Alkyl-Gruppen, d.h: Kohlenwasserstoffreste, einen $+I$ - Effekt.

Radikale sind nun sehr reaktive Teilchen und beständig auf der Suche nach Elektronen. Sie werden jedoch durch elektronenschiebende Gruppen stabilisiert („ihr Bedürfnis nach Elektronen wird abgeschwächt“) . Da in unserem Beispiel drei Alkyl-Gruppen am tertiären C-Atom

gebunden sind, ist ein Radikal, welches aus einem tertiären C-Atom entsteht, entsprechend stabiler als ein aus einem primären C-Atom gebildetes .

Aufträge:

- (1) Zeichnen Sie für 2-Methyl-propan beide möglichen Radikale.
- (2) Bei der Bromierung von Butan entstehen zwei Produkte im Verhältnis 2:98. Welches Produkt wird überwiegend gebildet? Begründen Sie und zeichnen Sie die beiden Strukturformeln!

(a) 2-Brombutan

(b) 1-Brom-butan

Versuch: Calciumcarbid--Böller

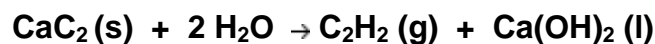
Versuch:

Ein erbsengroßes Stück Calciumcarbid wird in eine Dose mit einem kleinen seitlichen Loch gegen. Anschließend wird etwas Wasser auf das Calciumcarbid-Stück gespritzt, die Dose verschlossen und an das Loch ein brennender Holzspan gehalten.

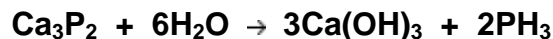
Beobachtung:

Auswertung:

Mit Wasser reagiert Calciumcarbid lebhaft unter Bildung von **Ethin** und **Calciumhydroxid**. Ein Kilogramm Calciumcarbid liefert etwa 300 Liter **Ethin**.



Der dabei auftretende unangenehme und typische "Carbidgeruch" wird nicht durch das Gas Ethin verursacht, sondern durch die Bildung des stark giftigen Gases Phosphin (PH_3) aus Calciumphosphid (Ca_3P_2):



Der unangenehme Geruch des Phosphins geht auch von den verunreinigten Brocken aus, da diese bereits mit der Luftfeuchtigkeit reagieren.

Verwendung:

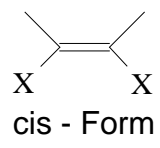
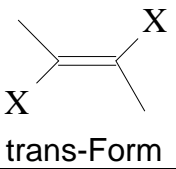
Früher in Carbidlampen, in denen es mit Wasser versetzt wurde und dabei das brennbare Gas **Ethin (Acetylen)** erzeugte; beim "Carbidböllern" zu Silvester wurde in eine große Büchse oder in einen Eimer ein Carbidstück hineingelegt. Durch die Zugabe von Wasser entstand das Ethin, das mit dem Luftsauerstoff ein explosives Gas-Luft-Gemisch bildete. Mit einem mindestens 3 Meter langen, am Ende brennenden Stab, wurde das explosive Gemisch gezündet. Der Knall war so laut, dass man ihn weithin hören konnte.

Heute dient das Carbid teilweise noch zur Herstellung von **Ethin** als wichtiges Schweißgas (allerdings wird Ethin heute hauptsächlich durch die Pyrolyse von Methan hergestellt); ferner zur Produktion des **Düngemittels** Kalkstickstoff (s.o.) und zur Entschwefelung in der Eisen- und Stahlindustrie.

13.2 Alkene und Alkine

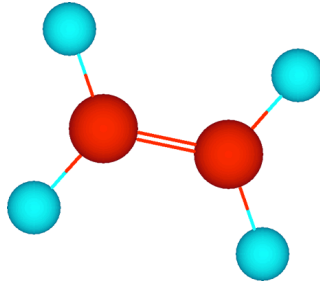
Alkene enthalten mindestens eine C-C-Doppelbindung. Der Name entspricht dem des Alkans, nur wird statt der Endung "an" die Endung "en" angehängt. Die Stellung der Doppelbindung (möglichst kleine Ziffer) wird als Ziffer an den Namen angehängt.

Alkine enthalten mindestens eine C-C-Dreifachbindung. Entsprechend wird statt der Endung "an" die Endung "in" angehängt.

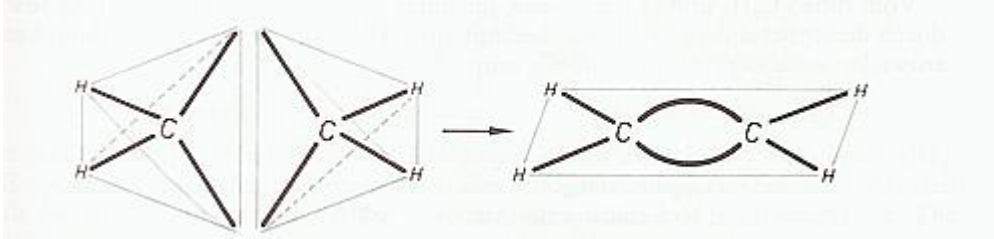
Bindungstyp	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} $	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
C-C-H - Winkel			
C-C- Atomabstand			
Elektronen zwischen C-C			
Anordnung um C-Atom			
Anordnung der Atome um die Bindung	2 an einer Ecke sich berührende Tetraeder	6 Atome in einer Ebene	4 Atome auf einer Geraden
Dreh(Drill-)barkeit um die C-C -Achse			
Besonderheiten		Konfigurationsisomerie  cis - Form  trans-Form	

13.3 Vereinfachtes Bindungsmodell („Bananenbindung“)

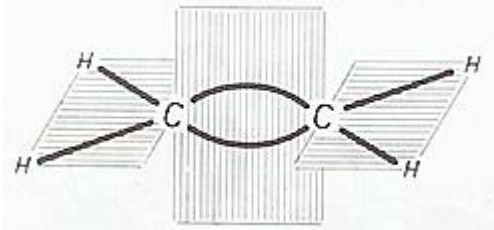
Ethen:



Jedes Atom, für sich betrachtet, besitzt *Edelgaskonfiguration* an Elektronen, ein *Oktett* bzw. *Dublett* (beim Wasserstoff).



Die Doppelbindung des C_2H_4 und auch aller anderen Alkene lässt sich im *Molekülmodell* dadurch erreichen, dass **die beiden Tetraeder jedes C-Atoms mit einer Kante aneinanderstoßen**. Das Modell zeigt, dass dabei ein ebenes Molekül entsteht; die beiden C- und die vier H-Atome liegen in einer Ebene. Die beiden Bindungen der Doppelbindung zwischen den C-Atomen liegen über und unter der Molekülebene, aber ebenfalls in einer Ebene (Doppelbindungsebene), die zur Molekülebene senkrecht steht.



Die Valenzwinkel (=Bindungswinkel) der Kohlenstoffvalenzen bleiben zwar erhalten, werden aber bei Bildung der Doppelbindung stark aus der Normallage abgelenkt.



Eine Doppelbindung bezeichnet man als π -**Bindung**. Die Bindungselektronen als π -**Elektronen**.

Cis/trans-Isomerie bzw. E-/Z-Isomerie

Arbeitsauftrag:

Die π -Bindung verhindert hier die freie Drehbarkeit um die C-C-Bindungsachse. Es gibt daher zwei verschiedene Isomere. Welches Isomer ist energieärmer?

Beobachtungen (auch akustische!):

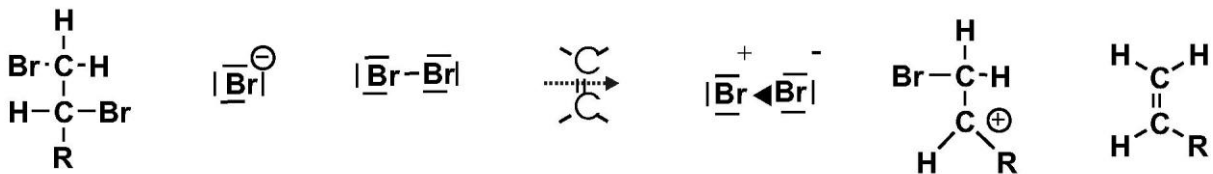
Auswertung:

[Animation „elektrophile Addition“ \(hier klicken\)](#)

13.8 Die elektrophile Addition – Reaktionsmechanismus

Aufträge:

Der Reaktionsmechanismus der Bromierung eines Alkens hat mehrere Schritte. Hier finden Sie in ungeordneter Reihenfolge alle Teilchen, die von Bedeutung sind:



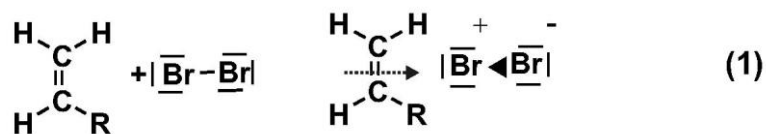
R = Alkyl-Rest → = Wechselwirkung

1 Versuchen Sie, unter Zuhilfenahme der vers. Teilchen dem Reaktionsmechanismus auf die Spur zu kommen. Erklären Sie.

2 Die Addition von Brom stellt eine Nachweisreaktion dar. Für welche Stoffklasse?

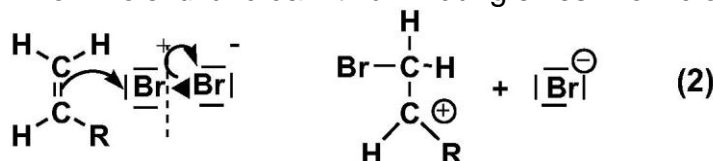
Lösung:

Der für Alkene charakteristische Reaktionstyp ist die Addition. Der Mechanismus der Reaktion soll am Beispiel der Addition von Brom dargestellt werden. Stößt ein Brommolekül auf die Ladungswolke der Doppelbindung eines Alkens, so werden die Elektronen durch die hohe negative Ladungsdichte der Doppelbindung etwas verschoben, das Molekül wird polarisiert:

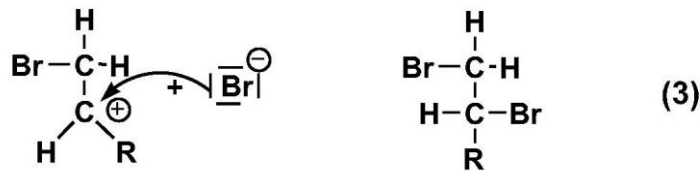


R = Alkyl-Rest → = Wechselwirkung

Dadurch sind die beiden Atome im Brommoleküle locker miteinander verbunden. Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen der Doppelbindung und dem positivierten Ende des Brommoleküls führt letztlich zur unsymmetrischen, heterolytischen Bindungsspaltung im Brommolekül und damit zur Bildung eines Bromidions.



Gleichzeitig bildet sich eine Kohlenstoff-Brom-Bindung aus. Es entsteht ein Kation (2). In einem dritten Schritt reagiert das Bromidion mit dem Kation:



Es bildet sich nur ein Reaktionsprodukt: ein Dihalogenalkan.
Entsprechend bezeichnet man diesen Reaktionstyp als **Additionsreaktion**.

Da im zweiten Schritt das „angreifende“ Teilchen, das positiv polarisierte Bromidatom des Brommoleküls, auf eine „elektronensuchende“ Weise an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung „andockt“, spricht man von einem elektrophilen Angriff.

Elektrophiler Angriff und Addition ergeben den Reaktionsmechanismus der Bromierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen, nämlich den einer elektrophilen Addition.

Kapitel 2: Alkanole (Alkohole)

Funktionelle Gruppe:

Alkohole weisen als funktionelle Gruppe die OH-Gruppe (Hydroxylgruppe) auf.

Versuch 1:

[Video Mischbarkeit von Alkoholen](#)

Prüfen der Mischbarkeit von Hexan, Ethanol und Wasser

Beobachtungen:

Versuch 2:

Zugabe von Natrium zu (a) Hexan, (b) Ethanol und (c) Wasser.

[Video Natrium in Hexan, Ethanol und Wasser](#)

Beobachtungen:

Auftrag: Erstellen Sie in Partnerarbeit eine Auswertung der beiden Versuchen. Verwenden Sie dabei Begriffe wie *Wasserstoffbrückenbindung*, *Elektronegativität*, *Polarität*, *Van der Waals Kräfte*, *Ladungsverschiebung*, etc.

Zusatzfragen:

- Warum bezeichnet man Alkanole als „organische Brüder des Wassers“?
- Welche Stoffklassen haben einen höheren Siedepunkt, Alkanole oder Alkane?
- Sind Alkanole Säuren?

- Informiert euch im Schulbuch über primäre, sekundäre und tertiäre Alkanole (Seite 245) und ordnet zu (a) 2-Methyl-2-Butanol, (b) Ethanol, (c) 4-Methyl-1-heptin-3,3-diol und (d) 2-Butanol.
- Was sind mehrwertige Alkanole (Beispiele!)?

Alkohole: Die funktionelle Gruppe bestimmt die Eigenschaft

- Die OH-Gruppe der Alkohole ist – wie bei Wasser- polargebaut
- Im Gegensatz zum unpolaren, organischen Rest, der aus Atomen annähernd gleicher Elektronegativität (C und H) zusammengesetzt ist, führt die hohe Elektronegativität des Sauerstoffs zu einer Polarisierung der C-O- und der O-H-Bindung und damit zu einem hohen Dipolmoment.

Folgen:

- Im Vergleich zu den entsprechenden Alkanen besitzen die Alkohole sehr hohe Siedepunkte. Die Polarität der OH-Gruppe. Sie ermöglicht zwischen den einzelnen Molekülen eine besondere Dipol-Wechselwirkung, die als Wasserstoffbrückenbindung bezeichnet wird. Die Länge eine solchen Brücke liegt zwischen 169 und 179 pm und ist damit etwa doppelt so lang wie die O-H-Bindung. Sie bildet sich zwischen dem Wasserstoff-Atom einer OH-Gruppe und dem Sauerstoff-Atom einer zweiten OH-Gruppe aus und führt dazu, dass die intermolekularen Wechselwirkungen stärker sind als bei den Alkanen. Beim Verdampfen müssen die netzwerkartig verknüpften Wasserstoffbrücken gebrochen werden. Daraus resultieren die höheren Siedepunkte.
- Mischbarkeit mit Wasser bzw. polaren Lösungsmitteln aufgrund der Bildung von Wasserstoffbrücken.

Nomenklatur von Alkoholen

Die Bezeichnung nach IUPAC ergibt sich entweder aus dem Suffix -ol oder dem Präfix Hydroxy- und dem Namen des Alkylrestes, z.B.:

Mehrwertige Alkohole

Alkohole, die mehre Hydroxylgruppen im Molekül enthalten, heißen mehrwertige Alkohole:

Einwertiger Alkohol	Zweiwertiger Alkohol	Dreiwertiger Alkohol
Ethanol (Sdt. 78°C)		
Propanol (Sdt. 97°C)	1,2-Ethandiol ("Glykol", Sdt. 198°C)	1,2,3-Propantriol ("Glycerin", Sdt. 290°C)

Die steigende Anzahl von Hydroxylgruppen im Molekül har zur Folge:

Isomerie:

Verbindungen mit der gleichen Anzahl von Atomen (Summenformel), aber unterschiedlicher chemischer Struktur (Strukturformel).

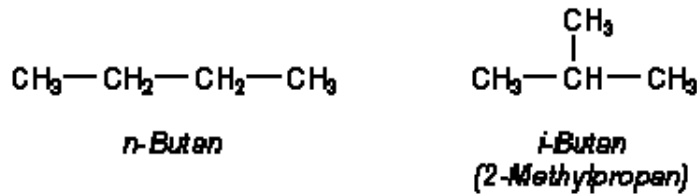
Primärer Alkohol: Das C-Atom, an dem sich die OH-Gruppe befindet, ist mit einem oder weiteren oder keinem C-Atom verbunden. Beispiel:

Sekundärer Alkohol: Das C-Atom, an dem sich die OH-Gruppe befindet, ist mit zwei weiteren C-Atomen verbunden. Beispiel:

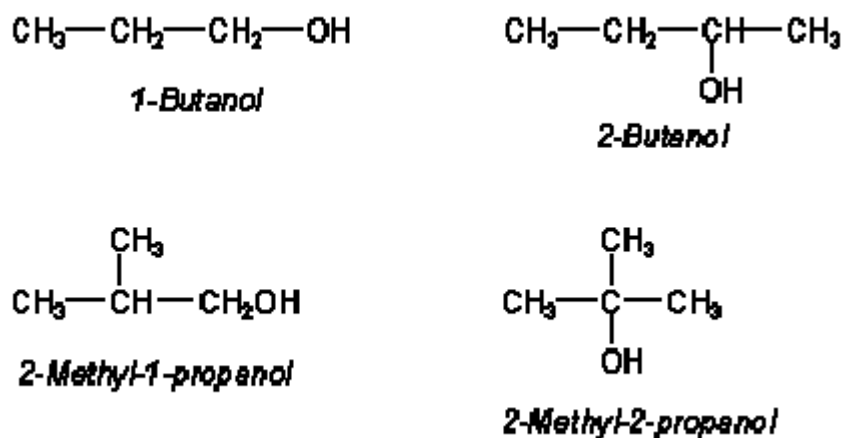
Tertiärer Alkohol: Das C-Atom, an dem sich die OH-Gruppe befindet, ist mit drei weiteren C-Atomen verbunden. Beispiel:

Beispiel: Die Isomere des Butanols

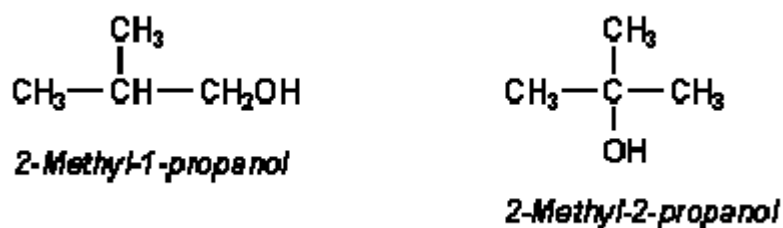
Vom Butanol gibt es vier Isomere. Um deren Strukturformeln zu zeichnen, muss man berücksichtigen, dass der den Alkoholen zugrundeliegende Kohlenwasserstoff Butan bereits selbst zwei Isomere bildet: das n-Butan und das verzweigte Isobutan (2-Methylpropan).



Vom n-Butan leiten sich folgende Alkohole ab:



2-Methylpropan ist der Kohlenwasserstoff für folgende Alkohole:



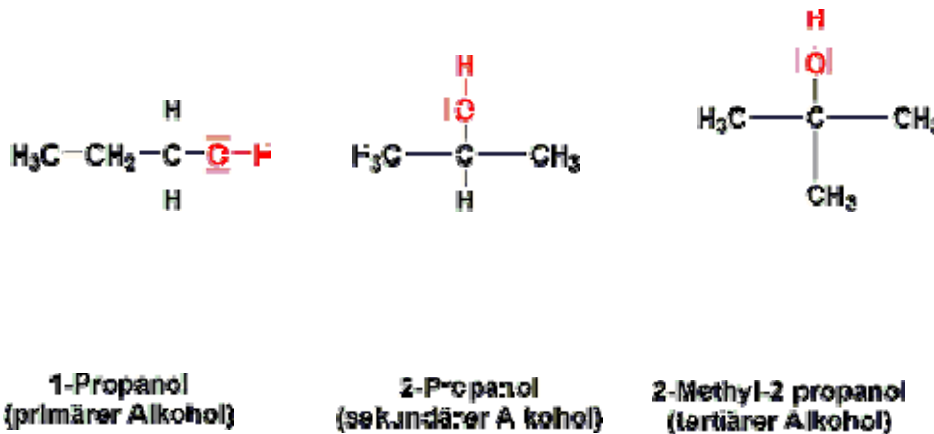
Befindet sich die OH-Gruppe an einem endständigen C-Atom, spricht man von einem **primären Alkohol**. Sind mit dem betreffenden C-Atom zwei weitere C-Atome verbunden, handelt es sich um einen **sekundären Alkohol**. Trägt das C-Atom drei weitere C-Atome, so erhalten wir **tertiäre Alkohole**. Butan bildet also zwei primäre, einen sekundären und einen tertiären Alkohol.

Die vier Butanole haben unterschiedliche physikalische Eigenschaften, z. B. verschiedene Schmelz- und Siedepunkte sowie Dichten. Zum Vergleich haben wir auch die isomeren Propanole in die Tabelle mit aufgenommen.

	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Dichte (g/ml)
1-Butanol	-88,9	117,7	0,810
2-Butanol	-114,7	99,5	0,808
2-Methyl-1-propanol	-108	107,9	0,802
2-Methyl-2-propanol	25,5	82,5	0,789
<hr/>			
1-Propanol	-126,5	97,4	0,8035
2-Propanol	-89,5	82,4	0,7855

Oxidation von Alkoholen

Abb. A 1 Stellungsisomere Alkohole:



Versuche zum Oxidationsverhalten stellungsisomerer Alkohole

[Video: Entfärbung von schwarzem Kupferoxid durch Ethanol](#)

Versuch 1: Erhitzen von Kupfer (Vorversuch)

Versuchsanleitung

Geräte	Tiegelzange, Bunsenbrenner		
Chemikalien	Kupferblech	R: -	S: -
Durchführung	- Das Kupferblech wird in der Bunsenbrennerflamme bis zur Rotglut erhitzt. Dann wird es aus der Flamme genommen.		
Entsorgung	entfällt		
Auswertung:	Reaktionsgleichung:		

Versuch 2: Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Versuchsanleitung

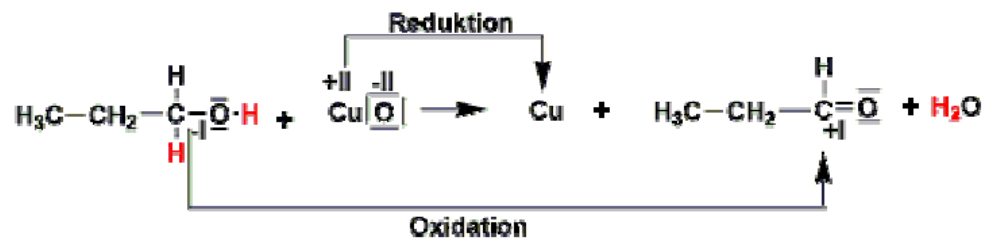
Geräte	<ul style="list-style-type: none">○ Tiegelzange○ Bunsenbrenner○ Reagenzglas mit Stopfen○ Reagenzglasständer			
Chemikalien:			R: -	S: -
Kupfer				
Primärer Alkohol				
Hier:				
Sekundärer Alkohol				
Hier:				
Tertiärer Alkohol				
Hier:				
Durchführung	<p>- In das RG wird 2-3 cm hoch der jeweilige Alkohol (Alkanol) eingefüllt.</p> <p style="text-align: center;">!!! Vorsicht, Das RG nicht in die Nähe der Flamme stellen, das Reaktionsprodukt ist sehr leicht entzündlich !!!</p> <p>- Das Kupferblech wird erneut bis zur Glut erhitzt und aus der Flamme genommen. Die Flamme wird gelöscht. Das heiße, aber nicht mehr glühende Blech wird in das RG gegeben, das RG wird mit dem Stopfen verschlossen. Nach Beendigung der Reaktion wird vorsichtig eine Geruchsprobe genommen (zum Vergleich bitte auch vorher riechen!)</p>			
Entsorgung	Behälter mit organischen Lösungsmitteln!			

Theorie: Oxidation von Alkanolen (Alkoholen)

Primäre, sekundäre und tertiäre Alkanole ergeben bei der Oxidation verschiedene typische Produkte:

1. Beim primären Alkanol entsteht ein Alkanal (Aldehyd):

Abbildung : Oxidation eines primären Alkohols (Summenformeln)

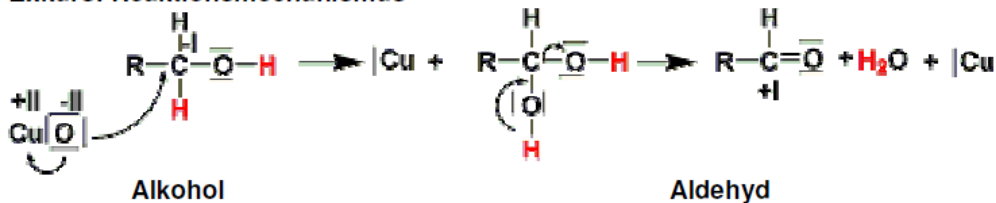


1-Propanol:
Primärer Alkohol

1-Propanal:
Ein Aldehyd

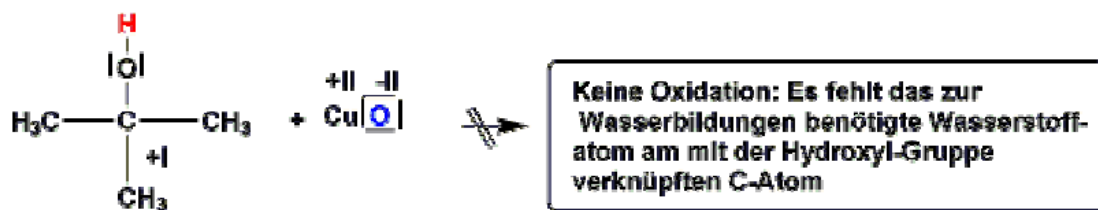
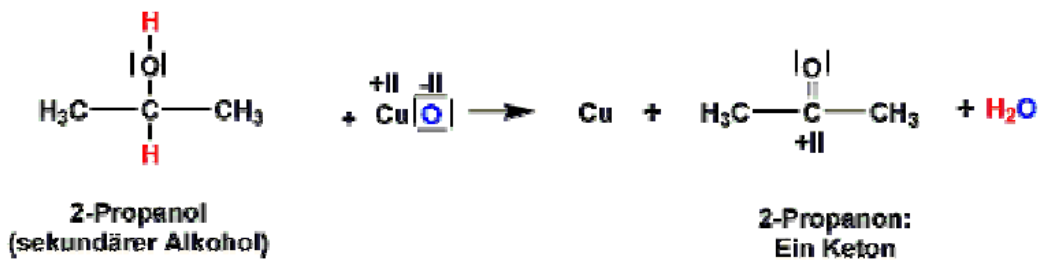
(von "alcoholus dehydrogenatus")

Exkurs: Reaktionsmechanismus



2. Sekundäre Alkanole ergeben Alkanone (Ketone), die nicht weiter oxidiert werden können. Tertiäre Alkohole lassen sich nicht oxidieren:

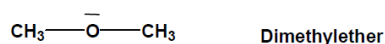
Abb. A 3 Oxidation eines sekundären Alkohols:



2-Methyl-2-propanol
(tertiärer Alkohol)

Aufträge

a. Bestimmen Sie die Oxidationszahlen folgender Verbindungen



- Formulieren Sie für die Oxidation von (a) 1-Hexanol und (b) 3-Methyl-2-hexanol mit Kupfer(II)-Oxid die Reaktionsgleichung (Summenformeln) und geben Sie die relevanten Oxidationszahlen an.
- Formulieren Sie für die Oxidation von Ethanol mit Kupfer(II)-Oxid den Reaktionsmechanismus.
- Was besagt die „Erlenmeyerregel“?
- Ergibt sich für ein Keton (z.B. 2-Propanon) die Möglichkeit einer Weiteroxidation?

Oxidationsverhalten von isomeren Alkoholen bzw. Carbonylverbindungen – eine Übersicht

(siehe Schulbuch Seite 264, Abb. 2)

	Stoffklasse (IUPAC)	Trivialname der Stoffklasse	Funktionelle Gruppe	Bezeichnung der funkt. Gruppe	Wichtige Vertreter
Hydroxyl-Gruppe		Alkohole			
Carbonyl-Gruppe		Aldehyde		Aldehydgruppe	(=Formaldehyd)
		Ketone	C=O zwischen zwei C-Atomen!!	Ketogruppe	(=Aceton)
Carboxyl-Gruppe	Alkansäuren			Carboxyl-Gruppe	Methansäure (=Ameisensäure) Ethansäure (=Essigsäure) Propansäure (= Propionsäure) Butansäure (=Buttersäure)

Nachweis von Carbonylverbindungen: Schülerexperimente

Versuch 1: Fehling-Probe

Durchführung:

In einem Becherglas werden 5 ml Fehling-I-Lösung mit 5 ml Fehling-II-Lösung gemischt. Diese Lösung wird auf 4 Reagenzgläser gleichmäßig verteilt. In jedes Reagenzglas kommen jeweils zwei Tropfen folgender Lösungen:

Reagenzglas	A	B	C

Die Reagenzgläser werden im Wasserbad oder mit kleiner Flamme vorsichtig zum Sieden erhitzt (Abzug)!

Beobachtungen:

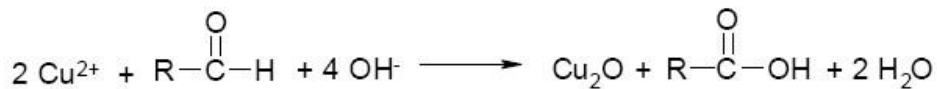
Versuch 2: Tollens-Probe

In einem neuen Reagenzglas werden 5 ml Silbernitrat-Lösung, Massenanteil 5%, tropfenweise mit Natronlauge, Massenanteil 10%, versetzt, bis ein schwarzbrauner Niederschlag entsteht. Dann wird wieder tropfenweise solange 3%-ige Ammoniak-Lösung zugetropft, bis der Niederschlag verschwindet. Zu dem so hergestellten Reagenz werden einige Tropfen Ethanal (Acetaldehyd) oder wässrige Ethanal-Lösung zugegeben und im Wasserbad erwärmt.

Beobachtung:

Hintergrundwissen: Der Fehling-Test

Der Fehling-Test ist ein Nachweisverfahren für Alkanale. Dabei wird dem Alkanal eine Mischung aus Fehling I- und Fehling II Reagenz zugesetzt. Wenn dieses Gemisch nun erhitzt wird, ist eine Verfärbung der Lösung von Blau nach Rot/ Braun zu beobachten. Die Ursache für die Verfärbung ist der Ausfall des roten Kupfer-(I)-oxid-Niederschlags. Bei der Reaktion werden die Cu^{2+} -Ionen reduziert und das Alkanal wird oxidiert:

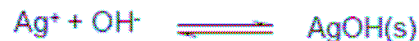
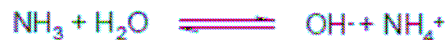


Ketone lassen sich auf diese Weise nicht oxidieren. Somit ist mit dem Fehling-Test eine Möglichkeit gegeben, um zwischen Alkanalen und Alkanonen zu unterscheiden.

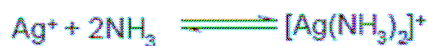
- Das Tartrat verhindert das Ausfallen von zwischenzeitlich gebildetem Kupfer(II)oxid.

Hintergrundwissen: Tollens-Probe

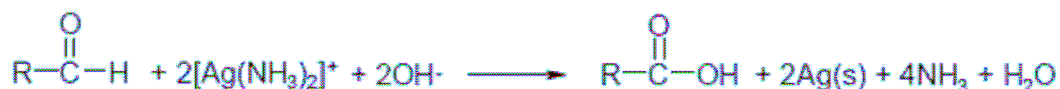
Die Tollens-Probe ist genau wie der Fehling-Nachweis ein Testverfahren zum Nachweis von Alkanalen. Bei der Tollens-Probe wird zunächst eine Silbernitrat-Lösung solange mit Ammoniak-Lösung versetzt, bis sich der bildende Niederschlag gerade wieder auflöst. Dabei läuft folgende Reaktion ab:



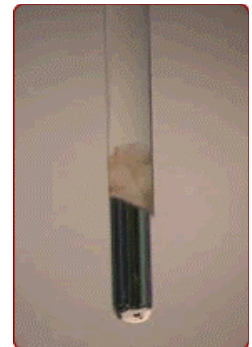
Im Überschuss Ammoniak bildet sich der Diamin-Komplex des Silbers:



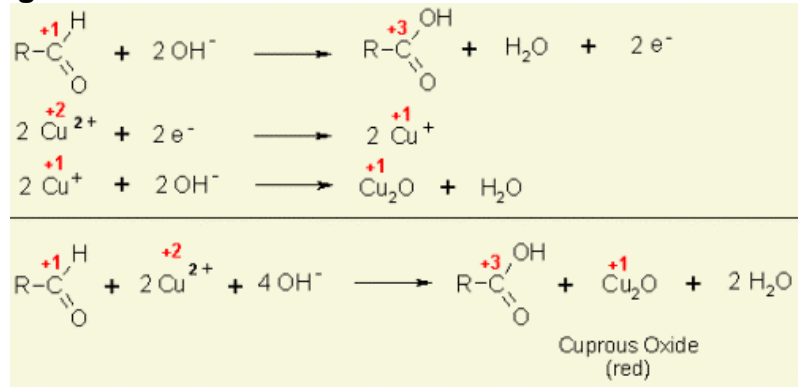
Zu dieser Lösung kann nun in einem Reagenzglas das Alkanal hinzu gegeben werden. Nun findet eine Redox-Reaktion statt bei der das Alkanal oxidiert und die Ag^+ -Ionen reduziert werden. Dabei fällt elementares Silber aus, welches sich an der Wand des Reagenzglases absetzt (Silberspiegel).



