

## Abiturstoff Q11

Vorneweg: es handelt sich hier nur um ein grobes Raster, das keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit, v.a. im Hinblick auf Begriffe erhebt. Zur Strukturierung und um den Überblick über den Abiturstoff zu behalten, sollte sich die folgende Auflistung aber eignen.

### Aromaten

- Hückel-Regel: planares, cyclisch konjugiertes  $\pi$ -Elektronen-System mit  $4n+2$  Elektronen

### Benzol – Eigenschaften

- Bindungslänge (140 pm) zwischen C-C-Einfach- und C=C-Doppelbindung
- Bindungswinkel  $120^\circ$
- planares Molekül
- delokalisiertes  $\pi$ -Elektronen-System ober- und unterhalb des Rings
- stark krebserregend
- Edukt für viele Synthesen
- früher: Lösungs- und Reinigungsmittel
- als Rest: Phenyl (Aromaten allgemein: Aryl)

### Mesomerie

- durch die Delokalisierung von Elektronen wird meistens Energie frei (**Mesomerieenergie**)
- notwendig dafür:
  - $sp^2$ - oder  $sp$ -hybridisierte Atome (d.h. mindestens eine Doppelbindung oder ein freies Elektronenpaar)
  - Atome müssen in einer Ebene liegen (sonst keine Überlappung von p-Orbitalen)
- Beschreibung durch Grenzstrukturformeln (geben Extremzustände an – Lage des echten Zustands dazwischen)
- Je mehr verschiedene Grenzstrukturen mit etwa gleichem, niedrigem energetischen Niveau gebildet werden können, desto stärker ist das System stabilisiert.
- Niedriges energetisches Niveau, wenn:
  - möglichst wenige Formalladungen auftauchen
  - negative Ladungen auf elektronegativen Atomen, positive auf elektropositiven Atomen sitzen
- Erstellen durch „Klappen“ der Elektronenpaare (Achtung: **Oktettregel!**), wobei keine Atome übersprungen werden dürfen.

### typische Reaktionen

- Elektrophile Substitution am aromatischen Ring (**Mechanismus!**) statt Addition (Zerstörung des aromatischen Systems)
- Beeinflusst durch induktive und mesomere (**Grenzstrukturen!**) Effekte, wobei mesomere Effekte fast immer stärker sind:
  - +I/+M: elektronenschiebend – erhöhen die Reaktivität des Rings, o/p-dirigierend
    - +I: Alkylgruppen
    - +M: Aminogruppen, Hydroxygruppen
  - -I/-M: elektronenziehend – senken die Reaktivität des Rings, m-dirigierend
    - -I: Carbonylgruppen, Halogenatome, Cyanogruppen (-CN)

- -M: Nitrogruppen, Estergruppen, Carboxylgruppen, Sulfonsäuregruppen (-SO<sub>3</sub>H)
- Beispiele für elektrophile Substitutionen:
  - Halogenierung mit Katalysator (z.B. FeBr<sub>3</sub>)
  - Sulfonierung (rauchende Schwefelsäure – SO<sub>3</sub>)
  - Nitrierung (Nitriersäure – Nitronium-Ion)
  - Friedel-Crafts-Alkylierung (Halogenalkane + Katalysator AlCl<sub>3</sub>)

### **Phenol und Anilin**

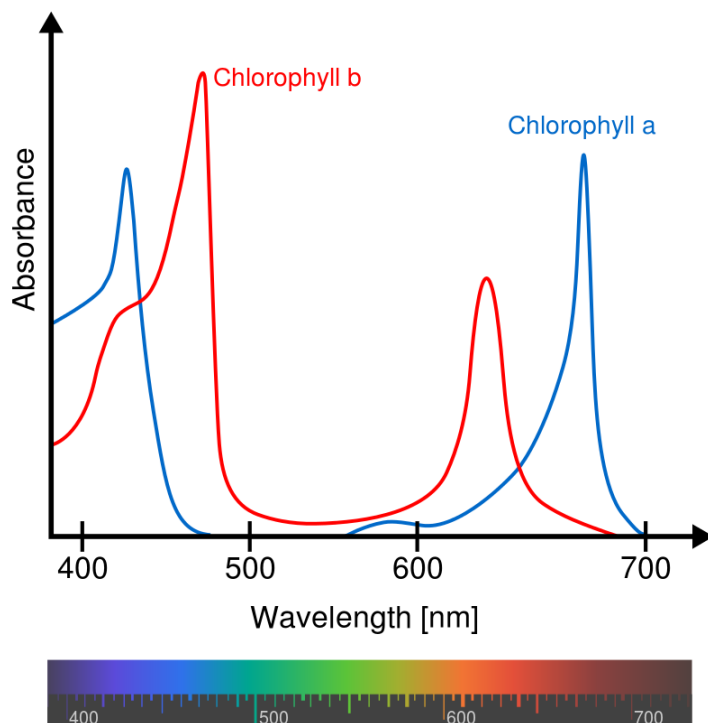
- Phenol ist eine wesentlich stärkere Säure als aliphatische Alkohole (nur ein bisschen schwächer als Carbonsäuren!)
  - Delokalisierung der negativen Ladung im Phenolat-Ion
- Anilin ist eine wesentlich schwächere Base als aliphatische Amine
  - Keine Delokalisierung im Anilinium-Kation möglich

