

Organische Chemie für Bioinformatiker — Stoffplan

(2 SWS im Wintersemester — 30 – 32 Stunden)

1. *Einleitung*

Definition und Sonderstellung der Organischen Chemie, warum Organische Chemie für Bioinformatiker, Einteilung des Stoffes, Ziel der Vorlesung, Ablauf, Form, Bücher zur Vorlesung

Konzept I:

Die Bindungen zwischen Kohlenstoff- und anderen Atomen bestimmen die Lage der Atome im Raum und damit die Molekülstruktur der organischen Verbindungen.

2. *Einfachbindungen am Kohlenstoffatom*

(3 h)

Das C-Atom, Elektronenstruktur, Promotion, Hybridisierung, sp^3 -Hybridorbitale, Tetraedermodell, C–H-Bindung, Methan, Bindungsenergien, C–C-Bindungen, Ethan, ebene Projektionsformeln *vs.* räumliche Struktur, homologe Reihe der *n*-Alkane, verzweigte Alkane, Konstitution, Konformation, Newman-Projektion, ekliptische/gestaffelte Konformationen, Pitzer-Spannung, Struktur langkettiger Alkane, Isomerie, Cycloalkane, Baeyer-Spannung, Cyclohexan, Sessel/Wannenform, kleine/große Ringe, Spiroverbindungen, kondensierte Ringsysteme, Dekalin, Steroide, Konfigurationen, Brücken-Ringsysteme, Adamantan, Diamant

3. *Doppel- und Dreifachbindungen zwischen Kohlenstoffatomen*

(2 h)

sp^2 -Hybridorbitale, C=C-Bindung, σ -Grundgerüst/ π -Bindung, sp -Hybridorbitale, C \equiv C-Bindung, Alkene, Alkine, Ethen, Ethin, Bindungslängen und s-Charakter, *Z/E*-Isomerie, Aufhebung der freien Drehbarkeit, CIP-Nomenklatur, Terpenkohlenwasserstoffe, Carotine, isolierte und kumulierte Doppelbindungen

4. *Konjugierte Doppelbindungssysteme*

(2 h)

Butadien-1,3, Struktur und MO-Beschreibung, Prinzipien der MO-Theorie, Aromaten, Benzol, VB- und MO-Beschreibung, Musulin/Frost-Diagramme, Ringstrom im Benzol, Aromatizität, Hückel-Regel, Cyclopentadienyl-Anion, Cyclopropenyl-Kation, Antiaromaten (Cyclooctatetraen), kondensierte Aromaten, Graphit

Konzept II:

Aus der Raumstruktur eines organischen Moleküls und den enthaltenen Funktionalitäten erklären sich seine physikalischen Eigenschaften.

5. *Grundkörper und Substituenten: eine Tour durch die Vielfalt organische Moleküle*

(4 h)

Heteroatome, Grundkörper, Substituenten, Nomenklatur/Trivialnamen, funktionelle Gruppen, Alkylhalogenide, Polarität, polare Atombindung, Arylhalogenide, induktive und mesomere Effekte, Alkohole, Wasserstoffbrückenbindung, Phenole, Ether, Amine, Aniline, quartäre Ammoniumsalze, Nitroverbindungen, die Carbonylgruppe, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren und ihre wichtigsten Derivate, metallorganische Verbindungen (Grignard-Verbindungen, Ferrocen); Fette/Öle/Wachse, Seifen/Detergentien, Waschvorgang, Amphiphilie (Hydro-, Lipophilie), Phospholipide, Bilayers, Micellen, Vesikel, Hydroxysäuren in der Natur (einfache, Arachidonsäure), Vitamine A, D, K, Chinone, Farbstoffe, elektronische Anregung, Chromophore, Auxochrome, Azofarbstoffe

6. *Aufklärung der Struktur organischer Verbindungen*

(2 h)

Spektroskopie, elektromagnetisches Spektrum, UV/Vis-Spektroskopie und -Spektrometer, Beispiel eines Spektrums (Benzol), quantitative Bestimmung, IR-Spektren, Molekülschwingungen, Streck-, Deformationsschwingungen, Beispiel Isopropanol, kernmagnetische Resonanz, Atomkerne im Magnetfeld, chemische Verschiebung, Spin-Spin-Kopplung, NMR-Spektren (Beispiele: 1,2,2-Trichlorpropan, 4-*tert.*-Butylbenzol), ^{13}C -NMR, Röntgenbeugung, Massenspektrometrie

