

Stundenprotokoll vom Montag, 11. November 2002

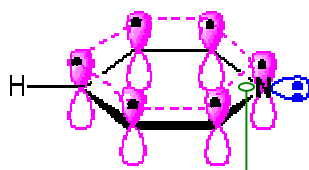
Es fehlen: Janine und Jeannette

Zettel 1&2: „Aromatische Heterocyclen“

http://www.oci.unizh.ch/edu/lectures/material/AC_BII/Kap6/kap6.html

Die auf dem Zettel abgebildeten Moleküle heißen Heterocyclen, weil sich im aromatischen Ring anstatt nur Kohlenstoffatome auch andere Atome, z.B. Stickstoffe, befinden. Es ist kein reiner Ring aus Kohlenstoffen.

Es handelt sich um Aromaten, weil sie die **Hückel-Regel** erfüllen. Die Hückel-Regel besagt, dass ein Molekül, welches $4n+2$ π -Elektronen besitzt, ein Aromat ist.



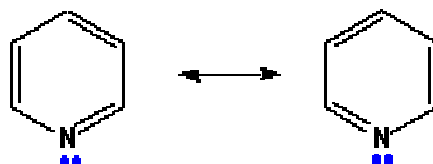
Fehlt: kleiner Zapfen vom sp_2 -Orbital des Stickstoffs.

Quelle: Siehe Link oben.

Die hier rosa dargestellten Orbitalteile entsprechen alle dem gleichen Vorzeichen der Wellenfunktion. So können oben alle p-Orbitale gerade ein positives oder ein negatives Vorzeichen haben. Die dicken Punkte sind Elektronen. Jedoch darf man die Abbildung nicht so interpretieren, dass sich alle π -Elektronen in den oberen Teilen der p-Orbitale befinden. Die beiden blauen Elektronen sollen das freie Elektronenpaar beim Stickstoff darstellen. Sie befinden sich nicht im p-Orbital, sondern im sp_2 -Orbital des Stickstoffes, welches nach rechts in der Ebene gezeichnet ist.

Sowohl die Kohlenstoffatome als auch der Stickstoff im Ring müssen sp_2 -hybridisiert sein, da ein Bindungswinkel von 120° notwendig ist. So liegen alle 6 Ringatome in einer Ebene. Die Überlappung der 6 p-Orbitale ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet.

Die mittlere und rechts Abbildung auf dem Zettel zeigt Grenzstrukturen vom Pyridin in der Elektronenschreibweise:



Quelle: Siehe Link oben.

Durch die Doppelbindung vom Stickstoff muss dieser auch sp_2 -hybridisiert sein, da für die Doppelbindung ein p-Orbital für die π -Bindung benötigt wird.

In der Abbildung oben ist der fehlende kleine Zapfen ergänzt worden.

So sehen die verschiedenen **Hybridorbitale** aus:



sp -Orbital



sp_2 -Orbital



sp_3 -Orbital

Dabei ist zu beachten, dass der kleine Zapfen bei einem sp_3 -Orbital kleiner ist und der große Teil länglicher wird. Beim sp -Orbital hat das s-Orbital mehr Einfluss, so dass das Hybridorbital einem s-Orbital sich immer mehr gleicht. (Ein s-Orbital ist wie eine Kugel.)

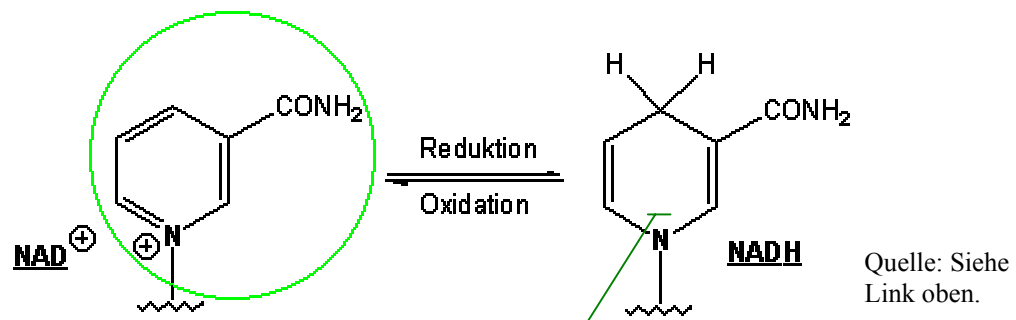
In der mittleren Zeile links auf dem Zettel 1 sind weitere Grenzstrukturen abgebildet. Bei denen findet allerdings eine Ladungstrennung statt.

Beim Stickstoff entsteht durch den $-M$ -Effekt des Stickstoffes eine negative Ladung, was zur Folge hat, dass wo anders im Ring eine positive Ladung entsteht. Ganz rechts findet sich eine Abbildung, in der ein Dipolmoment mit δ^+ und δ^- eingezeichnet ist. Hier wird der $-I$ -Effekt des Stickstoffes deutlich.

