

Nick, Sabine; Ruppersberg, Klaus; Peper-Bienzeisler, Renate

Teste dein Wissen mit Aufgaben aus der ChemieOlympiade! Enantiomere - gibt es eine bessere Hälfte? (Teil I)

Chemie konkret 23 (2016) 3, S. 145-146



Empfohlene Zitierung/ Suggested Citation:

Nick, Sabine; Ruppersberg, Klaus; Peper-Bienzeisler, Renate: Teste dein Wissen mit Aufgaben aus der ChemieOlympiade! Enantiomere - gibt es eine bessere Hälfte? (Teil I) - In: *Chemie konkret* 23 (2016) 3, S. 145-146 - URN: urn:nbn:de:0111-pedocs-127096

Nutzungsbedingungen

Gewährt wird ein nicht exklusives, nicht übertragbares, persönliches und beschränktes Recht auf Nutzung dieses Dokuments. Dieses Dokument ist ausschließlich für den persönlichen, nicht-kommerziellen Gebrauch bestimmt. Die Nutzung stellt keine Übertragung des Eigentumsrechts an diesem Dokument dar und gilt vorbehaltlich der folgenden Einschränkungen: Auf sämtlichen Kopien dieses Dokuments müssen alle Urheberrechtshinweise und sonstigen Hinweise auf gesetzlichen Schutz beibehalten werden. Sie dürfen dieses Dokument nicht in irgendeiner Weise abändern, noch dürfen Sie dieses Dokument für öffentliche oder kommerzielle Zwecke vervielfältigen, öffentlich ausstellen, aufführen, vertreiben oder anderweitig nutzen.

Mit der Verwendung dieses Dokuments erkennen Sie die Nutzungsbedingungen an.

Terms of use

We grant a non-exclusive, non-transferable, individual and limited right to using this document.

This document is solely intended for your personal, non-commercial use. Use of this document does not include any transfer of property rights and it is conditional to the following limitations: All of the copies of this documents must retain all copyright information and other information regarding legal protection. You are not allowed to alter this document in any way, to copy it for public or commercial purposes, to exhibit the document in public, to perform, distribute or otherwise use the document in public.

By using this particular document, you accept the above-stated conditions of use.

Kontakt / Contact:

peDOCS
Deutsches Institut für Internationale Pädagogische Forschung (DIPF)
Informationszentrum (IZ) Bildung
E-Mail: pedocs@dipf.de
Internet: www.pedocs.de

Digitalisiert

Mitglied der


Leibniz-Gemeinschaft

Teste dein Wissen mit Aufgaben aus der ChemieOlympiade!

Enantiomere – gibt es eine bessere Hälfte? (Teil I)

... nicht nur Geschmackssache!

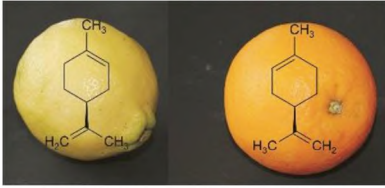


Abb. 1: (S)-(-)-Limonen (links) und (R)-(+)-Limonen (rechts) als Bestandteile von Zitronen- und Orangenöl

Magst du lieber das Aroma von Orangen oder Zitronen? Kaum zu glauben: Beide Aromen sind auf das gleiche Molekül – das Terpen Limonen – zurückzuführen (Abb.1).

Limonen kommt jedoch in zwei unterschiedlichen Anordnungen, so genannten Enantiomeren, vor, wodurch sich auch die unterschiedliche Geruchswahrnehmung ergibt. Dazu später mehr. Zum Glück riechen beide aber ganz gut!