7. *Stereoisomerie und Chiralität*

(3 h)

Stereoisomere, Diastereomere, Enantiomere, Moleküle als chirale Objekte, Wechselwirkung zwischen chiralen Objekten, optische Aktivität, Polarimetrie, Drehsinn, absolute Konfiguration, Chiralitätszentrum/element, asymmetrisch substituiertes C-Atom, Symmetrieebenen und -zentren, Moleküle mit mehreren Stereozentren, Fischer-Projektion, *meso*-Form, racemisches Gemisch, Racemat, Trennung von Enantiomeren, Chromatographie

8. *Heterocyclen — Ersatz von C-Atomen in Ringen*

(2 h)

Definition, Heteroalkane, -alkene, -aromaten, Nomenklatur, einige Beispiele für Heteroalkane, Alkaloide, Taxol, Penicillin, wichtige Heteroaromaten, Pyrrol, Indol, Pyrazol, Imidazol, Pyridin, (Iso)Chinolin, Pyrimidin, Purin, Pyran, Anthocyane, Dioxine, Nicotin, Lysergsäure, Thiamin, Biotin, Tautomerie, α -Tocopherol, Porphin, Porphyrine, Hämin, Chlorophyll, Cobalamin

Konzept III:

Wir verändern die Eigenschaften von organischen Molekülen durch chemische Reaktionen.

9. *Der zeitliche Ablauf chemischer Reaktionen*

(1 h)

Synthese, Edukt/Produkt, Thermodynamik/Kinetik/Mechanismus einer Reaktion, Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionsordnung, Energieprofil, Aktivierungsenergie, Übergangszustand, Zwischenstufen, Ein-/Mehrschrittreaktionen, Katalyse

10. *Substitutionsreaktionen*

(4 h)

radikalische Substitution an der C-H-Bindung, Halogenierung, Homolyse, Erzeugungsmöglichkeiten von Radikalen, Kettenreaktion, (Regio-)Selektivität, Reaktivität; nucleophile Substitution am gesättigten C-Atom, S_N1/S_N2 , Molekularität, Stereochemie, geschwindigkeitsbestimmender Schritt, Kinetik, Anwendungen; elektrophile Substitution am Aromaten, Chlorierung, Nitrierung, Aktivierung des Aromaten, Regioselektivität, Friedel-Crafts-Alkylierung, thermodynamische und kinetische Kontrolle; nucleophile Substitution am Aromaten

11. *Additionen und Eliminierungen an C=C-Systemen*

(1 h)

elektrophile Addition, stereochemischer Verlauf, Markownikow-Regel; Eliminierungsreaktionen, E1/E2, Hofmann-Eliminierung, Anwendung zur Strukturaufklärung von Chinucidin

12. *Typische Reaktionen von Carbonylverbindungen*

(1 h)

Reaktion der C=O-Gruppe, Additionsreaktionen an die C=O-Gruppe, Hydratisierung, (Halb-)Acetalbildung, Katalyse mit OH^-/H^+ , Schutzgruppen, Schiff-Basen, Kondensation/Hydrolyse, Retinal und Sehvorgang, Reaktionen von Carbonsäurederivaten, Reaktivität, Amidbildung, Veresterung/Verseifung, saure/basische Katalyse

13. *Redoxreaktionen von organischen Molekülen*

(1 h)

Begriffe Oxidation/Reduktion, Radikationen, Verknüpfung mit Protonenabgabe/-aufnahme, O_2 als Oxidans in der Natur, Coenzym Q, Antioxidantien, Wirkung von α -Tocopherol

Konzept IV:

Strukturelle Eigenschaften und chemische Reaktionsmöglichkeiten werden für biologische Funktionen und Wirkungen benutzt.

