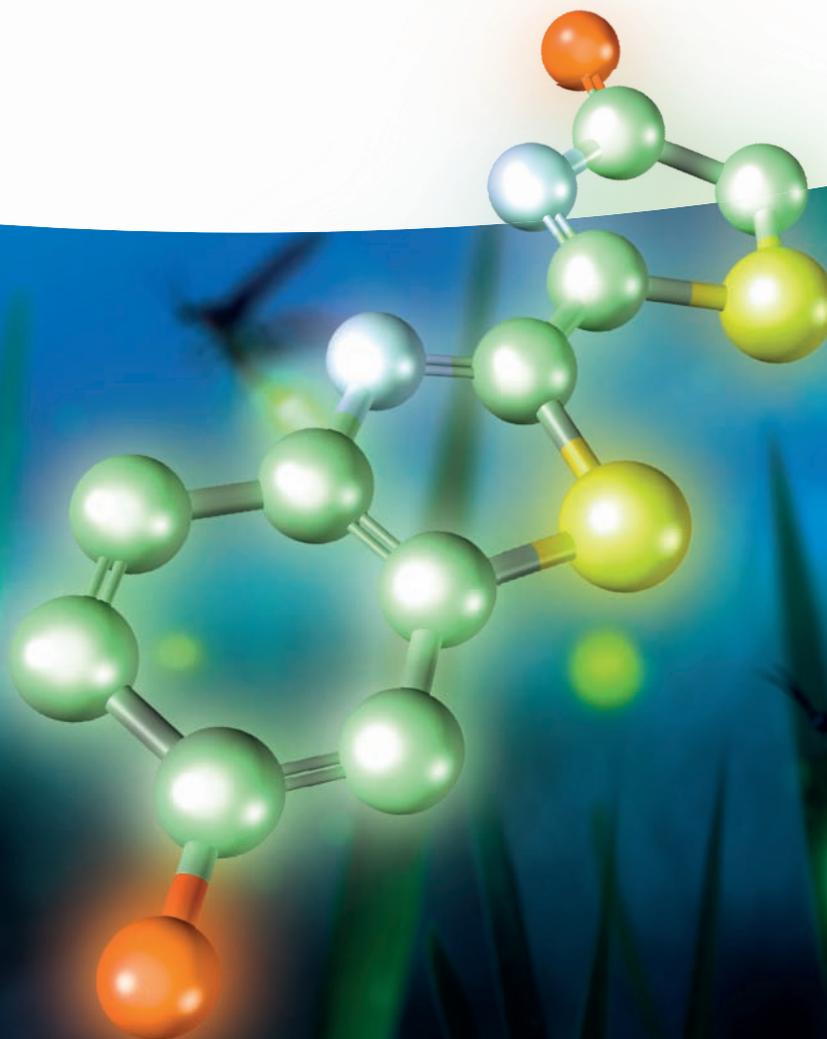


K. Peter C. Vollhardt und Neil E. Schore

# Organische Chemie

Übersetzung herausgegeben von Holger Butenschön

Sechste Auflage





*K. Peter C. Vollhardt und Neil E. Schore*

**Organische Chemie**

***Beachten Sie bitte auch weitere interessante Titel zu diesem Thema***

Brown, W. H, Poon, T.

**Einführung in die Organische Chemie**

2021

ISBN: 978-3-527-34674-5

Wurm T.

**Chemie für Einsteiger und Durchsteiger**

2019

ISBN: 978-3-527-34586-1

Atkins, P.W., de Paula, J., Smith, D.

**Kurzlehrbuch Physikalische Chemie**

Set aus Lehrbuch und Arbeitsbuch

2020

ISBN: 978-3-527-34394-2

Alle Titel auch in elektronischen Formaten erhältlich.

# Organische Chemie

*K. Peter C. Vollhardt und Neil E. Schore*

Übersetzung herausgegeben von Holger Butenschön  
Übersetzt von Kathrin-M. Roy

6. Auflage

#### Titel der Originalausgabe:

ORGANIC CHEMISTRY STRUCTURE AND FUNCTION 8e  
Erschienen im Verlag W. H. Freeman and Company, USA  
Copyright © 2018, 2014, 2011, 2007: W. H. Freeman and Company  
Alle Rechte vorbehalten.

ORGANIC CHEMISTRY STRUCTURE AND FUNCTION 8e  
First published in the United States by W. H. Freeman and Company  
Copyright © 2018, 2014, 2011, 2007 by W. H. Freeman and Company  
All rights reserved.

#### Autoren

**Prof. Dr. K. Peter C. Vollhardt**  
Department of Chemistry  
University of California  
Berkeley, CA 94720-1460  
USA

**Prof. Dr. Neil E. Schore**  
Department of Chemistry  
University of California  
Davis, CA 95616  
USA

#### Übersetzungsherausgeber

**Prof. Dr. Holger Butenschön**  
Leibniz Universität Hannover  
Institut für Organische Chemie  
Schneiderberg 1B  
D-30167 Hannover  
Deutschland

#### Übersetzerin

**Dr. Kathrin-M. Roy**

*An den Voraufgaben haben mitgewirkt:*

Dr. Barbara Elvers  
Dipl.-Chem. Sylvia Feil  
Dr. Arne Lüchow  
Dipl.-Chem. Andrea Kohlmann  
Dipl.-Chem. Robert Pfeifer  
Dr. Kathrin-M. Roy

#### Titelbild

Grafik-Design Schulz

#### Cover credit

Shutterstock 1172936455/Fer Gregory  
(Glowing Firefly on a Grass Field at Night)

#### 6. Auflage

Alle Bücher von Wiley-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung.

#### Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2020 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

Print ISBN 978-3-527-34582-3

ePDF ISBN 978-3-527-82112-9

ePub ISBN 978-3-527-82114-3

Umschlaggestaltung Grafik-Design Schulz

Satz le-tex publishing services GmbH, Leipzig, Deutschland

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

# Inhaltsverzeichnis

**Leitfaden für den Benutzer** XI

**Über die Autoren** XVII

**Vorwort des Übersetzungsherausgebers zur sechsten deutschen Auflage** XIX

**Aus Vorworten zu vorhergehenden Auflagen** XXI

**Danksagung der Autoren** XXV

## **Kapitel 1 Struktur und Bindung organischer Moleküle** 1

- 1.1 Das Gebiet der organischen Chemie: Ein Überblick 2
- 1.2 Coulomb-Kräfte: Eine vereinfachte Betrachtung der Bindung 6
- 1.3 Ionische und kovalente Bindungen: Die Oktettregel 8
- 1.4 Elektronenpunktdarstellung von Bindungen: Lewis-Formeln 15
- 1.5 Resonanzformeln 20
- 1.6 Atomorbitale: Eine quantenmechanische Beschreibung der Elektronenhülle um den Atomkern 27
- 1.7 Molekülorbitale und kovalente Bindung 34
- 1.8 Hybridorbitale: Bindungen in komplizierten Molekülen 37
- 1.9 Strukturen und Formeln organischer Moleküle 44

## **Kapitel 2 Struktur und Reaktivität** 61

- 2.1 Kinetik und Thermodynamik einfacher chemischer Reaktionen 61
- 2.2 Gebogene Pfeile: Elektronenverschiebung zur Beschreibung chemischer Reaktionen 70
- 2.3 Säuren und Basen 74
- 2.4 Funktionelle Gruppen: Zentren der Reaktivität 86
- 2.5 Unverzweigte und verzweigte Alkane 89
- 2.6 Die Nomenklatur der Alkane 91
- 2.7 Struktur und physikalische Eigenschaften der Alkane 98
- 2.8 Rotation um Einfachbindungen: Konformationen 102
- 2.9 Rotation in substituierten Ethanen 106

## **Kapitel 3 Die Reaktionen der Alkane** 121

- 3.1 Die Stärke der Bindungen in Alkanen: Radikale 122
- 3.2 Struktur von Alkylradikalen: Hyperkonjugation 126
- 3.3 Die Umwandlung von Erdöl: Pyrolyse 128
- 3.4 Die Chlorierung von Methan: Der Radikalkettenmechanismus 131
- 3.5 Andere radikalische Halogenierungen von Methan 139
- 3.6 Schlüssel zum Erfolg: Anwenden des „bekannteren“ Mechanismus als Modell für das „Unbekannte“ 142
- 3.7 Die Chlorierung höherer Alkane: Relative Reaktivität und Selektivität 143
- 3.8 Die Selektivität der radikalischen Halogenierung mit Fluor und Brom 147
- 3.9 Synthetische Bedeutung der radikalischen Halogenierung 149
- 3.10 Synthetische Chlorverbindungen und die stratosphärische Ozonschicht 152
- 3.11 Verbrennung und die relativen Stabilitäten der Alkane 155

## **Kapitel 4 Cycloalkane** 167

- 4.1 Namen und physikalische Eigenschaften der Cycloalkane 167
- 4.2 Ringspannung und die Struktur der Cycloalkane 171
- 4.3 Cyclohexan, ein spannungsfreies Cycloalkan 177
- 4.4 Substituierte Cyclohexane 183
- 4.5 Höhere Cycloalkane 189
- 4.6 Polycyclische Alkane 189
- 4.7 Carbocyclische Naturstoffe 192

## **Kapitel 5 Stereoisomere** 211

- 5.1 Chirale Moleküle 213
- 5.2 Optische Aktivität 216
- 5.3 Absolute Konfiguration: Die R-S-Sequenzregeln 221
- 5.4 Fischer-Projektionen 226
- 5.5 Moleküle mit mehreren Chiralitätszentren: Diastereomere 230
- 5.6 meso-Verbindungen 235
- 5.7 Stereochemie in chemischen Reaktionen 237
- 5.8 Racematspaltung: Trennung von Enantiomeren 247

**Kapitel 6 Eigenschaften und Reaktionen der Halogenalkane 263**

- 6.1 Physikalische Eigenschaften der Halogenalkane 263
- 6.2 Nucleophile Substitution 266
- 6.3 Reaktionsmechanismen mit polaren Gruppen: Verschieben von Elektronenpaaren 270
- 6.4 Eine genauere Betrachtung des Mechanismus der nucleophilen Substitution: Die Kinetik 272
- 6.5 Vorderseiten- oder Rückseitenangriff? Die Stereochemie der  $S_N2$ -Reaktion 276
- 6.6 Die Folgen der Inversion bei  $S_N2$ -Reaktionen 279
- 6.7 Struktur und  $S_N2$ -Reaktivität: Die Abgangsgruppe 282
- 6.8 Struktur und  $S_N2$ -Reaktivität: Das Nucleophil 284
- 6.9 Schlüssel zum Erfolg: Unter mehreren mechanistischen Wegen wählen 291
- 6.10 Struktur und  $S_N2$ -Reaktivität: Das Substrat 294
- 6.11 Die  $S_N2$ -Reaktion im Überblick 298

**Kapitel 7 Weitere Reaktionen der Halogenalkane 307**

- 7.1 Solvolyse tertiärer und sekundärer Halogenalkane 307
- 7.2 Unimolekulare nucleophile Substitution 308
- 7.3 Stereochemische Konsequenzen der  $S_N1$ -Reaktion 312
- 7.4 Einflüsse des Lösungsmittels, der Abgangsgruppe und des Nucleophils auf die unimolekulare Substitution 314
- 7.5 Der Einfluss der Alkylgruppen auf die  $S_N1$ -Reaktion: Die Stabilität von Carbenium-Ionen 317
- 7.6 Unimolekulare Eliminierung: E1 321
- 7.7 Bimolekulare Eliminierung: E2 325
- 7.8 Konkurrenz zwischen Substitution und Eliminierung – die Struktur bestimmt die Reaktionsweise 330
- 7.9 Zusammenfassung der Reaktivität von Halogenalkanen 333

**Kapitel 8 Die Hydroxygruppe: Alkohole 347**

- 8.1 Nomenklatur der Alkohole 347
- 8.2 Struktur und physikalische Eigenschaften der Alkohole 349
- 8.3 Alkohole als Säuren und Basen 352
- 8.4 Alkoholsynthese durch nucleophile Substitution 356
- 8.5 Synthese von Alkoholen: Die Oxidations-Reduktions-Beziehung zwischen Alkoholen und Carbonylverbindungen 357

8.6 Metallorganische Verbindungen: Reagenzien mit nucleophilen Kohlenstoffatomen in der Synthese von Alkoholen 366

8.7 Metallorganische Reagenzien in der Alkoholsynthese 370

8.8 Wege zum Ziel: Eine Einführung in die Synthesestrategie 372

**Kapitel 9 Weitere Reaktionen der Alkohole und die Chemie der Ether 399**

- 9.1 Reaktionen von Alkoholen mit Basen: Die Darstellung von Alkoxiden 400
- 9.2 Reaktionen von Alkoholen mit starken Säuren: Alkyloxonium-Ionen in Substitutions- und Eliminierungsreaktionen von Alkoholen 401
- 9.3 Umlagerungen von Carbenium-Ionen 405
- 9.4 Bildung von Estern und Halogenalkanen aus Alkoholen 413
- 9.5 Nomenklatur und physikalische Eigenschaften der Ether 418
- 9.6 Die Williamson-Ethersynthese 422
- 9.7 Ether aus Alkoholen und Mineralsäuren 428
- 9.8 Reaktionen der Ether 430
- 9.9 Reaktionen von Oxacyclopropanen 434
- 9.10 Schwefel-Analoga der Alkohole und Ether 439
- 9.11 Physiologische Eigenschaften und Verwendungszwecke einiger Alkohole und Ether 444

**Kapitel 10 NMR-Spektroskopie zur Strukturaufklärung 465**

- 10.1 Physikalische Messmethoden und chemische Nachweise 465
- 10.2 Was ist Spektroskopie? 466
- 10.3 Protonen-Kernresonanz ( $^1\text{H}$ -NMR) 469
- 10.4 Nutzung von NMR-Spektren zur Analyse der Konstitution von Molekülen: Die chemische Verschiebung von Protonen 474
- 10.5 Chemisch äquivalente Wasserstoffatome haben dieselbe chemische Verschiebung 481
- 10.6 Integration von NMR-Signalen 485
- 10.7 Spin-Spin-Kopplung: Der Einfluss nicht äquivalenter benachbarter Wasserstoffatome 489
- 10.8 Kompliziertere Spin-Spin-Kopplungen 498
- 10.9  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie 505

**Kapitel 11 Alkene: Infrarot-Spektroskopie und Massenspektrometrie 531**

- 11.1 Die Nomenklatur der Alkene 532
- 11.2 Struktur und Bindung in Ethen: Die  $\pi$ -Bindung 538
- 11.3 Physikalische Eigenschaften der Alkene 541
- 11.4 NMR-Spektroskopie von Alkenen 542
- 11.5 Katalytische Hydrierung von Alkenen: Die relative Stabilität von Doppelbindungen 549

- 11.6 Darstellung von Alkenen aus Halogenalkanen und Alkylsulfonaten: Anwendung bimolekularer Eliminierungen 552
- 11.7 Darstellung von Alkenen durch Dehydratisierung von Alkoholen 558
- 11.8 Infrarot-Spektroskopie 560
- 11.9 Bestimmung der molaren Masse organischer Verbindungen: Massenspektrometrie 565
- 11.10 Die Fragmentierungsmuster organischer Moleküle 570
- 11.11 Der Grad der Ungesättigkeit: Eine weitere Hilfe zur Identifizierung von Verbindungen 575

### Kapitel 12 Die Reaktionen der Alkene 593

- 12.1 Warum Additionsreaktionen stattfinden können: Thermodynamische Aspekte 593
- 12.2 Die katalytische Hydrierung 595
- 12.3 Der basische und nucleophile Charakter der  $\pi$ -Bindung: Elektrophile Addition von Halogenwasserstoffen 599
- 12.4 Alkoholsynthese durch elektrophile Hydratisierung: Thermodynamische Reaktionskontrolle 605
- 12.5 Elektrophile Addition von Halogenen an Alkene 608
- 12.6 Die Verallgemeinerung der elektrophilen Addition 611
- 12.7 Oxymercurierung-Demercurierung: Eine spezielle elektrophile Addition 615
- 12.8 Hydroborierung-Oxidation: Eine stereospezifische Anti-Markovnikov-Hydratisierung 619
- 12.9 Diazomethan, Carbene und Cyclopropan-Synthesen 623
- 12.10 Synthese von Oxacyclopropanen (Epoxiden): Die Epoxidierung mit Peroxycarbonsäuren 625
- 12.11 Vicinale *syn*-Dihydroxylierung mit Osmiumtetroxid 628
- 12.12 Oxidative Spaltung: Ozonolyse 629
- 12.13 Addition von Radikalen: Bildung von Anti-Markovnikov-Produkten 633
- 12.14 Dimerisierung, Oligomerisierung und Polymerisation von Alkenen 636
- 12.15 Synthese von Polymeren 638
- 12.16 Ethen: Ein wichtiger industrieller Rohstoff 641
- 12.17 Alkene in der Natur: Insekten-Pheromone 644

### Kapitel 13 Alkine 663

- 13.1 Die Nomenklatur der Alkine 664
- 13.2 Eigenschaften und Bindung der Alkine 665
- 13.3 Spektroskopie der Alkine 669
- 13.4 Darstellung von Alkinen durch doppelte Eliminierung 674

- 13.5 Darstellung von Alkinen aus Alkynyl-Anionen 676
- 13.6 Reduktion der Alkine: Die relative Reaktivität der beiden  $\pi$ -Bindungen 678
- 13.7 Elektrophile Additionsreaktionen der Alkine 682
- 13.8 Anti-Markovnikov-Additionen an Dreifachbindungen 687
- 13.9 Die Chemie der Alkenylhalogenide 688
- 13.10 Ethin als industrielles Ausgangsmaterial 690
- 13.11 Alkine in der Natur und in der Medizin 694

### Kapitel 14 Delokalisierte $\pi$ -Systeme und ihre Untersuchung durch UV-VIS-Spektroskopie 711

- 14.1 Überlappung von drei benachbarten *p*-Orbitalen: Elektronendelokalisation im Allylsystem (2-Propenyl-System) 712
- 14.2 Radikalische Halogenierung in Allylstellung 715
- 14.3 Nucleophile Substitution an Allylhalogeniden:  $S_N1$  und  $S_N2$  717
- 14.4 Allylmetall-Reagenzien: Nützliche  $C_3$ -Nucleophile 720
- 14.5 Zwei benachbarte Doppelbindungen: Konjugierte Diene 721
- 14.6 Elektrophiler Angriff auf konjugierte Diene: Kinetische und thermodynamische Reaktionskontrolle 725
- 14.7 Delokalisation über mehr als zwei  $\pi$ -Bindungen: Ausgedehnte Konjugation und Benzol 732
- 14.8 Eine besondere Reaktion konjugierter Diene: Die Diels-Alder-Cycloaddition 734
- 14.9 Elektrocyclische Reaktionen 746
- 14.10 Polymerisation konjugierter Diene: Kautschuk 752
- 14.11 Elektronenspektren: Spektroskopie im ultravioletten und im sichtbaren Bereich 756

### Kapitel 15 Benzol und Aromatizität 781

- 15.1 Die Benennung von Benzolderivaten 783
- 15.2 Struktur und Resonanzenergie von Benzol: Ein erster Blick auf die Aromatizität 786
- 15.3  $\pi$ -Molekülorbitale des Benzols 788
- 15.4 Die spektroskopischen Eigenschaften des Benzolringes 791
- 15.5 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe 800
- 15.6 Andere cyclische Polyene: Die Hückel-Regel 803
- 15.7 Die Hückel-Regel und geladene Moleküle 809
- 15.8 Synthese von Benzolderivaten: Elektrophile aromatische Substitution 812
- 15.9 Die Halogenierung von Benzol erfordert einen Katalysator 814
- 15.10 Nitrierung und Sulfonierung von Benzol 816
- 15.11 Die Friedel-Crafts-Alkylierung 820
- 15.12 Grenzen der Friedel-Crafts-Alkylierung 824
- 15.13 Friedel-Crafts-Acylierung 827

- Kapitel 16 Elektrophiler Angriff auf Benzolderivate** 845
- 16.1 Aktivierung und Desaktivierung des Benzolrings durch Substituenten 846
  - 16.2 Dirigierender induktiver Effekt von Alkylgruppen 849
  - 16.3 Dirigierende Wirkung von Substituenten in Konjugation zum Benzolring 854
  - 16.4 Elektrophiler Angriff auf disubstituierte Benzole 862
  - 16.5 Synthesestrategien für substituierte Benzole 866
  - 16.6 Reaktivität mehrkerniger benzoider Kohlenwasserstoffe 874
  - 16.7 Mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe und Krebs 877
- Kapitel 17 Aldehyde und Ketone** 895
- 17.1 Nomenklatur der Aldehyde und Ketone 896
  - 17.2 Die Struktur der Carbonylgruppe 899
  - 17.3 Spektroskopische Eigenschaften von Aldehyden und Ketonen 900
  - 17.4 Die Darstellung von Aldehyden und Ketonen 907
  - 17.5 Die Reaktivität der Carbonylgruppe: Additionsmechanismen 909
  - 17.6 Die Addition von Wasser zu Hydraten 912
  - 17.7 Die Addition von Alkoholen unter Bildung von Halbacetalen und Acetalen 915
  - 17.8 Acetale als Schutzgruppen 918
  - 17.9 Nucleophile Addition von Ammoniak und seinen Derivaten 923
  - 17.10 Desoxygenierung der Carbonylgruppe 930
  - 17.11 Die Addition von Cyanwasserstoff zu Cyanhydrinen 932
  - 17.12 Addition von Phosphor-Yliden: Die Wittig-Reaktion 933
  - 17.13 Oxidation mit Peroxycarbonsäuren: Die Baeyer-Villiger-Oxidation 937
  - 17.14 Oxidative chemische Nachweise für Aldehyde 938
- Kapitel 18 Enole, Enolate und die Aldolkondensation** 957
- 18.1 Die Acidität von Aldehyden und Ketonen: Enolat-Ionen 958
  - 18.2 Keto-Enol-Gleichgewichte 962
  - 18.3 Halogenierung von Aldehyden und Ketonen 967
  - 18.4 Die Alkylierung von Aldehyden und Ketonen 969
  - 18.5 Angriff von Enolaten auf Carbonylgruppen: Aldolkondensation 972
  - 18.6 Die gekreuzte Aldolkondensation 977
  - 18.7 Konkurrierende Reaktionsweisen und die intramolekulare Aldolkondensation 980
  - 18.8 Eigenschaften  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde und Ketone 983
  - 18.9 Konjugierte Additionen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde und Ketone 987
  - 18.10 1,2- und 1,4-Additionen metallorganischer Reagenzien 990
- 18.11 Konjugierte Additionen von Enolat-Ionen: Die Michael-Addition und die Robinson-Anellierung 993
- Kapitel 19 Carbonsäuren** 1015
- 19.1 Die Nomenklatur der Carbonsäuren 1015
  - 19.2 Struktur und physikalische Eigenschaften der Carbonsäuren 1018
  - 19.3 Spektroskopie und Massenspektrometrie von Carbonsäuren 1019
  - 19.4 Acidität und Basizität von Carbonsäuren 1024
  - 19.5 Die Synthese von Carbonsäuren in der Industrie 1027
  - 19.6 Methoden zur Bildung der Carboxygruppe 1028
  - 19.7 Substitution am Carboxy-Kohlenstoffatom: Der Additions-Eliminierungs-Mechanismus 1032
  - 19.8 Carbonsäurederivate: Acylhalogenide und Anhydride 1036
  - 19.9 Carbonsäurederivate: Ester 1040
  - 19.10 Carbonsäurederivate: Amide 1045
  - 19.11 Reduktion von Carbonsäuren mit Lithiumaluminiumhydrid 1047
  - 19.12 Bromierung in Nachbarstellung zur Carboxygruppe: Die Hell-Volhard-Zelinsky-Reaktion 1048
  - 19.13 Die biologische Aktivität von Carbonsäuren 1051
- Kapitel 20 Carbonsäurederivate** 1079
- 20.1 Relative Reaktivitäten, Strukturen und Spektren der Carbonsäurederivate 1079
  - 20.2 Die Chemie der Acylhalogenide 1085
  - 20.3 Die Chemie der Carbonsäureanhydride 1089
  - 20.4 Die Chemie der Ester 1092
  - 20.5 Ester in der Natur: Wachse, Fette, Öle und Lipide 1100
  - 20.6 Amide: Die am wenigsten reaktiven Carbonsäurederivate 1103
  - 20.7 Amidate und ihre Halogenierung: Die Hofmann-Umlagerung 1109
  - 20.8 Eine besondere Klasse von Carbonsäurederivaten: Nitrile 1112
- Kapitel 21 Amine und ihre Derivate** 1135
- 21.1 Nomenklatur der Amine 1135
  - 21.2 Strukturelle und physikalische Eigenschaften der Amine 1139
  - 21.3 Spektroskopie der Aminogruppe 1142
  - 21.4 Acidität und Basizität von Aminen 1146
  - 21.5 Synthese von Aminen durch Alkylierung 1150
  - 21.6 Synthese von Aminen durch reduktive Aminierung 1154
  - 21.7 Synthese von Aminen aus Carbonsäureamiden 1158
  - 21.8 Reaktionen quartärer Ammonium-Salze: Hofmann-Eliminierung 1158
  - 21.9 Mannich-Reaktion: Die Alkylierung von Enolen durch Iminium-Ionen 1160
  - 21.10 Nitrosierung von Aminen 1163

## Kapitel 22 Chemie der Substituenten am Benzolring 1187

- 22.1 Reaktivität des Phenylmethyl-(Benzyl-)Kohlenstoffatoms: Resonanzstabilisierung der Benzylgruppe 1187
- 22.2 Oxidationen und Reduktionen substituierter Benzole 1193
- 22.3 Namen und Eigenschaften der Phenole 1198
- 22.4 Darstellung von Phenolen: Nucleophile aromatische Substitution 1202
- 22.5 Die Alkoholchemie der Phenole 1214
- 22.6 Elektrophile Substitution an Phenolen 1217
- 22.7 Eine electrocyclische Reaktion des Benzolringes: Die Claisen-Umlagerung 1222
- 22.8 Oxidation von Phenolen: Benzochinone 1225
- 22.9 Oxidations-Reduktions-Prozesse in der Natur 1228
- 22.10 Arendiazonium-Salze 1233
- 22.11 Elektrophile Substitution durch Arendiazonium-Salze: Azokupplung 1237

## Kapitel 23 Esterenolate und die Claisen-Kondensation 1257

- 23.1  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen: Claisen-Kondensationen 1258
- 23.2  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen als Zwischenstufen in der Synthese 1268
- 23.3 Reaktionen von  $\beta$ -Dicarbonyl-Anionen: Die Michael-Addition 1274
- 23.4 Acyl-Anion-Äquivalente: Synthese von  $\alpha$ -Hydroxyketonen 1277

## Kapitel 24 Kohlenhydrate 1297

- 24.1 Die Namen und Formeln der Kohlenhydrate 1297
- 24.2 Konformationen und cyclische Formen von Zuckern 1302
- 24.3 Anomere einfacher Zucker: Mutarotation der Glucose 1308
- 24.4 Polyfunktionelle Chemie der Zucker: Oxidation zu Carbonsäuren 1310
- 24.5 Oxidative Spaltung von Zuckern 1312
- 24.6 Reduktion von Monosacchariden zu Alditolen 1314
- 24.7 Kondensationsreaktionen von Carbonylgruppen mit Aminderivaten 1315
- 24.8 Bildung von Estern und Ethern: Glycoside 1316
- 24.9 Schrittweiser Auf- und Abbau von Zuckern 1320
- 24.10 Relative Konfiguration der Aldosen: Eine Übung zur Strukturbestimmung 1324
- 24.11 Komplexe Zucker in der Natur: Disaccharide 1327
- 24.12 Polysaccharide und andere Zucker in der Natur 1332

## Kapitel 25 Heterocyclen 1353

- 25.1 Die Nomenklatur der Heterocyclen 1356
- 25.2 Nicht aromatische Heterocyclen 1358
- 25.3 Strukturen und Eigenschaften aromatischer Heterocyclopentadiene 1362
- 25.4 Reaktionen der aromatischen Heterocyclopentadiene 1367
- 25.5 Struktur und Darstellung von Pyridin, einem Azabenzol 1372
- 25.6 Reaktionen des Pyridins 1378
- 25.7 Chinolin und Isochinolin: Die Benzopyridine 1381
- 25.8 Alkaloide: Physiologisch wirksame Heterocyclen in der Natur 1385

## Kapitel 26 Aminosäuren, Peptide und Proteine 1405

- 26.1 Konstitutionen und Eigenschaften der Aminosäuren 1406
- 26.2 Synthese von Aminosäuren: Eine Kombination aus Amin- und Carbonsäurechemie 1413
- 26.3 Synthese enantiomerenreiner Aminosäuren 1416
- 26.4 Peptide und Proteine: Oligomere und Polymere von Aminosäuren 1419
- 26.5 Bestimmung der Primärstruktur von Polypeptiden: Sequenzanalyse 1428
- 26.6 Synthese von Polypeptiden: Eine Herausforderung für die Schutzgruppenchemie 1435
- 26.7 Die Merrifield-Festphasen-Peptid-Synthese 1439
- 26.8 Polypeptide in der Natur: Sauerstofftransport durch die Proteine Myoglobin und Hämoglobin 1441
- 26.9 Die Biosynthese der Proteine: Nucleinsäuren 1443
- 26.10 Protein-Synthese über die RNA 1450
- 26.11 DNA-Sequenzierung und -Synthese: Ecksteine der Gentechnologie 1452

## Glossar 1479

## Lösungen zu den Übungen 1489

## Stichwortverzeichnis 1577



## Leitfaden für den Benutzer

Auch in der sechsten Auflage des Lehrbuchs *Organische Chemie* behalten wir das logische Grundgerüst bei, das dieses Buch kennzeichnet und den Rahmen für ein Verständnis der heutigen organischen Chemie bildet. Gleichzeitig möchten wir die Studierenden noch stärker dabei unterstützen, Reaktionen, Mechanismen und synthetische Analyse sowie deren praktische Anwendungen zu verstehen. Das klassische Grundgerüst des Lehrbuchs betont, dass die Struktur einer organischen Verbindung bestimmt, wie sich das Molekül sowohl hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften als auch in einer chemischen Reaktion verhält. Umfangreiche Überarbeitungen in der sechsten Auflage bauen auf dieser Rahmenstruktur auf und bieten eine verbesserte Methodik, die auf Lehrkompetenz basiert und dazu beiträgt, die Kenntnisse der Lernenden zu vertiefen, Problemlösungskompetenzen zu entwickeln und die organische Chemie in Bio- und Materialwissenschaften anzuwenden. Die wesentlichen Neuerungen der sechsten Auflage sowie die charakteristischen Merkmale des Lehrbuchs werden auf den folgenden Seiten veranschaulicht.

## Gliederung in klassischem Rahmen

- Ein Schwerpunkt im Grundgerüst unseres Lehrbuchs ist, dass die (elektronische und räumliche) Struktur einer organischen Verbindung bestimmt, wie sich dieses Molekül verhält – sowohl in Bezug auf seine physikalischen Eigenschaften als auch in einer chemischen Reaktion. Die Hervorhebung dieses Zusammenhangs in den ersten Kapiteln ermöglicht den Studierenden, ein echtes Verständnis für Reaktionsmechanismen zu entwickeln und fördert das Verstehen gegenüber dem Auswendiglernen.
- **Neu** Kapiteleinführungen **Lernziele** und **Im Überblick** an den Kapitelenden bieten den Studierenden eine Grundstruktur und legen die Ziele des Kapitels fest.

### Lernziele

- Regeln zur Benennung acyclischer Alkane erweitern und auf cyclische Alkane anwenden
- Strukturelle und thermodynamische Unterschiede zwischen *cis*- und *trans*-Isomeren substituierter Cycloalkane beschreiben
- Auswirkung der Ringspannung auf die Verbrennungswärmen der Cycloalkane erörtern
- Verschiedene Konformationen von Cyclohexan und seinen substituierten Derivaten analysieren
- Ihr Wissen von monocyclischen auf multicyclische Alkangerüste wie Steroide übertragen

### Im Überblick

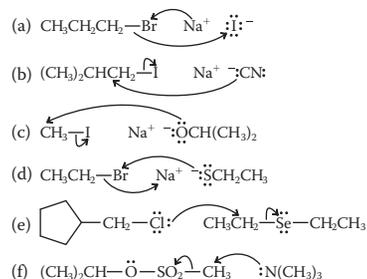
In diesem Kapitel haben wir unser Wissen über organische Strukturen und Funktionen um cyclische und polycyclische Gerüste erweitert. Insbesondere haben wir einmal mehr gesehen, wie wichtig die Dreidimensionalität für die Erklärung und Vorhersage des Verhaltens organischer Moleküle ist. Im Einzelnen sind wir auf Folgendes eingegangen:

- Die Benennung von Cycloalkanen nach den IUPAC-Regeln (Abschn. 4.1).
- Die Existenz von *cis*- und *trans*-Isomeren als Form der Stereoisomerie (Abschn. 4.1).
- Das Phänomen der Ringspannung in kleineren Cycloalkanen, die anhand ihrer Verbrennungswärmen quantifiziert wird (Abschn. 4.2).
- Die Erweiterung der Grundlagen der inhärenten konformativen Beweglichkeit von C–C-Bindungen (Abschn. 2.8 und 2.9) auf Cycloalkane, speziell die Konformere von Cyclohexan und seine substituierten Derivate (Abschn. 4.3 und 4.4).
- Die mögliche strukturelle Vielfalt multicyclischer Kohlenstoffgerüste, von denen viele in der Natur vorkommen, z. B. Terpene und Steroide (Kap. 4.6 und 4.7).

Wir werden im Verlauf des Buches auf die in diesem Kapitel gelernten Lektionen zurückgreifen, denn sie sind die Grundlage für das Verständnis so unterschiedlicher Gebiete wie Stereoisomerie in acyclischen Verbindungen, relative Stabilität und Reaktivität, Spektroskopie und biologische Wirksamkeit.

- Elektronenschiebende, gebogene Pfeile werden in den ersten Abschnitten eingeführt und danach im ganzen Buch immer wieder verwendet, sodass Studierende die Bewegung von Elektronen und Atomen nachvollziehen können.

**6.42** Die hier gezeigten elektronenschiebenden Pfeilschemata entsprechen den Reaktionen in Übung 6.41. Geben Sie an, in welchen die gebogenen Pfeile richtig verwendet sind und in welchen nicht. Zeichnen Sie richtige Pfeile für die Schemata, in denen sie falsch sind.



### Zur Orientierung – Verwendung der Darstellung mit gebogenen Pfeilen

#### Regel 1

Gebogene Pfeile kennzeichnen die Bewegung von Elektronenpaaren.

#### Regel 2

Elektronen bewegen sich von einem relativ elektronenreicheren Atom zu einem elektronenärmeren Atom.

#### Regel 3

Nach Beendigung des Vorgangs ändert sich die Ladung des Atoms am Ausgangspunkt des Pfeils um +1; umgekehrt ändert sich die Ladung am Endpunkt des Pfeils um –1.

#### Regel 4

Sind die wandernden Elektronen ein freies Elektronenpaar, dann zeichnen Sie den Ausgangspunkt des Pfeils in die Mitte des freien Elektronenpaars.

#### Regel 5

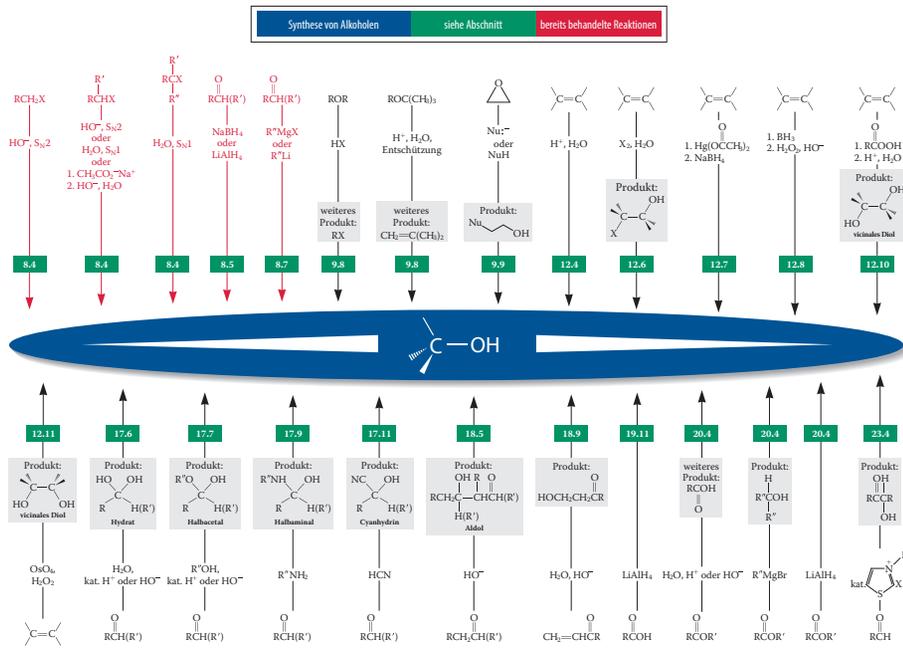
Gehört das wandernde Elektronenpaar zu einer Bindung, dann zeichnen Sie den gebogenen Pfeil ausgehend von der Bindungsmittelpunkt zu dem elektronegativeren Atom als Endpunkt.

#### Regel 6

Wenn ein Elektronenpaar ein Bindungselektronenpaar am aufnehmenden Atom ersetzt, z. B. in der nucleophilen Substitution, dann werden zwei aufeinanderfolgende Pfeile gezeichnet. Die Spitze des ersten Pfeils zeigt dabei auf das Ende des zweiten Pfeils, und beide Pfeile folgen nacheinander.

## Schwerpunkt Reaktionsmechanismen

- **Zwischenspiel: Zusammenfassung organischer Reaktionsmechanismen** (nach Kapitel 14). Die Übersicht über die wichtigen Mechanismen, die die meisten organischen Reaktionen steuern, fördert das Verständnis gegenüber dem Auswendiglernen.
- **Reaktionsübersichten** bieten auf einer Seite einen Überblick über die Reaktivität jeder wichtigen funktionellen Gruppe. **Synthesetafeln** geben die möglichen Ursprünge einer Funktionalität an, d. h. die funktionellen Gruppen der Vorstufen. **Reaktionstafeln** zeigen, wie jede funktionelle Gruppe reagiert. Abschnittsnummern verweisen auf zugehörige Besprechungen im Lehrbuch.

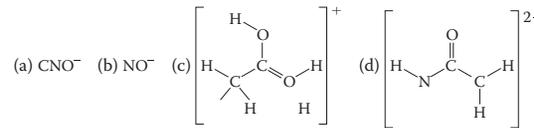


## Problemlösungskompetenz und Strategie

- Anhand von Aufgaben innerhalb des Textes können Studierende die Anwendung eines neuen Stoffs üben, sie werden durch die Lösungen geleitet und lernen, grundlegende, häufig auftretende Arten von Fragen zu erkennen.

### Übung 1.11 Versuchen Sie es selbst

Zeichnen Sie die Resonanzformeln der folgenden Moleküle. Geben Sie, sofern möglich, in jedem Fall die Formel mit der größeren Beteiligung am Resonanzhybrid an.

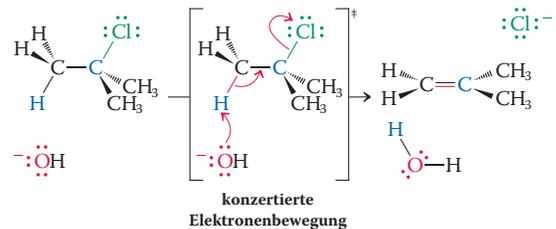


- Neu Regeln** bieten eine Blaupause der Schritte, die Studierenden hilft, Konzepte anzuwenden und ihren Lösungsansatz für eine Aufgabe zu ordnen. Ein Beispiel: **IUPAC-Regeln zur Benennung unverzweigter Alkane** (Abschnitt 2.6).
- Neu** Zahlreiche Randeinträge „**Erinnern Sie sich**“ machen auf häufige Fallstricke aufmerksam, die vor allem beim Formulieren von Mechanismen auftreten.

### Der E2-Reaktionsmechanismus

#### Erinnern Sie sich

Bei einer konzertierten Reaktion erfolgen mehrere Bindungsänderungen gleichzeitig oder „gemeinsam“ (s. die  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion, Abschn. 6.4).



- Aufgaben am Kapitelende haben unterschiedliche Schwierigkeitsgrade und enthalten vielfältige praktische Anwendungen:
- Verständnisübungen** enthalten ausgearbeitete Schritt-für-Schritt-Lösungen zu Aufgaben, die mehrere Konzepte aus dem jeweiligen Kapitel oder aus mehreren Kapiteln umfassen.
- Gruppenübungen** fördern Diskussion und gemeinsames Lernen von Studierenden.

### Wirklich?



Das längste künstlich hergestellte lineare Alkan,  $\text{C}_{390}\text{H}_{782}$ , wurde als Molekülmodell für Polyethylen (Polyethylen) synthetisiert. Es kristallisiert als auseinandergezogene Kette, beginnt aber an seinem Schmelzpunkt (132 °C), sich rasch aufzufalten (s. Abbildung), was zum Teil auf intramolekulare London-Anziehungskräfte zurückzuführen ist. [Quelle: Peter Vollhardt.]

## Praktische Anwendungen und Visualisierung

- In jedem Kapitel werden **biologische, medizinische und industrielle Anwendungen** der organischen Chemie besprochen, viele davon sind neu in dieser Auflage.
- Wirklich?** Diese Randeinträge behandeln ungewöhnliche und überraschende Aspekte zu Konzepten der organischen Chemie und sollen zur Beschäftigung mit dem Thema anregen.
- Exkurse:** Die Kästen beschreiben reale Chemie, die Chemiker in der Praxis durchführen. Grundlegende Sachverhalte in mehr als 70 Einträgen geben eine Einführung in Wirkstoffdesign, Absorption, Stoffwechsel, Wirkungsweise und medizinische Terminologie.
- Neu** Viele Potenzialenergiendiagramme wurden ergänzt, um das visuelle Verständnis der Reaktionsenergetik zu verbessern.

## Neue und aktualisierte Themen

Wie bei allen Neuauflagen wurde jedes Kapitel sorgfältig durchgesehen, überarbeitet und ergänzt.