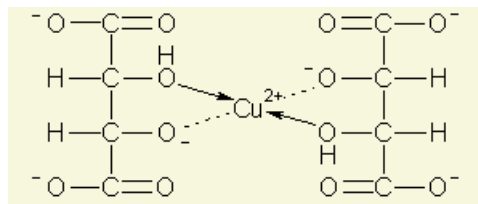
Hier die Vorgänge im Einzelnen:



Redoxgleichungen:



(1) Das Tartrat verhindert durch eine Komplexbildung das Ausfällen von Cu(II)oxid:



Aufgaben

Man bringt Propan-1-ol mit Kupfer(II)-oxid zur Reaktion. Das entstehende Reaktionsprodukt wird mit der Fehlingschen Probe überprüft, wobei das Ergebnis positiv verläuft.

1.1 Beschreiben Sie die experimentelle Durchführung und zu erwartende Beobachtung einer Fehlingschen Probe. Geben Sie die Stoffklasse an, für die die Fehlingsche Probe eine Nachweisreaktion ist.

1.2 Formulieren Sie die Gesamtgleichung für die Reaktion von Propan-1-ol mit Kupfer(II)-oxid und geben Sie den Reaktionstyp an.

1.3 Formulieren Sie die Gesamtgleichung für die Nachweisreaktion mit der Fehlingschen Lösung mit Hilfe der Teilgleichungen.

Mit 3 Alkoholen A, B und C, deren Summenformeln identisch sind und $C_4H_{10}O$ lauten, werden jeweils zwei Versuche durchgeführt, die in Material 2 beschrieben sind.

2.1 Geben Sie alle isomeren Alkohole der Summenformel $C_4H_{10}O$ an und benennen Sie diese nach den Nomenklaturregeln.

2.2 Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Reaktion von Alkohol A oder C aus Versuch 1.

2.3 Ziehen Sie Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen der Versuche 1 und 2 (hier sind keine Reaktionsgleichungen zu formulieren) und begründen Sie diese. Ordnen Sie den Substanzen A, B und C aufgrund ihrer Deutungen jeweils eine Strukturformel aus 2.1 zu.

Material 1

Kaliumpermanganat $K^+ + MnO_4^-$

Versuch 1

Alle drei Alkohole werden mit angesäuerter Kaliumpermanganatlösung versetzt.

Ergebnis: Bei A und C läuft eine chemische Reaktion ab, man findet als Produkt des Permanganat-Ions Mn^{2+} -Ionen. Bei B ist keine Veränderung festzustellen, d.h. B hat nicht mit Permanganat-Ionen reagiert.

Versuch 2

Das jeweilige organische Reaktionsprodukt der Alkohole A und C aus der Reaktion mit Permanganat-Ionen wird abdestilliert und mit der Fehling-Reaktion überprüft.

Ergebnis: Die Fehlingprobe mit den Reaktionsprodukten aus Versuch 2 von den Alkoholen A und C fällt positiv aus.

.....

Arbeitsaufträge:

- **A 1:** Stellen Sie die Teilgleichungen sowie die Gesamtgleichung für die Oxidation von Ethanol zu Ethansäure dar.
- **A 2:** Stellen sie die Teilgleichungen für die Oxidation von Ethanol zu Ethanal mittels Permanganat-Ionen (MnO_4^- Ionen) dar (Teilgleichung für die Reduktion: $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$)

Weitere Aufgaben:

A 1: Zeichnen Sie alle Isomere des Pentanols. Geben Sie jeweils an, ob es sich um einen primären, sekundären oder tertiären Alkohol handelt.

A 2: Die Isomere des Butanols weisen folgende Siedetemperaturen auf:

	Siedetemperatur °C
1-Butanol	117,7
2-Butanol	99,5
2-Methyl-1-propanol	107,9

Arbeitsblatt: Redoxverhalten organischer Verbindungen

Redoxverhalten organischer Verbindungen 1

Tertiärer Alkohol	Ketogruppe	Aldehydgruppe	Reduktion der nebenstehenden Gruppe
$\text{H}-\text{C}=\text{H}$	Trinkalkohol	Carboxylgruppe	Reduktion der nebenstehenden Gruppe
Aceton	—OH	Hydroxylgruppe	OH —C=O
Keton	Sekundärer Alkohol	Propanol-(2)	Oxidation des nebenstehenden Stoffes
Aldehyd	O —C—	Carbonylgruppe	Ethanol
Hydroxylgruppe	Primärer Alkohol	—C—OH	Oxidation des nebenstehenden Stoffes
O —C—H	Tertiärer Alkohol	CH_3 —C—OH CH ₃	Alkansäure
Essigsäure	Ketogruppe	CH_3 —C—OH CH ₃	Oxidation des nebenstehenden Stoffes
O —C—H	Ameisensäure	Carboxylgruppe	Carboxylgruppe
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{H}$	2-Methylpropanol-(2)	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{H}$	Formaldehyd
$\text{H}-\text{C}=\text{OH}$	Ethanal	Ethanal	Reduktion des nebenstehenden Stoffes

Nucleophile Substitution

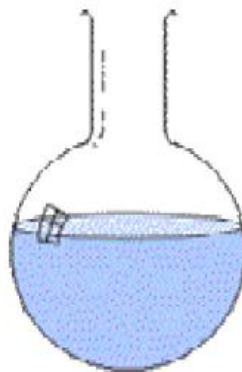
[Video \(SimpleChemics\)](#)

Versuch: Darstellung von Ethanol aus Bromethan



Edukte:

Bromethan und Kalilauge



Produkte:

Ethanol und Kaliumbromid



Durchführung:

- Kaliumhydroxidplättchen werden mit einem Halogenalkan (z.B. Bromethan) versetzt.
- Anschließendes Erhitzen der Lösung (Rückflusskühler).

Nach ca. einer Stunde wird die Lösung mit Silbernitrat versetzt.

Elektrophile Addition

Elektrophile Addition

Eine Doppel- oder Dreifachbindung ist aufgrund ihrer π -Elektronen ein Ort hoher negativer Ladungsdichte und somit eine geeignete Angriffsstelle für positiv geladene Elektrophile. Greift das Elektrophil nun an einem der beiden an der Doppelbindung beteiligten Kohlenstoffatomen an, so ist das andere Kohlenstoffatom positiv geladen - es bildet sich ein Carbenium-Ion. Dabei ist zu beachten, dass stets das energetisch günstigste Carbenium-Ion. Durch die heterolytische Spaltung des

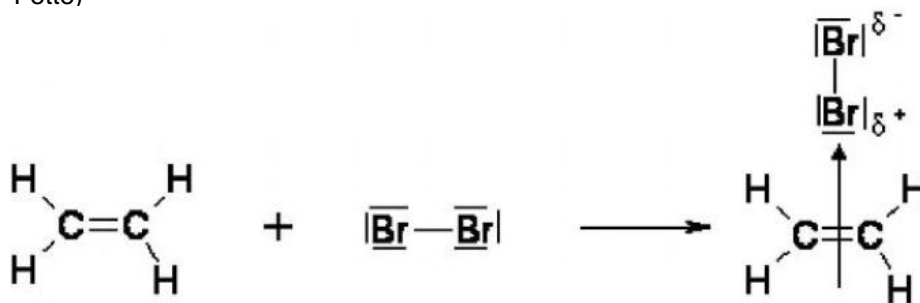
Elektrophils entsteht ein negativ geladenes Nucleophil. Dieses greift nun am positiv geladenen Kohlenstoffatom „rückseitig“ an und bildet eine Bindung zu diesem aus. Die organische Verbindung

hat durch die elektrophile Addition nun zwei neue Substituenten erhalten.

Die elektrophile Addition von Halogenen

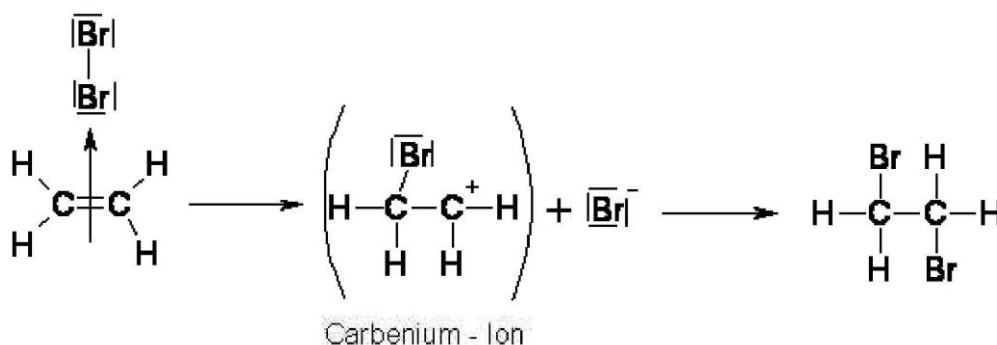
Im Folgenden wird die elektrophile Addition von Halogenen an Alkenen am Beispiel vom Ethen und Brom erläutert.

Im ersten Reaktionsschritt geht eines der Bromatome des Brom-Moleküls Wechselwirkungen mit den π -Elektronen der Doppelbindung ein. Es bildet sich der so genannte π -Komplex aus, indem das Brom-Molekül polarisiert vorliegt.



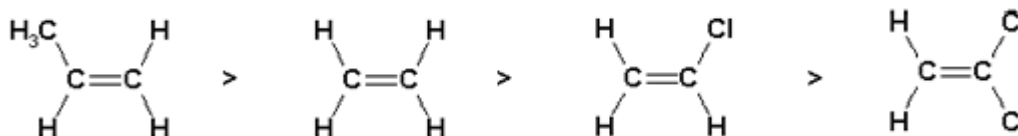
Im zweiten Reaktionsschritt wird das polarisierte Brommolekül heterolytisch gespalten. Dabei bildet sich eine Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom und dem positiv polarisierten Kohlenstoffatom aus.

Das zweite Bromatom liegt nun als negativ geladenes Brom-Nucleophil vor, da es beide Bindungselektronen vom Brommolekül erhalten hat. Das Ethen liegt jedoch nun als positiv geladenes Carbenium-Ion vor. An dieses Carbenium-Ion lagert sich nun das Brom-Nucleophil „rückseitig“ an und es bildet sich eine weitere Bindung aus.



Reaktivität verschiedener Alkene

Die Elektronendichte im Bereich der C=C-Zweifachbindung wird durch die Substituenten an den Kohlenstoffatomen beeinflusst. Dies zeigt sich in der Reaktionsgeschwindigkeit:



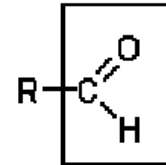
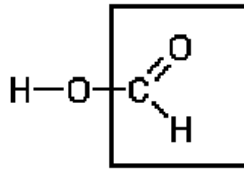
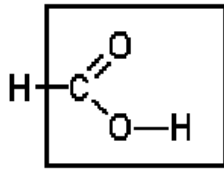
Ursache:

Aufgrund der größeren Elektronegativität der Chloratome weisen diese gegenüber C-Atomen einen negativen induktiven Effekt (-I-Effekt) auf:

Man bezieht alle induktiven Effekte auf Wasserstoff als Standard-Substituenten. Atome oder Atomgruppen, die stärker elektronenanziehend sind als H (z.B. Halogene, Sauerstoff-Atome), zeigen einen -I-Effekt, elektronenschiebende Substituenten (z.B. Alkyl-Gruppen) einen +I-Effekt.

Diese Ladungsverschiebung wirkt über die direkt betroffene Bindung hinaus auch auf benachbarte Bindungen. Dadurch wird hier die Elektronendichte der Doppelbindung und damit ihre Polarisierbarkeit verringert. Als Folge nimmt die Reaktivität bzw. Reaktionsgeschwindigkeit ab.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Addition kann also durch Substituenten mit positivem induktivem Effekt (+I-Effekt) gesteigert werden. Substituenten mit negativem induktivem Effekt verlangsamen entsprechend die Reaktion.



**Die Ameisensäure -
Carbonsäure- und Aldehydfunktion
in einem Molekül!**

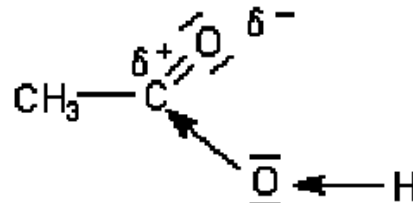
**Zum Vergleich:
Ein Aldehyd**

Säuren sind Protonen-Spender (Protonen = H^+ -Ionen): Theoretisch könnte Ethansäure (Essigsäure) vier Protonen freisetzen. Sie gibt aber nur ein Proton ab. Das kann logischerweise nur das der Carboxylgruppe $-COOH$ sein. Die Säureeigenschaft der Carboxylgruppe muss deshalb ihren Grund in der Hydroxylgruppe haben.

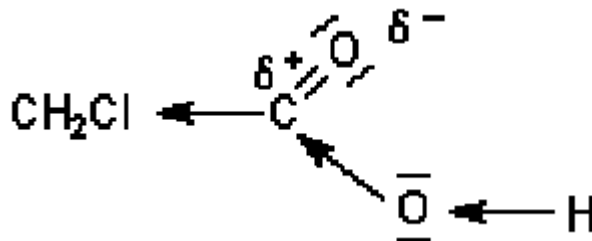
Das Carbonsäuren acider als Alkohole sind, ist erstaunlich: Alkohole haben ja auch eine Hydroxy-Gruppe!! Für die höhere Acidität der Hydroxylgruppe der Essigsäure gibt es jedoch zwei Gründe.

1. Grund:

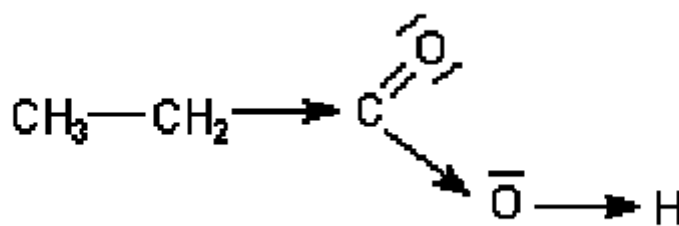
Die benachbarte Carboxyl-Gruppe $C=O$ wirkt elektronenziehend. Sie hat also einen $-I$ -Effekt (negativer induktiver Effekt). Damit wird die Bindung zwischen dem O und dem H gelockert.



Dieser Effekt wird verstärkt, wenn H-Atome der Methylgruppe der Essigsäure durch Halogen-Atome substituiert werden. Die sind noch stärker Elektronen ziehend. Die Halogenessigsäuren sind deshalb auch entsprechend stärker sauer als die Essigsäure. Während der pK_s -Wert von Essigsäure bei 4,75 liegt, beträgt der der Monochloressigsäure 2,86. Es gilt: Je kleiner der pK_s -Wert, desto stärker die Säure!

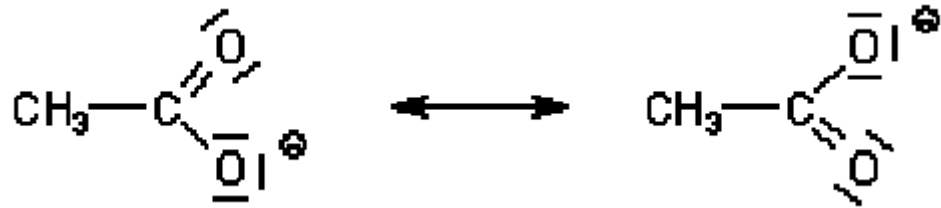


Dagegen wirkt sich die Verlängerung der C-Kette gegenteilig aus, denn Alkylgruppen haben einen $+I$ -Effekt (positiver induktiver Effekt), das heißt, sie stoßen Elektronen ab und schieben sie in die Bindung zwischen O und H. Somit ist die Propionsäure weniger sauer als die Essigsäure. Ihr pK_s -Wert beträgt 4,88.



2. Grund:

Außerdem ist das entstehende Carboxylat-Anion durch **Mesomerie** stabilisiert. Die negative Ladung ist **delokalisiert**. Das heißt, dass beide Sauerstoffatome völlig äquivalent sind. Das bewirkt eine Reduzierung der potentiellen Energie des Systems.



Grenzstrukturen des Acetat-Anions (Säurerest der Ethansäure = Essigsäure)

[Video von SimpleChemics: Mesomerie des Carboxylat-Anions](#)

Arbeitsaufträge:

- Ordnen Sie die folgenden Säuren nach steigender Acidität und geben Sie deren Strukturen an: a) Ethansäure (Essigsäure), b) Butansäure (Buttersäure), c) 2-Chlorbutansäure, d) 2,2-Dichlorbutansäure und e) 4-Chlorbutansäure.

- Was versteht man unter dem Begriff „Mesomerie“? Erklären Sie in eigenen Worten. **Zeichnen Sie die mesomeren Grenzstrukturen von NO_3^-**

Alkansäuren:

Ameisensäure	Methansäure	HCOOH
Essigsäure	Ethansäure	CH_3COOH
Propionsäure	Propansäure	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$
Buttersäure	Butansäure	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$
Valeriansäure	Pentansäure	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$
Capronsäure	Hexansäure	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$

Ester (Alkylalkanoate)

Esterbildung und Nomenklatur

Funktionelle Gruppe:

Name der funktionellen Gruppe:

Ester bilden sich unter Wasserabspaltung aus Säure und Alkohol. Viele alltägliche Stoffe gehören zu den Estern: Aromastoffe, Klebstoffe, Bienenwachs, Aspirin, Polyester, Fette und Öle, Lösungsmittel, Konservierungsmittel, Sprengstoffe, etc.

Der Name eines Esters setzt sich wie folgt zusammen:

Hier die IUPAC-Nomenklatur:

Kapitel 8: Alkansäuren und ihre Derivate (Acidität, Veresterung und Esterspaltung bzw. Verseifung & Fette) (von Methanol) Säure: Ethyl- (von Ethanol) -ethanoat von Ethansäure Methyl-methanoat (Früher: Ameisensäure-methylester) Ethyl-ethanoat (Früher: Essigsäure-ethylester)

Beispiele:

2) Butansäure und Methanol Methyl-butanoat Aroma von Apfel
 + -> H₂O +

Früher: Buttersäuremethylester

3) Butansäure und Ethyl-butanoat Aroma von Ananas
 + 7 H₂O +

Früher:

4) und Propyl-butanoat Aroma von Erdbeeren
 + 7 H₂O +

Kapitel 3: Alkansäuren und ihre Derivate (Acidität, Veresterung und Esterspaltung bzw. Verseifung, Fette, Bestimmung der Iodzahl)

Ester sind nur schlecht wasserlöslich und besitzen eine geringere Dichte als Wasser. Sie reizen in hoher Konzentration die Atemwege und wirken narkotisch.

Versuche: Herstellung von Aromastoffen

Material:

Reagenzgläser, Propionsäure, Buttersäure, Essigsäure, Pentansäure, Ethanol, 1-Butanol, 2-Methyl-1-Propanol, 1-Pentanol, Schwefelsäure (konz.)

Durchführung:

Im Abzug arbeiten! Schutzbrillen nicht vergessen!

In ein Reagenzglas gibt man zwei ml Essigsäure und ebensoviel Ethanol (Gruppe 1). Anschließend werden vorsichtig mit der Pipette einige Tropfen Schwefelsäure zugegeben. Dann wird unter Umschüttein vorsichtig erwärmt (beim Versuch ist darauf zu achten, dass das Reaktionsgemisch nicht siedet). Geruchsprobe durchführen.

Ebenso wird mit Propionsäure und 1-Butanol (Gruppe 2), Essigsäure und 2-Methyl-1-Propanol (Gruppe 3) Buttersäure und Ethanol (Gruppe 4) sowie Pentansäure und 1-Pentanol (Gruppe 5) verfahren. (Quelle: Chemie heute Sek. II, Seite 274.)


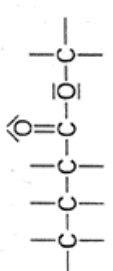
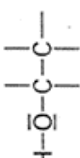
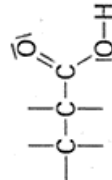
M 1

Die Esterreaktion

Auf dem Arbeitsblatt sind vier Beispiele für Esterreaktionen aufgeführt. In der Tabelle sind schon einige Namen und Strukturformeln vorgegeben.

Aufgaben

1. Füllen Sie die Tabelle vollständig aus, indem Sie die Strukturformeln und die Stoffnamen ergänzen!
2. Erstellen Sie ein selbst erdachtes Beispiel (Beispiel 5).

Grundreaktion	+	↔	+	 Wasser				
				 Essigsäureethylester				
Beispiel 1				 Ethanol				
Stoffname								
Beispiel 2								
Stoffname								
Beispiel 3				 Ameisensäure				
Stoffname								
Beispiel 4								
Stoffname								
Beispiel 5								
Stoffname								

Arbeitsblatt I zum Mechanismus der Veresterung

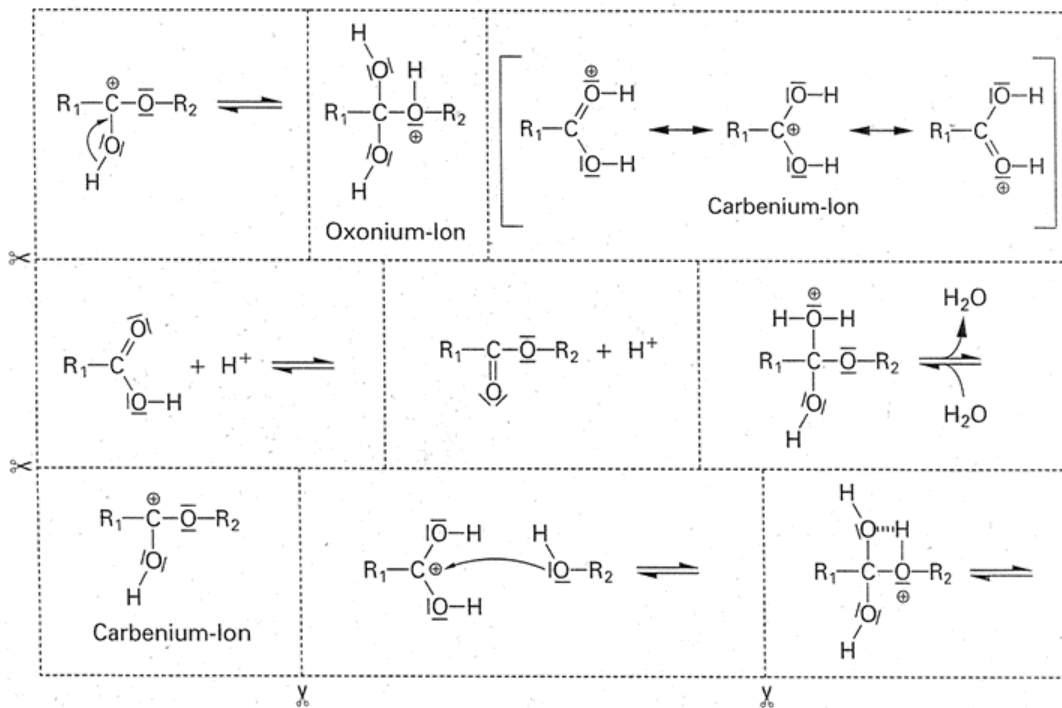
Die Veresterung erfolgt in **vier Schritten**. Die Schritte sind in die einzelnen Edukte und Produkte der Teilreaktionen zerlegt worden. Ihnen liegen die Strukturformeln der beteiligten Moleküle vor und eine Formulierungshilfe, mit der Sie einen erklärenden Text schreiben können.

Aufgaben

1. Schneiden Sie die Strukturformeln an den gestrichelten Linien aus.
2. Ordnen Sie die Edukte und Produkte den vier Reaktionsschritten zu und verschaffen Sie sich so einen Überblick über die ablaufende Reaktion.
3. Kleben Sie die passenden Strukturformeln der Reaktionsschritte in Ihr Heft.
Schreiben Sie einen erklärenden Text unter die vier Teilschritte. Benutzen Sie die Formulierungshilfen.

Fachbegriffe	Verben	Eigenschaft
1. Schritt		
<ul style="list-style-type: none"> • Katalysator • Proton • Carboxylgruppe • C-O-Doppelbindung • Carbenium-Ion • positive Ladung • Mesomerie 	<ul style="list-style-type: none"> • dienen als • protonieren • sich bilden • delokalisieren 	<ul style="list-style-type: none"> • positiv geladen • stabilisiert
2. Schritt		
<ul style="list-style-type: none"> • Carboxyl-C-Atom • positive Ladung • Alkoholmolekül • Sauerstoffatom in der Hydroxylgruppe • Oxonium-Ion • Additionsreaktion 	<ul style="list-style-type: none"> • tragen • angreifen • entstehen 	<ul style="list-style-type: none"> • aktiviert • partiell negativ geladen • nucleophil • positiv geladen
3. Schritt		
<ul style="list-style-type: none"> • Oxonium-Ion • Wasserstoffbrückenbindung • Proton • positive Ladung • Eliminierungsreaktion • Wasser • Carbenium-Ion 	<ul style="list-style-type: none"> • sich bilden • wandern • verschieben • abspalten 	<ul style="list-style-type: none"> • intramolekular
4. Schritt		
<ul style="list-style-type: none"> • Carbenium-Ion • Proton • Ester • Katalysator • Gesamtreaktion • Additions-Eliminierungs-Reaktion 	<ul style="list-style-type: none"> • abspalten • entstehen • sich zurückbilden 	<ul style="list-style-type: none"> • instabil

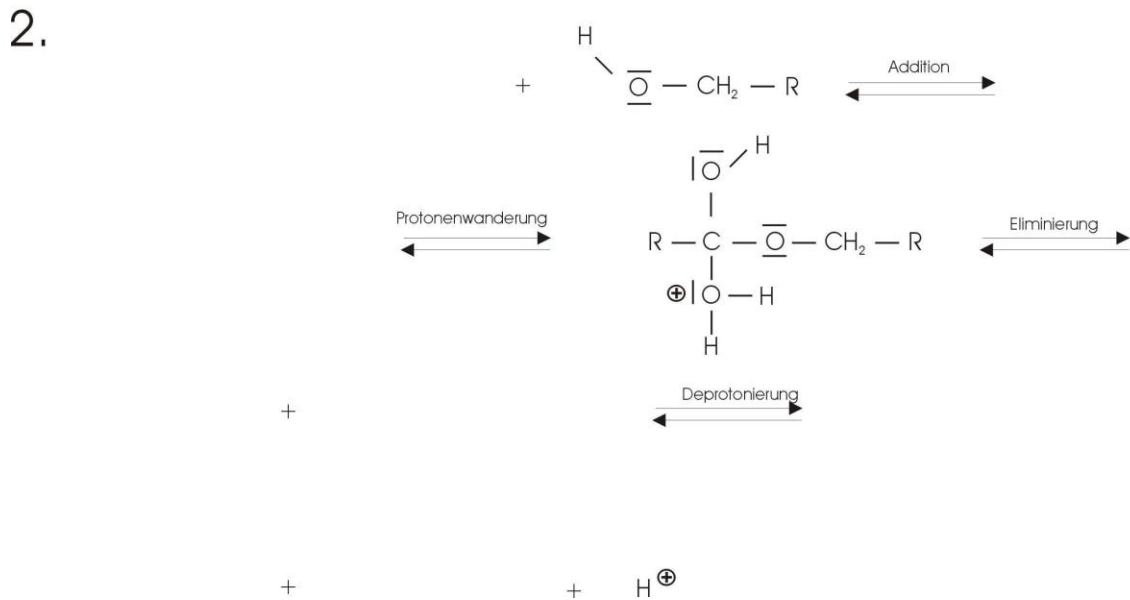
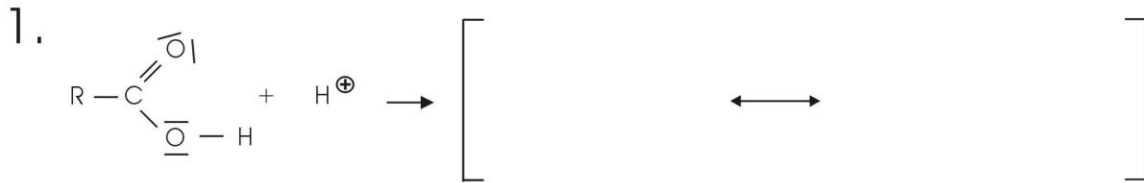
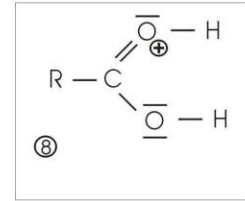
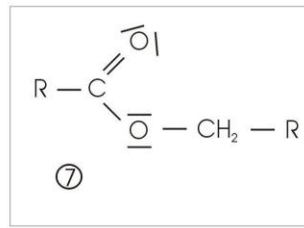
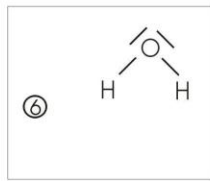
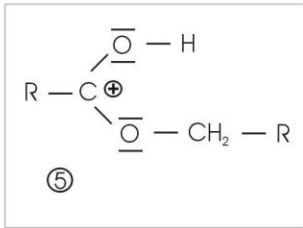
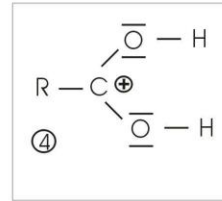
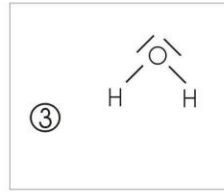
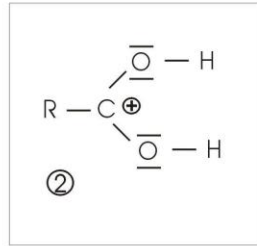
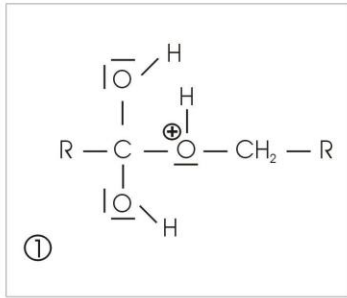
Zu M 2 Strukturformeln



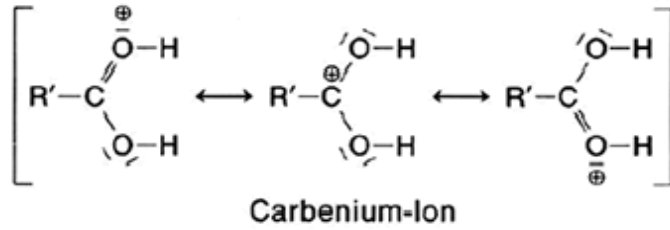
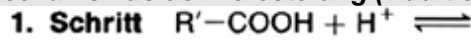
Arbeitsblatt II zum Mechanismus der Veresterung

Mechanismus der Ester-Synthese

Aufgabe: Ergänze im unten stehenden Mechanismus die richtigen Strukturen so, dass der Mechanismus der Ester-Synthese vollständig und richtig dargestellt wird. (Nur die angegebenen Strukturformeln werden ergänzt!!)

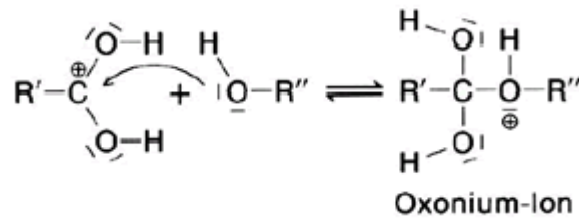


Reaktionsmechanismus der Veresterung (Additions-Eliminierungs-Mechanismus)



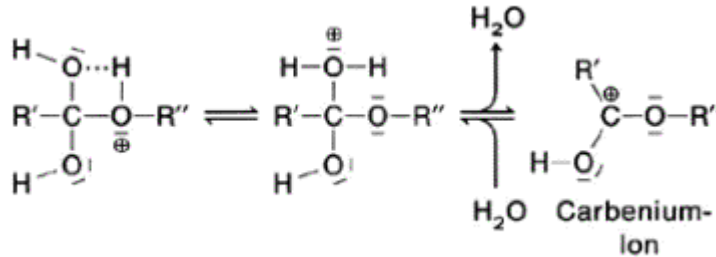
Protonierung der Carboxy-Gruppe (C=O) / Entstehung eines mesomeriestabilisierten Carbenium-Ions.

