

Nick, Sabine; Ruppersberg, Klaus; Peper-Bienzeisler, Renate
**Teste dein Wissen mit Aufgaben aus der ChemieOlympiade! Enantiomere -
gibt es eine bessere Hälfte? (Teil II)**

Chemie konkret : CHEMKON 24 (2017) 1, S. 39-40

Dokument 1 von 2



Quellenangabe/ Reference:

Nick, Sabine; Ruppersberg, Klaus; Peper-Bienzeisler, Renate: Teste dein Wissen mit Aufgaben aus der ChemieOlympiade! Enantiomere - gibt es eine bessere Hälfte? (Teil II) - In: Chemie konkret : CHEMKON 24 (2017) 1, S. 39-40 - URN: urn:nbn:de:0111-pedocs-149959 - DOI: 10.25656/01:14995

<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:0111-pedocs-149959>

<https://doi.org/10.25656/01:14995>

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
DIPF | Leibniz-Institut für Bildungsforschung und Bildungsinformation
Informationszentrum (IZ) Bildung
E-Mail: pedocs@dipf.de
Internet: www.pedocs.de

Mitglied der


Leibniz-Gemeinschaft

Teste dein Wissen mit Aufgaben aus der ChemieOlympiade!

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

Was wir schon wissen

In Teil I der Schüleraufgabe über Enantiomere [1] hast du etwas über die Geschichte der Stereochemie erfahren und Moleküle kennen gelernt, bei denen es eine große Rolle spielt, ob das Bild oder das Spiegelbild vorliegt. Du hast bereits Einiges über die Beobachtungen und genialen Schlussfolgerungen von Naturforschern wie Scheele, Gay-Lussac, Berzelius, Biot, Pasteur und Fischer nachlesen können, aber es fehlen noch weitere Personen, deren Lebensläufe eng mit der Stereochemie, also der räumlichen Anordnung von Atomen in Molekülen, verbunden sind. Nur war in Teil I der Aufgabe einfach kein Platz mehr und deshalb gibt es (ausnahmsweise) einen zweiten Teil.

Zur Wiederholung!

Als die ersten Enantiomere entdeckt wurden, kannte man teilweise ihre Strukturformeln noch gar nicht, beobachtete aber eine unterschiedliche Drehung der Ebene von polarisiertem Licht in Polarimetern [2]. Als Drehwinkel wird z. B. bei gelöster Glucose nach Einstellung eines Gleichgewichts $+53^\circ$ gemessen, dies ist im Uhrzeigersinn rechtsdrehend; deswegen heißt Glucose in manchen alten Büchern auch noch Dextrose [2]. Fructose dagegen hat im Lösungsgleichgewicht einen Drehwinkel von -93° , die Ebene des polarisierten Lichts wird gegen den Uhrzeigersinn gedreht, Fructose ist also linksdrehend und wird in manchen alten Büchern noch als Lävulose bezeichnet (lat. *dexter*: rechts und lat. *laevus*: links) [2, Abb. 1]).

Auf die Dauer gesehen ist es aber sehr mühsam und auch unsinnig, bei jedem Stoff erst einmal zu messen, ob und wie weit er links oder rechts dreht. Abgesehen davon bildet Glucose α - und β -Formen, die unterschiedlich weit nach rechts drehen und erst im Gleichgewichtszustand einen stabilen Drehwinkel ergeben – ausgehend von α -D-Glucose: $+112,2^\circ$, β -D-Glucose: $+17,5^\circ$, im Gleichgewicht: $+53^\circ$. Damals wusste man über diese Mutarotation aber noch nicht wirklich viel [3].

3D-Tetraederumgebung – heute eine Selbstverständlichkeit

Als ob es das normalste der Welt sei, zeichnen und schreiben wir Formeln von Molekülen. Alle wissen, dass beispielsweise Kohlenstoff-Atome maximal vier Substituenten binden können, also vierbindig sind. Jemand, der einem Kohlenstoff-Atom fünf Bindungen zuweist, wird – zumindest unter uns Chemikerinnen und Chemikern 😊 – eher belächelt. Auch weiß man heute, dass sich die vier Bindungspartner in Form eines Tetraeders um das Kohlenstoffzentrum anordnen (denke z. B. einfach an das Methanmolekül CH_4). Diese Erkenntnis, die wir heute für selbstverständlich halten, brachte aber im Jahr 1874 die „Chemiewelt“ ins Wanken und führte zu vielen Streitereien und Diskussionen. Zuvor dachten viele, dass Moleküle planar und flach seien wie ein (dickes) Blatt Papier. Zwei junge Forscher, Jacobus Henricus van't Hoff und Joseph Achille Le Bel, hatten unabhängig voneinander die Idee, dass Moleküle dreidimensional sein müssen, damit Stereochemie auftreten kann.

