

Bestimmung der Struktur Organischer Verbindungen

1. Reinigung - Kriterien: z.B. konst. Schmelzpunkt, Einheitlichkeit in GC, HPLC u.ä.

1a) klassisch: Element- und Elementaranalyse, Bestimmung von Funktionellen Gruppen durch chemische Reaktionen, Bestimmung von Molekular- und Äquivalentgewichten (Masse pro funktionelle Gruppe), Abbaureaktionen und analoge Charakterisierungsreaktionen, evtl. mehrfaches Durchlaufen des Cyclus bis bekannte Abbauprodukte erreicht werden. Anschließend Deduktion der Struktur des Ausgangsstoffes durch Kenntnis der Abbauprodukte und der Chemie der Abbaureaktionen. Beweis des Strukturvorschlages durch Totalsynthese und Prüfung auf Identität der Eigenschaften.

Heute **2)** (Element- und) Elementaranalyse, Bestimmung funktioneller Gruppen meist durch **Schwingungsspektroskopie**, Bestimmung von Molekülmasse, Molekülfragmenten und evtl. Elementarzusammensetzung durch (hochauflösende) **Massenspektrometrie**, Ermittlung des CH-Gerüsts aus H- und C-**Kernresonanzspektroskopie** mit diversen Spezialexperimenten, Ergänzung durch Li-, F-, P-, N-, Si-, Se-, Hg-, Pb-...-NMR-Spektroskopie. Deduktion der Struktur aus spektroskopischen Daten. Zweifelsfreie Strukturzuordnung und Beweis einer Struktur durch Röntgenstreuung, eventuell durch Totalsynthese.

Spektroskopie: Energie- oder Wellenlängenaufgelöste Betrachtung des Absorptions- oder Emissionsverhaltens einer Substanz in diesem Bereich elektromagnetischer Strahlung. Ein Spektrum zeigt Absorptions-(oder Emissions-)Intensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge/Frequenz/Wellenzahl. Absorptionsintensitäten bei bestimmten Wellenlängen.. sind häufig (allein oder in Kombination mit anderen) charakteristisch für einzelne Molekülteile.

Schwingungsspektroskopie

Zwei Methoden: Raman-Spektroskopie und Infrarot-Spektroskopie

Physikalisches Prinzip (IR): Moleküle sind keine starren Objekte sondern beweglich, sie schwingen um „Standard-Bindungslängen und -winkel“. Diese Schwingungen hängen von den Massen der beteiligten Gruppen (m bzw reduzierte Massen μ) ab und von der Bindungsstärke (k). Schwingungsfrequenz $\nu \propto (k/\mu)^{1/2}$ Die Schwingungen sind „gequantelt“, d.h. nur bestimmte Schwingungszustände ($E_{\text{vib}} = (n+1/2)h\nu_0$) können auftreten. Beim Bestrahlen mit IR-Licht kann eine langsame Schwingung ($n=0$) in eine schnellere Schwingung ($n = 1,2..$) umgewandelt werden, wenn das IR-Licht genau den zwischen den beiden möglichen Schwingungszuständen liegenden Energiebetrag ($h\nu = \Delta E = nh\nu_0$) liefert und („Auswahlregel der IR-Spektroskopie“) sich das Dipolmoment der schwingenden Gruppe dabei ändert.

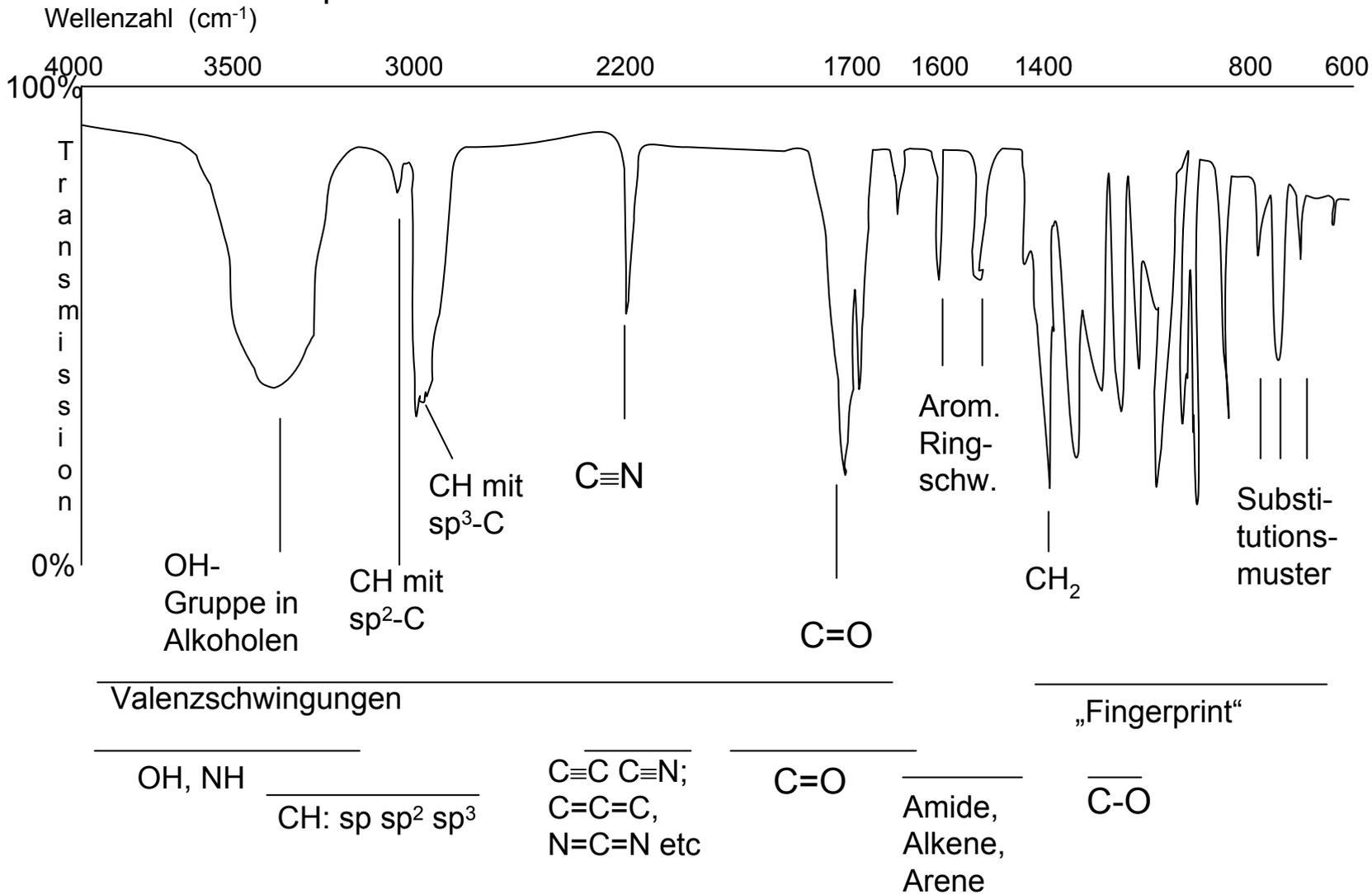
In der Organischen Chemie werden hauptsächlich IR-Spektren gemessen, notwendige Substanzmenge ca. 1 mg, Meßzeit 1 - 20 Minuten. Das Spektrum wird typisch als Transmission (100 - 0%) gegen die Wellenzahl ($1/\lambda$, 4000 - 600 cm^{-1}) aufgetragen.

In IR-Spektren tritt eine Vielzahl von „Banden“ auf, einige Banden sind sehr charakteristisch für funktionelle Gruppen, weil der Bereich, in dem sie auftreten sehr begrenzt ist und nicht von anderen Schwingungen überlagert wird (Bereich 4000 - 1400 cm^{-1}). Aus diesen Banden können funktionelle Gruppen wie OH, C=O, oder CN identifiziert werden. Im Bereich 1400 - 600 liegen Banden, die für das Gesamtmolekül charakteristisch sind und quasi dem „Fingerabdruck“ entsprechen. Leider ist ihre Interpretation zum Zwecke der Strukturzuordnung hoch kompliziert. Der Vergleich der Spektren mit Katalogen, besser elektronischen Datenbanken erlaubt eine (ziemlich sichere) Identifizierung, falls ein Vergleichsspektrum gefunden wird.

Vorsicht: Verunreinigungen, Lösemittelreste etc geben ebenfalls Banden und deren Vorhandensein kann aus dem Spektrum alleine nicht erkannt werden!

IR-Spektroskopie

Ein schematisches IR-Spektrum:



Zusammenstellungen charakteristischer Banden in Lehrbüchern wie „Organikum“, „Hesse, Meier, Zeeh“; „Bellamy: Ultrarot-Spektrum und Chemische Konstitution“ (1966, Klassiker)

Magnetische Kernresonanzspektroskopie

Obschon eine „junge“ Methode, ist die NMR-Spektroskopie das am meisten genutzte „Werkzeug“ der Organischen Chemie für die Strukturanalyse. Neben der Konnektivität erlaubt die NMR-Spektroskopie auch Aussagen über Konformationen, molekulare Beweglichkeit, Assoziation und Komplexierung uva.

Grundlage der NMR-Spektroskopie: Atomkerne wie Wasserstoff (^1H) oder ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F ,.. haben einen „Kernspin“ (Kernspinquantenzahl $s = 1/2$). In einem Magnetfeld kann sich der Kernspin (als bewegte elektrische Ladung!) in Richtung des Magnetfeldes einstellen - oder genau entgegengesetzt! Zwischen diesen beiden Einstellungsmöglichkeiten besteht eine kleine Energiedifferenz. Bei Bestrahlung mit Licht passender Energie ($E = h\nu$) kann dieses absorbiert werden und ein Kernspin „klappt“ um, wird vom energieärmeren Zustand in den Zustand höherer Energie gehoben - Absorption. Unterschiedliche Kernsorten absorbieren in unterschiedlichen Frequenzbereichen.

1. Ergebnis: Findet man in einem Frequenzbereich ein Signal, muß das gesuchte Element vorhanden sein.

Ein Atomkern schwimmt nicht „frei“ im Proberöhrchen sondern ist über Elektronen an ein Molekül gebunden! Diese Elektronen sind ebenfalls „bewegte elektrische Ladungen“ - und werden vom Magnetfeld beeinflußt. Ihre vom „äußeren Feld“ erzwungene Bewegung erzeugt ein dem Erregerfeld entgegengesetztes Magnetfeld - Lenzsche Regel. Welches Magnetfeld spürt nun der Atomkern? Das äußere Feld abzüglich des Gegenfeldes der Elektronen! Diese physikalische Überlegung hat weitreichende Konsequenzen - Der Atomkern „merkt“, „wieviel Elektronen in seiner Nähe sind“ - besser, wie hoch die Elektronendichte in seiner Nähe ist. Meßbar ist dieses dadurch, daß die Frequenz, bei der der Kern absorbiert (die Resonanzfrequenz) um einen kleinen Betrag (bei H: 0 - 10 ppm) von der „Standardfrequenz“ abweicht.

Magnetische Kernresonanzspektroskopie

2. Ergebnis: Die Resonanzfrequenz eines Kerns ist abhängig von seiner „chemischen Umgebung“

Beispiel: Wasserstoffatome von Methylgruppen in Alkanen zeigen gegenüber der Standard-Verbindung „Referenz“ Tetramethylsilan ($\delta \equiv 0$) eine Verschiebung der Resonanzfrequenz δ um ca 1 ppm. Ist die Methylgruppe an eine Carbonylgruppe gebunden (wie in Essigsäure oder Aceton) liegt die Verschiebung bei $\delta = 2$ ppm, in Toluol bei $\delta = 2,3$ ppm bei Brommethan bei $\delta = 2,69$, Chlormethan $\delta = 3,06$, Methanol $\delta = 3,39$, Methoxybenzol (Anisol) $\delta = 3,78$ und Fluormethan $\delta = 4,27$. Je stärker der Nachbar die (das Proton vom äußeren Feld abschirmenden) Elektronen an sich zieht (Halogenmethane!) desto größer ist die Verschiebung δ .

3. Ergebnis: Aus der „chemischen Verschiebung δ “ können Rückschlüsse auf die Nachbargruppen gemacht werden.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Kernspin elektromagnetische Wellen passender Energie absorbiert ist von der Struktur des Moleküls unabhängig.

4. Ergebnis: Die Intensität, mit der ein Signal im NMR-Spektrum auftritt, ist direkt proportional zu der Anzahl der zugehörigen Kerne!

Das Verhältnis von Signalintensitäten (Integral der Fläche unter dem Signal!) entspricht direkt dem Verhältnis der im Molekül vorkommenden Protonen! Da unterschiedlich gebundene Protonen bei verschiedenen Frequenzen absorbieren (können), kann direkt das Protonenverhältnis bestimmt werden. Beispiel: Chlorethan liefert 2 Signale: $\delta = 1,33$ und $\delta = 3,47$. Das Verhältnis der Signalintensitäten ist 3 / 2. Die Methylgruppe liegt also bei 1.33 (sie ist einer Methylgruppe in einem Alkan verwandt) und die Methylengruppe mit Cl bei $\delta = 3,47$ (sie ist der Methylgruppe in CH_3Cl verwandt)

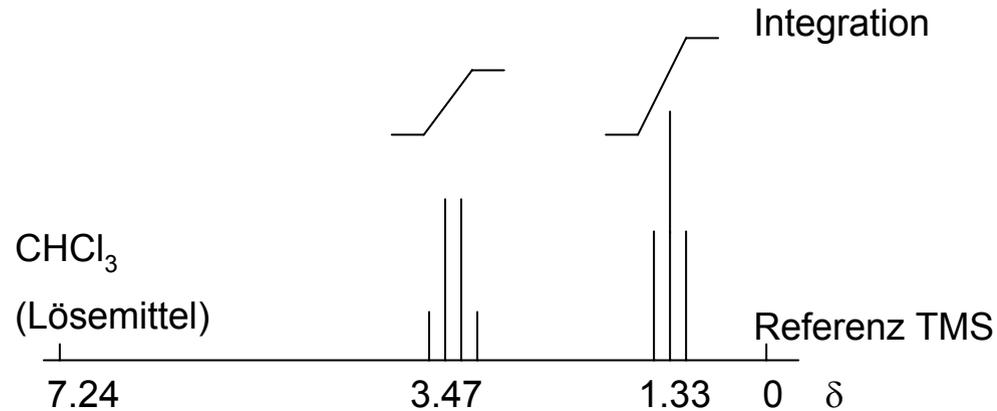
Symmetriebetrachtungen!: 2,5-Dimethylhexan: Spiegelebene, jede Seite CH_2 ; CH ; CH_3 - drei Signale, Verhältnis 2 / 1 / 6 - Protonenverhältnis im Molekül: 2/2/12: Mesitylen: C_3 -Achse: CH und CH_3 - Integration 1 / 3 - Protonenverhältnis 3 / 9)

Magnetische Kernresonanzspektroskopie

Zwischenergebnis: Protonen-NMR erlaubt, Protonen mit unterschiedlicher chemischer Umgebung zu unterscheiden, die Resonanzfrequenz gibt Anhaltspunkte über diese Umgebung und die Signalintensitäten ergeben das Verhältnis der zugehörigen Protonen.