14. *Zwei wichtige Voraussetzungen: Makromoleküle und „molekulare Erkennung“*

(1 h)

Makromoleküle, Polymere, Bauprinzip, Naturkautschuk, Epoxidharze, Polyester, Polycarbonate, Polyamide, Polystyrol; supramolekulare Chemie, räumliche Organisation, molekulare Erkennung, Wirt/Gast-Chemie, Schlüssel/Schloss-Prinzip, Cryptanden, Nonactin, Bindungsarten in supramolekularen Verbindungen

15. *Von einfachen Zuckern zu Polysacchariden*

(2 h)

Kohlenhydrate, Zucker, Ketosen/Aldosen, Hexosen, Monosaccharide, relative Konfiguration, Pyranosen/Furanosen, Anomere, Haworth-Projektion, Glykoside, Disaccharide, Polysaccharide, Bauprinzip, Cellulose, Stärke, Aminozucker, Chitin, Daunomycin

16. *Von Aminosäuren über Peptide und Proteine zu Enzymen*

(2 h)

(natürliche) Aminosäuren, Zwitterionen, Vorliegen als Funktion des pH , Peptidbindung, Di/Polypeptide, Bauprinzip, lineare und cyclische Peptide, Beispiele (Glutathion, Gramicidin S, Cyclosporin, Insulin), Sequenz/Primärstruktur, Sekundärstruktur (Faltblatt und α -Helix), Tertiär- und Quartärstruktur, äußere Gestalt der Proteine, Sequenzanalyse, Synthesprinzipien (Schutzgruppen, Aktivierung, Festphasen), Proteide, Enzyme

17. *Von Heterocyclen über Nucleoside und Nucleotide zu den Nucleinsäuren*

(2 h)

Pyrimidin/Purinbasen, (Desoxy-)Ribose, Nucleoside, Nucleotide; AMP, ATP, NAD^+ / $NADH$, $FAD/FADH_2$, Atmungskette, Coenzym A; Nucleinsäuren, Bauprinzip, RNA, DNA, Doppelhelix, Stabilität, Funktion

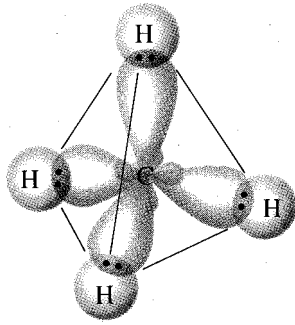
18. *Zusammenfassung — Vom C-Atom zu den Biopolymeren*

Die Zeitangaben sind ungefähr und beziehen sich auf Vorlesungsstunden.

Lehrbücher zur Vorlesung Organische Chemie für Bioinformatiker

1. H. BEYER und W. WALTER, Lehrbuch der Organischen Chemie, zum Beispiel: 21. Auflage, Stuttgart, Hirzel, 1988.
2. H. R. CHRISTEN und F. VÖGTLE, Organische Chemie — Von den Grundlagen zur Forschung, Band I, 1. Auflage, Frankfurt am Main, Otto Salle, Aarau, Sauerländer, 1988; Band II, 1990.
3. K.P.C. VOLLHARDT und N.E. SHORE, Organische Chemie, 2. Auflage, Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft, 1995.
4. A. STREITWIESER, C.H. HEATHCOCK und E.M. KOSOWER, Organische Chemie, 2. Auflage, VCH, Weinheim/Bergstr., 1994.

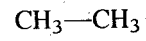
Alkane



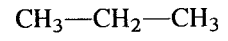
Raumstruktur von Methan



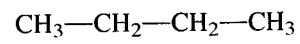
Methan



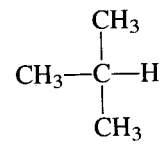
Ethan



Propan



Butan, C₄H₁₀



**2-Methylpropan, C₄H₁₀
(Isobutan)**

Pentan: C₅H₁₂

Dekan: C₁₀H₂₂

Grundbegriffe der Strukturchemie organischer Verbindungen

Konstitution:

Die *Konstitution* ist die Angabe der Identität und Verknüpfung von Atomen in einem Molekül ohne Berücksichtigung der räumlichen Anordnung.

Konformation:

Konformationen sind Atomanordnungen, die durch Drehung um Einfachbindungen ineinander übergeführt werden können.

Isomerie:

Isomere sind Moleküle gleicher Summenformel (atomarer Zusammensetzung) aber unterschiedlicher Verknüpfung oder räumlicher Anordnung und daher unterschiedlicher physikalischer und/oder chemischer Eigenschaften.

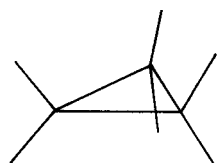
Stereoisomerie:

Stereoisomere sind Moleküle, die sich bei gleicher Konstitution in der räumlichen Anordnung der Atome unterscheiden.

