

Chiralität – optische Aktivität –
Stereoisomerie
Enantiomere & Diastereomere
Symmetrie
Symmetrieelemente

Chiralität

Chiralität und optische Aktivität I

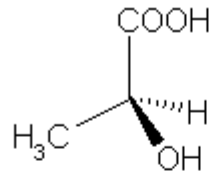
- Chiralität ist die Erscheinung, daß eine geometrische Figur oder eine Anordnung von Punkten mit ihrem Spiegelbild nicht übereinstimmt. (nach Lord Kelvin, 1893)
- Chemische Verbindungen, deren Moleküle chiral sind, kommen als Enantiomere vor.
- Racemate sind Gemische, die von beiden Enantiomeren gleich viele Moleküle enthalten.
- Chirale Verbindungen enthalten wenigstens ein (1) Chiralitätszentrum (z.B.: asymmetrisches C-Atom)
- Entdeckung der Chiralität von Verbindungen durch den franz. Chemiker Louis Pasteur 1848.

Optische Aktivität

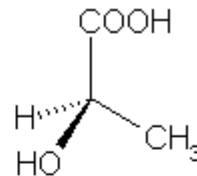
Chiralität und optische Aktivität II

- Optische Aktivität ist die Erscheinung, daß die Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht beim Durchgang durch eine (optisch aktive, d.h. chirale) Substanz um einen bestimmten Winkel α gedreht wird.
- Der spezifische Drehwinkel a_S ($c = 1 \text{ g/ml}$; $d = 1 \text{ dm}$) ist eine Stoffkonstante, die mit einem Polarimeter gemessen wird. Beide Enantiomere besitzen den gleichen spezifischen Drehwinkel bei jedoch entgegengesetzter Drehrichtung ($+ a_S$ und $- a_S$).
- Entdeckung der optischen Aktivität durch den franz. Physiker Jean-Baptiste Biot (1815).

3- und 2-dimensionale Chiralität

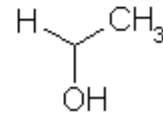
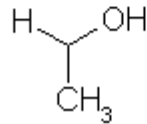


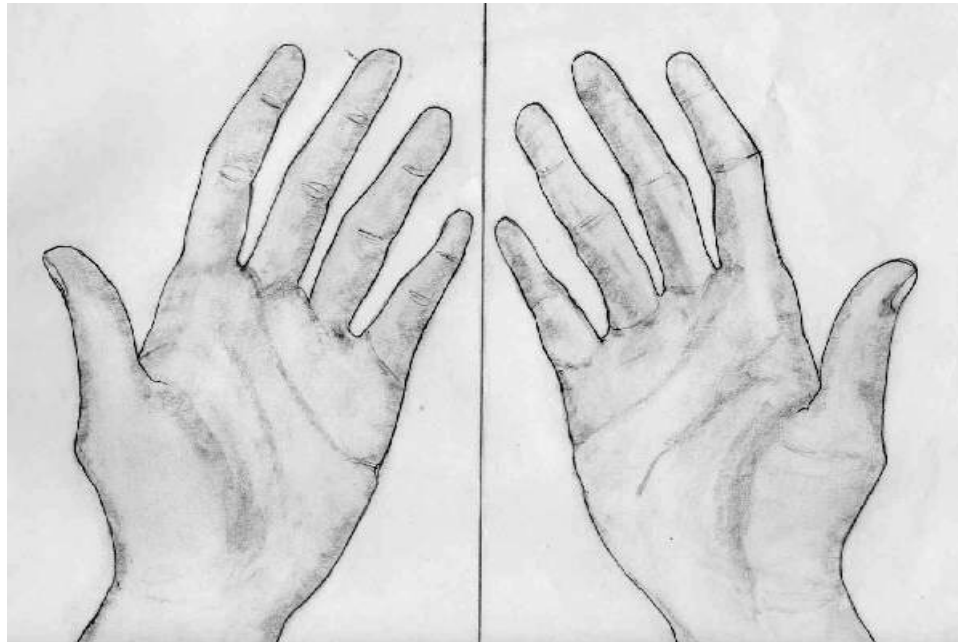
Bild



Spiegelbild

Betrachtung von oben:





rechte Hand und linke Hand verhalten sich wie Bild zu Spiegelbild. Die beiden Hände sind das bekannteste Beispiel dafür, daß sich Bild und Spiegelbild nicht miteinander zur Deckung bringen lassen. Die Hände haben dem Bild/Spiegelbild-Phänomen auch den Namen Chiralität gegeben. Chiralität bedeutet Händigkeit und ist vom griechischen $\chi\epsilon\iota\rho$ Hand abgeleitet.



Schneckenhäuser sind spiralige Gebilde, die im Prinzip rechtshändig oder auch linkshändig sein können. Tatsächlich sind die Gehäuse der meisten Schneckenarten überwiegend rechtshändig. Bei der Bestimmung der Händigkeit eines Schneckenhauses folgt man der Spirale vom Beobachter weg. Beschreibt man dabei eine Bewegung im Uhrzeigersinn, so nennt man das Schneckenhaus rechtshändig. Eine Bewegung gegen den Uhrzeigersinn würde ein linkshändiges Schneckenhaus definieren. Es ist gleichgültig, von welcher Seite des Schneckenhauses man ausgeht, von der Spitze oder von der Öffnung her, in beiden Fällen ergibt sich die gleiche Händigkeit.