- **Neu** Relevante Teile der IUPAC-Empfehlungen von 2013 zur Benennung organischer Verbindungen wurden übernommen.
- Bei cyclischen Kohlenwasserstoffen bildet nun der Ring den Stamm – ungeachtet der Länge eines Alkylsubstituenten (ungesättigt oder nicht).
- Bei acyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen definiert die längste Kette – unabhängig von vorhandenen Doppel- oder Dreifachbindungen und ihrer Stellung das Grundgerüst.
- Thioether werden als Alkylthioalkane bezeichnet – analog zu Alkoxyalkanen anstelle von Ethern.
- **Neu Mehr als 220 neue Übungen innerhalb der Kapitel** sollen Studierenden helfen, beim Lernen von neuem Stoff neue Konzepte zu üben und anzuwenden.
- **Neu** Einträge, Aktualisierungen und Verbesserungen sind unter anderem:
  - erweiterte und verbesserte Besprechung der Säure-Base-Chemie (Kapitel 2),
  - verbesserte Darstellung der Faktoren, die die Bindungsstärken bestimmen (Kapitel 2, 3, 6, 11 und 20),
  - verbesserte Darstellung des Austrittsvermögens von Abgangsgruppen (Kapitel 6),
  - viele neue Beispiele für Reaktionen und erweiterte Darstellung von Mechanismen (Kapitel 6–26),
  - aktualisierte Besprechung der Ozonschicht (Kapitel 3),
  - verbesserte und erweiterte Diskussion der Substitutions- und Eliminierungsreaktionen von Alkyloxonium-Ionen (Kapitel 9),
  - aktualisierter Mechanismus der Wittig-Reaktion (Kapitel 17),
  - erweiterte Besprechung von Enolaten (Kapitel 18),
  - erweiterte mechanistische Betrachtung von Carbonsäurederivaten (Kapitel 19 und 20),
  - erweiterte Besprechung der Aminsynthese (Kapitel 21),
  - erweiterte mechanistische Betrachtung der Nitrosierung (Kapitel 21),
  - erweiterte Besprechung von Oxidationen und Reduktionen substituierter Benzole: die Birch-Reduktion (Kapitel 22),
  - vollständig überarbeitete und aktualisierte Liste der zehn meistverkauften Medikamentenwirkstoffe (Kapitel 25),
  - überarbeitete und erweiterte Besprechung heteroaromatischer Verbindungen (Kapitel 25).

## Weitere Quellen

Arbeitsbuch Organische Chemie  
 Von Neil E. Schore, University of California, Davis  
 ISBN: 978-3-527-345830

Dieses unentbehrliche Arbeitsbuch vom Koautor des Lehrbuchs *Organische Chemie* enthält die Lösungen zu den Aufgaben am Kapitelende, anhand derer Studierende den Lösungsweg nachvollziehen können.



## Über die Autoren



**K. Peter C. Vollhardt** wurde in Madrid geboren, wuchs in Buenos Aires und München auf, studierte an der Universität München, promovierte bei Professor Peter Garratt am University College, London und war Postdoktorand bei Professor Bob Bergman (damals) am California Institute of Technology. 1974 wechselte er nach Berkeley, wo er an der Entwicklung von Organocobaltreagenzien für die organische Synthese, der Herstellung theoretisch interessanter Kohlenwasserstoffe, dem Aufbau neuartiger Übergangsmetallkomplexe als potenzielle Katalysatoren und dem Finden eines Parkplatzes arbeitete. Zu seinen Auszeichnungen und Ehrungen gehören ein Stipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes, die Adolf-Windaus-Medaille, der Humboldt-Forschungspreis, der ACS Award in Organometallic Chemistry, der Otto-Bayer-Preis, der A. C. Cope Scholar Award, der Preis der Japanischen Gesellschaft zur Wissenschaftsförderung, die Medaille der Universität Aix-Marseille und die Ehrendoktorwürde der Universität Tor Vergata, Rom. Er ist Herausgeber der Zeitschrift *Synlett*. Von seinen mehr als 350 Publikationen schätzt er das vorliegende, in 13 Sprachen übersetzte Lehrbuch *Organische Chemie* besonders. Peter ist mit der französischen Künstlerin Marie-José Sat verheiratet, sie haben drei Kinder, Maïa (geb. 1982, Peters Stieftochter), Paloma (geb. 1994) und Julien (geb. 1997).

**Neil E. Schore** wurde 1948 in Newark, New Jersey geboren. Nach dem Besuch staatlicher Schulen in der Bronx, New York, und in Ridgefield, New Jersey, erhielt er 1969 von der University of Pennsylvania seinen B.A. in Chemie mit Auszeichnung. Er ging zurück nach New York, wo er bei dem inzwischen verstorbenen Professor Nicholas J. Turro an der Columbia University im Rahmen seiner Dissertation photochemische und photophysikalische Prozesse organischer Verbindungen untersuchte. Er traf Peter Vollhardt erstmals, als beide in den 1970er Jahren als Postdoktoranden bei Professor Robert Bergman am CalTech arbeiteten. Seit seinem Wechsel an die Fakultät der U.C. Davis hat er für etwa 20 000 Studierende mit Chemie im Nebenfach organische Chemie gelehrt, sieben Lehrauszeichnungen erhalten, mehr als 100 Arbeiten zu verschiedenen Gebieten der organischen Chemie veröffentlicht und mehrere Hundert lokale Jugendfußballspiele als Schiedsrichter geleitet. Er hat außerdem Auslandsstudienprogramme für Chemiestudenten in Taiwan und Großbritannien auf den Weg gebracht und ist Adjunct Professor im International Summer Campus Program der Korea University. Neil ist mit Carrie Erickson verheiratet, sie ist Mikrobiologin an der U.C. Davis School of Veterinary Medicine. Sie haben zwei Kinder, Michael (geb. 1981) und Stefanie (geb. 1983), beide haben für dieses Buch Versuche durchgeführt. Dafür ist Enkelsohn Roman (geb. 2016) bisher noch etwas zu jung.



## Vorwort des Übersetzungsherausgebers zur sechsten deutschen Auflage

Mit der vorliegenden sechsten deutschen Auflage des Lehrbuches von K. Peter C. Vollhardt und Neil E. Schore halten Sie ein Werk in den Händen, welches im deutschen Sprachraum seit über 30 Jahren die Ausbildung von Chemikerinnen und Chemikern in organischer Chemie prägt. Daneben findet das Buch rege Anwendung in der Ausbildung von Chemielehrerinnen und Chemielehrern sowie in den benachbarten Bereichen der Biologie, der Medizin, der Physik, den Materialwissenschaften und vielen mehr.

Nach der Einführung des Lehrbuches in Deutschland im Jahr 1988 und den nachfolgenden Auflagen in den Jahren 1995, 2000, 2005 und 2011 war es an der Zeit für eine Neuauflage. Die jetzt erschienene sechste deutsche Auflage ist eine Übersetzung der 2018 erschienenen achten amerikanischen Auflage und trägt damit der Tatsache Rechnung, dass die Zeitabstände für Neuauflagen in den USA kürzer sind als im deutschen Sprachraum.

Wozu immer neue Auflagen? Die organische Chemie ist eine dynamische Wissenschaft, die sich auf der Basis ihrer Grundlagen immer weiterentwickelt. Das gilt nicht nur für ihre wissenschaftlichen Inhalte, sondern auch für den didaktischen Anspruch eines Lehrbuches. So sind jetzt am Anfang eines jeden Kapitels dessen Lernziele klar formuliert. Übersichtliche Zusammenfassungen an den Enden der einzelnen Abschnitte sowie die Rubrik *Im Überblick* am jeweiligen Kapitelende helfen den Studierenden bei der Einordnung der Inhalte in den Gesamtkontext der organischen Chemie. Großer Wert wird nach wie vor auf die beispielhaft ausgearbeiteten Verständnisübungen gelegt, die den Leserinnen und Lesern systematisch zeigen, wie man durch klar durchdachtes Vorgehen zur Lösung eines Problems gelangt. Dabei wird immer wieder deutlich, wie wichtig die Kenntnis der Mechanismen der jeweiligen Reaktionen ist. Der Erkenntnisgewinn der Leserinnen und Leser wird durch unterschiedlichste Exkurse in den Kontext zur Praxis gesetzt, beispielsweise anhand von Sachverhalten aus der aktuellen medizinischen Chemie oder den Materialwissenschaften. Das Verständnis des laufenden Textes wird durch zahlreiche Anmerkungen in den Randspalten, durch die früher bearbeitete Aspekte in Erinnerung gerufen werden, unterstützt. Randtexte unter der Überschrift *Wirklich?* sollen den kritischen Umgang mit Informationen aus der organischen Chemie fördern. Es bleibt daher zu hoffen, dass die Neuauflage des Lehrbuches nicht nur aufgrund der seit der vorherigen Auflage verstrichenen Zeit, sondern auch durch die neue, didaktisch gut durchdachte Präsentation des Stoffes gerechtfertigt ist.

Die Neuauflage war nicht nur für den Herausgeber der deutschen Übersetzung mit viel Arbeit verbunden, sondern vor allem auch für Frau Dr. Kathrin-M. Roy, die zahlreiche Textpassagen verlässlich und in hoher Qualität neu übersetzt hat, sowie Frau Dr. Elke Maase, Frau Stefanie Volk, Frau Ursula Schling-Brodersen, Frau Svenja Gumprecht und Herrn Hans-Jochen Schmitt vom Verlag Wiley-VCH, die das Projekt verlagsseitig mit großer Präzision und Sorgfalt betreut haben. Die Zusammenarbeit mit Frau Sorina Moosdorf und Frau Monika Riepl, Projektmanager bei le-tex publishing services, war erfreulich unkompliziert und reibungslos. Ihnen allen gebührt mein aufrichtiger Dank, ohne ihr Engagement wäre die Neuauflage nicht möglich gewesen. Herzlichen Dank sage ich auch dem Autor K. Peter C. Vollhardt, der zahlreiche Rückfragen meinerseits oft innerhalb weniger Minuten verlässlich beantwortet hat – hier war die Zeitverschiebung zwischen Deutschland und Kalifornien bisweilen durchaus hilfreich. Danken möchte ich darüber hinaus etlichen Leserinnen und Lesern, die über die Jahre immer wieder auf inhaltliche Unstimmigkeiten oder Druckfehler der letzten Auflage hingewiesen haben. Mei-

ner lieben Ehefrau Bettina danke ich herzlich für ihre Geduld für viele Abende, an denen ich mich dem „Vollhardt“ anstatt ihrer gewidmet habe.

Abschließend bleibt mir die Hoffnung, dass die nun vorliegende sechste deutsche Auflage des Lehrbuches *Organische Chemie* von K. Peter C. Vollhardt und Neil E. Schore an die erfolgreichen früheren Auflagen anschließt und dazu beiträgt, bei Leserinnen und Lesern die Begeisterung und das Interesse an der organischen Chemie zu fördern.

Hannover, im Juni 2020

*Holger Butenschön*

# Aus Vorworten zu vorhergehenden Auflagen

## Vorwort des Übersetzungsherausgebers zur fünften deutschen Auflage

Die organische Chemie ist nicht nur eine außerordentlich interessante Wissenschaft, sie entwickelt sich auch über 180 Jahre nach der Wöhler'schen Harnstoffsynthese dynamisch weiter. Für ein grundlegendes Lehrbuch der organischen Chemie bedeutet dies, dass es in regelmäßigen Abständen überarbeitet und dem Stand des Wissens angepasst werden muss. Daneben gilt es, das dem Buch zugrunde liegende didaktische Konzept einer regelmäßigen Überprüfung zu unterziehen. Die nun vorliegende fünfte Auflage des Werkes *Organische Chemie* von K. Peter C. Vollhardt und Neil E. Schore beruht auf der sechsten amerikanischen Auflage und berücksichtigt damit die Veränderungen von zwei amerikanischen Auflagen. Das bringt es mit sich, dass manche Änderungen deutlicher ausfallen, als es bei früheren deutschen Auflagen der Fall war, große Teile des Buches wurden völlig neu übersetzt. Eine besonders deutliche Veränderung ist die frühere Behandlung der Massenspektrometrie, die jetzt bereits in Kap. 11 eingeführt wird. Damit sind die wichtigen spektroskopischen Methoden so früh behandelt, dass ihre Anwendung im Text des Buches sowie in den Übungsaufgaben früher als bisher mit einbezogen werden können. Weitere Veränderungen betreffen die stark erweiterten Verständnisübungen sowie die Übungsaufgaben am Ende des jeweiligen Kapitels. Moderne Inhalte sind hinzu gekommen, beispielsweise palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen und erste Einführungen in die Olefinmetathese sowie die asymmetrische Katalyse. Zahlreiche Exkurse wurden neu verfasst und weisen nun aktuellere Bezüge auf. In den Formelzeichnungen werden jetzt für die stereochemische Darstellungen die früher für perspektivisch nach hinten stehende Gruppen benutzen gestrichelten Linien den IUPAC-Vorgaben entsprechend gestrichelte Keile benutzt.

Es wird kaum möglich sein, ein so umfangreiches Werk frei von Druckfehlern zu produzieren. Ich möchte all denen herzlich danken, die uns auf Druckfehler und Unstimmigkeiten hingewiesen haben und bin auch in Zukunft für entsprechende Hinweise sehr dankbar. Besonders danken möchte ich Frau Dr. Kathrin-M. Roy, die Qualität ihrer Übersetzungen hat mir bei der Abfassung der fünften deutschen Auflage sehr geholfen. Herzlich gedankt sei auch Frau Dr.-Ing. Waltraud Wüst von Wiley-VCH für die sehr gute und unkomplizierte Zusammenarbeit. Schließlich danke ich meiner Ehefrau Bettina sowie unseren vier Töchtern für die Geduld, die sie mir an vielen Wochenenden und Abenden entgegengebracht haben.

Das Lehrbuch *Organische Chemie* von K. Peter C. Vollhardt und Neil E. Schore ist mittlerweile in über zehn Sprachen übersetzt worden. Ich wünsche der fünften deutschen Auflage des Buches eine Fortsetzung des Erfolges, den es in den 23 Jahren seit Erscheinen der ersten deutsche Auflage gehabt hat.

Hannover, im Juni 2011

*Holger Butenschön*

## Vorwort des Übersetzungsherausgebers zur vierten deutschen Auflage

Seit seinem ersten Erscheinen 1988 hat sich die deutsche Übersetzung des *Vollhardt* einen festen Platz im Kanon der grundlegenden Lehrbücher der Chemie erobert und wird von vielen als das erfolgreichste deutschsprachige Lehrbuch der organischen Chemie betrachtet. Angesichts dieser durchaus erfreulichen Situation mag die Leserin oder der Leser sich fragen, ob es sich bei der nun vorliegenden vierten deutschen Auflage nur um eine um Druckfehler bereinigte Fassung der vorangehenden handelt, oder ob neue Aspekte hinzugekommen sind.

Wenn man die dritte und die vierte Auflage miteinander vergleicht, wird man sofort das modernere Design der Darstellung wahrnehmen. Zum einen spiegelt sich darin wider, daß sich in den 17 Jahren seit der Erstauflage die Erwartungen an eine sachgerechte, übersichtliche Darstellung einer bisweilen recht komplexen Materie weiterentwickelt haben. Zum anderen sind aus der vierten amerikanischen Auflage zahlreiche farbige Abbildungen mit kurzen Erklärungen übernommen worden, die dazu beitragen sollen, wichtige Anwendungsbezüge zu verdeutlichen und das Buch insgesamt lesbarer und interessanter zu machen. Dabei war uns daran gelegen, einen übermäßig plakativ wirkenden Eindruck zu vermeiden. Dennoch glauben wir, daß die deutlichere Farbgebung in zahlreichen Schemata das Verständnis des Stoffes erleichtert. Dies wird durch die Abbildung einer Reihe farbiger Kalottenmodelle zur Vermittlung der räumlichen Gestalt bestimmter Moleküle ebenso unterstützt wie durch zahlreiche Darstellungen des elektrostatischen Potentials von Verbindungen mit konsistenter Farbgebung: blau für positive, rot für negative Ladungsdichte.

Daneben gibt es einige inhaltliche Veränderungen, die das Verständnis der organischen Chemie für die Leserinnen und Leser ebenfalls erleichtern sollen. Während in vorangehenden Auflagen für bestimmte Reaktionstypen oft mehrere Beispiele gegeben wurden, wird dies nunmehr auf ein Beispiel begrenzt. Der dadurch gewonnene Raum wird genutzt, um ausgewählte Übungsaufgaben beispielhaft zu lösen („Arbeiten mit den Konzepten“) und damit nicht nur eine Lösung der Aufgabe herbeizuführen, sondern der Leserin oder dem Leser die Herangehensweise an das Problem zu verdeutlichen. Damit soll nicht nur die durchaus wichtige stoffliche Grundlage der organischen Chemie vermittelt werden, sondern auch allgemeiner die methodische Kompetenz zur Lösung organisch-chemischer Probleme. Dieses didaktische Konzept liegt auch den jetzt deutlich erweiterten, gut angenommenen Verständnisübungen am Ende der Kapitel zugrunde. Kurze Abschnitte „Im Überblick“ am Ende der Kapitel geben der Leserin oder dem Leser eine Orientierungshilfe, wo man sich im weiten Feld der organischen Chemie gerade befindet. Weiter wurden in den ersten Kapiteln einige Abschnitte etwas umgestellt und bisher sehr breit dargestellte Teile konzentriert und teilweise in Form neuer Übungsaufgaben berücksichtigt. Eine Reihe von Exkursen wurde neu aufgenommen, um bedeutenden Entwicklungen in der organischen Chemie angemessenen Raum zu geben.

Ich danke einer Reihe von Leserinnen und Lesern für wertvolle Verbesserungsvorschläge und Hinweise auf Druckfehler. Mein besonderer Dank gilt Frau Dipl.-Chem. S. Feil und Frau Dr. K.-M. Roy für die zuverlässige Übersetzung neu hinzugekommener Teile sowie Frau Dr. B. Bems vom Verlag für die engagierte Zusammenarbeit. Ich wünsche der vierten deutschen Auflage des *Vollhardt* denselben Erfolg wie den vorangegangenen Auflagen.

Hannover, im Juni 2005

Holger Butenschön

## Vorwort des Übersetzungsherausgebers zur dritten deutschen Auflage

Nachdem beim Übergang von der ersten zur zweiten Auflage nicht unerhebliche Umstrukturierungen erforderlich waren, folgt die jetzt vorliegende dritte Auflage des „Vollhardt“ im wesentlichen der Gliederung der erfolgreichen zweiten. Einige interessante Neuerungen umfassen die Verständnisübungen am jeweiligen Ende der Kapitel. Hier wird exemplarisch gezeigt, wie Fragestellungen zum Inhalt des Kapitels beantwortet werden können. In Seminaren und Klausuren zeigt sich immer wieder, daß manche Studierende Probleme damit haben, die in einer Aufgabenstellung enthaltenen Informationen zu erkennen, zu strukturieren und dann zur Lösung anzuwenden. Die Verständnisübungen sollen hier eine Hilfe sein. Hinzugekommen sind auch Gruppenübungen am Ende der Aufgabenteile. Heutzutage ist es oft unzureichend, Fragen alleine zu beantworten. Es muß geübt werden, Probleme in einem Team zu lösen, in der Gruppe zu kommunizieren und eigene Lösungsansätze zu vertreten. Dinge, die einem oder einer Studierenden selbstverständlich erscheinen, müssen für andere keineswegs klar sein! Schematische Übersichten über die Chemie bestimmter Stoffklassen sollen den Studierenden helfen, den Überblick zu behalten und eigene Kenntnislücken schnell zu füllen. Natürlich sind auch Abschnitte hinzugekommen oder wurden weitgehend umgeschrieben. So hat beispielsweise im Kapitel über radikalische Halogenierungen die Problematik der stratosphärischen Ozonschicht einen neuen Abschnitt über dieses globale Problem erforderlich gemacht. Ein Überblick über Säuren und Basen wurde wegen der grundsätzlichen Bedeutung des Themas vorgezogen. Im NMR-Kapitel wurde der Abschnitt über die mittlerweile veraltete APT-Technik durch einen über  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektroskopie ersetzt. Zahlreiche Kästen wurden überarbeitet oder – oft aktuellen Entwicklungen Rechnung tragend – neu aufgenommen. So entstand eine Neuauflage mit vielen Veränderungen, der ich denselben Erfolg wie ihren Vorgängerinnen wünsche.

Allen, die konstruktive Kritik und Druckfehler mitgeteilt haben, sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Hannover, im März 2000

*Holger Butenschön*



## Danksagung der Autoren

Wir danken den nachfolgend genannten Professoren für die Durchsicht des Manuskripts zur achten englischen Auflage:

Jung-Mo Ahn, *University of Texas at Dallas*  
Kim Albizati, *University of California, San Diego*  
Taro Amagata, *San Francisco State University*  
Shawn Amorde, *Austin Community College*  
Donal Aue, *University of California, Santa Barbara*  
David Baker, *Delta College*  
Koushik Banerjee, *Georgia College and State University*  
Francis Barrios, *Bellarmine University*  
Mikael Bergdahl, *San Diego State University*  
Thomas Bertolini, *University of Southern California*  
Kelvin Billingsley, *San Francisco State University*  
Richard Broene, *Bowdoin College*  
Corey Causey, *University North Florida*  
Steven Chung, *Bowling Green State University*  
Edward Clennan, *University of Wyoming*  
Oana Cojocar, *Tennessee Technological University*  
Perry Corbin, *Ashland University*  
Lisa Crow, *Southern Nazarene University*  
Michael Danahy, *Bowdoin College*  
Patrick Donoghue, *Appalachian State University*  
Steven Farmer, *Sonoma State University*  
Balazs Hargittai, *Saint Francis University*  
Bruce Hathaway, *LeTourneau University*  
Sheng-Lin (Kevin) Huang, *Azusa Pacific University*

John Jewett, *University of Arizona*  
Bob Kane, *Baylor University*  
Jeremy Klosterman, *Bowling Green State University*  
Brian Love, *East Carolina University*  
Philip Lukeman, *St. John's University*  
Jordan Mader, *Shepherd University*  
Matt McIntosh, *University of Arkansas*  
Cheryl Moy, *University of North Carolina*  
Joseph Mullins, *Le Moyne College*  
Shaun Murphree, *Allegheny College*  
Jacqueline Nikles, *University of Alabama at Birmingham*  
Herman Odens, *Southern Adventist University*  
Jon Parquette, *Ohio State University*  
Bhavna Rawal, *Houston Community College*  
Kevin Shaughnessy, *University of Alabama*  
Nicholas Shaw, *Appalachian State University*  
Supriya Sihi, *Houston Community College*  
Melinda Stephens, *Geneva College*  
John Tovar, *Johns Hopkins University*  
Elizabeth Waters, *University of North Carolina at Wilmington*  
Haim Weizman, *University of California, San Diego*  
Patrick Willoughby, *Ripon College*

Wir sind weiterhin den Professoren dankbar, die auf viele Arten zur Entwicklung der vorherigen Auflagen von *Organische Chemie* beigetragen haben.

Marc Anderson, *San Francisco State University*  
George Bandik, *University of Pittsburgh*  
Anne Baranger, *University of California, Berkeley*  
Kevin Bartlett, *Seattle Pacific University*  
Scott Borella, *University of North Carolina–Charlotte*  
Stefan Bossmann, *Kansas State University*  
Alan Brown, *Florida Institute of Technology*  
Paul Carlier, *Virginia Tech University*  
Robert Carlson, *University of Kansas*  
Toby Chapman, *University of Pittsburgh*  
Robert Coleman, *Ohio State University*  
William Collins, *Fort Lewis College*  
Robert Corcoran, *University of Wyoming*  
Stephen Dimagno, *University of Nebraska, Lincoln*  
Rudi Fasan, *University of Rochester*  
James Fletcher, *Creighton University*  
Sara Fitzgerald, *Bridgewater College*  
Joseph Fox, *University of Delaware*  
Terrence Gavin, *Iona College*

Joshua Goodman, *University of Rochester*  
Christopher Hadad, *Ohio State University*  
Ronald Halterman, *University of Oklahoma*  
Michelle Hamm, *University of Richmond*  
Kimi Hatton, *George Mason University*  
Sean Hightower, *University of North Dakota*  
Shawn Hitchcock, *Illinois State University*  
Stephen Hixson, *University of Massachusetts, Amherst*  
Danielle Jacobs, *Rider University*  
Ismail Kady, *East Tennessee State University*  
Rizalia Klausmeyer, *Baylor University*  
Krishna Kumar, *Tufts University*  
Julie Larson, *Bemidji State University*  
Scott Lewis, *James Madison University*  
Carl Lovely, *University of Texas at Arlington*  
Claudia Lucero, *California State University–Sacramento*  
Sarah Luesse, *Southern Illinois University–Edwardsville*  
John Macdonald, *Worcester Polytechnical Institute*  
Lisa Ann McElwee-White, *University of Florida*

Linda Munchausen, *Southeastern Louisiana State University*  
 Richard Nagorski, *Illinois State University*  
 Liberty Pelter, *Purdue University–Calumet*  
 Jason Pontrello, *Brandeis University*  
 MaryAnn Robak, *University of California, Berkeley*  
 Joseph Rugutt, *Missouri State University–West Plains*  
 Kirk Schanze, *University of Florida*  
 Pauline Schwartz, *University of New Haven*  
 Trent Selby, *Mississippi College*  
 Gloria Silva, *Carnegie Mellon University*  
 Dennis Smith, *Clemson University*

Leslie Sommerville, *Fort Lewis College*  
 Jose Soria, *Emory University*  
 Michael Squillacote, *Auburn University*  
 Mark Steinmetz, *Marquette University*  
 Jennifer Swift, *Georgetown University*  
 James Thompson, *Alabama A&M University*  
 Carl Wagner, *Arizona State University*  
 James Wilson, *University of Miami*  
 Alexander Wurthmann, *University of Vermont*  
 Neal Zondlo, *University of Delaware*  
 Eugene Zubarev, *Rice University*

Darüber hinaus danken wir den folgenden Professoren für die Durchsicht des Manuskripts zur sechsten englischen Auflage:

Michael Barbush, *Baker University*  
 Debbie J. Beard, *Mississippi State University*  
 Robert Boikess, *Rutgers University*  
 Cindy C. Browder, *Northern Arizona University*  
 Kevin M. Bucholtz, *Mercer University*  
 Kevin C. Cannon, *Penn State Abington*  
 J. Michael Chong, *University of Waterloo*  
 Jason Cross, *Temple University*  
 Alison Flynn, *Ottawa University*  
 Roberto R. Gil, *Carnegie Mellon University*  
 Sukwon Hong, *University of Florida*  
 Jeffrey Hugdahl, *Mercer University*  
 Colleen Kelley, *Pima Community College*

Vanessa McCaffrey, *Albion College*  
 Keith T. Mead, *Mississippi State University*  
 James A. Miranda, *Sacramento State University*  
 David A. Modarelli, *University of Akron*  
 Thomas W. Ott, *Oakland University*  
 Hasan Palandoken, *Western Kentucky University*  
 Gloria Silva, *Carnegie Mellon University*  
 Barry B. Snider, *Brandeis University*  
 David A. Spiegel, *Yale University*  
 Paul G. Williard, *Brown University*  
 Shmuel Zbaida, *Rutgers University*  
 Eugene Zubarev, *Rice University*

Peter Vollhardt dankt seinen Kollegen an der UC Berkeley, insbesondere den Professoren John Arnold, Anne Baranger, Bob Bergman, Ron Cohen, Felix Fischer, Matt Francis, John Hartwig, Darleane Hoffman, Tom Maimone, Richmond Sarpong, Rich Saykally, Andrew Streitwieser und Dean Toste für Vorschläge, Aktualisierungen, allgemeine Diskussionen und Anregungen. Sein Dank gilt auch seiner Verwaltungsassistentin, Bonnie Kirk, für die logistische Unterstützung bei der Erstellung und Durchsicht des Manuskripts und der Druckfahnen. Neil Schore dankt Dr. Melekeh Nasiri und Professor Mark Mascal für ihre kontinuierlichen Anmerkungen und Vorschläge sowie den vielen Studenten an der UC Davis, die eifrig auf Fehler, Auslassungen und Abschnitte mit möglichen Verbesserungen und Klärungen hingewiesen haben.

Unser Dank gilt auch den vielen Menschen, die uns bei dieser Auflage unterstützt haben. Beth Cole, Autorenbetreuerin, und Randi Rossignol, Entwicklungsredakteurin bei Macmillan Learning haben diese Auflage vom Konzept bis zur Fertigstellung geleitet. Vertriebsleiterin Maureen Rachford hat dazu beigetragen, die Geschichte der achten Auflage zu verbessern und unsere Anwender zu unterstützen. Das Team bei Sapling Learning unter der Leitung von Lily Huang und Stacy Benson bewältigte die Medieninhalte mit umfangreicher Sachkenntnis und Kompetenz. Zum Team bei Sapling gehörten Sarah Egner, Rene Flores, Alexandra Gordon, Chris Knarr, Robley Light, Cheryl McCutchan, Heather Southerland, Thomas Turner und Andrew Waldeck. Allison Greco koordinierte als Redaktionsassistentin unsere Bemühungen. Darüber hinaus möchten wir unserer Fotoredakteurin Sheena Goldstein, unserer Designerin Vicki Tomaselli und unserer Produktionskoordinatorin Susan Wein für ihre ausgezeichnete Arbeit und Aufmerksamkeit für kleinste Details danken. Ein Dank geht auch an Dennis Free und Sherrill Redd bei Aptara für ihre grenzenlose Geduld.

# Struktur und Bindung organischer Moleküle

Wie funktioniert der menschliche Körper? Warum haben Sie nach sportlichen Anstrengungen Muskelkater? Was ist in der Tablette, die Sie eingenommen haben, um die Kopfschmerzen loszuwerden, die Sie nach nächtelangem Lernen bekamen? Was passiert mit dem Benzin, das Sie in den Tank Ihres Autos füllen? Was ist die molekulare Zusammensetzung Ihrer Kleidung? Was ist der Unterschied zwischen einem Baumwollhemd und einem aus Seide? Woher kommt der Geruch von Knoblauch? Sie werden in diesem Buch über organische Chemie Antworten auf alle diese Fragen und viele andere finden, die Sie sich wohl selbst schon gestellt haben.

Die Chemie ist die Lehre von der Struktur der Moleküle und von den Gesetzen, nach denen Wechselwirkungen zwischen Molekülen ablaufen. Als solche hat sie viele Berührungspunkte mit den Gebieten der Biologie, der Physik und der Mathematik. Was versteht man nun unter organischer Chemie, und wie kann man sie von anderen Gebieten der Chemie, wie physikalischer, anorganischer oder Kernchemie, unterscheiden? Die übliche Definition gibt eine Teilantwort: *Organische Chemie ist die Chemie des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen*. Die Moleküle, aus denen diese Verbindungen aufgebaut sind, bezeichnet man als **organische Moleküle**.

Alle lebende Materie ist aus organischen Molekülen aufgebaut. Die Fette, die Zucker, die Proteine und die Nucleinsäuren sind Verbindungen, deren Hauptbestandteil Kohlenstoff ist. Dies gilt auch für viele der Substanzen, die für unser tägliches Leben selbstverständlich geworden sind. Die Bestandteile fast aller Kleidungsstücke, die wir tragen, sind organische Moleküle – einige Kleidungsstücke bestehen aus natürlichen Fasern wie Baumwolle oder Seide, andere aus synthetisierten wie Polyesterfasern. Zahnbürsten, Zahnpasta, Seifen, Shampoos, Deos oder Parfüm – alle enthalten organische Verbindungen, ebenso wie Möbel, Teppiche, die Kunststoffe in Lichtschaltern und Küchengeräten, Bilder, Nahrungsmittel und unzählige andere Dinge. Dementsprechend zählt die organische chemische Industrie zu den größten der Welt, zu ihr zählen das Raffinieren und die Verarbeitung von Petrochemikalien, Agrochemikalien, Polymeren, Farben und Lacke sowie Zubereitungen von Lebensmitteln.

Organische Stoffe wie Benzin, Arzneimittel, Pestizide und Polymere haben unsere Lebensqualität verbessert. Andererseits hat die unkontrollierte Beseitigung organischer Chemikalien die Umwelt verschmutzt, was zu der Zerstörung tierischen und pflanzlichen Lebens sowie Verletzungen und Erkrankungen von Menschen geführt hat. Wenn unser Ziel ist, Verbindungen mit guten und nützlichen Eigenschaften zu synthetisieren und ihre Wirkungen zu beeinflussen, müssen wir die Eigenschaften der Verbindungen kennen und ihr Verhalten verstehen. Dies bedeutet, dass wir die Prinzipien der organischen Chemie anwenden müssen.

In diesem Kapitel erfahren wir, wie wir die grundlegenden Vorstellungen der chemischen Struktur und der chemischen Bindung auf organische Moleküle übertragen können. Der größte Teil davon fasst Themen zusammen, die Sie in Modulen zur allgemeinen Chemie bereits kennengelernt haben: chemische Bindungen, Lewis-Formeln und Resonanz, Atom- und Molekülorbitale sowie Bindungsgeometrie.

## Lernziele

- Zusammenhang zwischen Ihrem Grundwissen der allgemeinen Chemie und organischen Molekülen: ionische und kovalente Bindung, Gestalt, die Oktettregel und Lewis-Formeln
- Bedeutung des Coulomb-Gesetzes in der organischen Chemie
- Bedeutung der Verteilung von Elektronendichte
- Zusammenhang zwischen der Zahl der Valenzelektronen und der Stabilisierung der Elemente durch Bindungsbildung
- Resonanzformeln für Strukturen mit Elektronendelokalisation formulieren
- Überblick über die Orbitaldarstellung von Elektronen um den Kern
- Anwenden der Hybridisierung zur Beschreibung der Bindung in einfachen organischen Verbindungen wie Methan
- Zeichnerische Darstellung der dreidimensionalen Strukturen organischer Moleküle

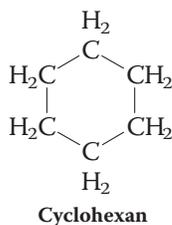
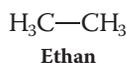
## 1.1 Das Gebiet der organischen Chemie: Ein Überblick

Ein Ziel der organischen Chemie ist es, aus der Struktur eines organischen Moleküls die Reaktionen abzuleiten, die es eingehen kann. Wir können dann die einzelnen Schritte untersuchen, nach denen ein bestimmter Reaktionstyp abläuft, und sind in der Lage, neue Moleküle herzustellen, indem wir diese Reaktionen einsetzen.

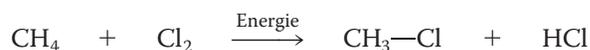
Es ist daher vernünftig, organische Moleküle anhand der in ihnen enthaltenen Unterstrukturen und Bindungen, die ihre chemische Reaktivität bestimmen, einzuteilen. Dabei handelt es sich um Teilstrukturen, die man als **funktionelle Gruppen** bezeichnet. Die Betrachtung der verschiedenen funktionellen Gruppen und ihrer Reaktionen bildet das Aufbauprinzip dieses Lehrbuchs.

### Funktionelle Gruppen bestimmen die Reaktivität organischer Moleküle

Wir beginnen mit den **Alkanen**. Dabei handelt es sich um einfache **Kohlenwasserstoffe**, d. h. organische Verbindungen, die nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bestehen, die durch Einfachbindungen miteinander verknüpft sind. Sie tragen keine funktionellen Gruppen und bilden die Grundgerüste organischer Moleküle. Genau wie bei den anderen Klassen von Molekülen diskutieren wir die systematischen Regeln zu ihrer Benennung, beschreiben ihre Strukturen und untersuchen ihre physikalischen Eigenschaften (Kap. 2). Ein Beispiel für ein Alkan ist das Ethan. Seine strukturelle Beweglichkeit bildet den Ausgangspunkt für eine Zusammenfassung von Thermodynamik und Kinetik. Dem folgt eine Diskussion über die Stärke der Bindungen in Alkanen. Diese Bindungen lassen sich durch Wärme, Licht oder chemische Reagenzien spalten. Als Beispiel für diese Prozesse betrachten wir die Chlorierung von Alkanen (Kap. 3).



#### Eine Chlorierungsreaktion



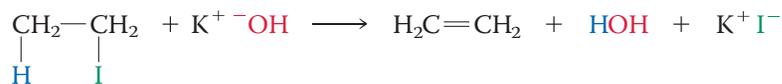
Als Nächstes beschäftigen wir uns mit den cyclischen Alkanen (Kap. 4), in denen die Kohlenstoffatome in einem Ring angeordnet sind. Diese ringförmige Struktur kann zu neuen Eigenschaften und Änderungen in der Reaktivität führen. Ringförmige Kohlenwasserstoffe mit zwei oder mehr Substituenten – entweder auf der gleichen oder auf entgegengesetzten Seiten – bilden die Basis für eine allgemeine Diskussion der **Stereoisomerie**. Stereoisomerie tritt bei Molekülen gleicher Konnektivität, jedoch unterschiedlicher räumlicher Anordnung ihrer Atome auf (Kap. 5).

Danach untersuchen wir die Halogenalkane, unser erstes Beispiel für Moleküle mit einer funktionellen Gruppe: die Kohlenstoff-Halogen-Bindung. Die Halogenalkane gehen zwei Typen von organischen Reaktionen ein: Substitutionen und Eliminierungen (Kap. 6 und 7). Bei einer **Substitutionsreaktion** kann ein Halogenatom durch ein anderes ersetzt werden, bei einer **Eliminierung** können benachbarte Atome unter Bildung einer Doppelbindung aus dem Molekül abgespalten werden.

#### Eine Substitutionsreaktion

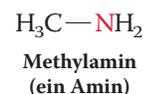
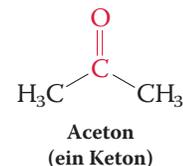
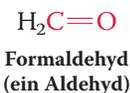


### Eine Eliminierungsreaktion



Ebenso wie die Halogenalkane sind alle Hauptklassen organischer Verbindungen durch eine bestimmte funktionelle Gruppe charakterisiert. So ist beispielsweise die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung die funktionelle Gruppe der Alkine (Kap. 13): Das kleinste Alkin, das Ethin, wird beim autogenen Schweißen verbrannt. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung ist charakteristisch für Aldehyde und Ketone (Kap. 17), Formaldehyd und Aceton sind wichtige Industriechemikalien. Die Gruppe der Amine, zu denen Arzneimittel wie schleimhautabschwellende Substanzen und Amphetamine gehören, enthalten Stickstoff in ihrer funktionellen Gruppe (Kap. 21). Methylamin ist ein Ausgangsmaterial in vielen Synthesen medizinisch wichtiger Verbindungen. Wir werden eine Reihe von Methoden zur Identifizierung dieser molekularen Untereinheiten kennenlernen, einschließlich verschiedener spektroskopischer Methoden (Kap. 10, 11 und 14). Organische Chemiker wenden unterschiedliche spektroskopische Methoden zur Charakterisierung neuer Verbindungen an. All diese Methoden beruhen auf der Absorption elektromagnetischer Strahlung und der Korrelation dieser Information mit strukturellen Einheiten.

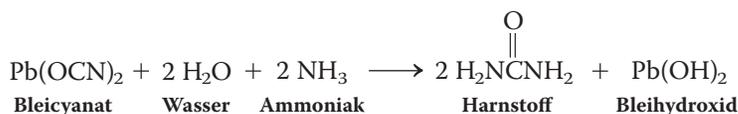
Schließlich beschäftigen wir uns mit einigen wichtigen Klassen organischer Moleküle, die von besonderer Bedeutung in der Biologie und Industrie sind. Viele von ihnen, wie die Kohlenhydrate (Kap. 24) und Aminosäuren (Kap. 26), enthalten mehrere funktionelle Gruppen. Für jede Klasse organischer Moleküle gilt jedoch dasselbe Prinzip: *Die Struktur eines Moleküls bestimmt die Reaktionen, die es eingehen kann.*



## Synthese: Die Herstellung neuer Verbindungen

Die Bezeichnung „organisch“ für Kohlenstoffverbindungen rührt daher, dass man ursprünglich annahm, dass sie nur von lebenden Organismen synthetisiert werden konnten. Im Jahre 1828 bewies Friedrich Wöhler<sup>1)</sup>, dass diese Vorstellung falsch war, indem er das anorganische Salz Bleicyanat in Harnstoff, ein Produkt des Proteinmetabolismus der Säugetiere, überführte (Exkurs 1.1).

### Die Wöhlersche Harnstoffsynthese



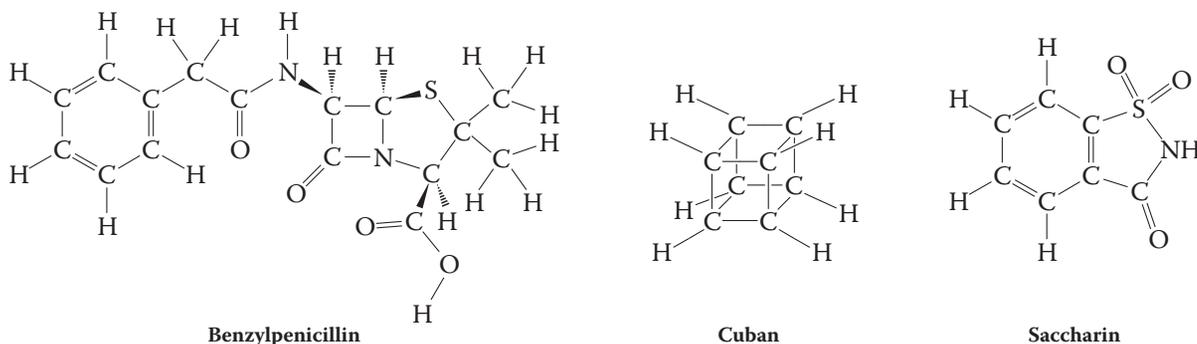
**Synthese**, oder die Herstellung von Verbindungen, ist ein sehr wichtiges Gebiet der organischen Chemie (Kap. 8). Seit Wöhlers Zeiten sind viele Millionen organische Substanzen aus einfacheren Ausgangsverbindungen, sowohl organischen als auch anorganischen, synthetisiert worden.<sup>2)</sup> Unter diesen Substanzen befinden sich Naturstoffe wie die Penicillin-Antibiotika und völlig neue, nicht in der Natur vorkommende Verbindungen. Einige, wie das Cuban, erlauben es dem Chemiker besondere Typen von Bindungen und ungewöhnlicher Reaktivität zu studieren. Andere, wie



Ein Architekt organischer Moleküle bei der Arbeit. [Quelle: Ryan McVay/Getty Images.]

- 1) Friedrich Wöhler (1800–1882), Professor an der Universität Göttingen (Deutschland). In dieser und den folgenden biographischen Anmerkungen geben wir nur den letzten bekannten Wirkungsort einer Person an, auch wenn er oder sie vielleicht große Teile seiner oder ihrer Laufbahn an anderen Stätten verbracht hat.
- 2) Im März 2017 hatte der Chemical Abstracts Service mehr als 127 Millionen chemische Verbindungen und mehr als 67 Millionen Gensequenzen registriert.

der künstliche Süßstoff Saccharin, sind zu einem Bestandteil des täglichen Lebens geworden.



Das Ziel der Synthese ist normalerweise der Aufbau komplexer organischer Moleküle aus einfacheren und leichter zugänglichen Ausgangsstoffen. Damit sie ein Molekül in ein anderes umwandeln können, müssen Chemiker mit den organischen Reaktionen vertraut sein. Sie müssen auch die Beeinflussung dieser Prozesse durch physikalische Parameter, wie Temperatur, Druck, Lösungsmittel und Molekülstruktur, abschätzen können. Dieses Wissen ist bei der Analyse von Reaktionen in lebenden Systemen gleichfalls wertvoll.

Wenn wir die Chemie der einzelnen funktionellen Gruppen kennenlernen, werden wir auch die Methoden entwickeln, mit denen man effiziente Synthesen planen und die Prozesse vorhersagen kann, die in der Natur ablaufen. Aber wie? Um die Antwort zu finden, müssen wir uns die Reaktionen Schritt für Schritt ansehen.