Konfiguration:

Unter den *Konfigurationen eines Moleküls* versteht man die Atomanordnungen verschiedener Stereoisomere, deren Unterschiede nicht im Sinne von Konformationen verstanden werden können.

Cycloalkane



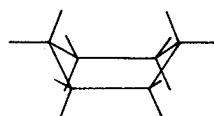
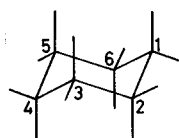
Cyclopropan



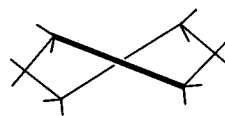
Cyclobutan



Cyclopentan



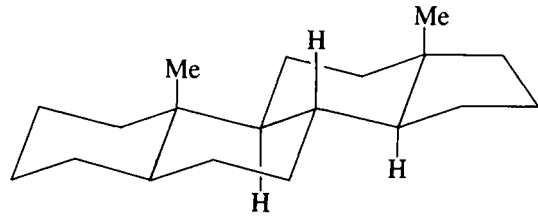
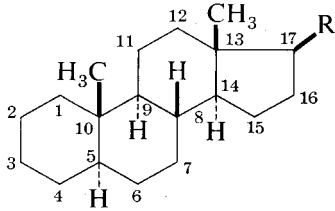
Konformationen des Cyclohexans



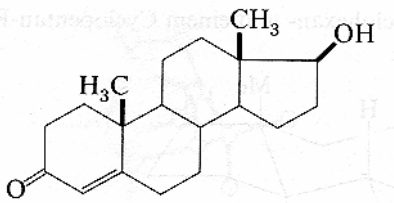
Verbrennungswärmen ΔH der Cycloalkane C_nH_{2n} pro CH_2 -Gruppe

n	$ \Delta H /\text{kJ mol}^{-1}$	Abweichung von ΔH eines entsprechenden n -Alkans
3	697.1	38.5
4	685.8	27.2
5	664.0	5.4
6	658.6	0.0
8	663.6	5.0
9	664.0	5.4
16	658.0	-0.6

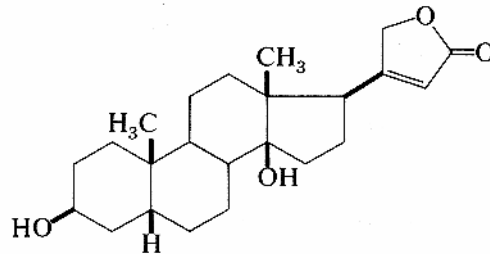
Steroide — einige Beispiele



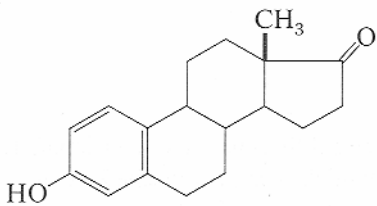
das Steroid-Grundgerüst



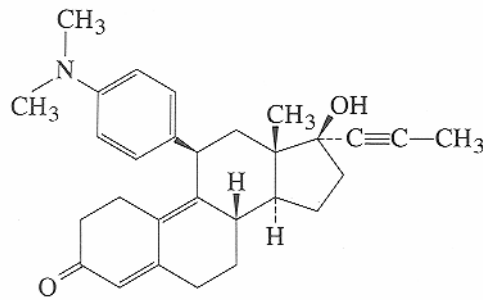
Testosteron



Digitoxigenin



Östron

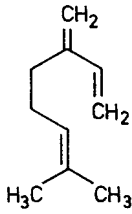


RU-486

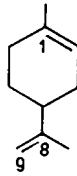
Vergleich von Bindungsenergien ΔH , -längen d und -winkeln ω
in Ethan, Ethen und Ethin

	Hybridisierung	ω	$ \Delta H_{C-C} /\text{kJ mol}^{-1}$	d_{C-C}/pm	d_{C-H}/pm	% s-Charakter
Ethan	sp^3	$109^\circ 28'$	348	154	110	25
Ethen	sp^2	120°	594	133	109	$33 \frac{1}{3}$
Ethin	sp	180°	836	120	106	50

