

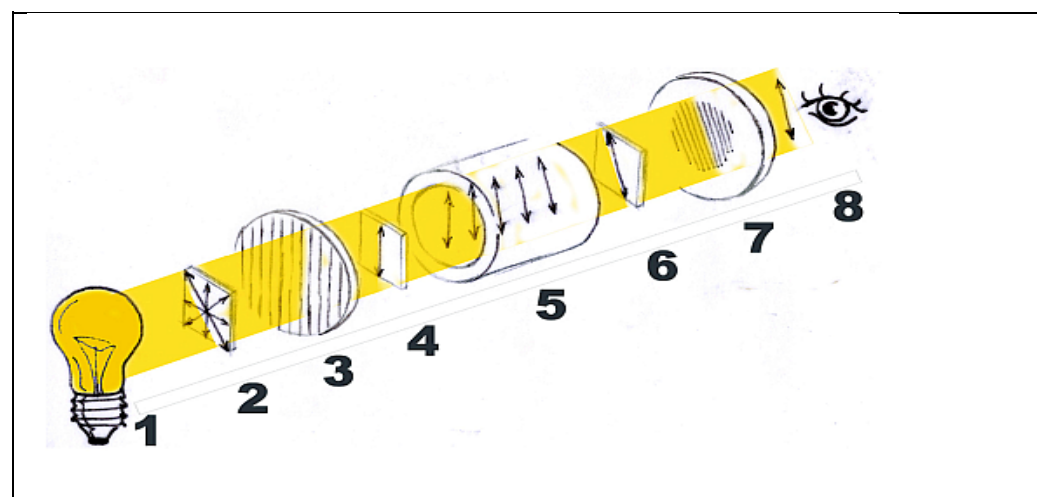
Lückentext: [ 30 Optische Aktivität ]

**Begriffe**

Styles | Format | Font | Size

### Optische Aktivität

Die optische Aktivität ist eine physikalische Eigenschaft. Bestimmte **optisch aktive** Substanzen verändern die Schwingungsebene von **polarisiertem Licht** um einen **spezifischen Drehwinkel**.



1 <b>Lichtquelle</b>	4 Licht Schwingungsebene eine Richtung	7 <b>Analysator wird gedreht</b> ....
2 Schwingungsebenen (alle Richtungen)	5 Probe	8 .... bis Auge oder Messgerät <b>maximal hell</b> wahrnehmen
3 <b>Polarisator</b>	6 <b>gedrehte</b> Schwingungsebene	

Muss der Polarisator im Uhrzeigersinn gedreht werden, ist die Probe rechtsdrehend.

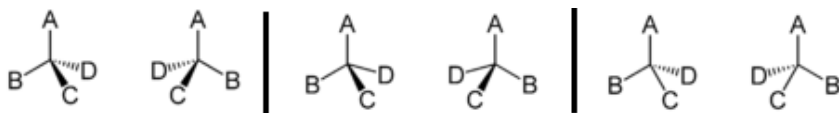
Chiralität (von gr. Hand) ist die Eigenschaft zweier Modelle, die eigentlich identisch sind aber nur durch eine **Spiegelung** zur Deckung zu bringen sind, wie die linke und **rechte Hand**.

Stoffe, die optisch aktiv sind, haben mindestens ein **Chiralitätszentrum**. Räumliche

- (R)-Konfiguration ✘
- 4 **verschiedenen** Atomgruppen ✘
- Analysator wird gedreht ✘
- auf den Betrachter zu ✘
- Chiralitätszentren ✘
- Chiralitätszentrum ✘
- einzel ✘
- Enantiomere ✘
- gedrehte ✘
- gegenseitig aufheben. ✘
- gerade ✘
- gleichen Verhältnis ✘
- hinter die Bildebene ✘
- im Uhrzeigersinn ✘
- Konzentration ✘
- Lichtquelle ✘
- linksherum ✘
- links ✘
- Länge der Probe ✘
- Lösungsmittel ✘
- maximal hell ✘
- meisten Fällen ✘
- nicht die Drehrichtung ✘
- oben ✘
- optisch aktive ✘
- Polarisator ✘
- rechte Hand ✘
- spezifischen Drehwinkel ✘
- ✘

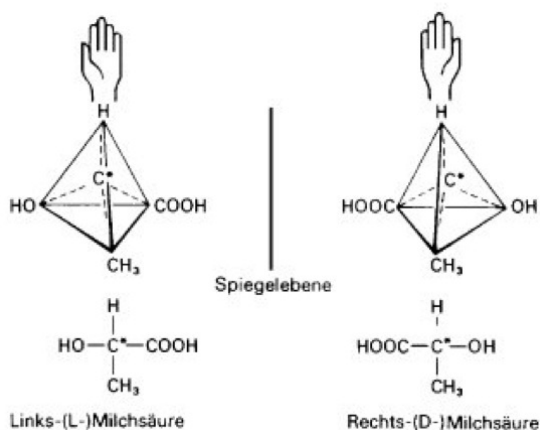
Anordnung: In einem Molekül ist ein Atom mit genau **4 verschiedenen Atomgruppen** (Substituenten) verbunden.