## Reaktionen sind das Vokabular und Mechanismen die Grammatik der organischen Chemie

In einer gewöhnlichen Reaktionsgleichung erscheinen die Ausgangsverbindungen oder **Reaktanten** (auch **Substrate** genannt) und die **Produkte**. Bei der Chlorierungsreaktion die wir oben erwähnt haben, können die Substrate – Methan, CH<sub>4</sub>, und Chlor, Cl<sub>2</sub> – miteinander zu Chlormethan, CH<sub>3</sub>Cl, und Chlorwasserstoff, HCl, reagieren. Die gesamte Umsetzung haben wir als CH<sub>4</sub> + Cl<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>Cl + HCl formuliert. Allerdings kann auch eine so einfache Reaktion wie diese über eine komplizierte Folge von Schritten verlaufen. Die Reaktanten könnten zunächst eine oder mehrere nicht beobachtete Substanzen – nennen wir sie X – gebildet haben, die sich schnell in die beobachteten Produkte umwandeln. Diese Einzelvorgänge, nach denen die Reaktion abläuft, bilden den **Reaktionsmechanismus**. In unserem Beispiel besteht der Mechanismus aus zwei wesentlichen Schritten: CH<sub>4</sub> + Cl<sub>2</sub> → X gefolgt von X → CH<sub>3</sub>Cl + HCl. Jeder Schritt ist entscheidend dafür, ob die Reaktion abläuft oder nicht.

Die oben erwähnte Substanz X ist das Beispiel eines **Zwischenproduktes** oder **Intermediates**, einer Spezies, die sich auf dem Reaktionsweg von den Reaktanten zu den Produkten bildet. Den Mechanismus dieser Chlorierung und die wahre Natur des Zwischenproduktes lernen wir in Kap. 3 kennen.

Wie lassen sich Reaktionsmechanismen bestimmen? Die strenge Antwort auf diese Frage ist, dass wir das nicht können. Alles was wir tun können, ist das Sammeln von Befunden, die mit einer bestimmten Abfolge molekularer Vorgänge in Einklang stehen oder darauf hindeuten („der postulierte Mechanismus“). Um das zu tun, machen wir uns die Tatsache zunutze, dass organische Moleküle nichts anderes sind als Anordnungen miteinander verbundener Atome. Wir werden daher untersuchen, wann und wie schnell sich Bindungen spalten und bilden, wie man sich dies im dreidimensionalen Raum vorzustellen hat und wie Änderungen in der

### Exkurs 1.1 Harnstoff: Vom Urin über die Wöhlersche Synthese bis zum Kunstdünger

Der menschliche Körper scheidet Stickstoff hauptsächlich mit dem Urin aus. Der Harn wird von den Nieren produziert und gelangt dann in die Blase, die sich ab einem Volumen von etwa 200 mL zusammenzieht. Der Mensch scheidet im Durchschnitt etwa 1.5 L Urin täglich aus, und Harnstoff gehört mit etwa 20 g/L zu den Hauptbestandteilen. Als Chemiker (Alchemisten) im 18. Jahrhundert die Ursachen von Nierensteinen untersuchen wollten, versuchten sie, die Bestandteile von Urin durch Kristallisation zu isolieren, scheiterten aber daran, dass das ebenfalls vorhandene Natriumchlorid mit auskristallisierte. William Prout<sup>a)</sup>, einem englischen Chemiker und Arzt, gelang es 1817, reinen Harnstoff herzustellen und dessen exakte Zusammensetzung als  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  zu bestimmen. Prout war ein eifriger Befürworter der damals revolutionären Ansicht, wonach Krankheit eine molekulare Ursache hat und so verstanden werden kann. Diese Sichtweise stand im Widerspruch zu der der sogenannten Vitalisten, die glaubten, dass die Funktionen eines lebenden Organismus von einer „Lebenskraft“ gesteuert werden und nicht mit Chemie (oder Physik) erklärbar sind.

An diesem Disput beteiligte sich Wöhler, ein Anorganiker, der im Jahr 1828 aus Bleicyanat und Ammoniak Ammoniumcyanat,  $\text{NH}_4^+\text{OCN}^-$  (ebenfalls  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) herstellen wollte, aber die gleiche Verbindung erhielt, die Prout als Harnstoff charakterisiert hatte. Wöhler schrieb an einen seiner Mentoren: „Ich kann Harnstoff machen, ohne dazu Nieren oder überhaupt ein Lebewesen nötig zu haben.“ In seiner wegweisenden Arbeit „Über die künstliche Bildung des Harnstoffs“ kommentierte er seine Synthese als bemerkenswert, „als sie ein Beispiel von der künstlichen Erzeugung eines organischen, und zwar sogenannten animalischen, Stoffes aus unorganischen Stoffen darbietet“. Sein weiterer Hinweis auf die Bedeutung des Ergebnisses, wonach eine Verbindung mit der gleichen Elementzusammensetzung wie Ammoniumcyanat völlig andere chemische Eigenschaften haben kann, ist ein Vorläufer der Erkennung von isomeren Verbindungen.

Wöhlers Synthese von Harnstoff zwang die Vitalisten der damaligen Zeit, die Auffassung zu akzeptieren, dass sich einfache organische Verbindungen im Laboratorium herstellen lassen. Wie Sie in diesem Buch lernen werden, hat die Synthese in den darauf folgenden Jahrzehnten weit komplexere Moleküle als Harnstoff hervorgebracht, wovon einige mit selbst reproduzierenden, andere mit „lebensähnlichen“ Eigenschaften ausgestattet sind, so dass sich die Grenzen zwischen Leblosem und Lebendem allmählich auflösen.

Abgesehen von seiner Wirkung im Körper ist Harnstoff wegen seines hohen Stickstoffgehalts ein ideales Düngemittel. Er ist außerdem ein Ausgangsmaterial zur Herstellung von Kunst- und Klebstoffen, Bestandteil mancher Körperpflegemittel und Feuerlöcher sowie eine Alternative zu Steinsalz zum Enteisen von Straßen. Industriell werden jährlich etwa 200 Millionen Tonnen Harnstoff aus Ammoniak und Kohlendioxid hergestellt.



Die Wirkung von Stickstoffdünger auf das Wachstum von Weizen. [Quelle: Nigel Cattlin/Science Source.]

a) Dr. William Prout (1785–1850), Royal College of Physicians, London (England).

Struktur des Substrates das Ergebnis einer Reaktion beeinflussen. Obwohl wir einen Reaktionsmechanismus nicht streng beweisen können, können wir auf diese Weise viele (oder sogar alle) vernünftigen Alternativen ausschließen und den wahrscheinlichsten Mechanismus vorschlagen.

Auf seine Art ist das „Lernen“ und „Benutzen“ der organischen Chemie dem Erlernen und Benutzen einer Sprache sehr ähnlich. Man braucht das Vokabular (d. h. die Reaktionen) um die richtigen Worte verwenden zu können, aber man braucht auch die Grammatik (d. h. die Mechanismen), um einen vernünftigen und verständlichen Satz zustande zu bringen. Keins von beiden führt allein zu vollständigem Wissen und Verständnis, aber zusammen bilden sie ein wirksames Mittel zur Kommunikation, Erklärung und voraussagenden Analyse.

Bevor wir mit unserer Betrachtung der organischen Chemie beginnen, wollen wir einige der Grundlagen der chemischen Bindung wiederholen. Diese Konzepte werden uns beim Verstehen und dem Vorhersagen der chemischen Reaktivität und der physikalischen Eigenschaften von organischen Molekülen hilfreich sein.



Ein beeindruckendes Schauspiel von Ladungsausgleich nach dem Coulomb-Gesetz – mitten im Herzen von Paris. [Quelle: National Oceanic and Atmospheric Administration/ Department of Commerce.]

## 1.2 Coulomb-Kräfte: Eine vereinfachte Betrachtung der Bindung

Die Bindungen zwischen Atomen halten ein Molekül zusammen. Aber was verursacht Bindungen? Eine Bindung bilden zwei Atome nur aus, wenn ihre Wechselwirkung energetisch günstig ist, also, wenn Energie – z. B. Wärme – bei der Bildung der Bindung frei wird. Im Gegenzug muss dieselbe Energiemenge aufgebracht werden, um die Bindung wieder zu brechen.

Die zwei Hauptgründe für das Freiwerden der Energie verbunden mit der Bindungsknüpfung basieren auf dem Coulomb-Gesetz elektrischer Ladungen:

1. Entgegengesetzte Ladungen ziehen sich an (Elektronen werden von Protonen angezogen).
2. Gleichnamige Ladungen stoßen sich ab (Elektronen verteilen sich im Raum).

### Bindungen werden bei gleichzeitiger Coulomb-Anziehung und einem Austausch von Elektronen gebildet

Jedes Atom besteht aus einem Atomkern, der elektrisch neutrale Teilchen, die Neutronen, und positiv geladene Teilchen, die Protonen, enthält. Den Atomkern umgeben negativ geladene Teilchen, die Elektronen, in gleicher Anzahl wie die Protonen, sodass die Ladung insgesamt null ist. Nähern sich zwei Atome an, zieht der positiv geladene Kern des ersten Atoms die Elektronen des zweiten Atoms an; genauso zieht der Kern des zweiten Atoms die Elektronen des ersten Atoms an. Diese Art der Bindung wird im **Coulomb-Gesetz**<sup>3)</sup> beschrieben: Entgegengesetzte Ladungen ziehen sich mit einer Kraft an, die umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstands der Ladungszentren ist.

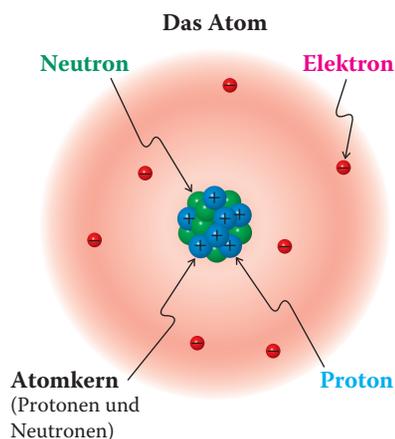
#### Das Coulomb-Gesetz

$$\text{anziehende Kraft} = \text{Konstante} \times \frac{\text{positive Ladung} \times \text{negative Ladung}}{\text{Abstand}^2}$$

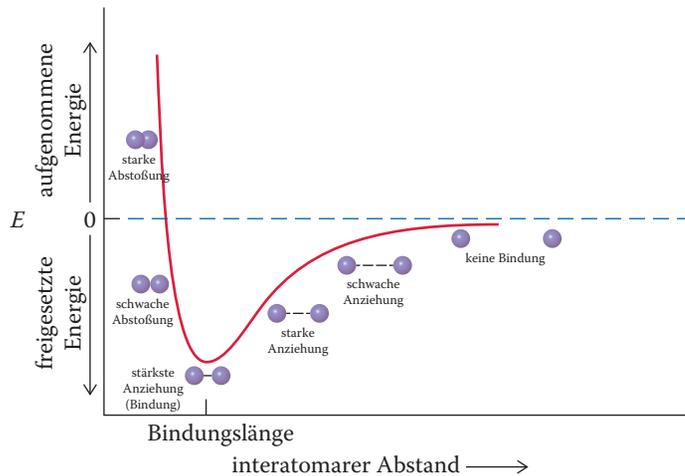
Diese Anziehungskraft bewirkt die Freisetzung von Energie, wenn neutrale Atome zusammengebracht werden. Diese Energie ist die **Bindungsstärke**.

Erreichen die Atome eine bestimmte Nähe, wird keine weitere Energie mehr freigesetzt. Die Distanz der beiden Atomkerne an diesem Punkt nennt man **Bindungslänge** (Abb. 1.1). Bringt man die beiden Kerne noch dichter zusammen, kommt es zu einem starken *Anstieg* der aufzuwendenden Energie. Wie kommt es dazu? Wie oben festgestellt, ziehen sich nur entgegengesetzte Ladungen an, gleichnamige Ladungen stoßen sich ab. Kommen sich die Atome zu nahe, werden die Elektronen-Elektronen- sowie die Kern-Kern-Abstoßung stärker als die Anziehungskräfte. Sind die Kerne in der richtigen Bindungslänge voneinander entfernt, verteilen sich die Elektronen um beide Kerne herum, sodass anziehende und abstoßende Kräfte sich bei maximaler Bindungsstärke ausbalancieren. Der Energieinhalt des Zwei-Atom-Systems ist dann im Minimum, der stabilsten Situation (Abb. 1.2).

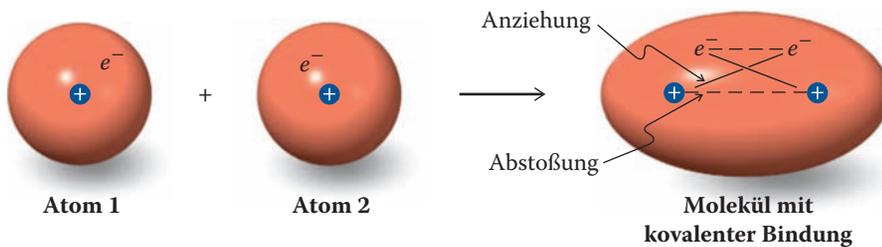
Eine Alternative zu dieser Art der Bindung ist die vollständige Übertragung eines Elektrons von einem Atom auf das andere. Das Ergebnis sind zwei geladene **Ionen**: ein positiv geladenes, das **Kation**, und ein negativ geladenes, das **Anion** (Abb. 1.3). Auch hier basiert die Bindung auf der Coulomb-Anziehung, in diesem Fall zwischen zwei Ionen.



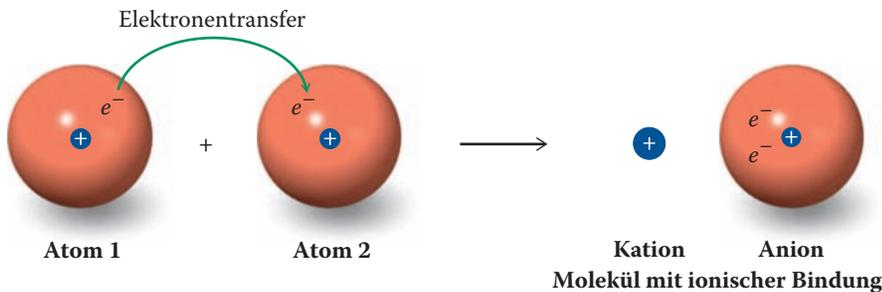
3) Oberstleutnant Charles Augustin de Coulomb (1736–1806), Generalinspekteur an der Universität von Paris (Frankreich).



**Abb. 1.1** Die Änderungen der Energie,  $E$ , die beim Zusammenbringen zweier Atome bis auf dichteste Nähe entstehen. Bei der Entfernung, die als Bindungslänge definiert ist, erreicht die Bindung ihre maximale Stärke.



**Abb. 1.2** Kovalente Bindung. Anziehende (durchgezogene Linien) und abstoßende (gestrichelte Linien) Kräfte in der Bindung zwischen zwei Atomen. Die großen Sphären zeigen den Raum an, den die Elektronen um den Kern herum einnehmen. Die kleinen Kreise mit dem Pluszeichen deuten den Kern an.



**Abb. 1.3** Ionische Bindung. Eine alternative Form der Bindung folgt aus der vollständigen Übertragung eines Elektrons von Atom 1 auf Atom 2; dabei entstehen zwei Ionen, deren entgegengesetzte Ladungen sich anziehen.

Die Coulomb-Bindungsmodelle der einander anziehenden und abstoßenden Ladungen, wie in den Abb. 1.2 und 1.3 zu sehen, sind eine sehr vereinfachte Sicht der Wechselwirkungen beim Entstehen einer Bindung von Atomen. Dennoch erklären sogar diese einfachen Modelle viele Eigenschaften organischer Moleküle. In den nächsten Abschnitten werden wir zunehmend verfeinerte Betrachtungen der Bindungen vornehmen.

## 1.3 Ionische und kovalente Bindungen: Die Oktettregel

Wie wir wissen, beruht die Bindung auf der Anziehung zwischen negativ und positiv geladenen Teilchen. Aber wie funktioniert dieses Konzept in realen Molekülen? Zwei extreme Bindungsarten erklären die Wechselwirkungen zwischen den Atomen in organischen Molekülen:

1. Eine **kovalente Bindung** entsteht durch gemeinsam verwendete Elektronen (wie in Abb. 1.2 gezeigt).
2. Eine **Ionenbindung** beruht auf der elektrostatischen Anziehung von zwei Ionen mit entgegengesetzten Ladungen (wie in Abb. 1.3 gezeigt).

Wir werden sehen, dass viele Atome an Kohlenstoff in einer Weise binden, die zwischen diesen beiden Extremen liegt: Manche Ionenbindungen haben kovalenten Charakter, und manche kovalente Bindungen sind teilweise ionisch (polarisiert).

Welche Faktoren sind für die beiden Bindungsarten verantwortlich? Um diese Frage zu beantworten, kehren wir zu den Atomen und ihrem Aufbau zurück. Wir beginnen mit einem Blick auf das Periodensystem und darauf, wie sich der elektronische Aufbau der Elemente mit zunehmender Ordnungszahl ändert.

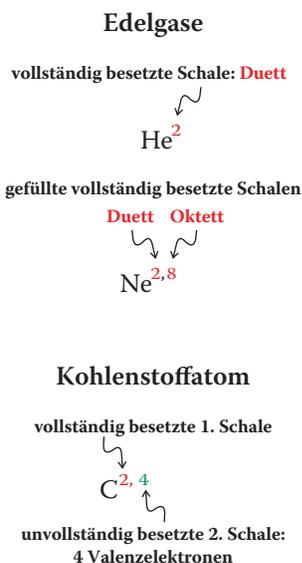
### Das Periodensystem beruht auf der Oktettregel

Das in Tab. 1.1 gezeigte, unvollständige Periodensystem enthält die in organischen Molekülen am häufigsten auftretenden Elemente: Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Sauerstoff (O), Stickstoff (N), Schwefel (S), Chlor (Cl), Brom (Br) und Iod (I). Bestimmte, in der Synthese unverzichtbare und häufig verwendete Reagenzien enthalten Elemente wie Lithium (Li), Magnesium (Mg), Bor (B) und Phosphor (P). (Wenn Sie mit diesen Elementen nicht vertraut sind, sehen Sie sich Tab. 1.1 oder das Periodensystem auf der Umschlaginnenseite an.)

Im Periodensystem sind die Elemente nach ihrer Kernladung (Zahl der Protonen), die der Anzahl der Elektronen entspricht, geordnet. Die Kernladung nimmt mit jedem aufgeführten Element um eins zu. Die Elektronen besetzen Energieniveaus oder „Schalen“, die ein bestimmtes Aufnahmevermögen haben. Beispielsweise hat die erste Schale Platz für zwei Elektronen, die zweite für acht und die dritte für 18. Helium mit zwei Elektronen in seiner Schale sowie die anderen Edelgase mit acht Elektronen (**Oktette** genannt) in ihren äußersten Schalen sind besonders stabil (siehe Schema). Die chemische Reaktivität dieser Elemente ist sehr gering. Alle anderen Elemente (darunter Kohlenstoff, siehe Schema) haben kein Oktett in ihrer äußersten Elektronenschale.

*Atome neigen dazu, Moleküle so zu bilden, dass sie ein Oktett in der äußersten Elektronenschale erhalten und damit Edelgaskonfiguration erreichen.*

Die beiden nächsten Abschnitte behandeln die beiden extremen Möglichkeiten, dieses Ziel zu erreichen: die Bildung rein ionischer oder rein kovalenter Bindungen.



**Tab. 1.1** Partielles Periodensystem.

Periode							Halogene	Edelgase
Erste	H <sup>1</sup>							He <sup>2</sup>
Zweite	Li <sup>2,1</sup>	Be <sup>2,2</sup>	B <sup>2,3</sup>	C <sup>2,4</sup>	N <sup>2,5</sup>	O <sup>2,6</sup>	F <sup>2,7</sup>	Ne <sup>2,8</sup>
Dritte	Na <sup>2,8,1</sup>	Mg <sup>2,8,2</sup>	Al <sup>2,8,3</sup>	Si <sup>2,8,4</sup>	P <sup>2,8,5</sup>	S <sup>2,8,6</sup>	Cl <sup>2,8,7</sup>	Ar <sup>2,8,8</sup>
Vierte							Br <sup>2,8,18,7</sup>	Kr <sup>2,8,18,8</sup>
Fünfte							I <sup>2,8,18,18,7</sup>	Xe <sup>2,8,18,18,8</sup>

*Anmerkung:* Die Hochstellungen bezeichnen die Anzahl der Elektronen in jeder Hauptschale des Atoms.

**Übung 1.1**

- (a) Zeichnen Sie Abb. 1.1 neu für eine schwächere Bindung als die dort dargestellte.  
 (b) Schreiben Sie die Elemente der Tab. 1.1 aus dem Gedächtnis auf. ▲

## In reinen Ionenbindungen werden Elektronenoktette durch Übertragung von Elektronen gebildet

Zwischen Natrium (Na), einem reaktiven Metall, und Chlor (Cl), einem reaktiven Gas, findet eine heftige Reaktion statt, bei der eine stabile Substanz entsteht: Natriumchlorid. In ähnlicher Weise reagiert Natrium mit Fluor (F), Brom (Br) oder Iod (I) zu den entsprechenden Salzen. Andere Alkalimetalle wie Lithium (Li) und Kalium (K) gehen die gleichen Reaktionen ein. Diese Umsetzungen verlaufen erfolgreich, weil beide Reaktionspartner durch die Übertragung von Außenelektronen, **Valenzelektronen** genannt, von den Alkalimetallen auf der linken Seite des Periodensystems zu den Halogenen auf der rechten Seite Edelgascharakter erhalten.

Wir wollen uns ansehen, wie das bei der Ionenbindung in Natriumchlorid geschieht. Warum ist diese Wechselwirkung energetisch günstig? Zuerst wird Energie verbraucht, um ein Elektron aus einem Atom zu entfernen. Diese Energie ist das **Ionisierungspotenzial (IP)** des Atoms. Für gasförmiges Natrium beträgt die Ionisierungsenergie 498 kJ/mol. Umgekehrt kann Energie frei werden, wenn sich ein Elektron an ein Atom anlagert. Für Chlor beträgt diese Energie, die **Elektronenaffinität (EA)**, -347 kJ/mol. Diese beiden Vorgänge führen zur Übertragung eines Elektrons von Natrium auf Chlor. Insgesamt erfordern sie einen Nettoenergieaufwand von  $498 - 347 = 151$  kJ/mol.



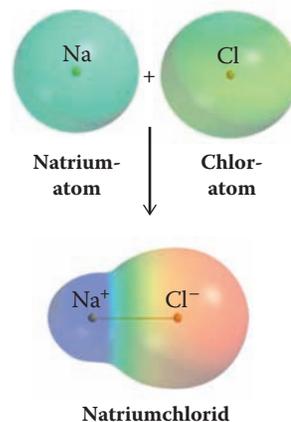
Warum bilden die Atome dann so leicht NaCl? Der Grund ist ihre elektrostatische Anziehung, die sie in einer ionischen Bindung zusammenhält. Bei dem günstigsten Atomabstand (etwa 280 pm in der Gasphase) setzt diese Anziehung (Abb. 1.1) etwa 502 kJ/mol frei. Diese frei werdende Energie reicht aus, um die Reaktion von Natrium mit Chlor energetisch äußerst günstig zu machen ( $+151 - 502 = -351$  kJ/mol).

### Bildung von Ionenbindungen durch Elektronenübertragung



Um elektronische Edelgaskonfigurationen zu erreichen, kann mehr als ein Elektron abgegeben (oder aufgenommen) werden. Magnesium hat beispielsweise zwei Valenzelektronen. Durch Abgabe an einen geeigneten Akzeptor entsteht das zugehörige doppelt geladene Kation  $\text{Mg}^{2+}$  mit der Elektronenkonfiguration von Neon. Auf diese Weise werden die Ionenbindungen typischer Salze gebildet.

Darstellungen elektrostatischer Potenziale veranschaulichen, wie sich die Ladung in Molekülen (neu) verteilt. Diese computergenerierten Darstellungen zeigen nicht nur die Form der „Elektronenwolke“ des Moleküls, sondern stellen auch Abweichungen von der Ladungsneutralität farblich dar. Ein Überschuss an Elektronendichte, beispielsweise eine negative Ladung, wird in Rottönen dargestellt; umgekehrt erscheint eine Verringerung der Elektronendichte, letztlich



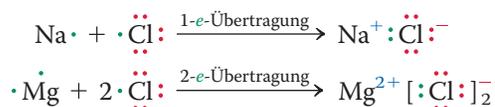
eine positive Ladung, in Blauschattierungen. Ladungsneutrale Regionen werden grün wiedergegeben. Dementsprechend ist in der Abbildung die Reaktion eines Natriumatoms mit einem Chloratom zu  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  dargestellt. Im Produkt erscheint  $\text{Na}^+$  blau,  $\text{Cl}^-$  rot.

Eine zweckmäßigere Art Valenzelektronen darzustellen, ist die Verwendung von Punkten rund um das Elementsymbol. Dabei stehen die Buchstaben für den Atomkern einschließlich aller Elektronen in den inneren Schalen, die zusammen **Schalenkonfiguration** genannt werden.

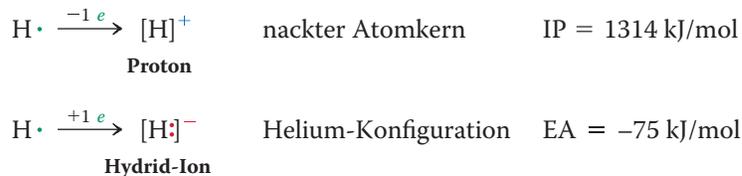
#### Valenzelektronen als Elektronenpunkte



#### Elektronen-Punkt-Darstellung von Salzen



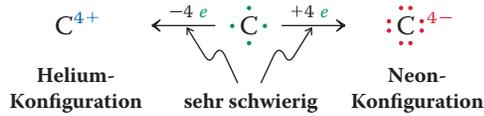
Das Wasserstoffatom ist ein Sonderfall, denn es kann entweder ein Elektron abgeben und zum nackten Atomkern, dem **Proton**, werden, oder unter Aufnahme eines Elektrons ein **Hydrid-Ion**,  $[\text{H}]^-$ , d. h.  $[\text{H}:\text{H}]^-$  mit Helium-Konfiguration bilden. Tatsächlich sind die Hydride von Lithium, Natrium und Kalium ( $\text{Li}^+\text{H}^-$ ,  $\text{Na}^+\text{H}^-$  und  $\text{K}^+\text{H}^-$ ) häufig verwendete Reagenzien.



**Übung 1.2** Zeichnen Sie Elektronenpunktdarstellungen für die ionischen Verbindungen  $\text{LiBr}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{MgS}$ . ▲

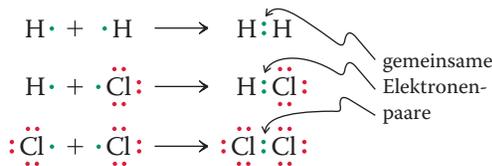
## In kovalenten Bindungen werden Elektronen gemeinsam genutzt, um Oktettkonfigurationen zu erreichen

Die Bildung von Ionenbindungen zwischen zwei gleichen Elementen ist schwierig, weil die Übertragung von Elektronen im Allgemeinen sehr ungünstig ist. Für  $\text{H}_2$  würde beispielsweise die Bildung von  $\text{H}^+\text{H}^-$  einen Energieaufwand von etwa 1255 kJ/mol erfordern. Aus dem gleichen Grund haben auch die Halogene  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  und  $\text{I}_2$  keine Ionenbindung. Das hohe IP von Wasserstoff verhindert auch, dass die Bindungen in den Halogenwasserstoffen ionisch sind. Bei Elementen, die näher an der Mitte des Periodensystems stehen, ist die Bildung von Ionenbindungen ungünstig, weil es zunehmend schwieriger wird, genügend viele Elektronen abzugeben oder aufzunehmen, um die Edelgaskonfiguration zu erreichen. Das ist beim Kohlenstoffatom der Fall, das vier Elektronen abgeben müsste, um die Elektronenstruktur von Helium zu erreichen, oder durch Aufnahme von vier Elektronen eine ähnliche Anordnung wie Neon erhalten würde. Die hohe Ladung, die dabei entstehen würde, macht diese Prozesse energetisch äußerst ungünstig.



Stattdessen wird eine **kovalente Bindung** gebildet: Die Elemente teilen Elektronen miteinander, sodass jedes Atom eine Edelgaskonfiguration erhält. Typische Produkte eines solchen Teilens sind  $\text{H}_2$  und  $\text{HCl}$ . In  $\text{HCl}$  erhält das Chloratom eine Oktettstruktur, indem es eines seiner Valenzelektronen mit dem von Wasserstoff gemeinsam nutzt. Auf ähnliche Weise ist das Chlormolekül,  $\text{Cl}_2$ , zweiatomig, weil beide Atome Oktette erhalten, indem sie zwei Elektronen gemeinsam verwenden. Solche Bindungen werden als **kovalente Einfachbindungen** bezeichnet.

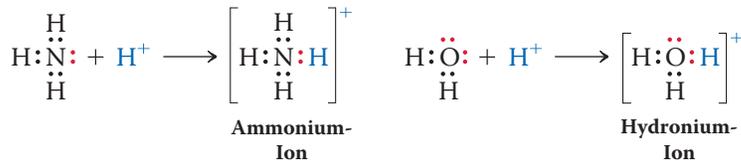
### Elektronen-Punkt-Darstellung kovalenter Einfachbindungen



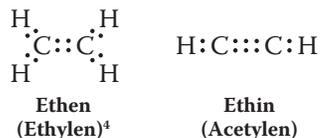
Da das Kohlenstoffatom vier Valenzelektronen hat, muss es vier Elektronen teilen, um die Neonkonfiguration wie in Methan zu erreichen. Stickstoff besitzt fünf Valenzelektronen und benötigt drei zur gemeinsamen Nutzung, wie in Ammoniak, und Sauerstoff mit sechs Valenzelektronen muss nur zwei teilen, wie im Wassermolekül.



Es ist auch möglich, dass nur ein Atom die beiden für eine kovalente Bindung benötigten Elektronen zur Verfügung stellt. Das ist der Fall, wenn sich ein Proton an Ammoniak unter Bildung von  $\text{NH}_4^+$  anlagert oder mit Wasser  $\text{H}_3\text{O}^+$  bildet.



Zum Erreichen einer Edelgaskonfiguration können Atome nicht nur Zweielektronenbindungen (**Einfachbindungen**), sondern auch Vierelektronen- und Sechselektronenbindungen (**Doppel-** und **Dreifachbindungen**) bilden, um Edelgaskonfigurationen zu erreichen. Atome mit mehr als einem gemeinsamen Elektronenpaar finden sich z. B. in Ethen und Ethin.



Die obigen Zeichnungen, in denen Bindungen durch Paare von Elektronenpunkten dargestellt werden, bezeichnet man als **Lewis-Formeln**<sup>5)</sup>. In Abschn. 1.4 werden wir allgemeine Regeln für solche Formeln entwickeln.

4) Bei der Benennung von Molekülen werden zuerst die systematischen Namen (in Abschn. 2.6 eingeführt) angegeben, dann folgen in Klammern die so genannten Trivialnamen, die immer noch häufig verwendet werden.

5) Professor Gilbert N. Lewis (1875–1946), University of California, Berkeley (USA).

**Übung 1.3** Zeichnen Sie Elektronenpunktformeln für  $F_2$ ,  $\underline{CF}_4$ ,  $\underline{CH}_2Cl_2$ ,  $\underline{PH}_3$ ,  $BrI$ ,  $HO^-$ ,  $H_2\underline{N}^-$  und  $H_3\underline{C}^-$ . (Soweit anwendbar, steht das unterstrichene Element im Zentrum des Moleküls). Achten Sie darauf, dass alle Atome Elektronenkonfigurationen von Edelgasen haben. ▲

## In den meisten organischen Bindungen sind die Elektronen nicht gleichmäßig verteilt: Polare kovalente Bindungen

In den beiden vorherigen Abschnitten wurden zwei extreme Bindungsarten vorgestellt, über die Atome eine Edelgaskonfiguration erreichen: die rein ionische und die rein kovalente Bindung. In Wirklichkeit liegt die Art der meisten Bindungen zwischen diesen beiden Extremen: Sie sind **polar kovalent**. So haben die Ionenbindungen in den meisten Salzen etwas kovalenten Charakter, und umgekehrt besitzen die kovalenten Bindungen zu Kohlenstoff einen teilweise ionischen oder polaren Charakter. Bedenken Sie (Abschn. 1.2), dass gemeinsame Elektronen und die Coulomb-Anziehung zur Stabilität einer Bindung beitragen. Wie polar sind polare kovalente Bindungen und welche Richtung hat die Polarität?

Diese Fragen können wir beantworten, indem wir auf das Periodensystem zurückgreifen und berücksichtigen, dass die positive Kernladung der Elemente von links nach rechts zunimmt. So werden die Elemente auf der linken Seite des Periodensystems oft als **elektropositiv**, elektronenabgebend oder „elektronenschiebend“ bezeichnet, weil ihre Elektronen durch den Kern nicht so fest gehalten werden wie die Elektronen der Elemente auf der rechten Seite. Die Elemente auf der rechten Seite des Periodensystems werden als **elektronegat**iv, elektronenaufnehmend oder „elektronenziehend“ bezeichnet. In Tab. 1.2 sind die relativen Elektronegativitäten einiger Elemente aufgeführt. Auf dieser Skala ist Fluor das elektronegativste Element von allen, es hat den Wert 4 erhalten. Sie werden feststellen, dass die Elektronegativitätswerte innerhalb einer Spalte des Periodensystems stetig abnehmen, z. B. von Fluor zu Iod. Dies ist eine Folge des Coulomb-Gesetzes: Wenn die Atome größer werden, sind die umgebenden Elektronen immer weiter vom zugehörigen Kern entfernt und werden daher immer weniger von ihm angezogen.

Bei Betrachtung der Tab. 1.2 wird rasch klar, warum die am stärksten ionischen (am wenigsten kovalenten) Bindungen zwischen den am weitesten außenstehenden Elementen auftreten (z. B. bei Alkalimetallsalzen wie Natriumchlorid). Dagegen werden rein kovalente Bindungen zwischen Atomen gleicher Elektronegativität (d. h. identischen Elementen wie in  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$  usw.) sowie in Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen gebildet. Die meisten kovalenten Bindungen gibt es aber zwischen Atomen unterschiedlicher Elektronegativität, woraus ihre **Polarität** re-

**Tab. 1.2** Elektronegativitäten einiger ausgewählter Elemente.

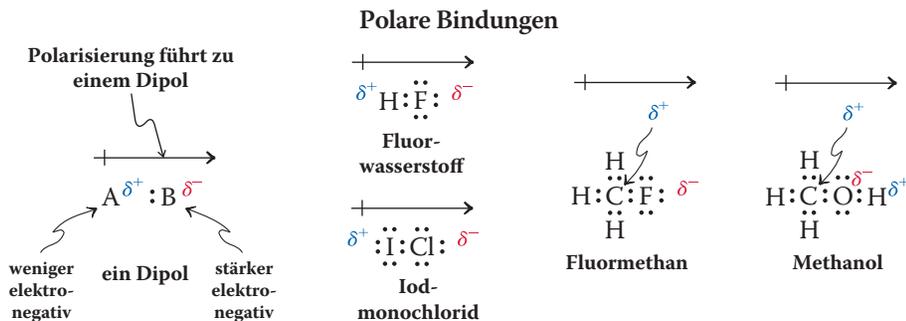
zunehmende Elektronegativität →						
			<b>H</b> 2.2			
<b>Li</b>	<b>Be</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>
1.0	1.6	2.0	2.6	3.0	3.4	4.0
<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>
0.9	1.3	1.6	1.9	2.2	2.6	3.2
<b>K</b>						<b>Br</b>
0.8						3.0
						<b>I</b>
						2.7

↑ zunehmende Elektronegativität

Anmerkung: Von L. Pauling aufgestellte und von A.L. Allred aktualisierte Werte (s. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. **1961**, 17, 215.)

suliert. Die Polarität einer Bindung beruht auf einer Verschiebung des Elektronendichtezentrums in der Bindung in Richtung des elektronegativeren Atoms. Sie wird nur qualitativ angegeben (mit dem griechischen Buchstaben Delta,  $\delta$ ), indem das weniger elektronegative Atom mit einer positiven Partialladung,  $\delta^+$ , und das elektronegativeres Atom mit einer negativen Partialladung,  $\delta^-$ , gekennzeichnet werden. Je mehr sich die Elektronegativitäten unterscheiden, desto größer ist die Ladungstrennung. Als grobe Regel gilt, dass Elektronegativitätsdifferenzen von 0.3 bis 2.0 Einheiten polare kovalente Bindungen anzeigen, kleinere Werte sind dagegen typisch für im Wesentlichen „rein“ kovalente Bindungen und größere Werte für „rein“ ionische Bindungen.

Die Trennung entgegengesetzter Ladungen bezeichnet man als elektrischen **Dipol**. Er wird durch einen Pfeil mit einem Querstrich am Ende symbolisiert, der von der positiven zur negativen Ladung zeigt. Eine polare Bindung kann einem Molekül als Ganzem Polarität verleihen wie in HF, ICl und  $\text{CH}_3\text{F}$ .



In symmetrischen Strukturen können sich die Polaritäten der einzelnen Bindungen aufheben und so zu Molekülen ohne Gesamtpolarität führen, z. B.  $\text{CO}_2$  und  $\text{CCl}_4$  (siehe Schemata).

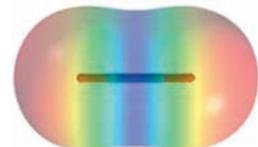
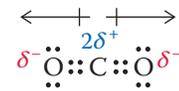
Um zu entscheiden, ob ein Molekül polar ist, müssen wir seine geometrische Gestalt kennen, weil die Gesamtpolarität die Vektorsumme der Bindungsdipole ist. Die Darstellungen der elektrostatischen Potentiale zeigen deutlich die Polarisierung in  $\text{CO}_2$  und  $\text{CCl}_4$ , indem die jeweiligen Kohlenstoffatome mehr blau und die daran gebundenen, elektronegativeren Atome mehr rot gefärbt sind. Zudem ist zu erkennen, wie die Form jedes Moleküls es insgesamt unpolar macht. Bei der Betrachtung von Darstellungen elektrostatischer Potentiale sind zwei Punkte zu beachten: (1) Die Skala, auf der die Farbunterschiede dargestellt werden, kann variieren. Beispielsweise wird für die gezeigten Moleküle, die nur Partialladungen haben, eine wesentlich empfindlichere Skala verwendet als für die Darstellung von NaCl weiter oben in diesem Abschnitt, dessen Atome ganze Ladungen tragen. Es kann also irreführend sein, die Darstellungen der elektrostatischen Potentiale einer Gruppe von Molekülen mit denen einer elektronisch ganz anderen Gruppe zu vergleichen. Wenn nichts anderes erwähnt ist, werden die meisten organischen Strukturen in diesem Buch auf einer relativen Skala dargestellt. (2) Aufgrund der Art und Weise, mit der das Potenzial an jedem Punkt berechnet wird, enthält es Beiträge aus allen Kernen und Elektronen in der Umgebung. Daher ist die Farbe der räumlichen Bereiche um einzelne Kerne nicht einheitlich.

## Die geometrische Gestalt von Molekülen beruht auf der Abstoßung der Valenzelektronen

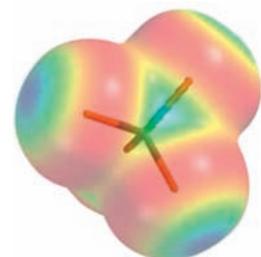
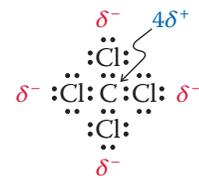
Moleküle nehmen Formen an, in denen die Abstoßung der Elektronen (zu denen sowohl bindende als auch nicht bindende Elektronen gehören) minimiert ist. In zweiatomigen Verbindungen wie  $\text{H}_2$  oder LiH gibt es nur ein bindendes Elektronenpaar und daher nur eine mögliche Anordnung der beiden Atome. Beryllium-

## Moleküle können polare Bindungen enthalten und dennoch kein Gesamt-Dipolmoment aufweisen

Dipole heben sich auf



Kohlendioxid



Tetrachlormethan

## Darstellung des elektrostatischen Potentials

### Farbskala

am stärksten negativ

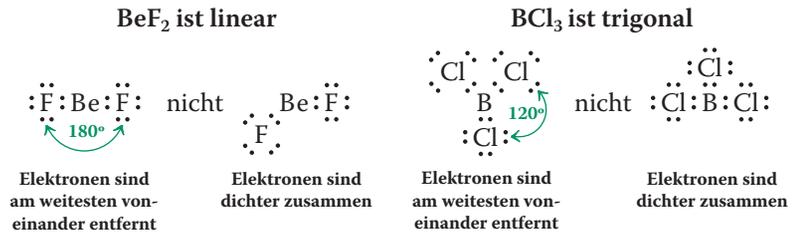
( $\delta^-$ )



am stärksten positiv

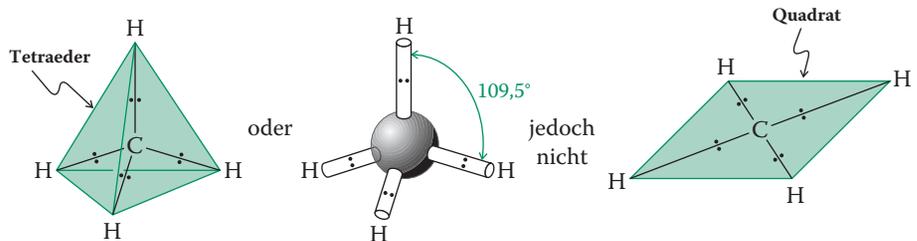
( $\delta^+$ )

fluorid,  $\text{BeF}_2$ , ist dagegen dreiatomig. Ist es gebogen oder linear? In einer **linearen** Struktur ist die Elektronenabstoßung am geringsten, weil die bindenden und nicht bindenden Elektronen bei einem Winkel von  $180^\circ$  soweit wie möglich voneinander entfernt sind.<sup>6)</sup> Auch für andere Derivate des Berylliums sowie für andere Elemente in der gleichen Gruppe des Periodensystems ist Linearität zu erwarten.



In Bortrichlorid ermöglichen die drei Valenzelektronen des Bors die Bildung kovalenter Bindungen mit drei Chloratomen. Die Elektronenabstoßung erzwingt eine regelmäßige **trigonale** Anordnung, d. h., die drei Halogenatome befinden sich in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks mit dem Boratom im Zentrum, sodass die bindenden (und nicht bindenden) Elektronenpaare der jeweiligen Chloratome bei einem Winkel von  $120^\circ$  maximalen Abstand voneinander haben. Auch von anderen Borderivaten und analogen Verbindungen mit anderen Elementen in der gleichen Gruppe des Periodensystems sind trigonale Strukturen zu erwarten.

Bei der Anwendung dieses Prinzips auf das Kohlenstoffatom wird deutlich, dass Methan,  $\text{CH}_4$ , **tetraedrisch** sein muss. Platziert man die vier Wasserstoffatome in die Spitzen eines Tetraeders, wird die Elektronenabstoßung der zugehörigen bindenden Elektronenpaare minimiert.