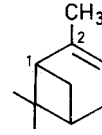
Terpene — einige Beispiele



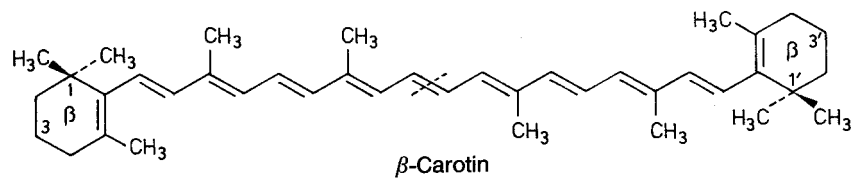
Myrcen



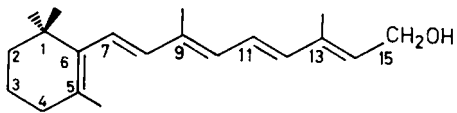
Limonen



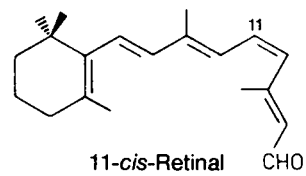
α -Pinen



β -Carotin

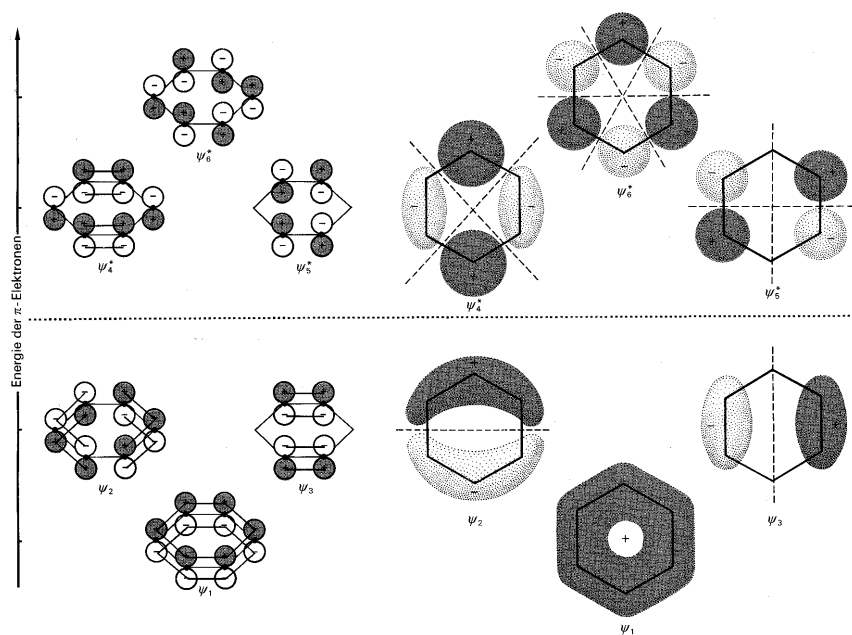


Vitamin A (Retinol)

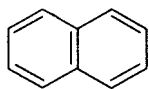


11-*cis*-Retinal

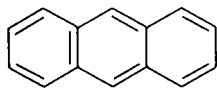
Aromaten



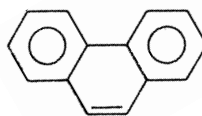
Molekülorbitale des Benzols



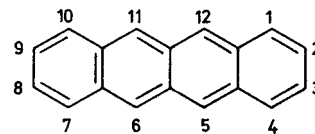
Naphthalin



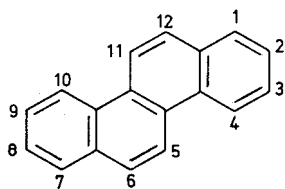
Anthracen



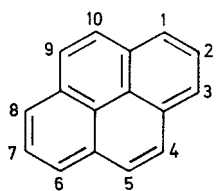
Phenanthren



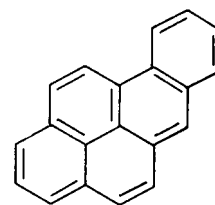
Tetracen



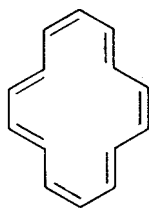
Chrysen



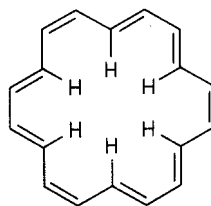
Pyren



Benzo[*a*]pyren



14-Annulen



18-Annulen