2. Schritt



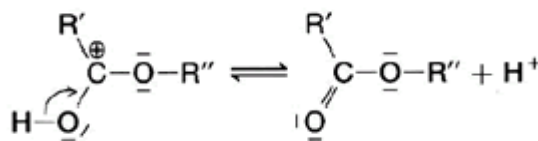
Nucleophiler Angriff des freien Elektronenpaares des Alkohols auf das positive Carbenium-Ion / Bildung eines Oxonium-Ions (Additionsschritt)

3. Schritt



Intermolekulare Wasserstoffumlagerung / Abspaltung eines H₂O-Moleküls (Eliminierungsschritt) und gleichzeitige Bildung eines Carbenium-Ions

4. Schritt



Abspaltung eines H⁺-Ions = Rückbildung des Katalysators

Verseifung bzw. Esterspaltung:

Versuch: Herstellung von Seife

Material:

Kapitel 3: Alkansäuren und ihre Derivate (Acidität, Veresterung und Esterspaltung bzw. Verseifung, Fette, Bestimmung der Iodzahl)
Becherglas, Messkolben, Messzylinder, Glasstab, Thermometer, Bunsenbrenner, Dreifuß

Chemikalien:

Natriumhydroxid-Plätzchen, Kokosfett (Palmin), Kochsalz, destilliertes Wasser

Versuchsdurchführung:

1. Herstellung der Natriumhydroxid-Lösung

- 32g Natriumhydroxid werden in einem Messkolben in ca. 50 ml Wasser gelöst.
- Die Lösung erwärmt sich dabei sehr stark. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

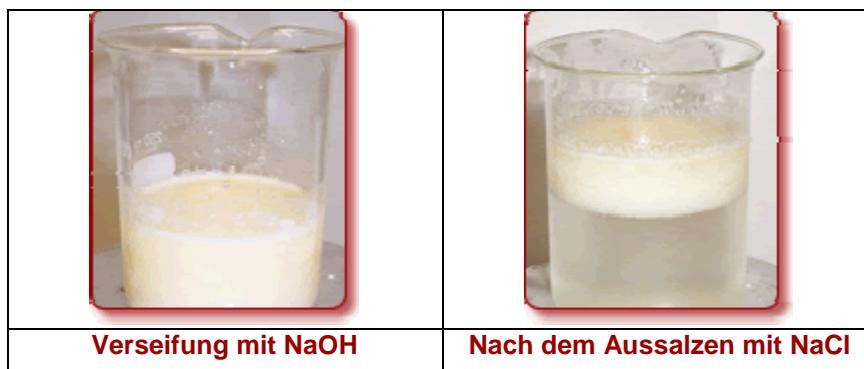
Herstellung der gesättigten Kochsalz-Lösung

- Ca. 50 g Kochsalz werden in 175 ml dest. Wasser gelöst. Dafür wird das Wasser auf ca. 50 - 60°C erwärmt und dann portionsweise mit Kochsalz versetzt, bis sich nichts mehr auflöst.
- Nach dem Abkühlen, auf Raumtemperatur wird die Lösung vom Bodensatz abgossen.

Verseifung

- Erhitze 50 g des Fetts in einem Becherglas auf 90°C.
- Füge unter **ständigem Rühren** 20 ml der vorbereiteten Natronlauge in kleinen Portionen zu.
- Erhitze bei 90°C so lange **unter Rühren**, bis eine zähe Emulsion entstanden ist (dies dauert ca. ½ Stunde). Vorsicht, es kann spritzen!
- Die entstandene Masse wird im Becherglas mit 50 ml 90°C heißem Wasser versetzt.
- Es muss solange **unter Rühren** erhitzt werden, bis sich die ganze Masse aufgelöst hat.
- Anschließend werden unter weiterem **Rühren** ca. 100 ml der gesättigten Kochsalz-Lösung hinzugegeben.
- Die entstandene Seife kann nun in eine leere Streichholzschachtel gepresst werden und getrocknet werden.

Notiere die Beobachtungen für die Verseifung.



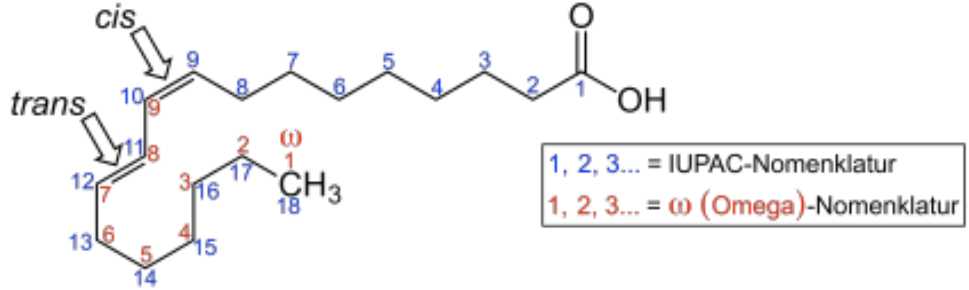
Herstellung von Seifen - Grundbegriffe

- Fette:**
Fette sind Ester des Alkohols Glycerin mit langkettigen Carbonsäuren (=Fettsäuren). Bei der Verseifung eines Fetts mit Alkalilauge entstehen Glycerin und Seife (=Alkalisalze langkettiger Fettsäuren).

Fettsäuren:

In natürlichen Fetten und Ölen häufig vorkommende Fettsäuren sind die Palmitinsäure $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}]$ und die Stearinsäure $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}]$ sowie die ungesättigten Verbindungen Ölsäure $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}]$.

Nomenklaturbeispiel: Octadeca-9c,11t-diensäure



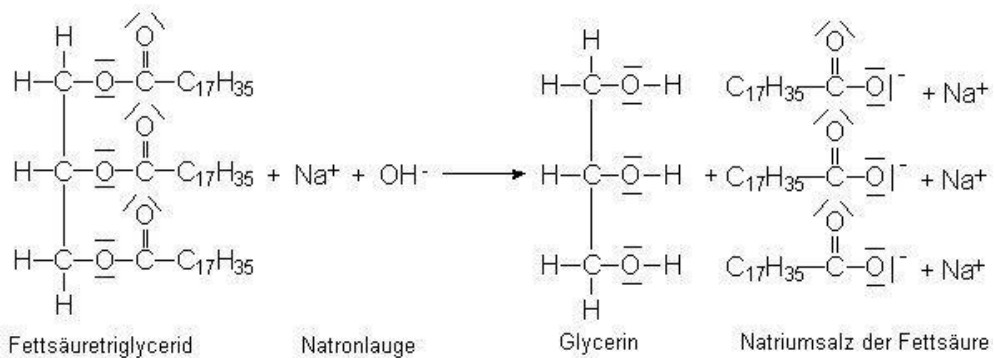
Warum haben ungesättigte Fettsäuren niedrigere Schmelz- und Siedetemperaturen?
 Der Hauptgrund für die niedrigeren Schmelzpunkte ungesättigter Fettsäuren ist weniger, dass die Fettsäuren ungesättigt sind, sondern überwiegend, dass es sich bei den ungesättigten Fettsäuren meist um die cis-Isomeren handelt. Die Moleküle haben daher einen Knick und lassen sich nicht gut zusammenpacken. Daher gibt es geringere van-der-Waals-Kräfte zwischen den Molekülen und also niedrigere Schmelzpunkte.

Seifen:

Seifen sind Alkalisalze langkettiger Fettsäuren. Bei der Verseifung von Soda (NaOH) und Fett entstehen die Natriumsalze der Fettsäuren, die Kernseifen. Mit Pottasche (KOH) entstehen die Kaliumsalze der Fettsäuren, die Schmierseifen.

Alkalische Verseifung:

Fette zersetzen sich in der Hitze mit Natronlauge zu den entsprechenden Fettsäuren und Glycerin, einem dreiwertigen Alkohol:



Wirkungsweise von Seifen:

Seife ist in Wasser löslich. Es bilden sich dabei Micellen aus: Kugelförmige Zusammenlagerungen, bei denen die unpolaren Kohlenwasserstoffketten der Fettsäure-Moleküle nach innen weisen und die ebenfalls unpolaren Schmutz- bzw. Fettpartikel umschließen. Die geladenen Carboxylat-Gruppen weisen dagegen nach außen) in das wässrige Medium.

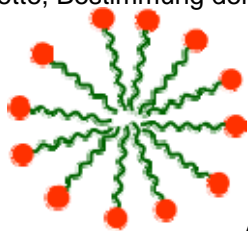


Abbildung: Micelle (Quelle:www.chemgapedia.de)

Arbeitsblatt: Mechanismus der Verseifung

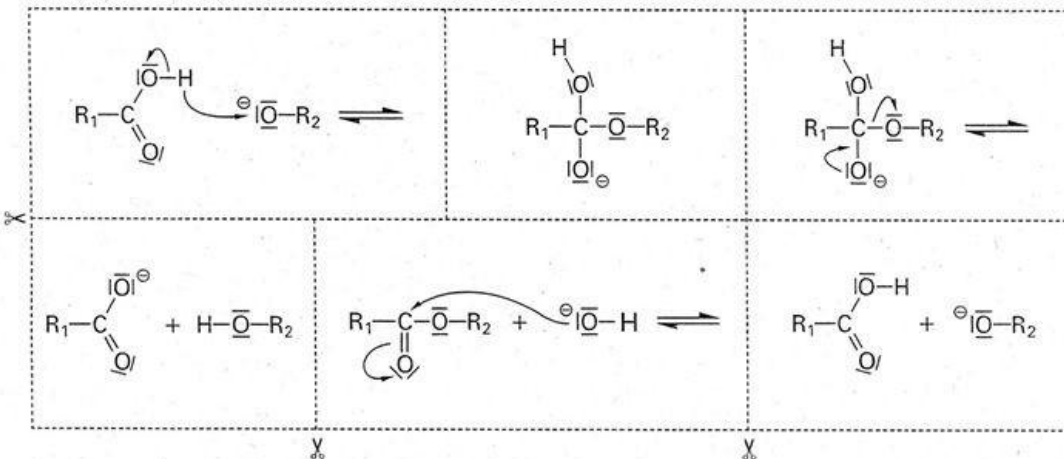
Die Verseifung erfolgt in **drei Schritten**. Die Schritte sind in die einzelnen Edukte und Produkte der Teilreaktionen zerlegt worden. Ihnen liegen die Strukturformeln der beteiligten Moleküle vor und eine Formulierungshilfe, mit der Sie einen erklärenden Text schreiben können.

Aufgaben

3. Schneiden Sie die Strukturformeln an den gestrichelten Linien aus.
4. Ordnen Sie die Edukte und Produkte den drei Reaktionsschritten zu und verschaffen Sie sich so einen Überblick über die ablaufende Reaktion.
5. Kleben Sie die passenden Strukturformeln der Reaktionsschritte in Ihr Heft.
6. Schreiben Sie einen erklärenden Text jeweils unter die drei Teilschritte. Benutzen Sie die Formulierungshilfen.

Fachbegriffe	Verben	Eigenschaft
1. Schritt		
<ul style="list-style-type: none"> • Hydroxid-Ion • C-Atom der Estergruppe • Zwischenprodukt 	<ul style="list-style-type: none"> • angreifen • sich bilden 	<ul style="list-style-type: none"> • nucleophil • partiell positiv geladen • instabil • negativ geladen
2. Schritt		
<ul style="list-style-type: none"> • Elektronenpaar • Alkoholat-Ion • Carbonsäure • Eliminierungsreaktion 	<ul style="list-style-type: none"> • verschieben innerhalb • abspalten • sich bilden • sich handeln um 	<ul style="list-style-type: none"> • negativ geladen
3. Schritt		
<ul style="list-style-type: none"> • Alkoholat-Ion • Proton • Carboxylgruppe • Alkoholmolekül • Säure-Anion 	<ul style="list-style-type: none"> • aufnehmen • entstehen 	<ul style="list-style-type: none"> • instabil • stabil

Zu M 3 Strukturformeln



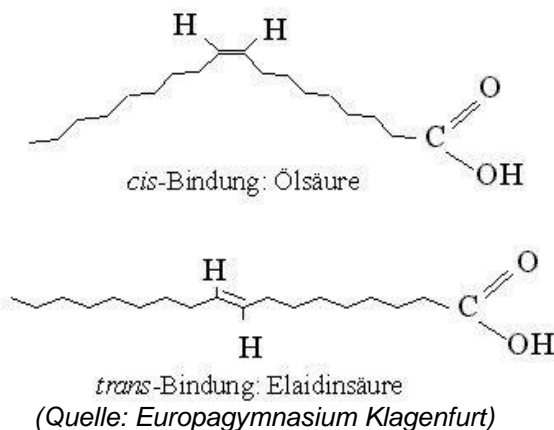
Fette

Fette

Fett ist ein Grundnährstoff neben Kohlenhydraten und Eiweißen. Fett ist ein energiereicher Nährstoff, bindet und transportiert fettlösliche Vitamine. Fette sind Verbindungen (Ester) von Glycerin und Fettsäuren. Unterschieden wird zwischen gesättigten- und ungesättigten Fettsäuren und zwischen tierischen und pflanzlichen Fetten.

Nahrungsfette setzen sich aus Glycerin und Fettsäuren zusammen. Bei den Fettsäuren sind dabei überwiegend Stearinsäure, Palmitinsäure und Oleinsäure beteiligt. Unterteilt werden Fettsäuren in gesättigte (hierbei sind so viele Wasserstoffatome enthalten, wie es nach den Gesetzen der chemischen Bindung möglich ist) und ungesättigte Fettsäuren. Ungesättigt bedeutet, dass die Fettsäuren zwischen 2 und 8 Wasserstoffatome weniger haben als die gesättigten. Dabei sind Fettsäuren mit 2 Wasserstoffatomen weniger "einfach ungesättigt" und solche mit 4 bis 8 Atomen weniger "mehrfach ungesättigt". Mehrfach ungesättigte Fettsäuren werden auch Polyensäuren genannt. Die gesättigten Fettsäuren unterscheidet man je nach Molekülgröße in kurz-, mittel- und langkettige Fettsäuren.

Die gesättigten Fettsäuren und einige ungesättigte Fettsäuren kann der Körper selbst aufbauen oder aus Kohlenhydraten umbauen. Polyensäuren kann der Körper nicht aufbauen, sie müssen über die Nahrung zugeführt werden. Man spricht dabei von essentiellen, also von lebensnotwendigen Fettsäuren. Es gibt sieben essentielle Fettsäuregruppen. Die Hauptgruppe stellen die Linolsäuren vor. Sie kommen in Pflanzenölen (Sojaöl) und tierischen Ölen (Fischöl) vor.



Kapitel 4: Aromatische Kohlenwasserstoffe

Atommodelle

Bohr'sches Atommodell (Niels Bohr, 1913)

(experimenteller Hintergrund: Flammenfärbung der Elemente)

- Die Elektronen bewegen sich **strahlungsfrei** auf **Kreisbahnen** bzw. **Schalen** um den Atomkern.
- Jeder Kreisbahn entspricht ein bestimmtes **Energieniveau**.
- Die erlaubten Energieniveaus (= Schalen) werden durch die **Quantenzahl n** beschrieben.
- Maximale Anzahl an Elektronen eines Energieniveaus bzw. einer Schale = $2n^2$

Quanten: Ein Quant ist ein „Energiepäckchen“. Energie ist immer „gequantelt“. Es gilt $E = hf$ ($h =$ Planck'sches Wirkungsquantum (Naturkonstante) = $6,6 \cdot 10^{-34}$ J's , $f =$ Frequenz)

Widersprüche des Modells:

Bohr hatte Recht, dass Elektronen nur in bestimmten Energieniveaus auftreten können. Aber

1. nach den Regeln der Physik gilt, dass geladene Teilchen auf einer Kreisbahn Energie abstrahlen müssten, was einen ständigen Verlust ihrer Bewegungsenergie zur Folge hätte. Daraus würde nach einiger Zeit der Sturz eines Elektrons in den Atomkern resultieren.
2. durch Verbesserung des Auflösungsvermögen von Spektroskopen fand man heraus, dass manche ursprünglich als Einzellinie interpretierte Spektrallinie eigentlich aus mehreren Linien zusammengesetzt ist und die entsprechenden Hauptenergieniveaus demzufolge in Unterniveaus gegliedert werden können.

Heisenbergsche Unschärferelation (1927)

Ort und Geschwindigkeit eines Elektrons können prinzipiell nicht gleichzeitig exakt bestimmt werden.

Den Ort eines Elektrons kann man durch „Anstrahlen“ mit elektromagnetischen Wellen feststellen. Die Ortsbestimmung ist um so genauer, je kleiner die Wellenlänge der verwendeten Strahlung ist. Kurzwelliges Licht ist jedoch bekanntlich sehr energiereich und beeinflusst die Bewegungsgeschwindigkeit eines Elektrons ziemlich stark – einfach ausgedrückt – es bekommt einen Schubs wie ein Fußball.
Folgerung: Wenn man den genauen Ort eines Elektrons bestimmen will, muss man automatisch eine Geschwindigkeitsänderung in Kauf nehmen.

Folgerung aus der Unschärferelation: Schroedinger's Orbitalmodell

- Man kann nur eine Aussage über Räume bestimmter **Aufenthaltswahrscheinlichkeiten** von Elektronen treffen.
- Räume bestimmter Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von Elektronen bezeichnet man als

Orbitale.

Die Quantenzahlen:

Jeder Zustand von Elektronen lässt sich durch vier **Quantenzahlen** beschreiben:

Hauptquantenzahl n (= Hauptschale)

- **Nebenquantenzahl l (= Unterschalen)** ($0 \leq l \leq n-1$)
- **Magnetquantenzahl m** ($-l \leq m \leq +l$)
- **Spinquantenzahl s** ($s = \pm 1/2$)

Hauptquantenzahl n

- Sie kennzeichnet die sog. **Hauptschale bzw. das Hauptenergieniveau**
- Die Zahl der in einer Hauptschale Platz findenden Elektronen errechnet sich nach der Formel $2n^2$.
- Bezeichnung der Schalen mit **K, L, M, N, ...**

Nebenquantenzahl l

- Ergibt sich aus dem **Drehimpuls** („Drall“) eines Elektrons
- Sie definiert die **Orbitalform** (s. Kapitel 7).

Kapitel 4: Orbitalmodell & Aromatische Kohlenwasserstoffe

- Ergab sich aus dem Umstand, dass man bei Flammenfärbungen mehr Spektrallinien fand, wie das Bohr'sche Schalenmodell vorgibt.

Für l = 0,1,2 und 3 werden die Buchstaben s, p, d und f verwendet

Die Magnetquantenzahl m

- Die Magnetquantenzahl m gibt Auskunft über das **magnetische Verhalten eines Elektrons im magnetischen Feld**.
- Dieses magnetische Verhalten wird aber davon bestimmt, ob und wie viele andere Elektronen sich im Orbital aufhalten. **Elektronen beeinflussen gegenseitig ihr magnetisches Verhalten**.

Eine s-,p-,d- bzw. f-Unterschale kann maximal 2,6,10 bzw. 14 Elektronen aufnehmen.

Zur Spinquantenzahl s (Goudsmit & Uhlenbeck):

- Vorstellung eines Elektrons als Kugel, die sich – ähnlich wie ein Spielkreisel – um eine Achse dreht: Es sind zwei Drehrichtungen, Spins, möglich, nämlich links und rechts:

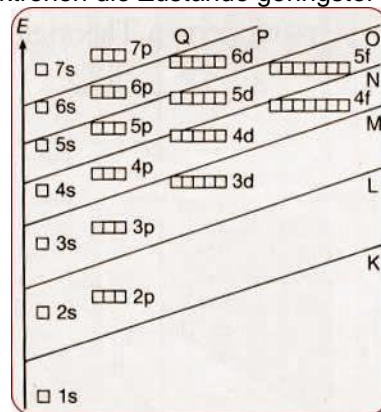
Die Spinquantenzahl s kann die Werte + ½ (Drehung im Uhrzeigersinn ↑) und - ½ (Drehung gegen den Uhrzeigersinn) annehmen.

Schroedinger: Aufbauprinzip der Elektronenhülle und Elektronenkonfiguration

Der stufenweise Einbau der Elektronen in die Elektronenhülle erfolgt nach **drei Grundprinzipien**:

Energie-Prinzip

Das **Energie-Prinzip** besagt, dass Elektronen die Zustände geringster Energie zuerst einnehmen:



Zuerst wird das 1s-Orbital besetzt bzw. die K-Schale, es folgt das 2s-Orbital usw.

Pauli-Prinzip:

Wolfgang Pauli postulierte 1924, dass zwei Elektronen eines Atoms niemals exakt die gleiche Energie einnehmen können, sich also mindestens um eine Energiestufe (Quantenzahl) unterscheiden müssen.

Hund'sche Regel

Nach der **Hund'schen Regel** werden die Orbitale zunächst mit **je einem Elektron gleichen Spins** besetzt bevor sie mit dem antiparallelen aufgefüllt werden. Diese Regel wird am "Kästchenschema" von Linus Pauling deutlich.

Element	Elektronen-konfiguration	Kästchen-schema
H	$1s^1$	\uparrow
He	$1s^2$	$\uparrow\downarrow$
Li	$1s^2 2s^1$	$\uparrow\downarrow$ \uparrow \square \square
Be	$1s^2 2s^2$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \square \square
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \square \square
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \square
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$

Zur Beschreibung der Elektronenstruktur einer Atomart genügen die Angaben für das zuletzt eingebaute Elektron, da der Aufbau nach festen Regeln erfolgt:

Beispiel: ${}_{17}\text{Cl}$

$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$

n	1	2	2			3	3		
ℓ	0	0	1			0	1		
m	0	0	-1	0	+1	0	-1	0	+1
s	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$

Elektronenkonfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \cong [\text{Ne}] 3s^2 3p^5$

Quantenzahlen des zuletzt eingebauten Elektrons: $n=3, \ell=1, m=0, s=-\frac{1}{2}$

Hinweis: $s=+\frac{1}{2} : \uparrow; s=-\frac{1}{2} : \downarrow$

Stabile Elektronenkonfigurationen

Besonders stabile Zustände sind halb- und vollbesetzte Unterschalen.

Daraus ergeben sich **Ausnahmen bei der Besetzung der Orbitale:**

Abweichend von den Aufbaueregeln werden bei einigen Atomarten die Orbitale in einer anderen Reihenfolge besetzt. Diese Ausnahmen treten erstmals bei ${}_{24}\text{Cr}$ auf. Das Aufbauprinzip würde $[\text{Ar}]3d^4 4s^2$ ergeben. Ein s -Elektron verschiebt sich jedoch zu d , um die Stabilität der halbgefüllten Schale zu gewinnen: $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$

Z		$1s-3p$	$4s$	$3d$	
24	Cr	[Ar]	\uparrow	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$[\text{Ar}]4s^1 3d^5$
29	Cu	[Ar]	\uparrow	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$[\text{Ar}]4s^1 3d^{10}$

Weitere Abweichungen von dem Besetzungsschema ergeben sich ab der 4. Periode. Beim Kalium-Atom erwartet man das erste **3d-Elektron**. Statt dessen werden beim Kalium-Atom und dem folgenden Calcium-Atom jedoch erst **4s-Elektronen** eingebaut, da diese energieärmer als 3d-Elektronen sind (Energie-Prinzip):

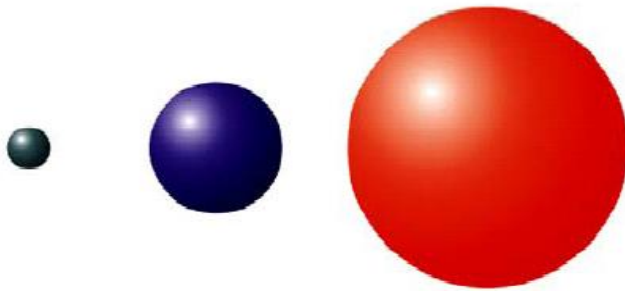
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p \dots$$



Orbitalformen

Merke: 4s kommt vor 3d!

Hauptquantenzahl n (Größe der Orbitale)

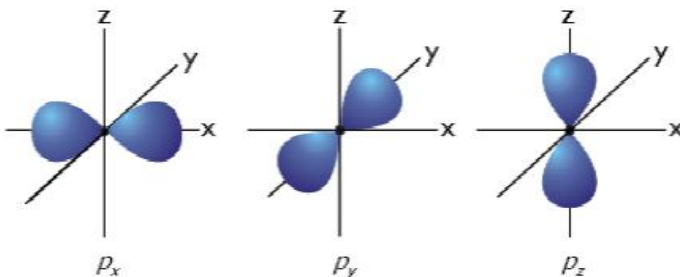


1s-Orbital 2s-Orbital 3s-Orbital

s-Orbitale

Zu jeder Hauptenergiestufe (Schale) gehört **ein kugelförmiges Orbital**, welches man durch ein „s“ kennzeichnet. Die Größe dieses **s-Orbitals** richtet sich nach der Schale, der es zuzuordnen ist. Sie nimmt mit steigender Zahl (n) zu.

p-Orbitale

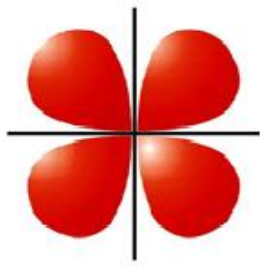


p-Orbitale

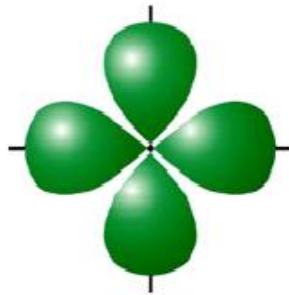
Ab dem zweiten Energieniveau ($n=2$) gibt es **drei p-Orbitale**, die alle den gleichen Energiegehalt, sowie die gleiche Größe und Form aufweisen. Diese Orbitale sind **hantelförmig** und stehen senkrecht aufeinander. Man bezeichnet sie auch als p_x -, p_y - und p_z -Orbitale, die man in einem Koordinatensystem darstellen kann.

d-Orbitale

Kap

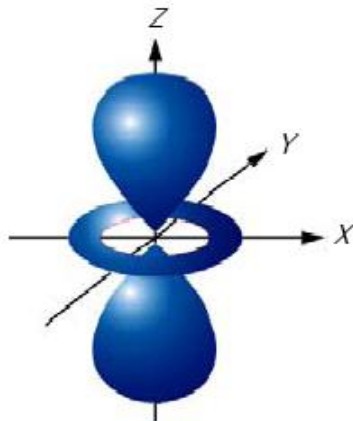


d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -Orbitale



$d_{x^2-y^2}$ -Orbital

d_{z^2} -Orbital



Magnetisches Moment

Atome mit ungerader Elektronenzahl verhalten sich wie winzige Magnete und lassen sich daher von einem äußeren Magnetfeld beeinflussen.

d-Orbitale

Ab dem dritten Hauptniveau ($n=3$) gibt es zusätzlich noch **fünf d-Orbitale**, von denen **vier rosettenförmig** sind und **eins hantelförmig wie ein p-Orbital** nur mit einem zusätzlichen Ring.

Aufgaben

Aufgabe 1

Erklären sie die charakteristischen **Flammenfärbungen** von Metaldämpfen an einem geeigneten Atommodell.

Aufgabe 2

Welche Formel dient zur Berechnung der **Maximalzahl der Elektronen einer Schale**.

Aufgabe 3

- Umschreiben Sie den Begriff „Orbital“?
- Welche Form haben s-, p- und d-Orbitale?

Aufgabe 4

Bei den Nebengruppenelementen werden die d-Niveaus aufgefüllt. Warum stehen maximal 10 Nebengruppenelemente in einer Periode?

Aufgabe 5

Erläutern Sie, nach welchen 3 Regeln die Besetzung von Orbitalen erfolgt.

Aufgabe 6

Geben Sie die **Elektronenkonfiguration** und das **Kästchenschema** (= PAULING-Schreibweise) für **(a) das Aluminiumatom** und **(b) das Stickstoffatom** an

Aufgabe 7

Um welche Elemente handelt es sich?

Kapitel 4: Orbitalmodell & Aromatische Kohlenwasserstoffe

- (a) $[\text{He}]2s^1$
- (b) $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^5$
- (c) $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$

Aufgabe 8

- (a) Abweichend von den Aufbauregeln werden bei einigen Atomarten die Orbitale in einer anderen Reihenfolge besetzt. Diese Ausnahmen treten erstmals bei ${}_{24}\text{Cr}$ auf. Gib die tatsächliche und die erwartete Elektronenkonfiguration in der Kästchenschreibweise an. Suchen Sie eine Begründung für diese Ausnahme!
 (b) Warum weist ein Chrom-Atom ein hohes magnetisches Moment auf?

Arbeitsblatt Quantenzahlen

Jedes Elektron eines Atoms kann mit Hilfe von vier Quantenzahlen eindeutig beschrieben werden:

Hauptquantenzahl n

Nebenquantenzahl l : $0 \leq l \leq n - 1$

Magnetquantenzahl: m : $-l \leq m \leq +l$

Spinquantenzahl s : $s = \pm 1/2$

Zur Beschreibung der Elektronenstruktur einer Atomart genügen jedoch die Angaben für das zuletzt eingebaute Elektron, da der Aufbau nach festen Regeln erfolgt:

Energieprinzip:

HUNDSche Regel:

PAULI- Prinzip:

Beispiel: ${}_{17}\text{Cl}$

	↑↓	↑↓	↑↓↑↓↑↓	↑↓	↑↓↑↓↑
n	1	2	2	3	3
l	0	0	1	0	1
m	0	0	-1 0 +1	0	-1 0 +1
s	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$	$\pm 1/2 \pm 1/2 \pm 1/2$	$\pm 1/2$	$\pm 1/2 \pm 1/2 \pm 1/2$

Elektronenkonfiguration: $1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^5 \quad \cong [\text{Ne}] 3s^2 3p^5$

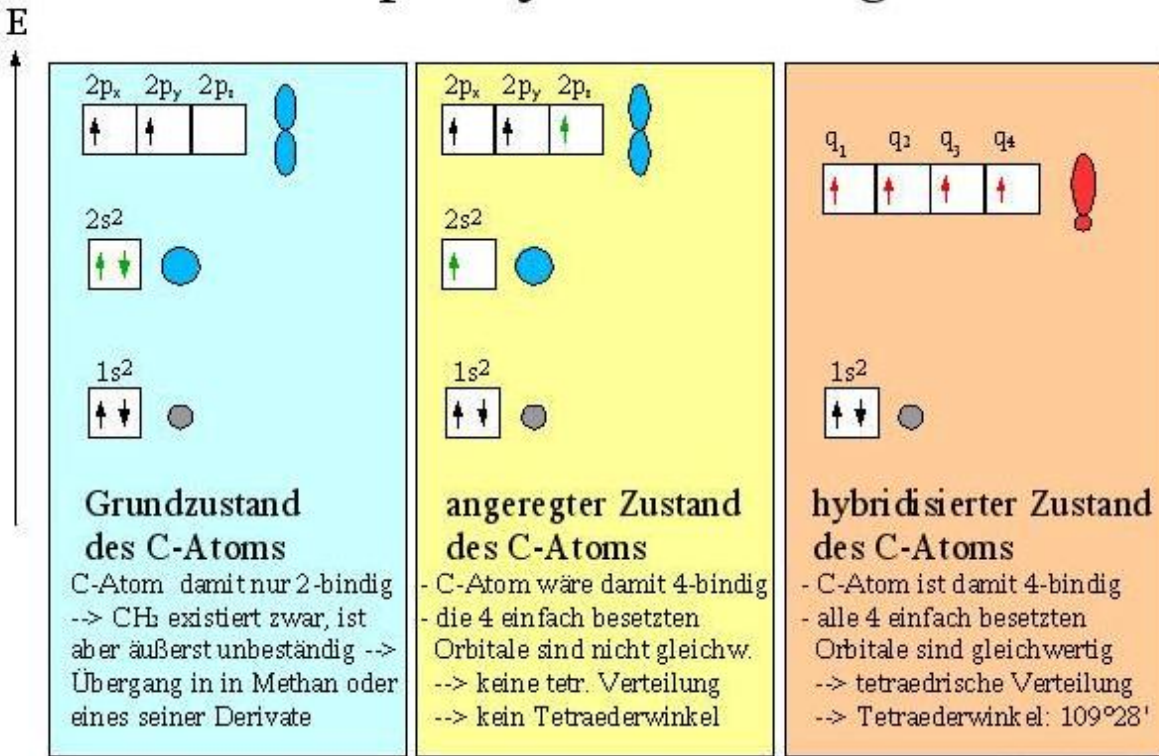
Quantenzahlen des zuletzt eingebauten Elektrons: $n = 3, l = 1, m = 0, s = -1/2$

Hinweis: $s = +1/2 : \uparrow; s = -1/2 : \downarrow$

Aufgaben:

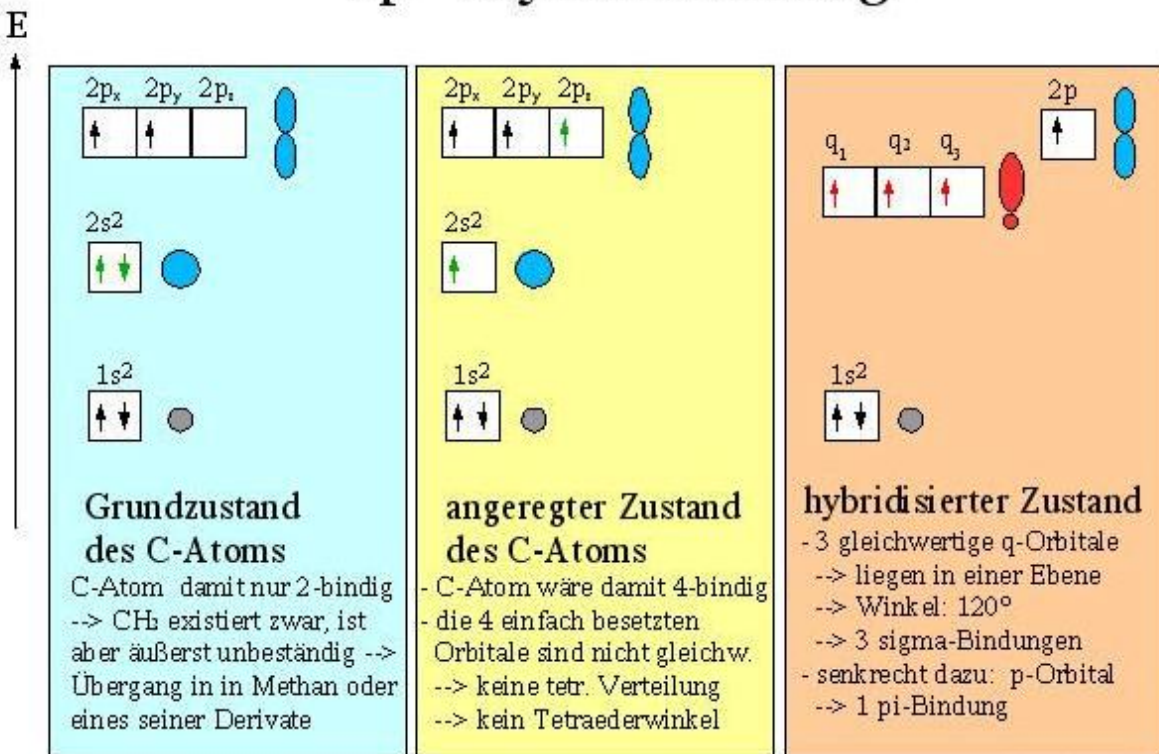
- Gib von folgenden Elementen die Elektronenkonfiguration und die Quantenzahlen des zuletzt eingebauten Elektrons an: 9F, 19K, 34Se.
- Abweichend von den Aufbauregeln werden bei einigen Atomarten die Orbitale in einer anderen Reihenfolge besetzt. Diese Ausnahmen treten erstmals bei ${}_{24}\text{Cr}$ und ${}_{29}\text{Cu}$ auf. Gib die tatsächliche und die erwartete Elektronenkonfiguration in der Kästchenschreibweise an. Suche eine Begründung für diese Ausnahme!
- Das zuletzt eingebaute Elektron eines Atoms besitzt die Quantenzahlen $n=5, l=2, m=-2, s = -1/2$. Gib an, um welches Element es sich handelt.