Diese Methode zur Bestimmung der Molekülgestalt durch Minimierung der Elektronenabstoßung wird als VSEPR-Modell (VSEPR: valence-shell electron-pair repulsion, Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung) bezeichnet. Beachten Sie, dass wir Moleküle wie  $\text{BCl}_3$  oder  $\text{CH}_4$  oft so zeichnen, als wären sie eben und hätten  $90^\circ$ -Winkel. Diese Darstellung dient ausschließlich dem einfacheren Zeichnen. Verwechseln sie diese zweidimensionalen Zeichnungen nicht mit den wahren dreidimensionalen Molekülgeometrien (trigonal für  $\text{BCl}_3$  und tetraedrisch für  $\text{CH}_4$ ).

**Übung 1.4** Zeigen Sie die Bindungspolaritäten in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SCO}$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{IBr}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , indem Sie die Ladungstrennung mit Dipolpfeilen kennzeichnen. (Setzen Sie bei den letzten vier Beispielen das Kohlenstoffatom in das Molekülzentrum.) ▲

**Übung 1.5** Ammoniak,  $\text{:NH}_3$ , ist nicht trigonal, sondern pyramidal mit Bindungswinkeln von  $107.3^\circ$ . Wasser,  $\text{H}_2\text{O}$ , ist nicht linear, sondern gebogen ( $104.5^\circ$ ). Warum? (**Hinweis:** Berücksichtigen Sie die Wirkung der nicht bindenden Elektronenpaare.) ▲

6) Das gilt nur in der Gasphase. Bei Raumtemperatur ist  $\text{BeF}_2$  ein (in Kernreaktoren verwendeter) Feststoff, der als komplexes Netzwerk aus miteinander verknüpften Be- und F-Atomen und nicht als eindeutig lineare dreiatomige Struktur vorliegt.

**Wir fassen zusammen** Es gibt zwei extreme Arten der Bindung, die ionische und die kovalente. Bei beiden erfolgt der Energiegewinn aus Coulomb-Kräften und dem Erreichen von Edelgaskonfigurationen. Die meisten Bindungen lassen sich besser als zwischen diesen beiden Extremen liegend beschreiben: die polar kovalenten (oder kovalent ionischen) Bindungen. Polarität von Bindungen kann zu polaren Molekülen führen. Das Ergebnis hängt von der Geometrie des Moleküls ab. Sie wird auf einfache Weise dadurch bestimmt, dass die Anordnung von Bindungen und nicht bindenden Elektronen die Elektronenabstoßung minimiert.

## 1.4 Elektronenpunktdarstellung von Bindungen: Lewis-Formeln

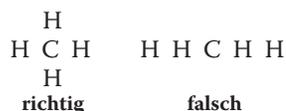
Lewis-Formeln sind wichtig, um die Geometrie und die Polarität (damit auch die Reaktivität) organischer Verbindungen vorherzusagen. Zu diesem Zweck werden wir sie im Buch auch immer wieder heranziehen. In diesem Abschnitt geht es um die Regeln, nach denen die Formeln korrekt geschrieben werden und wie die Valenzelektronen berücksichtigt werden.

### Zur Orientierung – Zeichnen von Lewis-Formeln

Das Zeichnen korrekter Lewis-Formeln ist einfach, wenn man die folgenden Regeln befolgt:

#### Regel 1

*Zeichnen Sie das Molekülgerüst.* Nehmen wir als Beispiel Methan. Das Molekül weist vier an ein zentrales Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatome auf.



#### Regel 2

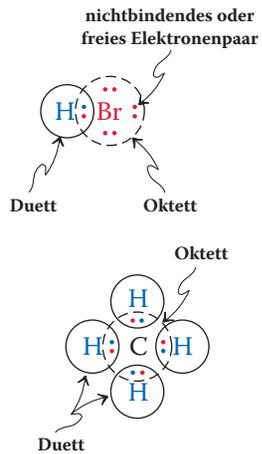
*Ermitteln Sie die Anzahl verfügbarer Valenzelektronen.* Addieren Sie die Anzahl der Valenzelektronen der beteiligten Atome. Bei geladenen Atomen (Anionen oder Kationen) muss man aufpassen, denn die der Ladung entsprechende Anzahl von Elektronen muss addiert oder subtrahiert werden.

CH <sub>4</sub>	4 H	4 × 1 Elektron = 4 Elektronen	HBr	1 H	1 × 1 Elektron = 1 Elektron
	1 C	1 × 4 Elektronen = 4 Elektronen		1 Br	1 × 7 Elektronen = 7 Elektronen
		Summe: 8 Elektronen			Summe: 8 Elektronen
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	3 H	3 × 1 Elektron = 3 Elektronen	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2 H	2 × 1 Elektron = 2 Elektronen
	1 O	1 × 6 Elektronen = 6 Elektronen		1 N	1 × 5 Elektronen = 5 Elektronen
	Ladung	+1 = -1 Elektron	Ladung	-1 = +1 Elektron	
		Summe: 8 Elektronen			Summe: 8 Elektronen

#### Regel 3 (Oktettregel)

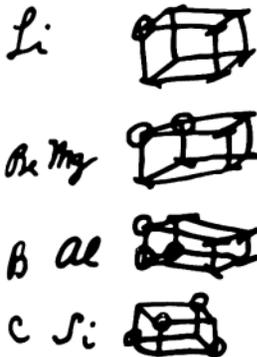
*Verteilen Sie auf jede kovalente Bindung zwei Elektronen, sodass sich möglichst viele Atome mit acht Außenelektronen ergeben – mit Ausnahme von Wasserstoff, der zwei Außenelektronen benötigt.* Beachten Sie, dass Sie nur die nach Regel 2 bestimmte Anzahl von Elektronen zur Verfügung haben! Elemente aus der rechten Hälfte des Periodensystems der Elemente tragen oft zusätzlich **freie Elektronenpaare**, die nicht an Bindungen beteiligt sind.

Wir wollen als Beispiel Bromwasserstoff betrachten (siehe Schema). Durch das gemeinsame Elektronenpaar hat das Wasserstoffatom zwei Valenzelektronen („Duett“), das Bromatom hat acht Valenzelektronen („Oktett“), denn es verfügt noch über drei freie



### Wirklich?

In der Entwicklung seiner Ideen zur chemischen Bindung hat Gilbert Lewis zunächst „kubische Atome“ gezeichnet, in welchen die Elektronen an den acht Ecken eines Würfels positioniert waren:



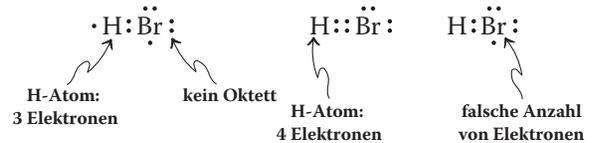
Zeichnung kubischer Atome von G.N. Lewis, 1902. [Quelle: J.F. Kennedy Library, California State University.]

Elektronenpaare. Demgegenüber verschaffen die vier C–H-Bindungen im Methan den Wasserstoffatomen je zwei Valenzelektronen, und gleichzeitig hat das Kohlenstoffatom ein komplettes Oktett. Im Folgenden werden Beispiele für richtige und falsche Lewis-Formeln gegeben.

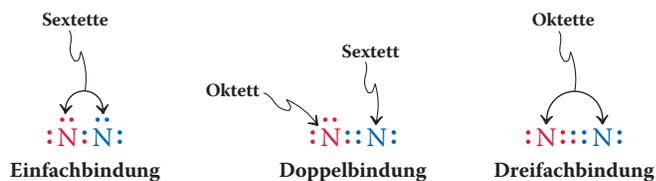
#### richtige Lewis-Formel



#### falsche Lewis-Formeln

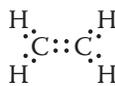


Es kommt vor, dass die Oktettregel allein durch die Bildung von Einfachbindungen nicht erfüllt werden kann. In solchen Fällen muss man prüfen, ob man Doppelbindungen (mit zwei gemeinsamen Elektronenpaaren) oder Dreifachbindungen (mit drei gemeinsamen Elektronenpaaren) formulieren kann. So hat beispielsweise das Stickstoffmolekül,  $\text{N}_2$ , insgesamt zehn Valenzelektronen. Wären beide Stickstoffatome nur mit einer Einfachbindung N–N verbunden, hätten sie beide nur Elektronensextette. Wenn man eine Doppelbindung formuliert, hätte nur ein Stickstoffatom ein Oktett. Erst mit einer Dreifachbindung haben beide Stickstoffatome Elektronenoktette. Die Gesamtzahl der in einem Molekül benötigten Bindungen, bei der jedes Atom ein Oktett (oder Duett) erhält, lässt sich mit einer einfachen Methode ermitteln: Zählen Sie zunächst den „Bestand“ an verfügbaren Elektronen (Regel 2) und danach den gesamten „Bedarf“ an Elektronen, d. h. zwei Elektronen für jedes Wasserstoffatom und acht Elektronen für jedes andere Element. Subtrahieren Sie dann den „Bestand“ vom „Bedarf“ und dividieren Sie durch zwei. Für das  $\text{N}_2$ -Molekül ist der Bedarf 16, der Bestand zehn Elektronen, damit ist die Zahl der Bindungen drei.



Hier einige weitere Beispiele für Moleküle mit Doppel- und Dreifachbindungen:

#### richtige Lewis-Formeln



Ethen  
(Ethylen)



Ethin  
(Acetylen)



Formaldehyd

In der Praxis hat sich das folgende Vorgehen bewährt: Zunächst verbindet man alle aneinander gebundenen Atome durch Einfachbindungen (d. h. gemeinsame Elektronenpaare). Die verbleibenden Elektronen bilden freie Elektronenpaare, sodass die Anzahl an Oktetten maximiert wird. Wenn dann immer noch Atome ohne vollständiges Oktett vorliegen, müssen freie Elektronenpaare in gemeinsame Elektronenpaare zweier Atome – also Mehrfachbindungen – umgeändert werden, bis alle Atome Oktette aufweisen (siehe Verständnisübungen 1.7, 1.23 und 1.24).

**Übung 1.6** Zeichnen Sie die Lewis-Formeln der folgenden Moleküle: HI,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , HSSH,  $\text{SiO}_2$  (OSiO),  $\text{O}_2$ ,  $\text{CS}_2$  (SCS). ▲

**Regel 4**

Weisen Sie die (formalen) Ladungen des Moleküls einzelnen Atomen zu. Jedes freie Elektronenpaar steuert zur Zählung der Elektronen zwei Elektronen bei, jedes gemeinsame Elektronenpaar eines. Wenn die so errechnete Elektronenzahl von der der Außenelektronen des freien Atoms abweicht, ist dieses Atom geladen. Die Ladung berechnet sich folgendermaßen:

$$\begin{aligned} \text{formale Ladung} = & \left( \begin{array}{l} \text{Anzahl der Außenelektronen} \\ \text{des freien neutralen Atoms} \end{array} \right) \\ & - \left( \begin{array}{l} \text{Anzahl der nicht bindenden} \\ \text{Elektronen in freien} \\ \text{Elektronenpaaren im Molekül} \end{array} \right) \\ & - 0.5 \left( \begin{array}{l} \text{Anzahl der bindenden} \\ \text{Elektronen in gemeinsamen} \\ \text{Elektronenpaaren im Molekül} \end{array} \right) \end{aligned}$$

oder einfach

$$\begin{aligned} \text{formale Ladung} = & \text{Anzahl der Valenzelektronen} \\ & - \text{Anzahl der Elektronen in freien Elektronenpaaren} \\ & - 0.5 \times (\text{Anzahl der bindenden Elektronen}) \end{aligned}$$

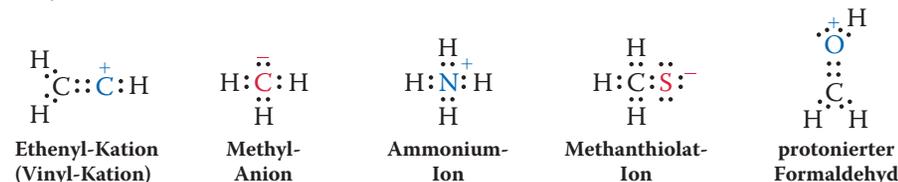
Der Grund für die Bezeichnung *formal* ist, dass die Ladung in Molekülen nicht auf einem Atom lokalisiert, sondern in unterschiedlichem Umfang auf seine Umgebung verteilt ist.

Welches Atom im Hydronium-Ion trägt z. B. die positive Ladung? Jedes Wasserstoffatom hat eine Elektronenzahl von eins aus dem bindenden, gemeinsamen Elektronenpaar mit dem Sauerstoffatom. Da dies der Elektronenzahl im freien, nicht gebundenen Wasserstoffatom entspricht, ist die (formale) Ladung eines jeden der Wasserstoffatome null. Die Elektronenzahl des Sauerstoffatoms im Hydronium-Ion beträgt

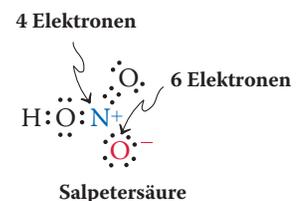
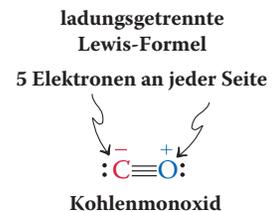
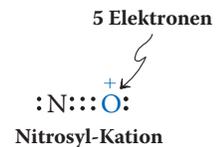
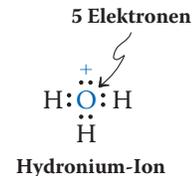
$$2 \text{ (für das freie Elektronenpaar)} + 3 \text{ (die Hälfte von sechs bindenden Elektronen)} = 5.$$

Das ist ein Elektron weniger gegenüber dem freien Sauerstoffatom, das sechs Valenzelektronen hat. Demnach beträgt die Ladung des Sauerstoffatoms im Hydronium-Ion +1. Daher wird die positive Ladung dem Sauerstoffatom zugeordnet.

Ein anderes Beispiel ist das Nitrosyl-Kation,  $\text{NO}^+$ : Ein freies Elektronenpaar ist am Stickstoffatom lokalisiert, die beiden Atome werden durch eine Dreifachbindung zusammengehalten. Damit ergibt sich für das Stickstoffatom eine Elektronenzahl von fünf, was der Zahl der Valenzelektronen des freien Atoms entspricht. Daher trägt das Stickstoffatom keine Ladung. Auch für das Sauerstoffatom ergibt sich eine Elektronenzahl von fünf. Da Sauerstoff als freies Atom jedoch sechs Valenzelektronen aufweist, um neutral zu sein, ist das Sauerstoffatom im  $\text{NO}^+$  einfach positiv (+1) geladen. Hier noch weitere Beispiele:



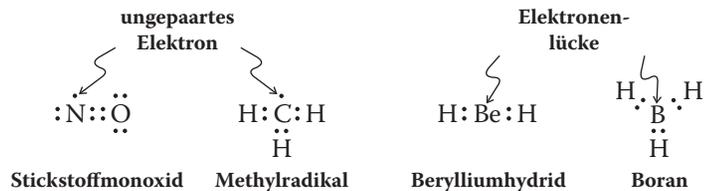
Manchmal führt die Anwendung der Oktettregel sogar in neutralen Molekülen zu Ladungen an einzelnen Atomen; man nennt derartige Lewis-Formeln **ladungsgetrennt**. Bei Kohlenmonoxid (CO) und einigen Molekülen mit Stickstoff-Sauerstoff-Bindungen, beispielsweise Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ), kommt es zu einer solchen Ladungstreuung.



## Die Oktettregel wird nicht immer befolgt

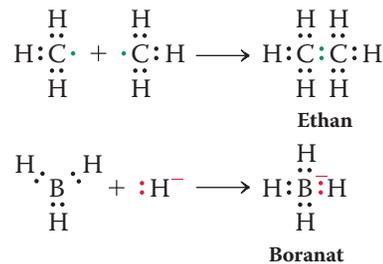
Die Oktettregel gilt streng für die Elemente der zweiten Periode des Periodensystems der Elemente, sofern insgesamt eine ausreichende Zahl von Valenzelektronen vorhanden ist. Daher sind drei Ausnahmen in Betracht zu ziehen:

**Ausnahme 1** Ihnen wird nicht entgangen sein, dass die Formeln, die als „richtige“ Lewis-Formeln eingestuft wurden, immer eine gerade Anzahl von Elektronen enthielten: Alle Elektronen befanden sich entweder in freien Elektronenpaaren oder in gemeinsamen bindenden Elektronenpaaren. Das ist in Molekülen mit einer ungeraden Elektronenzahl nicht möglich, beispielsweise im Stickstoffmonoxid (NO) oder im neutralen Methyl (Methylradikal  $\cdot\text{CH}_3$ , s. Abschn. 3.1).

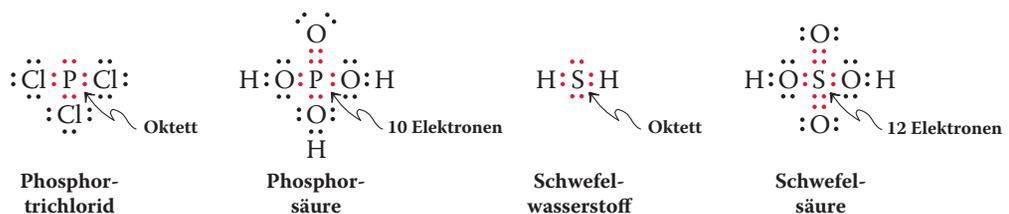


**Ausnahme 2** Einige Verbindungen sogenannter „früher“ Elemente der zweiten Periode, d. h., die Elemente in der linken Hälfte des Periodensystems wie  $\text{BeH}_2$  oder  $\text{BH}_3$ , haben zu wenig Valenzelektronen, um der Oktettregel zu genügen.

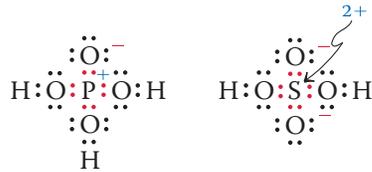
Verbindungen, die unter die Ausnahmen 1 und 2 fallen, zeigen als Konsequenz der fehlenden Oktettkonfiguration ein besonderes Verhalten: Sie sind besonders reaktiv und reagieren meist zu Verbindungen, die die Oktettregel erfüllen. So dimerisiert das Methylradikal  $\cdot\text{CH}_3$  spontan zu Ethan,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ , und  $\text{BH}_3$  reagiert mit dem Hydrid-Ion  $\text{H}^-$  unter Bildung von Tetrahydridoborat,  $\text{BH}_4^-$  (Boranat).



**Ausnahme 3** Die vorstehenden Ausnahmen zeigen, dass es Moleküle gibt, in welchen Atome weniger als acht Elektronen in ihrer Umgebung haben (oder im Falle des Wasserstoffs weniger als zwei, wie in  $\text{H}^+$ ), jedoch können wir für Elemente der zweiten Periode das Oktett nicht überschreiten. Jenseits der zweiten Periode des Periodensystems der Elemente gilt das Lewis-Modell jedoch nicht streng: Diese Elemente können durchaus mehr als acht Valenzelektronen aufweisen. Man spricht hier von einer **Oktetterweiterung**. Phosphor und Schwefel, die höheren Homologen des Stickstoffs bzw. des Sauerstoffs, können nicht nur drei- bzw. zweiwertig mit entsprechenden Oktett-Lewis-Formeln auftreten, sondern sie können auch unter Oktetterweiterung höherwertige Verbindungen wie die bekannten Phosphor- und Schwefelsäuren bilden. Hier einige Beispiele von Verbindungen mit Oktett und mit Oktetterweiterung:



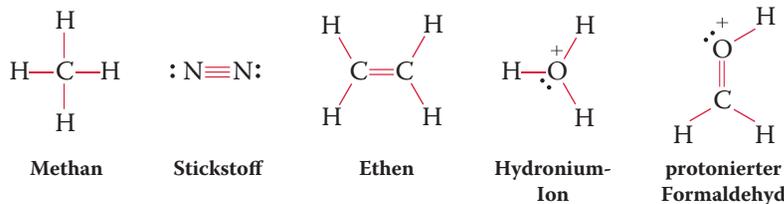
Eine Erklärung dieser Oktetterweiterung ist mithilfe einer quantenmechanischen Beschreibung des Atombaus möglich (Abschn. 1.6). Man kann dennoch oft bei solchen Verbindungen dipolare Formeln zeichnen, die der Oktettregel folgen (s. Abschn. 1.5). In der Tat zeigen strukturelle Daten und theoretische Berechnungen, dass diese Formeln in unterschiedlichem Ausmaß zum Gesamtbild solcher Moleküle beitragen.



## Kovalente Bindungen werden als gerade Linien gezeichnet

Kovalente Bindungen lassen sich einfacher darstellen, indem die aneinander gebundenen Atome durch gerade Striche verbunden werden. Einfachbindungen werden durch einen Strich, Doppelbindungen durch zwei und Dreifachbindungen durch drei gerade Striche zwischen den Atomen symbolisiert. Freie Elektronenpaare stellt man als Punkte dar oder lässt sie einfach weg. Diese Darstellung wurde zuerst von dem deutschen Chemiker August Kekulé<sup>7)</sup> vorgeschlagen, lange bevor man die Elektronen entdeckte; Formeln dieses Typs werden daher bisweilen als **Kekulé-Formeln** bezeichnet.

### Gerade Linien als kovalente Bindungen



### Verständnisübung 1.7 Arbeiten mit den Konzepten: Das Zeichnen von Lewis-Formeln

Zeichnen Sie die Lewis-Formeln von HClO<sub>2</sub> (HOClO), und weisen Sie den Atomen eventuelle Ladungen zu.

#### Strategie

Zum Lösen einer solchen Aufgabe folgt man am besten schrittweise den in diesem Abschnitt gegebenen Regeln für das Zeichnen von Lewis-Formeln.

#### Lösung

**Regel 1** Das Molekülgerüst ist als nicht verzweigt angegeben.

**Regel 2** Bestimmen Sie die Anzahl der Valenzelektronen:

$$H = 1, \quad 2 O = 12, \quad Cl = 7, \quad \text{Summe} = 20$$

**Regel 3** Wie viele Bindungen (gemeinsame Elektronenpaare) brauchen wir? Es sind 20 Elektronen vorhanden; der Bedarf an Elektronen beträgt 2 für H und  $3 \times 8 = 24$  für die anderen drei Atome, insgesamt 26 Elektronen. Wir benötigen daher  $(26 - 20)/2 = 3$  Bindungen.

7) Professor F. August Kekulé von Stradonitz (1829–1896), Universität Bonn (Deutschland).

Um alle Valenzelektronen entsprechend der Oktettregel zu verteilen, verknüpfen wir zuerst alle Atome durch Zweielektronenbindungen,  $\text{H}:\text{O}:\text{Cl}:\text{O}$ , wofür sechs Elektronen verbraucht werden. Danach verteilen wir die übrigen 14 Elektronen so, dass alle Nichtwasserstoffatome Oktette erhalten, wobei wir (willkürlich) bei dem linken Sauerstoffatom beginnen. Hierfür werden nacheinander vier, vier und sechs Elektronen benötigt, wobei Oktettstrukturen resultieren, ohne dass weitere Elektronen geteilt werden müssen:



**Regel 4** Wir bestimmen eventuell vorhandene formale Ladungen, indem wir mögliche Unterschiede zwischen der „effektiven“ Valenzelektronenzahl um jedes Atom in dem von uns ermittelten Molekül und der Zahl seiner Außenelektronen im isolierten Atom feststellen. Für H in HOClO ist die Valenzelektronenzahl eins, also die gleiche wie im H-Atom, damit ist es im Molekül neutral. Für das benachbarte Sauerstoffatom sind die beiden Werte mit sechs ebenfalls gleich. Für Cl beträgt die effektive Elektronenzahl sechs, aber das neutrale Atom benötigt sieben. Demnach trägt Cl eine positive Ladung. Für das endständige O-Atom betragen die Elektronenzahlen sieben (im Molekül) und sechs (im neutralen Atom), sodass es eine negative Ladung erhält. Das Endergebnis ist somit




---

### Übung 1.8 Versuchen Sie es selbst

Zeichnen Sie Lewis-Formeln der folgenden Moleküle einschließlich der Ladungen, die einzelne Atome tragen (die Reihenfolge der Verknüpfung ist in Klammern angegeben, wenn sie aus der üblichen Schreibweise nicht eindeutig hervorgeht):  $\text{SO}$ ,  $\text{F}_2\text{O}$  (FOF),  $\text{BF}_3\text{NH}_3$  ( $\text{F}_3\text{BNH}_3$ ),  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$  ( $\text{H}_3\text{COH}_2^+$ ),  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{C}_2^{2-}$ . (**Achtung:** Um Lewis-Formeln richtig zeichnen zu können, müssen Sie unbedingt wissen, wie viele Valenzelektronen zu jedem Atom gehören. Wenn Sie diese Zahl nicht kennen, *schlagen Sie sie nach*, bevor Sie anfangen. Ist die Struktur geladen, dann müssen Sie die Gesamtzahl der Valenzelektronen entsprechend anpassen. So muss eine Verbindung mit der Ladung  $-1$  ein Elektron mehr haben als die Summe aller Valenzelektronen der beteiligten Atome.)

**Wir fassen zusammen** In Lewis-Formeln werden Bindungen durch Elektronenpunkte oder gerade Striche dargestellt. Wenn möglich, werden sie so gezeichnet, dass Wasserstoff ein Elektronenduet und andere Atome ein Elektronenoktett erhalten. Jedem Atom wird durch Bestimmung seiner Elektronenzahl eine Ladung zugewiesen.

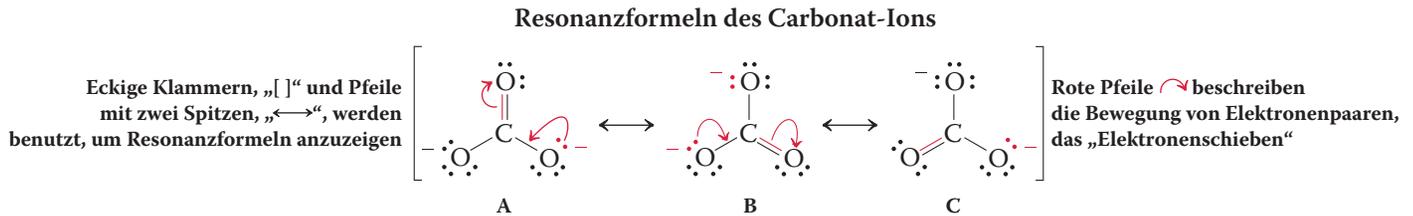
## 1.5 Resonanzformeln

Als Nächstes wollen wir eine Gruppe von Molekülen betrachten, die sich nicht nur durch eine einzige, sondern durch *mehrere* richtige Lewis-Formeln beschreiben lassen.

### Das Carbonat-Ion lässt sich durch mehrere richtige Lewis-Formeln beschreiben

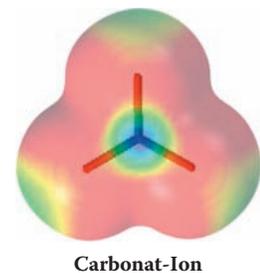
Lassen Sie uns das Carbonat-Ion betrachten. Entsprechend unseren Regeln können wir eine Lewis-Formel (A) zeichnen, in der jedes Atom ein Elektronenoktett besitzt. In dieser Formel befinden sich die beiden negativen Ladungen auf den beiden unteren Sauerstoffatomen. Das dritte Sauerstoffatom an der Spitze ist neutral

und durch eine Doppelbindung an das zentrale Kohlenstoffatom gebunden. Aber warum haben wir gerade die beiden unteren Sauerstoffatome als Ladungsträger ausgewählt? Dafür gibt es überhaupt keinen Grund, diese Entscheidung ist völlig willkürlich. Formeln (B) oder (C) sind zur Beschreibung des Carbonat-Ions ebenso geeignet. Alle drei Lewis-Formeln sind äquivalent, man bezeichnet sie als **Resonanzformeln** oder als **mesomere Grenzformeln**.



Die einzelnen Resonanzformeln sind durch Pfeile mit zwei Spitzen verbunden und werden als Gruppe in eckige Klammern gesetzt. Charakteristisch für diese Formeln ist, dass sie nur durch Elektronenpaarbewegungen (mit roten Pfeilen angedeutet) ineinander überführbar sind, während die Positionen der Atome im Molekül unverändert bleiben. Beachten Sie, dass wir bei der Überführung von (A) in (B) und danach in (C) jeweils zwei Elektronenpaare verschieben müssen. Solche Elektronenverschiebungen lassen sich durch gebogene Pfeile darstellen, eine Methode, die informell als „Elektronenschieben“ bezeichnet wird.

Die Verwendung von gebogenen Pfeilen zur Darstellung von Elektronenpaarbewegungen ist ein nützliches Verfahren, das uns vor dem häufig gemachten Fehler bewahrt, beim Zeichnen von Resonanzformeln die Gesamtzahl der Elektronen zu verändern. Es dient außerdem dazu, die Spur der Elektronen bei der Formulierung von Mechanismen zu verfolgen (Abschn. 2.2 und 6.3).

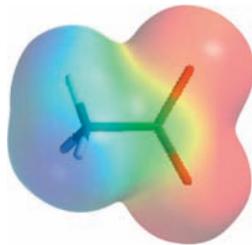
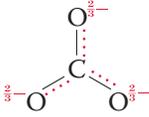


## Wie sieht nun die wahre Struktur des Carbonat-Ions aus?

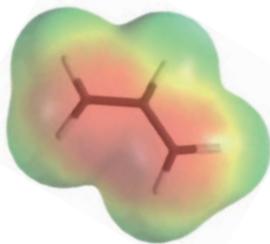
Liegen im Carbonat-Ion nun tatsächlich ein nicht geladenes Sauerstoffatom, das an das Kohlenstoffatom durch eine Doppelbindung gebunden ist, und zwei negativ geladene Sauerstoffatome – jedes durch eine Einfachbindung gebunden – vor, wie es die Lewis-Formel suggeriert? Oder, um es anders auszudrücken, sind (A), (B) und (C) im Gleichgewicht befindliche Isomere? Die Antwort ist nein. Wenn das wahr wäre, würden die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen unterschiedliche Längen aufweisen, da Doppelbindungen normalerweise kürzer sind als Einfachbindungen. Aber das Carbonat-Ion ist vollständig symmetrisch gebaut und enthält ein trigonales zentrales Kohlenstoffatom. Alle C–O-Bindungen haben dieselbe Länge, die zwischen der einer Doppel- und der einer Einfachbindung liegt. Die negative Ladung verteilt sich gleichmäßig über alle drei Sauerstoffatome, sie ist **delokalisiert**, was mit der Tendenz von Elektronen, sich möglichst weit zu verteilen, in Einklang steht (Abschn. 1.2). Mit anderen Worten: Keine der Lewis-Formeln allein stellt eine ausreichende Beschreibung des Moleküls dar. Vielmehr *wird die wahre Struktur durch die Formeln (A), (B) und (C) umschrieben*. Das daraus resultierende Bild bezeichnet man als **Resonanzhybrid**. Da (A), (B) und (C) äquivalent sind (d. h., jede Formel besteht aus gleich vielen Atomen, Bindungen und Elektronenpaaren), tragen sie in gleichem Umfang zur wahren Struktur des Moleküls bei, aber keine von ihnen allein beschreibt sie genau.

Die Delokalisation durch Resonanz verringert die Coulomb-Abstoßung und hat daher stabilisierende Wirkung: Das Carbonat-Ion ist wesentlich stabiler als für ein zweifach negativ geladenes organisches Molekül zu erwarten wäre.

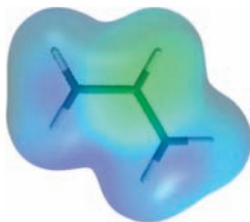
### Das Carbonat-Ion als Resonanzhybrid mit gepunkteten Linien



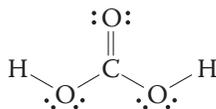
Acetat-Ion



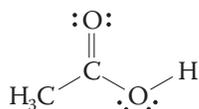
2-Propenyl-Anion



2-Propenyl-Kation



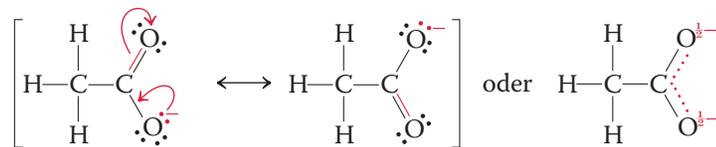
Kohlensäure



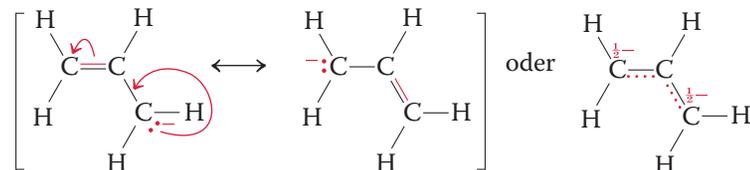
Essigsäure

Das Wort Resonanz könnte bei Ihnen den Eindruck erwecken, dass das Molekül zwischen den Resonanzformeln hin und her vibriert oder oszilliert. Dies ist aber nicht richtig. Das Molekül hat *nie* die Gestalt einer der Resonanzformeln, es hat nur eine Struktur, den Resonanzhybrid. Im Gegensatz zu Verbindungen in normalen chemischen Gleichgewichten haben Resonanzformeln keine reale Bedeutung, obwohl jede ihren Beitrag zur wahren Beschreibung leistet. Dies ist der Grund für die spezielle Konvention zur Benutzung von Pfeilen mit zwei Spitzen und eckigen Klammern. Die trigonale Struktur des Carbonat-Ions ergibt sich klar aus der Darstellung des elektrostatischen Potenzials (siehe Schema).

Die Carbonatstruktur lässt sich auch mithilfe anderer Konventionen beschreiben. So kann man die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung auch als Kombination einer durchgezogenen und einer gestrichelten Linie darstellen. Das  $\frac{2}{3}$ -Zeichen zeigt an, dass eine Teilladung ( $\frac{2}{3}$  einer negativen Ladung) auf jedem der Sauerstoffatome angesiedelt ist (siehe Schema). Die Äquivalenz aller drei Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen und aller drei Sauerstoffatome wird so deutlich. Weitere Beispiele für Resonanzhybride aus Oktett-Lewis-Formeln sind das Acetat- und das 2-Propenyl-Anion (Allyl-Anion).

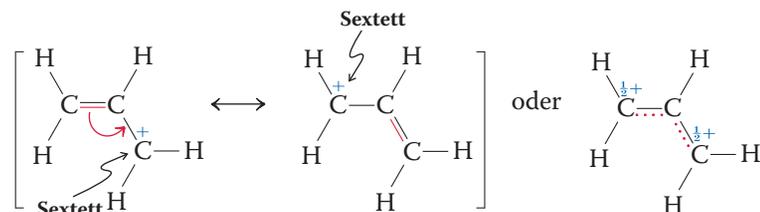


Acetat-Ion



2-Propenyl-Anion (Allyl-Anion)

Auch Moleküle ohne Elektronenoktett können durch Resonanzformeln beschrieben werden. Beispielsweise ist das 2-Propenyl-Kation (Allyl-Kation) resonanzstabilisiert.

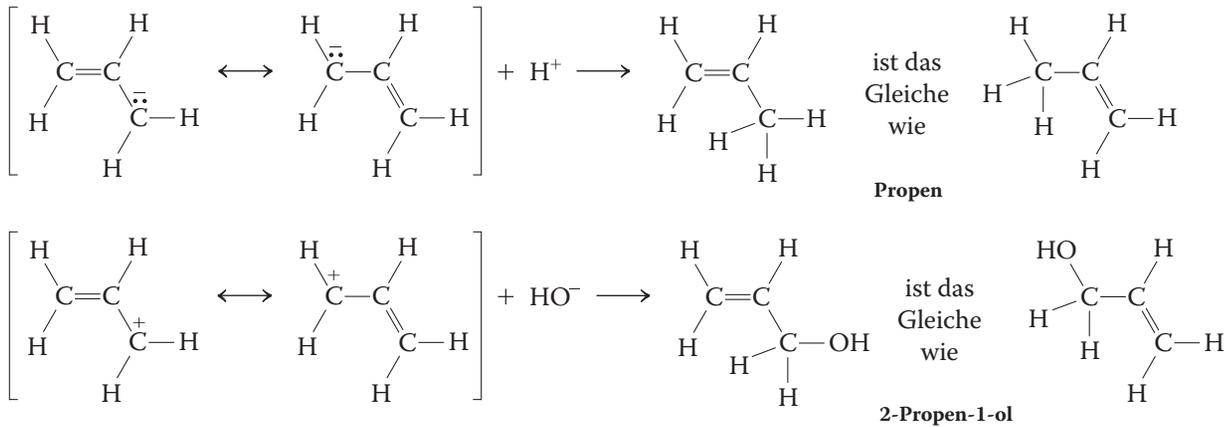


2-Propenyl-Kation (Allyl-Kation)

Für das Zeichnen von Resonanzformeln sei noch einmal darauf hingewiesen, dass (1) das Verschieben eines Elektronenpaares von einem Atom zu einem anderen mit einer Bewegung von Ladung verbunden ist, wobei das Atom am Beginn des Pfeils eine positive und das am Ende des Pfeils eine negative Ladung erhält; (2) die relativen Positionen aller Atome unverändert bleiben, es werden nur Elektronen verschoben; (3) äquivalente Resonanzformeln in gleichem Umfang zum Resonanzhybrid beitragen; (4) zwischen die einzelnen Formeln zweiköpfige Pfeile gezeichnet werden ( $\leftrightarrow$ ), und dass das Elektronenoktett für Elemente der zweiten Periode nie überschritten wird.

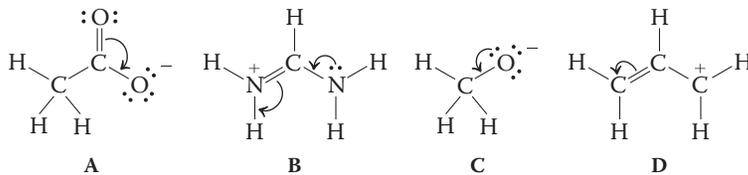
Das Erkennen und Formulieren von Resonanzformeln ist wichtig für die Vorhersage der Reaktivität. Beispielsweise kann die Reaktion von Carbonat mit Säure zu Kohlensäure,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (die in Wirklichkeit im Gleichgewicht mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$

steht), an zwei beliebigen der drei Sauerstoffatome stattfinden. Auf ähnliche Weise wird das Acetat-Ion an jedem Sauerstoffatom unter Bildung von Essigsäure (siehe Schema) protoniert. Analog kann die Protonierung des 2-Propenyl-Anions zu Propen an jeder Endposition erfolgen, und das zugehörige Kation reagiert mit Hydroxid an jeder Endposition zum entsprechenden Alkohol.



### Übung 1.9

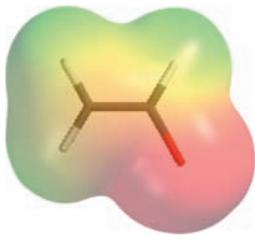
(a) Betrachten Sie die Moleküle (A) bis (D). Führt die durch die Pfeile beschriebene Elektronenverschiebung zu einer sinnvollen Resonanzformel? Falls ja, zeichnen Sie sie, und erklären Sie Ihre Antwort.



- (b) Zeichnen Sie zwei Resonanzformeln für das Nitrit-Ion,  $\text{NO}_2^-$ . Was lässt sich über die Geometrie des Moleküls sagen (linear oder gewinkelt)? (**Hinweis:** Berücksichtigen Sie die Wirkung der Elektronenabstoßung durch das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom.)
- (c) Die Möglichkeit einer Erweiterung der Valenzschale erhöht die Anzahl der möglichen Resonanzformeln, und oft fällt es schwer zu entscheiden, welche „die beste“ ist. Ein Kriterium hierfür ist, ob die Lewis-Formel Bindungslängen und Bindungswinkel mit hinreichender Genauigkeit vorhersagt. Zeichnen Sie Oktett-Lewis- und valenzschalenerweiterte Resonanzformeln für  $\text{SO}_2$  (OSO). Geben Sie unter Berücksichtigung der Lewis-Formel für  $\text{SO}$  (Übung 1.8), dessen experimentell bestimmte Bindungslänge 148 pm beträgt, sowie des gemessenen S–O-Abstands von 143 pm in  $\text{SO}_2$  an, welche der verschiedenen Formeln Sie für „die beste“ halten. ▲

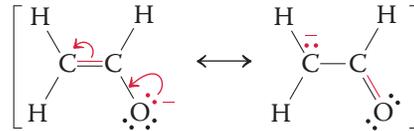
### Nicht alle Resonanzformeln sind äquivalent

Alle oben beschriebenen Moleküle haben äquivalente Resonanzformeln. Viele Moleküle werden jedoch durch Resonanzformeln beschrieben, die nicht äquivalent sind. Ein Beispiel hierfür ist das Enolat-Ion. Die beiden Resonanzformeln unterscheiden sich durch die Positionen der Doppelbindung und der Ladung.

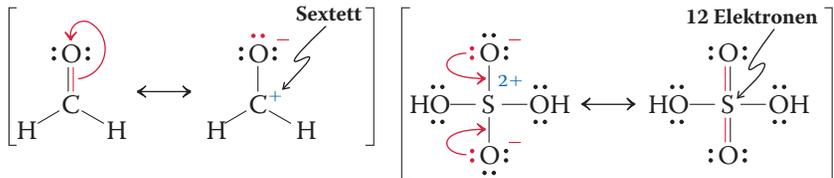


Enolat-Ion

## Die beiden nichtäquivalenten Resonanzformeln des Enolat-Ions



Beide Formeln tragen zwar zur wahren Struktur des Ions bei, wir werden aber sehen, dass die eine einen größeren Beitrag leistet als die andere. Aber welche? Wir erweitern unsere Betrachtung von nicht äquivalenten Resonanzformeln und berücksichtigen auch solche, die Atome ohne Elektronenoktette enthalten, sodass die Frage allgemeiner wird.

[Oktett  $\longleftrightarrow$  Nichtoktett]-Resonanzformeln

Formaldehyd

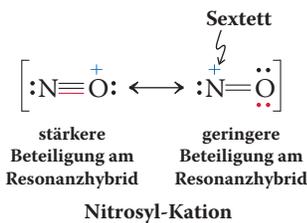
Schwefelsäure

Eine derartige Erweiterung erfordert, dass wir unsere Begriffe „wahrer“ und „falscher“ Strukturformeln weiter fassen und alle denkbaren Resonanzformeln als Beiträge zur zutreffenden Beschreibung eines Moleküls miteinbeziehen. Die eigentliche Aufgabe besteht nun darin zu erkennen, welche Resonanzformel die wichtigste ist, d. h. den größten Anteil an der wahren Struktur des Moleküls hat. Dieses Problem können wir durch Beachtung einiger Regeln lösen.