Die beiden spiegelbildlichen Gehäuse von Weinbergschnecken sehen zwar gleichwertig aus, sie sind es aber nicht. Die rechtshändige Form entspricht der häufigen Normalität, die linkshändige der seltenen Ausnahme. Das Rechts/Links-Verhältnis bei Weinbergschnecken ist etwa 20.000 : 1. In eine prozentuale Reinheit umgerechnet ergibt sich 99,995 - eine Vier-Neuner-Reinheit. Weinbergschnecken legen also ihre Gehäuse mit hoher Stereoselektivität rechtshändig an.



Schrauben sind rechtshändig, Korkenzieher auch. Wenn man mit einem Korkenzieher eine Weinflasche öffnet, folgt man der Schraubenregel. Als Scherzartikel werden aber auch linkshändige Korkenzieher angeboten, die insbesondere dann, wenn die Spitze nach ansetzt, nicht in den Korken eindringen, wenn man wie üblich im Uhrzeigersinn dreht. Es ist eine Art Intelligenztest festzustellen, wie lange es dauert, bis ein Versuchskaninchen merkt, daß es einen linkshändigen Korkenzieher in der Hand hat.



Schweineschwänzchen können rechtshändig oder linkshändig geringelt sein. Diese Tatsache ist bereits in der Veröffentlichung "Ueber die Drehkraft in der Natur und insbesondere bei den Lebewesen" von Wendel Schraube (Pseudonym) aus dem Jahre 1886 angesprochen (Ber. durst. chem. Ges. 1886, 3539), also nur zwölf Jahre, nachdem van't Hoff und Le Bel das tetraedrische Kohlenstoffatom und auch das asymmetrische Kohlenstoffatom vorgestellt hatten.



Bei der Definition von Richtungen bezieht man sich oft auf den Uhrzeiger. Dabei wird einer Bewegung im Uhrzeigersinn rechts und einer Bewegung gegen den Uhrzeigersinn links zugeordnet. Seit einiger Zeit sind bayerische Uhren auf dem Markt, bei denen sich der Uhrzeiger gegen den Uhrzeigersinn dreht. Blickt man über einen Spiegel auf eine bayerische Uhr, so läuft der Uhrzeiger wieder im Uhrzeigersinn um, aber die Ziffern und die Aufschrift „In Bayern gehen die Uhren anders“ erscheinen dann in Spiegelschrift.

www - Adressen

- http://www.chemie.uni-regensburg.de/Anorganische_Chemie/Brunner/gal.htm)

Pharmakologie

Eutomer:

Bezeichnung für das pharmakologisch stärker wirksame *Enantiomer* bei unterschiedlichem Wirkprofil eines Enantiomerenpaares (\neq Distomer). Der Quotient der Aktivitäten von Eutomer und Distomer wird als **Eudismisches Verhältnis** bezeichnet.

Contergan - der Beginn

- ⚡ Wirkstoff *Thalidomid*
- ⚡ 1956 Markteinführung durch die Firma *Grünenthal, Aachen*
- ⚡ *Einschätzung: sicher und harmlos, sogar für Kinder geeignet Anwendung als mildes Beruhigungsmittel*
- ⚡ *Anwendung gegen Morgenübelkeit, vor allem in den ersten Wochen der Schwangerschaft*

Contergan - die Katastrophe

- ♃ Fälle von Robbengliedrigkeit bei Neugeborenen treten Anfang der 60iger Jahre auf
- ♃ 1961-1962 wird Contergan aus dem Handel genommen