sp³-Hybridisierung



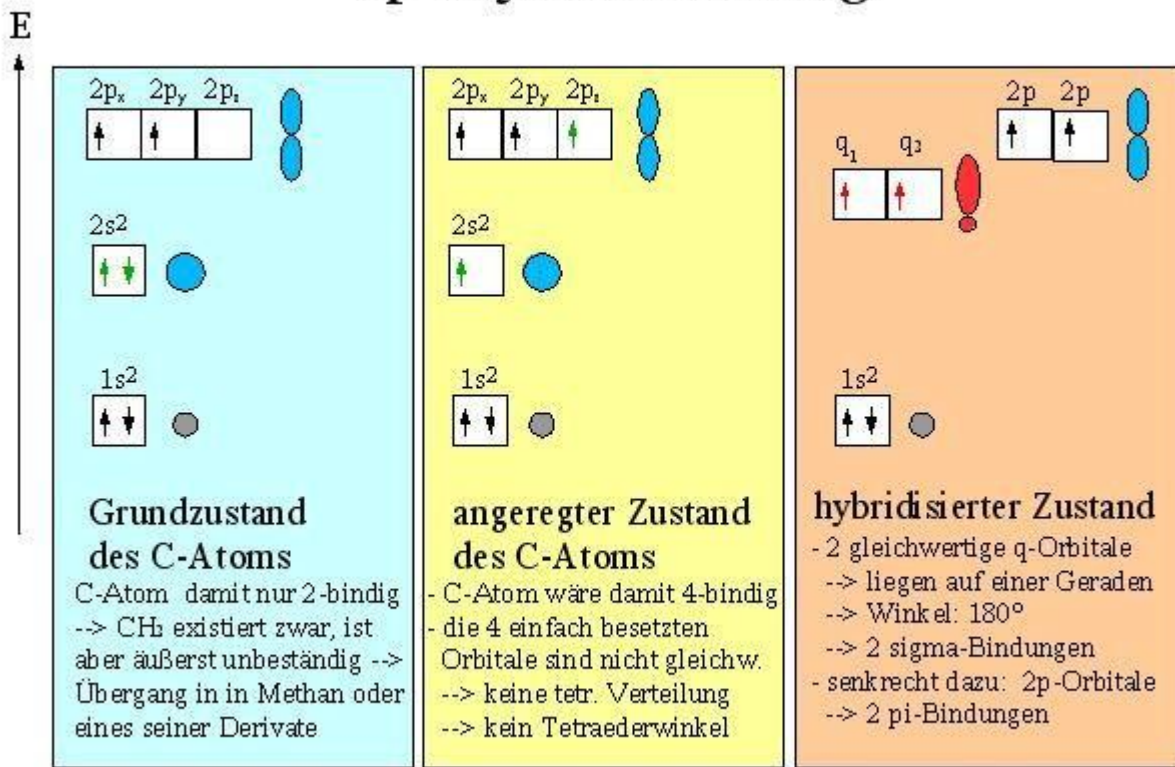
© E.Kammerer

sp²-Hybridisierung



© E.Kammerer

sp-Hybridisierung



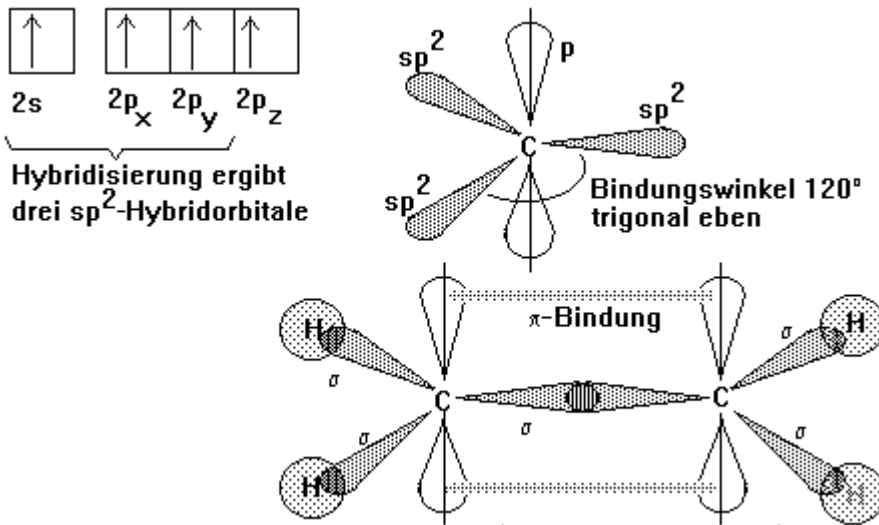
sigma und pi-Bindungen

sigma- und pi-Bindungen

- **Sigma(σ)-Bindung:**
 - nur ein (1) Überlappungsraum
 - freie Drehbarkeit um Bindungsachse
 - durch Überlappung zwischen
 - zwei s-Orbitalen
 - s-Orbital und Hybridorbital (sp^3, sp^2, sp)
 - zwei Hybridorbitalen
 - bildet Einfachbindung
 - ist Bestandteil von Doppel- und Dreifachbindungen
 - **pi(π)-Bindung:**
 - zwei (2) Überlappungsräume
 - keine freie Drehbarkeit um Bindungsachse
 - durch Überlappung zwischen
 - zwei p-Orbitalen
 -
 -
 - ist Bestandteil von Doppel- und Dreifachbindungen
- Blau markiert: Überlappungsbereiche

© E.Kammerer

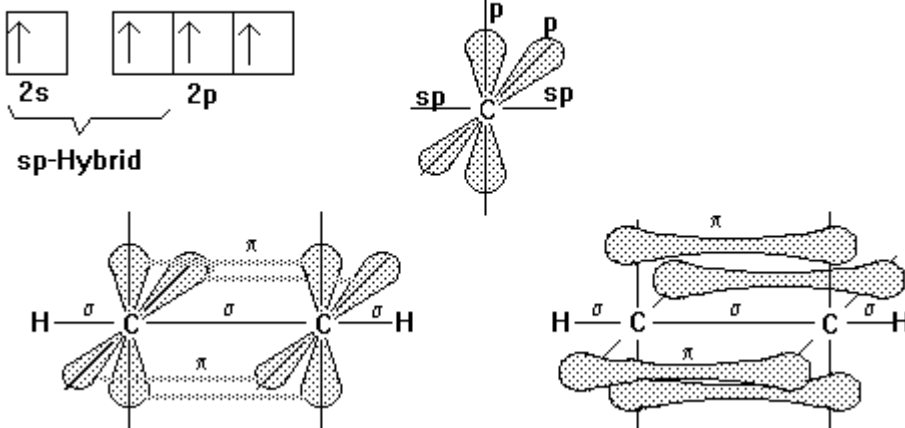
**Die Doppel- und Dreifachbindung aus der Sicht der Quantenmechanik
Beispiel Ethen:**



Überlappende p-Orbitale bilden eine π -Bindung, deren Elektronenwolken über und unter der Molekülebene liegen.

Im Einklang mit dieser Vorstellung stehen folgende Beobachtungen: - Ethen ist ein ebenes Molekül mit Bindungswinkeln von $120^\circ \Rightarrow$ keine freie Drehbarkeit um die C=C-Bindungsachse - besondere Reaktivität der C=C-Doppelbindung

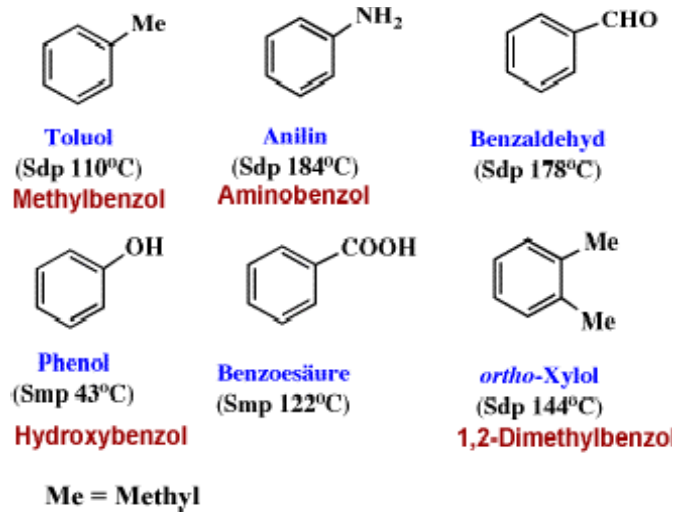
Bindungsverhältnisse in Ethin



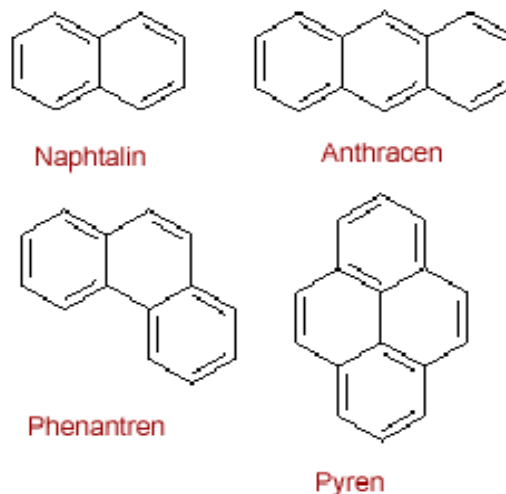
- linearer Bau
- zwei senkrecht aufeinanderstehende p-Bindungen
- zylinderförmig von negativer Ladung umgeben

Aromatizität

Wichtige Benzolderivate



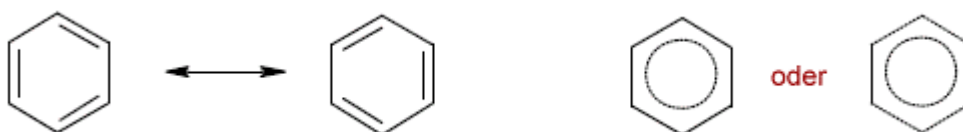
Mehrkernige Aromaten



Aromatizität: Die Hückel-Regel

- Es muss sich um cyclisch-konjugierte Systeme handeln, d. h. die konjugierten π -Elektronensysteme müssen einen in sich geschlossenen Ring bilden.
- Unter konjugierten Systeme versteht man Verbindungen mit p-Bindungen (Doppelbindungen), die jeweils nur durch eine σ -Bindungen (Einfachbindung) von einander getrennt sind.
- Die Zahl der π -Elektronen muss der allgemeinen Formel " $4n + 2$ " entsprechen, wobei n eine laufende ganze Zahl ist ($n = 0, 1, 2 \dots$) ist.

Das klassische Beispiel für ein aromatisches System ist Benzol (Benzen, C_6H_6):
oder



Die Delokalisation geht hier so weit, dass nicht mehr zwischen Einfach- und Doppelbindungen unterschieden werden kann; alle Bindungen sind exakt gleich lang. Dieser Zustand kann durch einfache Valenzstrichformeln

nicht mehr dargestellt werden. Man weicht auf die Zeichnung mesomerer Grenzstrukturen aus, kann diese Delokalisation aber auch durch einen (gestrichelten) Kreis innerhalb des Sechsrings symbolisieren.

Versuch: Bayer'sche Probe

Durchführung:

In 3 Reagenzgläser werden nacheinander 3 ml Benzol (Achtung: Toluol oder Xylol als Ersatzstoff verwenden!), Cyclohexen und Olivenöl mit ca. 2 ml Bromwasser geschüttelt. Zur Beobachtung der Versuchsergebnisse stellt man die Reagenzgläser nebeneinander in ein Reagenzglasgestell.

Beobachtungen:

Auswertungen:



Beim Schütteln mit Cyclohexen bzw. Olivenöl mit Bromwasser verschwindet die Braunfärbung rasch, weil Brom wegen des ungesättigten Charakters dieser Verbindungen addiert wird. Beim Schütteln von Benzol bzw. Toluol mit Bromwasser wird die wässrige Phase zwar entfärbt, die Benzolphase zeigt jetzt aber eine intensive Gelbfärbung. Es erfolgt keine Additionsreaktion.

Quellen:

- Häusler, K. et al.: Experimente für den Chemieunterricht. München, 1991. Seite 223.
- Keusch, P.: Reaktion von Cyclohexen mit Brom und Kaliumpermanganat. Universität Regensburg

Aufgaben

Ergänzen Sie folgende Tabelle.

	Cyclobutadien	Cyclohexatrien	Cyclooctatetraen	Naphthalin
Grenzstrukturen				
Anzahl der π -Elektronen				
Verhalten zu Bromwasser	s.u.	keine Reaktion	sofortige Entfärbung	keine Reaktion
Hückel-Regel erfüllt				
Folgerung:				

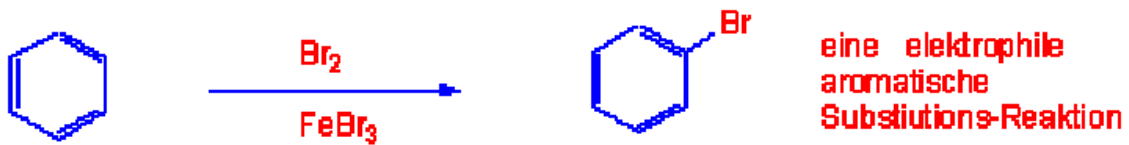
Aufträge:

1. Formuliere die Strukturen des Cyclopentadiens und des Cycloheptatriens.
2. Sind diese Strukturen aromatisch oder nicht?

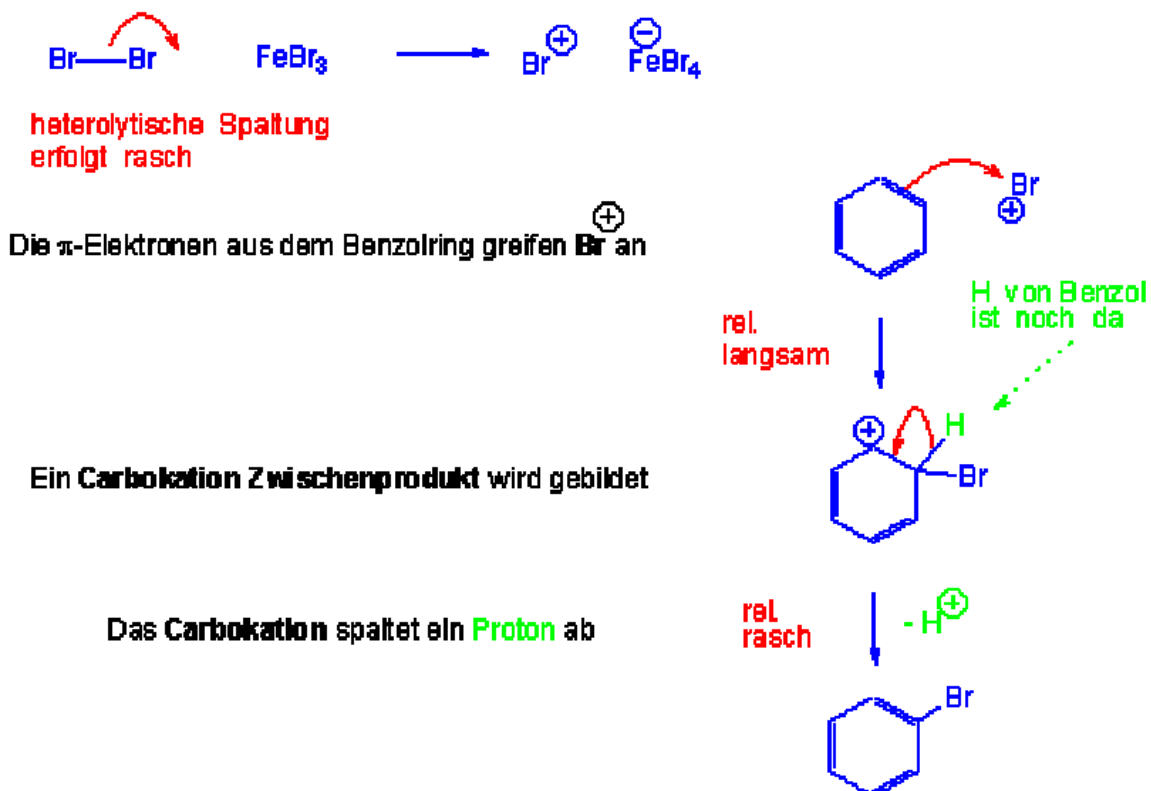
Elektrophile (Erst-) Substitution an Aromaten

Aromaten gehen **Substitutionsreaktionen unter Erhalt des delokalisierten π -Elektronensystems** ein:

Beispiel 1: Halogenierung

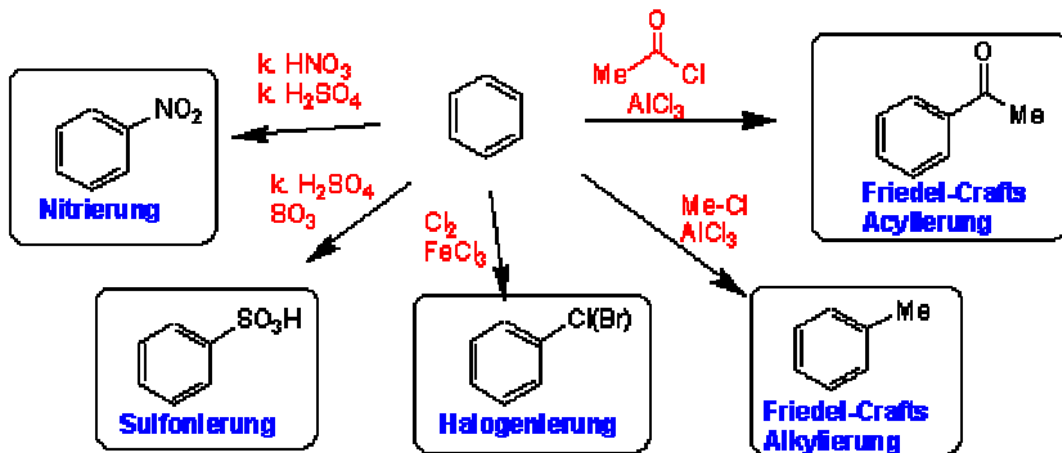


Der Mechanismus der elektrophilen Substitution:



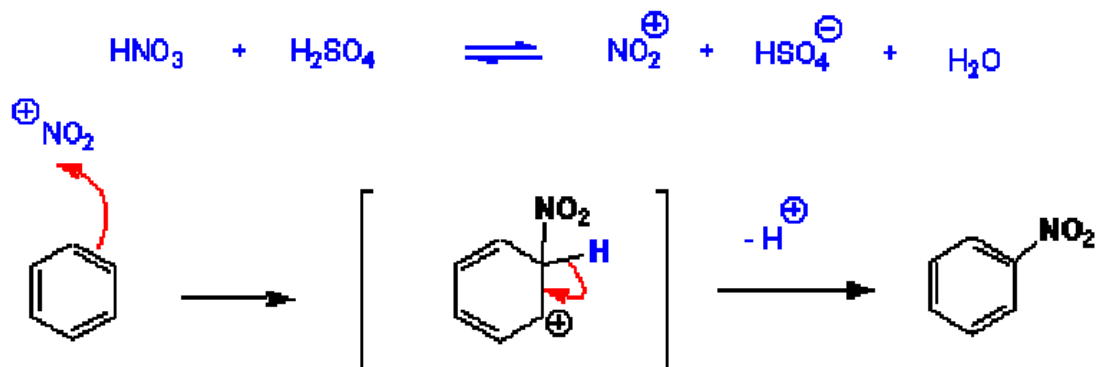
Daneben gibt es noch weitere elektrophile Substitutionsreaktionen:

Übersicht über die verschiedenen Substitutionsreaktionen

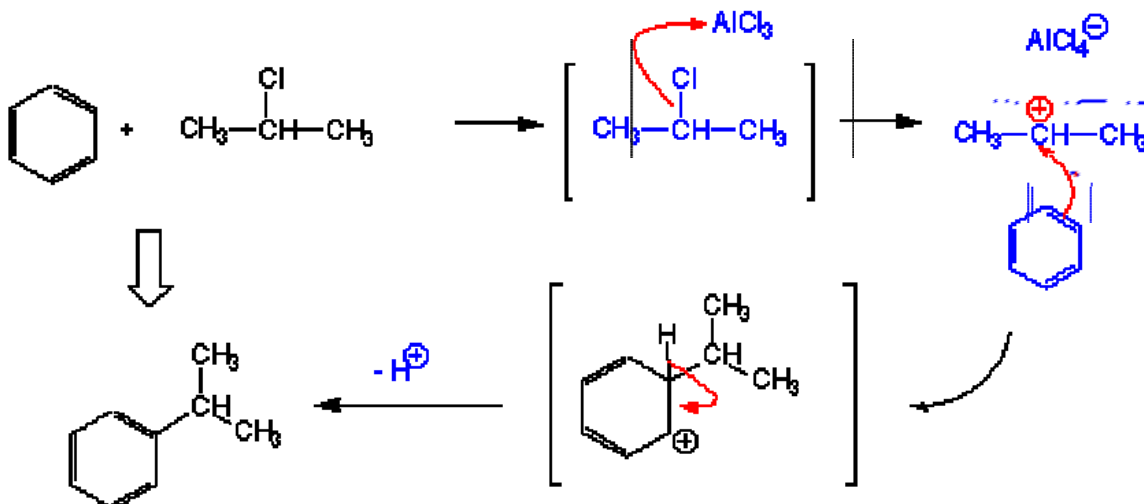


Beispi

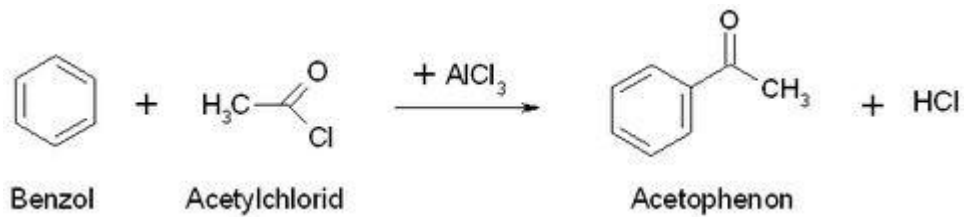
el 2: Nitrierung



Beispiel 3: Friedel-Crafts-Alkylierung

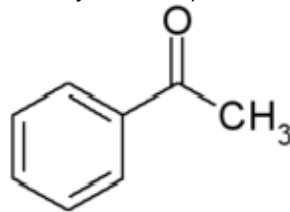


Beispiel 4: Friedel-Crafts-Acylierung:



Arbeitsaufträge:

- (1) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung (Strukturformeln) für die Bildung des Nitronium-Ions aus Salpetersäure und Perchlorsäure (HClO₄)
- (2) Formulieren Sie die Reaktionsmechanismen für die folgenden Reaktionen:
 - (a) Nitrierung von Toluol (Methylbenzol)
 - (b) Bromierung von Ethylbenzol
 - (c) Sulfonierung von Benzol
 - (d) Darstellung vom Propylbenzol
 - (e) Darstellung von Acetophenon (1-Phenylethanon)

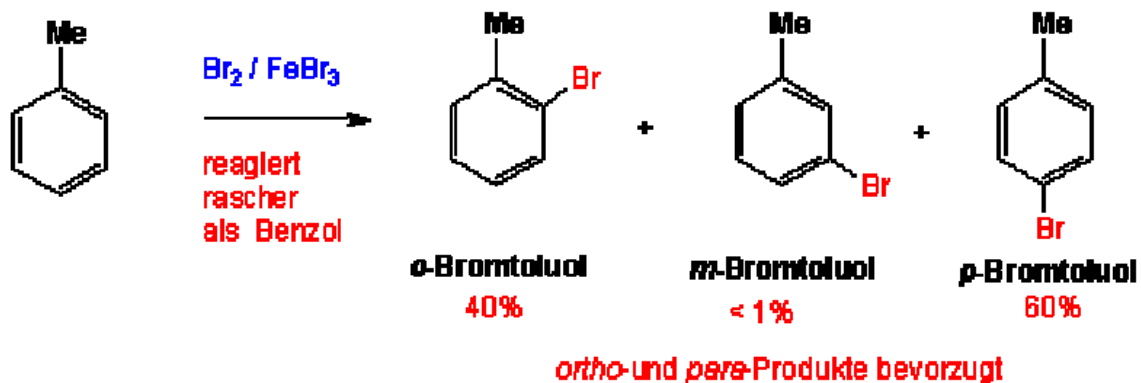


Acetophenon (1-Phenylethanon)

Acetophenon ist eine aromatische organisch-chemische Verbindung und gehört zu den Ketonen. Acetophenon wird unter anderem als Hypnotikum eingesetzt und ist als solches unter dem Trivialnamen „Hyponon“ bekannt. Acetophenon ist weiterhin ein Bestandteil vieler ätherischer Öle wie z.B. Labdanum, Castereum, Cistus, Stirlingia latifolia.

- (3) In welchen Fällen handelt es sich in Aufgabe (2) um Zweitsubstitutionen? Erklären Sie in diesen Fällen die Entstehung der bevorzugten Produkte mit Hilfe der Stabilität der σ -Produkte. (Quelle: U.a. Chemie heute SII, Schroedel-Verlag, Seite 293)

Die elektrophile Zweitsubstitution



Schülerversuche zur Zweitsubstitution

Es werden folgende **Versuche** durchgeführt (*im Abzug und mit Schutzbrille!*):

LV1: In einem Reagenzglas werden ca. 5 ml **Toluol** mit 3 Tr. **Brom** versetzt. Danach gibt man einen Spatellöffel **Eisenpulver** hinzu und schüttelt um. An die Reagenzglasöffnung hält man ein angefeuchtetes **Indikatorpapier**.

Beobachtungen:

LV2: Der obige Versuch wird **ohne Eisenpulver**, dagegen mit **Bestrahlung** durch den OHP oder eine lichtstarke Lampe durchgeführt. Auch hier hält man an die Reagenzglasöffnung ein befeuchtetes Stück **Indikatorpapier**.

Beobachtungen:

Auswertung: Wie Benzol reagiert auch Toluol mit Brom in Gegenwart von _____ als _____ in einer _____, jedoch deutlich _____.

Erklärung der Isomerenverteilung:

1. Formuliere die mesomeren Grenzstrukturen der ortho-, meta- und para-Interdukte (Carbenium-Ion).
2. Bei welcher **Substitution** entstehen mesomere Grenzstrukturen mit Carbenium-Ionen, in denen die elektrisch positive Ladung an dem C-Atom sitzt, an dem auch die Methyl-Gruppe gebunden ist?
3. Bei welchen Grenzstrukturen gibt es mehr Kompensation der positiven Ladung und bei welchen weniger?
4. Was ergibt sich - energetisch gesehen - aus der größeren bzw. kleineren Kompensation der positiven Ladung?
5. Fasse die Beantwortung der Punkte 1-4 in einer schlüssigen Aussage zusammen.

Erklärung von LV2:

Toluol ist auch ein Derivat von _____. Unter dem Einfluss von _____ läuft wie bei den Alkanen eine _____ **Substitution** ab, bei der ein H-Atom der Methylgruppe durch ein Brom-Atom ersetzt wird. Das als Interdukt entstehende Benzyl-Radikal ist mesomeriestabilisiert und begünstigt dadurch die **Substitution**. Stufenweise können nach und nach alle drei H-Atome durch Benzol ersetzt werden.

Arbeitsaufträge:

1. Formulieren Sie **Strukturformeln aller drei Benzylbromide** und **benenne** sie.
2. Welche **Reaktionsbedingungen** steuern die **Substitution am Kern** und welche die **Substitution in der Seitenkette**? Fasse in einer **Regel** zusammen!
3. Entwickle ein **Syntheschema** für die Herstellung von Benzylalkohol und Benzaldehyd aus Toluol!

Zweitsubstitution: Aktivierende & desaktivierende Substituenten

- **Aktivierende Substituenten**, welche Elektronen über einen **+M-Effekt** oder **+I-Effekt** in den aromatischen Ring schieben, sind ortho- oder para-dirigierend. Liegt ein **+M-Effekt** vor, ist der Substituent stark aktivierend. **Sie haben alle ein freies Elektronenpaar!**

Stark: -NH₂ (Amino-), -OH (Hydroxy). Schwach: -R (Alkyl-), -Phenyl. Weitere: -NH₂, Vinylgruppen,

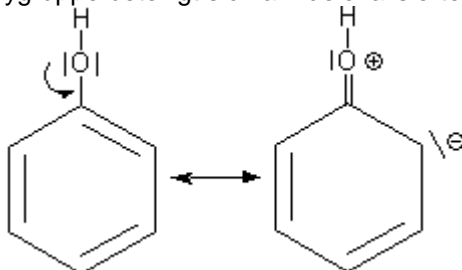
Alkylgruppen, Halogene, -NHR, -NR₂, -O(-)

- **Desaktivierende Substituenten** verringern im aromatischen Ring die Elektronendichte (-I und/oder -M-Effekt) und sind meta-dirigierend.

Stark: -NO₂ (Nitro-), -COOH (Carboxyl-), -COR (Ester), -SO₃H (Sulfonsäure)
Schwach: Halogenide (dirigieren ortho- und para, wegen einem +M-Effekt !)

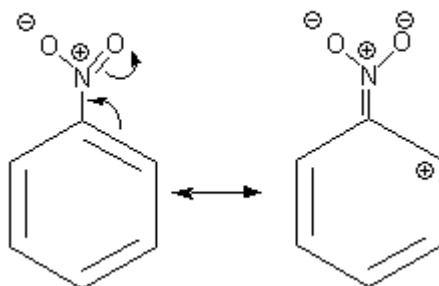
Beispiel für einen +M-Effekt: Die Hydroxy-Gruppe

Das freie Elektronenpaar der Hydroxygruppe beteiligt sich am delokalisierten p-Elektronensystem



Beispiel für einen -M-Effekt: Die Nitrogruppe-Gruppe

Die Elektronendichte des Ringes wird herabgesetzt:



- **Auftrag:**

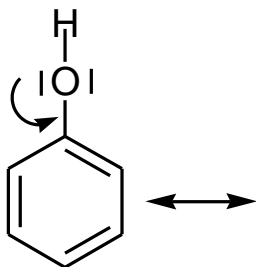
Hat die Amino-Gruppe (-NH₂) einen +M- oder einen -M-Effekt?

Dirigierende Wirkung der Ersts substituenten bzgl. +I- und -I-Effekt:

Hier muss der Grenzstand (σ -Komplex) untersucht werden (Beispiele im Buch auf Seite 292, Abb. 2, und Seite 293, Abb. 1).

Elektrophile Substitution: + M-Effekt

Obwohl die OH-Gruppe des Phenols (siehe unten) eigentlich wegen der größeren Elektronegativität nach dem negativen Induktions-Effekt (-I-Effekt) Elektronen aus dem Ring ziehen müsste, tut sie genau das Gegenteil. Ursache ist ein sogenannter **+M-Effekt**, der größer als der -I-Effekt ist:

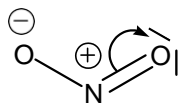


Aufträge:

- Zeichnen Sie die möglichen mesomeren Grenzstrukturen (siehe oben) und achten Sie auf die Ladungen! Diskutieren Sie!
- Zeichnen Sie die möglichen Grenzstrukturen der σ -Komplexe für die Bromierung von Phenol (o-, m- und p-Stellung). Diskutieren Sie!