## Farbstoffe

### Farbigkeit

- wahrgenommene Farbe eines Stoffs = Komplementärfarbe des absorbierten Lichts
- violettes Licht: sehr kurzwellig – ca. 400 nm, rotes Licht sehr langwellig – ca. 700 nm
- Voraussetzung: delokalisiertes  $\pi$ -System (**Chromophor**)
- Einflüsse:
  - je größer das Chromophor, desto langwelliger ist das absorbierte Licht
  - mindestens ein elektronenschiebender und ein elektronenziehender Substituent (an möglichst weit auseinander liegenden Positionen) sorgen für einen **bathochromen Effekt**, d.h. eine Verschiebung des Absorptionsspektrums in den langwelligeren Bereich  
Grund: verbesserte Delokalisation (s. auch „Aromaten – Mesomerie“)

### Chlorophyll



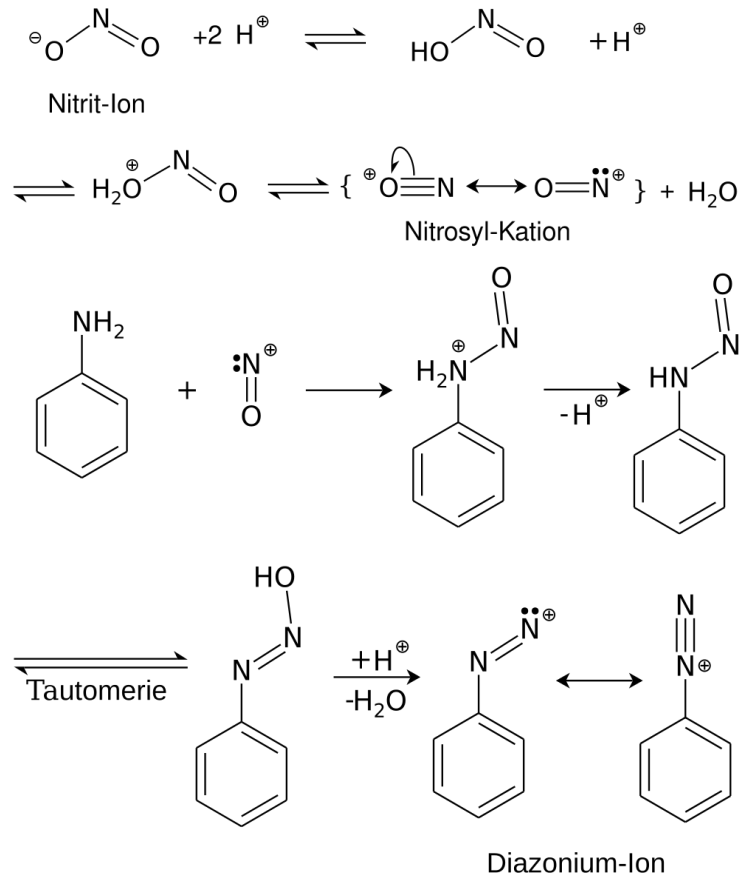
Chlorophyll a absorbiert im violetten und roten Bereich, Chlorophyll b im blauen und orangen Bereich. Beide weisen die sog. „Grünlücke“ im Bereich von 490-620 nm auf, in dem sie fast nicht absorbieren. Daraus resultiert die grüne Farbe von Chlorophyll.