Beide postulierten eine tetraedrische Umgebung des Kohlenstoffs und insbesondere van't Hoff, der mehr in der Öffentlichkeit stand, erntete dafür von dem großen deutschen Chemiker Hermann Kolbe öffentliche Verspottung: „Ein Dr. J. H. van't Hoff, an der Tierarzneischule zu Utrecht angestellt, findet, wie es scheint, an exakter chemischer Forschung keinen Geschmack. Er hat es bequemer erachtet, den Pegasus zu besteigen und in seiner „La chimie dans l'Espace“ zu verkünden, wie ihm auf dem durch kühnen Flug erklimmen chemischen Parnass die Atome im Weltenraume gela-gert erschienen sind.“ [4]

Es brach ein reger Austausch in den Fachzeitschriften aus und letztendlich stellte sich heraus, dass van't Hoff und Le Bel Recht hatten und man konnte sich nun das Auftreten von Enantiomeren erklären. Viele der von den beiden Forschern postulierten Zusammenhänge konnten in den kommenden Jahren und Jahrzehnten bestätigt werden [5, 6].

Fischer und „seine“ Zucker ...



Abb. 2: Emil Fischer (1852-1919) [aus 7]

Außer dem tatsächlichen Drehwert wurde in der Hochzeit der Zuckerchemie in Abhängigkeit von der Position der untersten OH- oder NH_2 -Gruppe die sogenannte D,L-Nomenklatur verwendet. Ist bei einem Stoff auch noch der tatsächliche Drehwert bekannt, so wird die D,L-Nomenklatur durch (+) und (–) ergänzt, z. B. D(+)-Glycerinaldehyd oder D(–)-Milchsäure. Diese Nomenklatur ist heutzutage veraltet, wird aber aus historischen Gründen in der Zucker- und Eiweißchemie noch verwendet (vgl. Abb. 1). Der Begründer dieser Nomenklatur, Emil Fischer (Abb. 2), wählte die Zuordnung rechts oder links willkürlich: Durch Zufall (immerhin lag die Wahrscheinlichkeit bei exakt 50 %) passt diese aber genau zum heute verwendeten System (mehr dazu weiter unten).

Die Orientierung an der OH-Gruppe des untersten chiralen Kohlenstoffzentrums eines in der Fischer-Projektionsformel aufgezeichneten Moleküls ist mitunter nicht zielführend und berücksichtigt nicht, dass es auch chirale Verbindungen mit Phosphor-, Schwefel- oder Stickstoff-Atomen gibt. Daher wurde die Verwendung der D,L-Nomenklatur immer schwieriger, wenn nicht unmöglich. Seit dem Beginn der 1950er Jahre wurde daher eine dritte Variante der Nomenklatur entwickelt.

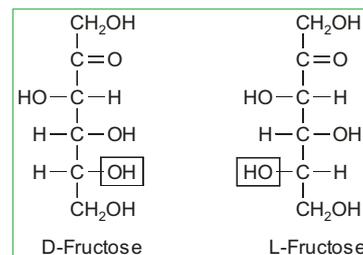


Abb. 1: Fischerprojektionsformeln und Bezeichnungen von Fructose: (in der D-Form steht die OH-Gruppe am untersten chiralen Kohlenstoff-Zentrum nach rechts, in der L-Form nach links)



Abb. 3: Cahn, Ingold und Prelog in Bürgenstock, Schweiz [9]

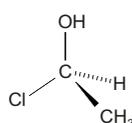
CIP und RS...

Robert Sidney Cahn (1899–1981), Christopher Kelk Ingold (1893–1970) und Vladimir Prelog (1906–1998) (Abb. 3) führten ein neues System ein, um die Stellung der Atome im Raum, deren Konfiguration, eindeutig zu bezeichnen.

Die Cahn-Ingold-Prelog-Regeln, nach den Erfindern auch kurz CIP-Konvention genannt, weist den an ein Zentrum gebundenen Substituenten in Abhängigkeit von deren Ordnungszahl Prioritäten zu, die erlaubt, die Drehung am Zentrum festzulegen. Hierbei wird nicht die tatsächliche Drehung des polarisierten Lichts betrachtet, sondern eine virtuelle Drehung, die sich aus der Abfolge der Liganden ergibt. Diese sogenannte R,S-Nomenklatur, von lat. *rectus*: rechts und lat. *sinister*: links, wurde durch Vladimir Prelog und Günther Helmchen noch überarbeitet und ergänzt und ist die heutzutage gültige Konvention [8].