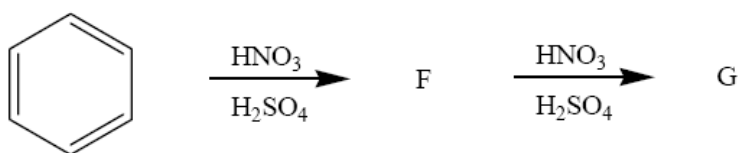
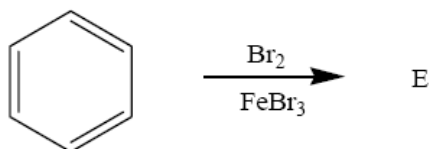
Elektrophile Substitution: - M-Effekt

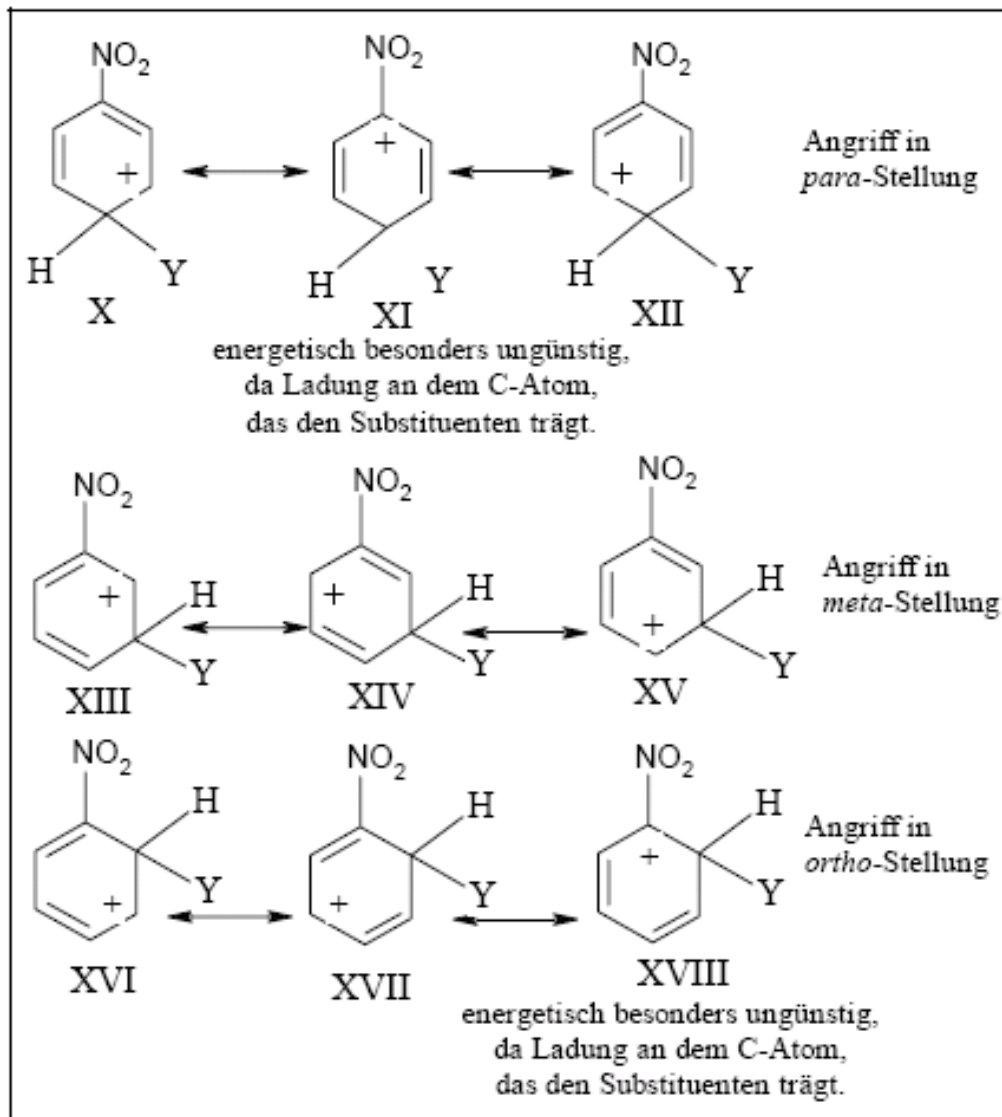
Im Gegensatz zur OH-Gruppe im Phenol wird durch die Nitrogruppe die Elektronendichte im Ring herabgesetzt und so die Reaktionsgeschwindigkeit verringert. Ursache ist sowohl ein $-I$ -Effekt wie auch ein so genannten negativen Mesomerie-Effekt (**-M-Effekt**) der Nitrogruppe:



Aufträge:

- Zeichnen Sie die möglichen mesomeren Grenzstrukturen (siehe oben) und achten Sie auf die Ladungen! Diskutieren Sie!
- Zeichnen Sie die möglichen Grenzstrukturen der σ -Komplexe für die Bromierung von Nitrobenzol (o-, m- und p-Stellung). Diskutieren Sie! Warum ist es ungünstig, wenn das C-Atom mit der Nitrogruppe die positive Ladung trägt?
- Geben Sie die Strukturformeln der Reaktionsprodukte E-G an. Formulieren Sie die Grenzformeln der s-Komplexe bei der Nitrierung von Nitrobenzol (F zu G).





Übungsaufgaben

Aufgabe 1:

Ist es möglich, *m*-Bromchlorbenzol durch aufeinander folgende elektrophile Substitutionen herzustellen? Wenn nein, weshalb nicht.

Aufgabe 2:

Die Bromierung von Benzol verläuft in alkalischer Lösung sehr viel schneller als in saurer. Warum?

Aufgabe 3:

3.1 Geben Sie den Reaktionsmechanismus zur Darstellung von Toluol (Methylbenzol) an und wählen Sie geeignete Ausgangsstoffe.

3.2 Die Bromierung von Toluol führt überwiegend zu *o*- und *p*-Bromtoluol. Formulieren Sie die Grenzformeln für die σ -Komplexe. Begründen Sie, warum überwiegend *o*- und *p*-Produkte entstehen.

Aufgabe 4:

Welcher der beiden Verbindungen hat einen niedrigeren pK -Wert: 4-Chlor-Phenol oder 4-Methyl-Phenol. Begründen Sie.

Aufgabe 5:

Anisol (Methoxybenzol) soll

- bromiert und
- nitriert

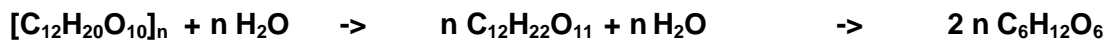
werden.

- 5.1 Geben Sie den Reaktionsmechanismus für die Bildung von o-Brom-Methoxybenzol in Form von (Halb-)Strukturformeln an.
- 5.2 Geben Sie den Reaktionsmechanismus für die Bildung von o-Nitro-Methoxybenzol sowie für die vorgeschaltete Bildung von NO_2^+ aus HNO_3 und H_2SO_4 in Form von (Halb-)Strukturformeln an.
- 5.3 In welche Stellung dirigiert die Methoxy-Gruppe? Begründen Sie unter Betrachtung der entsprechenden σ -Komplexe.

Kapitel 5: Naturstoffe

Kohlenhydrate

- Allgemeine Summenformel: $C_m(H_2O)_n$
- Man unterscheidet zwischen (a) Monosacchariden (b) Oligosacchariden und (d) Polysacchariden (z.B. Stärke)



Stärke, ein Polysaccharid

Maltose, ein _____

Glucose, ein Monosaccharid

Versuch: Nachweise von Stärke mit KI

Monosaccharide

(lat. Saccharum = Zucker)

Früchte und Honig enthalten *Glucose* bzw. *Glycose* (Traubenzucker) und *Fructose* (Fruchtzucker).

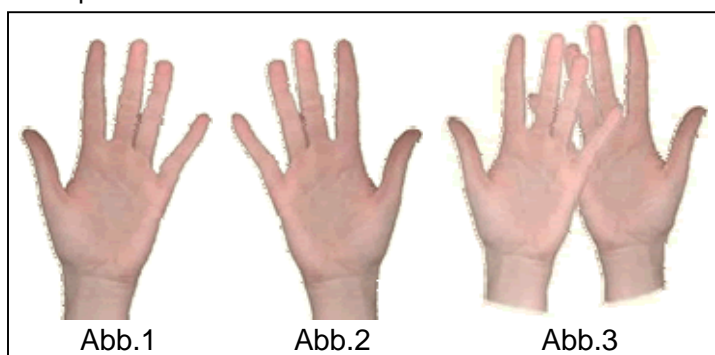
Aufträge:

- A 1: Welche der beiden Saccharide ist eine Ketose, welche eine Aldose?
- A 2: Welche der beiden Saccharide ist eine Hexose, welche eine Pentose?
- A 3: Wie lassen sich Ketosen und Aldosen experimentell unterscheiden?

Stereochemie

Chiralität

Stellen Sie sich zwei Gegenstände oder Moleküle vor, die in allen Eigenschaften gleich sind, aber dennoch sind es nicht die gleichen, und sie sind klar unterscheidbar. Das klingt verwirrend, aber vor diesem Problem steht die Chemie, da es Substanzen gibt, die in allen Eigenschaften wie Summenformel, Dichte, Brechungsindex, Siede- und Gefrierpunkt und in Spektren gleich sind, aber dennoch im Körper unterschiedliche Wirkungen haben. So verwirrend es auch klingt, jedes Kind sieht sich dem gleichen Problem gegenüber und lernt damit umzugehen. Was unterscheidet diese beiden nicht völlig gleichen Gegenstände oder Moleküle? Zuerst begegnet einem die Ursache dieses Unterschiedes beim Anziehen von Schuhen oder Handschuhen. Der linke Handschuh passt einfach nicht auf die rechte Hand und bei den Schuhen ist es ebenso. Die linke und rechte Hand lassen sich nicht zur Deckung bringen und daher passt auch der falsche Handschuh nicht.



Eine linke Hand in einem Spiegel betrachtet sieht aus wie die rechte Hand; die linke Hand ist also das Spiegelbild der rechten Hand und umgekehrt. Einige Gegenstände wie Hände und auch einige Moleküle lassen sich nicht mit ihrem Spiegelbild zu Deckung bringen, und diese Eigenschaft wird als **Chiralität** bezeichnet.

Chiralität:

Ein Gegenstand, der mit seinem Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden kann, wird als **chiral** bezeichnet. Objekte, die sich mit ihrem Spiegelbild zur Deckung bringen lassen, werden als **achiral** bezeichnet.

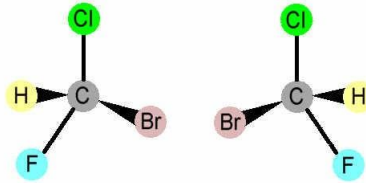
- **Auftrag:** Geben Sie an, ob folgende Gegenstände chiral oder achiral sind.



Konfigurationsisomerie

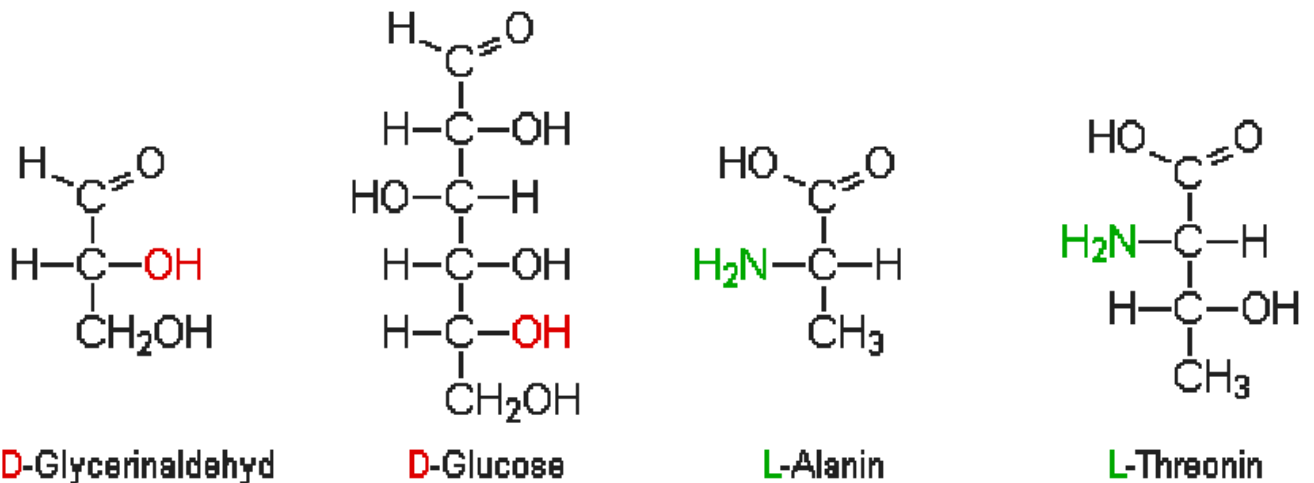
Sind vier verschiedene Atome bzw. Gruppen an ein C-Atom gebunden, gibt es zwei Konfigurationen, d.h. zwei unterschiedliche Möglichkeiten, diese Gruppen anzuordnen. Man nennt ein solches C-Atom ein

asymmetrisches C-Atom (da sich durch das Atom keine Spiegelebene legen lässt) oder Chiralitäts-Zentrum. (Chiralität von *grch.* "Händigkeit").

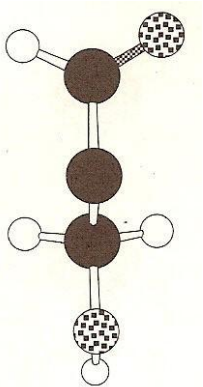
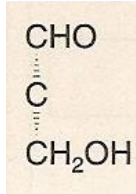


Ein solches Paar nennt man **Enantiomere** unterscheiden sich nicht in ihrem chemischen Verhalten und, mit Ausnahme ihrer optischen Aktivität, auch nicht in physikalischen Eigenschaften. Unterschiede gibt es jedoch in ihrem biochemischen Verhalten, denn im Organismus kommt es zu Wechselwirkungen mit anderen chiralen Molekülen.

Für Aminosäuren und Zucker ist bis heute die D-/L-Nomenklatur nach E. FISCHER üblich. Bei Aminosäuren richtet sich die Einteilung nach der Stellung der Aminogruppe, bei den Zuckern nach der Stellung der OH-Gruppe an dem am weitesten vom höchstoxidierten C-Atom entfernten chiralen C-Atom, d.h. an dem in der Projektion unten stehenden.



Der D/L-Deskriptor wird immer für ein ganzes Molekül angegeben!

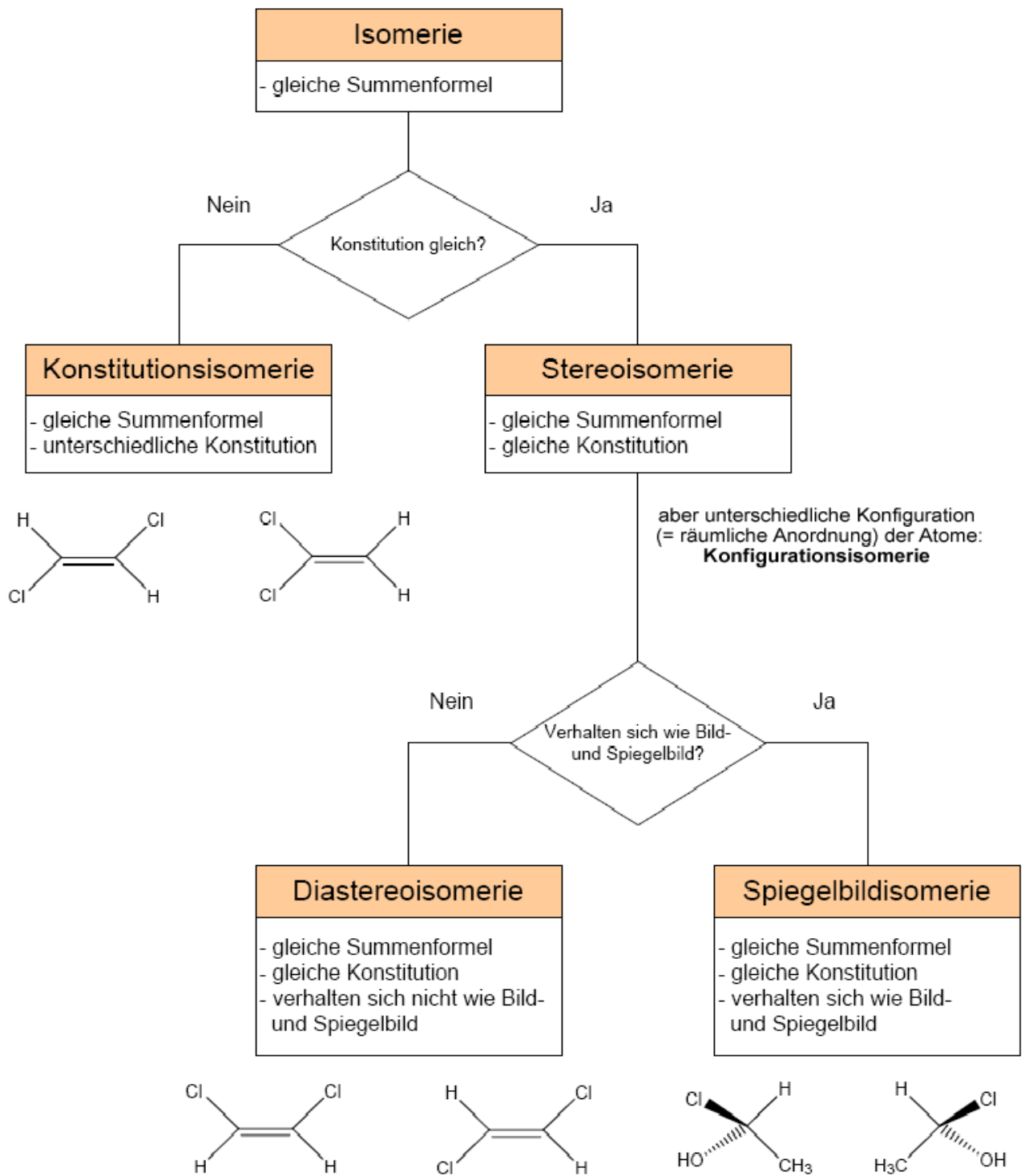
Arbeitsanweisung	Darstellung des Molekülmodells	Keilstrich- Darstellung
<p>Baue eine Kette aus drei C- Atomen mit einer CHO- Gruppe und einer CH₂OH- Gruppe</p>		
<p>Ergänze das mittlere Kohlenstoff- Atom mit einem Wasserstoff- Atom und einer Hydroxyl- Gruppe als Bindungspartner. Bau die verschiedenen Isomere</p>		

Aufgaben:

- 1 Baue die Molekülmodelle nach der Arbeitsanweisung auf.
- 2 Vervollständige die Tabelle.
- 3 Definiere, was FISCHER unter D- Konfiguration und L- Konfiguration versteht.
- 4 Zeige an zwei Modellen, das die D- und die L- Konfiguration nicht durch Drehung um Bindungen ineinander überführt werden können!

i.

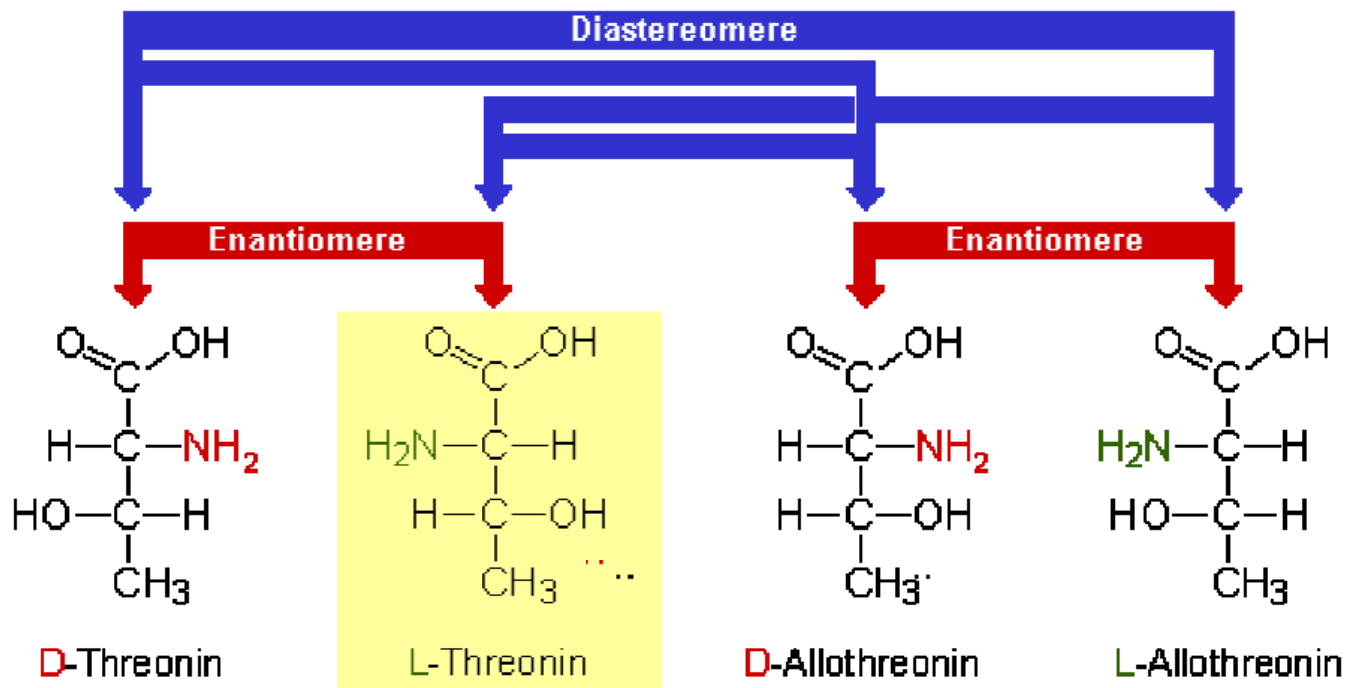
Isomeriearten – eine Übersicht



Verbindungen mit mehr als einem chiralen C-Atom: Die Möglichkeit von Diastereomeren

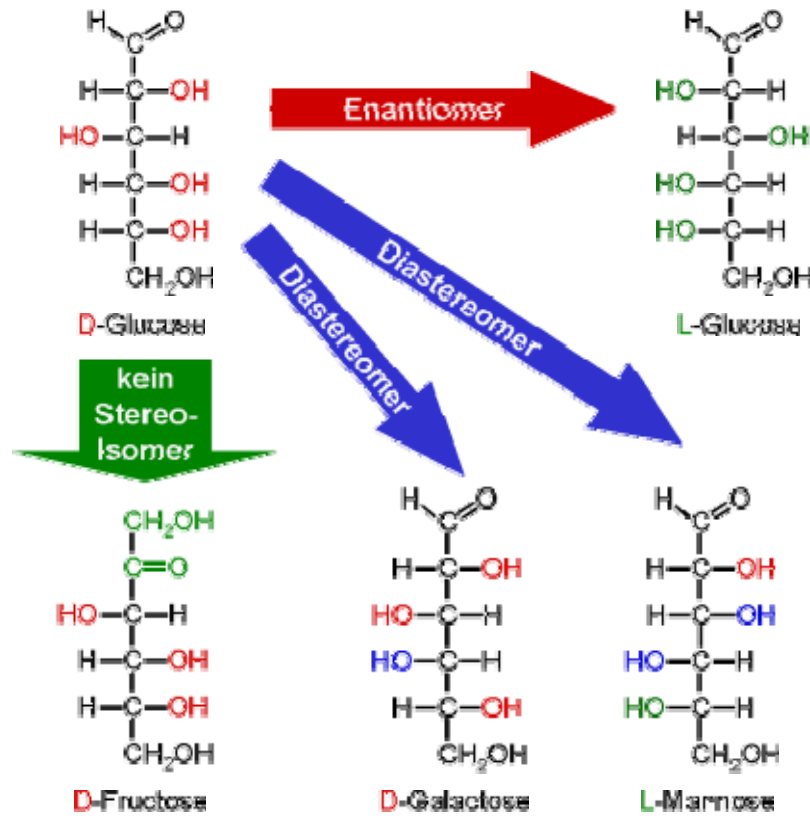
Diastereomere treten auf, wenn **in einem Molekül mehrere chirale Kohlenstoffatome vorhanden sind**. Da für jedes C-Atom zwei Konfigurationen möglich sind, ergibt sich als Gesamtzahl an Stereoisomeren bei **n** chiralen C-Atomen: **2ⁿ**. Zu jeder Verbindung gibt es jedoch nur ein Isomer, das genau dem Spiegelbild entspricht, das Enantiomer. Alle übrigen sind **Diastereomere**.

Während sich - mit Ausnahme der optischen Aktivität - die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Enantiomere nicht unterscheiden, gibt es bei den Eigenschaften der Diastereomere zum Teil deutliche Abweichungen.



<p><u>Meso-Verbindungen</u> Die meso-Weinsäure, ein Diastereomer der Milchsäure, hat eine Spiegelebene im Molekül. Beide unten abgebildeten meso-Formen sind daher identisch:</p>	<table style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td style="width: 50%;"> $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>L(+)-Weinsäure</p> </td> <td style="width: 50%;"> $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>D(-)-Weinsäure</p> </td> </tr> <tr> <td style="width: 50%;"> $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ </td> <td style="width: 50%;"> $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ </td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;"> <p>meso-Weinsäure</p> </td> </tr> </table>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>L(+)-Weinsäure</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>D(-)-Weinsäure</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	<p>meso-Weinsäure</p>	
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>L(+)-Weinsäure</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>D(-)-Weinsäure</p>						
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$						
<p>meso-Weinsäure</p>							

Diastereomere – ein weiteres Beispiel

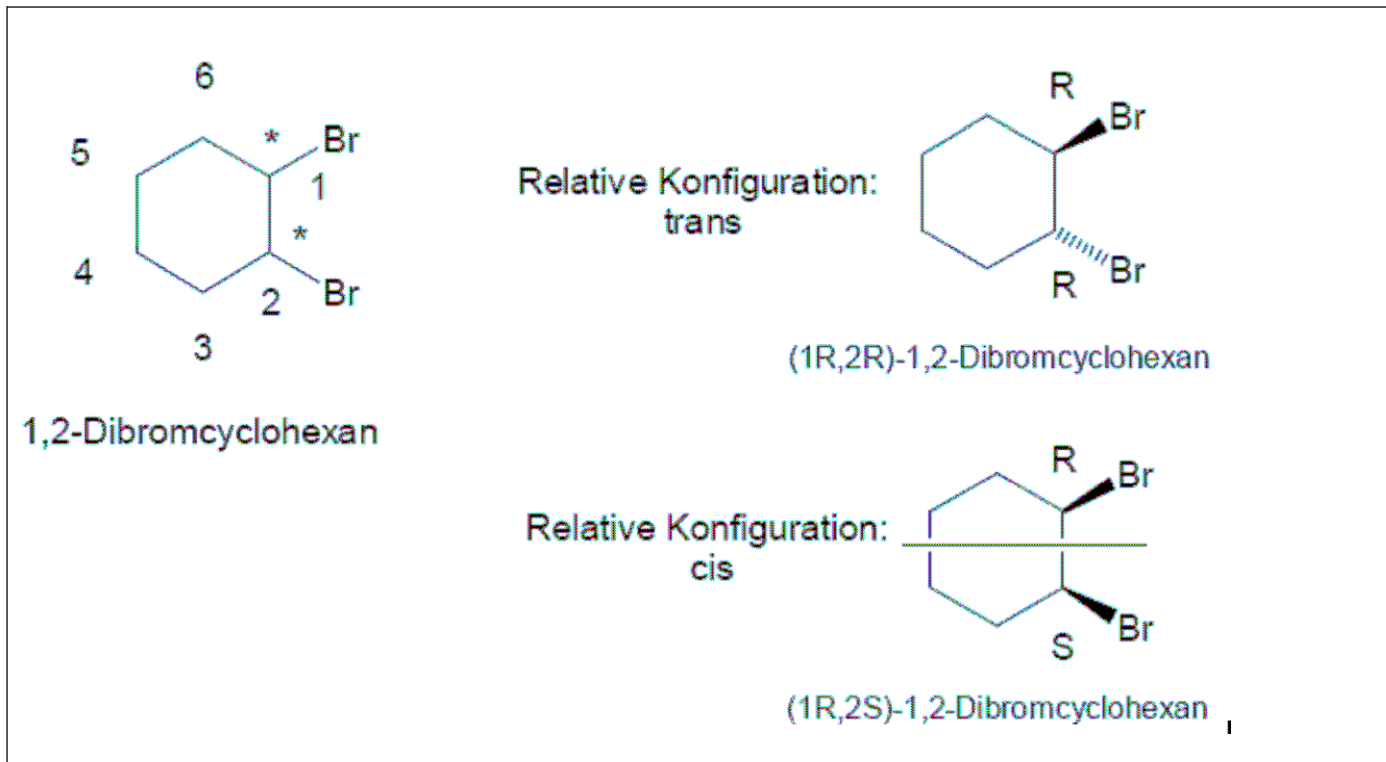


Glucose besitzt vier chirale Kohlenstoff-Atome. Sie gehört zur Gruppe der Aldohexosen (Zucker mit einer Aldehydgruppe und insgesamt sechs C-Atomen). Bei vier Chiralitätszentren ergeben sich $2^4 = 16$ Stereoisomere, es gibt also 16 verschiedene Aldohexosen. Eines dieser Isomeren ist die D-Glucose. Zur D-Glucose gibt es ein **Enantiomer**, die L-Glucose. D-Glucose und L-Glucose verhalten sich wie Bild und Spiegelbild. Die anderen 14 Aldohexosen sind zur D-Glucose (und somit auch zur L-Glucose) **Diastereomere**. Die D-Fructose ist kein Stereoisomer zur Glucose. Die Fructose gehört zu den Ketosen, besitzt also eine Keto-Gruppe im Molekül.

Auftrag: Wie viele Stereoisomere existieren im Falle der Fructose?

Relative Konfiguration:

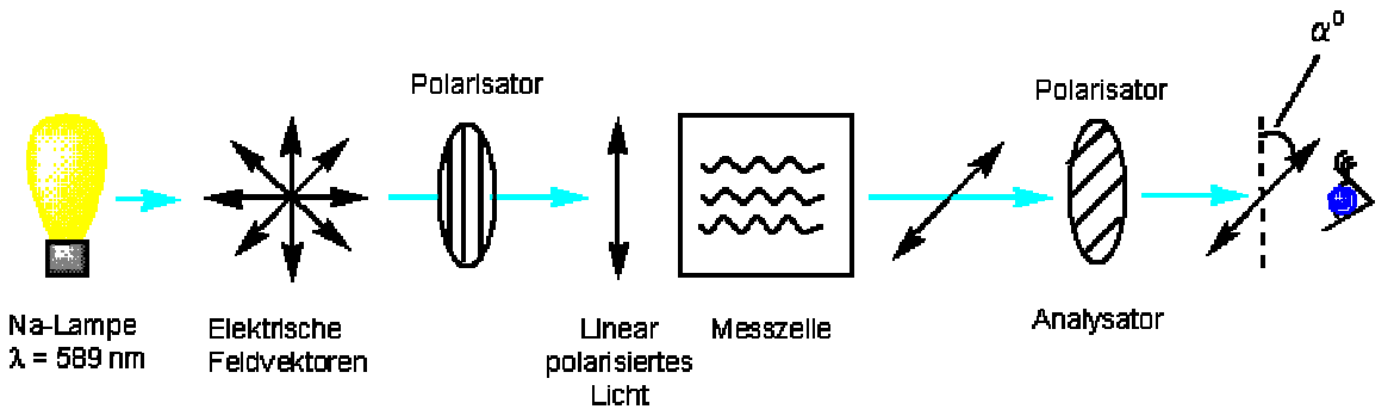
Bei Molekülen mit mehreren Chiralitätszentren wird oft nur die **relative Konfiguration** angegeben. Sie gibt nicht die Konfiguration der einzelnen Chiralitätszentren (asymmetrischen Kohlenstoff-Atome) an, sondern nur, wie sich die einzelnen Zentren zueinander verhalten.



Wie können wir nun bestimmen, welches Enantiomer welches ist ? Und wenn wir die Antwort wissen, gibt es eine Möglichkeit, wie man ein Enantiomer eindeutig benennen und es von seinem Spiegelbild unterscheiden kann?

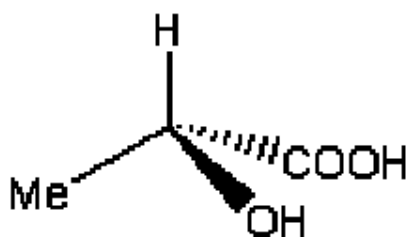
Enantiomere Moleküle sind sehr ähnlich, **weil sie identische Strukturen haben** ; d.h. identische Bindungslängen, Bindungswinkel, und deswegen denselben Energieinhalt. Aus diesem Grund **haben Enantiomere identische physikalische (Schmelzpunkt, Siedepunkt usw.) und chemische Eigenschaften, mit Ausnahme ihrer Wechselwirkung zu anderen chiralen Molekülen und Objekten**. Sie können auch nicht durch normale Verfahren (wie z.B. durch Kristallisation, fraktionierte Destillation, verschiedene chromatographische Methoden) getrennt werden

Schickt man jedoch einen Strahl von linear polarisiertem Licht durch eine Probe eines der beiden Enantiomere, wird die Schwingungsebene des einfallenden Lichtes um einen bestimmten Betrag in eine Richtung gedreht (entweder im oder gegen den Uhrzeigersinn). Wiederholt man dasselbe Experiment mit dem anderen Enantiomer, wird die Schwingungsebene um genau denselben Betrag, nur in die andere Richtung, gedreht.