Quelle:

[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chlorophyll\\_ab\\_spectra-en.svg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chlorophyll_ab_spectra-en.svg) – Autoren: Aushulz, M0tty

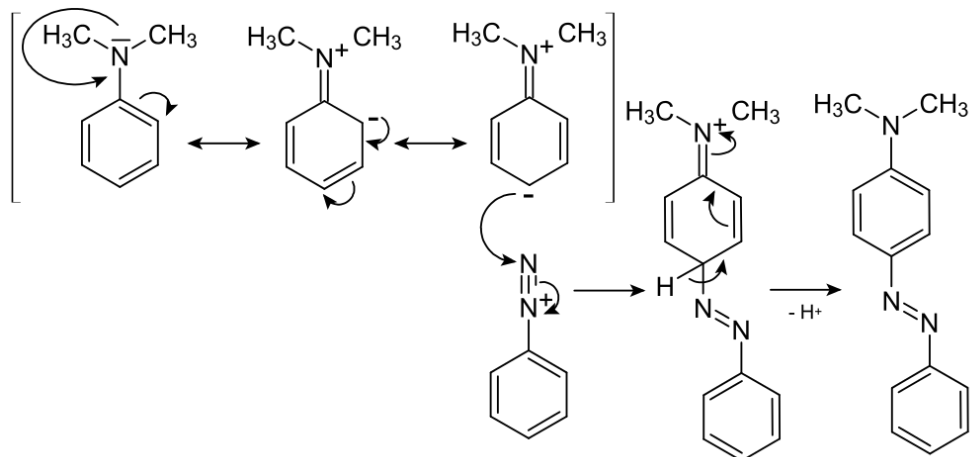
## Azofarbstoffe

- Herstellung in zwei Schritten:
  - Diazotierung eines Amins(hier: Anilin) mit Natriumnitrit und Salzsäure

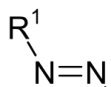


Quelle: Felix Grünwald

- Azokupplung des Diazoniumkations an einen Aromaten (bevorzugt mit +M-Effekt, hier: N,N-Dimethylanilin)



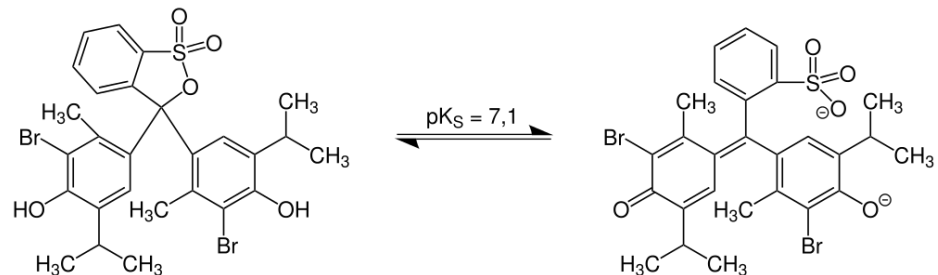
- Grundsätzlicher Aufbau eines Azofarbstoffs:



- , wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  meistens beliebige aromatische Reste sind.

## Indikatoren

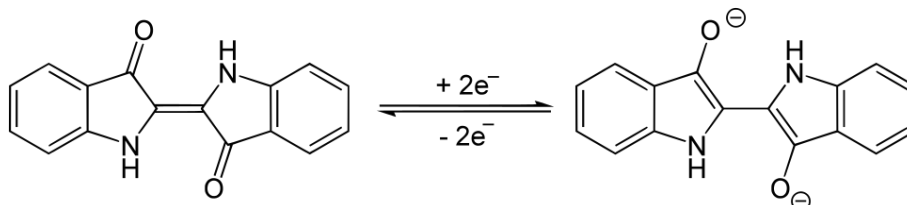
- Farbstoffe, die als Säuren oder Basen reagieren können und in der protonierten und deprotonierten Form unterschiedliche Farben (z.B. durch Verkleinerung des Chromophors oder durch Bindung an freie Elektronenpaare von Substituenten und damit Änderung des M-Effekts) besitzen.
- Beispiele:
  - Azofarbstoffe:
    - Methylorange
  - Triphenylmethanfarbstoffe:
    - Phenolphthalein
    - Bromthymolblau



- links: Absorption im kurzwelligen (violetten) Bereich, da kleines Chromophor ( $sp^3$ -Zentrum in der Mitte!)
- rechts: Delokalisation über alle drei Ringe: Absorption im längerwelligen (orangenen) Bereich

## Küpfenfärbung

- wichtigstes Beispiel: Indigo
- Farbstoff soll nicht abwaschbar sein, also Fixierung auf den Fasern



- links: blaue, wasserunlösliche Form, rechts: farblose, wasserlösliche **Leukoform**
- Indigo wird in reduziert und dadurch in die wasserlösliche Leukoform gebracht. In diese Lösung wird der Stoff getaucht. Beim Trocknen an der Luft wird die Leukoform von Sauerstoff oxidiert. Dadurch entsteht wieder der blaue Farbstoff, der sich nicht mehr abwaschen lässt.