Neben dieser Frage: Wieviel Protonen welcher „Art“ gibt die NMR-Spektroskopie auch Antworten auf die Frage „wie sind die Gruppen miteinander verknüpft?“ Beispiel Chlorethan: 2 Signale mit dem Verhältnis 3 / 2. Das Signal bei 1.33 (3 H) besteht aus 3 Linien - das Signal bei 3.47 (2 H) aus 4 Linien

Schematisches H-NMR-Spektrum von Chlorethan



Die Chemische Verschiebung gibt Informationen über die elektronische Situation der Protonen, Integration (Stufenhöhe der Integrationskurve) über die relative Zahl der Protonen; die „Aufspaltung“ des Signals in mehrere Linien gibt Auskunft über die Zahl von Protonen in der „Nachbarschaft“. Die Methylenprotonen haben drei Methylprotonen als Nachbarn und erscheinen als Quartett, die Methylprotonen haben zwei Methylenprotonen als Nachbarn - und erscheinen als Triplett.

Magnetische Kernresonanzspektroskopie

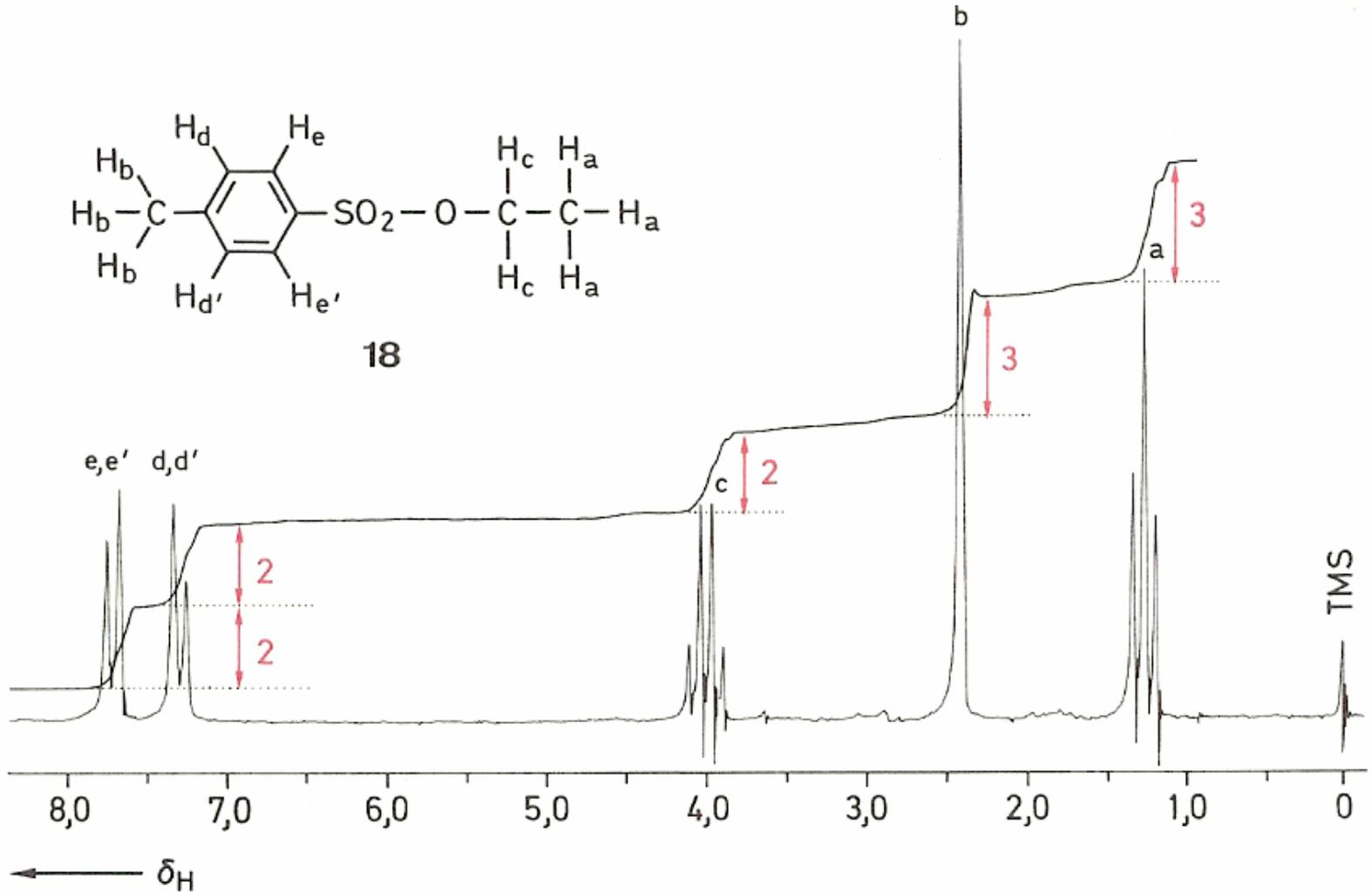
Aufspaltungsregel: Identische Protonen geben ein Signal. Haben diese Protonen Nachbarn (d.h. über 2 oder 3 Bindungen benachbarte H) so findet „Kopplung“ dieser Protonen statt, sichtbar als Aufspaltung des Signals. Die Aufspaltung hängt von der Zahl der Nachbarn ab: Kein Nachbar - keine Aufspaltung - ein Singulett. Ein Nachbarproton - einfache Aufspaltung - ein Dublett, zwei Nachbarn - doppelte Aufspaltung - ein Triplet, drei Nachbarn, dreifache Aufspaltung - ein Quartett. Allgemein: Die **Multiplizität** eines Signals von Protonen mit n Nachbarn ist **n+1**

Merke: Die Integration entspricht der Zahl der Protonen die dieses Signal verursachen, die Multiplizität des Signal entspricht der Zahl der Nachbarn + 1

Grund für dieses Phänomen: Die Kernspins der Nachbarprotonen wechselwirken ebenfalls mit dem äußeren Magnetfeld - gemäß Lenzscher Regel erzeugen sie dann ein magnetisches Gegenfeld. Sind Protonen „in der Nähe“ (d.h. über 2 oder 3 (selten mehr) Bindungen entfernt), spüren diese die kleinen Veränderungen, die über die Bindungen vermittelt werden. Ein Proton als Nachbar von H* kann seinen Spin in oder gegen die Feldrichtung einstellen - daraus resultieren 2 unterschiedliche Wechselwirkungen mit dem äußeren Feld, die das betrachtete H* spürt (als magnetische Feldstärke und somit als energetischen Unterschied) Beide Einstellungen sind quasi gleich wahrscheinlich - es resultieren 2 gleich starke Linien - ein Dublett! Zwei Protonen als Nachbarn von H* können ihre Spins beide in Feldrichtung, beide gegen die Feldrichtung und einen gegen, einen in Feldrichtung (diese Kombination gibt es 2 mal!) ausrichten. Es resultieren 3 Einstellungen, von denen die eine doppelte Wahrscheinlichkeit hat. Ein Triplet, dessen Linien in sich das Verhältnis 1/2/1 zeigen. Ganz analog folgt für 3 Nachbarn, daß es 4 verschiedene Einstellungen gibt (+++, ++-, +-, -+-, +--, -+-, --+, ---), von denen 2 dreifach entartet sind - das Quartett hat eine innere Intensitätsverteilung von 1 / 3 / 3 / 1. Höhere Koeffizienten entnehme man dem Pascalschen Dreieck.

Magnetische Kernresonanzspektroskopie

Messung der H-NMR-Spektren: Substanzbedarf ca 10 mg, Deuterierte Lösemittel, Meßzeit ca 10 min.



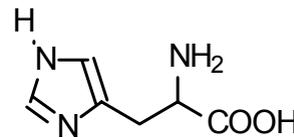
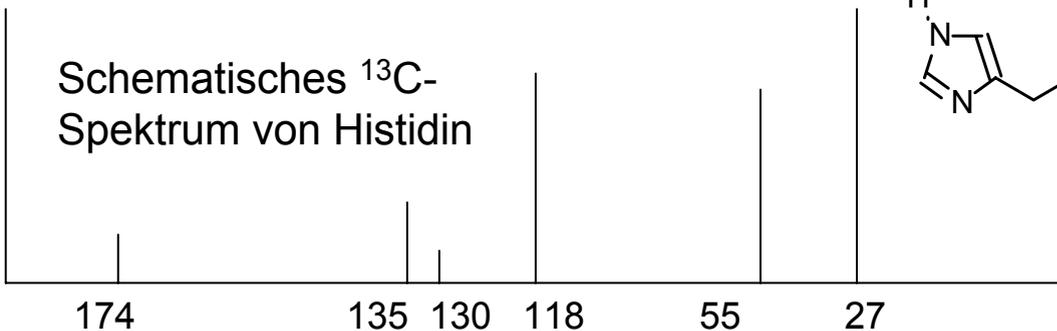
^{13}C -NMR-Spektroskopie

Nur das Kohlenstoffisotop ^{13}C hat einen Kernspin, seine Häufigkeit liegt bei 1,1%. Die geringe Konzentration an ^{13}C (und seine geringe „Empfindlichkeit“) würden unter Bedingungen der Messung von H-NMR-Spektren Meßzeiten von mehreren Tagen erfordern. Ein technischer Trick (das Herausnehmen der Kopplung mit Protonen, „ ^1H -Breitbandentkopplung“) erlaubt die Messung von ^{13}C -NMR-Spektren in 1 - 3 Stunden bei Substanzmengen von ca 30 mg.

Die Breitbandentkopplung führt dazu, daß im ^{13}C -Spektrum keine Kopplungen mit Protonen auftreten, da ^{13}C sehr selten ist, sind sie sehr selten benachbart ($1 / 10^4$) - In der Folge sind die Signale in ^{13}C -NMR-Spektren Singulets. Jedes chemisch unterschiedliche C-Atom eines Moleküls liefert ein Signal. ^{13}C -Spektren sind nicht integrierbar!

Der Spektralbereich umfaßt ca 200 ppm - 20* so groß wie bei ^1H . Ähnlich wie in der H-NMR-Spektroskopie gibt es typische Signallagen: 10 - 20 ppm: CH_3 in Alkylgruppen, 20 - 30 ppm CH_2 , CH in Alkylgruppen, 30 - 40 ppm: quartäre C, C an Aminen..; ca 55 ppm: Methoxy-C, ca 70 ppm; O- CH_2 , 70 - 90 ppm: acetylenische C, 120 - 140 ppm: olefinische und aromatische C, ca 150 ppm O-tragende C in Aromaten, ca 170 ppm: Carboxyl-C, ca 185 Carbonyl-C in Ketonen, 190 - 200 Carbonyl-C in Aldehyden..

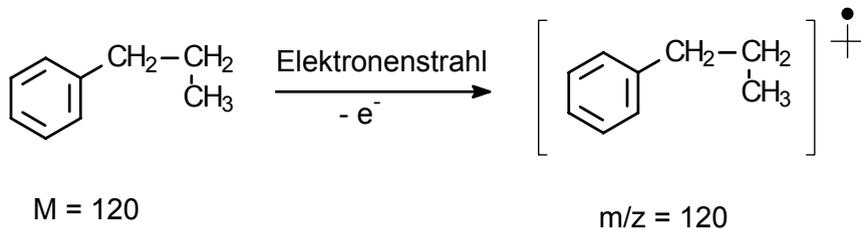
Schematisches ^{13}C -Spektrum von Histidin



Durch Weiterentwicklungen der NMR-Spektroskopie kann ohne großen Aufwand festgestellt werden, wieviele H an ein C gebunden sind oder welche H im H-NMR an welche C direkt gebunden oder über 2-3 Bindungen gebunden sind oder....oder...

Massenspektrometrie

Eine Verbindung wird im Hochvakuum verdampft und mit energiereichen Elektronen beschossen. (EI: Elektronenstoß-Ionisation) Dabei wird aus dem Molekül ein Elektron „herausgeschossen“ - ein Radikal-Kation („Molekülion“, M^+) resultiert! Dieses Kation wird in einem elektrischen Feld beschleunigt ($E = zeU = \frac{1}{2} mv^2$) und fliegt anschließend in ein Magnetfeld B . Im Magnetfeld wird das Ion von der geraden Flugbahn auf eine Kreisbahn abgelenkt. Der Radius der Kreisbahn ($r = mv/zB$) ist von der Masse des Ions abhängig (vgl: Bestimmung von e/m !!) - damit kann die Masse des Ions bestimmt werden!