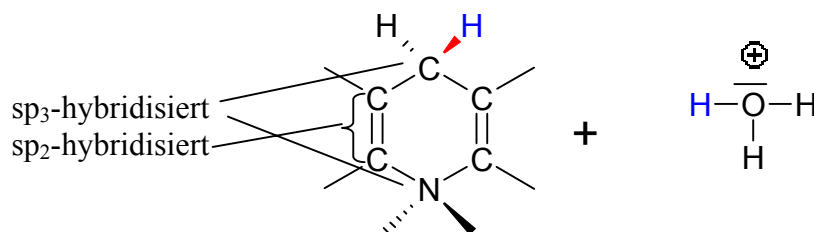
Zusammengefasst besitzt Pyridin 5 verschiedene Grenzstrukturen, von denen drei nur durch eine Ladungstrennung zu erreichen sind. Dabei ist immer der Stickstoff negativ geladen, dort ist die Elektronendichte höher als im übrigen Molekül. Dies eignet sich gut um Protonen zu binden, da diese positiv geladenen Teilchen vom negativ geladenen Stickstoff angezogen werden.

Nach Brönstedt ist Pyridin eine schwache Base, weil es Protonen bindet. Pyridin bindet sogar besser Protonen als normaler Aminostickstoff.

Rechts auf dem Zettel sind NAD^+ und NADH abgebildet:



Bei der rechten Abbildung fehlt am Stickstoff das freie **Elektronenpaar**. Am obersten Kohlenstoffatom im Ring wurde bei der Reduktion ein Proton (H^+) mit zwei Elektronen addiert. Dadurch hat NADH keine delokalisierten Elektronen mehr, denn dieses Kohlenstoffatom und der Stickstoff sind nun nicht mehr sp_2 -hybridisiert, sondern sp_3 -hybridisiert und haben einen Bindungswinkel von etwa 109° anstatt 120° bei sp_2 -Hybridisierung.



Dies ist die vollständige Reaktionsgleichung mit NAD^+ :



Dabei wird eines der beiden Protonen mit zwei Elektronen am NAD gebunden. Das andere Proton bleibt in Lösung, in einer wässrigen Lösung liegt das Proton an Wasser gebunden als Hydroniumion (H_3O^+) vor.

Oben auf dem Zettel 2 ist Lactat dargestellt, welches mit Hilfe von Lactat-Dehydrogenase (Enzym) und einem NAD^+ (Co-Enzym) zu Brenztraubensäure umgewandelt wird.

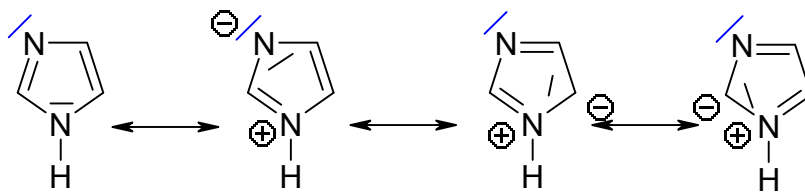
Lactat kennen wir von der Gärung von Glucose. Kurz: Glucose wird bei der Gärung gespalten. Dann entsteht Brenztraubensäure und wird bei Abwesenheit von Sauerstoff in Milchsäure (Lactat) umgewandelt. Hier ist der umgekehrte Vorgang beschrieben.

Auch 5er-Ringe können aromatisch sein, wie z.B. Pyrrol. Ein sp_2 -hybridisierter Stickstoff ersetzt dabei zwei Kohlenstoffatome und liefert zwei π -Elektronen, wie in der Abbildung unten links auf Zettel 2 gut zu sehen ist.

Oben rechts auf Zettel 2 in der ersten Reihe sind Grenzstrukturen von Pyrrol abgebildet. Die erste Grenzstruktur hat keine, die anderen drei haben eine Ladungstrennung. Hier tendiert der Stickstoff zu einer positiven Ladung. Im Gegensatz zum Pyridin reagiert Pyrrol fast gar nicht als Base.

Unten rechts auf Zettel 2 ist Imidazol abgebildet. Dieser Stoff besitzt zwei Stickstoffatome in einem 5er-Ring. Für die Hückel-Regel sind 6 π -Elektronen erforderlich, was bedeutet, dass ein Stickstoff 1 π -Elektron und das andere Stickstoff 2 π -Elektronen liefern muss. (siehe auch Molekül-Orbital Bild: Valenz-Struktur Bild auf dem Zettel)

Die dazugehörigen Grenzstrukturen sind demnach:



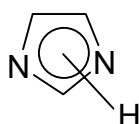
Das blaue Elektronenpaar ist das freie, nicht bindenden Elektronenpaar des Stickstoffes. Dieses darf man nicht verschieben, da sich diese Elektronen nicht im p-Orbital befinden, sondern im sp_2 -Orbital, und somit nicht zu den delokalisierten π -Elektronen gehören.