# Kunststoffe

## Grundlagen

- bestehen aus Makromolekülen (lange Ketten oder Netze)
- Thermoplaste:
  - Lange, wenig verzweigte Ketten
  - Lassen sich durch Wärme gegeneinander verschieben
  - Bei hohen Temperaturen verformbar
  - Beispiele: PE (Polyethylen), PP (Polypropylen), PVC (Polyvinylchlorid)
- Elastomere:
  - Schwach vernetzte Ketten
  - Bei Raumtemperatur verformbar (weich)
  - Beispiele: Gummi, Silikone
- Duroplaste
  - Stark vernetzte Moleküle
  - Auch bei hohen Temperaturen nicht verformbar (vorher: Zersetzung)
  - Beispiele: Phenolharze, Bakelit
- Aufbau bei vorhandenen Seitenketten: isotaktisch, syndiotaktisch, ataktisch

## Herstellung

- Radikalische Polymerisation
  - Alken + Radikalstarter (z.B. AIBN, Dibenzoylperoxid)
- (anionische Polymerisation)
- (kationische Polymerisation)
- Polykondensation
  - PET (Polyethylenterephthalat) (**Polyester**)
    - Diol (Polyol) + Dicarbonsäure (Polycarbonsäure)
  - Nylon, Perlon (**Polyamide**)
    - Dicarbonsäure (Polycarbonsäure) + Diamin (Polyamin)
- Polyaddition
  - PU (**Polyurethane**)
    - Diisocyanat + Diol

**MECHANISMEN beherrschen + Schlüsse auf die Eigenschaften ziehen können!**

## Fette und Tenside

- Aufbau eines Fetts: Glycerin verestert mit drei Fettsäuren
- Gesättigte Fettsäuren (keine C=C-Doppelbindungen):
  - Palmitinsäure (C<sub>16</sub>)
  - Stearinsäure (C<sub>18</sub>)
- Ungesättigte Fettsäuren (mit C<sub>18</sub>):
  - Ölsäure (1 Doppelbindung: 9)
  - Linolsäure (2 Doppelbindungen: 9,12)
  - Linolsäure (3 Doppelbindungen: 9,12,15)
- Nahrungsmittel, Treibstoffe (nachwachsend!)

## Physikalische Eigenschaften

- Schmelzbereich (keine scharfe Temperatur, da Fette immer Stoffgemische sind) hängt ab von:
  - Kettenlänge der Fettsäuren: je kürzer, desto niedriger die Temperatur
  - Sättigungsgrad der Fettsäuren: je ungesättigter, desto niedriger die Temperatur
    - Grund: „Knicks“ in den Ketten – Moleküle lassen sich schwerer aneinander anlagern
- Löslichkeit: lipophil, bzw. hydrophob
- Fetthärtung durch Reaktion mit Wasserstoff (mit Katalysator): ungesättigte Fette werden gesättigt – Ansteigen der Schmelztemperatur

## Verseifung

- basische Esterhydrolyse
- entstehende Na-Salze der Fettsäuren werden als Kernseifen, K-Salze als Schmierseifen bezeichnet
- Nachteile von Seifen:
  - Ausfällung als Kalkseifen mit hartem (hohe Konzentration von Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>) Wasser
  - Basische Reaktion in Wasser (Angreifen des Säureschutzmantels der Haut, Verfilzen von Haaren)
  - Ausfallen als Fettsäuren in saurer Lösung