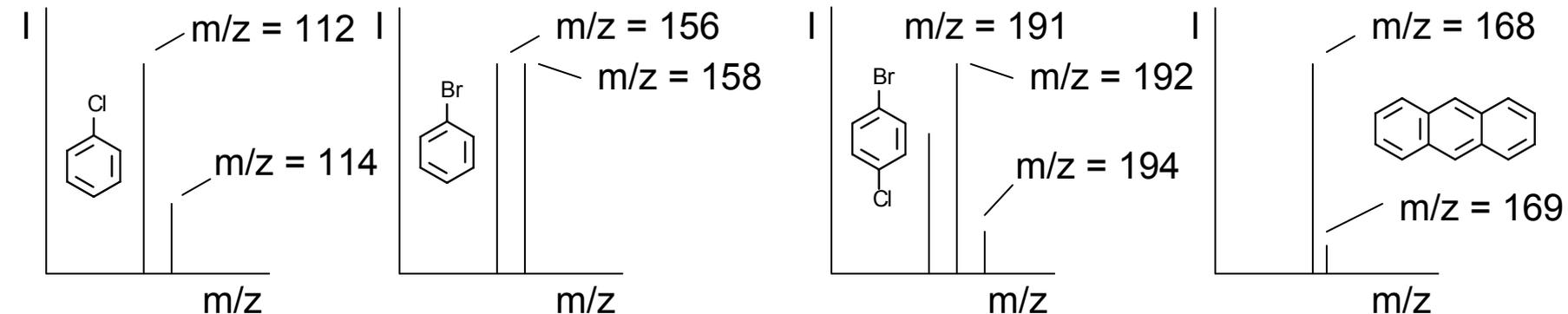


Gemessen wird Masse/Ladung = m/z wobei z die Zahl der positiven Ladungen im Ion (meist 1) beträgt

Mit Hilfe der Massenspektrometrie kann die relative Molekülmasse bestimmt werden

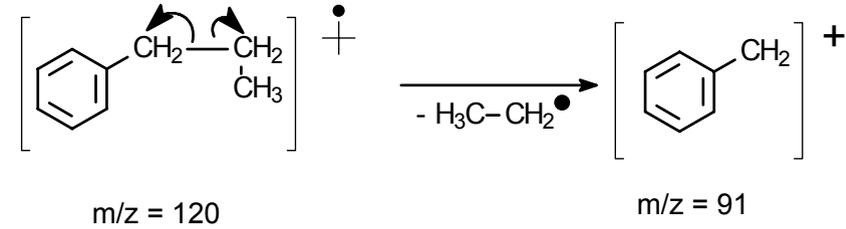
Manche Elemente haben eine typische natürliche Isotopenverteilung z.B $^{12}\text{C}/^{13}\text{C} = 100/1,1$;

$^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl} = 3/1$; $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br} = 1/1$. Diese Isotopenverteilung tritt auch im Massenspektrum auf! - Das Isotopenmuster kann Informationen über Zusammensetzungen liefern



Massenspektrometrie

Das Molekölion kann aber auch zerfallen „fragmentieren“, d.h. Molekülteile abspalten:



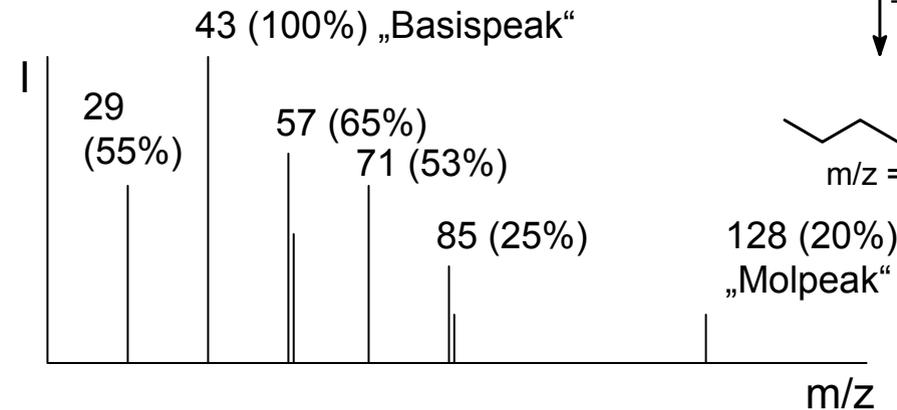
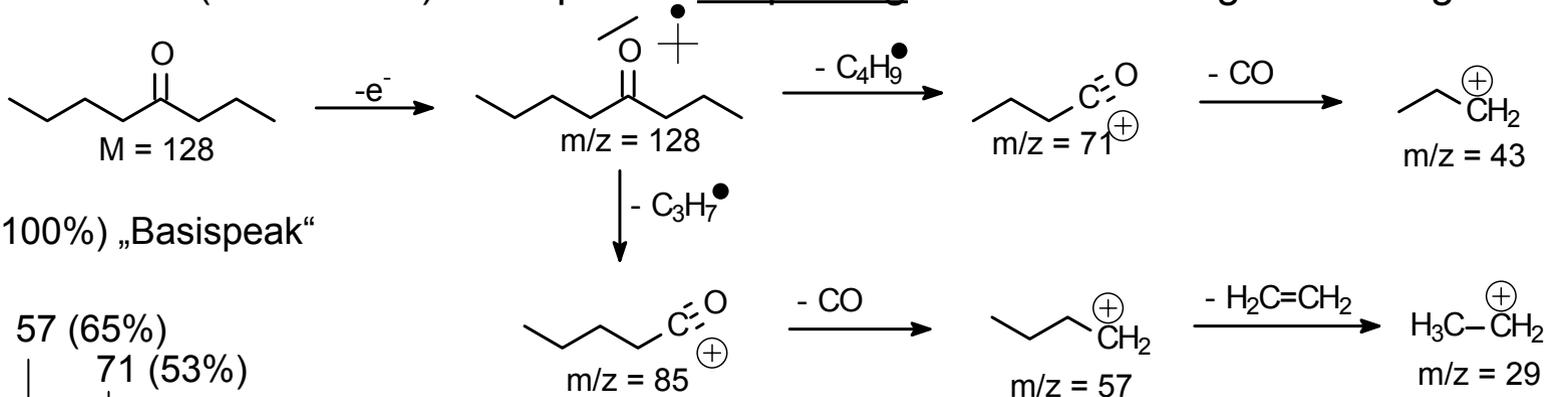
So entsteht aus dem Propylbenzol-Radikalkation durch Abspaltung eines Ethylradikals das Benzylkation $m/z = 91$

Im Massenspektrum treten die Molekölionen und die Fragmentationen nebeneinander auf. Die Fragmentierungen gehorchen chemischen Gesetzmäßigkeiten, so daß mit deren Kenntnis Rückschlüsse auf die Molekülstruktur gemacht werden können.

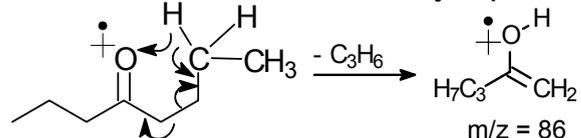
Wo wird das Elektron aus dem Molekül abgespalten? - Da, wo es am wenigsten fest gebunden ist! Aus freien Elektronenpaaren (NOS), oder aus Doppelbindungssystemen. In der Folge werden Bindungen vom Nachbaratom an das übernächste Atom leicht gespalten.

EI-MS von Octan-4-on (vereinfacht) - Beispiel für α -Spaltung und weitere Fragmentierungen

Octan-4-on



Die Peaks bei $m/z = 86$; 58 resultieren aus einer parallel ablaufenden „McLafferty-Spaltung“:



Der intensivste Peak des Spektrums heißt „Basispeak“ und wird als 100% definiert, alle anderen Intensitäten werden darauf bezogen

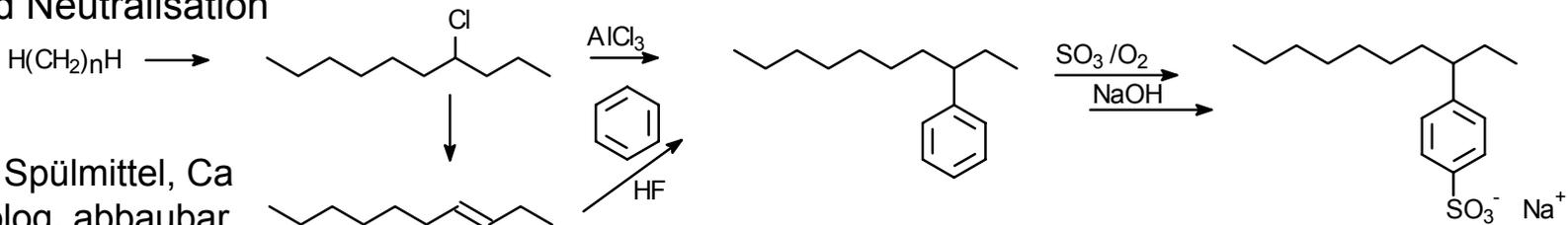
Tenside und Detergentien

Amphiphile Verbindungen mit ausgehendem aliphatischen, hydrophoben Teil und hydrophilem Teil, eine anionische oder kationische Kopfgruppe oder längerer Polyether-Rest

Anionische Tenside:

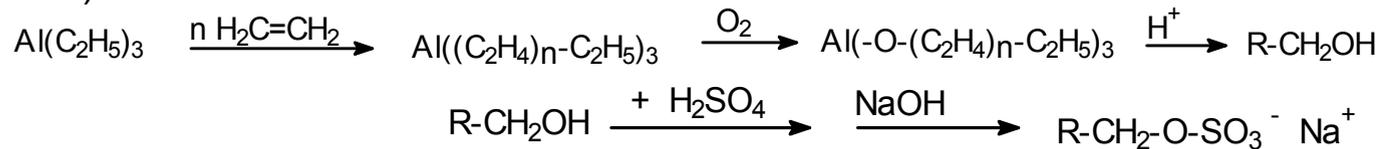
Seifen: Na- oder K-Salze langkettiger Carbonsäuren (C16 - C-18) - Synthese durch Verseifung!

Alkylbenzolsulfonate: Synthese durch Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol, Sulfonierung des Benzols und Neutralisation

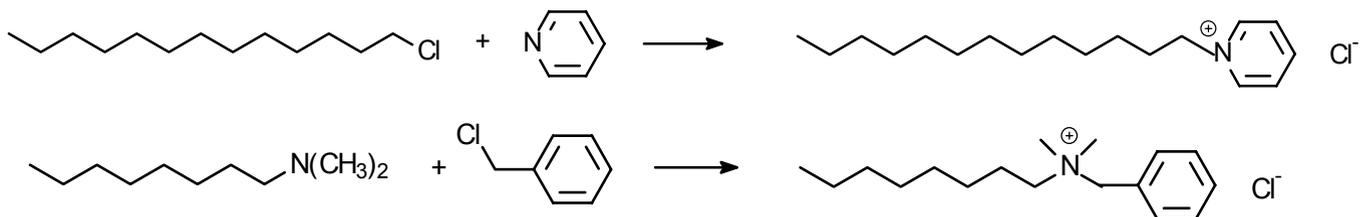


Wasch- und Spülmittel, Ca
90 - 95% biolog. abbaubar

Alkylsulfate: langkettige aliphatische Alkohole (Durch Reduktion von Fettsäuren (Ni/H₂) oder Oligomerisierung von Ethen) werden mit Schwefelsäure verestert:

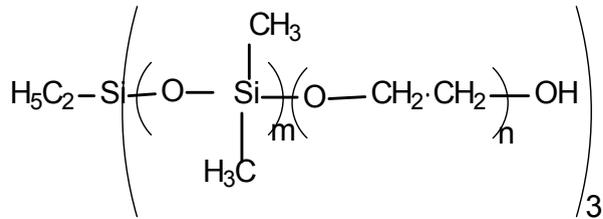
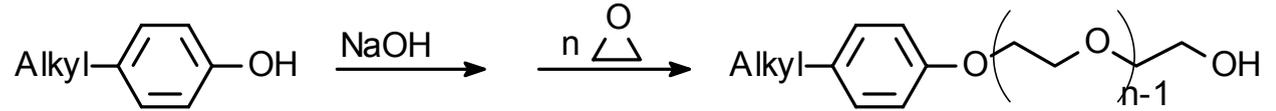


Kationische Tenside: Quaternäre Ammoniumsalze: Weichspüler, Desinfektionsmittel, Flotationsmittel



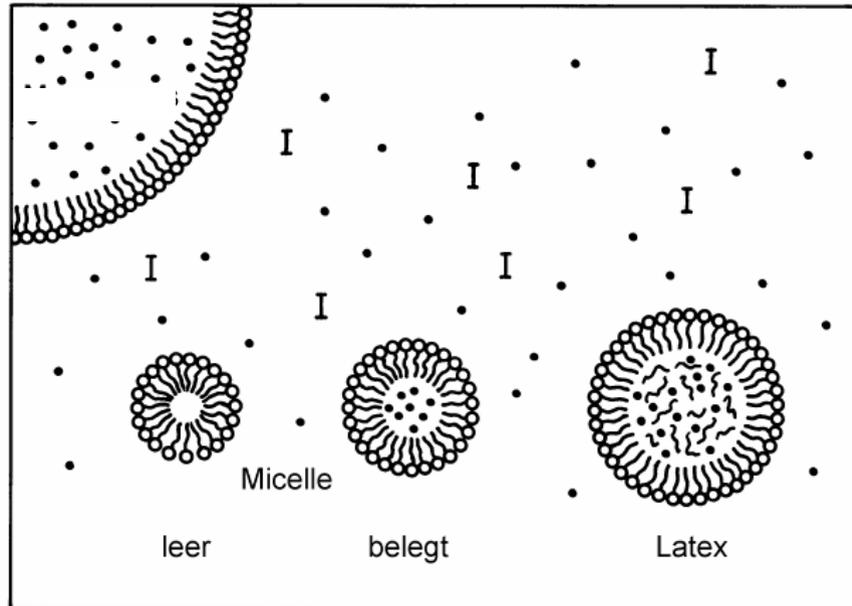
Tenside und Detergentien

Nichtionische Tenside: Hydrophober Teil: Alkyl, Alkylphenyl, Oligo-dimethylsiloxan.. und polarer Teil: Oligo(ethylenoxid)



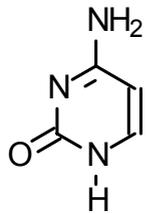
Wasch- und Reinigungsmittel, Emulgatoren für Pestizide...