Anders ist dies bei Pfefferminze und Kümmel. Hier ist es wirklich „Geschmackssache“, ob man diese Gerüche mag oder nicht. Auch hier kommen die recht verschiedenen Aromen vom gleichen Molekül, dem Terpen-Keton Carvon, es

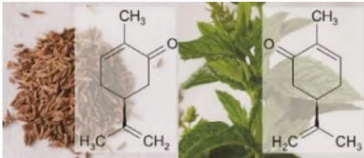


Abb. 2: (S)-(+)-Carvon (links) und (R)-(-)-Carvon (rechts) als Bestandteile von Kümmel- und Pfefferminzöl

gibt es auch hier zwei unterschiedliche räumliche Orientierungen, die den Unterschied bedingen (Abb. 2) [1, 2]. Leider gibt es diese unterschiedlichen Anordnungen nicht nur bei Aromastoffen.

Auch viele Arzneimittel enthalten Moleküle, die, obwohl sonst alles andere, wie z. B. die Verknüpfung der Atome („Topologie“) oder die Art der Substituenten, identisch ist, in unterschiedlichen räumlichen Anordnungen vorkommen können. Durch diesen Unterschied ergibt sich oftmals eine völlig andere Wirkung, oder die eine räumliche Anordnung wirkt viel schlechter, oder ist sogar wirkungslos. In Tab. 1 findest du einige Beispiele [2].

	Asparagin	
	Thyroxin	
	Thalidomid	
	Propranolol	

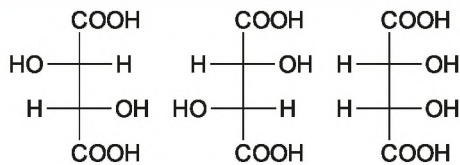
Tab. 1: Beispiele für den Einfluss der räumlichen Orientierung von Atomen auf die Wirkung der Verbindungen [2]

Stereoisomere – Erste Beobachtungen

Angefangen hatte alles mit dem in Weinen auskristallisierenden Weinstein, chemisch gesehen dem einfachen Kalium-Salz der Weinsäure (= Kaliumhydrogentartrat), aus dem der Apotheker und Chemiker Carl Wilhelm Scheele 1769 die natürliche Weinsäure („Weinsteinsäure“) gewinnen konnte. Ein halbes Jahrhundert später entdeckte der Chemiefabrikant Paul Kestner eine weitere „Wein“-Säure als Nebenprodukt der Weinsäureproduktion aus Tartraten, hielt diese aber fälschlicherweise für Oxalsäure. Der Chemiker und Physiker Gay-Lussac konnte 1826 zeigen, dass die neue und die bekannte Weinsäure die gleiche chemische Zusammensetzung besaßen und bezeichnete erstere aufgrund ihrer

Herkunft als „racemische Säure“ (Weinbeere = *lat. racemus*). Der Arzt und Chemiker Jöns Jakob Berzelius gab der neuen Säure wegen dem Vorkommen in Weintrauben den Namen „Traubensäure“ [3]. Er untersuchte Trauben- und Weinsäure sowie ihre Salze intensiv und beobachtete für die Bleisalze der beiden Säuren verschiedene Löslichkeiten. Da er sich dies nicht erklären konnte, prägte er bereits 1830 den Begriff der Isomerie: „Unter isomerischen Körpern verstehe ich also solche, welche, bei gleicher chemischen Zusammensetzung und gleichem Atomengewicht, ungleiche Eigenschaften besitzen.“ [4]

Was steckt dahinter?



D-(-)-2S,3S- L-(+)- / 2R,3R- meso-/2R,3S-

Abb. 3: Fischerprojektionsformeln und Bezeichnungen von Weinsäure (links) sowie der Namensgeber der racemischen Säure (rechts)