## Tenside

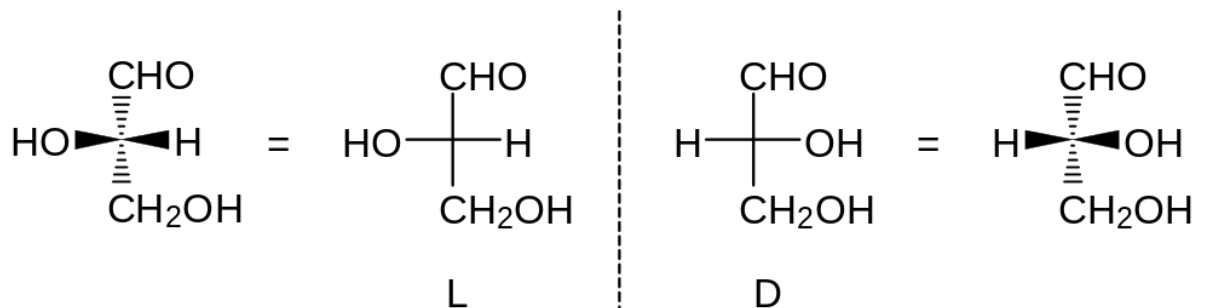
- amphiphiler Aufbau aus polarem Kopf und unpolarem Schwanz
- Klassen:
  - Anionische Tenside: z.B. Seifen (Carboxylate), Sulfonate
  - Kationische Tenside: z.B. quartäre Alkylammoniumverbindungen
  - Zwitterionische Tenside
  - Nichtionische Tenside: z.B. mehrwertige Alkohole, Ether
- Bilden Micellen
- Wirken **grenzflächenaktiv, dispergierend und emulgierend**

## Kohlenhydrate und Stereoisomerie

- Moleküle sind chiral, wenn sie ein asymmetrisches Atom (meistens C-Atom) besitzen (vier verschiedene Substituenten am gleichen Atom)
- Enantiomere verhalten sich wie Bild und Spiegelbild
- Diastereomere sind Moleküle mit der gleichen Summenformel, die sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten (können chiral oder achiral sein)
- Stoffe aus chiralen Molekülen drehen die Schwingungsebene des linear polarisierten Lichts
  - Enantiomere drehen bei gleicher Konzentration um den gleichen Betrag in entgegengesetzte Richtungen
  - Ist der Drehwinkel positiv (im Uhrzeigersinn) wird der Stoff mit einem (+) bezeichnet, ist er negativ mit einem (-)
  - Messung mit einem Polarimeter (Begriffe: Polarisator, Analysator)

## Fischer-Projektion

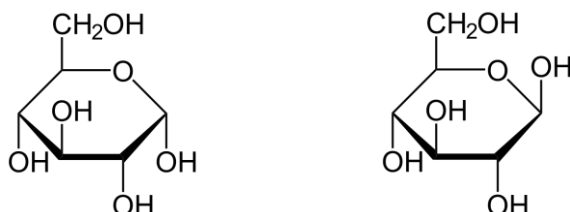
- Vereinfachte Darstellung von chiralen Molekülen:



- Das höchstoxidierte Ende sollte oben stehen, die C-Atom-Kette von oben nach unten verlaufen
- Bei Kohlenhydraten gilt: Steht die unterste OH-Gruppe links, spricht man von der L-Form, steht sie rechts, handelt es sich um die D-Form

## Monosaccharide

- Wichtigste Vertreter (auswendig wissen!):
  - D-Glucose
  - D-Fructose
- Bilden Ringformen (Mechanismus und zeichnen können):
  - Wichtiger Begriff: **anomeres C-Atom**
  - D-Glucopyranose ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Form)



Übergang ineinander durch Ringöffnung und -schluss (vgl. nucleophile Addition an Carbonyl, **Halbacetalbildung!**)

Dadurch Drehwinkeländerung einer frisch angesetzten Lösung (**Mutarotation**)

- D-Fructofuranose
- Können durch Umlagerungsreaktionen ineinander übergehen:
  - Glucose-Fructose-Mannose (**Keto-Enol-Tautomerie, Endiolform!**)