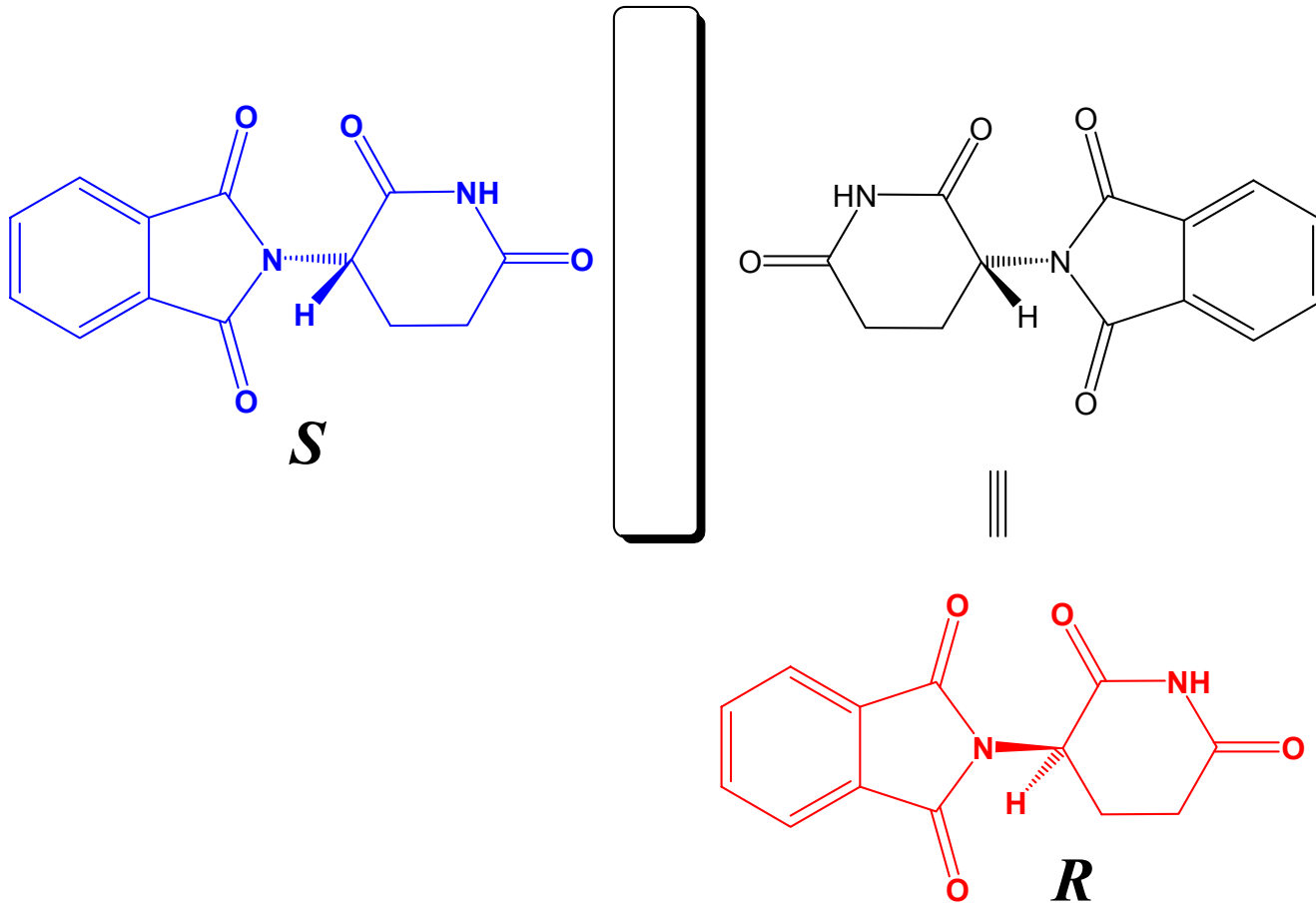
Contergan

- Teratogene Wirkung von (S)-Contergan resultierte in Mißbildungen in Form von verkümmerten Extremitäten bei mehr als