Feuerlöschmittel - Schaumlöscher

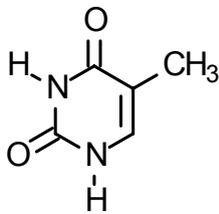


Nucleotide, Nucleinsäuren

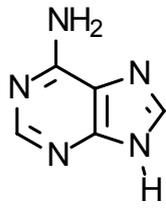
Nucleinsäuren: Polymere mit der Struktur einer doppelsträngigen Helix, wobei die Stränge zueinander komplementär sind. Die Nucleinsäuren sind aus 4 Bausteinen, den Nucleotiden aufgebaut, diese wiederum bestehen aus einem Zucker (Ribose in RNA, Desoxyribose in DNA) der glycosidisch eine heterocyclische Nucleobase gebunden hat (ein Nucleosid) und am C-5 mit Phosphorsäure verestert ist



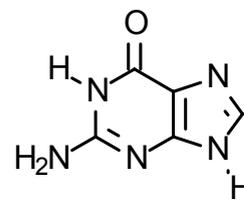
Cytosin **C**



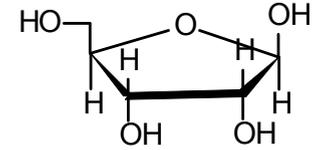
Thymin **T**



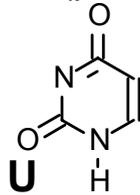
Adenin **A**



Guanin **G**

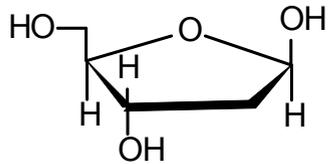


Ribose (β -Form)



Uracil **U**

(ersetzt Thymin in RNA)

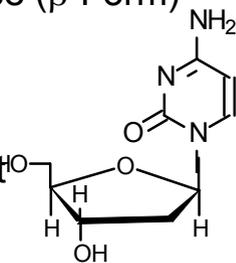


Desoxyribose (β -Form)

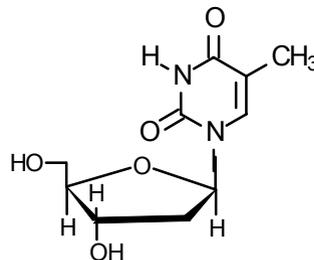


Nucleoside:

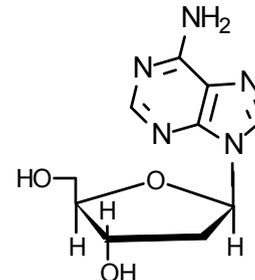
Glycoside von
Desoxyribose mit
Nucleobasen



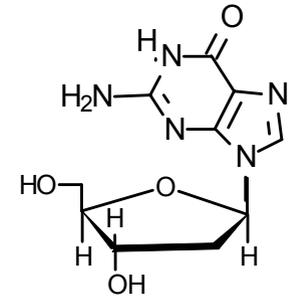
2'-Desoxycytidin



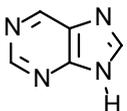
2'-Desoxythymidin



2'-Desoxyadenosin



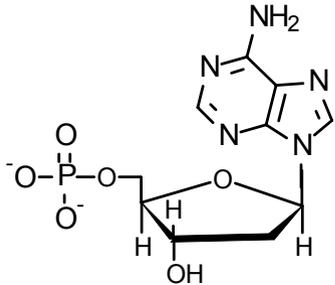
2'-Desoxyguanosin



Pyrimidin und Purin als Grundkörper der Pyrimidinbasen CTU, und Purinbasen AG

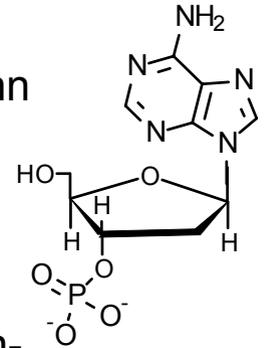
Nucleotide - Oligonucleotide

Ester der Nucleoside mit Phosphorsäure



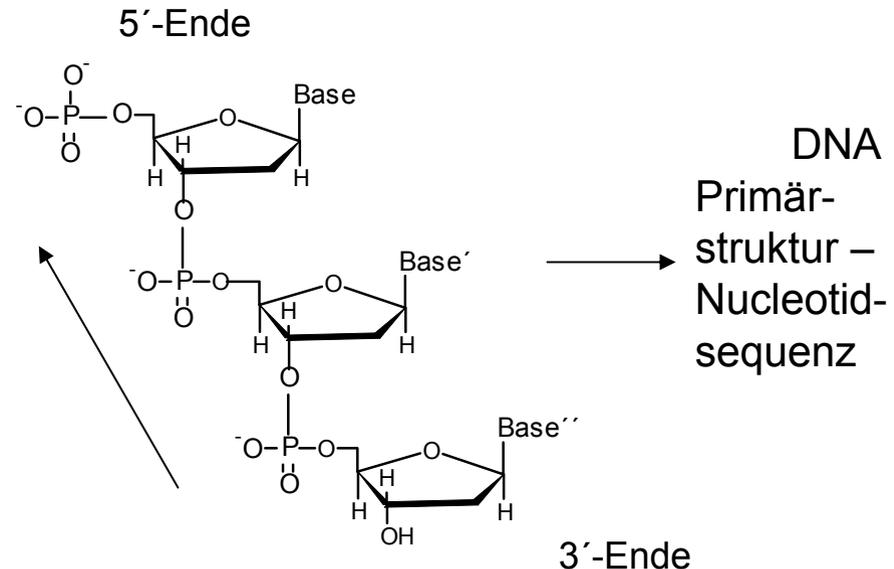
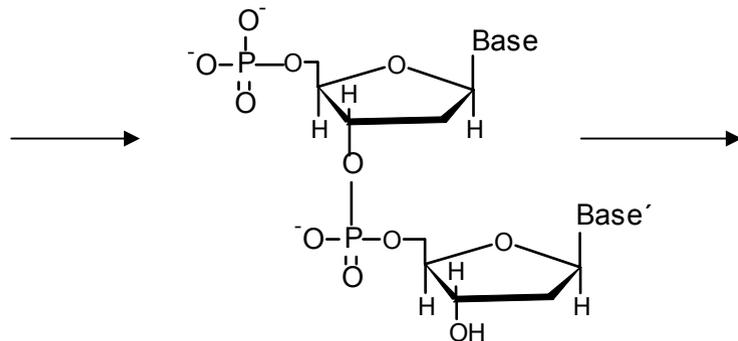
2'-Desoxyadenosin-
5'-monophosphat

Veresterung kann
auch an der 3'-
Position der
Desoxyribose
eintreten - 2'-
Desoxyadenosin-
3'-monophosphat



Typische Form der Nucleotide: Veresterung mit Phosphorsäure in der 5'-Position. Dieses Strukturprinzip baut die Nucleotide dCMP, dTMP, dAMP, dGMP auf (d= 2'-desoxyribose, MP: Mono-phosphat) Unter physiologischen Bedingungen als Dianionen

DNA wird durch die Verknüpfung der Nucleotide über Phosphorsäureester zwischen der 3'-Position des einen Nucleotids und der 5'-Position des anderen aufgebaut

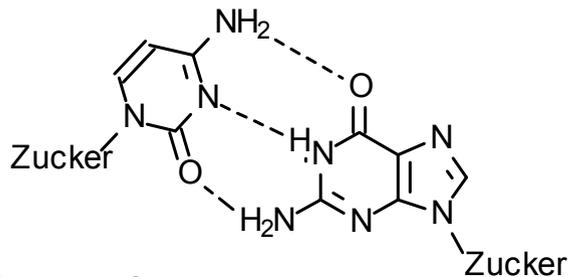


Sekundärstruktur der DNA: die Doppel-Helix

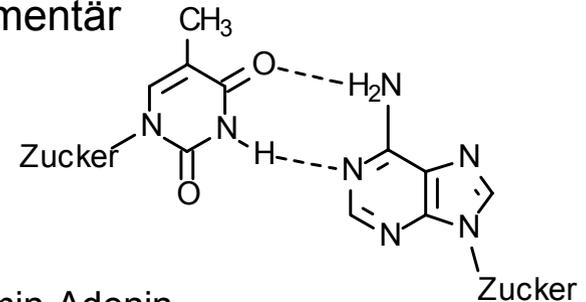
Frühe Untersuchungen der DNA zeigen in der Röntgenstruktur eine Periodizität, das molare Verhältnis der Basen Adenin und Thymin sowie das der Basen Cytosin und Guanin sind stets konstant. Watson, Crick: Doppelhelixmodell!

Doppelhelix: die Helix wird von zwei DNA-Strängen gebildet, die sich um eine gemeinsame Achse winden. Die Helices sind rechtsgängig, während die eine vom 3' zum 5'-Ende gewunden ist, hat die andere die entgegengesetzte Richtung (5'-Ende zu 3'-Ende). Die Basen zeigen in das innere der Helix, Desoxyribose und Phosphate zeigen nach außen (Coulomb-Abstoßung). Der Zusammenhalt zwischen den Ketten wird durch Wasserstoffbrücken vermittelt - Adenin ist stets an Thymin gebunden, Cytosin stets an Guanin - komplementäre Basenpaare

Helix-Durchmesser 20 Å, Abstand zwischen Basenpaaren 3,4 Å, die Ganghöhe der Helix beträgt 34 Å - entsprechend 10 Basenpaaren. Es gibt keine Einschränkung bzgl. der Sequenz der Basen in einem Strang - die des anderen ist komplementär



Cytosin-Guanin

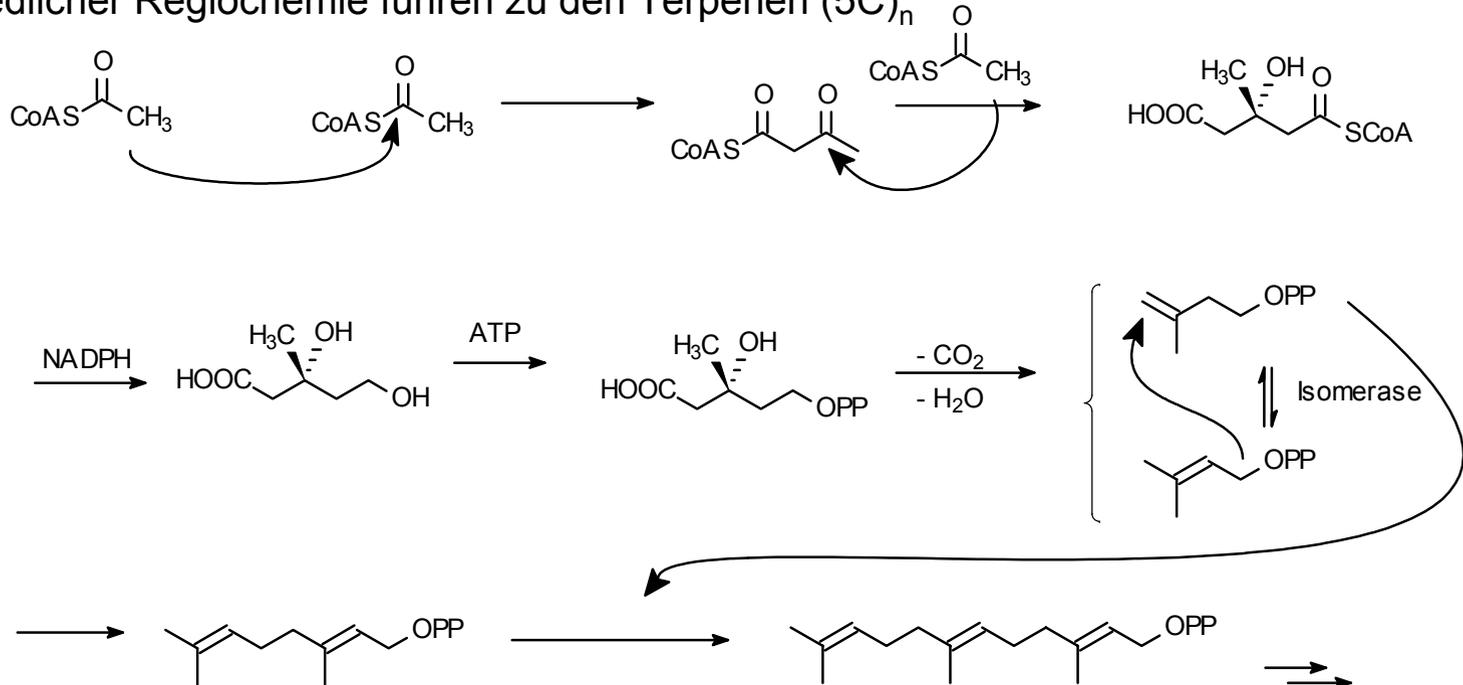


Thymin-Adenin

Die Basenpaare CG und TA beruht auf der Ausbildung von 3 bzw. 2 Wasserstoffbrücken. Der Durchmesser der Helix ist ideal für die Kombination einer Pyrimidin- mit einer Purin-Base, für zwei Purine zu wenig Platz, zwei Pyrimidine hätten zu große Abstände, um Wasserstoffbrücken auszubilden, die so nur in diesen Kombinationen möglich sind. Die Windung der Helix resultiert aus der Konformation des Zuckers.