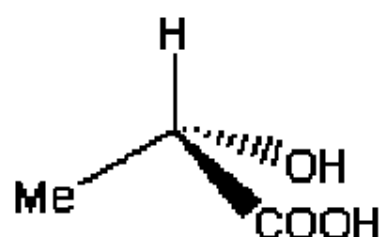


Ein Enantiomer, das die Ebene des polarisierten Lichts im Uhrzeigersinn dreht, bezeichnet man als **rechtsdrehend (dextrorotatory)** und nennt es willkürlich (+)-Enantiomer. Entsprechend ist das andere Enantiomer, das die Ebene gegen den Uhrzeigersinn dreht, das **linksdrehende (levorotatory)** oder das (-)-Enantiomer.

Beispiel:



(-) Milchsäure



(+) Milchsäure

Auftrag:

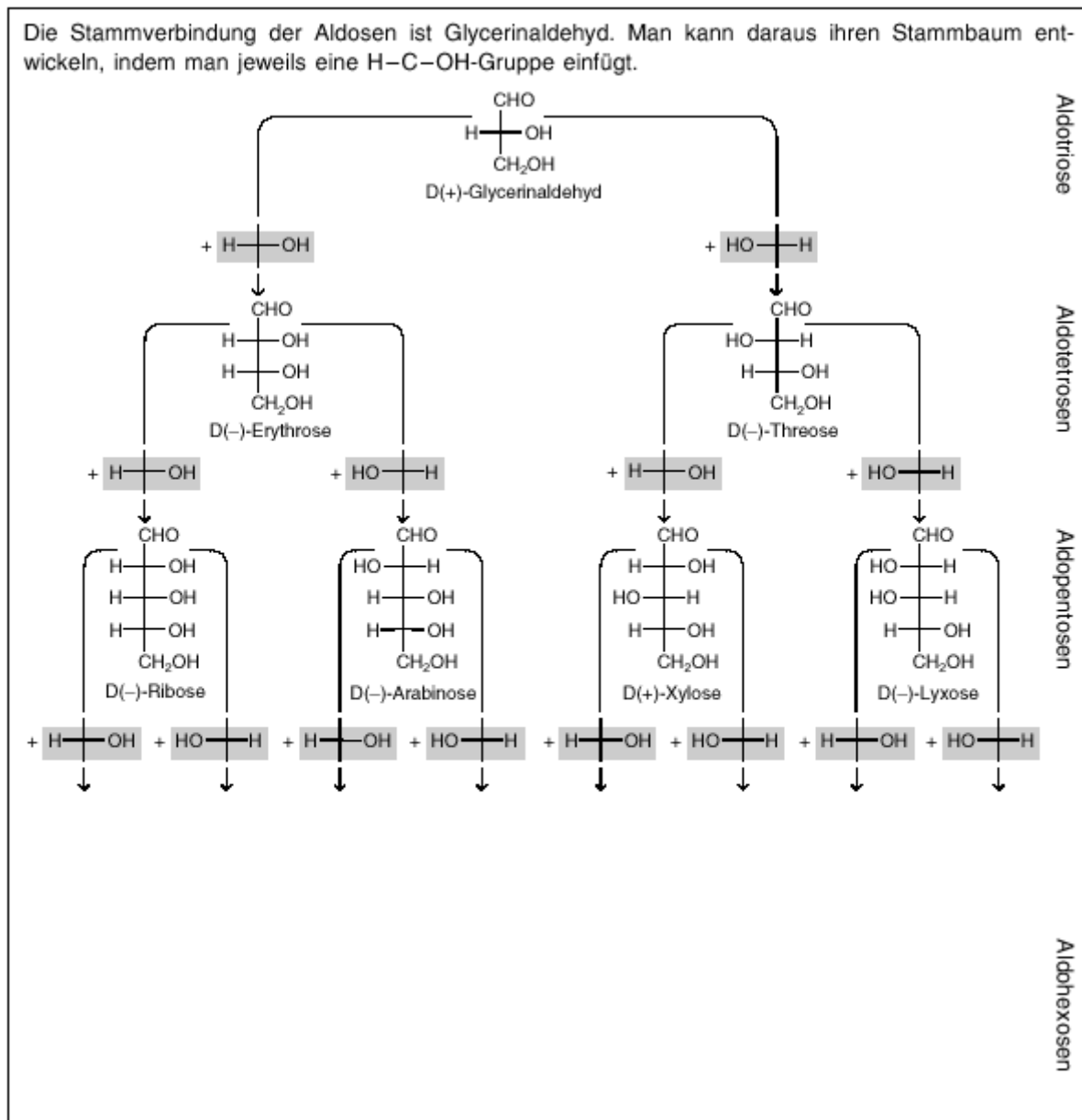
Bestimmen Sie sowohl die D/L- wie auch die R/S-Nomenklatur der beiden abgebildeten Weinsäuremoleküle.

Racemat/ Racemisierung

Bezeichnung für ein Gemisch aus gleichen Anteilen der beiden Enantiomere einer optisch aktiven Verbindung enthalten.

Die Racemisierung bezeichnet den von Louis Pasteur untersuchten **Übergang einer optisch aktiven Substanz in das entsprechende Racemat**. Die meist unerwünschten Racemisierungen treten bei organisch-chemischen Reaktionen oft ein, wenn unter dem Einfluss von Säuren oder Basen kurzfristig symmetrische Molekül-Strukturen gebildet werden. z.B. wenn sich ein Kation (Carbenium-Ion) ausbildet, das eben gebaut ist und das Herantreten

Arbeitsblatt: Der Stammbaum der Aldosen



1. Ergänzen Sie den Stammbaum um die Projektionsformeln aller D-Aldohexosen. Verwenden Sie dabei die gleiche Aufbau-logik, wie sie beim Aufbau des Stammbaumes bis zu den Aldopentosen angewandt wurde.

2. Beschriften Sie die Aldohexosen von links nach rechts mit den Namen: Allose, Altrose, Glucose, Mannose, Gulose, Idose, Galactose, Talose (Merkhilfe: Alle Alten Gänse Möchten Gern Im Garten Tanzen).

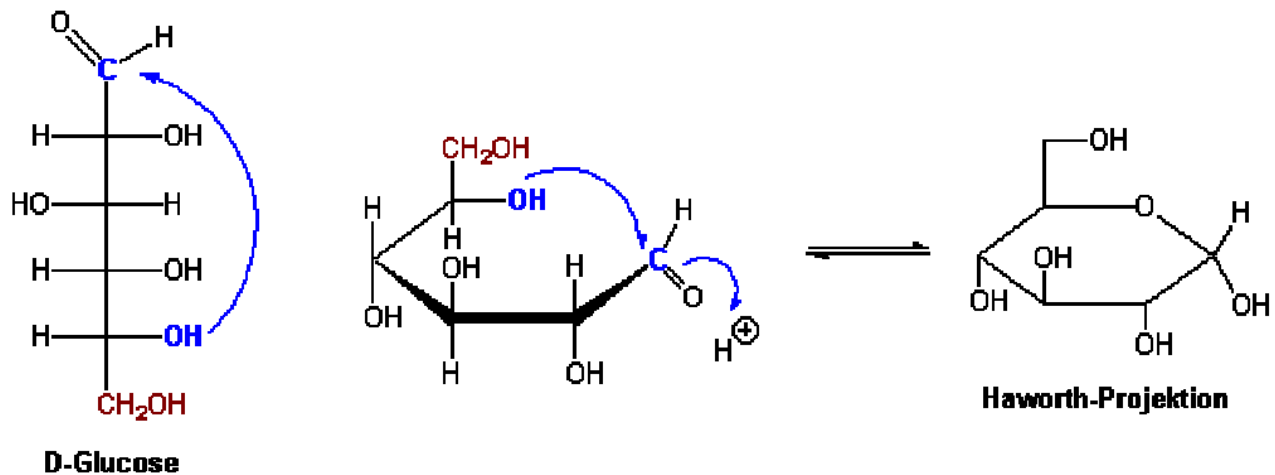
Überprüfen Sie Ihre Beschriftung anhand eines Lehrbuches für Organische Chemie.

3. Markieren Sie alle asymmetrischen C-Atome.

4. Wie viele stereoisomere Aldohexosen erwarten Sie bezogen auf D(+)-Glycerinaldehyd und L(-)-Glycerinaldehyd?

Von der Ketten zur Ringform

In wässriger Lösung reagieren die Hydroxylgruppen der Pentosen und Hexosen mit der Carbonylgruppe desselben Moleküls. Es bildet sich ein cyclisches Halbacetal.



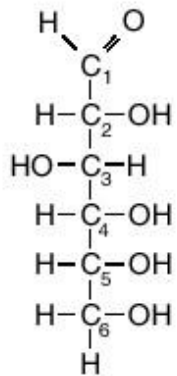
D-Glucose: Bezieht sich auf die Anordnung der OH-Gruppe an dem asymmetrischen C-Atom, das von der Carbonylgruppe am weitesten entfernt ist!

Aus den Hexosen werden dabei meist Sechsringe gebildet. Diese nennt man Pyranosen. Kohlenhydrate mit einer Ringgröße von 5 Atomen werden Furanosen genannt. Sie bilden sich aus Ketohehexosen (z.B. Fructose).

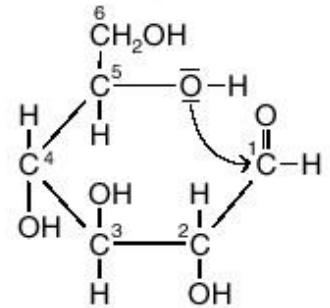
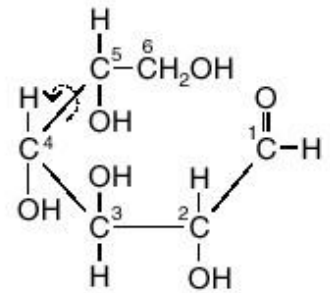
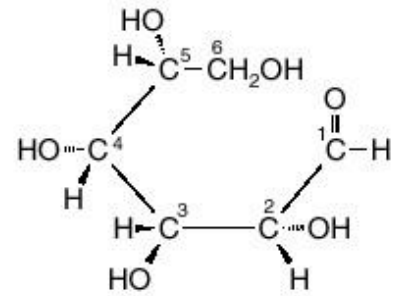
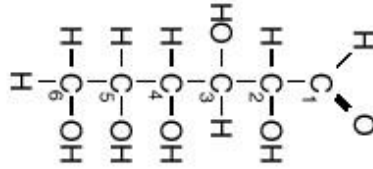
Aufgaben:

- (1) Welche C-Atome werden über eine „Sauerstoffbrücke“ bei der Ringbildung verknüpft?
- (2) Streichen Sie die falsche Antwort durch : OH-Gruppen, die in der Fischer-Projektion links liegen, liegen in der Haworth-Projektion **oberhalb / unterhalb** des Ringes.
- (3) Welche beiden funktionellen Gruppen reagieren zu intramolekularen Halbacetalen?

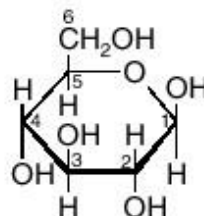
Arbeitsblatt: Von der Kettenform zur Ringform der Glucose



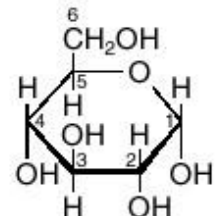
FISCHER-Projektionsformel



HAWORTH-Formeln



Halbacetal



Bauanleitung:

A Bauen Sie mit Hilfe eines Modellbaukastens zunächst eine Kette aus sechs Kohlenstoff-Atomen. Ergänzen Sie dann die funktionellen Gruppen und die Wasserstoff-Atome. Orientieren Sie sich dabei an der FISCHER-Projektionsformel der D-Glucose.

B Legen Sie nun das Modell waagrecht; das C-1-Atom soll dabei rechts stehen. Drehen Sie dann die C-Atome 3 und 5 so, dass eine in sich gekrümmte Kohlenstoff-Kette entsteht, bei der das C-Atom 6 nahe beim C-Atom 1 steht. Drehen Sie nun das C-Atom 5 um 90° um die C-4/C-5-Bindung. Die OH-Gruppe des C-Atoms 5 kommt dadurch in der Nähe des C-Atoms 1.

C Verknüpfen Sie nun die Hydroxyl-Gruppe des C-5-Atoms mit dem C-1-Atom zu einem intramolekularen Halbacetal.

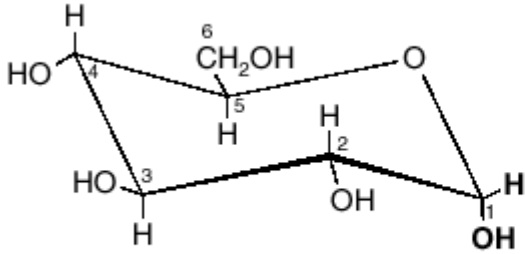
Aufgaben:

1. Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Stellung der OH-Gruppen in der FISCHER-Projektion und der Lage der OH-Gruppen in der HAWORTH-Formel?
2. Erläutern Sie, weshalb in der Ringform zwei Isomere vorliegen.
3. Benennen Sie die Isomere.

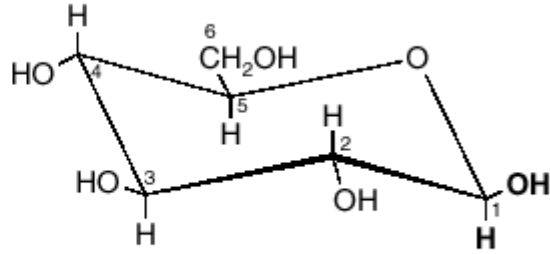
Arbeitsblatt: Anomere einfacher Zucker

Wird die Aldehydform der Glucose zu einem Ring geschlossen, entsteht ein zusätzliches asymmetrisches C-Atom, das zu zwei weiteren isomeren Glucose-Molekülen führt.

Die beiden ringförmigen Isomere der Glucose nennt man auch **Anomere**. In der folgenden Abbildung sind diese beiden Anomere in der **Sesselform** dargestellt.

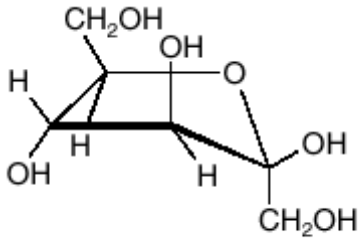


α -D-Glucopyranose



β -D-Glucopyranose

1. Geben Sie die HAWORTH-Formeln der beiden anomeren Glucose-Moleküle an.
2. Wie kann man die beiden Anomere experimentell unterscheiden?
3. Geben Sie die Formeln der beiden anomeren Fructopyranose-Moleküle in der Sesselform an.



-
- Wie entstehen aus zwei Monosacchariden Disacchariden bzw. Polysaccharide? (Schulbuch)
 - Was ist Stärke? Wie lassen sich P () isen?)

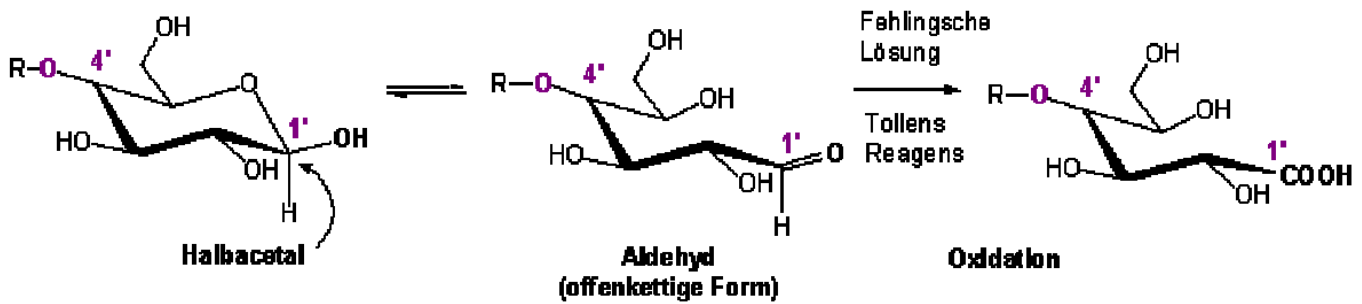


Arbeitsblatt fehlt!

Reduzierende und nicht-reduzierende Disaccharide

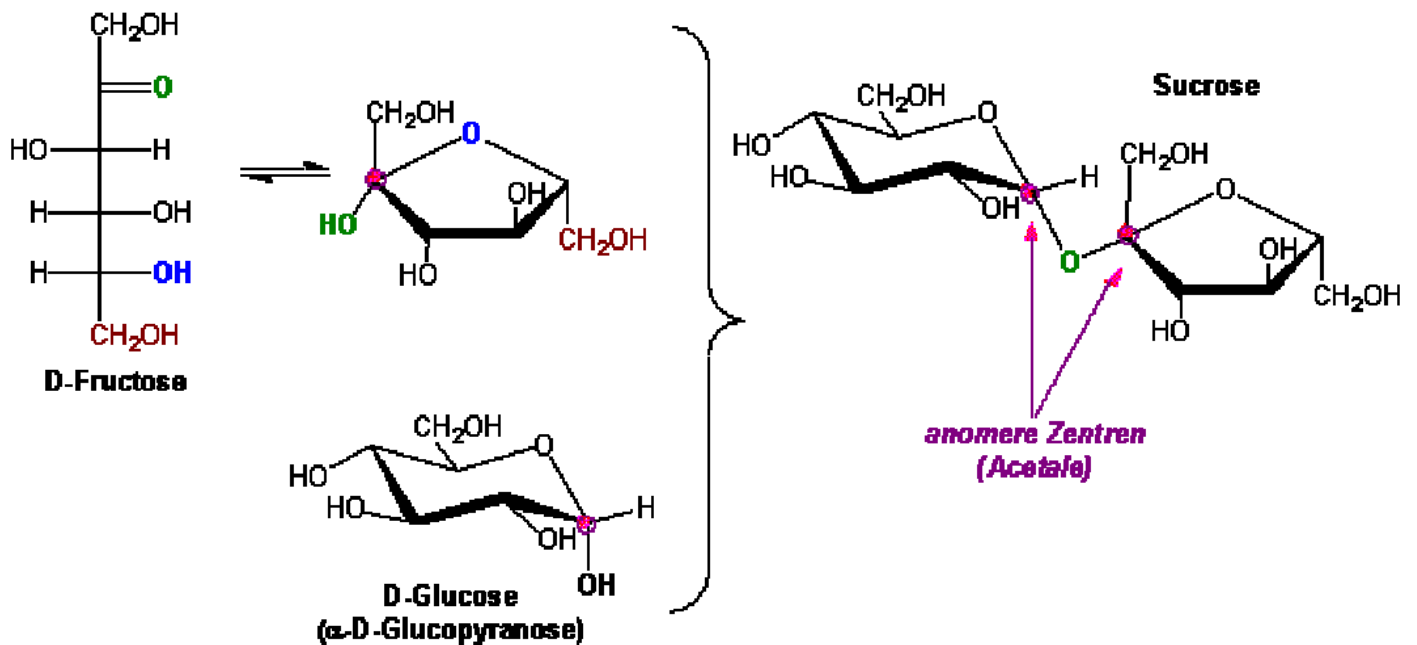
Nur wenn das anomere Kohlenstoffatom nicht „verbrückt“ ist, hat das Disaccharid reduzierende Eigenschaften:

Beispiel:



Saccharose, der gewöhnliche Haushaltszucker, ist ein Disaccharid mit den folgenden Eigenschaften:

- nach Säure-Hydrolyse erhält man Glukose und Fructose.
- es ist ein nichtreduzierender Zucker!
- man beobachtet keine Mutarotation!

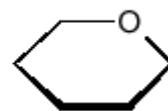
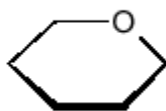
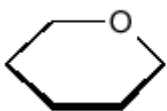


Mutarotation

In wässriger Lösung stellt sich bei reduzierenden Zuckern ein Gleichgewicht zwischen der α- und der β-Form ein. Anomere C-Atome sind chiral, daher ändert sich der Drehwert einer solchen Zuckerlösung, bis er ein bestimmtes Gleichgewicht erreicht hat.

Struktur des Disaccharids	Trivialnamen der Monomere	Verknüpfung	Trivialname des Disaccharids
			<input type="checkbox"/> reduzierend <input type="checkbox"/> nicht reduzierend
			<input type="checkbox"/> reduzierend <input type="checkbox"/> nicht reduzierend
			<input type="checkbox"/> reduzierend <input type="checkbox"/> nicht reduzierend
			<input type="checkbox"/> reduzierend <input type="checkbox"/> nicht reduzierend

1. Nummerieren Sie die C-Atome in den Hexose-Resten und markieren Sie die glykosidischen C-Atome und die glykosidischen Bindungen.
2. Füllen Sie die freien Tabellenspalten aus. Kreuzen Sie an, ob das Disaccharid reduzierend wirkt oder nicht.
3. Die in der Tabelle dargestellten Disaccharide enthalten insgesamt drei verschiedene Hexose-Reste. Vervollständigen Sie die unten abgebildeten Sechsringe zu den HAWORTH-Formeln dieser Monomere und benennen Sie die Moleküle.

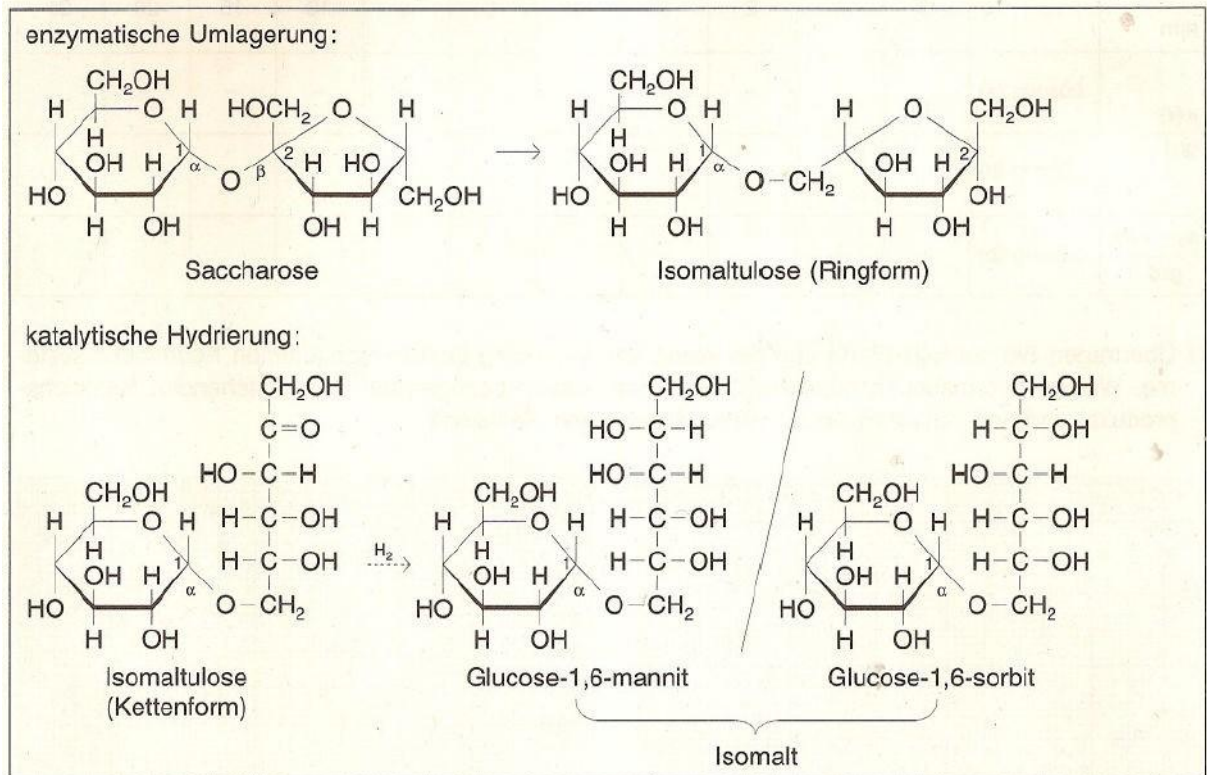


Isomalt – ein „halber“ Zucker

Aus verschiedenen Gründen gewinnen Zuckeraustauschstoffe zunehmend an Bedeutung:

- als Süßungsmittel für Zuckerkrankte
- als Süßungsmittel mit geringer Karies- Gefahr
- als Süßungsmittel in kalorienreduzierter Nahrung

Isomalt ist ein solcher Zuckeraustauschstoff. Isomalt ähnelt in seinem Geschmack und in den Verarbeitungsmöglichkeiten der Saccharose, genügt aber auch oben genannten Anforderungen. Die Herstellung von Isomalt erfolgt in zwei Schritten: Im ersten Schritt wird Saccharose enzymatisch in Isomaltulose umgewandelt. Im zweiten Schritt erfolgt eine katalytische Hydrierung. Dabei erhält man ein äquimolares Gemisch von Glucose-1,6-mannit und Glucose-1,6-sorbit. Dieses Gemisch hat vom Hersteller den Namen Isomalt bekommen.



Aufgaben:

1. Nenne die Verknüpfung und die Monosaccharid- Bausteine der Isomaltulose.
2. Vergleiche den Verlauf der Fehlingschen- Probe bei Saccharose und Isomaltulose.
3. Zu welcher chemischen Stoffklasse gehören Mannit und Sorbit? Gib an, wieso bei der katalytischen Hydrierung diese zwei Produkte entstehen.
4. Die Wirkung von Isomalt als Zuckeraustauschstoff beruht auf der 1,6 – Verknüpfung der beiden Monosaccharid- Bausteine. Diese Verknüpfung ist gegenüber Verdauungsenzymen und Säuren wesentlich stabiler als die 1,2- Verknüpfung im Saccharose- Molekül. Welche Auswirkungen hat dieser Unterschied in der Stabilität auf den Organismus?

Hydrolyse von Disacchariden –eine Beispielaufgabe:

Eine Lösung von Saccharose in Wasser wird mit konzentrierter Ethansäure (Essigsäure) versetzt und einige Minuten lang bei einer Temperatur von $\approx 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten.

a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die dabei ablaufende Reaktion unter Verwendung der HAWORTH-Formeln

und geben Sie die Namen der Reaktionsprodukte an. Wie bezeichnet man diese Reaktion?

b) Der Ablauf dieser Reaktion kann mit dem Polarimeter überprüft werden. Woran erkennen Sie, dass die Reaktion vollständig abgelaufen ist?

Lösungen:

nebeneinander vor.

In Abhängigkeit vom pH-Wert können diese Ionen in einer Gleichgewichtsreaktion ineinander übergehen. Der pH-Wert, bei welchem die Konzentration an Zwitterionen am höchsten ist, wird als isoelektrischer Punkt einer Aminosäure

bezeichnet, der für jede Aminosäure spezifisch ist.

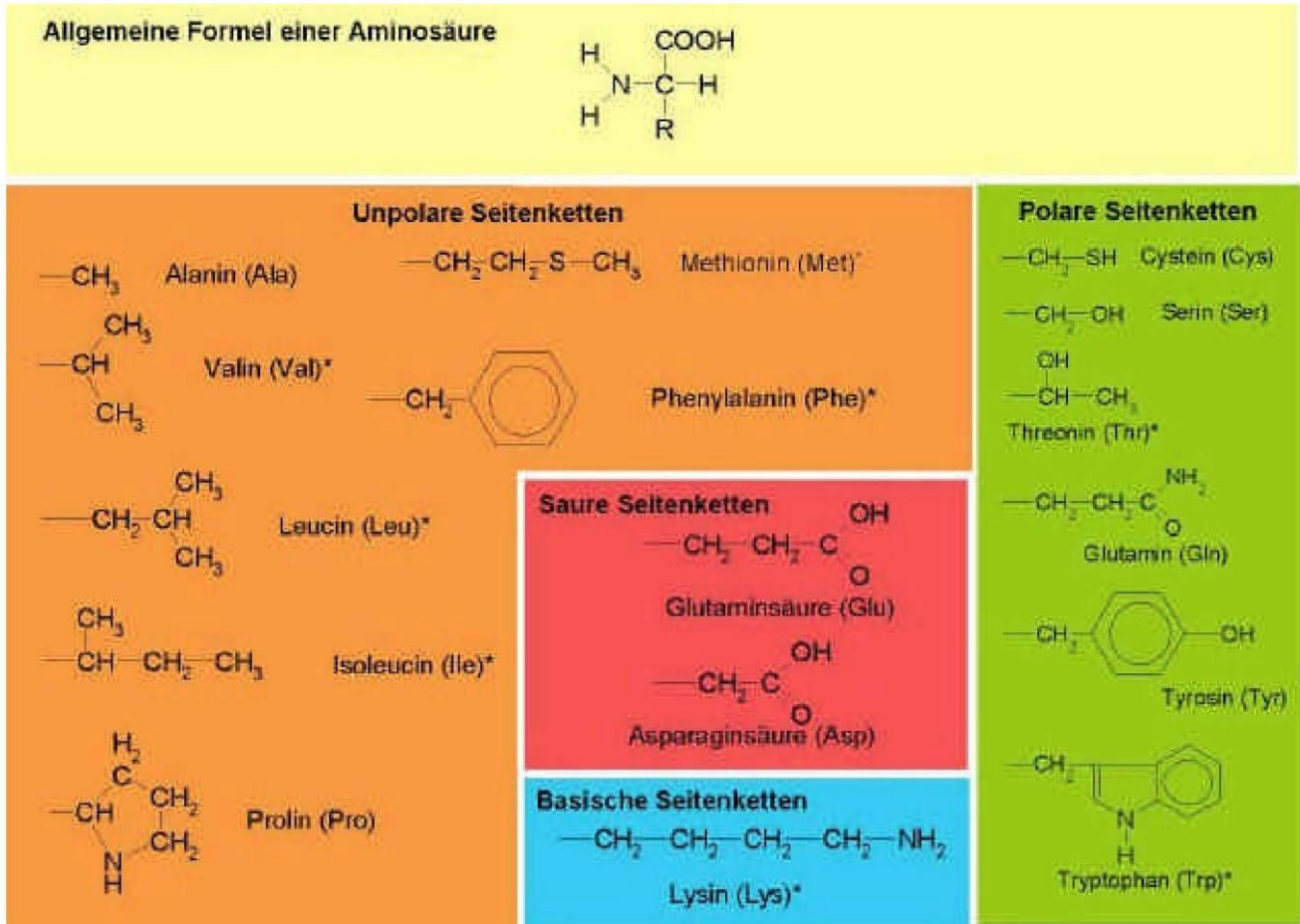
Kohlenstoffatom. Eine Ausnahme ist das Glycin, welches als einzige Aminosäure kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt. Die in der Natur vorkommenden

Proteine sind ausschließlich aus Aminosäuren der L- Reihe aufgebaut.

Seitenketten, sowie basische und saure Reste. **Unpolare Seitenketten** enthalten

Kohlenwasserstoff-Reste, welche der Aminosäuren hydrophobe Eigenschaften verleihen.

Aminosäuren mit polaren Resten hingegen sind hydrophil. **Saure Aminosäuren** tragen in ihrer Seitenkette eine zusätzlich Carboxyl-Gruppe, wohingegen **basische Aminosäuren** eine weitere Amino-Gruppe besitzen.



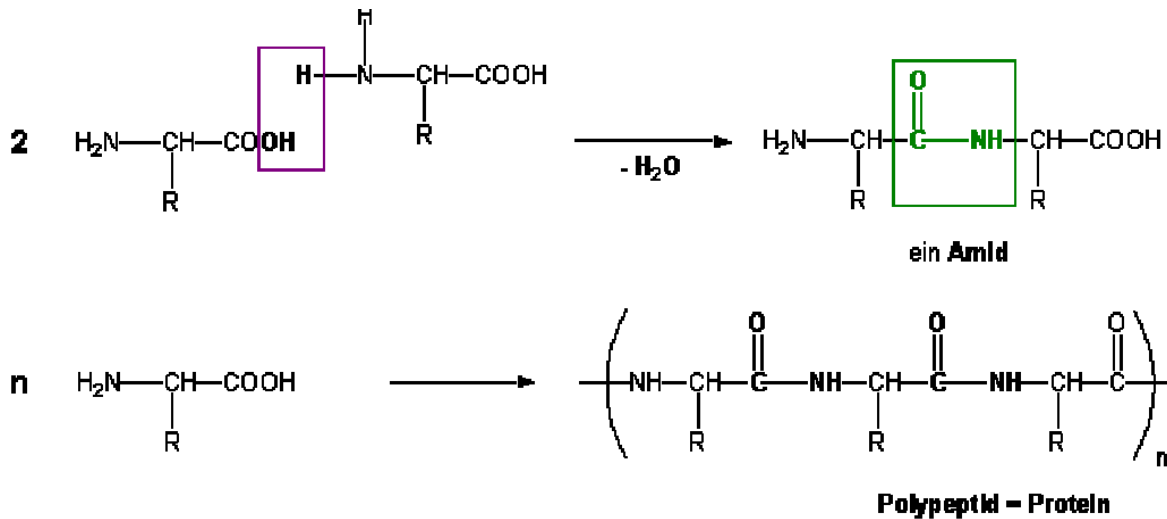
Aufgaben zum Schulbuch:

- (1) Welche zwei funktionellen Gruppen weisen alle **Aminosäuren** auf (Namen und Strukturformeln)?
- (2) In welcher **Stellung zueinander liegen beide Gruppen vor?**
- (3) Zeichnen Sie die **allg. Strukturformel** der Aminosäuren (R = Rest)!
- (4) Zeichnen Sie die **Strukturformeln der ersten vier Aminosäure!**
- (5) Was sind **basische Aminosäuren**, was sind **saure Aminosäuren**?
- (6) In welcher Form liegen Aminosäuren sowohl im wässrigen Zustand wie auch in fester Form vor. Zeichnen Sie die drei ionischen Strukturen der Aminosäure **Alanin** in wässriger Lösung!
- (7) Was sind **Ampholyte**? Was ist ein **pH-Puffer-System**?
- (8) Was passiert bei **Zugabe von H⁺-Ionen** (= Erniedrigung des pH-Wertes) zur Aminosäure **Glycin**, was bei **Zugabe von OH⁻-Ionen**? (Jeweils Erklärungen und Reaktionsgleichungen).