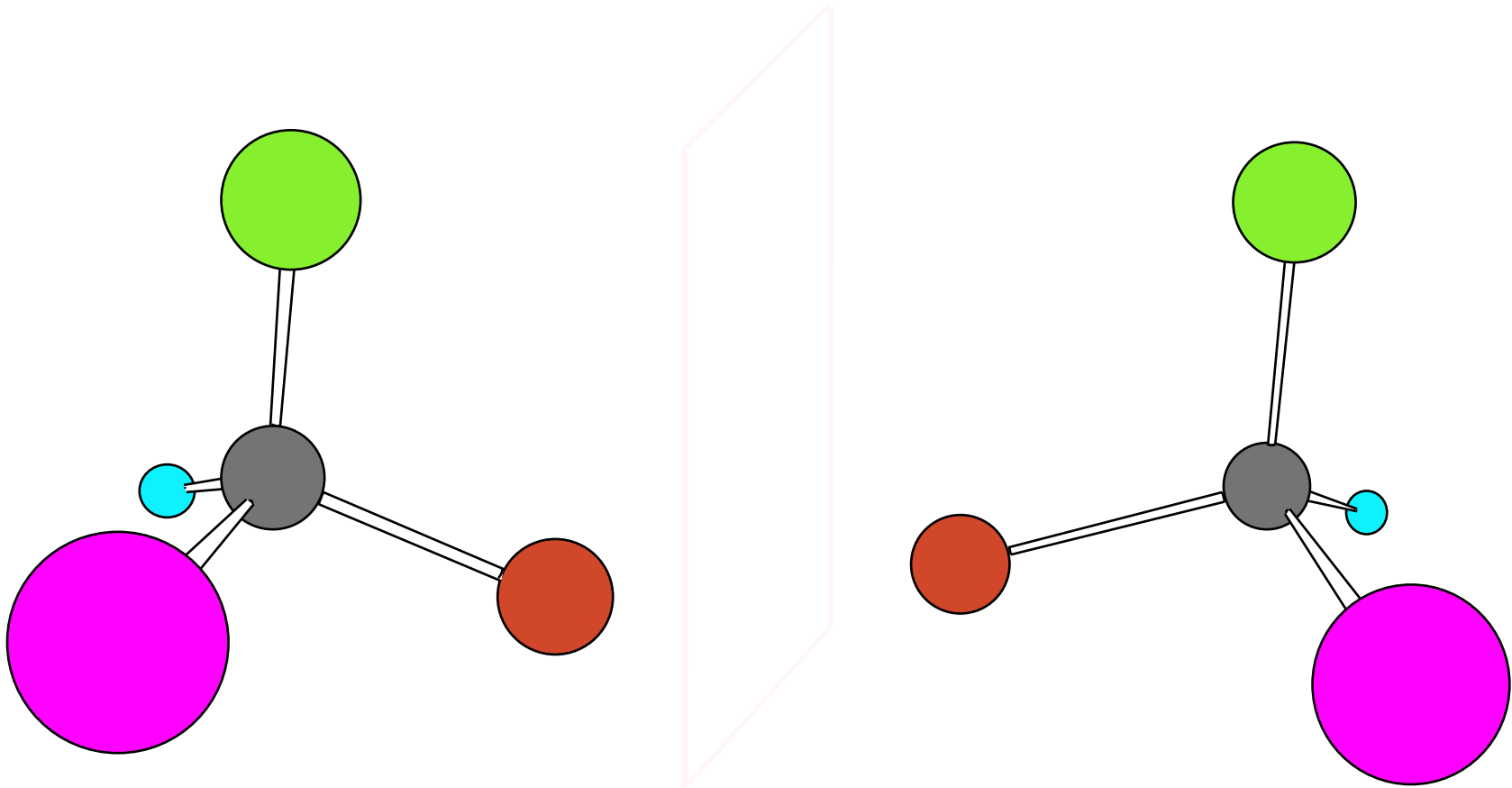
10000 Neugeborenen,

in 40 Ländern der Welt, vor allem in Deutschland, Großbritannien, Australien

Contergan - Stereoisomerie



Chiralität in der Chemie



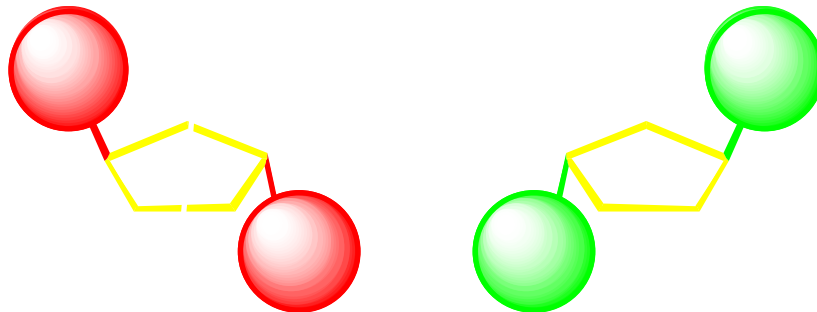
Enantiomere

Wann ist ein Objekt chiral?

⌘ Bild und Spiegelbild lassen sich nicht zur Deckung bringen

⌘ Das Objekt besitzt keine Spiegelebene

⌘ *Aber: Drehachsen sind kein Ausschluß von Chiralität!*



Chiralität ist überall!

✂ Hände

✂ Wendeltreppen

✂ Schneckenhäuser

✂ Sicherheitsschlüssel

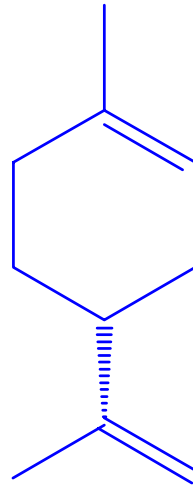
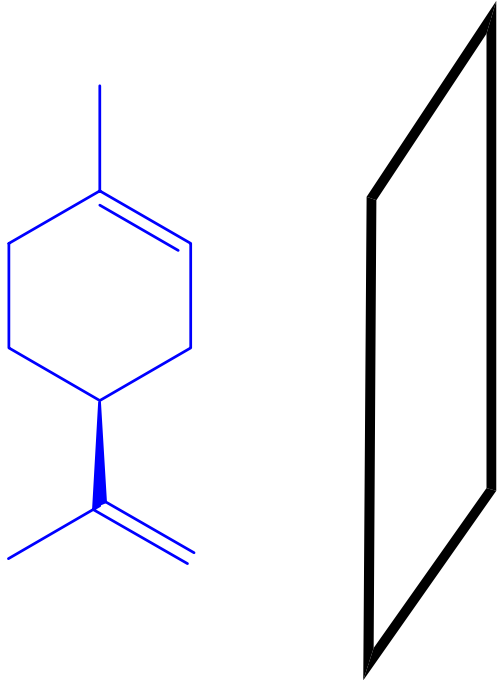
✂ Korkenzieher

✂ Schere

✂ Schrauben

✂ p q b d

Auswirkung der Chiralität: *Limonen*



Siedepunkt: 178°C

Brechungsindex: 1.4730

Dichte: 0.8411 g / ml

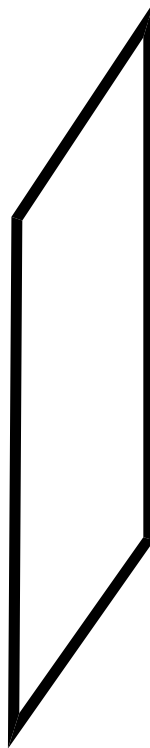
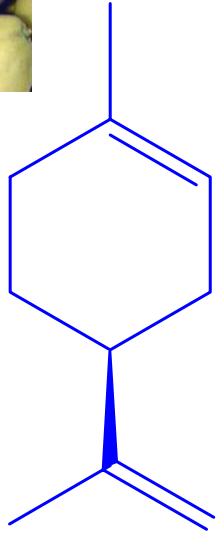
Spektroskopie: identisch

Geruch?