## Di- und Polysaccharide

- Herstellung durch Vollacetalbildung (Bezeichnung hier: glykosidische Bindung) zwischen zwei oder vielen Zuckermolekülen
- Wichtigste Vertreter:
  - Saccharose ( $\alpha$ -D-Glucose und  $\beta$ -D-Fructose,  $\alpha,\beta$ -1,2-glycosidisch verknüpft)
  - Maltose (Disaccharid aus zwei  $1\alpha,4$ -verknüpften Glucosemolekülen)
  - Cellobiose (Disaccharid aus zwei  $1\beta,4$ -verknüpften Glucosemolekülen)
  - Amylose (Poly- $1\alpha,4$ -verknüpfte Glucosemoleküle)
    - Speicherstoff, Stärke
  - Amylopektin (Poly- $1\alpha,4$ -verknüpfte Glucosemoleküle, teilweise mit  $1,6$ -Verknüpfungen)
    - Speicherstoff, Stärke
  - Cellulose (Poly- $1\beta,4$ -verknüpfte Glucosemoleküle)
    - Gerüststoff (vgl. Anordnung)
- Saccharide sind reduzierend, wenn mindestens ein anomeres C-Atom nicht in einer Vollacetalgruppe gebunden ist, d.h. eine Ringöffnung möglich ist
  - Amylose, Amylopektin und Cellulose sind nicht reduzierend, da die eine Glucose-Einheit am Ende der Kette nicht für einen positiven Nachweis reicht
  - Nachweis über: **Fehling-Probe, Silberspiegel**

## Aminosäuren und Proteine

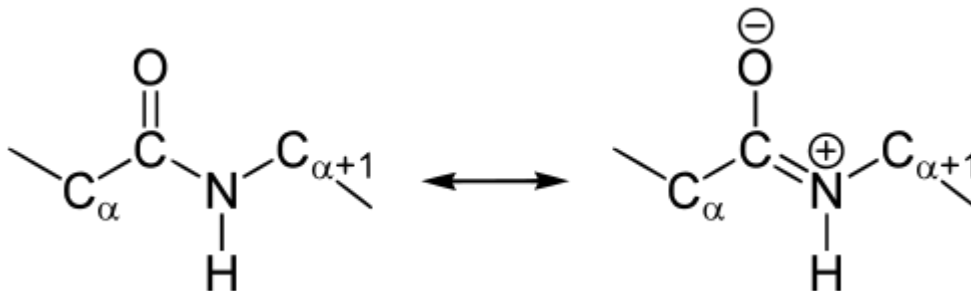
- Aminosäuren: chirale Verbindungen, 2-Aminocarbonsäuren
- Liegen je nach Milieu als Anionen, Zwitterionen oder Kationen vor
- Löslichkeit
  - Gut in sauren und basischen Lösungen (wenn als Kation oder Anion vorliegend)
  - Mäßig (zumindest schlechter) in Lösung mit  $\text{pH} = \text{IEP}$  (isoelektrischer Punkt, der  $\text{pH}$  bei dem die Aminosäure als Zwitterion vorliegt), da nach außen hin ungeladen
- Ampholyte
  - können sowohl als Säure als auch als Base reagieren
  - $\text{pK}_s$ -Werte hängen von den Resten ab
- Nachweis über Ninhydrin-Reaktion

## Elektrophorese

- Trennung verschiedener Aminosäuren
- Auftragen auf ein Gel mit fixem  $\text{pH}$ -Wert
- Anlegen einer Spannung
- Anionen wandern zum Pluspol, Kationen zum Minuspol
  - Ist der IEP (isoelektrischer Punkt) kleiner als der  $\text{pH}$  des Gels: Wanderung zum Minuspol
  - Ist der IEP (isoelektrischer Punkt) größer als der  $\text{pH}$  des Gels: Wanderung zum Pluspol
  - Je größer die Differenz zwischen IEP und  $\text{pH}$ , desto schneller wandert die Aminosäure (vgl. **Gleichgewichtslage!**)

## Peptide

- Peptidbindung entsteht durch eine Kondensationsreaktion zwischen Aminogruppe und Carboxylgruppe zwei Aminosäuren
- Beschreibung durch Grenzstrukturen – alle hier gezeichneten Atome liegen in einer Ebene, die  $\text{C}=\text{O}$ -Bindung ist länger als in Ketonen, die  $\text{C}-\text{N}$ -Bindung ist kürzer als in Aminen



- Nachweis über Biuret-Reaktion oder Xanthoprotein-Reaktion (Nitrierung des arom. Rings in z.B. Phenylalanin oder Tyrosin)