Peptide

Peptide sind natürliche Makromoleküle, die durch Aneinanderreihung von bis zu 100 Aminosäuren gebildet werden (mehr als 100 Aminosäuren: Proteine). Unterteilt werden die Peptide in **Oligopeptide** (bis 20 Aminosäuren) und **Polypeptide** (21-99 Aminosäuren).

Das strukturtypische Merkmal eines Peptids ist die so genannte Peptidbindung bzw. Carbonsäureamid-Gruppe $-\text{CO}-\text{NH}-$, die bei der Kondensation von Aminocarbonsäuren entsteht, wenn die Carboxy-Gruppe ($-\text{COOH}$) einer Aminosäure mit der Amino-Gruppe einer anderen Aminosäure unter Wasser-Abspaltung reagiert:



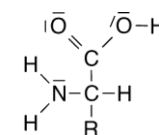
Die Länge dieser Ketten kann dabei von ca. 40 bis zu über 4.000 Aminosäuren variieren.

Die chemische Synthese von Proteinen spielt u.a. in der Pharmaindustrie eine große Rolle, so werden z.B. Hormonpräparate häufig chemisch hergestellt. Aber auch die Entwicklung neuartiger Medikamente erfolgt auf dieser Grundlage. An dieser Stelle soll auf die chemische Synthese von Fuzeon (Enfuvirtid, T20), einem AIDS-Medikament näher eingegangen werden. Fuzeon ist ein Peptid, bestehend aus 36 Aminosäuren. Es bindet an die Oberflächenproteine des HI-Virus und verhindert so dessen Bindung an T-Lymphozyten. Dadurch kann die Virusmenge im Blut infizierter Personen niedrig gehalten werden (Bruckdorfer, 2004).

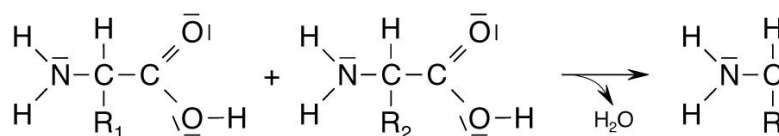
Beispiel - Aminosäuresequenz des Fusionshemmers Fuzeon :

THR-SER-LEU-ILE-HIS-SER-LEU-ILE-GLU-GLU-SER-GLN-ASN-GLN-GLN-GLU-LYS-ASN-GLU-GLN-GLU- LEU-LEU-GLU- LEU-ASP-LYS-TRP-ALS-SER-LEU-LEU-TRP-ASN-TRP-PHE-NH₂

Proteine und die Peptidbindung

Allgemeine Formel einer Aminosäure	Seitengruppe -R	Name der Aminosäure (Abkürzung)
	-H	Glycin (Gly)
	-CH ₃	Alanin (Ala)
	-CH ₂ OH	Serin (Ser)
	-CH(CH ₃) ₂	Valin (Val)
	-CH ₂ SH	Cystein (Cys)

Eine Peptidbindung entsteht durch Kondensation der Carboxyl-Gruppe eines Aminosäure-Moleküls mit der Amino-Gruppe eines zweiten Aminosäure-Moleküls:



Ergänzen Sie:

Die Peptidbindung – ein mesomeres System:



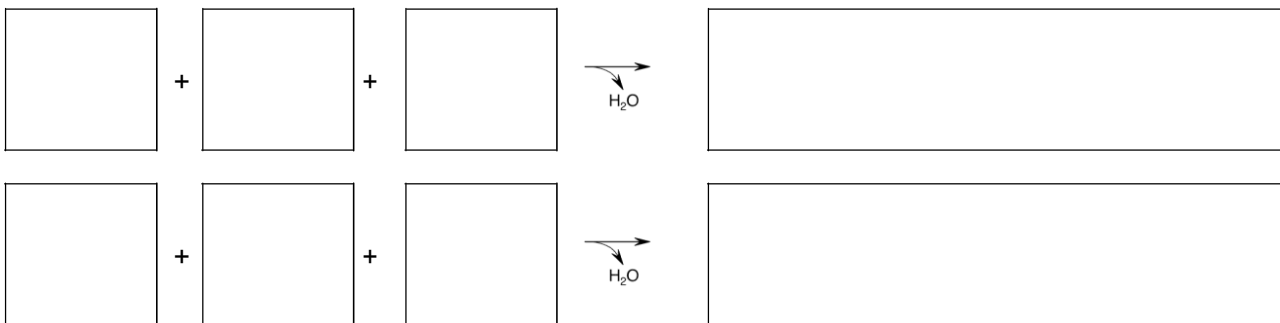
Peptide, die durch Verknüpfung von zwei bzw. drei Aminosäure-Molekülen entstehen, bezeichnet man als *Dipeptide* bzw. *Tripeptide*. Liegt die Zahl der Bausteine zwischen vier und zehn, so spricht man von *Oligopeptiden*. In **Polypeptiden** sind zwischen 10 und 100 Aminosäure-Moleküle verknüpft. Erst ab 100 Aminosäure-Bausteinen spricht man von **Proteinen**.

Jedes Peptid weist an den Enden der Aminosäure-Kette eine Carboxyl-Gruppe und eine Amino-Gruppe auf. In Formeln schreibt man die Aminosäure mit der freien Amino-Gruppe („N-terminale Aminosäure“) nach links, diejenige mit der freien Carboxyl-Gruppe („C-terminale Aminosäure“) nach rechts.

Will man ein Protein aus 100 Aminosäure-Bausteinen herstellen, so hat man bei Verwendung der 20 verschiedenen, in der Natur vorkommenden Aminosäuren 20^{100} ($= 1,3 \cdot 10^{130}$) unterschiedliche Möglichkeiten für die Abfolge der Bausteine.

1. a) Vervollständige die Reaktionsgleichungen für die Bildung der beiden Tripeptide Alanylserylglycin (Ala · Ser · Gly) und Glycylserylalanin (Gly · Ser · Ala).

b) Markiere die Peptidbindungen sowie das N- und das C-terminale Ende beider Tripeptide und zeige so, dass es sich um zwei verschiedene Tripeptide handelt.



2. Bestimme die Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten für die Bildung eines Tripeptids auf der Basis der zwei Aminosäuren Alanin und Glycin. Auch die Verknüpfung gleichartiger Moleküle ist hierbei möglich, z.B. Ala · Ala · Ala.

Aufgaben:

- (1) Was sind **Proteine**? Zeichnen Sie einen Strukturausschnitt und markieren Sie die **Peptid-Gruppe!**
- (2) Begründen Sie anhand von Strukturformeln, warum die Peptid-Gruppe bzw. Peptid-Bindung relativ stabil ist. Wie bezeichnet man dieses Phänomen?
- (3) Zeichnen Sie die Strukturformel des **Dipeptides**, welches sich aus **Alanin** und **Glycerin** ergibt!
- (4) Informieren Sie sich über die **Biuret-Reaktion** (Schulbuch, Seite 386 – Versuch 3). Wozu dient diese? Welche Chemikalien werden eingesetzt?

Versuche zum Thema Proteine

Nachweisreaktionen für Aminosäuren und Eiweiße -> Hierzu in jedem Fall: Biuret-Reaktion und Xanthoprotein-Reaktion phänomenologisch

Herstellung einer Protein-Lösung:

- 1) Zwei rohe Eier werden aufgeschlagen. Das Eiklar wird vom Eigelb getrennt. Das Eiklar wird in ein Becherglas 250 ml gegeben, das Eigelb wird verworfen.

- 2) Nun setzt man aus einem Messzylinder 50 ml Wasser zu und rührt mit einem Glasstab kräftig um. Dann lässt man das Becherglas etwa eine Minute lang ruhen.
- 3) Die obere Phase wird vorsichtig in ein frisches Becherglas 100 ml abdekantiert. Tritt keine sichtbare Phasen-Trennung ein, so wird das ganze Gemisch weiterverwendet.

(a) Xanthoprotein-Reaktion:

- 1) In ein Reagenzglas wird etwa 2 cm hoch Protein-Lösung aus **(a)** gegossen.
- 2) Dazu setzt man fünf Tropfen konzentrierte Salpetersäure (Vorsicht! Ätzend!). Was kann beobachtet werden?
- 3) Nun erhitzt man das Glas über dem Bunsenbrenner (Vorsicht!). Was kann beobachtet werden?

(b) Nachweis von Proteinen durch die Biuret-Probe:

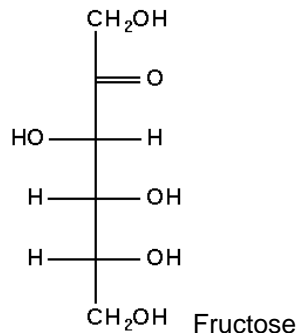
- 1) In ein Reagenzglas gibt man etwa 2 cm hoch Protein-Lösung aus **(a)**.
- 2) Dazu gibt man etwa halb so viel Natronlauge 1 mol/l und schüttelt um (Vorsicht!).
- 3) Zum Schluss tropft man noch 10 Tropfen Kupfer(II)-sulfat-Lösung 0.1 mol/l zu. Dann schüttelt man um. Ist nichts zu beobachten, erhitzt man über der Bunsenbrenner-Flamme.

Übungsaufgaben zu den Themen Stereochemie und Naturstoffe

Kohlenhydrate

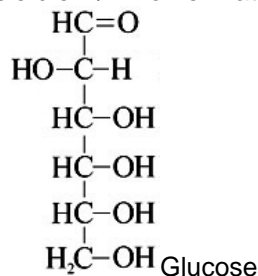
Aufgabe 1:

- (a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung zur Reaktion von Fehlingscher Lösung mit Fructose (mit Projektionsformeln nach *Fischer*).
- (b) Handelt es sich bei der abgebildeten Fructose um die D- oder um die L-Form.



Aufgabe 2:

Galactose ist ein Diastereomeres von Glucose. Beide unterscheiden sich in der Position der OH-Gruppe am vierten C-Atom. Beschreiben Sie die Strukturen der beiden **Enantiomere** von Galactose mit Projektionsformeln nach *Fischer* und geben sie die D/L-Nomenklatur an.



Aufgabe 3:

Beschreiben Sie die Strukturen der beiden Anomere von D-Galactose (siehe vorhergehende Aufgabe) mit Formeln nach *Harworth*.

Aufgabe 4:

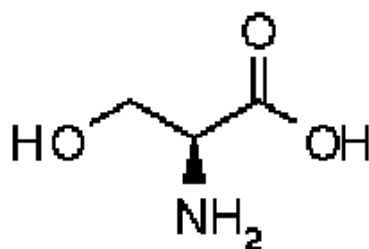
Geben Sie einen kurzen Ausschnitt aus einem Stärkemolekül mit Strukturformel an beschreiben und erklären Sie den Iod-Stärkenachweis.

Aufgabe 5:

Von den vielen Mono- und Disacchariden kommen in natürlichen Produkten in größeren Mengen nur die D-Glucose, die Saccharose, die Maltose und die Lactose vor. Von diesen genannten Mono- und Disacchariden sind jeweils wässrige Lösungen hergestellt worden und in fünf Messkölbchen gefüllt worden. Welche der Lösungen reagieren mit dem Fehling-Nachweis negativ. Begründen Sie!

Aminosäuren

Aufgabe 6:



ser s Serin

Geben Sie die Formel der beiden Enantiomeren von Serin in der Fischer-Projektion an. Benennen Sie beide Enantiomere eindeutig.

Aufgabe 7:

Die Biuret-Reaktion ist eine Nachweisreaktionen für Aminosäuren, Peptide und Proteine. Erläutern Sie, welche Reagenzien jeweils eingesetzt werden und beschreiben Sie diese Nachweisreaktionen.

Aufgabe 8:

Geben Sie die Strukturformeln der Aminosäuren Alanin in der Form an, in der sie (a) in einer Pufferlösung bei pH-Wert 6 vorliegt (warum trübt sich hier die Lösung?), (b) bei einem pH-Wert von 1 und (c) bei einem pH-Wert von 14 vorliegt.

Peptide

Aufgabe 9:

Geben Sie eine Strukturformel eines Tripeptids aus Serin (Ser), Alanin (Ala) und Threonin (Thr) an. Geben Sie die Formeln drei weiterer solcher Tripeptide mit den drei genannten Aminosäuren an unter Verwendung der üblichen Kurzbezeichnungen der Aminosäuren (**Aminosäuren im Schulbuch auf Seite 373**).

Aufgabe 10:

Skizzieren Sie die Struktur des Dipeptids Ala-Ala. Dabei sollen die beiden Methylgruppen nur mit einem R (für Rest) dargestellt werden. Ergänzen Sie in der Skizze die Hybridisierung aller Kohlenstoffatome. Eine freie Drehbarkeit der C-N-Bindung in der Peptidgruppe ist nicht gegeben. Geben Sie dafür eine Erklärung unter Verwendung von Strukturformeln.

Fette

Aufgabe 11:

Geben Sie die Strukturformel eines Triglycerids an mit den Fettsäuren Octadecansäure, Hexadecansäure und Octadeca-9-ensäure.

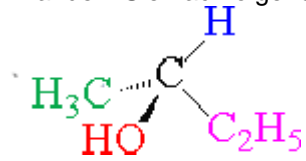
Aufgabe 12:

Formulieren Sie den Mechanismus zur Reaktion des Broms mit 2-Buten.

Stereochemie

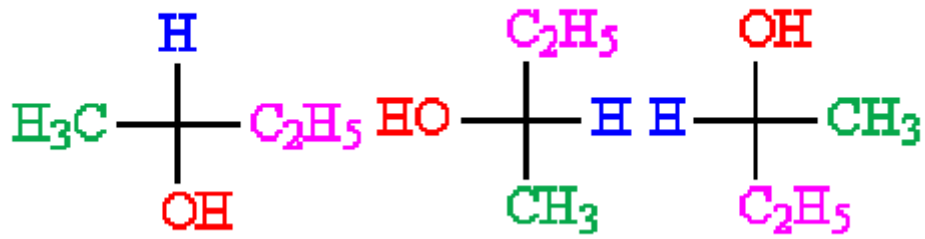
Aufgabe 13:

Wandeln Sie nachfolgende Verbindung in eine Fischer-Projektion um:



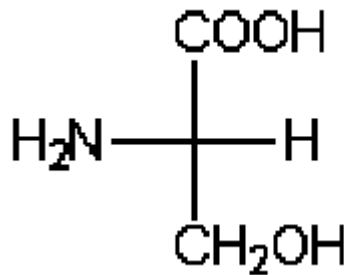
Aufgabe 14:

Überprüfen Sie, ob die folgenden drei Verbindungen identische Moleküle oder Enantiomere darstellen:



Aufgabe 15:

Bezeichnen Sie folgende Verbindungen mit der (R/S)-Nomenklatur (Zusatz: Handelt es sich um eine polare oder unpolare Aminosäure?)



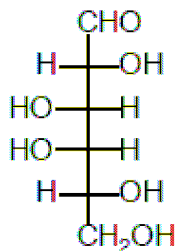
Aufgabe 16:

Einige Verbindungen mit zwei oder mehr Stereozentren haben durch ihre speziellen Symmetrie-Eigenschaften weniger als die zu erwartenden 2^n Stereoisomere, da sie eine Spiegelebene im Molekül aufweisen. Ein Beispiel dafür ist die Weinsäure, die statt vier nur drei Stereoisomere hat.

- Zeichnen Sie alle vier Stereoisomere der Weinsäure (Fischer-Projektionen!)
- Bei welchen beiden Stereoisomeren handelt es sich um identische Verbindungen bzw. meso-Formen. Zeichnen Sie die Spiegelebene ein
- Benennen Sie: L-Weinsäure, D-Weinsäure, meso-Weinsäure
- Stellen D- und L-Weinsäure Diastereomere oder Enantiomere dar
- Stellen D-Weinsäure und meso-Weinsäure Diastereomere oder Enantiomere dar und begründen sie.

Aufgabe 17:

Nachfolgend ist die Fischer Projektion der Galactose abgebildet.



- Markieren Sie alle asymmetrischen C-Atome. Maximal an Stereoisomeren?
- Handelt es sich um D- oder die L-Galactose. Begründen Sie.

Zusatzauftrag:

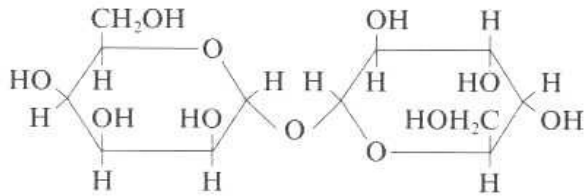
- Schreiben Sie die α -Galactose als cyclische Struktur in einer Sessel oder Haworth Projektion (eine Darstellung ist ausreichend).
- Erklären Sie den Mechanismus der Cyclisierung. Anstelle des ganzen Zuckermoleküls können Sie als Modell die Reaktion eines Aldehyds mit einem Alkohol in Gegenwart von Säure benutzen.

Aufgabe 18:

D-Mannose ist ein in Orangenschalen vorkommendes Monosaccharid und D-Talose zählt zu den selten in der Natur vorkommenden Zuckern. Die Moleküle der D-Mannose unterscheiden sich von D-Glucosemolekülen in der Konfiguration am Kohlenstoffatom Nr. 2. D-Talosemoleküle haben an den Kohlenstoffatomen Nr. 2 und Nr. 4 eine andere Konfiguration als D-Glucosemoleküle.

- Geben Sie die Strukturformeln der Moleküle von D-Mannose und D-Talose in Fischer-Projektion an.
- Zeichnen Sie die Strukturformeln von α -D-Mannopyranose und β -D-Talopyranose. Verwenden Sie für diese Darstellung die Haworth-Projektion.
- Gegeben ist die Strukturformel eines **Disaccharids**.

Kapitel 5: Naturstoffe



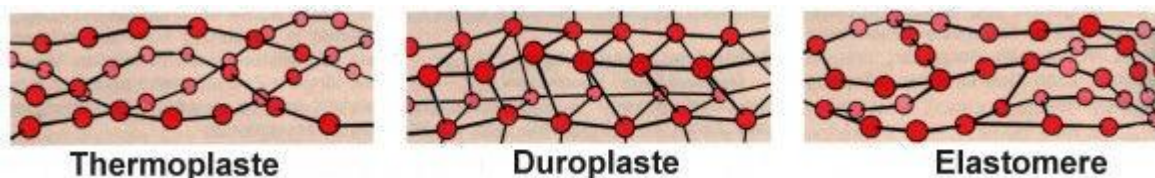
- Zeichnen Sie die Strukturformeln der Monosaccharidbausteine (Haworth-Projektion), aus denen dieses Molekül entstanden ist.

Naturstoffe

- Beschreiben Sie, wie sich das Disaccharid und die β -D-Talopyranose bei der Fehling-Probe verhalten. Begründen Sie ihre Angaben und formulieren Sie gegebenenfalls zusammenfassende Reaktionsgleichungen.

Aufgabe 19:

Diskutieren Sie die Stabilität einer Peptid-Gruppe!



(Quelle: Prof. Blumes Mediangebot für Chemie)

Ergänzen Sie folgende Tabelle:

	Thermoplaste	Duroplaste	Elastomere
Eigenschaften			
Verarbeitung			
Verknüpfung der Monomere			
Beispiele			

Kunststoffe: Einteilung und Verwendung

	Kunststoff	Verwendung
Thermoplaste	PE Polyethen	Plastikbeutel, Eimer, Frischhalte-Folie, Bierkästen, Schläuche, Flaschen von Reinigungsmitteln
	PP Polypropen	Einwegbecher, Joghurt-Becher, Batteriekästen, Schuhabsätze
	PS Polystyrol	Einwegbecher, Joghurt-Becher, Kugelschreiber, Dia-Rahmen, Tonbandkassetten, Beschichtung von Blumendraht, Styropor ®
	PVC Polyvinylchlorid	Fußbodenbeläge, Kabelummantelungen, Abflußrohre, Schallplatten, Duschvorhänge, Lüsterklemmen, Schläuche
	PA Polyamid	Dübel, Angelschnur, Brillengestelle, <i>Nylon</i> , <i>Perlon</i>
	PMMA Polymethylmethacrylat	Autorücklichter, Lineale, bruchfeste Verglasungen, <i>Plexiglas</i>
Duroplaste	MF Melami-Formaldehyd-Harz (Phenoplaste)	Kochlöffel, Oberfläche von Küchenmöbeln, elektr. Isoliermaterial, Bakelit ®
	UF Aminoplaste	Steckdosen, elektr. Isoliermaterial, Eierbecher, Tablett, Lichtschalter, Becher

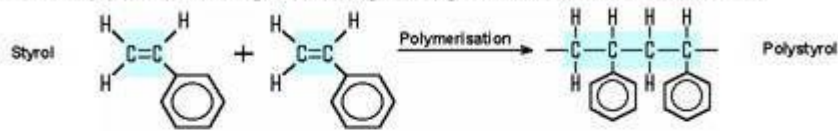
Elastomere	PUR Polyurethan	Matratzen, Fugendichtung, Wärmedämmung, Schaumstoffe, Moltopren®
	Vulkanisierter Kautschuk (Gummi)	Gummistiefel, Autoreifen, Latexhandschuhe, Gummibänder, Schnuller, Präservative

Versuch: Identifizierung von Kunststoffen durch eine Brennprobe

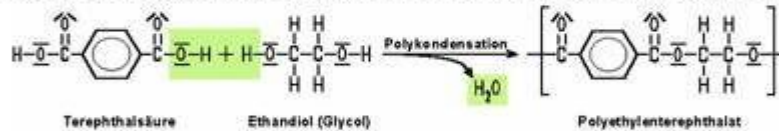
- PE verhält sich wie Kerzenwachs, riecht auch beim Schmelzen so und wird erst bei hoher Temperatur zerstört.
- PP verhält sich ähnlich, riecht aber schärfer.
- Duroplaste zersetzen sich völlig unter Verkohlung, wobei die Probe bei Aminoplasten oder Melaminharzen fischig riecht. Bei Phenoplasten (Bakelit) bemerkst du einen deutlichen Geruch nach Phenol, der an überhitzte Schreibtischlampen erinnert.
- PVC verkohlt und riecht dabei stark nach Salzsäuredämpfen (Vorsicht bei der Geruchsprobe!). Nachweis: Halte feuchtes Indikatorpapier in den Rauch.
- Erhitztes PS riecht so typisch, dass du anhand dessen den Kunststoff identifizieren kannst (Geruch nach angekokelten Legosteinen).

Einteilung von Kunststoffen nach ihrer Entstehung

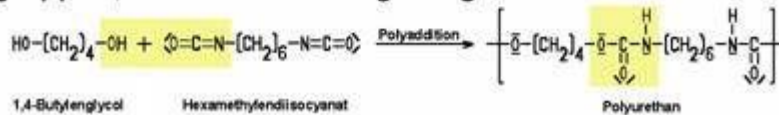
Bei der Polymerisation wachsen Moleküle unter Auflösung der C=C-Doppelbindung zu langkettigen Riesenmolekülen:



Bei der Polykondensation verknüpfen sich zwei Molekülsorten unter Abspaltung von kleinen Molekülen zu höheren Einheiten:



Bei der Polyaddition verbinden sich die Monomere an ihren Endgruppen, wobei eine Umlagerung der Atome stattfindet:



(Quelle: http://www.seilnacht.com/Lexikon/k_eint.html)

© Thomas Seilnacht

Polymerisate

Die Herstellung von Polystyrol (PS) – ein radikalische Polymerisation

Geräte:

Becherglas (200 ml), Glasstab, Reagenzglas, Heizplatte, Kachel, Messzylinder, Stopfen

Chemikalien:

Styrol (Xn), Benzoylperoxid, Wasser.

Durchführung:

Wiegen Sie in das Reagenzglas 0,5 g Benzoylperoxid ein und gießen Sie unter dem Abzug ca. 10 - 15 mL Styrol dazu (Styrol ist krebserregend!). Keinen Messzylinder benutzen (wie groß ist das Volumen eines Reagenzglases der o.a. Größe? Vorher untersuchen!). Verschließen Sie das Reagenzglas mit dem Stopfen und lösen Sie das Peroxid durch mehrfaches Kippen des verschlossenen Reagenzglases.

Kapitel 6: Kunststoffe – synthetische Makromoleküle (Einteilung, Polymerisate, Polykondensate, Polyaddukte)
 Lockern Sie jetzt aber den Stopfen. Das Reagenzglas stellen Sie in ein Becherglas mit siedendem Wasser (Abzug). Nach ca. 30 Minuten wird der Inhalt des Reagenzglases zähflüssig. Nun lassen Sie das Reagenzglas abkühlen. Sie können aber auch ein Teil der zähflüssigen Masse auf eine Kachel gießen und mit einem Glasstab Fäden daraus ziehen.

Beobachtungen:

Auswertung:

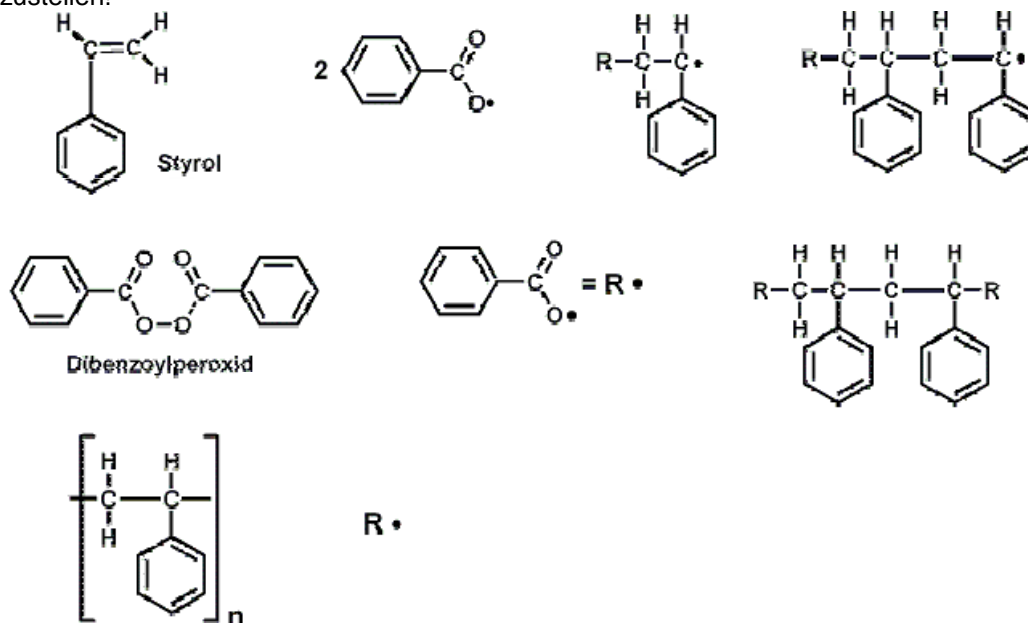
Bei der radikalischen Polymerisation reagieren, wie der Name schon sagt, Radikale, das sind Teilchen, die ungepaarte Elektronen besitzen und daher in der Regel sehr reaktiv sind.

Eine Polymerisationsreaktion lässt sich in folgende **drei Schritte** einteilen:

- **Initiation** (auch als Kettenstart oder Primärreaktion bezeichnet)
- **Wachstumsreaktion** (auch Aufbau- oder Fortpflanzungsreaktion oder Propagation genannt)
- **Kettenabbruch** (Termination)

Zur Initiation der Reaktion dient ein sogenannter "Starter", der Radikale liefert, häufig verwendete Starter sind Benzoylperoxid oder 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril (AIBN): Diese Moleküle zerfallen leicht und bilden dabei Radikale.

- **Auftrag:** Unten sind die Teilchen aufgeführt, die bei der im Versuch durchgeführten radikalischen Polymerisation von Bedeutung sind. Versuchen Sie, anhand dieser einen Reaktionsmechanismus aufzustellen!



Polystyrol und Styropor

- **Polystyrol** ist gegen Laugen und Mineralsäuren beständig, gegenüber Benzin, Keton und Aldehyden nicht, außerdem ist es UV-empfindlich.
- **Styropor** – das ist Polystyrol mit einem Treibmittel, das den Kunststoff aufbläht. Verpackungen aus Styropor halten Gemüse frisch, Kaffee warm und Blutkonserven kühl oder schützen empfindliche Geräte beim Transport. Verschiedene Varianten sind heute als Isolierung auf jeder Baustelle vertreten.



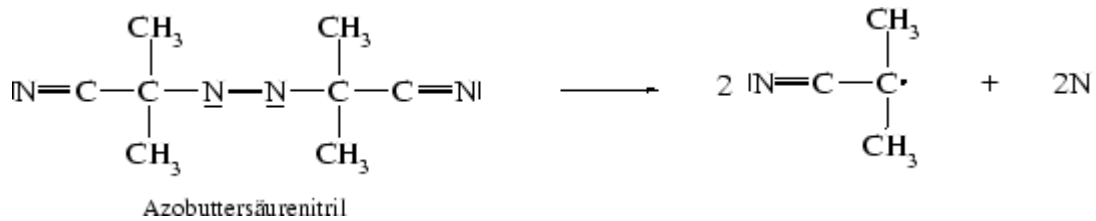
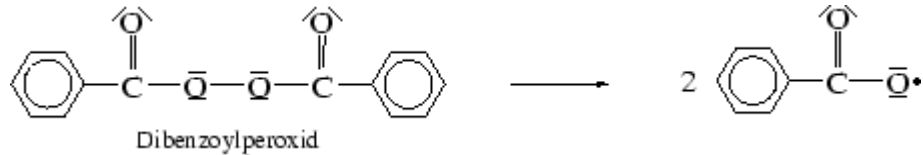
Auftrag: Begründen sie, warum Polystyrol zur Gruppe der Thermoplaste gehört. Hinweis: Betrachten Sie den strukturellen Aufbau!

Reaktionsmechanismus der radikalischen Polymerisation (am Beispiel PE, Polyethylen)

Radikalbildung:

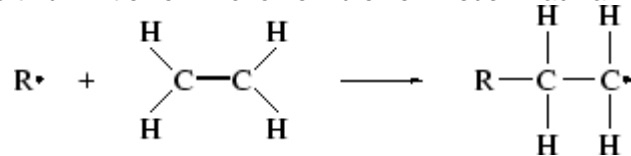
Zum Starten der Polymerisation benötigt man einen Initiator (z. B. Sauerstoff, ein Peroxid), der leicht Radikale bilden kann.

Beispiele:



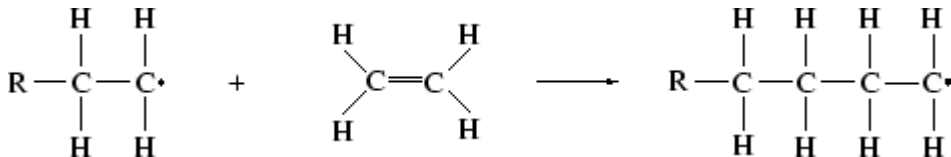
Kettenstart:

Das gebildete Radikal reagiert nun mit einem Monomer zu einem neuen Radikal.



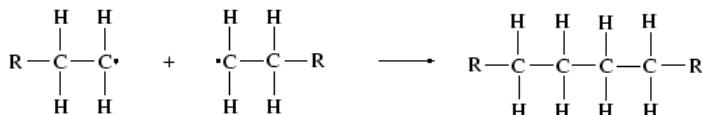
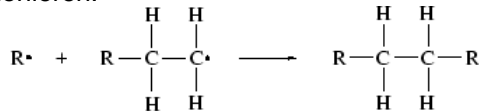
Kettenwachstum:

Das bei der Startreaktion gebildete Radikal kann mit weiteren Monomeren reagieren. Dabei entstehen lange Radikalketten.



Kettenabbruch:

Der Abbruch der Kettenreaktion erfolgt, wenn sich zwei Radikale kombinieren oder disproportionieren.



Polyaddukte

Polyurethane



1937 synthetisierte Otto Bayer zusammen mit seinem Team in den Laboratorien der Bayer AG in Leverkusen zum ersten Mal Polyurethane. 1940 begann die industrielle Produktion durch die Bayer-Werke in Leverkusen.

Bis zum Jahr 2002 war der weltweite Verbrauch auf rund 9 Millionen Tonnen an Polyurethanen angestiegen.