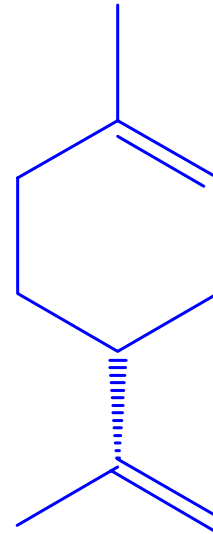
Limonen – Orange oder Zitrone?



(S)-Limonen



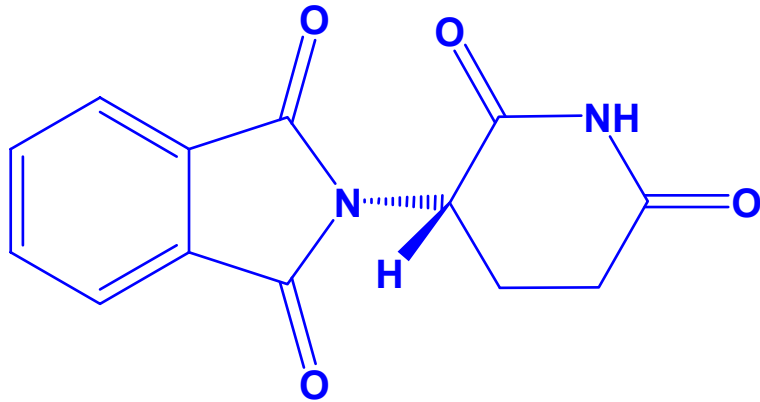
(R)-Limonen



Auswirkung der Chiralität

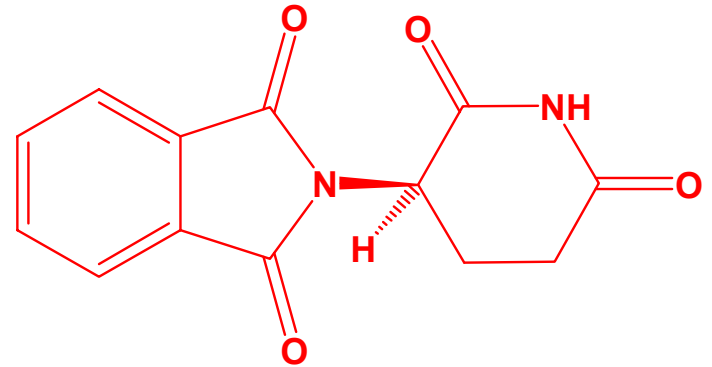
- ♃ Lebewesen inkl. Mensch sind chiral,
Proteinaufbau aus *L*-Aminosäuren
- ♃ Wechselwirkung mit chiralen Objekten in
Paßt / Paßt-nicht-Kombinationen