## Zur Orientierung – Zeichnen von Resonanzformeln

## Regel 1

Resonanzformeln mit der größtmöglichen Anzahl von Elektronenoktetten sind am wichtigsten. Im Enolat-Ion sind alle Atome in beiden möglichen Resonanzformeln von einem Oktett von Elektronen umgeben. Betrachten wir jedoch die Resonanzformeln des Nitrosyl-Kations,  $\text{NO}^+$ : In der Formel mit der positiven Ladung am Sauerstoffatom haben beide Atome ein Elektronenoktett, während in derjenigen mit der positiven Ladung am Stickstoffatom nur das Sauerstoffatom ein Oktett erhält. Wegen der Oktettregel trägt die zweite Formel weniger zum Hybrid bei. Daher ist die N–O-Bindung eher eine Dreifach- als eine Doppelbindung, und die positive Ladung befindet sich mehr am Sauerstoff- als am Stickstoffatom. Auf ähnliche Weise führt die dipolare Resonanzformel von Formaldehyd (s. oben) zu einem Elektronensextett um das Kohlenstoffatom, wodurch ihr Beitrag kleiner ist. Aufgrund der bei Elementen der dritten Periode möglichen Valenzschalenerweiterung (Abschn. 1.4) ist die nicht ladungsgetrennte Darstellung von Schwefelsäure mit zwölf Elektronen um das Schwefelatom eine plausible Resonanzformel, allerdings ist die dipolare Oktettstruktur besser.



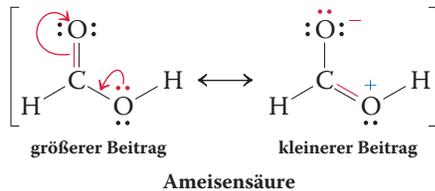
## Regel 2

Ladungen sollten bevorzugt an Atomen mit passender Elektronegativität lokalisiert sein. Wir betrachten wieder das Enolat-Ion. Welche Resonanzformel leistet den Hauptbeitrag? Gemäß Regel 2 ist es die erste, in der sich die negative Ladung am elektronegativeren Sauerstoffatom befindet. Diese Erwartung wird tatsächlich durch die Darstellung des elektrostatischen Potentials bestätigt.

Wenn Sie nun wieder  $\text{NO}^+$  betrachten, könnte Regel 2 verwirrend erscheinen. In der Resonanzformel mit dem Hauptbeitrag zu  $\text{NO}^+$  befindet sich die positive Ladung am elektronegativeren Sauerstoffatom. In Fällen wie diesem hat die Oktettregel Vorrang vor dem Elektronegativitätskriterium, d. h., Regel 1 gilt vor Regel 2.

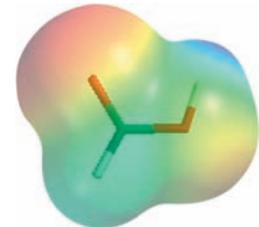
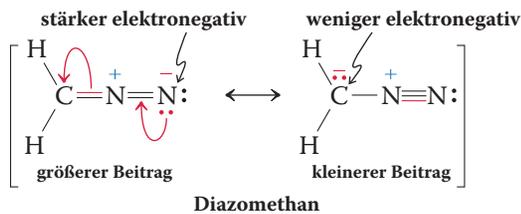
**Regel 3**

Resonanzformeln mit geringerer Ladungstrennung sind gegenüber solchen mit größerer Ladungstrennung bevorzugt. Diese Regel ergibt sich aus dem Coulomb-Gesetz. Das Trennen von Ladungen erfordert Energie, daher sind neutrale Resonanzformeln gegenüber dipolaren begünstigt. Ein Beispiel dafür ist die nachstehend gezeigte Ameisensäure. Der Einfluss der dipolaren Resonanzformel mit dem geringeren Beitrag ist jedoch in der Darstellung des elektrostatischen Potenzials (siehe Schema) ersichtlich: Das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe hat eine höhere Elektronendichte als das Sauerstoffatom der Hydroxygruppe.

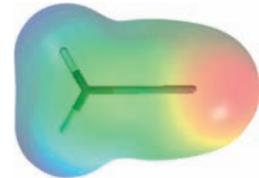
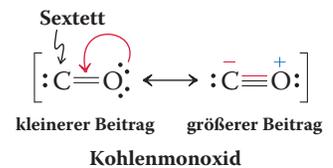


In einigen Fällen erfordert das Zeichnen von Oktett-Lewis-Formeln eine Ladungstrennung, d. h., Regel 1 hat Vorrang vor Regel 3. Ein Beispiel dafür ist Kohlenmonoxid. Weitere Beispiele sind Phosphor- und Schwefelsäure, auch wenn die Erweiterung der Valenzschale die Formulierung erweiterter Oktettstrukturen erlaubt (s. auch Abschn. 1.4 und Regel 1).

Wenn es mehrere ladungstrennte Resonanzformeln gibt, die der Oktettregel genügen, dann ist diejenige die günstigste, in der die Ladungsverteilung am besten zu den relativen Elektronegativitäten der beteiligten Atome passt (Regel 2). Beispielsweise ist in Diazomethan das Stickstoffatom elektronegativer als das Kohlenstoffatom, sodass die Wahl zwischen den beiden Resonanzbeiträgen eindeutig ist (s. auch die Darstellung der elektrostatischen Potenziale).



Ameisensäure



Diazomethan

**Verständnisübung 1.10** Arbeiten mit den Konzepten: Das Zeichnen von Resonanzformeln

Zeichnen Sie zwei Resonanzformeln für Nitrosylchlorid, ONCl, die nur Oktette enthalten. Welche ist die bessere?

**Strategie**

Zum Aufstellen einer Oktettformel folgen wir den Regeln in Abschn. 1.4 für das Zeichnen von Lewis-Formeln. Danach können wir die Methoden und Regeln aus diesem Abschnitt anwenden, um die Resonanzformeln zu erhalten und ihre relativen Beiträge zu beurteilen.

**Lösung****Regel 1**

Das Molekülgerüst liegt vor wie angegeben.

**Regel 2**

Bestimmen Sie die Anzahl der Valenzelektronen:

$$\text{N} = 5, \quad \text{O} = 6, \quad \text{Cl} = 7, \quad \text{Summe} = 18$$

**Regel 3**

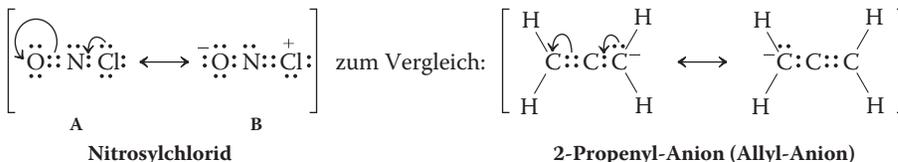
Wie viele Bindungen (gemeinsame Elektronenpaare) brauchen wir? Es sind 18 Elektronen vorhanden, der Elektronenbedarf beträgt  $3 \times 8 = 24$  Elektronen für die drei Atome. Wir brauchen also  $(24 - 18)/2 = 3$  Bindungen. Da es nur drei Atome gibt, muss eine Doppelbindung vorliegen.

Um alle Valenzelektronen entsprechend der Oktettregel zu verteilen, verknüpfen wir zuerst alle Atome durch Zweielektronenbindungen,  $\text{O}:\text{N}:\text{Cl}$ , wofür vier Elektronen verbraucht werden. Danach verwenden wir zwei Elektronen für eine Doppelbindung, die wir willkürlich im linken Teil hinzufügen, sodass wir  $\text{O}::\text{N}:\text{Cl}$  erhalten. Anschließend verteilen wir die übrigen zwölf Elektronen, um alle Atome mit Oktetten zu versehen, wobei wir (wieder willkürlich) links beim Sauerstoffatom beginnen. Dieses Vorgehen erfordert nacheinander vier, zwei, und sechs Elektronen und führt zu der Oktettformel  $\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{N}}::\ddot{\text{Cl}}$ , die wir mit (A) bezeichnen.

**Regel 4**

Wir bestimmen eventuell vorhandene formale Ladungen, indem wir mögliche Unterschiede zwischen der „effektiven“ Zahl der Valenzelektronen um jedes Atom in (A) und der Zahl seiner Außenelektronen im entsprechenden isolierten Atom feststellen. Für O ergeben die beiden freien Elektronenpaare und die Doppelbindung eine Valenzelektronenzahl von sechs, wie in einem O-Atom; bei N beträgt die Zahl fünf und bei Cl sieben, wieder wie bei den entsprechenden neutralen Atomen. Demzufolge hat (A) keine formale Ladung.

Nun können wir die Resonanzformeln von (A) formulieren, indem wir Elektronenpaare verschieben. Sie sollten dies für alle Elektronen versuchen, werden aber bald feststellen, dass nur eine Art der Elektronenbewegung eine Formel liefert, die nur Oktette aufweist, nämlich die links gezeigte, die zu (B) führt:

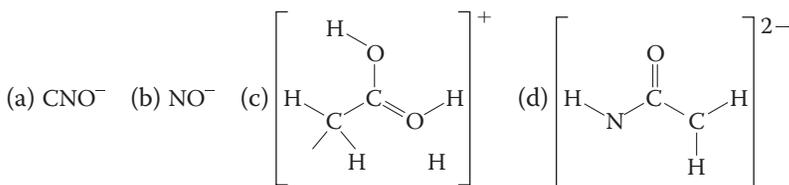


Diese Bewegung ähnelt der im 2-Propenyl-Anion bzw. Allyl-Anion (oben rechts gezeigt) und in vergleichbaren allylischen Resonanzsystemen, die in diesem Abschnitt beschrieben sind. Da wir von einer ladungsneutralen Formel ausgegangen sind, erzeugt die Elektronenbewegung zu ihren Resonanzformeln Ladungen: eine positive am Ausgangspunkt der Elektronenbewegung und eine negative an ihrem Ende.

Welche der beiden Resonanzformeln von ONCl ist besser? Die Überprüfung der drei Regeln in diesem Abschnitt verhilft uns zu der Antwort: Regel 3 besagt, dass weniger Ladungstrennung besser ist als mehr Ladungstrennung. Demzufolge beschreibt das ladungsneutrale (A) Nitrosylchlorid besser als das ladungstrennte (B). ▲

**Übung 1.11** Versuchen Sie es selbst

Zeichnen Sie die Resonanzformeln der folgenden Moleküle. Geben Sie, sofern möglich, in jedem Fall die Formel mit der größeren Beteiligung am Resonanzhybrid an.

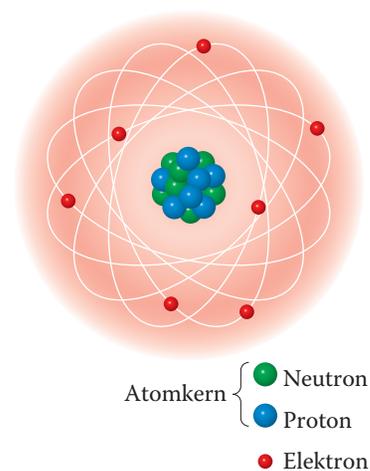


In welchem Umfang ermöglicht die Bestimmung der wichtigsten Resonanzformel eine Vorhersage der Reaktivität? Die Antwort ist nicht leicht, denn sie hängt von dem Reagens, der Stabilität des Produkts und anderen Faktoren ab. So werden wir erfahren, dass das Enolat-Ion mit positiv geladenen (oder polarisierten) Verbindungen *entweder* am Sauerstoff- oder am Kohlenstoffatom reagiert (Abschn. 18.1), obwohl, wie bereits gezeigt wurde, das Sauerstoffatom den größeren Anteil der negativen Ladung trägt. Ein weiteres wichtiges Beispiel sind die Carbonylverbindungen: Auch wenn die nicht ladungstrennte Form überwiegt, ist der schon für Formaldehyd gezeigte, kleinere dipolare Beitrag die Ursache für die Reaktivität der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung: Elektronenreiche Spezies greifen das Kohlenstoffatom an, elektronenarme das Sauerstoffatom (Kap. 17).

**Wir fassen zusammen** Es gibt Moleküle, die sich durch eine einzige Lewis-Formel nicht hinreichend beschreiben lassen, sondern als Hybride mehrerer Resonanzformeln dargestellt werden müssen. Um die Formel mit der größten Beteiligung am Resonanzhybrid zu finden, prüft man zunächst, ob die Oktettregel erfüllt ist, danach, ob die Ladungstrennung möglichst klein ist und schließlich, ob die elektronegativeren Atome so viel negative und so wenig positive Ladung wie möglich tragen.

## 1.6 Atomorbitale: Eine quantenmechanische Beschreibung der Elektronenhülle um den Atomkern

Bisher haben wir Bindungen in Form von Elektronenpaaren betrachtet, die um die beteiligten Atome so angeordnet sind, dass möglichst Edelgaskonfigurationen (z. B. Lewis-Oktette) erreicht und die Elektronenabstoßung minimiert wird. Dieser Ansatz dient der Beschreibung und Vorhersage in Bezug auf die Anzahl und die Lokalisierung von Elektronen in Molekülen. Er kann aber einige einfache Fragen nicht beantworten, die Sie sich bei der Bearbeitung des Stoffs vielleicht selbst gestellt haben. Warum, beispielsweise, sind manche Lewis-Formeln „falsch“ oder schließlich, warum sind Edelgase relativ stabil? Warum sind manche Bindungen stärker als andere, und wie können wir das erkennen? Was ist so gut an der Zweielektronenbindung, und wie sehen Mehrfachbindungen aus? Um darauf einige Antworten zu erhalten, müssen wir zunächst mehr darüber wissen, wie die Elektronen räumlich und energetisch um den Kern verteilt sind. Die hier vorgestellte vereinfachte Betrachtung beruht auf der Theorie der Quantenmechanik, die Heisenberg, Schrödinger und Dirac<sup>8)</sup> in den 1920er-Jahren unabhängig voneinander entwickelten. Diese Theorie stellt die Bewegung eines Elektrons um einen Kern in Form von Gleichungen dar, die den für Wellen typischen Gleichungen sehr ähnlich sind. Mit den Lösungen dieser Gleichungen, die man als **Atomorbitale** bezeichnet, lässt sich die Wahrscheinlichkeit beschreiben, mit der sich das Elektron in einer bestimmten räumlichen Region aufhält. Die Formen dieser Regionen, bisweilen als „Elektronenwolken“ bezeichnet, hängen von der Energie des Elektrons ab.



Das klassische Atom: Elektronen auf „Bahnen“ um den Atomkern.

### Das Elektron wird durch Wellengleichungen beschrieben

Die klassische Beschreibung des Atoms (Bohr'sche<sup>9)</sup> Theorie) ging davon aus, dass sich Elektronen auf Bahnen um den Kern bewegen, wobei die Energie jedes Elektrons seinem Abstand vom Kern entsprechen sollte. Diese Anschauung ist intuitiv

8) Professor Werner Heisenberg (1901–1976), Universität München (Deutschland), Nobelpreis für Physik 1932; Professor Erwin Schrödinger (1887–1961), Universität Dublin (Irland), Nobelpreis für Physik 1933; Professor Paul Dirac (1902–1984), Florida State University, Tallahassee (USA), Nobelpreis für Physik 1933.

9) Professor Niels Bohr (1885–1962), Universität Kopenhagen (Dänemark), Nobelpreis für Physik 1922.

ansprechend, weil sie mit unserem physikalischen Verständnis der klassischen Mechanik übereinstimmt. Dennoch ist sie aus mehreren Gründen unrichtig.

Erstens würde ein Elektron, das sich auf einer Bahn bewegt, zur Emission von elektromagnetischer Strahlung führen, die für jede sich bewegende Ladung typisch ist. Der dadurch entstehende Energieverlust des Systems würde zu einer Spiralbewegung des Elektrons in Richtung des Kerns führen, eine Vorhersage, die mit der Realität völlig unvereinbar ist.

Zweitens verletzt die Bohrsche Theorie die Heisenbergsche Unschärferelation, weil sie gleichzeitig die genaue Position und den Impuls eines Elektrons definiert.

Ein besseres Modell erhält man durch Berücksichtigung der Wellennatur sich bewegender Teilchen. Nach der de Broglie<sup>10</sup>-Beziehung hat ein Teilchen der Masse  $m$ , das sich mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegt, eine Wellenlänge  $\lambda$ ,

#### de Broglie-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

in der  $h$  die Planck'sche<sup>11</sup> Konstante ist. Demnach kann ein kreisendes Elektron mit den gleichen Gleichungen beschrieben werden, die in der klassischen Mechanik zur Beschreibung von Wellen dienen (Abb. 1.4(A)). Diese „Materiewellen“ haben Amplituden mit abwechselnd positiven und negativen Vorzeichen. Diese Vorzeichen sind lediglich das Resultat der mathematischen Herleitung der Gleichungen. Punkte, an denen sich das Vorzeichen ändert, werden **Knoten** genannt. Wellen, die in Phase miteinander wechselwirken, verstärken sich gegenseitig (Abb. 1.4(B)). Erfolgt die Wechselwirkung dagegen nicht in Phase, entstehen kleinere Wellen (die sich sogar auslöschen können), wie Abb. 1.4(C) zeigt.

Diese Theorie der Elektronenbewegung wird als **Quantenmechanik** bezeichnet. Die in ihr entwickelten Gleichungen, die **Wellengleichungen**, haben eine Reihe von Lösungen, die sogenannten **Wellenfunktionen**, die üblicherweise mit dem griechischen Buchstaben Psi,  $\psi$ , beschrieben werden. Ihre Werte um den Atomkern können durch keine messbare Eigenschaft des Atoms direkt bestimmt werden. Aber die Quadrate ( $\psi^2$ ) ihrer Werte an jedem Punkt im Raum beschreiben die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron an diesem Punkt anzutreffen ist. Aufgrund der physikalischen Gegebenheiten des Atoms sind Lösungen der Wellengleichungen nur für bestimmte *spezifische Energien* erhältlich. Man sagt, das System ist **gequantelt**, ähnlich den Tonhöhen der sechs Saiten einer Gitarre.

---

**Übung 1.12** Zeichnen Sie ein Bild wie in Abb. 1.4 von zwei Wellen, die sich so überlagern, dass sich ihre Amplituden gegenseitig auslöschen. ▲

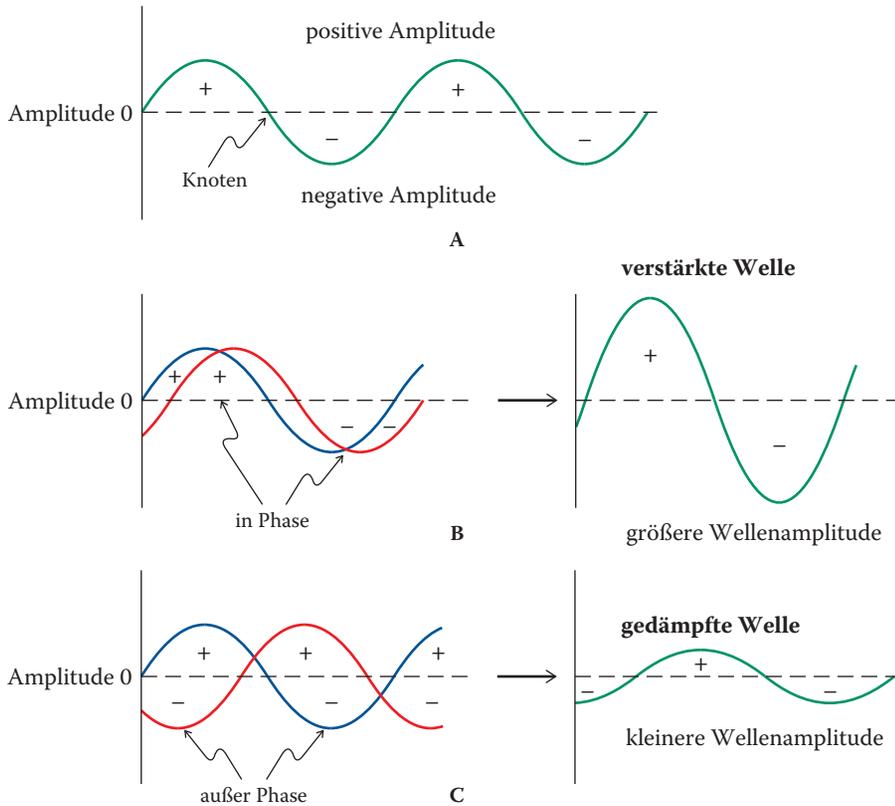
## Atomorbitale haben charakteristische Gestalten

Gedanklich können Sie auch hier die Reihenfolge der Orbitale mit verschiedenen Energien den Saiten einer fünfsaitigen Gitarre zuordnen. Das 1s-Orbital würde der Saite mit der niedrigsten Tonhöhe (und Frequenz) entsprechen und das 2s-Orbital der Nachbarsaite. Die nächsten drei energetisch höheren entarteten 2p-Niveaus entsprächen auf einer Gitarre drei gleichen Saiten 3 bis 5.

Dreidimensionale graphische Darstellungen von Wellenfunktionen haben normalerweise das Aussehen von Kugeln oder Hanteln mit abgeflachten oder tränenförmigen Lappen. Der Einfachheit halber können wir die graphische Wiedergabe von Atomorbitalen als Abbildung der räumlichen Bereiche betrachten, in denen das Elektron wahrscheinlich (zu etwa 90 %) zu finden ist. Diese Sphären haben keine scharfen Grenzen, sondern sind verschwommen, daher der früher erwähnte Begriff der „Elektronenwolke“. Knoten trennen Teile der Wellenfunktion mit entgegengesetzten mathematischen Vorzeichen. Der Wert der Wellenfunktion an einem Knoten ist null; folglich ist die Wahrscheinlichkeit, dort Elektronendichte zu finden, null. Energiereichere Wellenfunktionen haben mehr Knoten als solche mit niedriger Energie.

10) Prinz Louis-Victor de Broglie (1892–1987) Universität Sorbonne Paris (Frankreich), Nobelpreis für Physik 1929.

11) Professor Max K.E.L. Planck (1858–1947), Universität Berlin (Deutschland), Nobelpreis für Physik 1918.

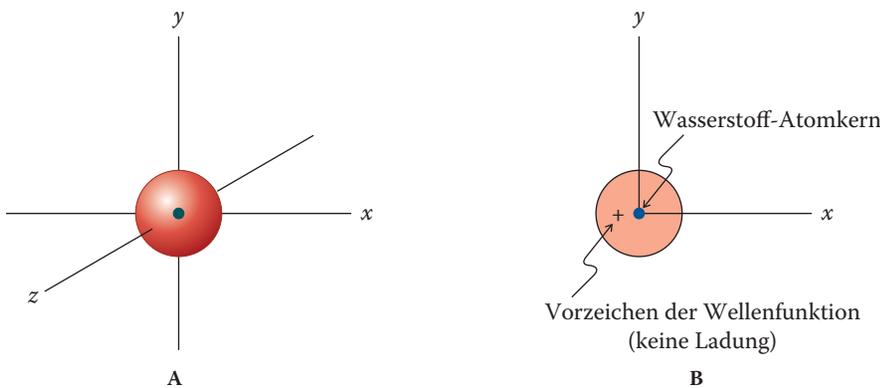


**Abb. 1.4** (A) Eine Welle. Die Vorzeichen der Amplitude sind willkürlich gewählt. An Punkten mit der Amplitude null, den Knoten, ändert sich das Vorzeichen der Welle. (B) Wellen mit Amplituden gleichen Vorzeichens (in Phase) verstärken einander zu einer größeren Welle. (C) Wellen, die außer Phase schwingen, schwächen sich gegenseitig zu einer kleineren Welle.

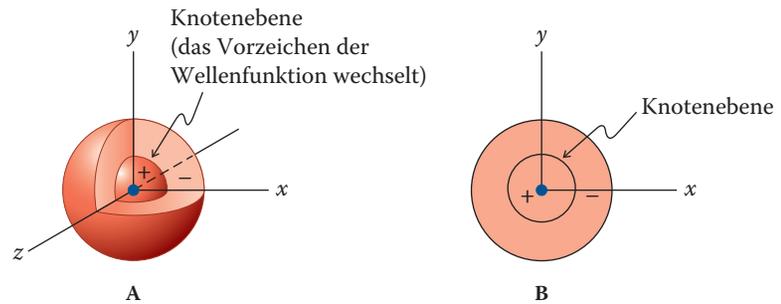
Wir wollen nun die Gestalt der Atomorbitale für das einfachste Atom, das Wasserstoffatom, betrachten, das aus einem Proton besteht, welches von einem Elektron umkreist wird. Die Lösung der Wellenfunktion mit der niedrigsten Energie ist das 1s-Orbital, wobei die Zahl 1 das erste (niedrigste) Energieniveau anzeigt. Die Bezeichnung eines Orbitals bestimmt auch die Form und die Zahl seiner Knotenebenen. Das 1s-Orbital ist kugelsymmetrisch (Abb. 1.5) und hat keine Knotenebenen. Dieses Orbital lässt sich graphisch als diffuse Wolke, wie in Abb. 1.5(A), oder einfach als Kreis, wie in Abb. 1.5(B), darstellen.

**Anmerkung**

Die Vorzeichen + und – in Abb. 1.4 beziehen sich auf die Vorzeichen der mathematischen Funktionen zur Beschreibung der Wellenamplituden und haben nichts mit elektrischen Ladungen zu tun.

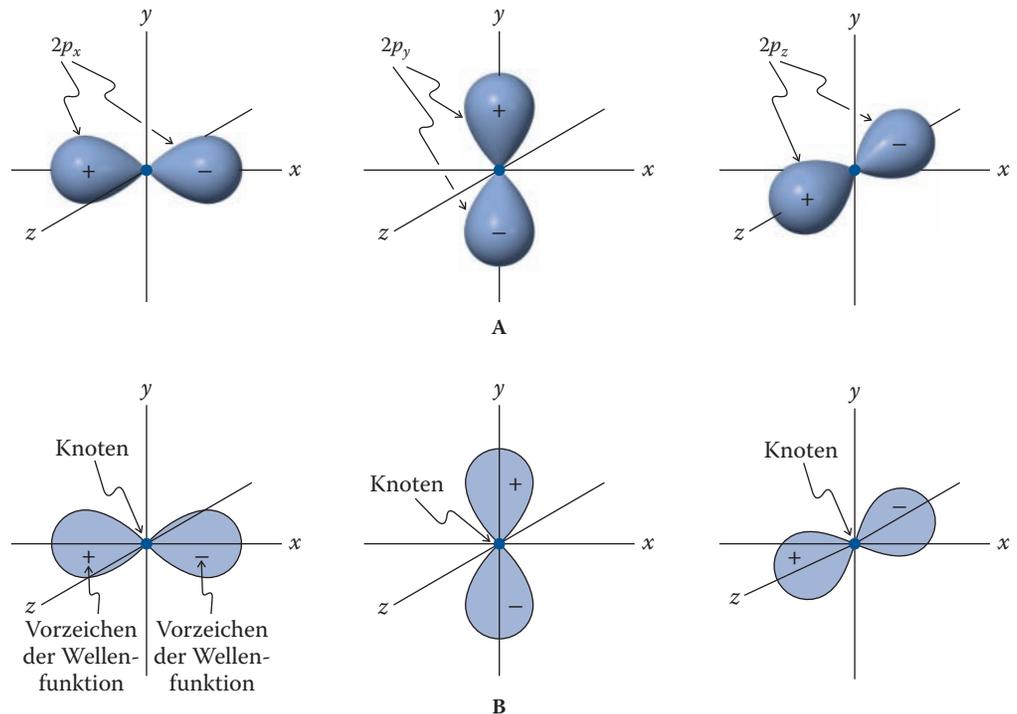


**Abb. 1.5** Darstellungen eines 1s-Orbitals: (A) die kugelsymmetrische dreidimensionale Gestalt eines Orbitals; (B) vereinfachte zweidimensionale Abbildung. Das Pluszeichen gibt das Vorzeichen der Wellenfunktion und *nicht eine Ladung* an.



**Abb. 1.6** Darstellung eines  $2s$ -Orbitals. Es ist größer als das  $1s$ -Orbital und hat eine Knotenebene. Das + und das – geben das Vorzeichen der Wellenfunktion an. (A) Dreidimensionale Abbildung, in der ein Sektor herausgenommen ist, um die Knotenebene sichtbar zu machen; (B) die gebräuchlichere, zweidimensionale Darstellung.

Für das nächsthöhere Energieniveau gibt es wiederum nur eine Lösung der Wellengleichung, das ebenfalls kugelsymmetrische  $2s$ -Orbital. Das  $2s$ -Orbital ist größer als das  $1s$ -Orbital; das energiereichere  $2s$ -Elektron ist im Durchschnitt weiter vom positiven Kern entfernt. Außerdem hat das  $2s$ -Orbital einen Knoten, eine kugelförmige Fläche mit der Elektronendichte null, die Bereiche der Wellenfunktion mit entgegengesetzten Vorzeichen voneinander trennt (Abb. 1.6). Wie bei den klassischen Wellen ist das Vorzeichen der Wellenfunktion auf beiden Seiten des Knotens willkürlich gewählt, es muss sich aber am Knoten ändern. Beachten Sie, dass das Vorzeichen der Wellenfunktion nichts darüber sagt, „wo das Elektron ist“. Wie bereits erwähnt wurde, gibt das Quadrat des Werts der Wellenfunktion die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Elektron einen beliebigen Punkt des Orbitals besetzt.



**Abb. 1.7** Darstellungen von  $2p$ -Orbitalen (A) dreidimensional und (B) zweidimensional. Beachten Sie, dass die Zeichen + und – zu Wellenfunktionen und *nicht* zu elektrischen Ladungen gehören. Lappen mit entgegengesetzten Vorzeichen sind durch eine Knotenebene voneinander getrennt, die senkrecht zur Orbitalachse steht; z. B. wird das  $p_x$ -Orbital durch eine  $yz$ -Knotenebene geteilt.

Zudem stellt der Knoten keinerlei Barriere für das Elektron dar, das in dieser Beschreibung nicht als Teilchen, sondern als Welle betrachtet wird.

Für das nächsthöhere Energieniveau ergeben sich für das Elektron des Wasserstoffatoms drei energetisch äquivalente Lösungen, das  $2p_x$ -, das  $2p_y$ - und das  $2p_z$ -Orbital. Diese bezeichnet man aufgrund ihrer identischen Energie als **entartet**. In der graphischen Darstellung besteht ein  $p$ -Orbital aus zwei Orbitalloben, die wie eine räumliche Acht aussehen (siehe Abb. 1.7). Jedes  $p$ -Orbital hat eine charakteristische räumliche Orientierung. Die Symmetrieachse der Orbitale liegt auf einer der drei Achsen ( $x$ -,  $y$ - oder  $z$ -Achse, daher die Bezeichnungen  $p_x$ ,  $p_y$  und  $p_z$ ) eines Koordinatensystems, der Kern befindet sich dann im Ursprung. Die beiden Orbitalloben mit unterschiedlichem Vorzeichen sind durch eine Knotenebene getrennt, die senkrecht auf der Orbitalachse steht.

Die nächsten Energieniveaus sind das  $3s$ -Orbital und die  $3p$ -Orbitale. Diese sind von ähnlicher, aber diffuserer Gestalt als die entsprechenden Orbitale mit niedrigerer Energie und haben zwei Knotenebenen. Noch energiereichere Orbitale ( $3d$ ,  $4s$ ,  $4p$  etc.) zeigen eine größere Anzahl von Knotenebenen und vielfältigere Formen. Sie sind für die organische Chemie weit weniger wichtig als die energieärmeren Orbitale. In erster Näherung ähneln die Formen und Knotenebenen der Atomorbitale solcher Elemente stark denen des Wasserstoffs. Daher können wir  $s$ - und  $p$ -Orbitale zur Beschreibung der Elektronenkonfigurationen von Helium, Lithium usw. benutzen.

## Die Verteilung der Elektronen auf die Atomorbitale: Das Aufbauprinzip

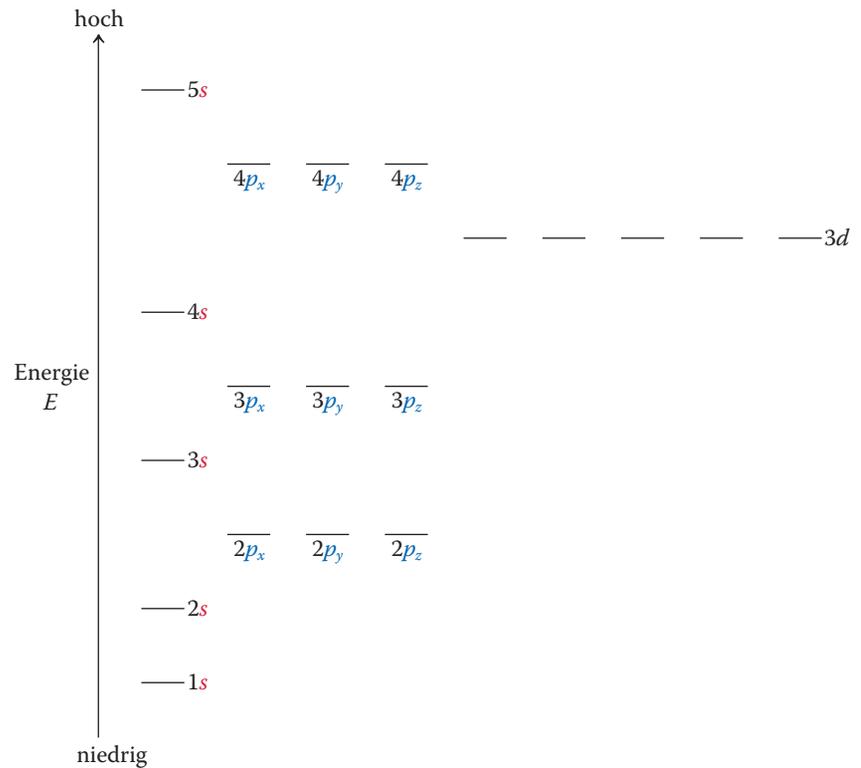
Mittels Energieniveauschemata, wie sie Abb. 1.8 bis zum  $5s$ -Niveau wiedergibt, können wir die Elektronenkonfiguration eines jeden Elements im Periodensystem angeben. Dabei müssen wir die folgenden drei Regeln für die Verteilung der Elektronen auf die Atomorbitale beachten:

1. Orbitale mit niedriger Energie werden vor denen mit höherer Energie aufgefüllt.
2. Eine Konsequenz des **Pauli-Prinzips**<sup>12)</sup> ist, dass jedes Orbital nur mit maximal zwei Elektronen besetzt werden kann, die sich in der Orientierung ihres Drehimpulses, dem **Spin**, unterscheiden müssen. Es gibt zwei mögliche Orientierungsrichtungen dieses Spins, die normalerweise durch senkrechte Pfeile entgegengesetzter Richtung, symbolisiert werden. Ein Orbital ist aufgefüllt, wenn es mit zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt ist. Man bezeichnet diese häufig als **gepaarte Elektronen**.
3. Die **Hundsche Regel**<sup>13)</sup> sagt aus, in welcher Weise entartete Orbitale, wie die  $p$ -Orbitale, gefüllt werden. Zunächst wird jedes mit einem Elektron besetzt, wobei alle Spins in dieselbe Richtung weisen. Sind alle Orbitale einfach besetzt, beginnt die Auffüllung mit einem zweiten Elektron entgegengesetzten Spins.

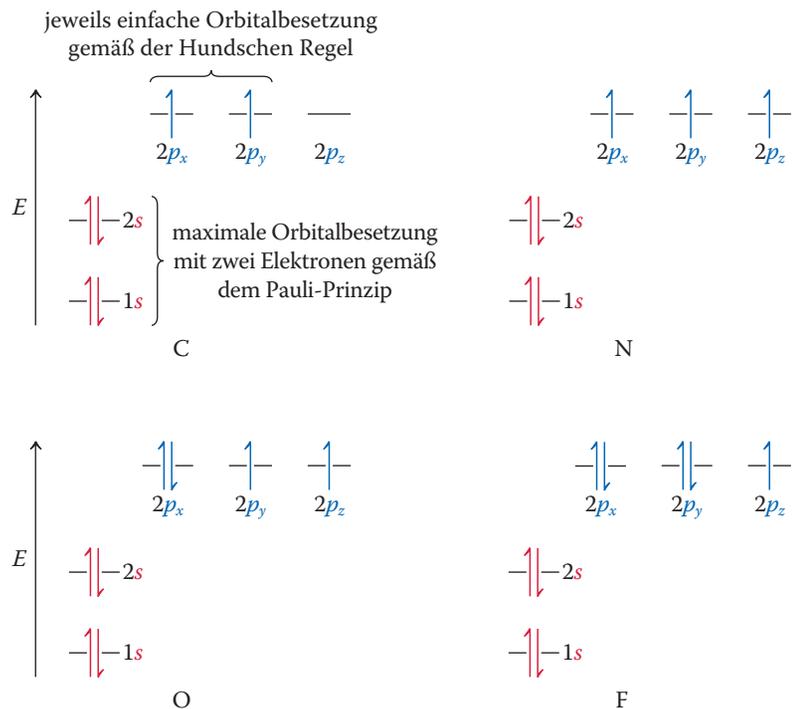
Mithilfe dieser Regeln ist die Bestimmung der Elektronenkonfigurationen sehr einfach. Helium hat zwei Elektronen im  $1s$ -Orbital, seine Elektronenstruktur lautet abgekürzt  $(1s)^2$ . Lithium  $[(1s)^2(2s)^1]$  hat ein und Beryllium  $[(1s)^2(2s)^2]$  zwei weitere Elektronen im  $2s$ -Orbital. Bei Bor  $[(1s)^2(2s)^2(2p)^1]$  beginnt die Auffüllung der entarteten  $2p$ -Orbitale mit einem Elektron, weitere ungepaarte Elektronen kommen bei Kohlenstoff  $[(1s)^2(2s)^2(2p)^2]$  und Stickstoff  $[(1s)^2(2s)^2(2p)^3]$  hinzu. Bei Sauerstoff beginnt die Paarung der  $2p$ -Elektronen, die dann bei Neon abgeschlossen ist. Die Elektronenkonfigurationen von vier dieser Elemente sind in Abb. 1.9 dargestellt. Atome mit vollständig gefüllten Atomorbitalsätzen haben eine **Konfigura-**

12) Professor Wolfgang Pauli (1900–1958), Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) Zürich (Schweiz), Nobelpreis für Physik 1945.

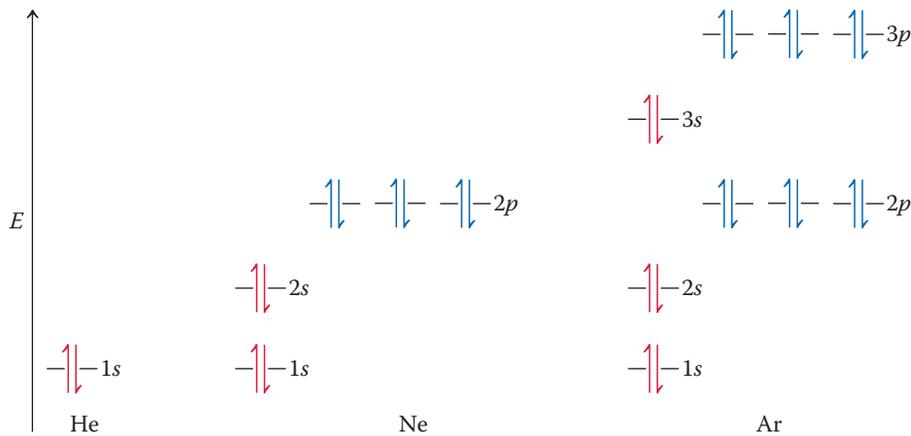
13) Professor Friedrich Hund (1896–1997), Universität Göttingen (Deutschland).



**Abb. 1.8** Ungefähre relative Energien von Atomorbitalen, die in etwa der Reihenfolge entsprechen, mit der sie in den Atomen besetzt werden. Die energieärmsten Orbitale werden zuerst besetzt; die Besetzung entarteter Orbitale erfolgt nach der Hundschen Regel.



**Abb. 1.9** Die stabilste Elektronenkonfigurationen von atomarem Kohlenstoff,  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ , Stickstoff  $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$ , Sauerstoff  $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$  und Fluor  $(1s)^2(2s)^2(2p)^5$ . Die einfache Besetzung von zwei  $p$ -Orbitalen ist in Übereinstimmung mit der Hundschen Regel, die gepaarten Spins der Elektronen im aufgefüllten  $1s$ - und  $2s$ -Orbital in Übereinstimmung mit dem Pauli-Prinzip und der Hundschen Regel. Die beiden Elektronen im Schema für Kohlenstoff sind willkürlich in die  $p_x$ ,  $p_y$ -Orbitale gezeichnet worden. Jede andere Kombination von zwei  $2p$ -Orbitalen wäre ebenso richtig.



**Abb. 1.10** Abgeschlossene Elektronenkonfiguration der Edelgase Helium, Neon und Argon.

**tion mit geschlossener Schale.** Diese Eigenschaft haben beispielsweise Helium, Neon und Argon (Abb. 1.10). Dagegen hat Kohlenstoff eine **Konfiguration mit offener Schale**.

Den Vorgang der Auffüllung der für das Wasserstoffatom berechneten Atomorbitale (siehe Abb. 1.8) mit Elektronen bezeichnet man als **Aufbauprinzip**. Aus dem Aufbauprinzip ist leicht zu erkennen, warum Elektronenoktette und -duette besonders stabile Konfigurationen darstellen. Diese Anzahlen von Elektronen ergeben vollständig besetzte Orbitale. Beim Helium ist das 1s-Orbital mit zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin aufgefüllt, im Neon sind die 2s- und 2p-Orbitale durch weitere acht Elektronen besetzt, die vollständige Besetzung der 3s- und 3p-Niveaus im Argon erfordert wiederum acht Elektronen (Abb. 1.10). Die Verfügbarkeit von 3d-Orbitalen bei Elementen der dritten Reihe liefert eine Erklärung für das Auftreten der Valenzschalenerweiterung (Abschn. 1.4) und die Lockerung der strikten Anwendung der Oktettregel jenseits von Neon.

Die relative Anordnung der in den Abb. 1.8 bis 1.10 gezeigten Orbitalenergieniveaus lässt sich experimentell verifizieren und quantifizieren, indem man die Ionisierungspotenziale der entsprechenden Elektronen misst, d. h. die Energien, die zur Entfernung dieser Elektronen aus ihren jeweiligen Orbitalen notwendig sind. Dies erfordert bei einem 1s-Orbital mehr Energie als bei einem 2s-Orbital; auch ist das Entfernen eines Elektrons aus einem 2s-Niveau schwieriger als aus einem 2p-Orbital usw. Das leuchtet unmittelbar ein: Je höher die Orbitale liegen, desto diffuser werden sie, und die zugehörigen Elektronen sind (im Durchschnitt) zunehmend weiter vom positiv geladenen Kern entfernt. Nach dem Coulomb-Gesetz werden diese Elektronen durch den Kern immer weniger „festgehalten“.

**Übung 1.13** Formulieren Sie mithilfe von Abb. 1.8 die Elektronenkonfigurationen des Schwefels und des Phosphors. ▲

**Wir fassen zusammen** Die Bewegung von Elektronen um den Kern wird durch Wellengleichungen beschrieben. Deren Lösungen, die Atomorbitale, lassen sich anschaulich als Bereiche im Raum um den Kern darstellen, wobei jedem Punkt ein positiver oder negativer Zahlenwert (bzw. im Falle einer Knotenebene der Wert null) zugeordnet werden kann. Das Quadrat dieser Zahlenwerte gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Elektron an diesem Punkt zu finden. Mit dem Aufbauprinzip sind wir in der Lage, die Elektronenkonfigurationen aller Atome aufzustellen.

## 1.7 Molekülorbitale und kovalente Bindung

Als Nächstes wollen wir sehen, wie sich kovalente Bindungen durch In-Phase-Überlappung von Atomorbitalen darstellen lassen.

