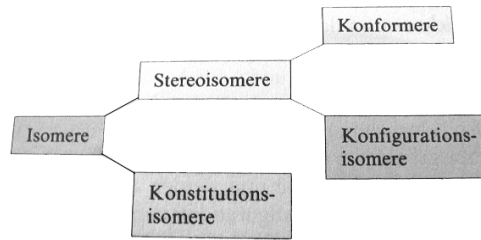
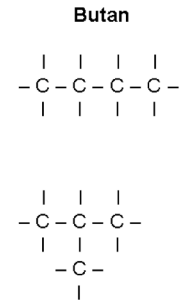


..befasst sich mit den Reaktionen und Eigenschaften von Molekülen unter der Berücksichtigung der räumlichen Struktur. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Moleküls resultieren aus der dreidimensionalen Anordnung seiner Atome im Raum und damit aus der Elektronenverteilung im Molekül.



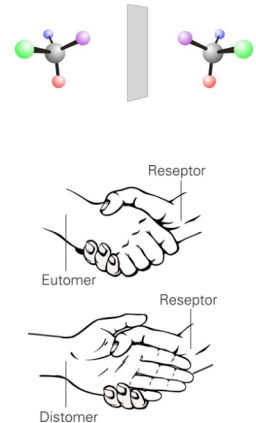
1. Konstitutionsisomerie (oder auch Strukturisomerie):

- Summenformel gleich, jedoch unterschiedliche Anordnung der Atome
- Konstitutionsisomere sind untersch. Substanzen mit untersch. chemischen und physikalischen Eigenschaften
- Untergruppen sind:
 - Stellungsisomere (Ortsisomere), Stellung der funktionellen Gruppen variiert
 - Skellettisomere, Aufbau des Kohlenstoffgerüsts variiert
 - Funktionsisomere, untersch. funktionelle Gruppen
 - Bindungsisomere, unterschiedliche Lokalisation einer Doppelbindung
- Tautomerie (wichtig: Keto-Enol Tautomerie) ist eine Form der Konstitutionsisomerie



2. Chiralität:

- griechisches Kunstwort, die Händigkeit, abgeleitet vom Wortstamm χειρ~, ch[e]ir~ - hand~
- Prinzip von Bild und Spiegelbild in Natur (Schneckenhäuser), Technik (Gewinde), Architektur (Treppen) und Chemie
- hat ein C-Atom vier verschiedene Substituenten ist es ein Chiralitätszentrum, also ist das Molekül chiral und Bild und Spiegelbild sind zu einander Enantiomere
- kann man zwei Seiten eines Moleküls unterscheiden ist dies nicht chiral aber noch prochiral
- Enzyme sind oft chiral und reagieren nur mit einem Enantiomer, es sind chirale Partner
- das Zusammenfügen der chiralen Partner senkt ΔG , die „kinetische Kontrolle“ ist überwunden
- Enzyme wirken also meist **stereoselektiv**, manchmal auch **stereospezifisch** (Struktur des Eduktes bestimmt Produkt)
- chirale Stoffe sind optisch aktiv, sie drehen in Lösung polarisiertes Licht im Winkel α
- Enantiomere sind optische Antipoden, drehen das Licht in entgegengesetzte Richtung
- Zusatzbezeichnung (-) bedeutet linksdrehend, Zusatzbezeichnung (+) bedeutet rechtsdrehend

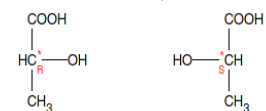
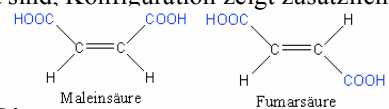


3. Stereoisomere (optische Isomere):

- Bindungsmuster gleich im Gegensatz zu Konstitutionsisomeren aber andere Unterschiede
- lassen sich in Konfigurations- und Konformationsisomere einteilen

3.1. Konfigurationsisomerie:

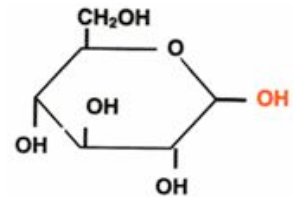
- Konstitution zeigt nur die Art und Reihenfolge der Atome und wie sie verknüpft sind, Konfiguration zeigt zusätzlich die Lage im Raum
- dazu gehört auch die **cis/trans Isomerie**:
 - dies ist geometrische Isomerie
 - man betrachtet Gruppen um eine Doppelbindung herum oder in einem Ring
 - cis = die Gruppen stehen zueinander / trans = die Gruppen stehen gegeneinander
 - die trans Stellung ist energetisch günstiger, kommt deshalb öfter vor
- dazu gehören **Enantiomere**:
 - optisch aktive, chirale Substanzen mit mind. einem asymmetrischen C-Atom (Chiralitätszentrum)
 - bei mehreren Zentren ist es natürlich nur ein Spiegelbild wenn alle Substituenten auf der gegenüberliegenden Seite sind
 - D-Glukose hat ihre OH-Gruppen rechts (lat. dexter = rechts)
 - L-Glukose hat ihre OH-Gruppen links (lat. laevus = links)