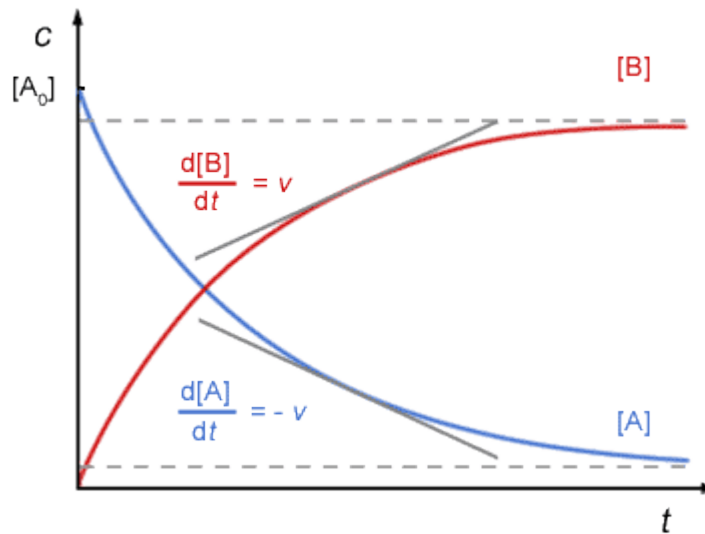
## Proteinstruktur

- Primärstruktur: Abfolge von Aminosäuren im Protein vom N- zum C-terminalen Ende
  - z.B. Ala-Gly-Cys
- Sekundärstruktur: räumliche Anordnung der Aminosäuren im Protein aufgrund von H-Brücken zwischen den Peptidgruppen
  - $\alpha$ -Helix
  - $\beta$ -Faltblatt

- Tertiärstruktur: räumliche Anordnung der Aminosäuren im Protein aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Aminosäure-Resten
  - Hydrophobe WW: van-der-Waals-Kräfte zwischen unpolaren Resten
  - Polare WW zwischen OH-Gruppen
  - Ionische WW zwischen Carboxylat- und Ammonium-Gruppen
  - Disulfidbrücken zwischen zwei Cystein-Resten
- Quartärstruktur: räumliche Anordnung durch Zusammenlagerung mehrerer Peptide
- Denaturierung (Zerstörung der Proteinstruktur) ist möglich durch:
  - falschen pH-Wert
  - Schwermetallionen
  - Hitze

## Reaktionsgeschwindigkeit und Enzymkatalyse

- Üblicher Verlauf einer Reaktion:



Quelle: [http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/kinetik/grundlagen/reaktionsgeschwindigkeit.vlu/Page/vsc/de/ch/13/pc/kinetik/grundlagen/rg\\_def.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/kinetik/grundlagen/reaktionsgeschwindigkeit.vlu/Page/vsc/de/ch/13/pc/kinetik/grundlagen/rg_def.vscml.html)

- Mittlere Reaktionsgeschwindigkeit  $\bar{v} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$
- Momentane Reaktionsgeschwindigkeit: Ermittlung durch Tangentensteigung

### Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

- Temperatur
- Konzentration
- Zerteilungsgrad
- Druck
- Katalysatoren
  - setzen Aktivierungsenergie herab
  - homogen oder heterogen
  - bilden mit den Edukten energetisch günstigere Übergangszustände oder Zwischenprodukte

### Stoßtheorie

- Je mehr Stöße mit ausreichend hoher kinetischer Energie auftreten, desto schneller läuft eine Reaktion ab
- Boltzmann-Verteilung: einige schnelle Teilchen überschreiten die Minimalenergie

### Enzymkatalyse

- **Michaelis-Menten-Diagramme!**
  - Enzymatisch katalysierte Reaktion nähern sich bei höheren Substratkonzentrationen einer maximalen Reaktionsgeschwindigkeit an (alle Enzymmoleküle besetzt)
  - $K_M$  (Michaelis-Konstante) ist die Substratkonzentration, bei der die halbmaximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht ist.
- Hemmstoffe können allosterisch (nicht am aktiven Zentrum) oder kompetitiv wirken
  - allosterische Hemmung: maximale Reaktionsgeschwindigkeit wird im Vergleich zur ungehemmten Reaktion nicht erreicht,  $K_M$  bleibt gleich

- kompetitive Hemmung: maximale Reaktionsgeschwindigkeit wird im Vergleich zur ungehemmten Reaktion erst bei höheren Substratkonzentrationen erreicht,  $K_M$  steigt
- Enzyme werden durch folgende Umstände denaturiert (s. Proteine – Denaturierung):
  - Hitze
  - Vorhandene Schwermetallionen (binden an das aktive Zentrum)
  - zu hohen/niedrigen pH-Wert