### Die Bindung im Wasserstoffmolekül entsteht durch die Überlappung der 1s-Atomorbitale

Lassen Sie uns mit dem einfachsten Fall anfangen, der Bindung zwischen den beiden Wasserstoffatomen in  $H_2$ . In einer Lewis-Darstellung dieses Moleküls würden wir die Bindung als ein von beiden Atomen geteiltes Elektronenpaar darstellen, wodurch jedes eine Heliumkonfiguration erlangt. Wie können wir das  $H_2$ -Molekül unter Benutzung von Atomorbitalen konstruieren? Pauling<sup>14)</sup> hat eine Antwort auf diese Frage gefunden: Bindungen entstehen durch In-Phase-Überlappung von Atomorbitalen. Was ist damit gemeint? Erinnern Sie sich, dass Atomorbitale Lösungen der Wellengleichungen sind. Genau wie Wellen können sie sich gegenseitig verstärken (Abb. 1.4(B)), wenn die Überlappung zwischen Gebieten der Wellenfunktion mit gleichem Vorzeichen (*in Phase*) stattfindet. Findet die Überlappung zwischen Bereichen mit entgegengesetzten Vorzeichen (*außer Phase*) statt, erfolgt eine gegenseitige Schwächung oder Auslöschung (Abb. 1.4(C)).

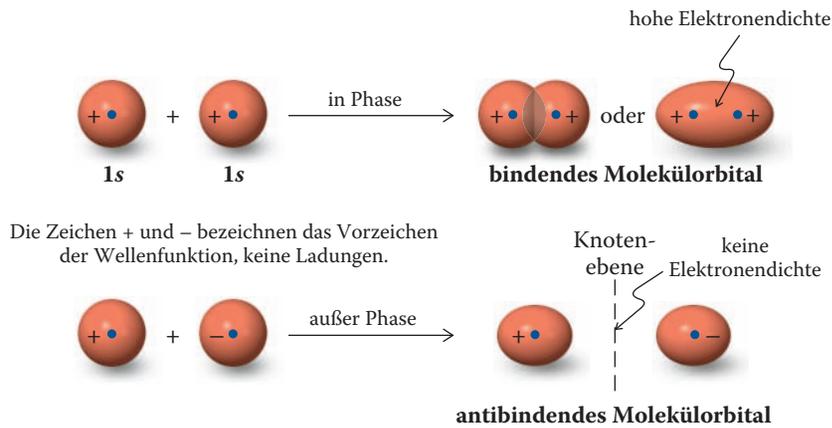
Durch In-Phase-Überlappung der beiden 1s-Orbitale entsteht ein neues Orbital mit niedrigerer Energie als die beiden ursprünglichen Atomorbitale, das **bindende Molekülorbital** (Abb. 1.11). In der bindenden Kombination wird die Wellenfunktion im Raum zwischen den Kernen erheblich verstärkt, während die nicht überlappenden Regionen unberührt bleiben. Daher ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass sich die Elektronen in diesem Bereich aufhalten und das Molekülorbital besetzen: eine Bedingung für die Bindung zwischen den beiden Atomen. Diese Abbildung erinnert stark an die Darstellung in Abb. 1.2. Die Verwendung von zwei Wellenfunktionen mit *positiven* Vorzeichen zur Darstellung der In-Phase-Kombination der beiden s-Orbitale in Abb. 1.11 ist willkürlich. Die Überlappung von zwei negativen Orbitalen würde zum gleichen Ergebnis führen. Mit anderen Worten: Durch Überlappung von Orbitalappen mit gleichem Vorzeichen entsteht eine Bindung – unabhängig vom Vorzeichen der Wellenfunktion.

Auf der anderen Seite ergibt die Außer-Phase-Überlappung zwischen beiden Orbitalen eine destabilisierende Wechselwirkung, es entsteht ein **antibindendes Molekülorbital**. Im antibindenden Molekülorbital löschen sich die Amplituden der Wellenfunktion im Raum zwischen den Atomen gegenseitig aus, es bildet sich eine Knotenebene (Abb. 1.11).

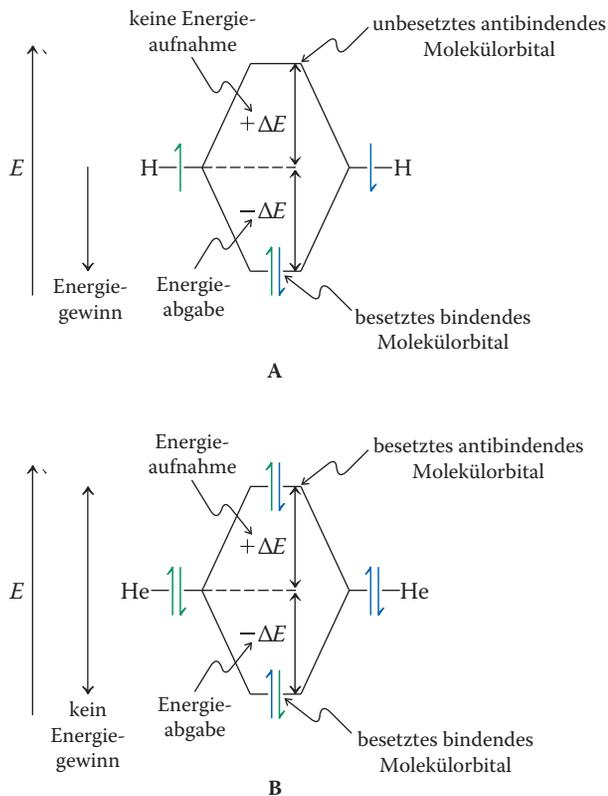
Die Wechselwirkung der beiden 1s-Atomorbitale des Wasserstoffs ergibt also insgesamt zwei Molekülorbitale. Eines ist bindend und von niedrigerer Energie als die Ausgangsorbitale, das andere antibindend und von höherer Energie. Da das System insgesamt nur zwei Elektronen enthält, besetzen beide das Molekülorbital mit der geringeren Energie: die Zweielektronenbindung. Hieraus ergibt sich im Vergleich mit zwei isolierten Wasserstoffatomen ein Energiegewinn. Die Energiedifferenz entspricht der Bindungsstärke der H–H-Bindung. Dieses lässt sich schematisch durch ein Energiediagramm darstellen (Abb. 1.12(A)).

Leicht ist auch zu verstehen, warum Wasserstoff als  $H_2$ -Molekül, Helium jedoch in monoatomarer Form auftritt. Die Überlappung zweier vollständig gefüllter Atomorbitale, wie im  $He_2$  mit insgesamt vier Elektronen, ergibt keinen Energiegewinn, da sowohl das bindende als auch das antibindende Molekülorbital vollständig besetzt sind (Abb. 1.12(B)). Daher führt die Ausbildung einer He–He-Bindung nicht zu einer Verringerung der Gesamtenergie.

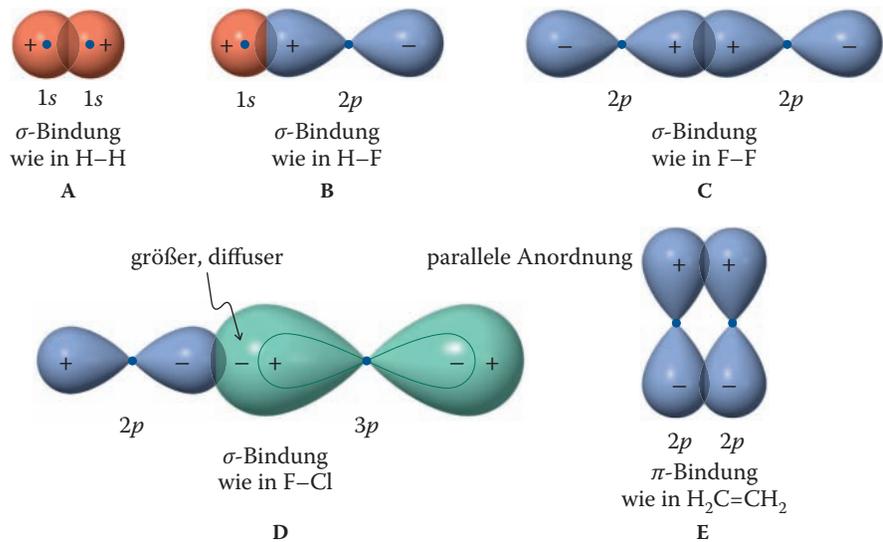
14) Professor Linus Pauling (1901–1994), Stanford University, Kalifornien (USA); Nobelpreis für Chemie 1954 und Friedensnobelpreis 1963.



**Abb. 1.11** In-Phase- (bindende) und Außer-Phase- (antibindende) Kombination von  $1s$ -Atomorbitalen. Bei Elektronen in bindenden Molekülorbitalen ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass sie den Raum *zwischen* den Atomkernen besetzen, wie es eine gute Bindung verlangt (vgl. Abb. 1.2). Das antibindende Molekülorbital hat eine Knotenebene, wo die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen null ist. Elektronen in antibindenden Molekülorbitalen sind höchstwahrscheinlich *außerhalb* des Raums zwischen den Kernen anzutreffen und tragen daher nicht zur Bindung bei.



**Abb. 1.12** Schematische Darstellung der Kombination von zwei (A) einfach (wie im  $H_2$ ) besetzten und (B) doppelt (wie im  $He_2$ ) besetzten Atomorbitalen zu zwei Molekülorbitalen (MO) (nicht maßstabsgetreu.) Die Bildung einer  $H-H$ -Bindung ist energetisch begünstigt, da sich zwei Elektronen in einem energieärmeren Molekülorbital befinden. Bei Bildung einer  $He-He$ -Bindung wirken zwei Elektronen stabilisierend, während zwei andere im antibindenden Molekülorbital destabilisierend wirken, weswegen die  $He-He$ -Bindung insgesamt nicht energetisch begünstigt ist. Daher liegt Helium monoatomar vor.



**Abb. 1.13** Bindungen zwischen Atomorbitalen. (A) 1s und 1s (z. B.  $\text{H}_2$ ), (B) 1s und 2p (z. B. HF), (C) 2p und 2p (z. B.  $\text{F}_2$ ), (D) 2p und 3p (z. B. FCl) entlang der Kernverbindungsachse angeordnet,  $\sigma$ -Bindungen; (E) 2p und 2p senkrecht zur Kernverbindungsachse (z. B.  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ), eine  $\pi$ -Bindung. Die Verwendung von + und – zur Bezeichnung der In-Phase-Wechselwirkungen der Wellenfunktionen ist willkürlich. Beachten Sie in (D) die „Acht innerhalb der Acht“ der einen Hantelform und das diffusere Aussehen des 3p-Orbitals im Vergleich zum 2p-Orbital.

## Bindungen entstehen durch Überlappung von Atomorbitalen: $\sigma$ - und $\pi$ -Bindungen

Die Bildung von Molekülorbitalen bei der Wechselwirkung von Atomorbitalen ist ein allgemeines Phänomen, das sich nicht nur auf die 1s-Orbitale des Wasserstoffs, sondern auch auf andere Atomorbitale anwenden lässt. Normalerweise führt die Überlappung von  $n$  Atomorbitalen zu  $n$  Molekülorbitalen. Für eine einfache Zweielektronenbindung ist  $n = 2$ , und die beiden Molekülorbitale sind bindend bzw. antibindend. Den Energiebetrag, um den das bindende Niveau sinkt und das antibindende steigt, bezeichnet man als **Energieaufspaltung**. Sie ist ein Hinweis auf die Stärke der gebildeten Bindung und hängt von verschiedenen Faktoren ab. So ist die Überlappung zwischen Orbitalen ähnlicher Größe und Energie am besten. Demnach ist die Wechselwirkung zwischen zwei 1s-Orbitalen effektiver als zwischen einem 1s- und einem 3s-Orbital.

Auch geometrische Faktoren können den Grad der Überlappung beeinflussen. Dieser Punkt hat Bedeutung bei Orbitalen mit einer räumlichen Richtung, beispielsweise  $p$ -Orbitalen. Diese Orbitale können zwei Arten von Bindungen bilden: Eine, in der die Atomorbitale entlang der Kernverbindungsachse ausgerichtet sind (Teile (A) bis (D) in Abb. 1.13) und eine andere, in der sie senkrecht zu ihr stehen (Teil (E)). Die erste wird **sigma( $\sigma$ )-Bindung**, die zweite **pi( $\pi$ )-Bindung** genannt. Alle Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen sind  $\sigma$ -Bindungen, dagegen haben Doppel- und Dreifachbindungen auch  $\pi$ -Anteile, wie wir in Abschn. 1.8 sehen werden.

**Verständnisübung 1.14** Arbeiten mit den Konzepten: Orbitalaufspaltungsdiagramme

Erstellen Sie ein Molekülorbital- und Energieaufspaltungsdiagramm für die Bindung in  $\text{He}_2^+$ . Ergibt sich eine bindende Wechselwirkung?

### Strategie

Um die Molekülorbitale der Helium-Helium-Bindung zu erhalten, müssen wir zuerst die für die Überlappung geeigneten Atomorbitale herausfinden. Das Perioden-

### Maximierung der Energieaufspaltung von Orbitalen

- Gleiche Größe der Orbitale,
- gleiche Energie der Orbitale,
- räumliche Gestalt der Orbitale.

### Wirklich?

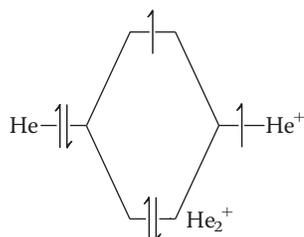
Wussten Sie, dass die Elemente und ihre Verbindungen nur ein kleiner und sichtbarer Teil des Universums sind: 4,6 %! Die Art des übrigen Teils – dunkle Energie (72 %) und dunkle Materie (23 %) – ist nicht geklärt. In den 4,6 % ist Wasserstoff das häufigste Element (75 %), gefolgt von Helium (23 %), Sauerstoff (1 %) und danach Kohlenstoff (0,5 %).

system (Tab. 1.1) und das Aufbauprinzip (Abb. 1.10) sagen uns, dass das  $1s$ -Orbital zu verwenden ist. Demnach entsteht eine Bindung zwischen zwei Heliumatomen auf die gleiche Weise wie zwischen zwei H-Atomen (Abb. 1.11), nämlich durch Überlappung von zwei  $1s$ -Atomorbitalen.

### Lösung

Die In-Phase-Wechselwirkung führt zu einem (relativ zum ursprünglichen  $1s$ -Orbital) energieärmeren, bindenden Molekülorbital. Durch die Außer-Phase-Wechselwirkung entsteht ein energiereicheres, antibindendes Molekülorbital. Das resultierende Energiediagramm entspricht im Wesentlichen dem in Abb. 1.12(A) und (B), außer dass  $\text{He}_2^+$  nur drei Elektronen enthält.

Das Aufbauprinzip schreibt vor, „von unten aufzufüllen“. Folglich werden das niedrigere Energieniveau mit zwei (bindenden) Elektronen und das höhere Energieniveau mit einem (antibindenden) Elektron besetzt.



Insgesamt ergibt sich eine bindende Wechselwirkung (im Gegensatz zu neutralem  $\text{He}_2$ , Abb. 1.12(B)). Das zeigt sich auch daran, dass  $\text{He}_2^+$  tatsächlich durch elektrische Entladung von  $\text{He}^+$  mit He hergestellt werden kann. ▲

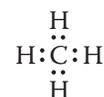
### Übung 1.15 Versuchen Sie es selbst

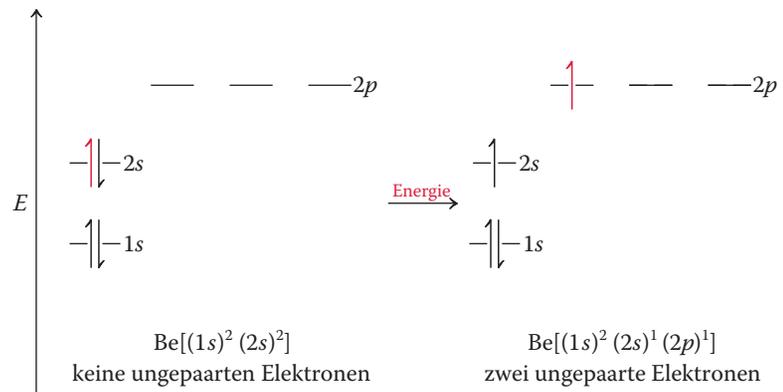
Erstellen Sie ein Molekülorbital- und Energieaufspaltungsdiagramm für die Bindung in LiH. Ergibt sich eine bindende Wechselwirkung? (**Achtung:** Die Energien der überlappenden Orbitale sind in diesem Fall nicht gleich. **Hinweis:** Schlagen Sie Abschn. 1.6 nach, speziell den Teil über das Aufbauprinzip. Welche Elektronenkonfigurationen haben Li und H? Die Energieaufspaltung zwischen Orbitalen verschiedener Energien erfolgt so, dass das höher liegende Niveau nach oben, das niedrigere nach unten verschoben wird.) ▲

**Wir fassen zusammen** Bei unserer Beschreibung der chemischen Bindung haben wir schon einen weiten Weg zurückgelegt. Wir haben mit einer Beschreibung der ionischen Bindung auf der Basis von Coulomb-Kräften begonnen, haben dann den Begriff der Kovalenz und des gemeinsamen Elektronenpaars eingeführt und sind schließlich zu einem quantenmechanischen Modell gelangt. Bindungen entstehen in diesem Modell durch Überlappung von Atomorbitalen. Die beiden bindenden Elektronen besetzen das bindende Molekülorbital. Da dieses eine geringere Energie als die beiden Ausgangsorbitale besitzt, wird Energie bei der Entstehung einer chemischen Bindung frei. Die so freigesetzte Energiemenge steht entspricht der Stärke der chemischen Bindung.

## 1.8 Hybridorbitale: Bindungen in komplizierten Molekülen

Als Nächstes wollen wir Bindungsschemata komplexerer Moleküle mithilfe von quantenmechanischen Überlegungen zeichnen. Wie lassen sich lineare (wie in  $\text{BeH}_2$ ), trigonale (wie in  $\text{BH}_3$ ) und tetraedrische Moleküle (wie in  $\text{CH}_4$ ) mithilfe von Atomorbitalen konstruieren?

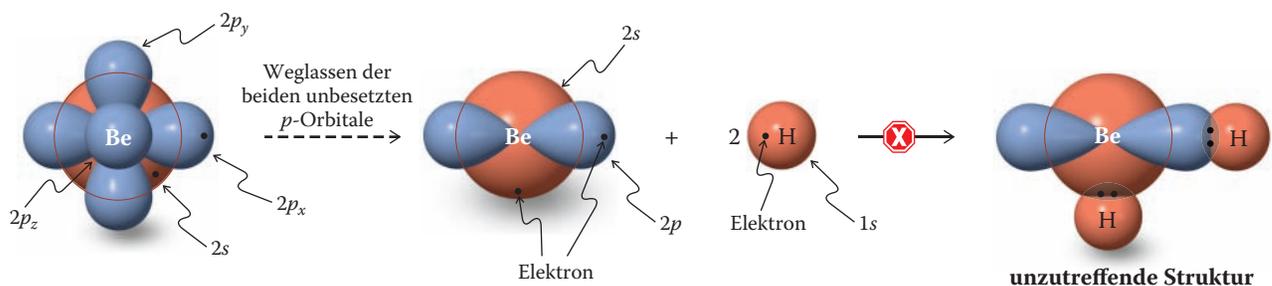




**Abb. 1.14** Anhebung (Promotion) eines Elektrons des Berylliums zur Verwendung von zwei Valenzelektronen zur Bindungsbildung.

Wir betrachten das Molekül Berylliumhydrid,  $\text{BeH}_2$ . Beryllium hat zwei Elektronen im  $1s$ -Orbital und zwei Elektronen im  $2s$ -Orbital. Diese Anordnung ohne ungepaarte Elektronen scheint keine Bindung zu ermöglichen. Es genügt jedoch ein relativ kleiner Energieaufwand, um ein Elektron vom  $2s$ -Orbital in eines der  $2p$ -Niveaus anzuheben (Abb. 1.14) – Energie, die durch eine spätere Bindungsbildung leicht kompensiert wird. Die  $1s^2 2s^1 2p^1$ -Konfiguration enthält nun zwei einfach besetzte Atomorbitale, die für eine bindende Überlappung zur Verfügung stehen.

Man könnte annehmen, dass die Bindungsbildung in  $\text{BeH}_2$  durch Überlappung des  $\text{Be-}2s$ -Orbitals mit dem  $1s$ -Orbital des einen H-Atoms und des  $\text{Be-}2p$ -Orbitals mit dem zweiten H-Atom erfolgt (Abb. 1.15). Dadurch sind zwei verschiedene Bindungen mit unterschiedlicher Länge zu erwarten, und das Molekül wäre wohl gewinkelt. Aufgrund der Elektronenabstoßung sollten Verbindungen wie  $\text{BeH}_2$  jedoch lineare Struktur haben (Abschn. 1.3). Untersuchungen an ähnlichen Verbindungen bestätigen diese Annahme und zeigen zudem, dass die Bindungen zu Beryllium gleich lang sind.<sup>15)</sup>



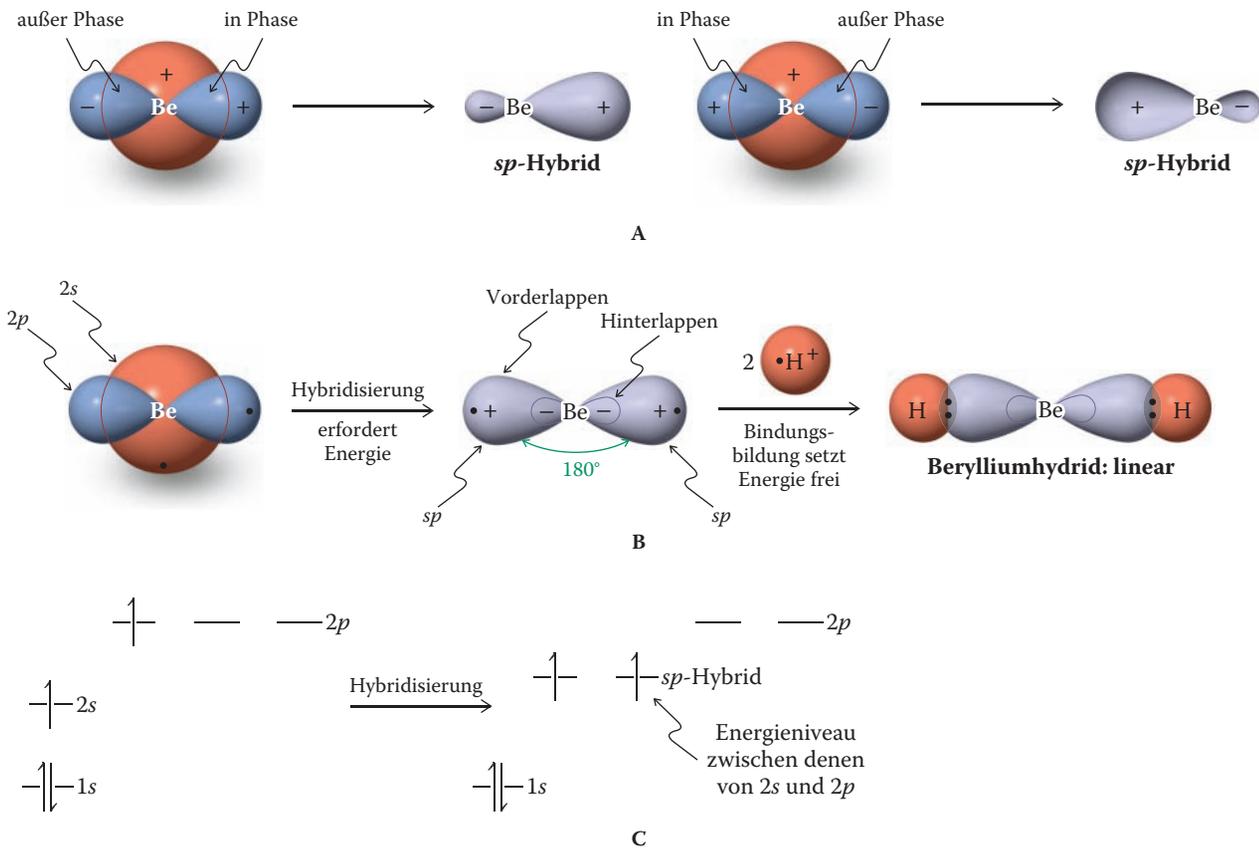
**Abb. 1.15** Mögliche, aber falsche Bindung in  $\text{BeH}_2$  aufgrund der getrennten Verwendung eines  $2s$ - und eines  $2p$ -Orbitals an Beryllium. Das  $1s$ -Orbital und die Knotenebene in den  $2s$ -Orbitalen sind nicht gezeigt. Nach der linken vollständigen Darstellung der relevanten Orbitale um Beryllium wurden die beiden unbesetzten  $p$ -Orbitale der Übersicht halber weggelassen. Die Punkte bezeichnen Valenzelektronen.

15) Diese Annahmen lassen sich für  $\text{BeH}_2$  selbst nicht prüfen, da es als komplexes Netzwerk aus Be- und H-Atomen vorliegt. Dagegen existieren  $\text{BeF}_2$  und  $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$  in der Gasphase als direkte Moleküle und haben die angenommenen Strukturen.

## $sp$ -Hybridisierung führt zu linearen Strukturen

Wie lässt sich diese Geometrie mithilfe von  $s$ - und  $p$ -Orbitalen erklären? Zur Beantwortung dieser Frage benutzen wir einen quantenmechanischen Ansatz, der als **Hybridisierung von Orbitalen** bezeichnet wird. Ebenso wie sich Atomorbitale verschiedener Atome mathematisch durch Linearkombination in Molekülorbitale überführen lassen, kann man auch Atomorbitale desselben Atoms durch mathematische Operationen in **Hybridorbitalen** überführen.

Beim Beryllium entstehen durch geeignete Kombination oder Mischung der  $2s$ - und einer  $2p$ -Funktion zwei neue Hybride, die sogenannten  $sp$ -Orbitale, die 50 %  $s$ - und 50 %  $p$ -Charakter haben. Durch diese Mischung erfolgt eine räumliche Umorientierung der Orbitallappen, wie in Abb. 1.16(A) gezeigt. Ähnlich dem Vorgang, der ein bindendes und ein antibindendes Molekülorbital für die Bindungsbildung lieferte (Abb. 1.11), führt die Überlappung auf zwei mögliche Arten zu den beiden  $sp$ -Hybridorbitalen. Dadurch erfolgt eine räumliche Umordnung der Orbitallappen, wie Abb. 1.16(B) mit der Darstellung der beiden  $sp$ -Hybridorbitale zusammen am Beryllium zeigt. Die Hauptteile der Orbitale, auch Vorderlappen genannt, zeigen im  $180^\circ$ -Winkel voneinander weg. Zwei weitere kleinere Hinterlappen (einer für jedes  $sp$ -Hybrid) haben das entgegengesetzte Vorzeichen. Die beiden übrigen  $p$ -Orbitale (in Abb. 1.16(B) der Übersicht halber weggelassen) bleiben unverändert. Die bei der Hybridisierung auftretenden Energieänderungen sind in Abb. 1.16(C) wiedergegeben. Die Energien der Hybride liegen erwartungsgemäß zwischen denen der reinen  $2s$ - und  $2p$ -Atomorbitale.



**Abb. 1.16** (A) Hybridisierung von Beryllium zu zwei  $sp$ -Hybridorbitalen. (B) Die resultierende Bindung verleiht  $\text{BeH}_2$  lineare Struktur. Die beiden übrigen  $p$ -Orbitale und das  $1s$ -Orbital wurden der Übersicht halber weggelassen. Die großen  $sp$ -Lappen und die kleinen Lappen haben umgekehrte Vorzeichen der Wellenfunktion. (C) Energieände-

rungen bei der Hybridisierung. Das  $2s$ -Orbital und ein  $2p$ -Orbital kombinieren zu zwei  $sp$ -Hybriden, deren Energie zwischen den Energien der ursprünglichen Orbitale liegt. Die Energien des  $1s$ -Orbitals und der übrigen  $2p$ -Orbitale bleiben unverändert.

Es geht zwar über diese Diskussion hinaus, aber mathematisch resultiert aus dem Mischen einer beliebigen Zahl von Orbitalen die Bildung der gleichen Anzahl neuer (Molekül- oder Hybrid-) Orbitale. Demnach liefert die Kombination von einem  $s$ - und einem  $p$ -Orbital zwei  $sp$ -Hybridorbitale; ein  $s$ - und zwei  $p$ -Orbitale ergeben drei  $sp^2$ -Hybridorbitale usw.

Anschließend erfolgt durch Überlappen der  $sp$ -Vorderlappen mit den zwei  $1s$ -Orbitalen des Wasserstoffs die Bindungsbildung in  $\text{BeH}_2$ . Diese Bindungen sind ebenfalls zusammen in der Abbildung dargestellt (rechts in Abb. 1.16(B)). Wichtig ist dabei aber, dass jede dieser Bindungen wie in Abschn. 1.7 beschrieben separat entsteht: Ein  $sp$ -Hybrid mit einem Elektron und ein  $s$ -Orbital mit einem Elektron kombinieren in Phase und außer Phase zu den entsprechenden bindenden und antibindenden Molekülorbitalen, wobei die beiden Elektronen das bindende Molekülorbital besetzen. Der  $180^\circ$ -Winkel, der aus dieser Art der Hybridisierung resultiert, minimiert die Elektronenabstoßung. Die vergrößerten Vorderlappen der Hybridorbitale überlappen zudem besser als die Lappen nicht hybridisierter Orbitale; woraus eine Energieverminderung infolge verbesserter Bindung resultiert.

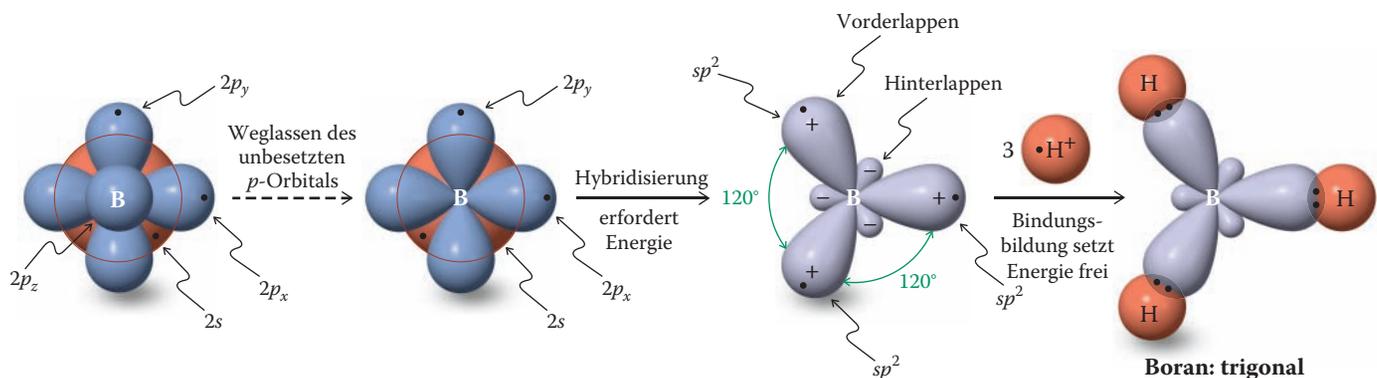
Zu beachten ist, dass die Hybridisierung nicht die Gesamtzahl der für eine Bindung verfügbaren Orbitale ändert. Die Hybridisierung der vier Orbitale in Beryllium ergibt einen neuen Satz von vier Orbitalen: zwei  $sp$ -Hybride und zwei im Wesentlichen unveränderte  $2p$ -Orbitale. Wie wir bald sehen werden, nutzt das Kohlenstoffatom  $sp$ -Hybride zur Bildung von Dreifachbindungen.

### $sp^2$ -Hybridorbitale bilden trigonale Strukturen

Als Nächstes wollen wir ein Element im Periodensystem mit drei Valenzelektronen betrachten. Welches Bindungsschema können wir für Boran,  $\text{BH}_3$ , ableiten?

Die Anhebung eines  $2s$ -Elektrons im Boratom in eines der  $2p$ -Niveaus führt zu drei einfach besetzten Atomorbitalen (ein  $2s$ , zwei  $2p$ ), die für die Bildung von drei Bindungen benötigt werden. Die intraatomare Überlappung wie in Abb. 1.16, jetzt jedoch mit der zusätzlichen Veränderung eines dritten Orbitals, bildet drei neue Hybridorbitale, die man als  $sp^2$  bezeichnet, um so ihre Zusammensetzung aus Atomorbitalen anzugeben: 67 %  $p$  und 33 %  $s$  (Abb. 1.17). Das dritte  $p$ -Orbital bleibt unverändert, sodass die Gesamtzahl der Orbitale gleich bleibt – nämlich vier.

Die Vorderlappen der drei  $sp^2$ -Orbitale des Boratoms überlappen mit den jeweiligen  $1s$ -Orbitalen der Wasserstoffatome zum trigonal-planarem  $\text{BH}_3$ . Auch hier verringert die Hybridisierung die Elektronenabstoßung und verbessert die Überlappung, was zu stärkeren Bindungen führt. Das übrige, unveränderte  $p$ -Orbital steht senkrecht zur Ebene der  $sp^2$ -Hybridorbitale. Es ist unbesetzt und nicht signifikant an der Bindung beteiligt.



**Abb. 1.17** Die Hybridisierung im Boratom liefert drei  $sp^2$ -Hybridorbitale. Das  $1s$ -Orbital und der Knoten in den  $2s$ -Orbitalen sind nicht gezeigt. Ab der vollständigen Darstellung der relevanten Orbitale um das Boratom (links) wurde das unbesetzte  $p$ -Orbital der Übersicht halber weggelassen. Die resultierende Bindung verleiht  $\text{BH}_3$  trigonal-planare Struktur. Das Vorzeichen der drei Vorderlappen ist entgegengesetzt zu

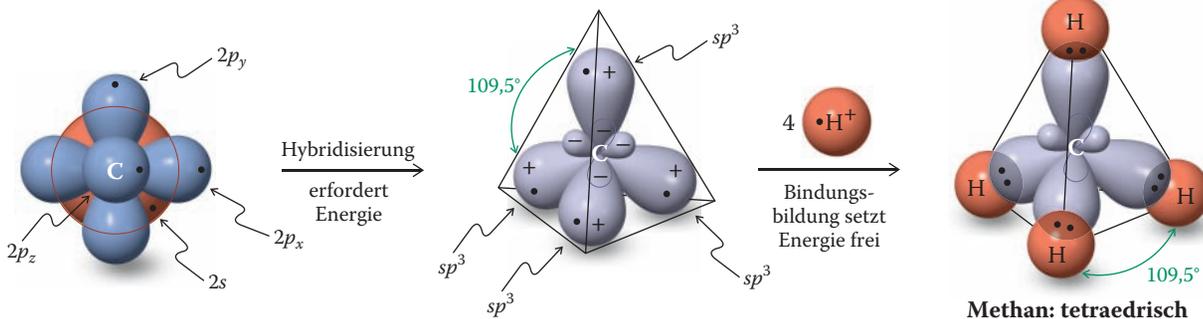
dem der drei Hinterlappen. Das übrige (weggelassene)  $p$ -Orbital steht senkrecht zur Molekülebene (die Papierebene; ein Lappen befindet sich über dieser Ebene, der andere darunter). Analog zu Abb. 1.16(C) weist das Energiediagramm für das hybridisierte Boratom neben dem besetzten  $1s$ -Orbital drei einfach besetzte, energiegleiche  $sp^2$ -Niveaus sowie ein übriges unbesetztes  $p$ -Niveau auf.

Das  $\text{BH}_3$ -Molekül ist mit dem Methyl-Kation,  $\text{CH}_3^+$ , **isoelektronisch**, das bedeutet, dass beide dieselbe Anzahl von Elektronen haben. In der Tat ist das Hybridisierungsschema von  $\text{CH}_3^+$  mit dem von  $\text{BH}_3$  identisch: Drei  $sp^2$ -Hybridorbitale überlappen mit drei Wasserstoff- $1s$ -Orbitalen. Wie wir bald sehen werden, lassen sich Doppelbindungen am Kohlenstoffatom ebenfalls unter Benutzung von  $sp^2$ -Hybriden beschreiben.

### $sp^3$ -Hybridisierung erklärt die Struktur tetraedrischer Kohlenstoffverbindungen

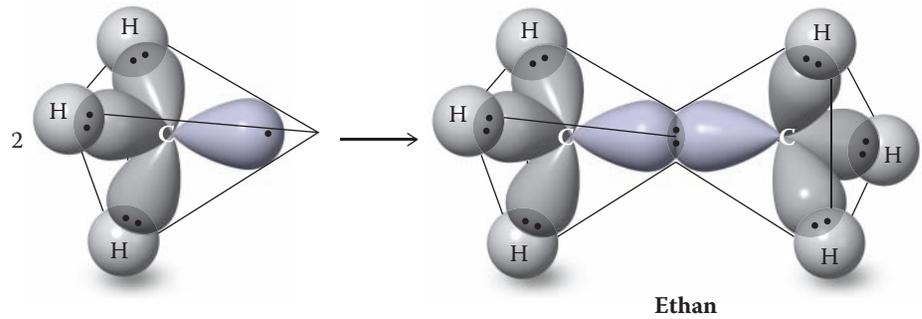
Nun wollen wir das Element betrachten, an dessen Bindungen wir am meisten interessiert sind: den Kohlenstoff. Er hat die Elektronenkonfiguration  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ , mit zwei ungepaarten Elektronen in zwei  $2p$ -Orbitalen. Die Anhebung eines Elektrons vom  $2s$ - auf das unbesetzte  $2p$ -Niveau ergibt vier einfach besetzte Orbitale, die für eine Bindung zur Verfügung stehen. Wir wissen, dass die tetraedrische Raumanordnung der vier C–H-Bindungen von Methan die Elektronenabstoßung minimiert (Abschn. 1.3). Um diese Geometrie zu erreichen, ist das  $2s$ -Orbital des Kohlenstoffatoms mit allen drei  $2p$ -Orbitalen hybridisiert, sodass vier äquivalente  $sp^3$ -Orbitale mit Tetraedersymmetrie entstehen, wovon jedes 75 %  $p$ - und 25 %  $s$ -Charakter hat und mit einem Elektron besetzt ist. Diese Orbitale sind alle in der Mitte von Abb. 1.18 dargestellt; bedenken Sie dabei, dass jedes dieser Orbitale das Ergebnis einer spezifischen Kombination durch die intramolekulare Überlappung von Atomorbitalen ist. Die Überlappung mit den vier  $1s$ -Orbitalen von Wasserstoffatomen ergibt Methan mit vier äquivalenten C–H-Bindungen. Der H–C–H-Bindungswinkel von  $109,5^\circ$  ist der Tetraederwinkel (Abb. 1.18). Jede dieser Bindungen ist das Ergebnis der jeweiligen Überlappung eines  $sp^3$ -Hybridorbitals mit einem  $1s$ -Orbital. Durch Überlappung mit vier  $1s$ -Orbitalen von Wasserstoffatomen entsteht Methan, das vier gleiche C–H-Bindungen und den für einen Tetraeder typischen HCH-Bindungswinkel von  $109,5^\circ$  aufweist (Abb. 1.18).

Jede Kombination aus Atom- und Hybridorbitalen kann durch Überlappung Bindungen bilden. Beispielsweise können sich die vier  $sp^3$ -Orbitale des Kohlenstoffatoms mit den  $3p$ -Orbitalen von vier Chloratomen zu Tetrachlormethan,  $\text{CCl}_4$ , verbinden. Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen entstehen durch Überlappung von Hybridorbitalen. In Ethan,  $\text{CH}_3\text{—CH}_3$  (Abb. 1.19), wird diese Bindung von zwei  $sp^3$ -Hybriden, einer von jeder  $\text{CH}_3$ -Einheit, gebildet. Jedes Wasserstoffatom in Methan und Ethan kann durch eine  $\text{CH}_3$ - oder eine andere Gruppe ersetzt werden, sodass sich neue Kombinationen ergeben.



**Abb. 1.18** Die Hybridisierung im Kohlenstoffatom führt zu vier  $sp^3$ -Hybriden, deren Bindung  $\text{CH}_4$  und andere Kohlenstoffverbindungen mit Tetraederstruktur ergeben. Das Vorzeichen der kleinen Hinterlappen der  $sp^3$ -Hybride ist dem der Vorderlappen entgegengesetzt. Analog zu

Abb. 1.16(C) enthält das Energiediagramm des  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms außer dem vollständig besetzten  $1s$ -Orbital vier einfach besetzte, energiegleiche  $sp^3$ -Niveaus.

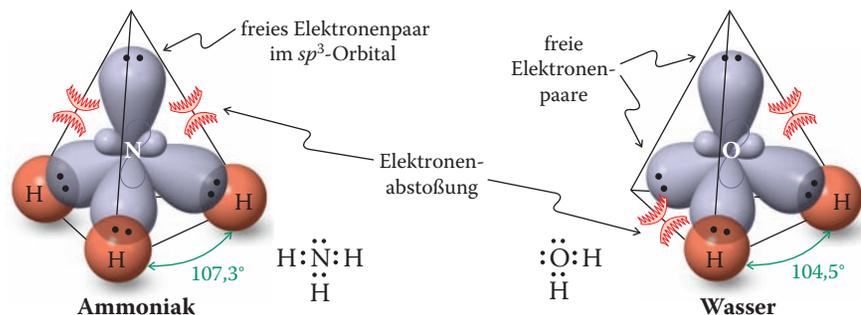


**Abb. 1.19** Ausbildung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung im Ethan durch Überlappung zweier  $sp^3$ -Orbitale.

### Hybridorbitale können freie Elektronenpaare enthalten: Ammoniak und Wasser

Mit welchen Typen von Orbitalen lässt sich nun die Bindung im Ammoniak- und im Wassermolekül beschreiben (vgl. Übung 1.5)? Lassen Sie uns mit dem Ammoniak beginnen. Aus der Elektronenkonfiguration des Stickstoffs,  $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$ , ergibt sich dessen Dreibindigkeit, drei kovalente Bindungen sind zur Erreichung eines Elektronenoktetts nötig. Wir könnten für die Überlappung  $p$ -Orbitale nutzen, wobei das nicht bindende Elektronenpaar im  $2s$ -Niveau verbliebe. Allerdings würde die Elektronenabstoßung bei dieser Anordnung nicht minimiert. Die beste Lösung ist wieder eine  $sp^3$ -Hybridisierung. Drei der  $sp^3$ -Orbitale werden für Bindungen zu den Wasserstoffatomen verwendet, das vierte enthält das freie Elektronenpaar. Die HNH-Bindungswinkel ( $107,3^\circ$ ) in Ammoniak sind fast tetraedrisch (Abb. 1.20). Dabei bewirkt das freie Elektronenpaar, dass der Bindungswinkel in  $\text{NH}_3$  etwas kleiner ist als der ideale Tetraederwinkel von  $109,5^\circ$ . Da es nicht gemeinsam genutzt wird, befindet es sich relativ nahe am Stickstoffatom und übt eine stärkere Abstoßung auf die Elektronen in den Bindungen zu den Wasserstoffatomen aus, sodass die beobachtete Winkelverkleinerung resultiert.