Bei der Traubensäure und der Weinsäure handelt es sich tatsächlich um die gleiche chemische Substanz, nämlich die 2,3-Dihydroxybutandicarbonsäure oder auch 2,3-Dihydroxybernsteinsäure (auch immer noch Weinsäure genannt) (Abb. 3). Allerdings unterscheiden sich die Moleküle durch ihre räumliche Orientierung der Substituenten, die

sich zueinander wie Spiegelbilder verhalten. Spiegelbildliche Dinge lassen sich auch außerhalb der Chemie finden: z. B. die Spirale bei Schneckenhäusern kann links oder rechts herum verlaufen, das gleiche gilt für Schrauben und Muttern. Aber auch unsere Füße und Hände verhalten sich jeweils wie Spiegelbilder zueinander. In dem bekannten Lehrbuch von Morrison/Boyd ist hierzu auf S. 137 zu lesen: „Es sei daran erinnert, dass alle Dinge und Lebewesen (außer Vampiren natürlich) einschließlich aller Moleküle ein Spiegelbild besitzen.“ [5] 😊 Spiegelbilder von Molekülen werden als Enantiomere (griech. enantion = Gegenteil) bezeichnet, die Kombination von Bild und Spiegelbild als Enantiomerenpaar. Enantiomere lassen sich durch Drehung nicht zur Deckung bringen und treten immer dann auf, wenn an einem tetraedrisch substituierten (Kohlenstoff-)Atom vier

unterschiedliche Reste gebunden sind. Diese Atome werden als Chiralitätszentren (von griech. *cheir* = Hand) oder stereogene Zentren bezeichnet. Da Weinsäure gleich zwei Chiralitätszentren besitzt, gibt es rein theoretisch zwei Enantiomerenpaare. Durch die Spiegelebene in der Mitte der Moleküle des einen Enantiomerenpaares sind diese identisch.

Enantiomere besitzen trotz gleichem Aufbau unterschiedliche physikalische Eigenschaften: In Lösung drehen sie linear polarisiertes Licht in entgegengesetzte Richtungen. Untersuchen lässt sich so etwas mit Polarimetern. Eine 1:1-Mischung zweier Enantiomere wird als Racemat oder racemische Verbindung (denke an den Namensgeber „racemi-

sche Säure“) bezeichnet. Racemische Verbindungen sind nicht einfach Mischungen beider Enantiomere (so etwas nennt man racemische Konglomerate), sondern sie besitzen eine andere Festkörperstruktur als die jeweiligen Bild- und Spiegelbilder. Bei der Weinsäure zeigt sich dies beispielsweise in den unterschiedlichen Schmelzpunkten (Tab. 2).

Konfiguration	Smp. /°C
D-(-)-/	169-170
L-(+)-	169-170
meso-	159-160
DL-(±)-	205-206

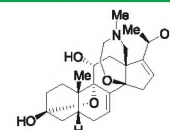
Tab. 2: Schmelzpunkte der verschiedenen konfigurierten Weinsäuren [1]

Wenn mehrere Chiralitätszentren vorhanden sind, kann es ganz schön kompliziert werden ...

Hierzu eine Aufgabe der Chemieolympiade aus der 2. Runde 2012

Die rechts abgebildete Verbindung ist Teil einer natürlich vorkommenden Substanz und als Leitstruktur für Pharmazeutika interessant.

Kennzeichnen Sie die stereogenen Zentren des Naturstoffes!



Auf den Spuren von Pasteur ...

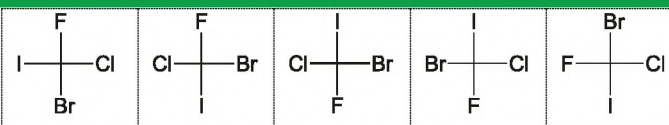
Louis Pasteur (1822-1895) beschäftigte sich über Jahre mit der Weinsäure und ihren Salzen [6]. Bei einem denkwürdigen Besuch bei Jean-Baptiste Biot (1774-1862), der zu diesem Zeitpunkt (1848) schon 74 Jahre alt war, soll sich folgende Unterhaltung zugetragen haben: „*Sie behaupten also, dass die Kristalle, die sie auf die rechte Seite gelegt haben, die Polarisations Ebene nach rechts drehen, und die auf der*

linken Seite nach links?“ [7]. Biot stellte Lösungen der Kristalle her und fand die Theorie des 26jährigen Pasteur bestätigt.