Terpene

Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone pflanzlicher Herkunft, z. B. in Kiefernharz (balsamum terebintinae) - nach Ružicka und Wallach: Isoprenoide - da aus Isopren-Bausteinen aufgebaut. Durch Claisen-Kondensation zweier „aktivierter Essigsäuren“ (Acetyl-CoA) entsteht Acetoacetyl-CoA (4 C) eine Aldol-Kondensation mit Acetyl-CoA liefert β -Hydroxy- β -methylglutaryl-CoA (6C, Verzweigung in 3) das mit NADPH zu Mevalonsäure reduziert wird und mit ATP phosphoryliert wird. Decarboxylierung (5C) und Dehydratisierung führt zu Isoprenpyrophosphat, das mit dem isomeren Dimethylallylpyrophosphat im GGW steht - letzteres kuppelt mit seiner elektrophilen (Pyrophosphat als Abgangsgruppe!) CH_2 -Gruppe an die (elektronenreiche!) Doppelbindung von ersterem - Geranyl-pyrophosphat (10C) ! Weitere Kupplungen via Farnesylpyrophosphat (15C) z.T unterschiedlicher Regiochemie führen zu den Terpenen ($5\text{C})_n$

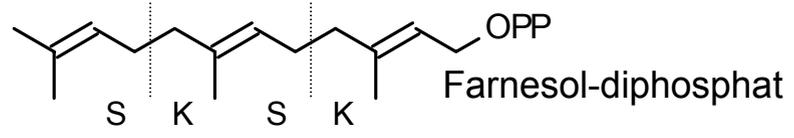
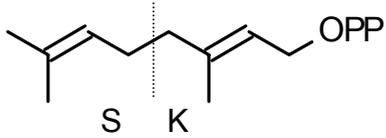
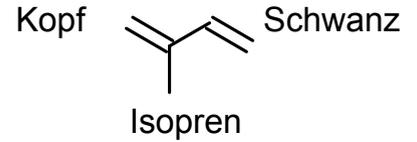


NADPH: Nicotinamid-adeninucleotid-reduzierte Form: biologisches Reduktionsmittel, : Didyropyridin zu Pyridiniumsalz + H + e

Terpene: Strukturen

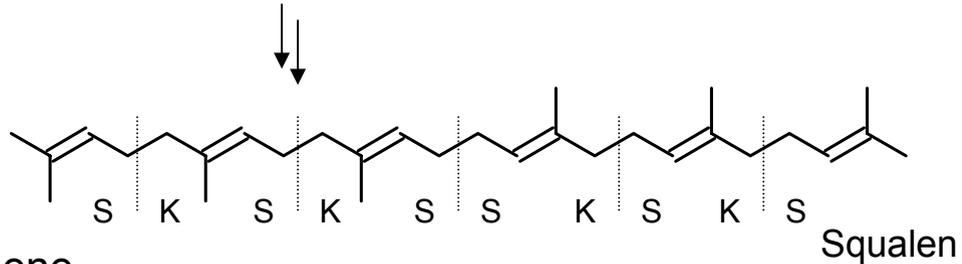
Zahl der Isopren-Einheiten: 1: Hemiterpen, 2: Monoterpen, 3: Sesquiterpen, 4: Diterpen 5: Sesterterpen, 6: Triterpen, 8: Tetraterpen, viele: Polyterpen

Art der Verknüpfung: Kopf-Schwanz oder Schwanz-Schwanz



Geraniol-diphosphat

acylische Terpene

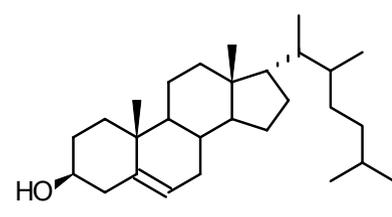
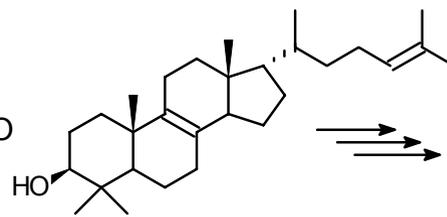
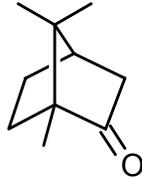
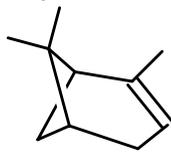
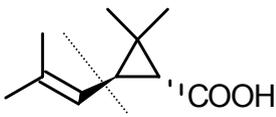
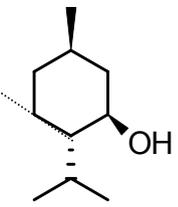


Squalen

Cyclische Terpene

Bicyclische Terpene

Polycyclische Triterpene

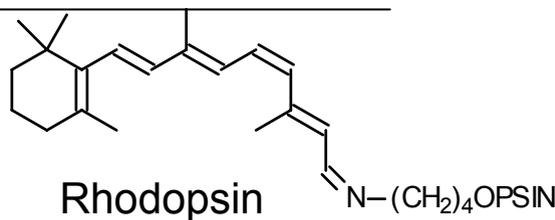
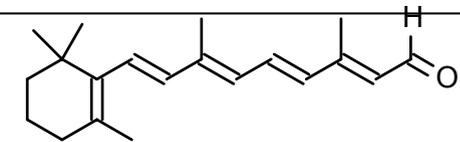


Menthol Chrysanthemumsäure

α -Pinen Campher

Lanosterol

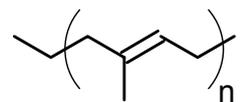
Cholesterin



Steroide

Saponine

Carotinoide...



Guttapercha

All-trans-Retinal - Vitamin-A-Aldehyd

Rhodopsin

Makromoleküle - Polymere - Kunststoffe

Natürliche Polymere: Polypeptide: Wolle, Seide, Horn, Kohlenhydrate: Stärke, Cellulose, Gummen, Chitin, Polyisoprenoide Kautschuk, Guttapercha

Chemisch modifizierte, natürliche Polymere - „Teilsynthetische Polymere“

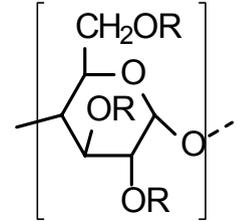
Di- triester der Cellulose: Nitrat, Acetat

Äther von Cellulose: Methyl-, Hydroxyethyl-, Carboxymethylcellulose..

Regenerat-Cellulosen: Kupferseide (vgl Fehling), Viskoseseide

Polymere aus Proteinen: Galalith, Anatomische Präparate

Gummi aus Kautschuk durch Vulkanisation



Erste Polymersynthesen: Mumifizierung, Ölmalerei

Synthetische Polymere: Meist aus wenigen Bausteinen der Petrochemie

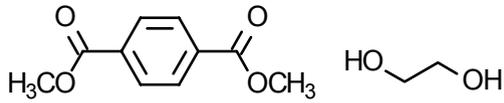
Polymerisationsreaktionen:

Polykondensation: Bei Reaktion zweier (bifunktionaler) Bausteine wird ein kleines Molekül (Wasser, Alkohol, HCl..) abgespalten (z.B Säure + Alkohol zu Ester).

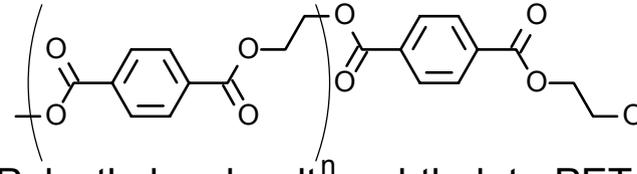
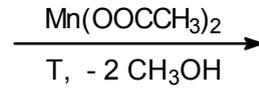
Polyaddition: Zwei (bifunktional) Monomere mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen addieren sich zu einer Verbindung. (z.B. Isocyanat + Alkohol zu Urethan)

Polymerisation: Ein reaktives Teilchen (Radikal, Anion, Kation) greift ein Monomer an, baut dieses ein und überträgt die reaktive Stelle auf das andere Ende des Moleküls (Beispiel: Ethylradikal + Ethen zu Butylradikal) und Wiederholung bis Abbruch

Polyester



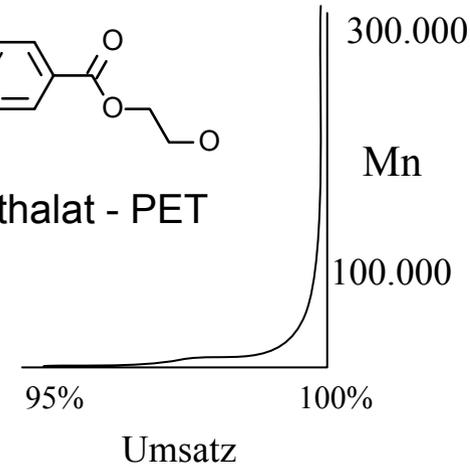
Polykondensationen:



Terephthalsäuredimethylester + Ethylenglycol zu Polyethylenglycolterephthalat - PET

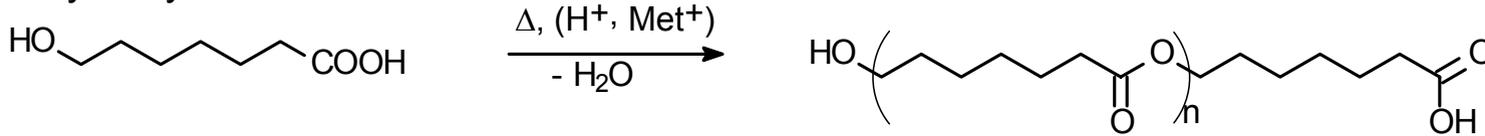
technisch brauchbare Molekulargewichte: ca 25.000

nur erreichbar bei exacter Stöchiometrie und sehr hohen Umsätzen!



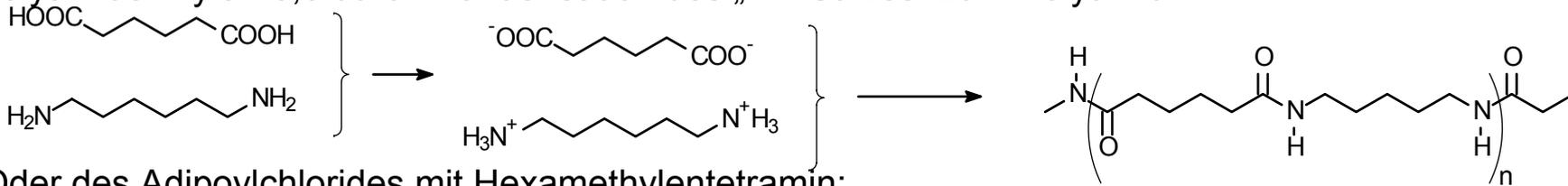
Polycarbonat aus BisphenolA und Phosgen

ω -Hydroxycarbonsäuren: exakte Stöchiometrie

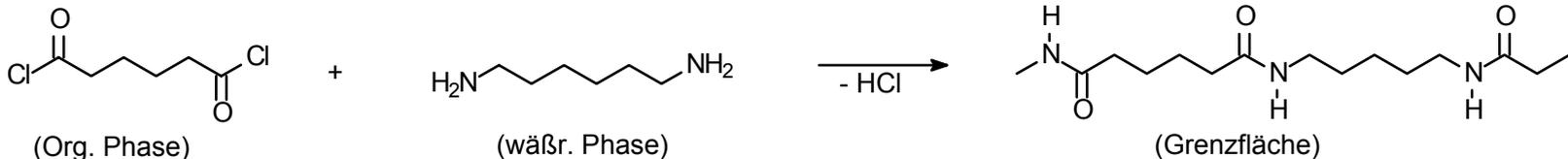


(zB Polylactide - biologisch Abbaubar: Poly-L: Jahre, Poly-D,L: Wochen)

Polyamide: Nylon-6,6 durch Kondensation des „AH-Salzes“ zum Polyamid

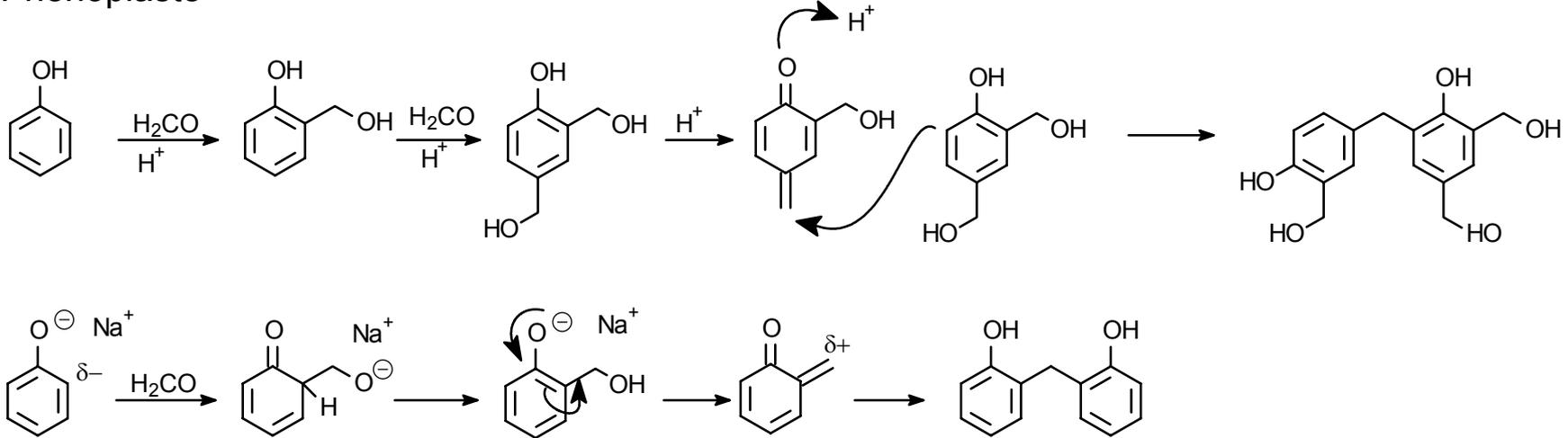


Oder des Adipoylchlorides mit Hexamethylentetramin:



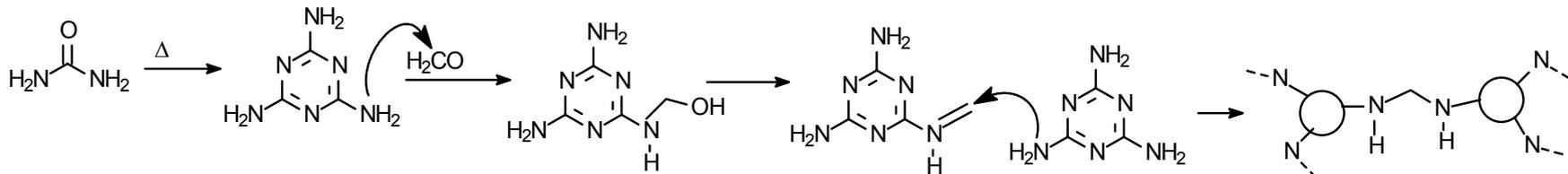
Polykondensationen

Phenoplaste



Im sauren: zweidimensionale Vernetzung, wird meist auf löslicher/schmelzbarer Stufe aufgehhalten - „Novolacke“ - diese können thermisch (evtl nach Zusatz anderer Stoffe) ausgehärtet werden. Alkalische Kondensation führt dagegen zu dreidimensional vernetzten, harten und unschmelzbaren Resiten: Bakelit (diverse Füllstoffe!!) Problem: meist durch Phenoloxidation dunkel gefärbt

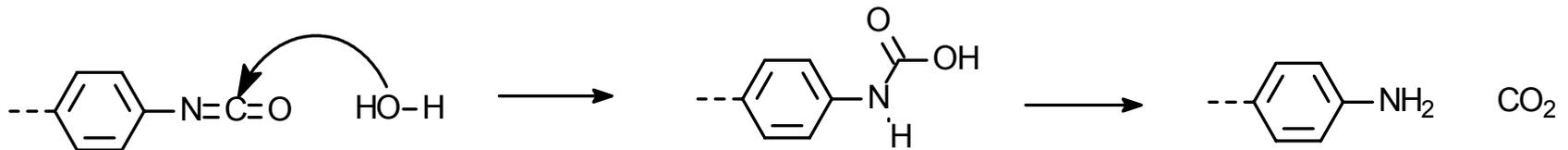
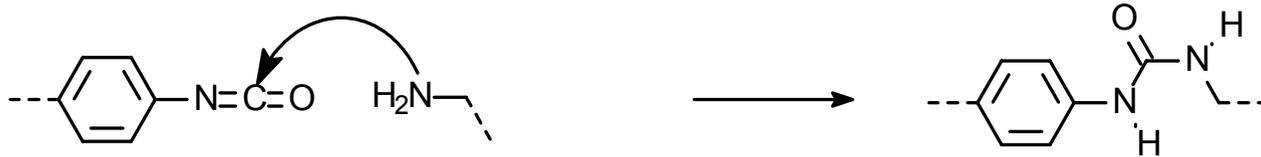
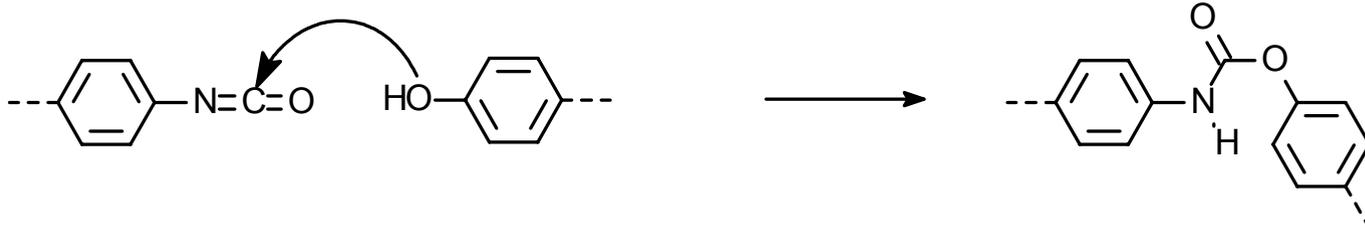
Melamin-Formaldehyd-Harze



Polyadditionen

Diisocyanate und Diole bzw. Diaminen zu Polyurethanen bzw Polyharnstoffen

Addition von Alkoholen (oder Phenolen) an Isocyanate unter Bildung von Carbaminsäureestern.
Wasser wird unter Bildung der instabilen Carbaminsäure addiert - CO_2 -Abspaltung zum Amin -
Aufblähen. Amine werden unter Bildung disubstituierter Harnstoffe addiert



Typische Diisocyanate: Toluylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat..., Diole neben Ethylenglykol: Oligo-ethylenglycol uva, Vernetzer: Glycerin, Pentaerythrit

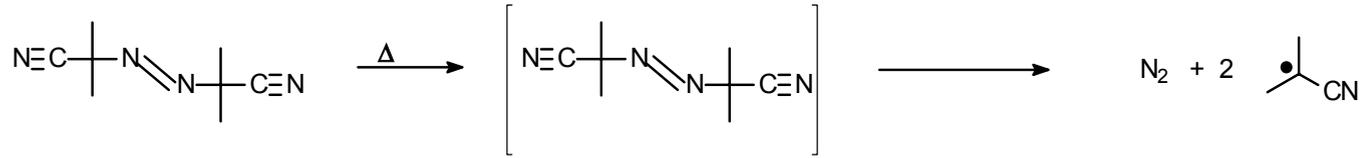
Typische Verwendungen: von Autositzen bis Bauschäumen, Dichtungen

Polymerisationen: radikalisch, kationisch, anionisch, koordinativ

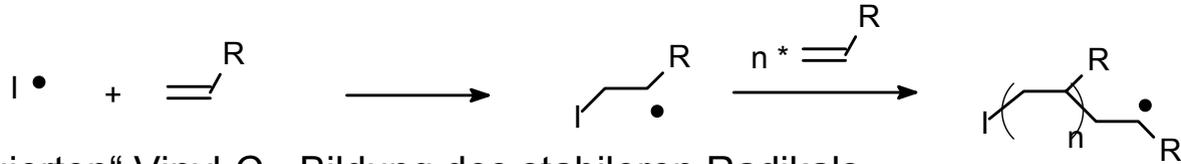
Radikalische Polymerisationen: meist Vinylverbindungen: Ethen, Propen, Butadien, Styrol, Vinylacetat, Acrylnitril, Acryl- und Methacrylester

1. Initiierung:

Thermische Spaltung von Peroxiden, Azoverbindungen (ca ab 60°) z.B.:



2. Kettenstart und -wachstum:



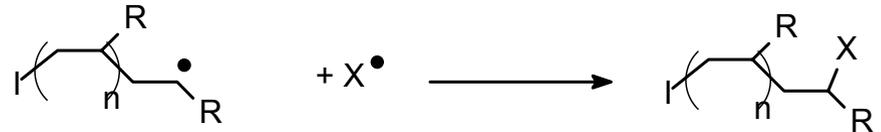
Angriff meist am „weniger substituierten“ Vinyl-C - Bildung des stabileren Radikals

Treibende Kraft: Zwei Einfachbindungen sind energetisch günstiger als eine Doppelbindung - Gegenspieler: Entropie: mit Polymerisation nimmt Zahl der Moleküle ab!

Kettenwachstumsgeschwindigkeit: schnell unabhängig von „Größe“ des Radikals, Zulieferung an Monomer (Konzentration, Viskosität), wenig Temperaturabhängig, Abhängig von der Verfügbarkeit der Monomeren!

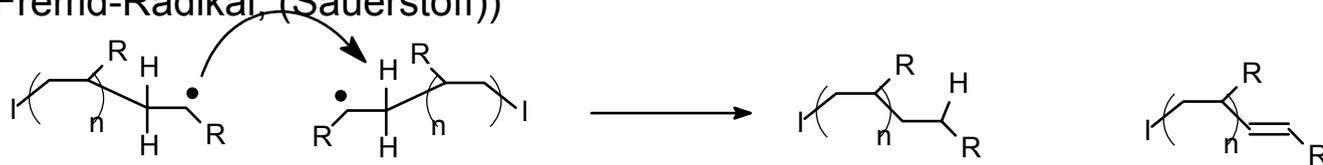
3. Kettenabbruch:

Rekombination von Radikalen:



(X = Initiator-, Oligomer- Fremd-Radikal, (Sauerstoff))

Disproportionierung:



Ionische Polymerisationen

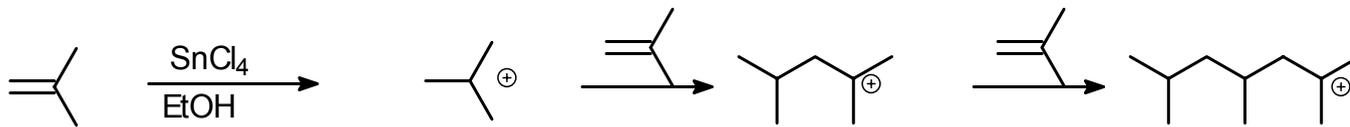
kationisch: meist elektronenreiche Vinylverbindungen

Initiatoren: starke Säuren: H_2SO_4 , Lewis-Säuren (SnCl_4 , BF_3) + ROH oder $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ \text{X}^-$

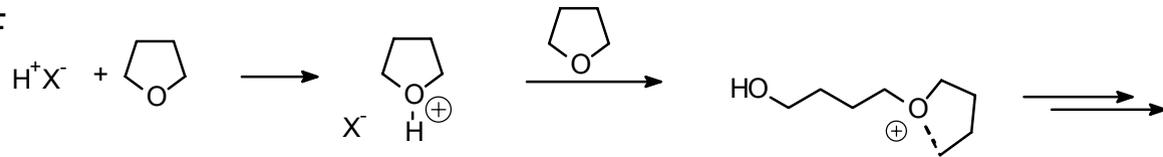
Kettenstart und -wachstum: Protonierung der Vinylgruppe zum stabileren Carbokation (Markownikow) - Anlagerung des nächsten Monomeren...

Kettenabbruch: insbesondere durch Nucleophile, weniger durch H-Abspaltung, auch durch Kettenübertragung

Molmassen meist viel geringer als bei radikalischer Polymerisation



Spezialfall: Polymerisation von THF



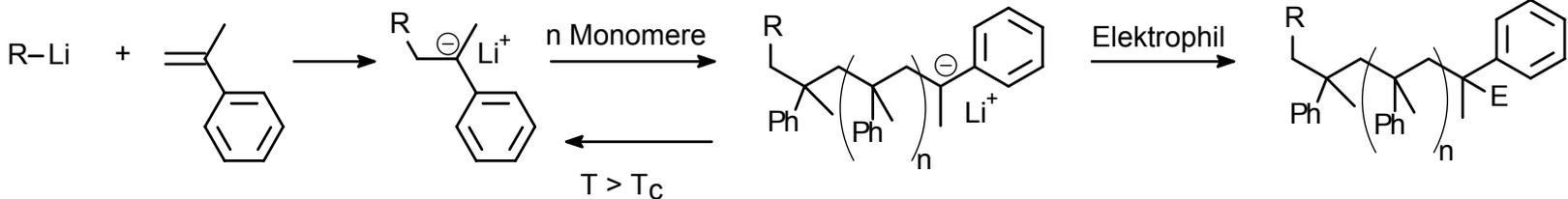
Anionische Polymerisation: Monomere

Styrol, Butadien, elektronenarme Vinylverbindungen, cyclische Ether, Lactame, Lactone

Initiatoren: Alkyllithium, Alkalimetalle, -amide, -alkoholate, Phosphine, (Wasser) (fallende Reaktivität)

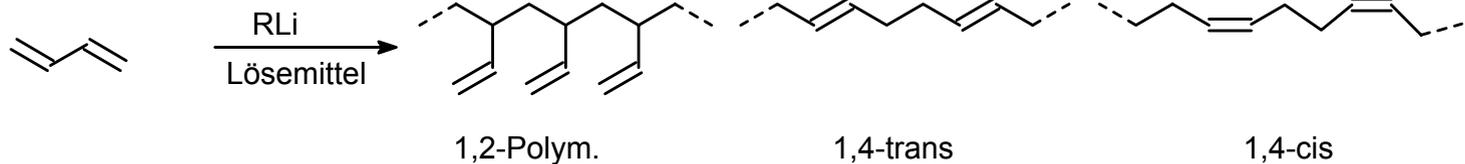
Anionische Polymerisation

Initiierung Anionischer Polymerisation mit Alkyl-Lithium

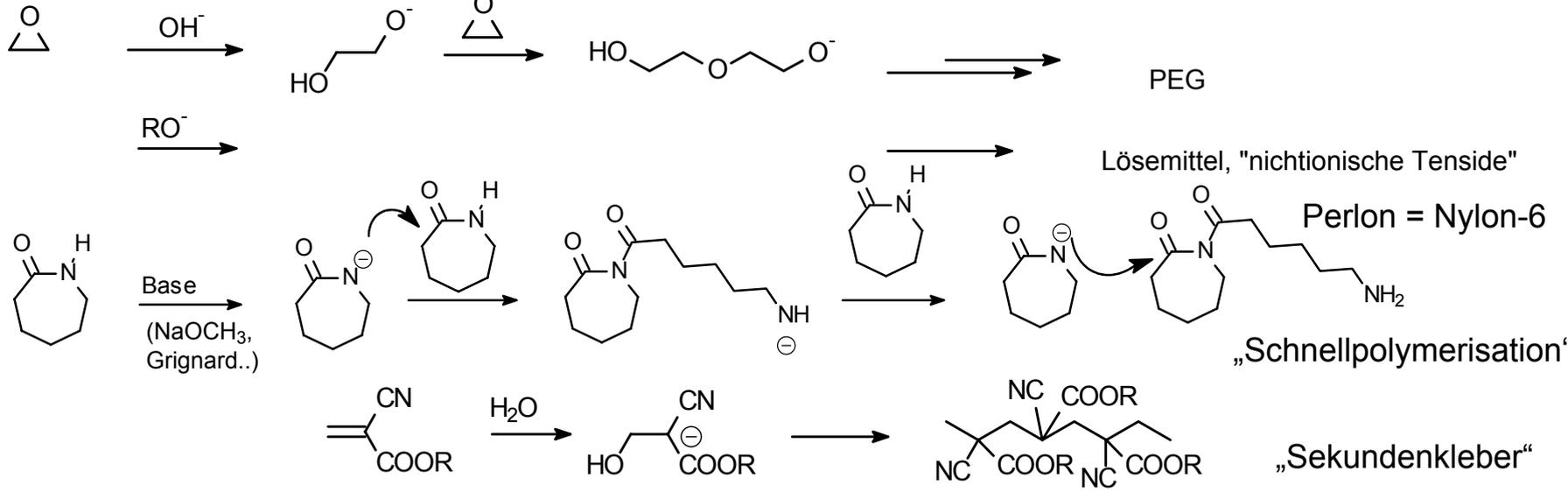


Wachstum der Polymerkette sehr stark vom Lösemittel abhängig, durch T-Variation gut steuerbar, evtl. umkehrbar, „lebendes“ Polymer - mit Elektrophilen Abbruch bzw Labelling