Die Bindung in Wasser lässt sich prinzipiell ebenfalls mit einer formalen  $sp^3$ -Hybridisierung des Sauerstoffatoms beschreiben. Allerdings ist der Energieaufwand in diesem Fall zu groß (s. Übung 1.17). Dennoch können wir der Einfachheit halber das Bild von Ammoniak wie in Abb. 1.20 auf Wasser mit einem HOH-Bindungswinkel von  $104,5^\circ$  übertragen. Schließlich verzichten wir bei den Halogenen, wenn sie an andere Elemente gebunden sind, auf die Verwendung von Hybridorbitalen.



**Abb. 1.20** Bindung und Elektronenabstoßung in Ammoniak und Wasser. Die Bögen deuten eine verstärkte Abstoßung durch die freien Elektronenpaare, die sich dicht am Kern des Zentralatoms befinden, an.

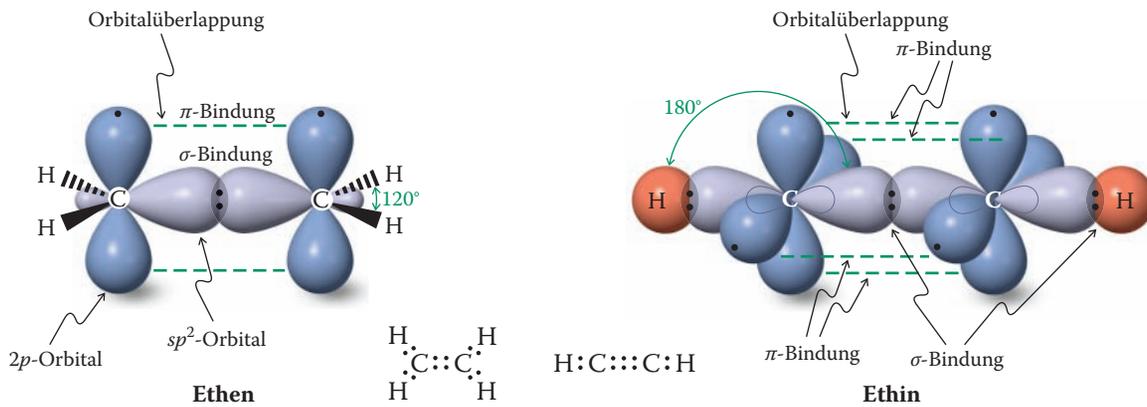


Abb. 1.21 Die Doppelbindung im Ethen (Ethylen) und die Dreifachbindung im Ethin (Acetylen).

## Im Ethen (Ethylen) und im Ethin (Acetylen) liegen $\pi$ -Bindungen vor

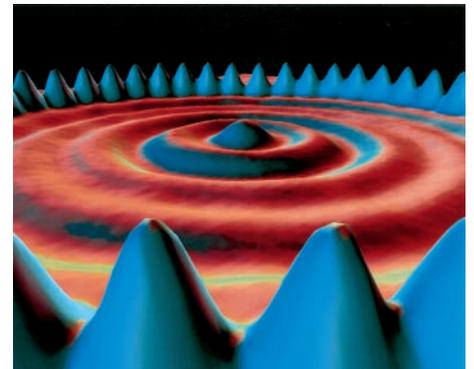
Die Doppelbindung in Alkenen wie dem Ethen (Ethylen) sowie die Dreifachbindung in Alkinen wie dem Ethin (Acetylen) sind auf die  $sp^2$ - bzw. die  $sp$ -Hybridisierung von Kohlenstoffatomen zurückzuführen. Alle  $\sigma$ -Bindungen im Ethen werden von  $sp^2$ -Hybridorbitalen aufgebaut:  $Csp^2-Csp^2$  für die C-C-Bindung und  $Csp^2-H1s$  zur Bindung der vier Wasserstoffatome (Abb. 1.21). Im Gegensatz zu  $BH_3$ , das ein leeres  $p$ -Orbital aufweist, sind die beiden verbleibenden  $p$ -Orbitale im Ethen jeweils einfach besetzt, sodass sie unter Bildung einer  $\pi$ -Bindung überlappen. (In der Abbildung sind der Klarheit halber die beiden getrennt gezeichnet, und ihre Überlappung wird durch die grüne gestrichelte Linie symbolisiert. In Wirklichkeit reichen die Elektronenwolken in die Umgebung, sodass es wie in Abb. 1.13(E) dargestellt zu einer Überlappung im dazwischenliegenden Raum kommt.) Im Ethin wird das  $\sigma$ -Gerüst durch Bindungen aus  $Csp$ -Hybridorbitalen aufgebaut. Es verbleiben an beiden Kohlenstoffatomen je zwei zueinander senkrecht stehende einfach besetzte  $p$ -Orbitale, die zu zwei  $\pi$ -Bindungen überlappen (Abb. 1.21).

### Übung 1.16

- Zeichnen Sie ein Schema der Hybridisierung und der Bindungen im Methylkation,  $CH_3^+$ , sowie im Methyl-Anion,  $CH_3^-$ . (**Hinweis:** Wie sieht die Gestalt dieser Moleküle aus? Schauen Sie sich das Modell der Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung in Abschn. 1.3 noch einmal an.)
- Zeichnen Sie sämtliche Orbitale des Methylborans,  $H_3CBH_2$ . ▲

**Verständnisübung 1.17** Arbeiten mit den Konzepten: Die Orbitalüberlappung in Wasser

Es war zwar praktisch, Wasser mit einem  $sp^3$ -hybridisiertem Sauerstoffatom zu beschreiben, aber die Hybridisierung ist ungünstiger als die des C-Atoms in Methan und des N-Atoms in Ammoniak. Der Grund dafür ist, dass der Energieunterschied zwischen dem  $2s$ -Orbital und den  $p$ -Orbitalen des O-Atoms nun so groß ist, dass der Energieaufwand für die Hybridisierung nicht mehr durch die kleinere Zahl von Bindungen zu H-Atomen (zwei statt vier bzw. drei) ausgeglichen werden kann. Stattdessen nutzt das Sauerstoffatom (im Wesentlichen) nicht hybridisierte Orbitale. Warum ist der Energieunterschied zwischen dem  $2s$ -Orbital und den  $p$ -Orbitalen im O-Atom größer? (**Hinweis:** Wenn Sie im Periodensystem waagrecht von



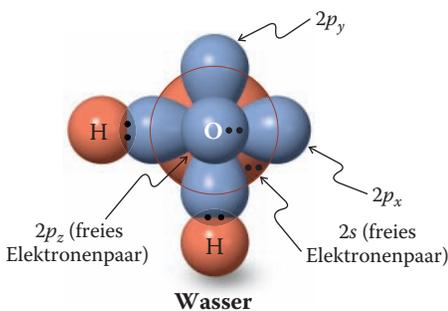
Dass die Beschreibung der Elektronen als Wellen nicht nur eine mathematische Konstruktion, sondern „real sichtbar“ ist, konnten Wissenschaftler von IBM 1993 beweisen. Sie verwendeten ein Rastertunnelmikroskop, um Bilder auf atomarer Ebene aufzunehmen. Sie erzeugten dieses computergestützte vergrößerte Bild eines Rings von Eisenatomen auf einer Kupferoberfläche. Das Bild erhielt den Namen „Quantenpferch“ und zeigt, wie sich die Elektronen in Wellen über die Oberfläche bewegen. Dabei legen die Maxima den Pferch fest, indem sie über den einzelnen Eisenatomen schweben. [Quelle: Dr. Donald Eigler.]

C zu F übergehen, nimmt die positive Kernladung stetig zu. Welchen Einfluss dies auf die Energien der Orbitale hat, können Sie am Ende von Abschn. 1.6 nachlesen.)

Warum sollte sich dieser Effekt nachteilig auf die Hybridisierung auswirken? Denken Sie über diese Fragen nach und zeichnen Sie anschließend eine Darstellung der Orbitale eines nicht hybridisierten O-Atoms und ihrer Bindung in Wasser. Erklären Sie den HOH-Bindungswinkel von  $104.5^\circ$  anhand der Elektronenabstoßung.

### Strategie

Für die intraatomare Überlappung von Orbitalen bei einer Hybridisierung gelten die gleichen Einflüsse wie für die Qualität einer Bindung, die durch interatomare Orbitalüberlappung gebildet wird: Die Überlappung ist zwischen Orbitalen ähnlicher Größe und Energie am besten. Zudem unterliegt die Bindung geometrischen Zwängen bedingt durch das Molekül mit dem hybridisierten Atom (s. auch Übung 1.49). In der Reihe Methan, Ammoniak, Wasser und Fluorwasserstoff werden die kugelsymmetrischen  $2s$ -Orbitale wegen der steigenden Kernladung verglichen mit den entsprechenden  $p$ -Orbitalen immer energieärmer. Diese Tendenz lässt sich verstehen, wenn man sich die Elektronen in ihren jeweiligen Orbitalen vorstellt: Elektronen, die sich relativ nahe am Kern befinden ( $2s$ ), werden zunehmend fester gehalten als solche, die weiter entfernt sind ( $2p$ ). Bei den Atomen rechts von N im Periodensystem macht dieser Energieunterschied eine Hybridisierung der Orbitale schwierig, weil dadurch die  $2s$ -Elektronen weiter vom Kern entfernt werden. Die Verringerung der Elektronenabstoßung durch Hybridisierung wird so durch den Aufwand an Coulomb-Energie aufgehoben. Dennoch können wir ein vernünftiges Überlappungsbild zeichnen.



### Lösung

Wir verwenden die beiden einfach besetzten  $p$ -Orbitale des Sauerstoffatoms für eine Überlappung mit den  $1s$ -Orbitalen der beiden Wasserstoffatome (s. Abbildung). In dieser Darstellung besetzen die beiden freien Elektronenpaare ein  $p$ - und das  $2s$ -Orbital.

Warum beträgt der Bindungswinkel in Wasser dann nicht  $90^\circ$ ? Nun, das Coulomb-Gesetz (Elektronenabstoßung) gilt weiter – mit oder ohne Hybridisierung. Die beiden bindenden Elektronenpaare vergrößern demzufolge ihren Abstand durch Aufweitung des Bindungswinkels bis zu dem gemessenen Wert. ▲

### Übung 1.18 Versuchen Sie es selbst

Übertragen Sie die Darstellung für Wasser in der vorherigen Übung auf die Bindung in HF, die ebenfalls nicht hybridisierte Orbitale nutzt. ▲

**Wir fassen zusammen** Um in dreiatomigen und größeren Molekülen die Elektronenabstoßung zu minimieren und die Bindung zu stärken, wenden wir das Konzept der Hybridisierung von Atomorbitalen an und gelangen zu Orbitalen geeigneter Gestalt. Kombinationen aus  $s$ - und  $p$ -Orbitalen ergeben Hybridorbitale. So entstehen durch Mischen eines  $2s$ - und eines  $2p$ -Orbitals zwei linear angeordnete  $sp$ -Hybridorbitale, die beiden übrigen  $p$ -Orbitale bleiben unverändert. Die Kombination von einem  $2s$ -Orbital mit zwei  $p$ -Orbitalen ergibt drei  $sp^2$ -Hybridorbitale, die in trigonalen Molekülen genutzt werden. Schließlich führt das Mischen des  $2s$ -Orbitals mit allen drei  $p$ -Orbitalen zu den vier  $sp^3$ -Hybridorbitalen, die für die Geometrie um ein tetraedrisches Kohlenstoffatom ursächlich sind.

## 1.9 Strukturen und Formeln organischer Moleküle

Mit einem guten Wissen über die Natur der Bindung können wir lernen, wie Chemiker die Identität von organischen Verbindungen bestimmen und ihre Strukturen darstellen. Unterschätzen Sie nicht die Bedeutung, die dem Zeichnen von Struktu-

ren zukommt! Nachlässigkeit beim Zeichnen von Molekülformeln ist die Ursache vieler Fehler in der chemischen Literatur und – vielleicht noch aktueller – bei Prüfungen in organischer Chemie.

## Die Identität einer Verbindung wird durch Bestimmung ihrer Struktur ermittelt

Zur Bestimmung der Molekülstruktur steht Chemikern in der organischen Chemie eine Reihe von Methoden zur Verfügung. Die **Elementaranalyse** liefert **empirische Formeln (Summenformeln)**, die Arten und Verhältnisse der Elemente in einem Molekül angeben. Im Allgemeinen müssen aber weitere Methoden angewendet werden, um die Molekülformel zu bestimmen und zwischen Strukturalternativen zu unterscheiden. Beispielsweise entspricht die Summenformel  $C_2H_6O$  zwei bekannten Substanzen: Ethanol und Methoxymethan (Dimethylether). Sie lassen sich anhand ihrer physikalischen Eigenschaften unterscheiden, z. B. ihrer Schmelz- und Siedepunkte (Sdp.), Brechungsindizes, Dichten usw. Ethanol ist bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit (Sdp.  $78.5^\circ\text{C}$ ), die im Labor und in der Industrie häufig als Lösungsmittel verwendet wird und auch ein Bestandteil alkoholischer Getränke ist. Methoxymethan ist dagegen ein Gas (Sdp.  $-23^\circ\text{C}$ ), das als Kühlmittel Verwendung findet. Beide Verbindungen unterscheiden sich auch in anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Verbindungen wie diese mit der gleichen Summenformel, aber unterschiedlicher Reihenfolge bei der Verknüpfung der Atome (**Konnektivität**) werden als **Konstitutions-** oder **Strukturisomere** bezeichnet (s. auch Exkurs 1.1).

**Übung 1.19** Zeichnen Sie die beiden Konstitutionsisomere der Summenformel  $C_4H_{10}$  mit allen Atomen und ihren Bindungen. ▲

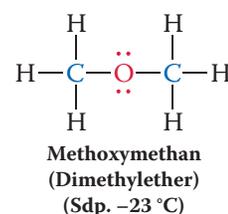
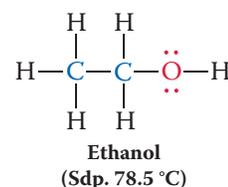
Zwei natürlich vorkommende Substanzen veranschaulichen die biologischen Folgen solcher Strukturunterschiede: Prostacyclin  $I_2$  verhindert, dass das Blut innerhalb des Kreislaufsystems gerinnt. Thromboxan  $A_2$  wird bei einer Blutung freigesetzt und induziert die Aggregation der Blutplättchen, sodass sich die Verletzung durch Blutpfropfen schließt. Es erscheint kaum glaublich, dass diese Verbindungen Konstitutionsisomere sind (beide haben die Summenformel  $C_{20}H_{32}O_5$ ) und nur relativ kleine Konnektivitätsunterschiede haben. Tatsächlich sind sie so nahe verwandt, dass sie im Körper aus einer gemeinsamen Vorstufe synthetisiert werden (näheres in Abschn. 19.13).

Nachdem eine natürlich vorkommende oder durch eine Reaktion synthetisierte Verbindung isoliert wurde, kann der Chemiker versuchen, sie zu identifizieren, indem er ihre Eigenschaften mit denen bekannter Stoffe vergleicht. Wenn die zu untersuchende Substanz aber neu ist, verlangt die Strukturaufklärung andere Methoden, bei denen es sich meistens um verschiedene Arten der Spektroskopie handelt. Diese Methoden werden in späteren Kapiteln erläutert und häufig angewandt.

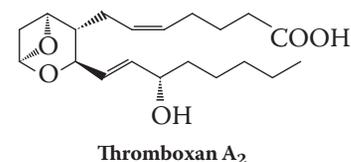
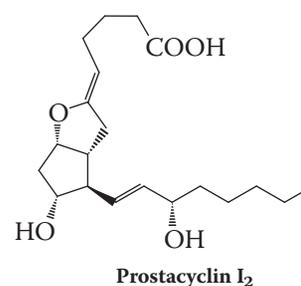
Die umfassendsten Methoden zur Strukturbestimmung sind die Röntgenbeugung von Einkristallen und die Elektronenbeugung sowie die Mikrowellenspektroskopie von Gasen. Diese Verfahren lassen die genaue Position jedes Atoms erkennen, als würde man es unter sehr starker Vergrößerung betrachten. Die strukturellen Einzelheiten der Isomere Ethanol und Methoxymethan, die auf diese Weise erkennbar werden, sind in Abb. 1.22(A),(B) als Kugel-Stab-Modelle dargestellt. Beachten Sie die tetraedrische Bindung um die Kohlenstoffatome und die gewinkelte Anordnung der Bindungen zum Sauerstoffatom, die der in Wasser ähnelt. Ein genaueres Bild von der relativen Größe der einzelnen Atome in Methoxymethan gibt das Kalottenmodell in Abb. 1.22(C).

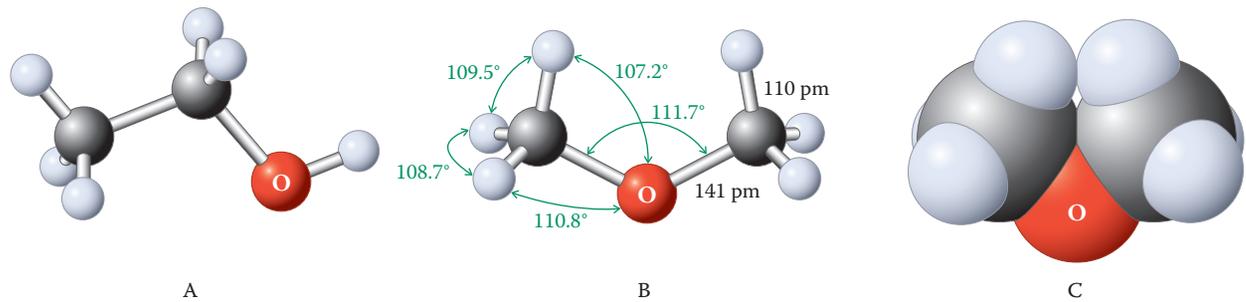
Die dreidimensionale Darstellung von organischen Molekülen ist zum Verständnis ihrer Strukturen und oft auch ihrer Reaktivitäten unerlässlich. Vielleicht finden

### Ethanol und Methoxymethan: zwei Konstitutionsisomere



### Konstitutionsisomere in der Natur



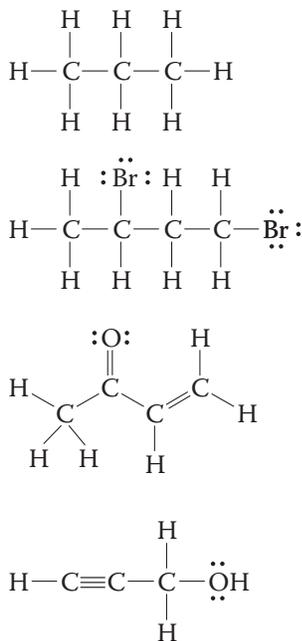


**Abb. 1.22** Dreidimensionale Darstellungen von (A) Ethanol und (B) Methoxymethan als Kugel-Stab-Modelle. Bindungslängen sind in Pikometer, Bindungswinkel in Grad angegeben. (C) Kalottenmodell von Methoxymethan, das die effektive Größe der „Elektronenwolken“ um die einzelnen Atomkerne berücksichtigt.

Sie es schwierig, sich die räumlichen Anordnungen der Atome selbst in sehr einfachen Systemen vorzustellen. Dann kann ein Molekülbaukasten eine gute Hilfe sein.

**Übung 1.20** Bauen Sie mit einem Molekülbaukasten Modelle der beiden Isomere mit der Summenformel  $C_4H_{10}$ .

### Kekulé

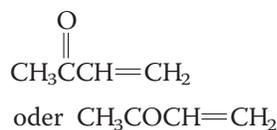
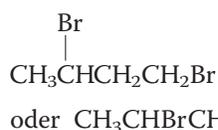


### Molekülstrukturen werden durch verschiedene Arten von Formeln dargestellt

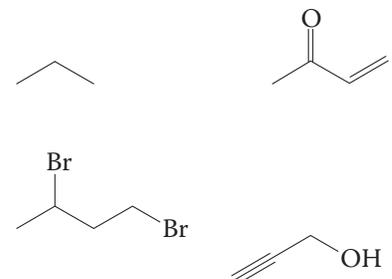
Die Darstellung von Molekülstrukturen wurde zuerst in Abschn. 1.4 angesprochen, der Regeln zum Zeichnen von Lewis-Formeln behandelt. Wir haben gelernt, dass bindende und nicht bindende Elektronen als Punkte dargestellt werden. Eine Vereinfachung ist die Strichdarstellung (Kekulé-Struktur), bei der freie Elektronenpaare (wenn vorhanden) wieder als Punkte angefügt werden. Um das noch weiter zu vereinfachen, benutzen Chemiker **Kurzstrukturformeln**, in denen die meisten Einfachbindungen und freien Elektronenpaare weggelassen werden. Dabei wird die Hauptkohlenstoffkette waagrecht gezeichnet, die daran gebundenen Wasserstoffatome stehen gewöhnlich rechts vom zugehörigen Kohlenstoffatom. Weitere Gruppen (die **Substituenten** an der Hauptkette) werden durch senkrechte Striche angefügt. Alternativ kann ein Substituent in der gleichen Richtung wie die Hauptkette rechts neben das Kohlenstoffatom samt der Wasserstoffatome, zu dem er gehört, gezeichnet werden.

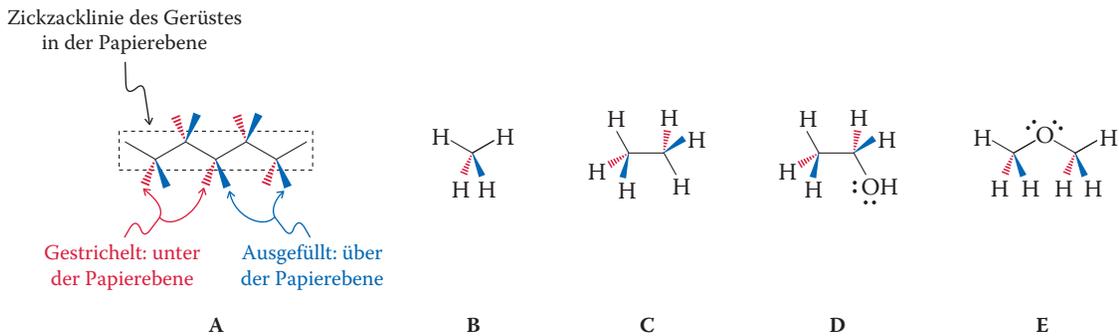
Die rationellste Darstellung ist die **Strichformeln**. Sie stellt das Kohlenstoffgerüst durch Zickzacklinien dar, wobei alle Wasserstoffatome weggelassen werden. Jede unsubstituierte Endposition ist eine Methylgruppe, jede Spitze ein Kohlenstoffatom und alle nicht näher bezeichneten Valenzen werden als gesättigt durch Einfachbindungen zu Wasserstoff betrachtet.

#### Kurzstrukturformeln



#### Strichformeln



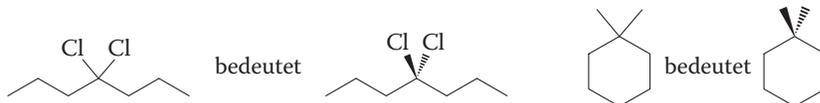


**Abb. 1.23** Keilstrichformeln (gestrichelte Keile rot, Vollkeile blau) für (A) eine Kohlenstoffkette, (B) Methan, (C) Ethan, (D) Ethanol und (E) Methoxymethan. Durch einfache Striche verknüpfte Atome liegen in der Papierebene, Gruppen am Ende der gestrichelten Keile liegen unter dieser Ebene, Gruppen am Ende ausgefüllter Keile liegen darüber.

**Übung 1.21** Zeichnen Sie Kurzstruktur- und Strichformeln für jedes  $C_4H_{10}$ -Isomer. ▲

Abbildung 1.22 macht auf eine Schwierigkeit aufmerksam: Wie können wir die dreidimensionalen Strukturen von organischen Molekülen genau, effizient und in Übereinstimmung mit allgemein akzeptierten Regeln zeichnen? Für tetraedrische Kohlenstoffatome wird das Problem durch die Verwendung von **Keilstrichformeln** gelöst. Bei dieser Darstellung wird die Hauptkohlenstoffkette zickzackförmig gezeichnet und nun als *in der Papierebene* liegend definiert. Jede Spitze (Kohlenstoffatom) wird dann mit zwei weiteren Linien verbunden, einem gestrichelten Keil und einem Vollkeil, die von der Kette wegzeigen. Diese Keile stehen für die beiden übrigen Bindungen an das Kohlenstoffatom: Der gestrichelte Keil entspricht der Bindung, die *unter der Papierebene* liegt, der Vollkeil steht für die Bindung, die *über der Papierebene* liegt (Abb. 1.23). Substituenten werden an die entsprechenden Endpositionen gesetzt. Diese Darstellung wird auf Moleküle jeder Größe angewendet, sogar auf Methan (s. Abb. 1.23(B) bis (E)). Der Einfachheit halber bezeichnen wir die beiden Bindungsarten als „gestrichelt“ (statt „gestrichelt-keilförmig“) und „keilförmig“ (statt „vollkeilförmig“).

Wie die Strichformeln verdeutlichen, gibt es eine Übereinkunft, beim Schreiben vieler Strukturformeln die Wasserstoffatome und aus praktischen Gründen auch „Keile“ und „gestrichelte Keile“ wegzulassen. Beachten Sie bei der Betrachtung solcher Darstellungen, dass das Kohlenstoffatom tetraedrisch ist und Substituenten an einer Kohlenstoffkette wie nachstehend gezeigt ober- oder unterhalb der Papierebene liegen können.



### Übung 1.22

- (a) Zeichnen Sie Keilstrichformeln für jedes  $C_4H_{10}$ -Isomer.  
 (b) Zeichnen Sie die früher gezeigten Verbindungen Benzylpenicillin, Cuban und Saccharin als Strichformeln. ▲

**Wir fassen zusammen** Die Bestimmung organischer Strukturen beruht auf der Anwendung unterschiedlicher experimenteller Methoden, darunter der Elementaranalyse und verschiedener Arten der Spektroskopie. Molekülmodelle dienen der Veranschaulichung räumlicher Anordnungen der Atome in den Strukturen. Kurzstruktur- und Strichformeln sind hilfreich zum Zeichnen zweidimensionaler Moleküldarstellungen, mit Keilstrichformeln lassen sich Atome und Bindungen dagegen dreidimensional darstellen.

## Im Überblick

---

Was haben wir bis hierher gelernt und wie geht es weiter? Vieles von dem Wissen aus diesem einleitenden Kapitel ist Ihnen vermutlich schon aus den Grundlagen der Chemie oder sogar aus der Oberstufe bekannt, vielleicht auch aus einem anderen Kontext. Es ging hier darum, dieses Wissen zu wiederholen und den Bezug zu Struktur und Reaktivität organischer Moleküle zu verdeutlichen. Die fundamentalen Konzepte für die organische Chemie sind folgende:

- Das Coulomb-Gesetz (Abschn. 1.2) ist z. B. wichtig für die Anziehung zwischen Atomen (Abschn. 1.3), die relative Elektronegativität (Tab. 1.2), das Elektronenabstoßungsmodell für die Gestalt von Molekülen (Abschn. 1.3) und für die Wahl des wichtigsten Beitrags zu Resonanzformeln (Abschn. 1.5).
- Elektronen haben die Tendenz sich auszubreiten, zu delokalisieren, wie an Resonanzformeln (Abschn. 1.5) oder Bindungsüberlappungen (Abschn. 1.7) gezeigt wurde.
- Bei der Bildung einer Bindung korreliert die Zahl der Valenzelektronen (Abschn. 1.3 und 1.4) mit dem Aufbauprinzip (Abschn. 1.6), einhergehend mit einer hohen Stabilität der entstehenden Verbindung, wenn die Besetzung der Orbitale der Edelgas-Oktett-Konfiguration entspricht (Abschn. 1.3, 1.4 und 1.7).
- Atom- und Molekülorbitale haben charakteristische Gestalten (Abschn. 1.6). Daraus lässt sich die Wahrscheinlichkeit ableiten, wo sich die „reaktiven“ Elektronen um den Kern herum aufhalten.
- Das Überlappungsmodell der Bindung (Abschn. 1.7) erlaubt uns die Energien, die Richtung und die generelle Durchführbarkeit einer Reaktion zu beurteilen.
- Die Fähigkeiten, organische Verbindungen als Kekulé-, Kurzstruktur- und Strichformeln zu zeichnen und ihren dreidimensionalen Charakter durch Keilstrichformeln wiederzugeben.

Mit all diesen Informationen haben wir nun die Werkzeuge, um die strukturelle und dynamische Vielfalt der organischen Moleküle und ihrer reaktiven Positionen zu untersuchen.

## Allgemeine Strategie zum Lösen von Aufgaben in der organischen Chemie

Bevor man versucht, eine Aufgabenstellung in der organischen Chemie (oder auch zu einem anderen Thema) zu lösen, muss man unbedingt genau verstehen, wonach gefragt ist. Lesen Sie jede Fragestellung vollständig und sorgfältig durch. Der nächste Schritt ist, logisch zu bestimmen, wie man den Lösungsprozess beginnt. Machen Sie an diesem Punkt eine Aufstellung der Informationen, die Sie als Einstieg für die Lösung benötigen. Finden Sie jede notwendige Information heraus, die Sie nicht schon haben. Erstellen Sie schließlich ein Schritt-für-Schritt-Protokoll zum Entwickeln der Lösung. Setzen Sie dieses Protokoll um und lassen Sie keine Schritte aus.

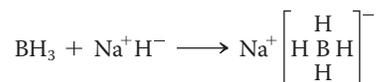
Zusammengefasst ist die Strategie also folgende:

- Wonach ist gefragt?
- Wie fängt man an?
- Welche Informationen braucht man?
- Schrittweise vorgehen, ohne Schritte auszulassen.

Die folgenden ausgearbeiteten Beispiele veranschaulichen die Umsetzung dieser Methode.

### Verständnisübung 1.23 Bilden von Lewis-Formeln: Oktette

Natriumborhydrid (Natriumtetrahydridoborat, Natriumboratan),  $\text{Na}^+\text{BH}_4^-$ , wird als Reagens bei der Umwandlung von Aldehyden und Ketonen zu Alkoholen (Abschn. 8.5) genutzt. Hergestellt wird es durch die Behandlung von  $\text{BH}_3$  mit  $\text{Na}^+\text{H}^-$ :



(a) Zeichnen Sie die Lewis-Formel von  $\text{BH}_4^-$

#### Strategie

- Wonach ist gefragt? Die Antwort ist auf den ersten Blick trivial: eine Lewis-Formel zu zeichnen. In die Frage eingebettet ist aber das Ziel der Aufgabe. Sie können also weiter denken und fragen: Worum geht es? Wir betrachten eine Additionsreaktion, in der sich  $\text{H}^-$  an  $\text{BH}_3$  anlagert, wodurch  $\text{BH}_4^-$  entsteht.
- Wie fängt man an? Verwenden Sie für die folgenden Schritte die Regeln zum Zeichnen von Lewis-Formeln in Abschn. 1.4.
- Welche Informationen braucht man? Wir müssen das Molekülgerüst – die Anordnung, in der die Atome verknüpft sind (Regel 1) – und die Zahl der verfügbaren Valenzelektronen (Regel 2) kennen.
- Schrittweise vorgehen.

#### Lösung

**Schritt 1** Das Molekülgerüst ist in der Gleichung in eckigen Klammern angedeutet: Ein Boratom ist von vier Wasserstoffatomen umgeben.

**Schritt 2** Wie viele Valenzelektronen gibt es? *Antwort* (Regel 2):

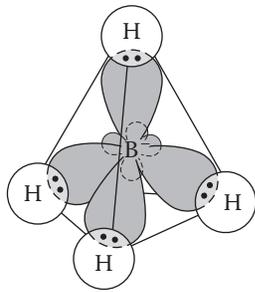
4 H	=	$4 \times 1$ Elektron	=	4 Elektronen
1 N	=		=	3 Elektronen
Ladung	=	-1	=	1 Elektron
Summe				8 Elektronen

**Schritt 3** Die Oktettregel (Regel 3) verlangt acht umgebende Elektronen für das Boratom, außerdem werden zwei Elektronen für jedes der vier Wasserstoffatome benötigt, sodass sich insgesamt ein „Elektronenbedarf“ von 16 ergibt. Aus Schritt 2 oben geht hervor, dass wir einen Bestand von acht Elektronen zur Verfügung haben. Durch Subtrahieren des Bestands vom Bedarf und Dividieren durch zwei erhalten wir die Anzahl der benötigten Bindungen, nämlich vier. Wir platzieren je zwei Elektronen zwischen dem Boratom und seinen vier gebundenen Wasserstoffatomen und erhalten die vier benötigten Bindungen, wobei alle verfügbaren Valenzelektronen verbraucht und die Elektronenschalen um jedes Atom vervollständigt werden:



**Schritt 4** Wir sind noch nicht fertig! Die Verbindung ist geladen, und wir müssen dieser Ladung einen formalen Platz zuordnen, um mit einer vollständigen, korrekten Lewis-Formel abzuschließen (Regel 4): Da jedes Wasserstoffatom eine Valenzelektronenzahl von eins hat, nämlich die des neutralen Atoms, muss sich die formale Ladung  $-1$  am Boratom befinden. Diese Schlussfolgerung lässt sich überprüfen, indem man die Valenzelektronen um das Boratom zählt: Es sind vier, die Hälfte der insgesamt acht gemeinsamen Elektronen in den Bindungen, und damit eins mehr als im freien neutralen Atom. Die richtige Lewis-Formel ist daher:





Tetrahydridoborat-Ion  
(Boranat-Ion)

(b) Welche Gestalt hat das Boranat-Ion?

### Lösung

Die Fragestellung ist wieder einfach. Wie fängt man an? Wir erhalten aus Abschn. 1.3 die benötigte Information, dass die Gestalt einfacher Moleküle durch die Elektronenabstoßung bestimmt wird. Im Boranat-Ion ist das Boratom von vier Elektronenpaaren umgeben – genau wie das Kohlenstoffatom in Methan. Durch Analogüberlegung kommen wir zu dem Schluss, dass Boranat wie Methan eine tetraedrische Struktur besitzt, was mit einer  $sp^3$ -Hybridisierung am Boratom in Einklang steht (siehe Schema).

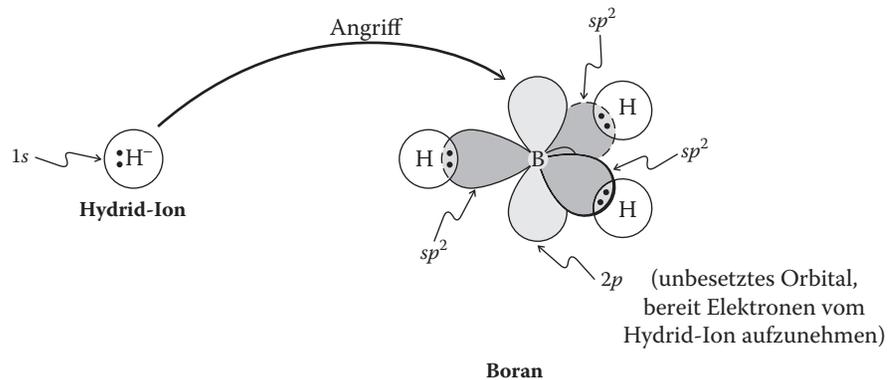
(c) Zeichnen Sie eine Orbitaldarstellung des Angriffs von  $H^-$  auf  $BH_3$ . Welche Orbitale sind an der Überlappung zur Bindungsbildung beteiligt?

### Lösung

Die beiden vorherigen Beispiele waren relativ einfach, aber nun ist die Aufgabe schwieriger. Die Fragestellung umfasst mehrere Teile.

Zunächst brauchen wir eine Orbitaldarstellung der Ausgangsverbindungen. Außerdem müssen wir das Produkt und seine Orbitaldarstellung bestimmen. Schließlich müssen wir versuchen zu ermitteln, wie sich die Orbitale, mit denen wir anfangen, zu denen am Ende entwickeln. Wie fängt man an? Haben wir bereits die benötigten Informationen? Ja, die haben wir. Im nächsten Schritt zeichnen wir die Orbitaldarstellungen direkt aus den Abschn. 1.6 und 1.8. Für  $H^-$  haben wir ein doppelt besetztes  $1s$ -Orbital; für  $BH_3$  finden wir ein trigonal-planares Boratom mit drei  $sp^2$ -Orbitalen, die drei Bindungen zu Wasserstoffatomen bilden, sowie ein übriges unbesetztes  $p$ -Orbital senkrecht zur Molekülebene (Abb. 1.17).

Die betrachtete Umsetzung ist die Reaktion von  $H^-$  mit  $BH_3$ , der wir bereits in Abschn. 1.4 und erneut zu Beginn dieser Aufgabe begegnet sind. Wir kennen daher ihr Produkt: Boranat,  $BH_4^-$ . An welchem Teil von  $BH_3$  greift das Hydrid-Ion höchstwahrscheinlich an? Das Orbitalbild liefert die Antwort: Das unbesetzte  $p$ -Orbital ist ein ideales Ziel, in das das Hydrid-Ion sein Elektronenpaar unter Bildung einer neuen Bindung abgeben kann.



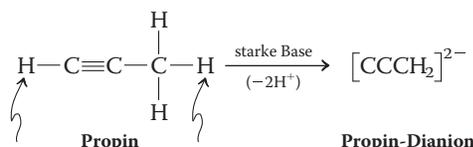
Bleiben die Orbitale um das Boratom während dieser Reaktion unverändert? Zur Beantwortung dieser Frage müssen wir nur auf die Struktur des Produkts, Boranat, zurückgreifen, die wir in Teil (b) dieser Aufgabe ermittelt haben.  $BH_4^-$  ist tetraedrisch mit  $sp^3$ -Hybridisierung. Man kann sich leicht vorstellen, wie das trigonal-planare,  $sp^2$ -hybridisierte Boratom glatt in eine  $sp^3$ -hybridisierte, tetraedrische Struktur überführt wird. Dadurch ändert sich die anfängliche Überlappung des Wasserstoff- $1s$ -Orbitals mit dem unbesetzten  $2p$ -Orbital des Boratoms zur endgültigen Überlappung des Wasserstoff- $1s$ -Orbitals mit einem Bor- $sp^3$ -Hybridorbital. Diese Rehybridisierung tritt bei der Bildung und Trennung kovalenter Bindungen recht häufig auf. ▲

## Ausgearbeitete Beispiele: Integration der Konzepte

In diesem Teil des Abschnitts arbeiten wir einige Aufgaben durch, in denen wichtige Konzepte aus dem Kapitel integriert sind, um so Ihr Wissen zu den Grundprinzipien und Ihr kritisches Denken zu festigen. Das folgende Beispiel prüft Ihre Kenntnisse in Bezug auf das Formulieren von Resonanzformeln.

**Verständnisübung 1.24** Gelöste Übung: Bilden von Lewis-Formeln: Resonanzformeln

Propin kann mit einer starken Base unter Bildung eines Dianions zweifach deprotoniert werden (d. h., die Base entfernt die zwei durch Pfeile markierten Protonen).



Man kann zwei Resonanzformeln schreiben, in denen alle drei Kohlenstoffatome der Oktettregel genügen.

(a) Zeichnen Sie beide Formeln und kennzeichnen Sie die wichtigere!

### Lösung

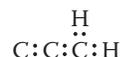
Wir wollen das Problem Schritt für Schritt analysieren:

**Schritt 1** Welche strukturelle Information enthält die angegebene Formel des Propin-Dianions? *Antwort* (Abschn. 1.4, Regel 1): Die Abbildung zeigt die Konnektivität der Atome, und zwar eine Kette aus drei Kohlenstoffatomen, von denen ein terminales zwei Wasserstoffatome trägt.

**Schritt 2** Wie viele Valenzelektronen stehen zur Verfügung? *Antwort* (Abschn. 1.4, Regel 2):

2 H	= 2 × 1 Elektron	= 2 Elektronen
3 C	= 3 × 4 Elektronen	= 12 Elektronen
Ladung	= -2	= 2 Elektronen
Summe		16 Elektronen

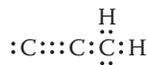
**Schritt 3** Wie können wir eine der Oktettregel entsprechende Lewis-Formel für dieses Ion erhalten? Oktette um die drei Kohlenstoffatome plus Elektronenpaare für die beiden Wasserstoffatome erfordern 28 Elektronen. Die Hälfte der Differenz zwischen diesen und den verfügbaren 16 Elektronen bedeuten, dass die Struktur sechs Bindungen enthalten muss. *Antwort* (Abschn. 1.4, Regel 3): Wenn wir von der durch die Struktur des Propin-Dianions gegebenen Konnektivität ausgehen, können wir sofort acht der zur Verfügung stehenden Elektronen unterbringen:



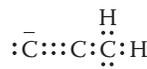
Nun benutzen wir die verbleibenden acht Elektronen, um so viele Kohlenstoffatome wie möglich mit vollständigen Oktetten auszustatten, indem wir freie Elektronenpaare hinzufügen. Wir beginnen rechts, denn dieses Kohlenstoffatom benötigt dazu nur noch zwei weitere Elektronen. Das mittlere Kohlenstoffatom erhält dementsprechend zwei Elektronenpaare und das letzte Elektronenpaar wird zunächst dem linken Kohlenstoffatom zugeteilt.



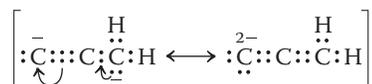
Auf diese Weise hat das linke Kohlenstoffatom nur vier Außenelektronen. Daher ändern wir die zwei freien Elektronenpaare des mittleren Kohlenstoffatoms in zwei gemeinsame Elektronenpaare zwischen dem linken und dem mittleren Kohlenstoffatom. So erhalten wir die folgende Formel, die wie erwartet sechs Bindungen enthält:



**Schritt 4** Nun hat jedes Atom ein vollständiges Oktett bzw. Duett. Wir müssen uns jedoch noch mit den Ladungen befassen. Welche Ladung befindet sich an welchem Atom? *Antwort* (Abschn. 1.4, Regel 4): Wir beginnen wieder rechts und erkennen schnell, dass die Wasserstoffatome elektroneutral sind. Jedes von ihnen ist durch ein gemeinsames Elektronenpaar mit seinem Kohlenstoffatom verbunden. Da jedes gemeinsame Elektronenpaar nur halb, also als ein Elektron zu zählen ist, entspricht die Elektronenzahl der des freien Wasserstoffatoms. Demgegenüber trägt das rechte Kohlenstoffatom drei gemeinsame und ein freies Elektronenpaar, also insgesamt fünf Elektronen, eines mehr als im freien Kohlenstoffatom. Daher ist eine negative Ladung am rechten Kohlenstoffatom lokalisiert. Das zentrale Kohlenstoffatom trägt vier gemeinsame Elektronenpaare und ist demnach nicht geladen. Schließlich ist das linke Kohlenstoffatom durch drei gemeinsame Elektronenpaare mit dem zentralen verbunden und hat zusätzlich ein freies Elektronenpaar, wodurch es eine negative Ladung trägt. Das Resultat ist demnach



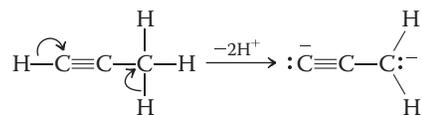
**Schritt 5** Wir wenden uns nun der Frage nach den Resonanzformeln zu. Kann man Elektronenpaare so verschieben, dass sich andere, der Oktettregel entsprechende Lewis-Formeln ergeben? *Antwort* (Abschn. 1.5): Ja, indem wir vom rechten Kohlenstoffatom das freie Elektronenpaar in die Position eines gemeinsamen Elektronenpaares zwischen dem rechten und dem zentralen Kohlenstoffatom verschieben und gleichzeitig eines der gemeinsamen Elektronenpaare zwischen dem zentralen und dem linken Kohlenstoffatom in die Position eines freien Elektronenpaares am linken Kohlenstoffatom verschieben:



Eine Konsequenz ist die Verschiebung der negativen Ladung des rechten Kohlenstoffatoms auf das linke, das nun zweifach negativ geladen ist.