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

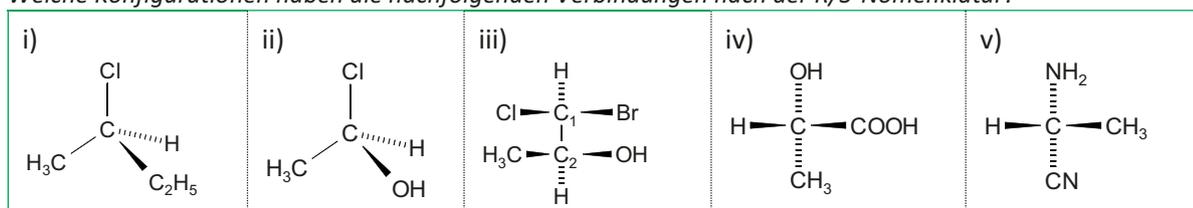
Die nachfolgende Verbindung hat eine R-Konfiguration:



Erklärung der Zeichnung:

Bindung in der Zeichenebene: — ,
 Bindung hinter der Zeichenebene: ▨ ,
 Bindung vor der Zeichenebene: ▴ .

- a) Geben Sie die R/S-Regeln, die die R-Konfiguration dieser Verbindung begründen, an.
 b) Welche Konfigurationen haben die nachfolgenden Verbindungen nach der R/S-Nomenklatur?



Nicht rein organisch ...

Viele denken, dass Stereochemie nur bei organischen Molekülen auftreten kann. Weit gefehlt, auch in der Komplexchemie lassen sich unterschiedliche räumliche Anordnungen der Liganden realisieren und cis-trans- und fac-mer-Isomere sind möglich.

Aber auch Bild und Spiegelbild kommen vor: Ein Beispiel ist ein von EDTA komplexiertes Metall-Kation (Abb. 4).

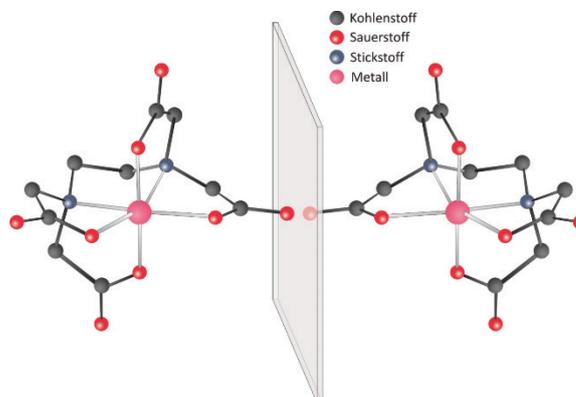


Abb. 4: Ein Metall-EDTA-Komplex als Beispiel für Bild- und Spiegelbildisomerie

Zum Nachlesen

- | | |
|--|--|
| [1] Schüleraufgabe (2016). CHEMKON 23, 145–146. http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ckon.201680371/pdf | [6] Eliel, E. L. (1974). Die Entwicklung der Stereochemie seit Le Bel und van't Hoff. <i>Chemie in unserer Zeit</i> 8, 148–158. DOI: 10.1002/ciuz.19740080505 |
| [2] RÖMPP Online, Version 3.60, Stichwort: Polarimeter, D-Glucose, D-Fructose. | [7] Roth, K., Hoefft-Schleeh, S. (2002). Emil Fischers Strukturaufklärung der Glucose: Das chemische Meisterstück. <i>Chemie in unserer Zeit</i> 36, 390–402, hier 400. DOI: 10.1002/1521-3781(200212)36:6<390::AID-CIUZ390>3.0.CO;2-N |
| [3] Butenuth, J., Scharf, G. (1974). Das Experiment: Kinetik der Mutarotation: Demonstration des Massenwirkungsgesetzes. <i>Chemie in unserer Zeit</i> 8, 121–123. DOI: 10.1002/ciuz.19740080405 | [8] Helmchen, G. (2016). 50 Jahre Spezifikation der molekularen Chiralität durch Cahn, Ingold und Prelog. <i>Angew. Chem.</i> 128, 6910. DOI: 10.1002/ange.201603313 |
| [4] Krätz, O. (1974). Das Portrait: Jacobus Henricus van't Hoff 1852–1911. <i>Chemie in unserer Zeit</i> 8, 135–142. DOI: 10.1002/ciuz.19740080503 | [9] Abdruck des Fotos mit freundlicher Genehmigung von Prof. Dr. Jeffrey Seeman, University of Richmond, USA. |
| [5] Weyer, J. (1974). Das Portrait: Joseph Achille Le Bel 1847–1930. <i>Chemie in unserer Zeit</i> 8, 143–147. DOI: 10.1002/ciuz.19740080504 | |

Viel Spaß wünschen die Redaktion und das IChO-Aufgabenteam!