Anionische Polymerisation von Butadien

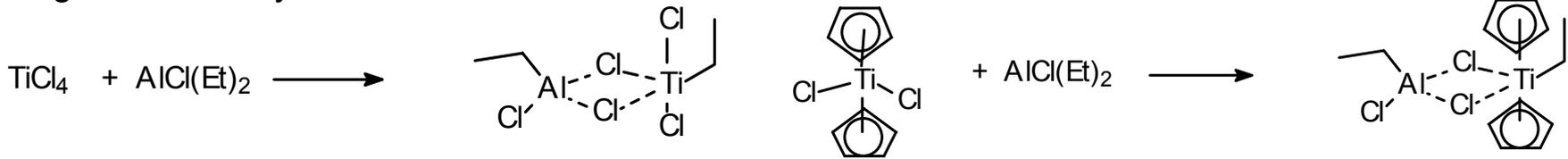


Weitere anionisch polymerisierende Monomere



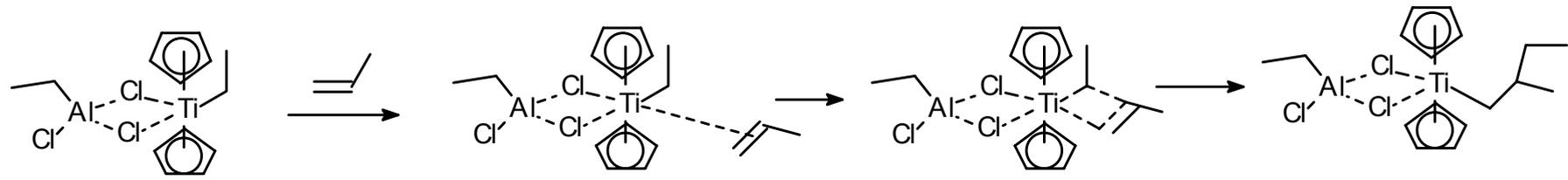
Metall-katalysierte Polymerisationsreaktionen - Koordinative Polymerisation

Ziegler-Natta-Polymerisation

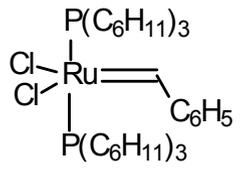
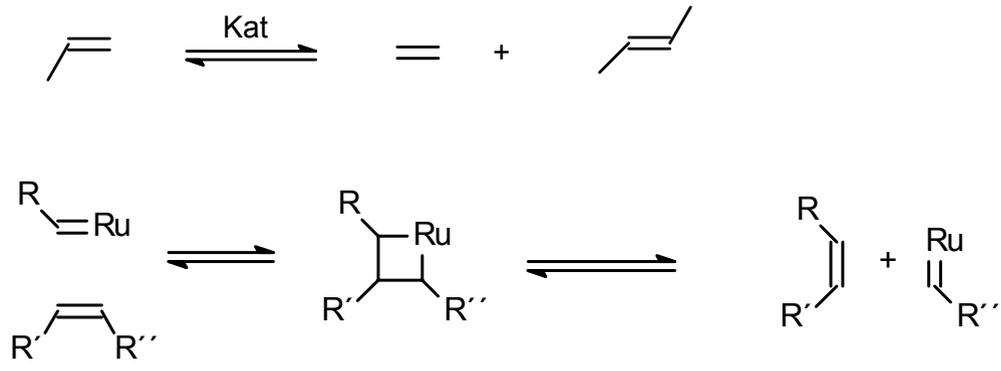


Klassisches Katalysatorsystem (heterogen)

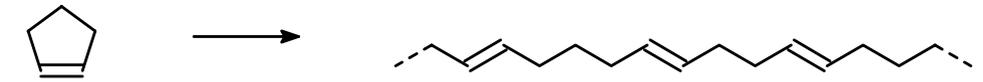
Moderner: „Metallocen“-Katalysator



Metathesereaktionen - Spaltung Olefinen an der Doppelbindung und Neubildung eines Olefins



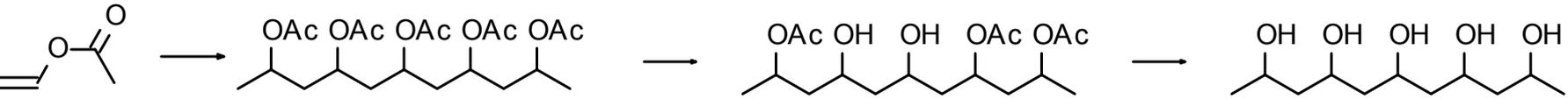
Grubbs Katalysator



Kat: z.B.: $\text{WCl}_6/\text{EtOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$

Polymeranaloge Umsetzungen

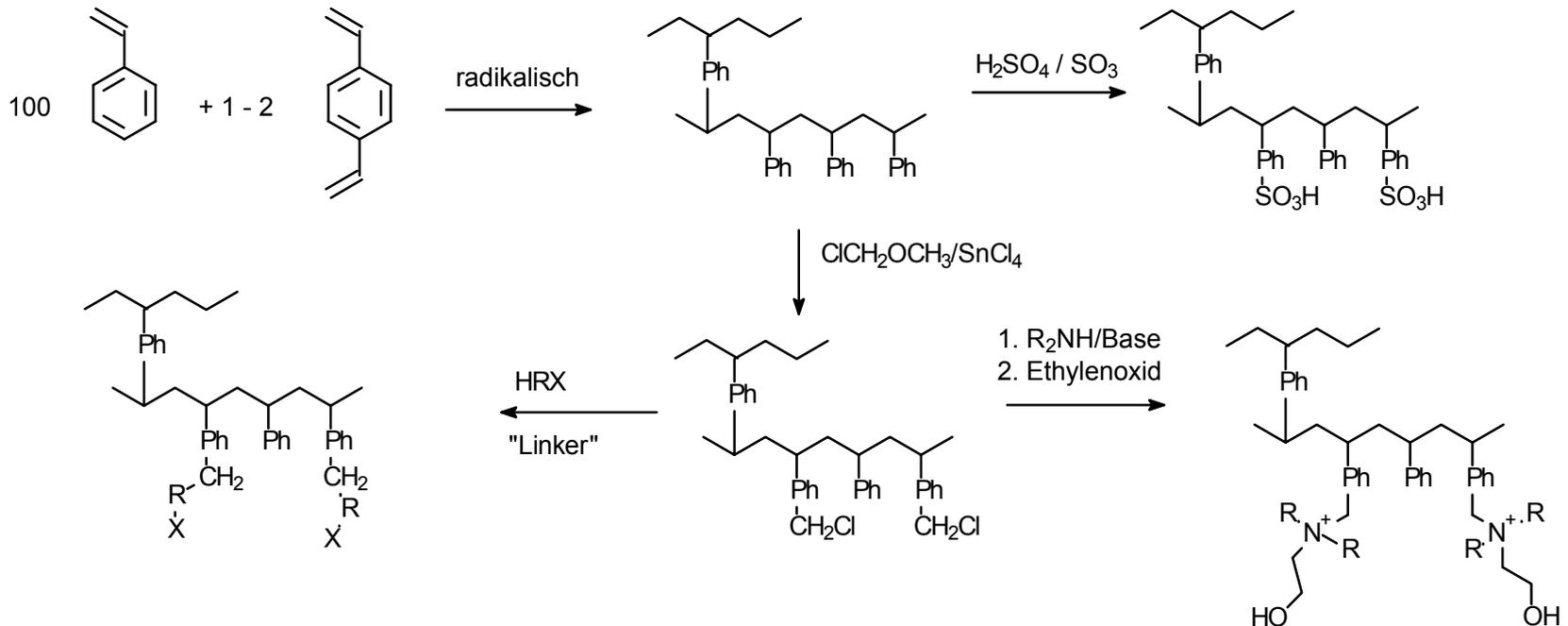
Veränderungen an der fertigen Polymerkette: Cellulosederivate!



Radikalische Polymerisation zu Polyvinylacetat - Hydrolyse zu Polyvinylalkohol

geringfügige Abnahme des Polymerisationsgrades durch Abspaltung von Seitenketten, die aus Radikalübertragungen resultierten

Niedrig vernetztes Polystyrol - Kationen- und Anionenaustauscher, und (modifizierte) Merrifield-Harze für Festphasen- und kombinatorische Synthese



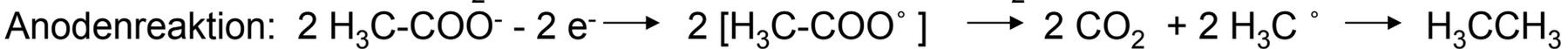
Vulkanisation: Vernetzung von Kautschuken mit Schwefel oder Peroxiden. Formaldehyd-Härtung von Proteinen

Organische Elektrochemie

Der Klassiker: **Kolbe-Elektrolyse**:

Elektrochemische Zersetzung von aliphatischen Carboxylaten in (wässriger) Lösung unter Decarboxylierung und Radikalrekombination zu Aliphaten

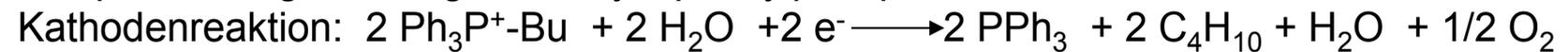
Beispiel: wässrige Lösung von Natriumacetat



Anwendungsbreite: Aliphatische Carbonsäuren, die durch Decarboxylierung des Carboxylradikals Radikale bilden. Funktionelle Gruppen werden toleriert, wenn sie im benötigten Potentialbereich nicht elektroaktiv sind und keine andersartigen Reaktionen einleiten. Aromatische Carbonsäuren wie Benzoesäure reagieren nicht.

Elektrolytische Dealkylierung von Phosponiumsalsen:

Beispiel: wässrige Lösung von Butyltriphenylphosponiumbromid



Reihenfolge der Abspaltung von Phosponiumsalsen

Benzyl > Allyl > tert. Alkyl > sek Alkyl > prim Alkyl >> Aryl

Analoge Reihenfolge bei der - schwierigeren - elektrolytischen Dealkylierung von quart. Ammoniumsalsen

Organische Elektrochemie

Jodoform durch Elektrolyse von Kaliumiodid in Wasser/Ethanol

Elektrochemische Reaktionen: $2 \text{I}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{I}_2$ $2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Folgereaktionen: $\text{I}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{I}^- + \text{OI}^-$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OI}^- \rightarrow \text{H}_3\text{CCHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{I}^-$

Keto-Enol-Tautomerisierung: $\text{H}_3\text{CCHO} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CHOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CHO}^-$

Addition von I_2 : $\text{H}_2\text{C}=\text{CHO}^- + \text{I}_2 \rightarrow \text{IH}_2\text{C}-\text{CH}=\text{O} + \text{I}^- \rightarrow \text{IHC}=\text{CHOH}$ Enolisierung (3x)

Fragmentierung: $\text{I}_3\text{C}-\text{CHO} + \text{OH}^- \rightarrow \text{I}_3\text{CCH}(\text{OH})\text{O}^- \rightarrow \text{I}_3\text{CH} + \text{HCOO}^-$

Ergebnis: Indirekte Oxidation des Ethanols durch elektrochemisch generiertes Iod

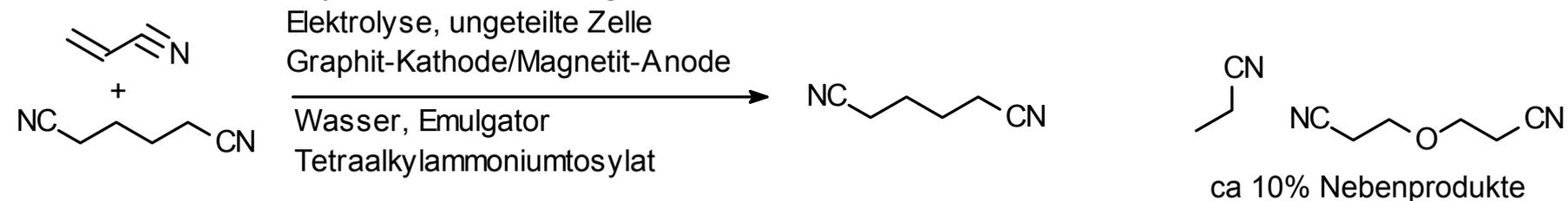
Reduktion von Aceton zu Isopropanol : geteilte Zelle (Tonzelle), Anodenraum: 10% H_2SO_4 , Bleielektrode

Anodenreaktion: $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$

Kathode: Hg-Pool 10% H_2SO_4 + 20% Aceton; Reaktion $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 (\text{H}_3\text{C})_2\text{CHOH}$