2 Seiten – zwei absolute Konfigurationen



(S)-Contergan

Teratogen,
verursacht Mißbildungen



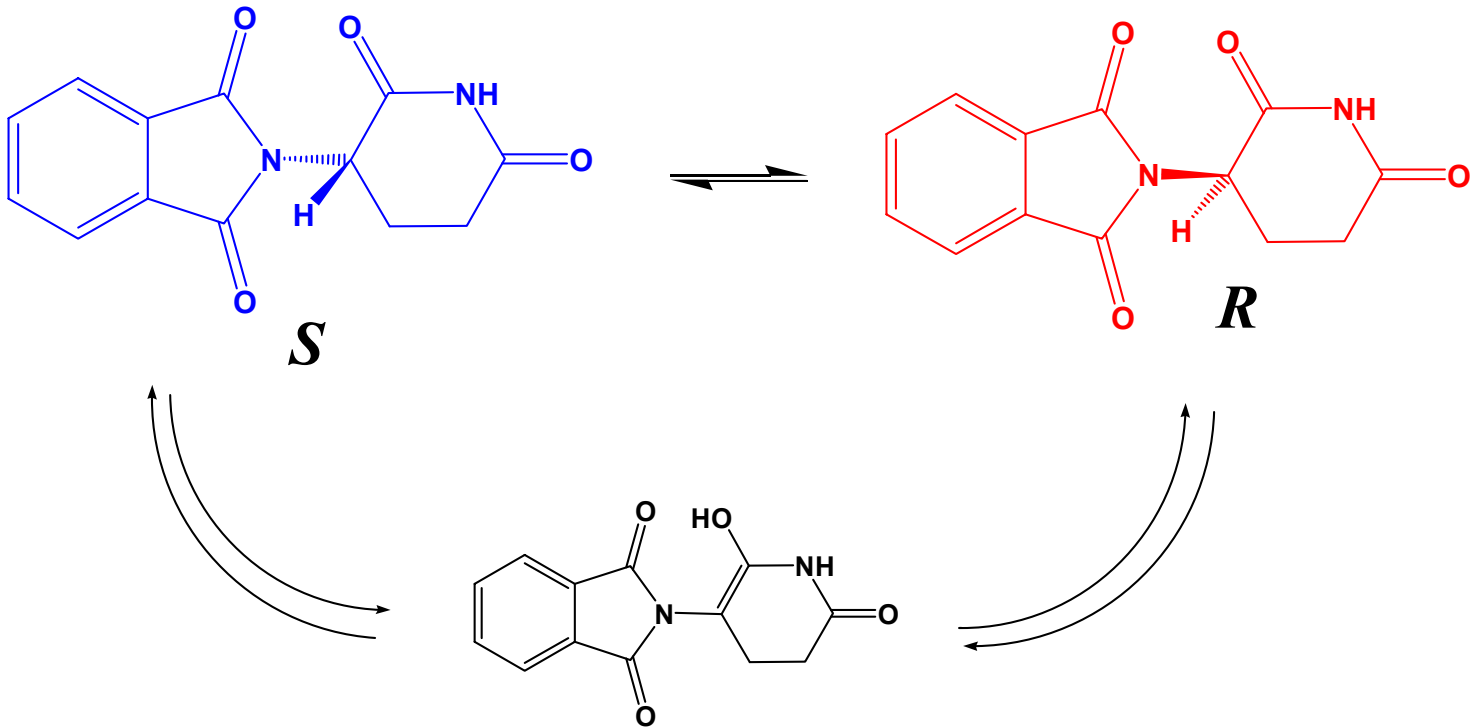
(R)-Contergan

Mildes Beruhigungsmittel

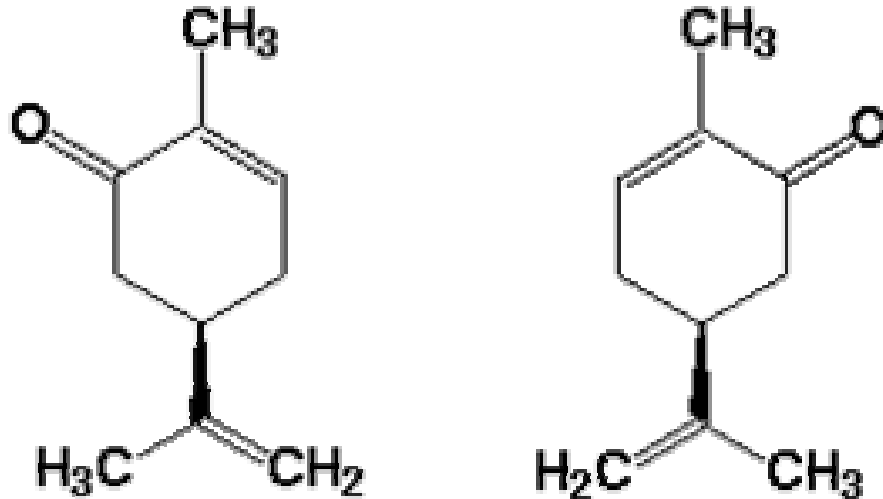
Contergan kommt zurück

- Contergan ist wirksam gegen bestimmte Krebskrankheiten
- Contergan wirkt gegen den HIV Virus, und ist somit ein potentieller Wirkstoff im Kampf gegen AIDS
- Contergan wirkt positiv, den Prozeß der Multiplen Sklerose aufzuhalten

Contergan in der Natur

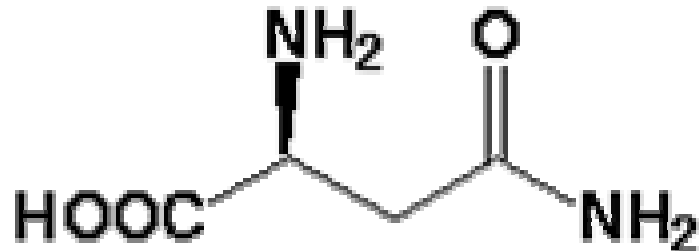
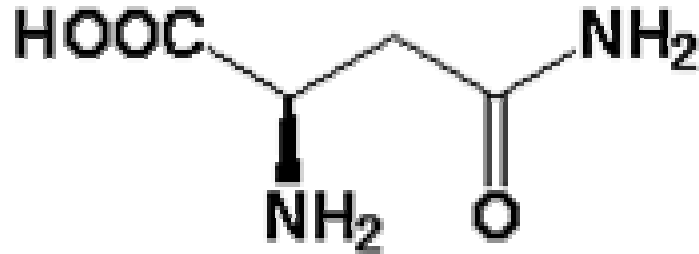


(R)- und (S)-Carvon



Minzengeschmack: **(S)-Carvon** (Formel rechts)
Kümmelgeschmack: **(R)-Carvon**

(R)- und (S)-Asparagin



(R)-Asparagin (oben) schmeckt süß,
während **(S)-Asparagin**
(unten) einen bitteren Geschmack aufweist.

Aufgabe 1

- **Welche Gegenstände sind chiral, welche achiral? a) Golfschläger, b) Kaffeetasse, c) Tennisschläger, d) Schuh.**

Aufgabe 1: Lösung

- Die Kaffeetasse und der Tennisschläger weisen eine Symmetrieebene auf, sind deshalb achiral, während der Golfschläger und der Schuh spezifisch für Links- und Rechtshänder bzw. für linke und rechte Füße geeignet sind, somit Chiralität aufweisen.

Aufgabe 2

- **Beschreiben Sie die Symmetrieebenen in den oben genannten achiralen Gegenständen, Ball, Würfel, Quadrat, und vergleichen Sie diese mit den typischen chiralen Gegenständen Hand, Schraube, Wendeltreppe.**

Aufgaben 2

- Der Ball enthält beliebig viele Symmetrieebenen (SE) durch das Zentrum. Der Würfel hat 3 SE je durch die Mitten der Kanten, 6 SE die Diagonalen der Flächen enthaltend und 3 SE die Raumdiagonalen enthaltend. Das Quadrat weist 2 SE durch die Kantenmitten und 2 die Diagonalen enthaltende SE auf. Alle chiralen Gegenstände, wie Hand, Schraube oder Wendeltreppe weisen **keine** SE auf.