Beim Verschieben der π -Elektronen kann folgender Fehler passieren:

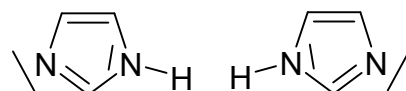


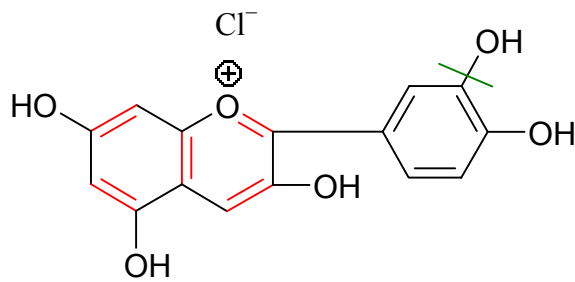
Kein Ringatom darf zwei Doppelbindungen haben. Dies würde bedeuten, dass dieses Atom dann über zwei p-Orbitale verfügen muss. Jeweils ein p-Orbital wird für eine der beiden π -Bindung (Doppelbindung) benötigt. Das heißt, dass dieses Atom sp -hybridisiert sein und damit einen Bindungswinkel von 180° haben müsste. Im Ring ist dies aber nicht möglich, also darf man keine zwei benachbarten Doppelbindungen in einem Ring einzeichnen.

Eine andere Schreibweise gibt es noch, die exotisch ist:



Was gleichbedeutend ist mit:



Besprechung der Hausaufgabe:

Ca. pH 7
Farbe: violett

Wasserlöslichkeit:

1. 5 polare Hydroxylgruppen
→ H-Brücken (Dipol-Dipol-Bindung)
2. positive Ladung am O
→ Ion-Dipolbindung

Das Chlorid befindet sich einfach in der Lösung. Es ist üblich, ein Gegenion einzuzichnen, da die positive Ladung durch irgendwelche vorangegangenen Reaktionen entstanden ist und dabei muss auch eine negative Ladung entstanden sein.

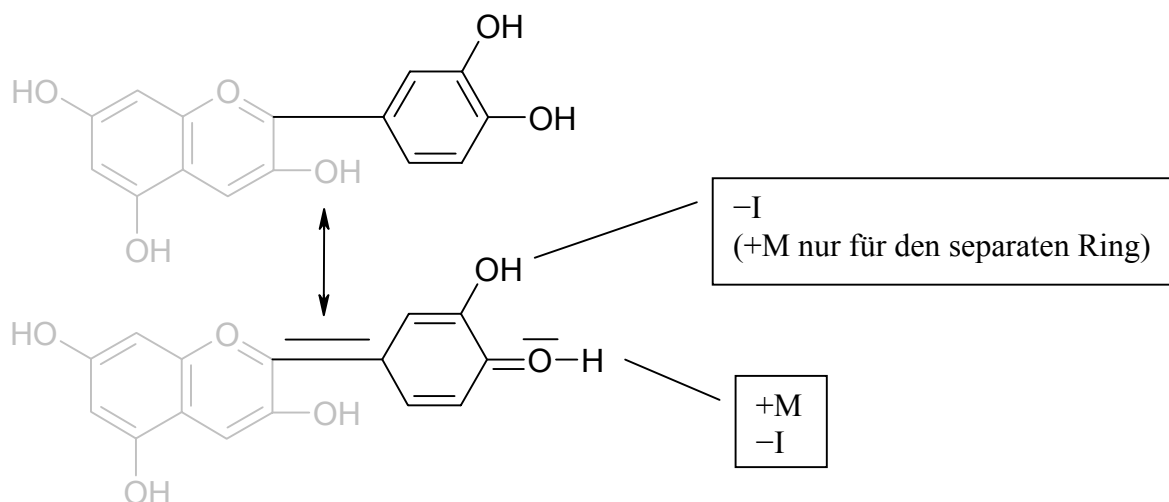
Warum ist das ein Farbstoff?

Chromophor: delokalisierte Elektronen
Verzweigtes Kettenmolekül
Aromatische Ringe

Hückel-Regel (Aromat): $10e^- \cong 4n+2$; $n=2$; siehe rot markierte Doppelbindungen.
Zusätzlichen Benzolring kann man nicht mit einbeziehen, da sonst die Regel nicht erfüllt wird. Der Ring muss als Rest R betrachtet werden. Das Chromophor ist nur der Doppelring.

Auxochrom: +M-Effekt, e^- -liefernd
Drei OH-Gruppen.
Auch der Rest (siehe unten) ist e^- -liefernd.

Das Chromophor mit den Auxochromen ist im folgenden hellgrau gemalt.



Den Rest kann man als m,p-Dihydroxybenzolrest benennen.

Die OH Gruppe in meta-Stellung kann nicht als +M-Effekt wirken.

Die drei Hydroxylgruppen können als Auxochrome wirken. Die eingekreisten Hydroxylgruppen, besser gesagt der Sauerstoff, schiebt das freie Elektronenpaar in das Chromophor (= +M-Effekt):