D(-)-Milchsäure L(+)-Milchsäure

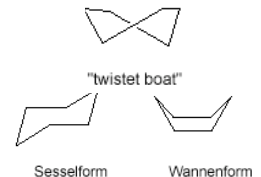
- dazu gehören **Diastereomere**:

- Diastereomere sind Konfigurationsisomere, die keine Enantiomere sind ☺ ☺ ☺
- sie haben zwei oder mehr chirale Zentren, unterschiedliche chem. und physikalische Eigenschaften
- **Epimere** sind Diastereomere, bei denen nicht alle OH Gruppen „gedreht“ wurden sondern nur einzelne
- **Anomere** kommen nur bei Zuckern in Ringform vor, dort bildet sich ein Chiralitätszentrum, das auch anomeres Zentrum genannt wird, aus
- liegt die OH-Gruppe axial (nach unten) vor, ist es eine α -Form
- liegt die OH-Gruppe äquatorial vor, liegt eine β -Form vor (energetisch günstiger)



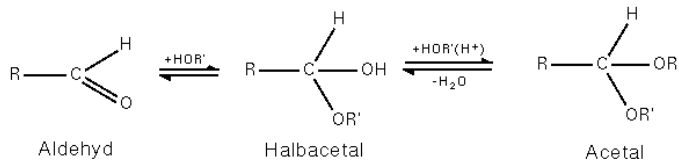
3.2. Konformationsisomere:

- unterscheiden sich durch eine unterschiedliche Stellung um eine Einfachbindung (Drehung) herum
- die Stellungen unterscheiden sich im Energiegehalt und damit in der Stabilität
- von großer Bedeutung sind zyklische Konformere des ringförmigen 6er-Zucker:
 - Sesselform ist die stabilste Form, in ihr liegen Monosaccharide normalerweise vor
 - Twistform ist eine Übergangsform
 - Wannenform ist am instabilsten, weil am energiereichsten



4. Bildung cyclischer Halbacetale und Vollacetale:

- Aldehyde/ Ketone können mit Alkohol zu Halbacetalen reagieren, dabei laufen folgende Schritte ab:
 - Protonierung der Carbonylgruppe des Aldehyds mit Katalysator, damit Auflösung der Doppelbindung
 - nucleophiler Angriff der Hydroxylgruppe des Alkohols
 - Rückgewinnung des Protons und damit des Katalysators
- es könne auch Alkohol-Gruppen des selben Moleküls zu der CO-Gruppe addiert werden
- es bildet sich dann ein cyclisches Halbacetal, besonders häufig sind 5er und 6er Ringe
- unter Abspaltung von Wasser und in saurem Milieu kann ein Halbacetal zu einem Carbenium-Ion reagieren und dann mit Alkohol zu einem Vollacetal reagieren

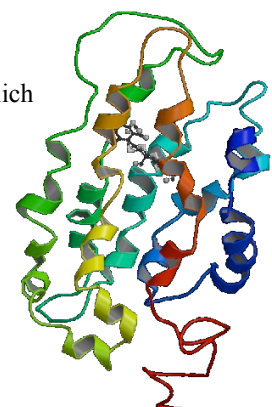


5. Bedeutung der Stereochemie in der Medizin:

- das stereochemische Beruhigungsmittel Contergan (Thalidomid) ist ein Racemat (1:1 Gemisch v. Enantiomeren)
- wurde ab Ende der 50er gezielt Schwangeren empfohlen weil es gegen Morgenübelkeit wirkt
- eines der Enantiomere wirkt teratogen (vermutlich das S(-)-Enantiomer, jedoch umstritten)
- eingenommen in den ersten drei Schwangerschaftsmonaten führt es zu Missbildung von Gliedmaßen und inneren Organen, bzw. zu Fehlen von Gliedmaßen
- Racematspaltung bei Herstellung unsinnig, da Enantiomere im Körper racematisiert werden (Umwandlung ineinander)
- bei reiner R/S-Gabe stellt sich nach wenigen Stunden ein ca. 1:1,7 Gleichgewicht ein
- Hilft allerdings bei Lepra und multiplem Myelom, mindert Blutgefäßneubildung und daher als Krebsmedikament in der Erprobung



- ohne cis/trans-Isomerie wäre Sehen in aktueller Form nicht möglich
- cis/trans Isomerisierung von Retinal (Teil des Rhodopsins in Stäbchen) macht Sehen erst möglich
- Durch Absorption von Licht wird das 11-cis-Retinal in die all-trans-Konfiguration überführt, dies löst eine Signaltransduktionskaskade aus



Literatur und Quellen:

- Chemie für Mediziner – Zeeck – Urban&Fischer – 6. Auflage
- Biochemie des Menschen – Florian Horn – Thieme
- www.wikipedia.de