Aufgabe 3

- **Analysieren Sie die in Aufgabe (1) aufgeführten Gegenstände in bezug auf eine vorhandene Symmetrieebene.**

Aufgabe 3

- Die Kaffeetasse weist eine durch den Henkel gehende Symmetrieebene auf. Der Tennisschläger weist eine SE in der Schlägerebene und eine zweite dazu senkrechte SE durch den Griff auf.

Aufgaben 4

- **Suchen Sie Symmetrieebenen in den folgenden Molekülen:**
a) Cyclobutan b) die ekliptische Konformation des Ethans.
Sind die Moleküle chiral oder achiral?
- Im Cyclobutan gibt es 5 Symmetrieebenen, im Ethan 3 SE, welche jeweils H-C-C-H enthalten und 1 SE senkrecht in der Mitte der C-C Bindung.
Beide Moleküle sind **achiral**.

Aufgabe 5

Bezeichnen Sie die chiralen Zentren in:

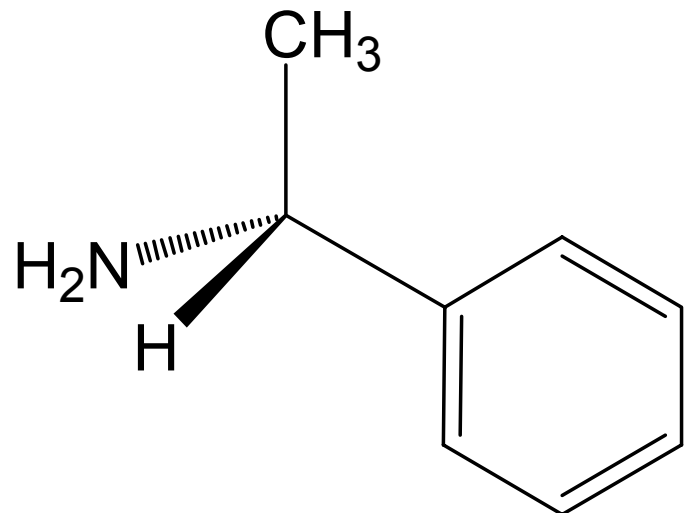
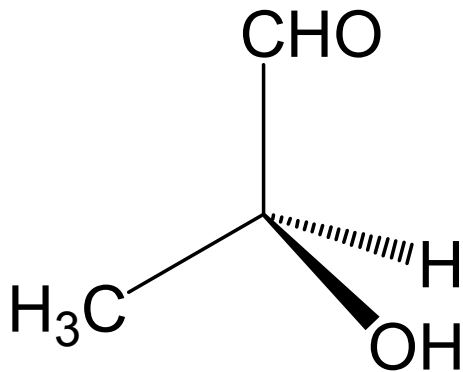
- **a) 3-Methylhexan**
- **b) 2,3-Dichlorbutan**
- **c) 3-Methylcyclohexen und**
- **d) 1-Brom-1-chlorethan**

Aufgabe 6

- **Welche der folgenden Verbindungen ist chiral?
a) 1-Brom-1-phenylethan, b) 1-Brom-2-phenylethan.**

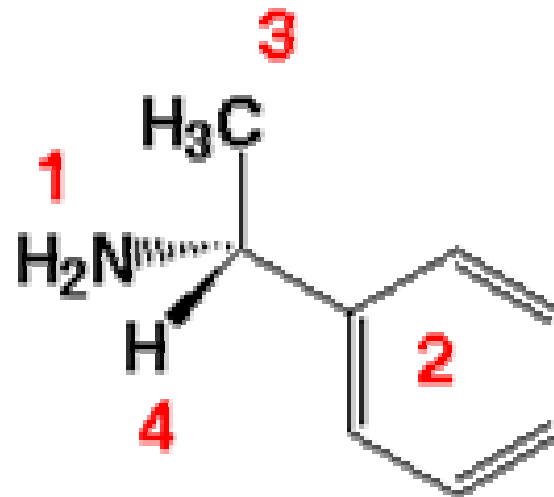
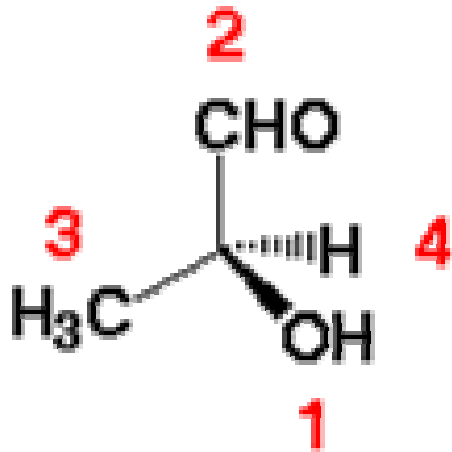
Aufgabe 7

Bestimmen Sie die Konfiguration (R oder S) am chiralen C-Atom von:



Aufgabe 7: Lösung

Bestimmen Sie die Konfiguration (R oder S) am chiralen C-Atom von:



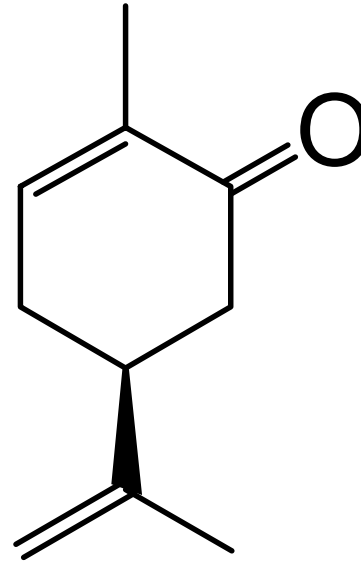
Aufgabe 8

Zeichnen Sie die Strukturformeln für:

- **a) (R)-3-Methylhexan und**
- **b) (S)-3-Methyl-1-penten**

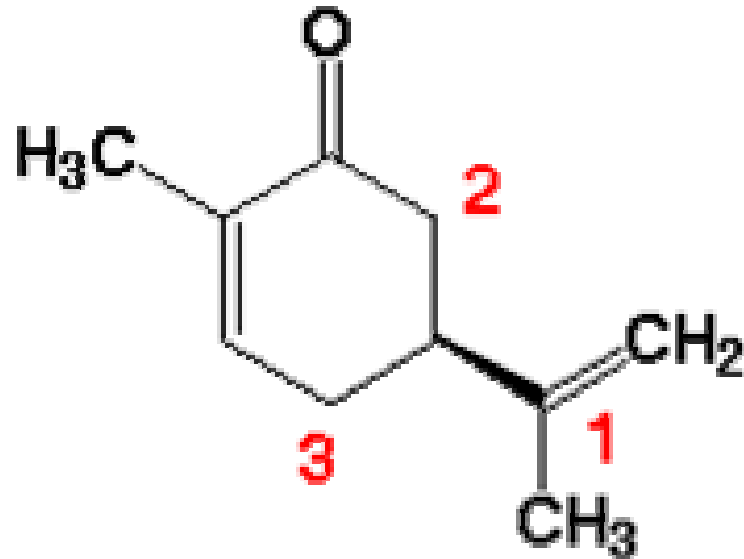
Aufgabe 9

Bestimmen Sie die
Konfiguration von (+)-Carvon.



Aufgabe 9: Lösung

Bestimmen Sie die
Konfiguration von (+)-Carvon.

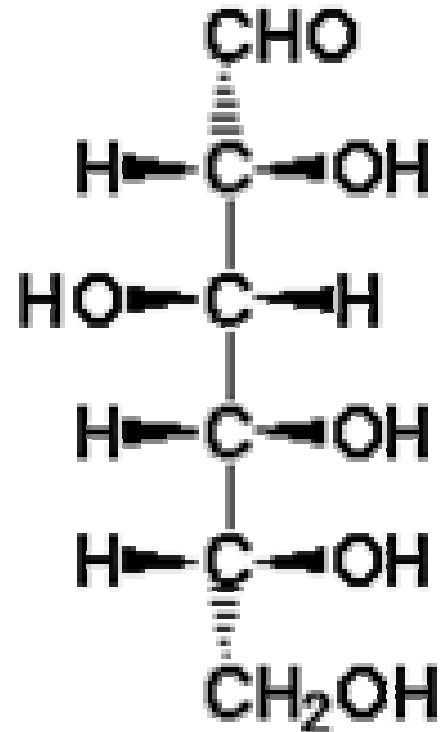


Aufgabe 10

- **Beschreiben Sie die Stereoisomeren des 1,3-Dimethylcyclobutans. (Es ist zu beachten, dass eine meso-Verbindung auch dann vorliegen kann, wenn die chiralen Zentren nicht benachbart sind.)**

Aufgabe 11

- Eine der Formeln für die Glucose (Traubenzucker, Blutzucker) sieht folgendermassen aus:
- Wie viele Stereoisomeren dieser Verbindung kann es maximal geben?



Aufgabe 1-4

Für große Überraschung – aber auch für großen Schrecken – sorgte im 19. Jahrhundert die Nachricht, dass bei der sauren Hydrolyse eines Stoffes A, der in Kernen von Steinobst und bitteren Mandeln gefunden wurde, unter anderem Blausäure entsteht.

Die Verbindung A hat die Summenformel: $C_{20}H_{27}O_{11}N$.

Die genaue Analyse ergab, dass neben Blausäure noch Glukose und Benzaldehyd vorliegt.

a) Formulieren Sie die stöchiometrisch abgeglichene Reaktionsgleichung der Hydrolyse von Verbindung A.

Weitere Untersuchungen zeigten, dass Verbindung A ein Glykosid ist. Glykoside sind weit verbreitete Pflanzenstoffe, die aus einem Zuckeranteil und einem „Nicht-Zuckeranteil“ bestehen, welche durch eine glykosidische Bindung – entsprechend einer Etherbindung – miteinander verbunden sind.

b) Geben Sie die Strukturformel der Verbindung A wieder. Dabei soll der gesamte Zuckeranteil als Summenformel $[C_xH_yO_z]$ nicht weiter spezifiziert werden. Damit fallen auch alle stereospezifischen Überlegungen fort.