Beim Beispiel der Kohlenhydrate wäre ein C-Atom mit 4 Substituenten verbunden.



Die beiden Formen heißen **Enantiomere**: Moleküle, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten und nicht deckungsgleich sind (von griechisch: enantios = entgegengesetzt).

Für Überlegungen zur optischen Aktivität wird das Chiralitätszentrum gesucht und überprüft, ob Enantiomerie vorliegt. Der Drehsinn wird am Beispiel der Milchsäure erklärt:



Man beachte:

Das D- oder L-Symbol drückt die Stellung der Substituenten und **nicht die Drehrichtung** aus. Nur (+) oder (-) geben die Drehrichtung an.

### Die Fischer-Projektion (veraltet)

- Eine Kette von C-Atomen wird von oben nach unten gezeichnet, wobei das Atom mit der größten Oxidationszahl **oben** steht. Nach den Regeln über die Nomenklatur der Kohlenwasserstoffe steht das Kohlenstoffatom mit der Nummer 1 oben. Dies muss nicht immer das am stärksten oxidierte Kohlenstoffatom sein, ist es aber in den **meisten Fällen**.
- Horizontale (waagerechte) Linien zeigen aus der Projektionsebene hinaus **auf den Betrachter zu**. Dies kann auch durch ausgefüllte, zum Zentrum hin dünner werdende Keile angedeutet werden.
- Vertikale (senkrechte) Linien laufen hinter die Projektionsebene

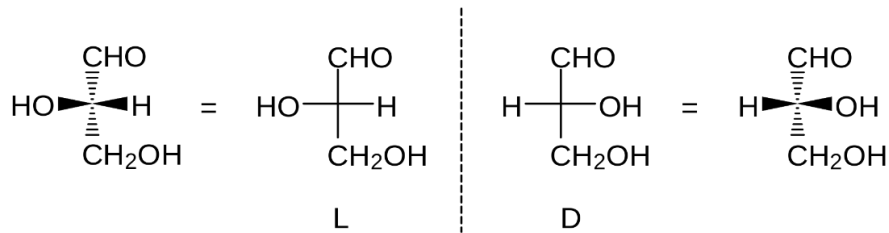
### Spiegelung

vom Betrachter weg

Wellenlänge des Lichtes

über 360°

Verbindungen (Stereozentren), Ethenen rufen nicht die Projektionsebene, vom Betrachter weg. Dies kann auch durch quergestrichelte, zum Zentrum hin ebenfalls dünner werdende Keile angedeutet werden.



### Beeinflussung der optischen Aktivität

Jedes C\*-Atom dreht die Polarisationssebene um einen kleinen Winkel. Um den Drehwinkel der gesamten Lösung zu ermitteln, muss man die Drehwinkel aller Moleküle aufsummieren.

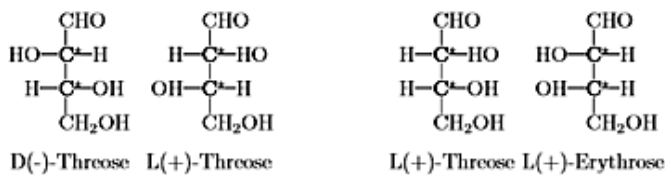
Der Drehwinkel ist von der **Konzentration** und der **Länge der Probe** abhängig. Er wird aber auch durch das **Lösungsmittel** und die **Wellenlänge des Lichtes** beeinflusst.

Es kann in der gesamten Lösung zur Verstärkung (mehrfaches Drehen - sogar mit einem Winkel **über 360°**), zur Abschwächung oder Kompensation (optisch inaktiv) kommen.

Für eine Anzahl von n Chiralitätszentren gibt es 2n Stereoisomere.

Diastereoisomere sind Stereoisomere, die sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten.