Die Herstellung und Kristallisation der beiden enantiomeren Natriumammoniumtartrate ist unter [3] beschrieben. Vielleicht findest du unter dem Mikroskop dann auch spiegelbildliche Kristalle.

Dazu noch eine Aufgabe aus der IChO (3. Runde 2004) ...

Welche der folgenden Formeln in Fischer-Projektion zeigt das Enantiomer, das nur einmal vorhanden ist?



Wozu ist es wichtig, über die räumliche Orientierung von spiegelbildlichen Molekülen Bescheid zu wissen? ...

Alle Enzyme und Akzeptorstellen in lebenden Organismen besitzen eine räumliche Struktur, in welche die Substratmoleküle oder Botenstoffe exakt hineinpassen. Ein spiegelbildliches Molekül passt dann, wie die Hand in einen falschen Handschuh ggf. nicht hinein, und eine Reaktion verläuft anders als gedacht (Abb. 4). Daher werden auch die Aromen verschiedenartig wahrgenommen. Auf besonders grausame Weise wurde der Menschheit dies bei der Thalidomid-Tragödie bewusst, bei der insbesondere in den Jahren 1958-1962 an Armen und Beinen missgebildete Kinder geboren wurden, sofern die nichts ahnenden Mütter während der Schwangerschaft ein unter dem Markennamen Contergan® vertriebenes Schlaf- und Beruhigungsmittel eingenommen hatten. Bei weiteren Untersuchungen stellte sich heraus, dass die Tragödie nicht hätte verhindert werden können, wenn nur das reine (R)-(+)-Enantiomer verabreicht worden wäre, denn im menschlichen Körper racemisieren die reinen Formen innerhalb weniger Minuten [8].

Auf harmlosere Art und Weise ist der stereochemische Effekt bei dem Allergie-Medikament Cetirizin® spürbar: R-Levocetirizin® bindet 33-mal stärker an einen Rezeptor als das S-Enantiomer. Lässt man also die wenig wirksame Komponente weg, so erhält man mit der Hälfte der Stoffmenge dieselbe Wirkung wie bei Verwendung des Racemats. Anders ausgedrückt: Hälfte der Nebenwirkungen bei gleichem antiallergischem Effekt [9]. Die Frage, ob es eine bessere

Hälfte gibt, muss also für jede chemische Verbindung konkret gestellt werden und lässt sich, wie das Beispiel Thalidomid zeigt, nicht immer eindeutig beantworten.



Abb. 4: Hand und Handschuh passen nicht zueinander

Zum Nachlesen

- [1] RÖMPP Online, Version 3.60, Stichworte: Limonen, Carvon, Weinsäure.
- [2] Enders, D., Hoffmann, R. W. (1985). Asymmetrische Synthese. *ChiuZ*, 19, 177 – 190.
- [3] Kauffman, G. B., Myers, R. D. (1975). The resolution of racemic acid: A classic stereochemical experiment for the undergraduate laboratory. *J. Chem. Educ.*, 52/12, 777 – 781.
- [4] Berzelius, J. J. (1830). Über die Zusammensetzung der Weinsäure und Traubensäure. *Ann. Phys. Chem.* 19, 305 – 335.
- [5] Morrison, R. T., Boyd, R.N., Lehrbuch der Organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [6] Vallery-Radot, R. (1948). Louis Pasteur – sein Leben und Werk, Schwarzwald-Verlag, Freudenstadt.
- [7] Flack, H. D. (2009). Louis Pasteur's discovery of molecular chirality and spontaneous resolution in 1848, together with a complete review of his crystallographic and chemical work, *Acta Cryst.* A65, 371 – 389.
- [8] Roth, K. (2005). Eine unendliche chemische Geschichte. *ChiuZ* 39, 212 – 217.
- [9] <http://www.pharmazeutische-zeitung.de/index.php?id=28058>, letzter Zugriff 07.07.2016.

Viel Spaß wünschen die Redaktion und das IChO-Aufgabenteam!