[Neu: Spiegel online - schneller laufen dank Boost-Sohle?](#) (6.10.2016)



Schuhe sind nicht nur Schuhe. Sie sind für Sportstars der Schlüssel zu millionenschweren Sponsoringdeals. Für Liebhaber sind sie Statussymbole und Sammlerstücke. Und: Für jede Generation gibt es einen neuen Hype, der aus Tretern Hightech-Produkte macht.

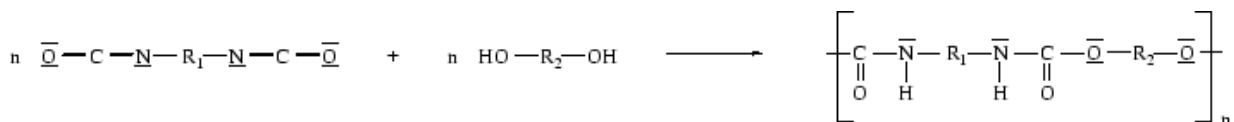
Nachdem inzwischen komprimierte Luft, Spezialgel, Helium und auch Computerchips schon den Weg in Schuhsohlen gefunden haben, sorgt Adidas seit einiger Zeit mit seiner Boost-Technology für Gesprächsstoff. Expandiertes thermoplastisches Polyurethan, kurz eTPU, steckt in den Sohlen. Das sieht zwar aus wie Styropor, soll aber laut Adidas besonders gut federn.

Versuch: Polyurethanschaum

Kapitel 6: Kunststoffe – synthetische Makromoleküle (Einteilung, Polymerisate, Polykondensate, Polyaddukte)

- Geben Sie in einen Joghurtbecher 8,6 g Desmophen® /Aktivatorgemisch und dann 12 g Desmodur 44® V20
- Rühren Sie diese Mischung so lange, bis die Eintretende Gasentwicklung den Beginn der Reaktion anzeigt (Dauer: Ca. 2 min). Dann überläßt man die Schaumbildung sich selbst.
- Anmerkung: Der Versuch muss so durchgeführt werden, dass kein Desmophen® bzw. Desmodur® auf die Haut gelangt. Sollte dies trotzdem geschehen, so ist sofort die betreffende Hautstelle unter fließendem Wasser intensiv abzuspülen.

Bei der Polyaddition werden gleich- oder verschiedenartige Monomere verknüpft. Dabei erfolgt keine Abspaltung kleiner Moleküle, sondern die Übertragung eines Protons vom einem zum anderen Reaktionspartner.



Polykondensate - Polyester & Polyamide

Versuch: Polyester aus Alltagschemikalien

Arbeitsaufträge

1. Führen Sie den Versuch durch und notieren Sie ihre Beobachtungen.
2. Stellen Sie eine entsprechende Reaktionsgleichung auf.

Versuchsanleitung:

Geräte

Waage, Reagenzglas, Holzstab (Schaschlikspieß), Pasteurpipette, Spatel, Reagenzglasklammer, Gasbrenner

Chemikalien / Gefahrensymbole

Glycerin, Citronensäure (Xi), weißes Kupfersulfatpapier als Wasserindikator

Durchführung:

- Wiegen Sie in ein trockenes Reagenzglas 1,9 g Citronensäure (oder 2,1 g Citronensäure - Monohydrat).
- Geben Sie ca. 6 Tropfen Glycerin dazu und vermischen Sie die beiden Stoffe mit einem Holzstab.
- Erwärmen Sie das Reagenzglas unter ständigem Schütteln und halten Sie den Inhalt ca. 2 Minuten am Sieden.
- Halten Sie bei Verwendung der wasserfreien Citronensäure das Kupfersulfatpapier an die Öffnung des Reagenzglases.

Versuch: Darstellung eines Nylonfadens (Polyamid)



Der US-amerikanische Chemiker Wallace Hume Carothers (1896- 1937) wurde im Jahre 1928 Forschungsleiter einer Arbeitsgruppe, die sich mit der Entwicklung von Kunststoffen beschäftigte. In der Folgezeit entwickelte die Gruppe die Grundlagen zur Herstellung von Polyester (1930) und von Nylon (Polyamid 6.6), das erstmals im Jahre 1935 hergestellt wurde. Die Patentierung erfolgte 1938. Als im Jahr 1939 die ersten Nylonstrümpfe aus dem Hause des Konzerns DuPont erschienen, waren innerhalb von 4 Tagen 6 Millionen Strümpfe verkauft. Im gleichen Jahr entwickelte der deutsche Chemiker Paul Schlack (1897-1987) bei der IG Farben AG in Deutschland ein Polyamid aus anderen Ausgangsstoffen. Er erhielt das Polyamid 6, das unter dem Handelsnamen Perlon® bekannt wurde.

Versuchsanleitung

Geräte

- 200 mL Becherglas
- 100 mL Becherglas
- Trichter, Glasstab, Reagenzglas
- stumpfe Pinzette
- Messzylinder 100 mL
- Kunststoffspritze

Chemikalien /Gefahrensymbole

0,55 g 1,6 Diaminohexan, **C, Xi**

45 ml Wasser

2 Plätzchen Natriumhydroxid, **C, Xi**

einige Tropfen Phenolphthalein- Lösung 1,0 mL Sebacinsäuredichlorid, **C, Xi**

20 ml n-Heptan, **F, Xn, N**

Durchführung:

- Führen Sie das Experiment mit Schutzhandschuhen unter dem Abzug durch.
- Wiegen Sie 0,55g Diaminohexan im 200 mL Becherglas ab.
- Dazu geben Sie 45 mL Wasser und 2 NaOH-Plätzchen. Rühren Sie die Mischung mit dem Glasstab, bis sich alles gelöst hat.
- Fügen Sie einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu .
- Lösen Sie 1 mL Sebacinsäuredichlorid in 20 mL Heptan .
- Überschichten Sie mit Hilfe eines Trichters das gelöste Diaminohexan vorsichtig mit der Lösung von Sebacinsäuredichlorid.
- Lassen Sie Mischung 3 min stehen, heben Sie mit der Pinzette die weißlich-trübe Haut der Grenzschicht vorsichtig an und wickeln den gebildeten Faden um ein Reagenzglas.

Beobachtung:

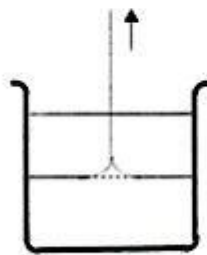
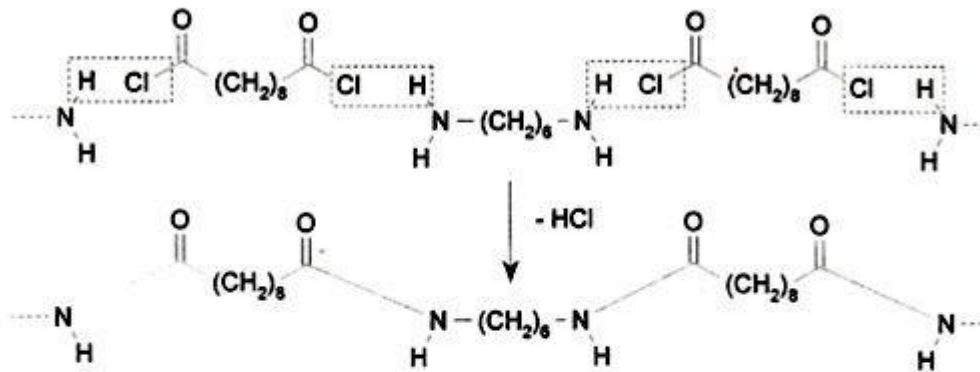
Beim Mischen von 1,6-Diaminohexan in Wasser entsteht eine homogene farblose Flüssigkeit. Die NaOH-Plätzchen lösen sich nicht sofort. Die Lösung muss zwei Minuten gerührt werden. Nach Zugabe der Phenolphthalein- Lösung wird die Lösung rosa.

Durch Überschichten der Lösung mit Sebacinsäuredichlorid in n-Heptan entsteht an der Grenzfläche der beiden Lösungen eine weißlich-trübe Haut.

Man lässt 3 min stehen und hebt mit einer Pinzette an der Grenzfläche ein Stückchen der Haut an. Es zieht sich ein feiner farbloser Faden, der sich an einen Holzstab aufrollen lässt.

Die Intensität der Rosafarbe der unteren Schicht nimmt ab.

Grenzphasenkondensation zum Nylon-6,10



← Sebacinsäurechlorid in Heptan

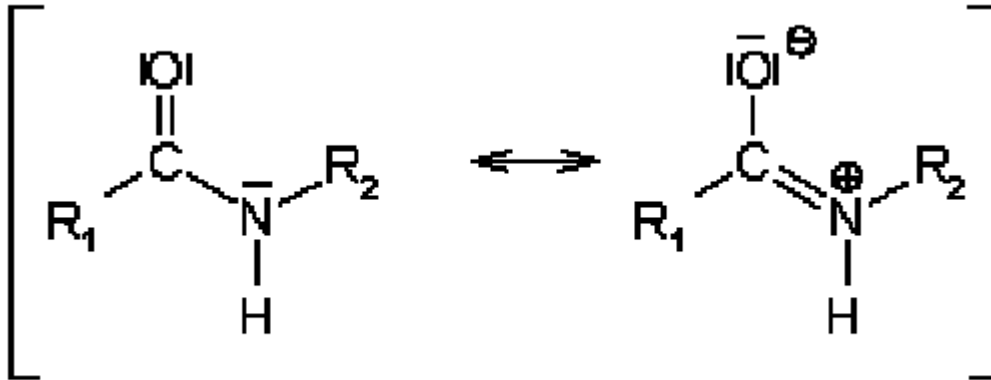
← Hexamethylendiamin in H₂O und wenig NaOH

Literatur

M. MÜLLER: Kunststoffe aus Makromolekülen. - Leverkusen: BAYER AG (2001) 134

Polyamide allgemein

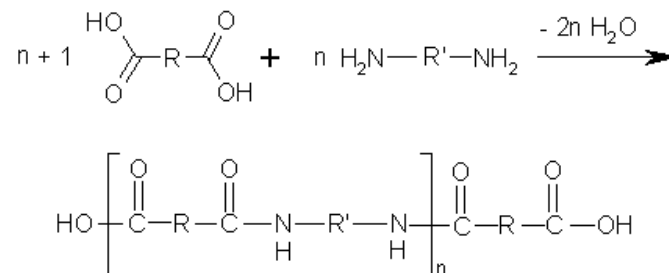
Bei den Polyamiden sind die Bausteine durch **Peptid-Bindungen** miteinander verknüpft. Diese Bindungen gehen auch Aminosäuren untereinander ein, wenn Sie Peptide oder Proteine bilden:



Peptid-Bindung

In der Natur kommen die Peptid-Bindungen zum Beispiel in den **Eiweißen**, in Wolle und Seide vor. Im Vergleich zur natürlichen Seide sind die Polyamide wesentlich reißfester. Polyamid 6.6 (Nylon) lässt sich durch eine Polykondensation von einer aliphatischen Dicarbonsäure mit einem Diamin herstellen. Erhitzt man eine Mischung der beiden Feststoffe Hexamethyldiamin und Adipinsäure, erhält man eine Schmelze, aus der sich Nylonfäden ziehen lassen.

Darstellung von Polyamiden: Dicarbonsäure + Diamin



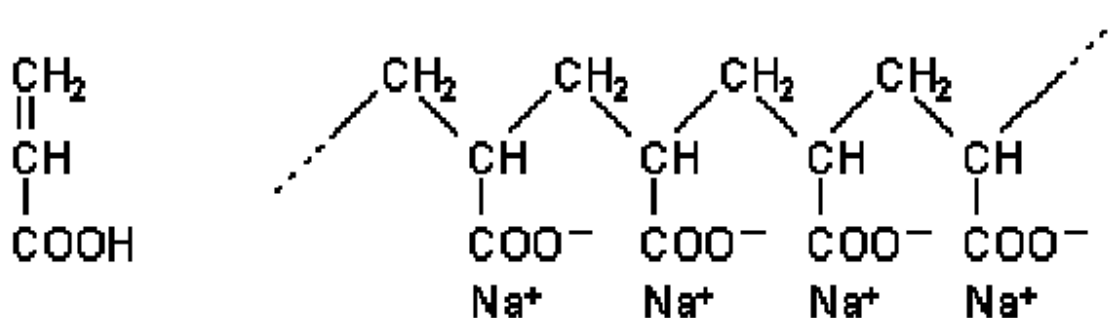
Einsatz von Kunststoffen - Windeln als Hightech-Produkt

Versuch: Wasserspeichervermögen einer Babywindel

Wir besorgen uns entsprechende Babywindeln. Diese falten wir vorschriftsmäßig auseinander. Nun spielen wir Baby und gießen erst einmal 50 ml Leitungswasser darauf. Nach wenigen Minuten fühlt sich die Windel jedoch wieder trocken an. Wir gießen noch 50 ml nach. Nach wenigen Minuten ist das Ergebnis das Gleiche. Wir können nicht mal Wasser aus der Windel herauspressen. Wir wiederholen alles, bis wir an die Grenze kommen. Es sollten aber 300-400 ml Wasser in der Windel "verschwinden".

Der Hintergrund: Kapillarkräfte ziehen Wasser in die Polymerknäuel

Körnchen sind kaum von Kochsalz zu unterscheiden. Doch während sich das Salz unter Wasserzugabe auflöst, nimmt das Polymer-Granulat die Flüssigkeit auf und quillt. Und das in erstaunlichem Maße: bezogen auf das Eigengewicht sind dies das 1000fache an destilliertem Wasser, das 300fache an Leitungswasser oder das 50fache an Körperflüssigkeiten wie etwa Urin. Durch Polymerisation werden die einzelnen Acrylsäure-Moleküle (Monomere) zu einer möglichst langen Kette verknüpft. "Wie ein Wollknäuel, nur, dass der verschlungene Polymerfaden an vielen Stellen mit sich selbst vernetzt wird", erklärt Funk. Im nächsten Produktionsschritt bilden sich durch die Reaktion mit Natronlauge an den Ketten negative Ladungen aus, die durch die positiv geladenen Natrium-Ionen kompensiert werden. Kommt Wasser mit ins Spiel, so lösen sich die Natrium-Ionen darin, und die negativ geladenen Stränge der Polymerkette stoßen sich gegenseitig elektrostatisch ab: Das Polymernetz quillt auf, Kapillarkräfte ziehen das Wasser in die entstehenden zwischenmolekularen Hohlräume. Zusätzlich entsteht ein osmotischer Druck, der Wasser in den Superabsorber hinein saugt. Die Absorptionskräfte sind dabei so hoch, dass auch dann keine Flüssigkeit abgegeben wird, wenn das Baby mit der Windel auf dem Boden rutscht.



Elastomere

Aufbau und Vernetzung:

Naturkautschuk

Naturkautschuk ist aus **Isopren²(2-Methylbutadien)** aufgebaut.:

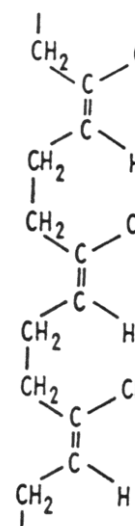


In der Natur gibt es zwei verschiedene Polyisoprene:

- Kautschuk: cis-1,4-Polyisopren
- Guttapercha: trans-1,4-Polyisopren

In den Namen der Polymere geben die Ziffern die C-Atome an, über welche die Monomere verknüpft sind.

Auftrag: Zeichne Sie einen Ausschnitt aus der Strukturformel von Guttapercha



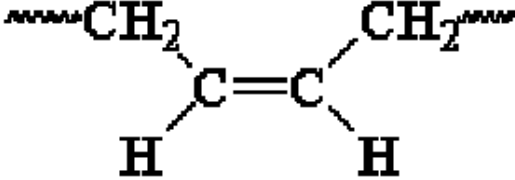
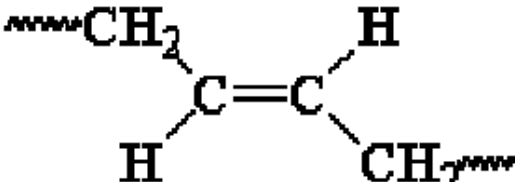
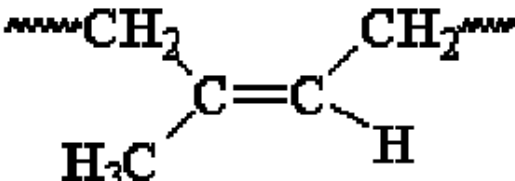
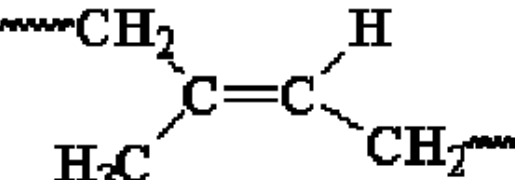
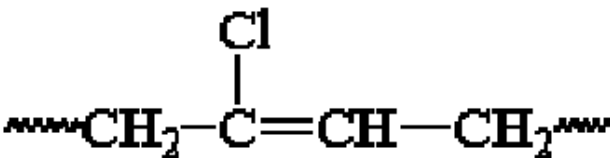
Naturkautschuk selbst ist chemisch gesehen ein cis-1.4-Polyisopren

² Vom Isopren lassen sich formal viele Naturstoffe ableiten, die zu Terpenen zusammengefasst werden. Terpene sind organische Verbindungen, die in der Natur weit verbreitet in Blüten, Blättern, Früchten, Rinden und Wurzeln und in den daraus gewinnbaren ätherischen Ölen vorkommen. Wichtige Terpene sind z. B. alpha-Pinen und Limonen.

Isopren-Kautschuk (IR)

Polyisopren ist die künstliche produzierte Variante des Naturkautschukes. Sie unterscheidet sich von diesem in erster Linie durch die höhere Reinheit und Gleichmäßigkeit. Der Preis liegt über dem des Naturkautschuks.

Weitere Synthesevarianten des Naturkautschuks:

<p>cis- Polybutadien</p>	
<p>trans- Polybutadien</p> <p style="text-align: center;">"</p>	
<p>cis-1.4- Polyisopren</p>	
<p>trans-1.4- Polyisopren</p>	
<p>Polychloropren</p>	

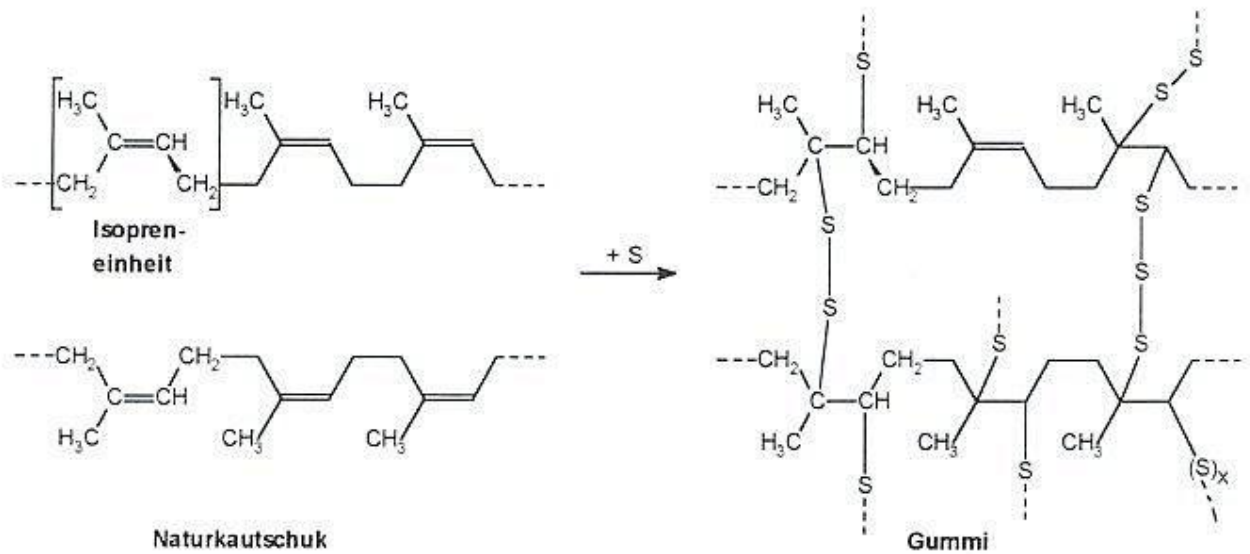
Auftrag: Geben Sie die entsprechenden Monomere an!

Warum klebt der unvulkanisierte Naturkautschuk?

Aufgrund der Doppelbindungen und anderer Strukturmerkmale ist Kautschuk aber auch sehr klebrig. Dafür verantwortlich sind **van der Waals-Bindungen**; sie sind nicht besonders stabil und wirken nur zwischen unpolaren Substanzen.

Vulkanisation

Beim **Vulkanisieren** wird zum Latex Schwefel zugegeben; die Mischung wird erhitzt. Dabei werden die meisten Doppelbindungen aufgebrochen; die langen Ketten der Makromoleküle werden untereinander über Schwefelbrücken verbunden. Auf diese Weise wird der Thermoplast Kautschuk in das Elastomer Gummi überführt. In dieser Form ist der Kunststoff auch nicht mehr klebrig. Je mehr Schwefel im Gummi enthalten ist, desto härter wird er.



Schwefelgehalt und Materialeigenschaften bei der Vulkanisation von Naturkautschuk:

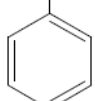

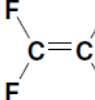
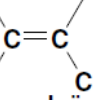
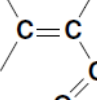
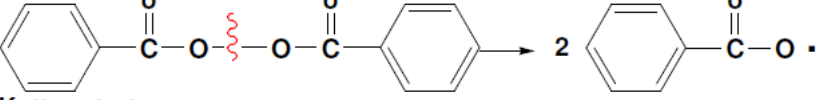
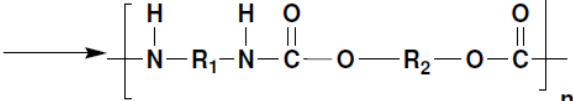
Schwefelgehalt	Material
2 bis 3 %	Weichgummi
5 bis 15 %	lederartiges unbrauchbares Material
30 bis 50 %	Hartgummi

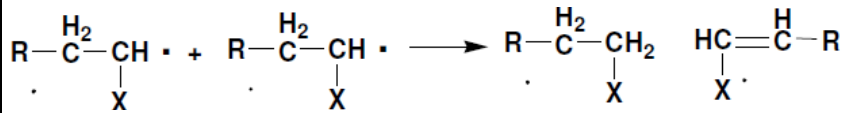
Übersicht – Kunststoffe

- **Thermoplaste:** Lineare Ketten → Eigenschaften: Schmelzbar, lassen sich beim Erwärmen verformen, viele sind in organischen Lösungsmitteln löslich
- **Duroplaste:** Vernetzte Struktur → Eigenschaften: Nicht schmelzbar, nicht verformbar, zersetzen sich bei hohen Temperaturen, unlöslich in Lösungsmitteln
- **Elastomere:** Wenig vernetzte Polymere

Für Duroplaste werden trifunktionelle Monomere benötigt! So ergibt z.B. ein Diol bei einer Veresterung mit einer Dicarbonsäure ein Thermoplast, ein Triol jedoch ein Duroplast.

- **Copolymerisation:** Gemisch aus zwei oder mehreren Monomeren wird gemeinsam polymerisiert (z.B. Weichmacher in Kunststoffen)

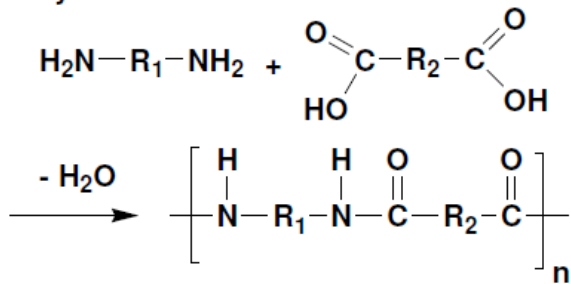
Polymerisation	Polyaddition
Radikalische Kettenreaktion, ausgehend von <u>ungesättigten</u> Monomeren	Polyurethane (-NH-CO-O-)
<p>Ungesättigte Monomere:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Ethen: $H_2C=CH_2$ ▪ Propen: $H_2C=CH-CH_3$ ▪ Strol: $HC=CH_2$  ▪ Polyvinylchlorid:  ▪ Polytetrafluorethen (Teflon):  ▪ Polyacrylnitril:  ▪ Polymetacrylsäuremethylester:  	<ul style="list-style-type: none"> • Polyurethane (-NH-CO-O-)
<p>Radikalbildung bzw. Start:</p> $R-R \rightarrow 2 R\cdot$ <p>Z.B.:</p>  <p>Kettenstart:</p> $R\cdot + H_2C=CH-X \rightarrow R-CH_2-\dot{C}H-X$ <p>Kettenwachstum:</p> $R-CH_2-\dot{C}H-X + H_2C=CH-X \rightarrow R-CH_2-CH(X)-CH_2-\dot{C}H-X$ <p>Kettenabbruch:</p> <p>(a) Kombination von Radikalen:</p> $R-CH_2-\dot{C}H-X + R-CH_2-\dot{C}H-X \rightarrow R-CH_2-CH(X)-CH_2-CH(X)-R$ <p>(b) Disproportionierung:</p>	<p>Polyurethane:</p> $HO-R_1-OH + O=C=N-R_2-N=C=O$ <p>ein Diisocyanat</p> 



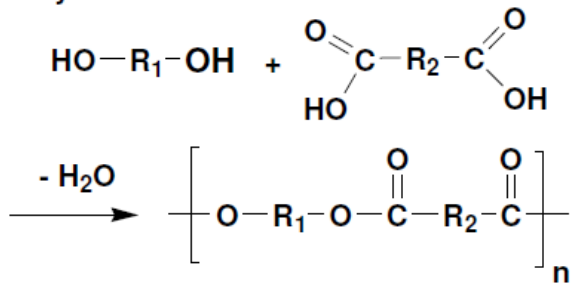
**Polykondensation :
Abspaltung eines kleineren Moleküls wie Wasser oder Halogenwasserstoff**

- Polyamide (-NH-CO-) (Z.B. Nylon, Keflar)
- Polyester (-CO-O-)

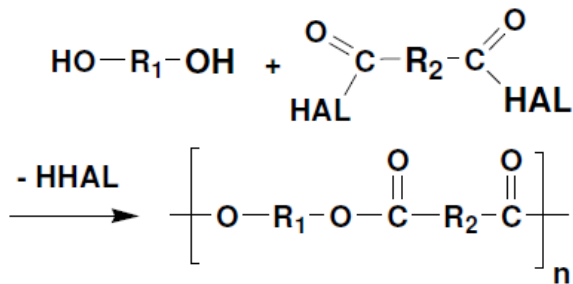
Polyamide:



Polyester:



oder



Hal = Halogen

Kunststoffe - Aufgaben Aufgabe 1:

Wie unterscheiden sich **Thermoplaste** von **Duroplasten** in ihrem **thermischen Verhalten**? Begründen Sie ihre Aussagen.

Aufgabe 2:

2.1 Geben Sie die drei möglichen **Entstehungsreaktionen von Kunststoffen** an und nennen Sie jeweils entscheidende **Merkmale**.

2.2 Ordnen Sie die folgenden Kunststoffe nach ihrer jeweiligen **Entstehungsreaktion**:

(a) Nylon 6,6, (b) Polyethylen, (c) Polyurethan, (d) Polyester, (e) Polystyrol und (f) Polyvinylchlorid (PVC)

2.3 Geben Sie die Monomere und den Reaktionsmechanismus zur Darstellung von Teflon $-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{-an}$.

Aufgabe 3:

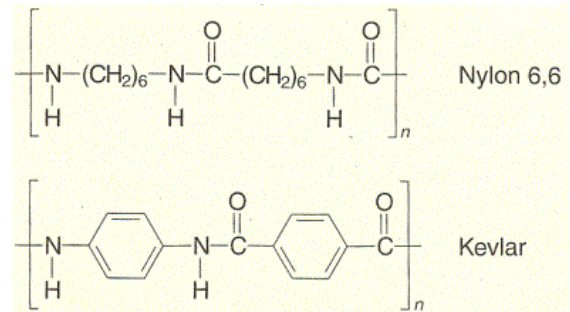
3.1 Aus **1,3-Propanediol** (Propan-1,3-diol) und **1,4-Benzoldicarbonsäure** (Terephthal-säure) kann ein Kunststoff erzeugt werden. Zeichnen Sie einen charakteristischen Strukturformelausschnitt dieses Kunststoffes und benennen Sie den **Polyreaktionstyp**, der zu ihm führt.

3.2 Welcher Kunststoffklasse gehört der Kunststoff an? Wie müsste man eine Ausgangskomponente abändern, um den Kunststoff in einen Duroplast umzuwandeln?

Aufgabe 4:

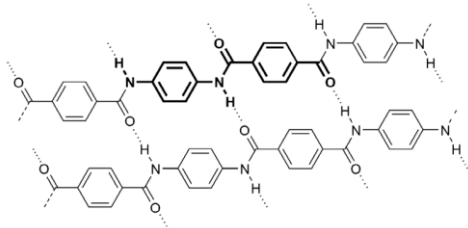
Aramidfasern sind goldgelbe organische Kunstfasern. Sie wurden 1965 von Stephanie Louise Kwolek bei DuPont entwickelt und unter dem Markennamen *Kevlar*TM zur Marktreife gebracht.

Die bekanntesten Anwendungen für para- Aramidfasern sind im Sicherheitsbereich zu finden (Splitterschutz- und schusssichere Westen, Schutzhelme, Panzerungen für Fahrzeuge, Schnittschutzhandschuhe). Sie werden jedoch auch als Asbestersatz in Bremsbelägen und Dichtungen sowie als Verstärkungsmaterial zum Beispiel für Glasfaserkabel oder Gummimaterialien eingesetzt. In diesen Bereichen werden vor allem die mechanischen Eigenschaften der Fasern *Kevlar* und *Twaron* genutzt.



4.1 Geben Sie den Reaktionsmechanismus für die Herstellung von Kevlar in (Halb-) Strukturschreibweise wieder.

4.2 Warum gehört Kevlar zu den Duroplasten (betrachten Sie bitte dazu die untere Abbildung):



Aufgabe 5:

Für den Bau und die Ausrüstung moderner Segelschiffe werden fast ausschließlich Kunststoffe verwendet. Bei einer Methode für "Selbstbauer" wird zunächst die Form des Schiffsrumpfes durch Aneinanderfügen von PVC-Rohren aufgebaut. Anschließend werden die gekrümmten Flächen innen und außen mit mehreren Schichten von Polyesterharzen versehen. Dazu wird Polyesterharz, eine zähflüssige Substanz aus ungesättigten Polyester makromolekülen mittlerer Größe, mit Dibenzoylperoxid (pulverförmig) gemischt. Das zähflüssige Gemisch wird zügig aufgetragen und eine Glasfasergewebematte wird darin eingelegt. Nach kurzer Zeit entsteht eine harte Polyesterschicht. Der Anstrich des Rumpfes sollte mit lösungsmittelfreien Lacken erfolgen. Geeignet wäre ein Polyadditionslack. Die Leinen sind oft aus Polyamidfasern hergestellt und Rettungsmittel enthalten meistens geschäumtes Polystyrol.

5.1 Geben Sie einen kurzen aber repräsentativen Formelausschnitt der Makromoleküle von PVC und Polystyrol an. Erläutern Sie, warum Rohre aus PVC hier besser geeignet sind als Rohre aus PE (Polyethen).

5.2 Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen

zu der Reaktion von Butendisäure und Ethandiol zu einem ungesättigten Polyester.

5.3 Formulieren Sie zur Reaktion des ungesättigten Polyesters mit Dibenzoylperoxid den Reaktionsmechanismus. Dabei soll die Strukturformel der ungesättigten Polyester-moleküle auf das hier wesentliche vereinfacht werden (Bezeichnung der Restgruppen mit R_1 , R_2 ...).

Aufgabe 6:

In einem Labor sollen drei Kunststoffe mit speziellen Eigenschaften hergestellt werden: Der erste Kunststoff soll eine hohe Reißfestigkeit aufweisen und zur Herstellung von Fasern geeignet sein.

Der zweite Kunststoff soll als Hartschaum eingesetzt werden, der auch bei hohen Temperaturen nicht erweicht.

Der dritte Kunststoff soll so elastisch sein, dass eine gut springende Kugel daraus hergestellt werden kann.

Als Chemikalien stehen zur Verfügung:

- Glycerin
- Phenol
- Ethen
- Ethandiol
- Wasser
- Hexan
- 1,6-Diaminohexan
- Sebacinsäuredichlorid
- Dibenzoylperoxid
- Adipinsäure
- 1,3,5-Benzoltriisocyanat
- Propen
- Styrol
- Vinylchlorid (Chlorethen)
- Hexadecan-1,16-diol

- Welche Chemikalien würden Sie für die Herstellung der drei Kunststoffe auswählen ?

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die drei Synthesen und geben Sie einen Ausschnitt des Makromoleküls an. Benennen Sie jeweils den Polyreaktionstyp.

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für das Schäumen des zweiten Kunststoffs.

- Erklären Sie die Eigenschaften der drei Kunststoffe

Abiturvorbereitung

	<p>Abiturprüfung Hessen - Chemie GK/LK STARK Verlag</p>
	<p>Klett Abi-Lernbox Chemie: 100 Lernkarten mit den wichtigsten Aufgaben fürs Abitur Karten – 24. September 2008</p>