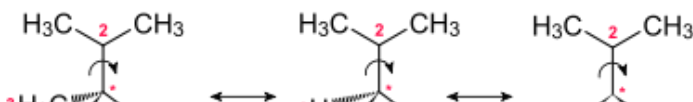
Ein Beispiel ist 2,3,4-Trihydroxybutanal:

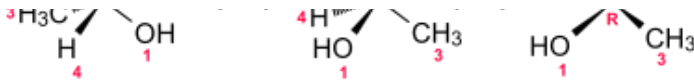


### Racemate

Racemate sind *nicht* optisch aktiv. Sie entstehen, wenn zwei Enantiomere im **gleichen Verhältnis** miteinander vermischt werden und so ihre optische Aktivität **gegenseitig aufheben**.

### Cahn-Ingold-Prelog-Konvention (CIP)





Beispiel für die Anwendung der CIP-Konvention:

Die Substituenten werden nach ihrer Priorität geordnet, der Substituent niedrigster Priorität wird unter die Bildebene gedreht, die Richtung der Kreisbewegung an den Substituenten entlang definiert die absolute Konfiguration.

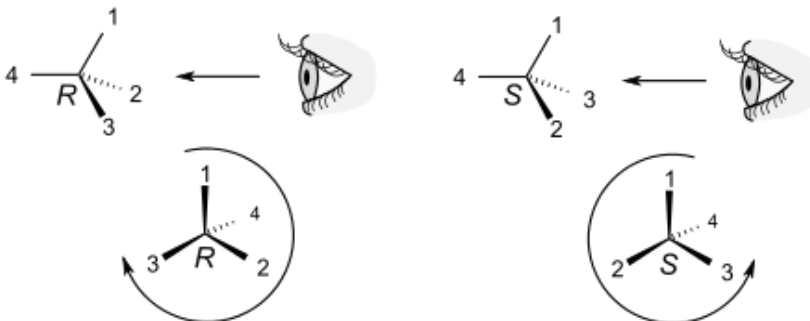
Die **Cahn-Ingold-Prelog-Konvention** (kurz: **CIP-Konvention** oder **(RS)-System**) dient zur eindeutigen Beschreibung der räumlichen Anordnung der unterschiedlichen Substituenten an Atomen oder an Doppelbindungen.

Zweck der CIP-Nomenklatur ist:

- die Bestimmung der absoluten Konfiguration [(R)- oder (S)-Deskriptor] der Substituenten am Stereozentrum eines Moleküls mit Chiralitätszentren
- die Bestimmung der geometrischen Anordnung [(E)- oder (Z)-Notation] – auch (E)- oder (Z)-Deskriptor – der Substituenten an der Doppelbindung eines *cis-trans*-Isomers
- 

### Identifizierung der Chiralitätszentren

Zuerst werden die **Chiralitätszentren** des Moleküls identifiziert. Als Substituenten zählen Atome, Atomgruppen oder freie Elektronenpaare. Man markiert die Stereozentren in der Strukturformel durch Sternchen. Jedes Chiralitätszentrum wird **einzel**n betrachtet.



Verteilung der Prioritäten „**im Uhrzeigersinn**“ oder „gegen den Uhrzeigersinn“

Der Substituent mit der niedrigsten Priorität 4 wird **hinter die Bildebene** gestellt.

Anschließend zählt man kreisförmig um das aktive Zentrum vom Substituenten mit der Priorität 1 bis zur Priorität 3. Läuft diese Kreisbewegung rechtsherum, also im Uhrzeigersinn, so liegt eine **(R)-Konfiguration** vor, läuft sie **linksherum** (gegen den Uhrzeigersinn), so liegt eine (S)-Konfiguration vor. (R) ist die Abkürzung von lateinisch *rectus* (**gerade**) und (S) von lateinisch *sinister* (**links**).

Aus dem Uhrzeigersinn, der sich beim Abzählen der Prioritäten der Substituenten zur

Festlegung der Konfiguration (*R* oder *S*) ergibt, kann *nicht* automatisch auf den Drehwinkel  $\alpha$  oder die Drehrichtung [(+) oder (-)] der Polarisationssebene des linear polarisierten Lichts geschlossen werden. Beispiele:

- (*S*)-Alanin hat einen Drehwinkel  $\alpha$  von  $+ 13,0^\circ$  ( $c=2$  in 5 N Salzsäure)
- (*R*)-Cystein hat einen Drehwinkel  $\alpha$  von  $+ 7,9^\circ$  ( $c=2$  in 5 N Salzsäure)