Platin als Kathode ungeeignet, weil vor Erreichen des für Aceton notwendigen Potentials H_2 entwickelt wird

Monsanto-Elektrohydrodimerisierungs-Verfahren

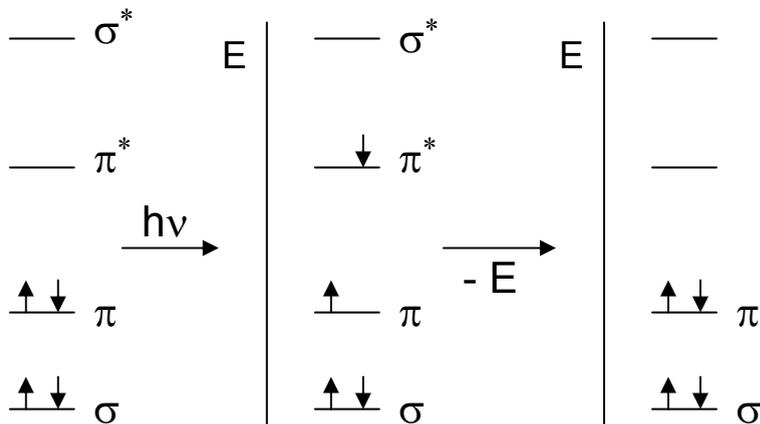


Photochemie

Normale „thermische“ Reaktionen organischer Moleküle beginnen im elektronischen Grundzustand von Neutramolekülen, Radikalen oder Ionen. Das Molekül kann durch Wärme schwingungsangeregt sein. Hat ein Molekül Absorptionsbanden im sichtbaren Licht oder UV-Licht so kann es Licht absorbieren. Die Lichtabsorption führt dazu, daß ein Elektron aus einem bindenden Orbital (meist π -Orbital, im harten UV auch σ -Orbital) oder einem nichtbindenden Orbital („freies Elektronenpaar“ z. B. an N, O...) in ein leeres, antibindendes Orbital (π^* -Orbital, σ^* -Orbital) angehoben wird. Damit resultiert ein Molekül mit weit höherem Energiegehalt und anderer Elektronenverteilung. Dieses „angeregte Molekül“ kann Reaktionen eingehen, die im elektronischen Grundzustand unmöglich sind oder einen anderen Verlauf annehmen.

Was passiert, wenn ein Molekül ein Lichtquant (UV - Vis, 180 - 700 nm) absorbiert?

Ein Elektron wird aus einem bindenden in ein antibindendes Orbital angehoben - z.B. Ethen:

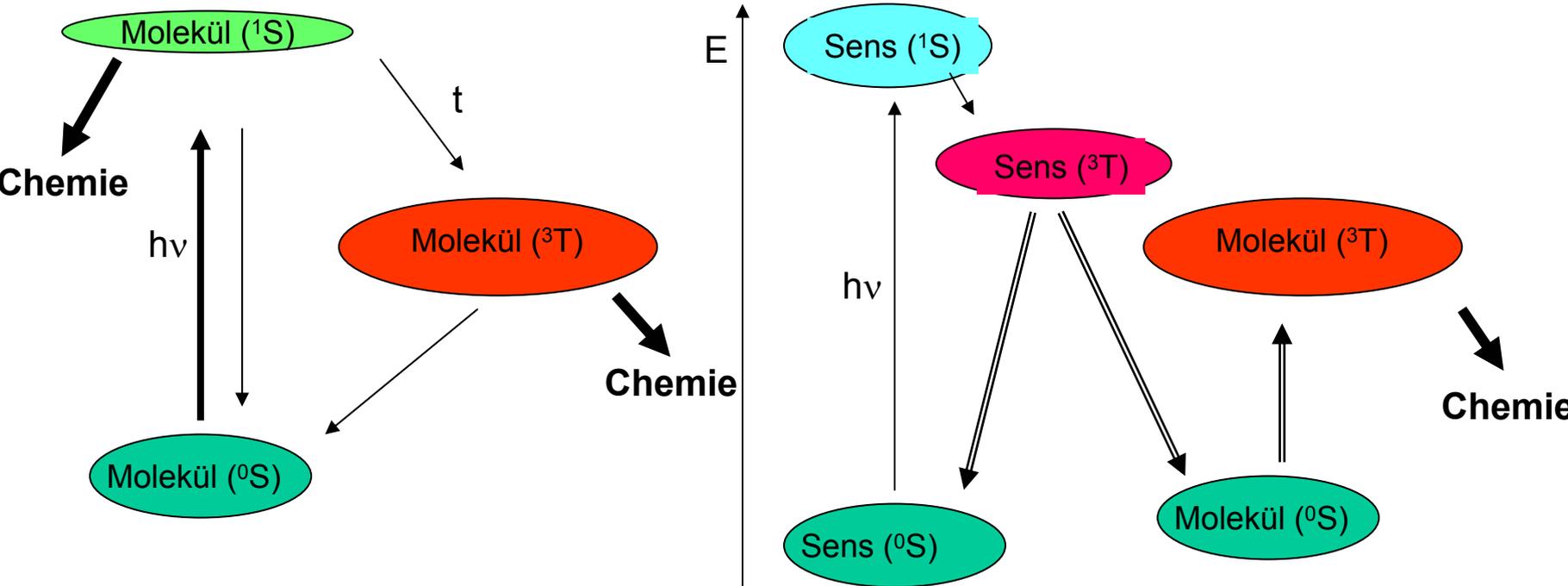


Das „angeregte“ Ethen hat eine andere Elektronenkonfiguration und einen höheren Energiegehalt als das Ethen im Grundzustand. Das angeregte Ethen „lebt“ ca 10^{-8} s, bis es sich zum Grundzustands-Ethen umwandelt. Die Energie wird dabei meist als „Wärme“ (Molekül-stöße, Schwingungen) an die Umgebung abgegeben, Z. T. wird die Energie auch als Licht emittiert (meist Fluoreszenz).

Während der Lebensdauer kann das elektronisch angeregte Ethen chemische Reaktionen eingehen.

Photochemie

Ein Molekül (Singulett-Grundzustand) kann durch Absorption eines Lichtquantums in einen angeregten Zustand (angeregter Singulett-Zustand) überführt werden - der Elektronenspin ändert sich dabei nicht. Während der „Lebensdauer“ des angeregten Zustandes kann eines der ungepaarten Elektronen seine Spinorientierung umkehren: angeregter Triplett-Zustand (Triplett-Zustände sind i.A. energieärmer als zugehörige Singulett-Zustände!)



Ein Molekül kann auch in den angeregten Triplett-Zustand gelangen, indem es die Energie und Multiplizität einer anderen (energetisch höher liegenden) Triplett-Species übernimmt. Letzteres geht dabei in den Singulett-Grundzustand über - Sensibilisator) (Die Doppelpfeile zeigen den Übertrag der Energie und des Spins vom Sensibilisator auf das Molekül - dieses wird zum Triplett, der Sensibilisator geht dabei in den Grundzustand über.

Photochemie - Photochemische Primärprozesse

Gegenüber dem Molekül im Grundzustand hat das elektronisch angeregte Molekül (Singulett oder Triplett) eine viel höhere Energie, geschwächte Bindungen und eine andere Elektronenverteilung.

Typische Reaktionen, die auf dem angeregten Zustand erfolgen, sind Zerfall in Radikale, Ionen oder Fragmente, Isomerisierungen, Umlagerungen oder (meist intermolekular) Additionen

Isomerisierungen: Z-Doppelbindung in Rhodospin wird zu E-Doppelbindung isomerisiert (photochemische Primärreaktion) - hydrolytische Spaltung des trans-Isomeren zu Opsin und all-trans-Retinal - Sekundärreaktion. Isomerisierung des all-trans-Retinals zum 11-cis-Isomeren (thermisch oder enzymatisch) und Kondensation mit Opsin zum Rhodopsin - Dunkelreaktion. Der Nervenimpuls wird auf die vom trans-Isomeren erzwungene Gestaltänderung des Proteins zurückgeführt.

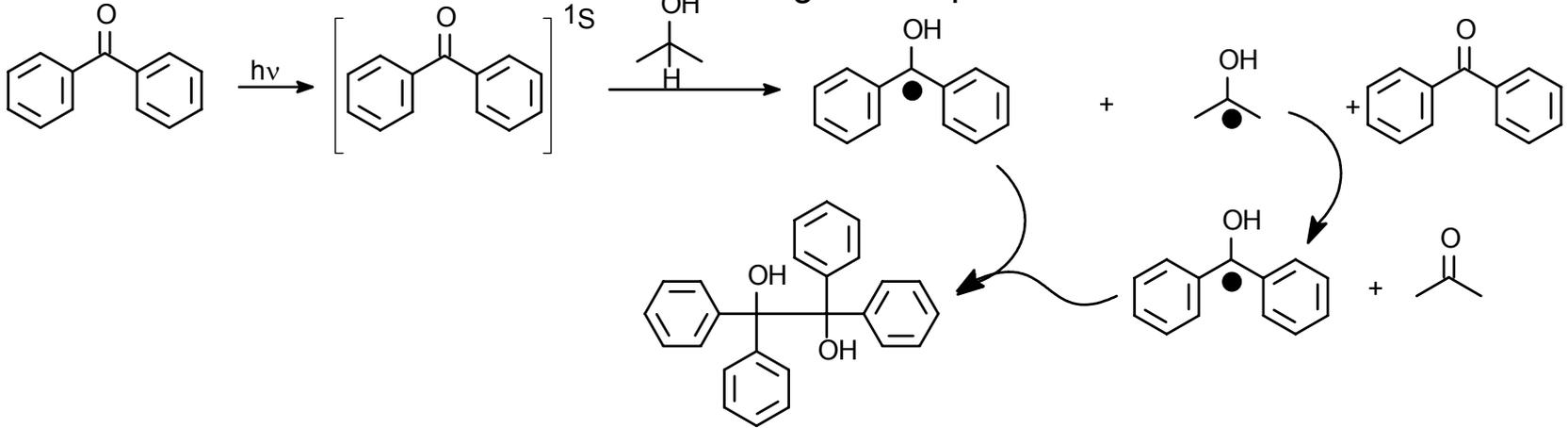


Cis-trans-Isomerisierungen an Stilben und Azobenzol, die Isomeren haben unterschiedliche Absorptionsspektren. Bei Azobenzol findet die Rück-Isomerisierung auch thermisch statt

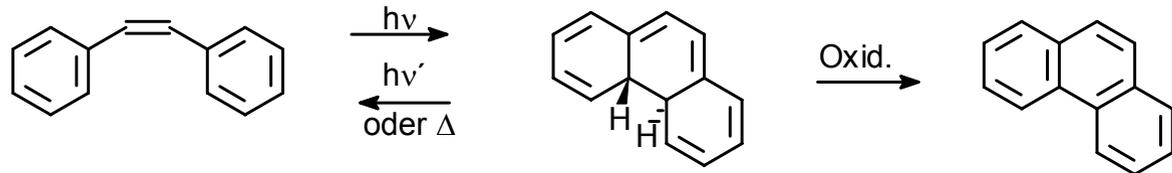
Photochemie - Photochemische Primärprozesse

Spaltung in Radikale: photochemische Chlorierung, Bromierung $\text{Hal}_2 \rightarrow 2 \text{Hal}^*$

Abstraktion von Radikalen aus Neutralverbindungen: Beispiel Photoreduktion

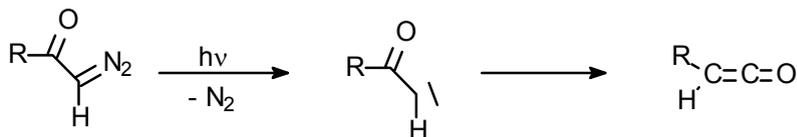


Photocyclisierung



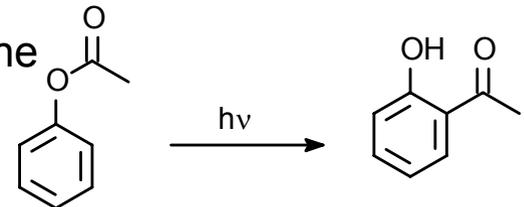
Photochemische Anregung von cis-Stilben führt zum wenig beständigen Dihydrophenanthren, das durch Oxidationsmittel (Jod) in Phenanthren überführt werden kann

Umlagerungen:



Wolff-Umlagerung

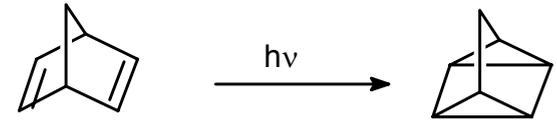
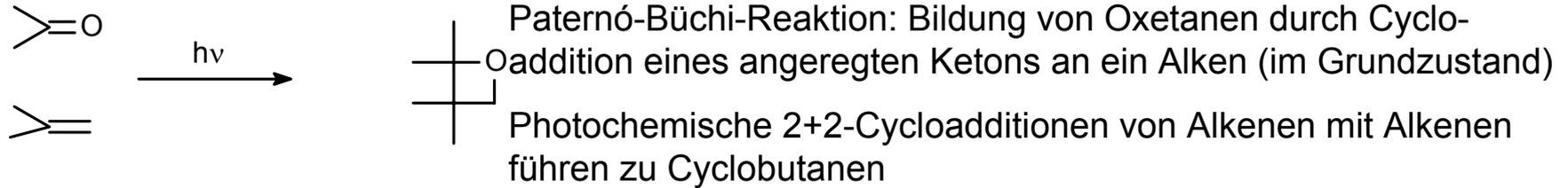
Photochemische
Friesche
Verschiebung



Photochemie - Cycloadditionen



2+4-Cycloaddition mit Singulett-Sauerstoff



Cycloreversion: Ergosterin zu Präcalciferol (schnelle 1,7-H-Verschiebung zu Calciferol)