**Schritt 6** Welche Resonanzformel ist die wichtigere? *Antwort* (Abschn. 1.5): Die gegenseitige Abstoßung der Elektronen führt dazu, dass der linken Resonanzformel ein größerer Anteil zukommt.

Ein weiterer Punkt: Sie hätten die erste Resonanzformel viel schneller entwickeln können, wenn Sie die Informationen in der Reaktionsgleichung zur Bildung des Dianions herangezogen hätten. Die Valenzstrichformel von Propin entspricht seiner Lewis-Formel, und die Entfernung je eines Protons von den beiden terminalen Kohlenstoffatomen führt dort durch die verbleibenden Elektronenpaare zu je einer negativen Ladung:

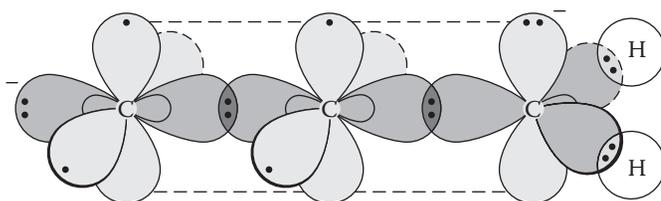


Aus diesem Beispiel können wir etwas Wichtiges lernen: Ist man mit einem Problem konfrontiert, sollte man sich zunächst die nötige Zeit nehmen und zunächst alle gegebenen Informationen sammeln und sich vor Augen führen (am besten: aufschreiben).

(b) Im Propin-Dianion liegt folgende Hybridisierung vor:  $[CspCspCsp^2H_2]^{2-}$ . Dabei ist das endständige  $CH_2$   $sp^2$ -hybridisiert, dagegen ist das Kohlenstoffatom im Methyl-Anion  $sp^3$ -hybridisiert (Übung 1.16, Teil (a)). Zeichnen Sie eine Orbitaldarstellung des Dianions, um die hier bevorzugte Hybridisierung zu erklären.

### Lösung

Sie können das Orbitalbild recht einfach konstruieren, indem Sie die Hälfte der Darstellung des Ethens (die  $CH_2$ -Gruppe) aus Abb. 1.17 mit der des Ethins ohne eines seiner Wasserstoffatome kombinieren.



Man kann deutlich erkennen, wie das doppelt besetzte  $p$ -Orbital der  $CH_2$ -Gruppe mit einem der  $\pi$ -Orbitale der Alkylgruppe überlappt. Dies führt zur Delokalisation der Ladung, wie sie durch die beiden Resonanzformeln beschrieben wird. ▲

## Wichtige Konzepte

1. Die organische Chemie ist die Chemie des **Kohlenstoffs** und seiner Verbindungen.
2. Das **Coulomb-Gesetz** beschreibt den Zusammenhang zwischen der Anziehungskraft ungleichnamiger Ladungen und dem Abstand zwischen ihnen.
3. **Ionenbindungen** entstehen durch Coulomb-Anziehung zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen. Diese Ionen entstehen durch vollständige Übertragung von Elektronen von einem Atom auf ein anderes. Durch eine solche Elektronenübertragung wird häufig Edelgaskonfiguration erreicht.
4. **Kovalente Bindungen** entstehen durch gemeinsame Inanspruchnahme von Elektronen durch zwei Atome. So können die an der Bindung beteiligten Atome Edelgaskonfiguration erhalten.
5. Die **Bindungslänge** ist der durchschnittliche Abstand zwischen kovalent gebundenen Atomen. Die Bindungsbildung setzt Energie frei; ein Bindungsbruch erfordert Energie.
6. **Polare Bindungen** bilden sich zwischen Atomen mit unterschiedlicher Elektronegativität. Diese ist ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms, Elektronen in einer Bindung anzuziehen.
7. Die Gestalt von Molekülen wird stark von der Elektronenabstoßung bestimmt.
8. In den **Lewis-Formeln** werden chemische Bindungen durch Punkte, die Elektronen symbolisieren, dargestellt. Man zeichnet sie so, dass Wasserstoff ein Duett, die anderen Atome ein Oktett von Elektronen erhalten. Ladungstrennungen sollten soweit möglich vermieden werden, können jedoch durch die **Oktettregel** erzwungen werden.
9. Lässt sich ein Molekül durch zwei oder mehrere Lewis-Formeln darstellen, die sich nur durch die Positionen von Elektronen unterscheiden, bezeichnet man diese als **Resonanzformeln**. Keine Resonanzformel beschreibt das Molekül hinreichend, der wahre Zustand des Moleküls lässt sich als gewichtetes Mittel (**Hybrid**) aus allen Lewis-Formeln beschreiben. Sind die Resonanzformeln

- zur Beschreibung eines Moleküls nicht äquivalent, leisten die Formeln, die die Regeln für Lewis-Formeln am besten erfüllen und die relativen Elektronegativitäten der Atome berücksichtigen, den größten Beitrag zum Resonanzhybrid.
10. Die Bewegung der Elektronen um den Kern lässt sich durch **Wellengleichungen** beschreiben. Die Lösungen der Wellengleichung sind die Wellenfunktionen (**Atomorbitale**). Das Quadrat der Wellenfunktion an jedem Punkt des Raumes ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron an diesem Punkt zu finden.
  11. **s-Orbitale** haben eine kugelsymmetrische Gestalt, **p-Orbitale** sehen wie zwei sich berührende Kugeln oder wie eine „räumliche Acht“ aus. Das Vorzeichen der Orbitale an einem Punkt des Raumes kann positiv, negativ oder null sein (Knotenebene). Mit der Zunahme der Energie des Orbitals steigt auch die Anzahl der Knotenebenen an. Jedes Orbital kann maximal von zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt werden (**Pauli-Prinzip, Hundsche Regel**).
  12. Den Vorgang des Auffüllens von einem Orbital nach dem anderen mit Elektronen bezeichnet man als **Aufbauprinzip**.
  13. Bei der Überlappung von zwei Atomorbitalen entsteht ein **Molekülorbital**. Hat die Wellenfunktion der miteinander überlappenden Atomorbitale dasselbe Vorzeichen, entsteht ein **bindendes Molekülorbital** niedrigerer Energie. Bei entgegengesetztem Vorzeichen der Wellenfunktion bildet sich ein **antibindendes Molekülorbital** höherer Energie, das eine zusätzliche Knotenebene zwischen den Kernen besitzt. Die Anzahl der Molekülorbitale ist gleich der Zahl der Atomorbitale, aus denen sie entstanden sind.
  14. Bindungen, bei denen das Maximum der Elektronendichte auf der Kernverbindungsachse liegt, bezeichnet man als  **$\sigma$ -Bindungen**; Bindungen, bei denen sich die Elektronendichte ober- und unterhalb der Kernverbindungsachse befindet, als  **$\pi$ -Bindungen**.
  15. Durch mathematische Kombination von Orbitalen desselben Atoms lassen sich **Hybridorbitale** bilden, deren Gestalt sich von denen der ursprünglichen Orbitale unterscheidet. Durch Kombination eines s- und eines p-Orbitals entstehen zwei **lineare sp-Hybride**, die z. B. in der Bindung des  $\text{BeH}_2$  benutzt werden. Aus einem s- und zwei p-Orbitalen ergeben sich drei **trigonale  $sp^2$ -Hybride**, über die sich die Bindung im  $\text{BH}_3$  erklären lässt. Kombination eines s- und dreier p-Orbitale ergibt vier **tetraedrische  $sp^3$ -Hybride**, wie sie im  $\text{CH}_4$ -Molekül vorliegen. Unhybridisierte Atome bleiben unverändert. Hybridorbitale können überlappen. Durch Überlappung der  $sp^3$ -Hybridorbitale verschiedener Kohlenstoffatome entsteht die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung im Ethan und anderen organischen Molekülen. Hybridorbitale können auch, wie im  $\text{NH}_3$ , durch freie Elektronenpaare besetzt sein.
  16. Die Zusammensetzung (also der prozentuale Anteil der Elemente) organischer Verbindungen wird durch die **Elementaranalyse** bestimmt. Die **Summenformel** gibt die Anzahl der jeweiligen Atome im Molekül an.
  17. Moleküle mit derselben Summenformel, aber einer unterschiedlichen Verknüpfung (Konnektivität) der Atome, bezeichnet man als **Konstitutionsisomere (Strukturisomere)**. Sie haben unterschiedliche Eigenschaften.
  18. **Kurzstruktur-** und **Strichformeln** sind abgekürzte Darstellungen von Molekülen. **Keilstrichformeln** stellen dreidimensionale Molekülstrukturen dar.

## Übungen

**1.25** Zeichnen Sie die Lewis-Formeln der folgenden Moleküle und ordnen Sie, falls erforderlich, Ladungen zu. Die Anordnung der Atome im Molekül ist in Klammern angegeben.

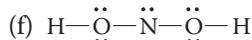
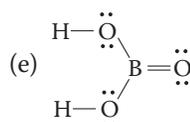
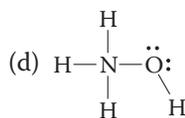
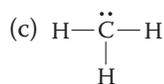
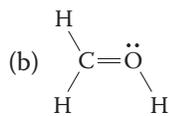
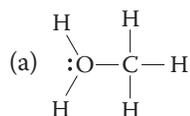
- ClF
- BrCN O
- SOCl<sub>2</sub>(ClSCl). Sie können sowohl ein Oktett als auch eine Struktur mit erweiterter Valenzschale zeichnen. Berücksichtigen Sie die folgende Strukturinformation bei der Entscheidung, welche die bessere ist: Die gemessene S–O-Bindungslänge in SOCl<sub>2</sub> beträgt 143 pm. Zum Vergleich: In SO<sub>2</sub> beträgt sie 143 pm [Übung 1.9, Teil (b)] und in CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (Methansulfonsäure) 166 pm.
- CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>
- CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>
- N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (HNNH)
- CH<sub>2</sub>CO
- HN<sub>3</sub> (HNNN)
- N<sub>2</sub>O (NNO)

**1.26** Stellen Sie mithilfe der Elektronegativitätswerte aus Tab. 1.2 (Abschn. 1.3) fest, welche der Verbindungen aus Übung 1.25 polare kovalente Bindungen haben und kennzeichnen Sie die entsprechenden Atome mit δ<sup>+</sup> und δ<sup>-</sup>.

**1.27** Zeichnen Sie für die folgenden Verbindungen die Lewis-Formeln. Weisen Sie entsprechende Ladung zu.

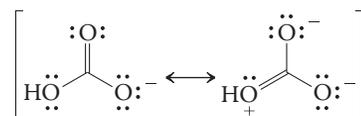
- H<sup>-</sup>
- CH<sub>3</sub><sup>-</sup>
- CH<sub>3</sub><sup>+</sup>
- CH<sub>3</sub>
- CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>
- H<sub>3</sub>CO<sup>-</sup>
- CH<sub>2</sub>
- HC<sub>2</sub><sup>-</sup> (HCC)
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (HOOH)

**1.28** Versehen Sie jede der folgenden Verbindungen, soweit erforderlich, mit Ladungen, sodass vollständige, korrekte Lewis-Formeln entstehen. Alle Bindungen und nicht bindenden Valenzelektronen sind angegeben.



**1.29**

(a) Die Struktur des Bicarbonat-Ions (Hydrogencarbonat-Ion), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, wird am besten durch Resonanzformeln beschrieben. Zwei davon sind hier abgebildet:



Hydrogencarbonat ist wichtig zur Regulierung des pH-Werts im Körper (z. B. Blut: pH=7.4). Eine eher genießerische Verwendung findet HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> in Backpulver, wo es als Quelle für gasförmiges CO<sub>2</sub> dient und so für die luftige Beschaffenheit von Brot und Gebäck sorgt.

- Zeichnen Sie mindestens eine weitere Resonanzformel.
  - Zeigen Sie mit gebogenen Pfeilen, die das Verschieben eines Elektronenpaares andeuten, wie die Lewis-Formeln ineinander umgewandelt werden können.
  - Bestimmen Sie, welche Resonanzformel oder -formeln den größten Beitrag zur wirklichen Struktur des Bicarbonat-Ions leisten. Begründen Sie Ihre Antwort mit den Kriterien aus Abschn. 1.5.
- (b) Zeichnen Sie zwei Resonanzformeln für Formaldehydoxim, H<sub>2</sub>CNOH. Verwenden Sie so wie in den Teilen (ii) und (iii) von (a) gebogene Pfeile, um die Formeln ineinander zu überführen, und ermitteln Sie die Formel mit dem größten Beitrag zum Resonanzhybrid.
- (c) Wiederholen Sie die Übung (b) für das Formaldehydoxim-Anion, [H<sub>2</sub>CNO]<sup>-</sup>.

**1.30** Einige der Verbindungen aus den Aufgaben 1.25 und 1.28 können Resonanzformeln haben. Identifizieren Sie diese Verbindungen und schreiben Sie für jede eine weitere Lewis-Resonanzformel. Stellen Sie für jede Verbindung mit elektronenschiebenden Pfeilen dar, wie ihre Resonanzformeln ineinander überführt werden und geben Sie jeweils an, welche den Hauptbeitrag zum Resonanzhybrid liefert.

**1.31** Zeichnen Sie zwei oder drei Resonanzformeln für die folgenden Spezies. Geben Sie die Formel(n) mit der größten Beteiligung am Resonanzhybrid an.

- OCN<sup>-</sup>
- CH<sub>2</sub>CHNH<sup>-</sup><sub>O</sub>
- HCONH<sub>2</sub>(HCNH)<sub>2</sub>
- O<sub>3</sub> (OOO)
- CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub><sup>-</sup>
- ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> (OClO) Sie können sowohl ein Oktett als auch eine Struktur mit erweiterter Valenzschale zeichnen. Berücksichtigen Sie die folgende Strukturinformation bei der Entscheidung, welche die bessere ist: Beide Cl–O-Bindungslängen in ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> betragen 156 pm. Zum Vergleich: Die Cl–O-Bindungslänge beträgt in HOCl 169 pm und in ClO<sub>2</sub> 147 pm.
- HOCHNH<sub>2</sub><sup>-</sup>
- H<sub>3</sub>CCNO

1.32 Welche Molekülgeometrie würden Sie jeweils für das mittlere Atom der in Übung 1.31 gegebenen Spezies erwarten?

1.33 Vergleichen Sie die Lewis-Formeln von Nitromethan,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , und Methylnitrit,  $\text{CH}_3\text{ONO}$ . Zeichnen Sie mindestens zwei Resonanzformeln für jedes Molekül. Was können Sie nach Ihren Übungen zu den Resonanzformeln über die Polarität und Bindungsordnung der beiden NO-Bindungen in den einzelnen Verbindungen sagen? (Nitromethan wird als Lösungsmittel und als Synthesebaustein in der organischen Chemie verwendet. Durch die beiden enthaltenen Sauerstoffatome verbraucht es bei der Verbrennung weniger Luftsauerstoff. Diese Eigenschaft wird in Beschleunigungsrennen genutzt, bei denen dem Treibstoff für zusätzliche Leistung „Nitro“ zugesetzt wird.)

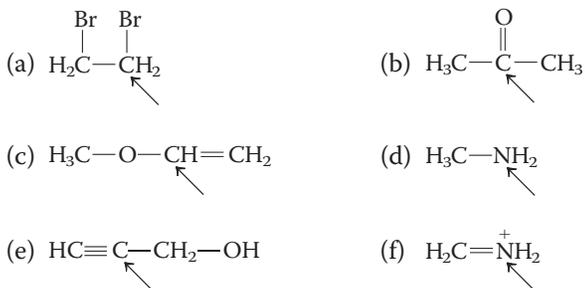
1.34 Zeichnen Sie eine Lewis-Formel für folgende Verbindungen. Vergleichen Sie in jeder Gruppe (i) die Zahl der Elektronen, (ii) die Ladungen an Atomen, soweit vorhanden, (iii) die Art der Bindung und (iv) die Geometrie.

- Chloratom, Cl, und Chlorid-Ion,  $\text{Cl}^-$ ;
- Boran,  $\text{BH}_3$ , und Phosphan,  $\text{PH}_3$ ;
- $\text{CF}_4$  und  $\text{BrF}_4^-$  (C und Br sind in der Mitte);
- Stickstoffdioxid,  $\text{NO}_2$ , und das Nitrit-Ion,  $\text{NO}_2^-$  (Stickstoff ist in der Mitte);
- $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{ClO}_2$  (N, S und Cl sind in der Mitte).

1.35 Nutzen Sie die Molekülorbitalanalyse um vorherzusagen, welche Verbindung in den folgenden Paaren die stärkeren Bindungen zwischen den Atomen hat. (**Hinweis:** Beachten Sie hierfür Abb. 1.12.)

- $\text{H}_2$  oder  $\text{H}_2^+$
- $\text{He}_2$  oder  $\text{He}_2^+$
- $\text{O}_2$  oder  $\text{O}_2^+$
- $\text{N}_2$  oder  $\text{N}_2^+$

1.36 Geben Sie für jedes der nachstehend gezeigten Moleküle die ungefähre Geometrie um das markierte Atom an. Mit welcher Hybridisierung lässt sich die jeweilige Geometrie erklären?

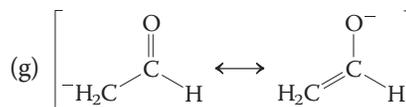
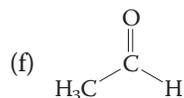


1.37 Nennen Sie für jedes der Moleküle aus Übung 1.36 die Orbitale, die für die Bildung aller Bindungen zu den markierten Atomen genutzt werden (Atomorbitale  $s$  oder  $p$ , Hybridorbitale  $sp$ ,  $sp^2$  oder  $sp^3$ ).

1.38 Zeichnen und veranschaulichen Sie die Überlappung der Orbitale, die an den in Übung 1.37 genannten Bindungen beteiligt sind.

1.39 Geben Sie die Hybridisierung eines jeden Kohlenstoffatoms in den folgenden Strukturen an. Begründen Sie ihre Antwort mithilfe der Geometrie um die entsprechenden Kohlenstoffatome.

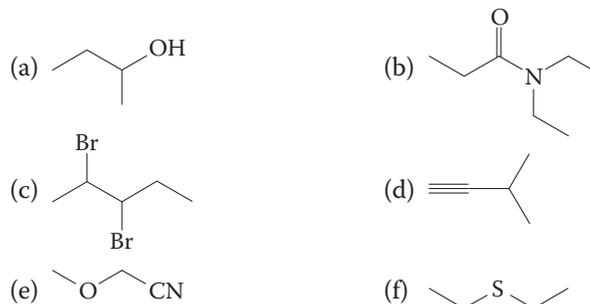
- $\text{CH}_3\text{Cl}$
- $\text{CH}_3\text{OH}$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  (trigonale Kohlenstoffatome)
- $\text{HC}\equiv\text{CH}$  (lineare Struktur)



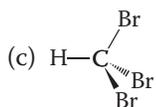
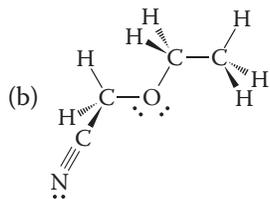
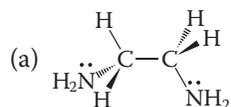
1.40 Überführen Sie die folgenden Kurzstrukturformeln in Strichformeln (vgl. Übung 1.43)

- $\text{CH}_3\text{CN}$
- $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COH}$
- $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$
- $\text{CH}_2\text{BrCHBr}_2$
- $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$
- $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

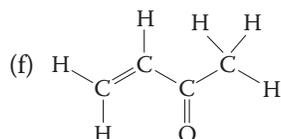
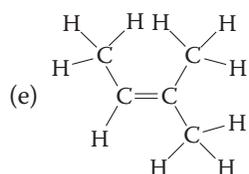
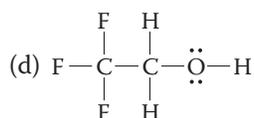
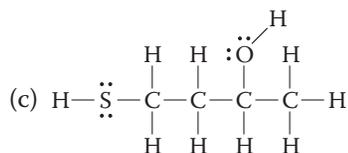
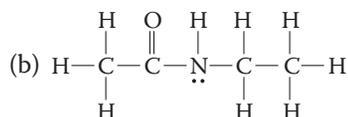
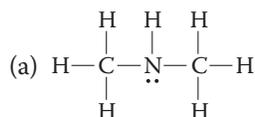
1.41 Wandeln Sie die folgenden Strichformeln in geradlinige Kekulé-Formeln um.



1.42 Überführen Sie die folgenden Keilstrichformeln in Kurzstrukturformeln.

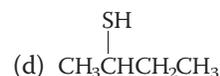
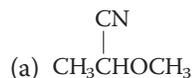


1.43 Überführen Sie die folgenden Kekulé-Formeln in Kurzstrukturformeln.



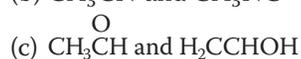
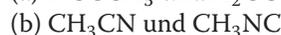
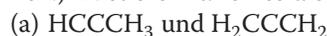
1.44 Zeichnen Sie die Strukturen, die in Übung 1.40 und 1.43 gezeichnet wurden, als Strichformeln.

1.45 Überführen Sie die folgenden Formeln in Keilstrichformeln.

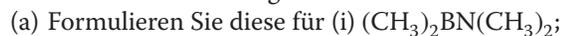


1.46 Zeichnen Sie möglichst viele Konstitutionsisomere für jede Summenformel (a)  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ; (b)  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ . Zeichnen Sie sowohl die Kurzstrukturformeln als auch die Strichformeln für jedes Isomer.

1.47 Zeichnen Sie Kurzstrukturformeln für jedes Molekül der folgenden Paare konstitutioneller Isomere, die, soweit vorhanden, Mehrfachbindungen, Ladungen und freie Elektronenpaare zeigen. (**Hinweis:** Vergewissern Sie sich zuerst, dass Sie die richtige Lewis-Formel für jedes Molekül zeichnen können.) Existieren für eines dieser Paare Resonanzformeln?



1.48 Für die Bindung zwischen einem trivalenten Boratom und einem Atom mit einem freien Elektronenpaar können zwei Resonanzformeln geschrieben werden.

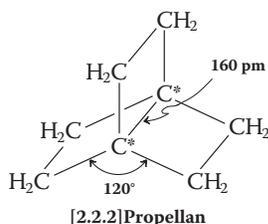


(b) Bestimmen Sie anhand der Regeln in Abschn. 1.5, welche Formel in jedem Paar möglicher Resonanzformeln bedeutender ist.

(c) Wie beeinflussen die Unterschiede in der Elektronegativität zwischen N, O und F die relative Bedeutung der Resonanzformel in den einzelnen Fällen?

(d) Welche Hybridisierung von N in (i) und von O in (ii) liegt vor?

1.49 Das ungewöhnliche Molekül [2.2.2]Propellan ist gezeigt, einige geometrische Parameter sind ebenfalls angegeben. Welche Hybridisierung würden Sie aufgrund der Molekülgeometrie für die mit Stern markierten Kohlenstoffatome erwarten? (Bauen Sie sich ein Molekülmodell, um sich dessen Gestalt vor Augen zu führen.) Welche Orbitale werden für die Bindung zwischen den beiden mit Stern markierten Kohlenstoffatomen benutzt? Erwarten Sie, dass diese Bindung stärker oder schwächer als eine gewöhnliche Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung ist? (Im Allgemeinen beträgt die Länge einer solchen Bindung 154 pm.)



## 1.50

- (a) Geben Sie aufgrund der Informationen aus Übung 1.39 an, welche Hybridisierung das Orbital, in dem sich das freie Elektronenpaar (verantwortlich für die negative Ladung) der folgenden Anionen befindet, besitzt. (i)  $\text{CH}_3\text{CH}_2^-$ ; (ii)  $\text{CH}_2=\text{CH}^-$ ; (iii)  $\text{HC}\equiv\text{C}^-$ .
- (b) Elektronen in  $sp$ -,  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Orbitalen haben nicht die gleiche Energie. Das  $2s$ -Orbital ist energieärmer als ein  $2p$ -Orbital, daher ist ein Hybridorbital umso energieärmer, je mehr  $s$ -Charakter es hat. Demnach hat das  $sp^3$ -Orbital ( $\frac{1}{4}s$ - und  $\frac{3}{4}p$ -Charakter) die höchste, das  $sp$ -Orbital ( $\frac{1}{2}s$ ,  $\frac{1}{2}p$ ) die niedrigste Energie. Bestimmen Sie anhand dieser Information die relative Fähigkeit der drei Anionen in (a) zur Aufnahme der negativen Ladung.
- (c) Die Stärke einer Säure HA entspricht der Fähigkeit ihrer konjugierten Base  $\text{A}^-$ , die negative Ladung aufzunehmen. Anders gesagt, die Ionisierung  $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$  ist begünstigt, wenn  $\text{A}^-$  stabiler ist.  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  und  $\text{CH}\equiv\text{CH}$  sind zwar alle schwache Säuren, aber nicht gleich schwach. Ordnen Sie sie ausgehend von Ihrer Antwort zu (b) nach ihrer Säurestärke.

**1.51** Eine Reihe von Verbindungen, in denen sich Kohlenstoffatome am positiven Ende von polaren Bindungen befinden, sind als potenzielle Cancerogene eingestuft. Man vermutet, dass das Vorhandensein solcher Kohlenstoffatome für die krebserregenden Eigenschaften dieser Verbindungen verantwortlich ist. Ordnen Sie die folgenden Substanzen – unter der Annahme, dass das Ausmaß der positiven Polarisierung ein Faktor für die cancerogene Wirkung ist – nach steigender Wahrscheinlichkeit, als Cancerogen zu wirken.

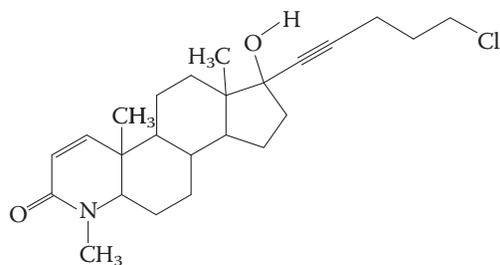
- (a)  $\text{CH}_3\text{Cl}$   
 (b)  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$

- (c)  $\text{ClCH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$   
 (d)  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$   
 (e)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$

Dies ist natürlich nur einer von vielen Faktoren, aufgrund derer, wie vermutet wird, eine cancerogene Wirkung zustande kommt. Außerdem ist noch von keinem der Faktoren allein der Nachweis einer direkten Krebsauslösung erbracht.

**1.52** Bestimmte Verbindungen, z. B. die unten gezeigte, zeigen starke biologische Wirkung gegen Zellarten, die für Prostatakrebs charakteristisch sind. Suchen Sie in dieser Molekülstruktur für jede der nachfolgend genannten Atom- oder Bindungsarten ein Beispiel:

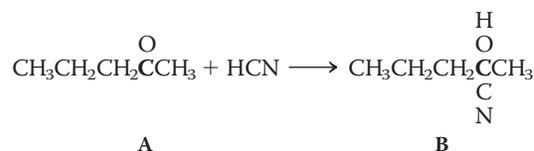
- (a) eine stark polarisierte kovalente Einfachbindung;  
 (b) eine stark polarisierte kovalente Doppelbindung;  
 (c) eine nahezu unpolare kovalente Bindung;  
 (d) ein  $sp$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom;  
 (e) ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom;  
 (f) ein  $sp^3$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom;  
 (g) eine Bindung zwischen Atomen unterschiedlicher Hybridisierung;  
 (h) die längste Bindung im Molekül;  
 (i) die kürzeste Bindung im Molekül (ausgenommen die Bindungen zu Wasserstoff).



## Gruppenübung

Gruppenübungen sollen die Diskussion und das gemeinsame Lernen fördern. Versuchen Sie, diese Übungen mit einem Partner oder einer Übungsgruppe zu bearbeiten. Beachten Sie, dass die Übungen in Einzelaufgaben gegliedert sind. Anstatt jede Einzelaufgabe alleine zu bearbeiten, sollten Sie jede Teilaufgabe in der Gruppe besprechen. Versuchen Sie dabei das Vokabular zu verwenden, das Sie im Kapitel gelernt haben. Und überzeugen Sie sich davon, dass Sie auf dem richtigen Weg sind, bevor Sie zum nächsten Teil übergehen. Je mehr Sie sich der Terminologie des Lernstoffs bedienen, desto vertrauter werden Ihnen die Molekülstrukturen und desto besser können Sie sich den Zusammenhang zwischen molekularer Struktur und Reaktivität, die Reaktionen von Verbindungen mit brechenden und sich bildenden Bindungen vorstellen. Sie werden die Regeln der organischen Chemie verstehen und nicht auf blindes Auswendiglernen angewiesen sein. Das gemeinsame Lernen und Diskutieren der Zusammenhänge mit einem Partner oder in einer Gruppe führt dazu, dass Sie Ihre Vorstellungen artikulieren müssen. Wenn Sie einen Lösungsvorschlag präsentieren, werden durch die Gruppe zusätzliche Kontrollmechanismen wirksam, die Sie nicht nutzen könnten, wenn Sie das Ergebnis nur in Ihrem eigenen Kopf durchdenken würden. „Ihr wisst schon, was ich meine“ wird Ihnen in der Gruppe niemand abnehmen, vermutlich, weil die anderen doch nicht wissen, was Sie meinen. Dadurch übernehmen Sie Verantwortung für andere wie für sich selbst. Indem Sie von anderen lernen und andere von Ihnen, festigen Sie Ihr eigenes Verständnis.

1.53 Betrachten Sie die folgende Reaktion:



- Zeichnen Sie diese Kurzformeln als Lewis-Formeln. Welche Geometrie liegt an den fett gedruckten Kohlenstoffatomen in (A) und (B) vor? Hat sich deren Hybridisierung durch die Reaktion geändert?
- Überführen Sie die Kurzformeln in Strichformeln.
- Betrachten Sie die Verbindungen der Reaktion unter dem Gesichtspunkt der Bindungspolarität. Kennzeichnen Sie in den Strichformeln polare Bindungen durch Verwendung der Symbole  $\delta^+$  und  $\delta^-$  für partielle Ladungstrennung.
- Diese Reaktion ist in Wirklichkeit ein Zweistufenprozess: Dem Cyanidangriff folgt eine Protonierung. Beschreiben Sie diesen Prozess unter Verwendung der Elektronenverschiebungen, wie wir sie zur Formulierung von Resonanzformeln in Abschn. 1.5 benutzt haben, jetzt jedoch, um die Elektronenbewegung der beiden Reaktionsschritte darzustellen. Kennzeichnen Sie klar den Anfang Ihres Pfeils (das zu verschiebende Elektronenpaar) und sein Ende (ein positiv polarisiertes oder geladenes Atom).



# Struktur und Reaktivität

## Säuren und Basen, polare und unpolare Moleküle

Kapitel 1 machte uns mit organischen Molekülen vertraut, die unterschiedliche Arten von Bindungen zwischen verschiedenen Elementen aufwiesen. Können wir anhand dieser Formeln vorhersagen, welche chemische Reaktivität diese Verbindungen zeigen werden? Mit diesem Kapitel beginnen wir, diese Frage zu beantworten, indem wir bestimmte strukturelle Kombinationen von Atomen in organischen Verbindungen kennenlernen, die man funktionelle Gruppen nennt, und die charakteristische sowie vorhersagbare Eigenschaften haben. Wir werden sehen, wie die Chemie von Säuren und Basen als einfaches Modell dient, um die Reaktionen vieler funktioneller Gruppen zu verstehen, besonders solcher, die polare Bindungen enthalten. Diese Analogie werden wir darüber hinaus auch für das Konzept von Elektrophilen und Nucleophilen verfolgen.

Die meisten organischen Moleküle haben ein strukturelles Gerüst, an das die funktionellen Gruppen gebunden sind. Dieses Gerüst ist relativ unpolar und besteht aus Kohlenstoffatomen und Wasserstoffatomen, die über Einfachbindungen verknüpft sind. Die einfachste Klasse organischer Moleküle sind die Alkane. Sie haben keine funktionellen Gruppen und sind vollständig aus Einfachbindungen zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut. Deshalb dienen Alkane als hervorragende Modelle für das Rückgrat funktionalisierter organischer Moleküle. Sie sind selbst sehr nützliche Verbindungen, beispielsweise sind sie im Benzin enthalten. Indem wir Alkane untersuchen, bereiten wir uns auf ein besseres Verständnis der Eigenschaften von Molekülen vor, die funktionelle Gruppen enthalten. Deshalb werden wir in diesem Kapitel die Namen, die physikalischen und die strukturellen Eigenschaften der Alkane besprechen.



Einfachbindungen in Alkanen

### 2.1 Kinetik und Thermodynamik einfacher chemischer Reaktionen

Die einfachsten chemischen Reaktionen können als Gleichgewichte zwischen zwei bestimmten Spezies beschrieben werden. Derartige Prozesse werden durch zwei grundlegende Prinzipien bestimmt:

1. **Die chemische Thermodynamik** befasst sich mit den Energieänderungen bei chemischen Reaktionen. Diese sind ein Maß dafür, inwieweit eine Reaktion vollständig abläuft.
2. **Die chemische Kinetik** betrachtet die Geschwindigkeit, mit der sich die Konzentrationen der Reaktanten und Produkte ändern, also die Schnelligkeit, mit der die Reaktion abläuft.

#### Lernziele

- Zusammenhang zwischen Ihrem Wissen über Kinetik und Thermodynamik aus der allgemeinen Chemie und organischen Reaktionen: Enthalpie und Entropie; Aktivierungsenergien und Übergangszustände; Diagramme der potenziellen Energie
- Darstellung von Elektronenpaarbewegungen mit gebogenen Pfeilen in Reaktionsmechanismen anwenden
- Elektrophile und Nucleophile definieren und bestimmen
- Zusammenhang zwischen Säure-Base- und Elektrophil-Nucleophil-Reaktionen
- Relative Stärken von Säuren und Basen anhand ihrer Strukturen beurteilen
- Funktionelle Gruppen erkennen und die erwartete Reaktivität ihrer Kohlenstoffatome angeben
- Organische Verbindungen nach der systematischen Nomenklatur benennen
- Eigenschaften von Alkanen einschließlich der konformativen Beweglichkeit beschreiben

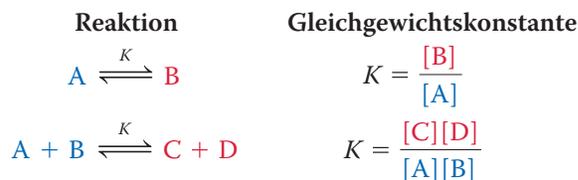
Was ist eine „günstige Energieänderung“? Darunter versteht man eine Energieänderung, bei der der Energieinhalt des Systems abnimmt. Energie hat die Tendenz, von Systemen mit höherem Energieinhalt zu solchen mit niedrigerem Energieinhalt zu strömen, genau wie sich ein heißer Ofen nach dem Öffnen abkühlt. Siehe Übung 2.31.

Beide Aspekte stehen oft aber nicht notwendigerweise immer in Beziehung zueinander. Thermodynamisch sehr begünstigte Reaktionen verlaufen häufig schneller als weniger begünstigte. Andererseits verlaufen einige Reaktionen schneller als andere, obwohl sie zu thermodynamisch weniger stabilen Produkten führen. Man sagt, dass eine Umsetzung, die zum stabilsten Produkt führt, **thermodynamisch kontrolliert** sei. Ihr Ausgang wird durch die gesamte günstige Energieänderung auf dem Weg von den Ausgangsverbindungen zu den Produkten bestimmt. Eine Reaktion, in welcher das Produkt erhalten wird, welches sich am schnellsten bildet, nennt man **kinetisch kontrolliert**. Ein solches Produkt muss nicht das thermodynamisch stabilste sein. Lassen Sie uns diese Feststellungen auf einer mehr quantitativen Basis betrachten.

## Gleichgewichte werden durch die Thermodynamik chemischer Umsetzungen bestimmt

Alle chemischen Reaktionen sind reversibel, und Reaktanten und Produkte lassen sich in unterschiedlichem Maße gegenseitig ineinander überführen. Wenn die Reaktion so weit abgelaufen ist, dass sich die Konzentrationen von Reaktanten und Produkten nicht mehr ändern, hat die Reaktion ihren **Gleichgewichtszustand** erreicht. In vielen Fällen liegt das Gleichgewicht sehr weit (sagen wir, zu mehr als 99.9 %) auf der Seite der Produkte. Dann sagt man, dass die Reaktion *vollständig abgelaufen* ist. (In diesem Falle lässt man den Pfeil, der die Rückreaktion andeutet, im Allgemeinen weg, und man spricht aus praktischen Gründen davon, dass die Reaktion als irreversibel angesehen wird.)

Gleichgewichte werden durch ihre **Gleichgewichtskonstanten**  $K$  beschrieben. Zur Bestimmung einer Gleichgewichtskonstante teilt man das arithmetische Produkt der Konzentrationen (eigentlich Aktivitäten) der Komponenten auf der rechten Seite der Gleichung durch das der Komponenten auf der linken Seite der Gleichung. Die Konzentrationen werden üblicherweise in mol/L angegeben. Eine große Gleichgewichtskonstante bedeutet, dass das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte liegt: Die **Triebkraft** der Reaktion ist groß.



Wenn eine Reaktion vollständig abgelaufen ist, ist eine bestimmte Energiemenge freigesetzt worden. Die Gleichgewichtskonstante steht in direktem Zusammenhang zu der thermodynamischen Funktion, die man als **Gibbs'sche<sup>1)</sup> freie Standardreaktionsenthalpie**,  $\Delta G^\circ$  bezeichnet.<sup>2)</sup> Im Gleichgewicht gilt

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2.303 RT \log K \quad (\text{in kJ/mol})$$

Hier ist  $R$  die allgemeine Gaskonstante (8.314 J/(mol K)) und  $T$  die absolute Temperatur in Kelvin<sup>3)</sup> (K). Hat  $\Delta G^\circ$  ein negatives Vorzeichen, wird Energie freigesetzt. Aus obiger Gleichung folgt, dass ein großer Wert von  $K$  einen großen negativen Wert der freien Standardreaktionsenthalpie ergibt. Bei Raumtemperatur

- 1) Professor Josiah Willard Gibbs (1839–1903), Yale University, Connecticut (USA).
- 2)  $\Delta G^\circ$  bezeichnet die freie Enthalpie einer Reaktion, bei der sich alle beteiligten Moleküle im Standardzustand befinden, nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung.
- 3) Temperaturintervalle in Kelvin und Celsiusgraden sind identisch. Die beiden Temperatureinheiten sind nach Lord Kelvin (Sir William Thomson) (1824–1907), University of Glasgow (Schottland) und Anders Celsius (1701–1744), Universität Uppsala (Schweden) benannt.

**Tab. 2.1** Gleichgewichte und freie Enthalpie für  $A \rightleftharpoons B$ ;  $K = [B]/[A]$ .

	K	Prozentualer Anteil		$\Delta G^\circ$ (kJ/mol bei 25 °C)
		B	A	
steigende Gleichgewichtskonstante	0.01	0.99	99.0	+11.42
	0.1	9.1	90.9	+5.69
	0.33	25	75	+2.72
	1	50	50	0
	2	67	33	-1.72
	3	75	25	-2.72
	4	80	20	-3.43
	5	83	17	-3.97
	10	90.9	9.1	-5.69
	100	99.0	0.99	-11.42
	1 000	99.9	0.1	-17.11
	10 000	99.99	0.01	-22.84

(25 °C, 298 K) lässt sich die oben stehende Gleichung vereinfachen zu

$$\Delta G^\circ = -5.69 \log K \quad (\text{in kJ/mol})$$

Dieser Ausdruck besagt, dass zu einer Gleichgewichtskonstante von zehn der  $\Delta G^\circ$ -Wert  $-5.69$  kJ/mol gehört und zu  $K = 0.1$  umgekehrt  $\Delta G^\circ = +5.69$  kJ/mol gehören würde. Da die Beziehung logarithmisch ist, bewirkt eine Änderung von  $\Delta G^\circ$  eine exponentielle Änderung von  $K$ . Bei  $K = 1$  liegen die Ausgangsstoffe und Produkte im Gleichgewicht in gleichen Konzentrationen vor und  $\Delta G^\circ$  ist null (Tab. 7.1).

## Die Änderung der freien Enthalpie hängt von Änderungen der Bindungsenergien und dem Ausmaß der Energieverteilung im System ab

Die Änderung der freien Standardenthalpie ist eine Funktion der Änderungen zweier anderer thermodynamischer Größen, der **Enthalpie**,  $\Delta H^\circ$  und der **Entropie**,  $\Delta S^\circ$ :

### Änderung der Gibbs'schen freien Standardenthalpie

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

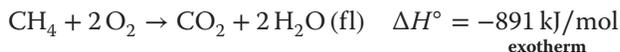
In dieser Gleichung ist  $T$  wiederum die Temperatur in K,  $\Delta H^\circ$  besitzt die Einheit kJ/mol und  $\Delta S^\circ$  die Einheit J/(K mol).

Die **Enthalpieänderung**,  $\Delta H^\circ$ , ist definiert als die im Laufe der Reaktion aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge bei konstantem Druck. Enthalpieänderungen bei chemischen Reaktionen beruhen hauptsächlich auf unterschiedlich starken Bindungen in den Produkten und den Ausgangsverbindungen. Die Stärken von Bindungen können anhand ihrer Dissoziationsenergien  $DH^\circ$  quantifiziert werden. Den Wert von  $\Delta H^\circ$  für eine Reaktion erhält man durch Subtraktion der Summe der  $DH^\circ$ -Werte für neu geknüpfte Bindungen von der Summe der  $DH^\circ$ -Werte für gebrochene Bindungen. Die Dissoziationsenergien von Bindungen und ihr Wert für das Verständnis chemischer Reaktionen werden in Kap. 3 eingehend besprochen.

### Enthalpieänderung einer Reaktion

$$\left( \text{Summe der } DH^\circ\text{-Werte} \right)_{\text{gebrochener Bindungen}} - \left( \text{Summe der } DH^\circ\text{-Werte} \right)_{\text{neu geknüpfter Bindungen}} = \Delta H^\circ$$

Wenn die neu gebildeten Bindungen stärker sind als die aufgebrochenen, ist der Wert für  $\Delta H^\circ$  negativ, und die Reaktion wird als **exotherm** (Wärme abgebend) bezeichnet. Dagegen ist ein positiver  $\Delta H^\circ$ -Wert charakteristisch für einen **endothermen** (Wärme aufnehmenden) Prozess. Ein Beispiel für eine exotherme Reaktion ist die Verbrennung von Methan, dem Hauptbestandteil von Erdgas, zu Kohlendioxid und flüssigem Wasser.



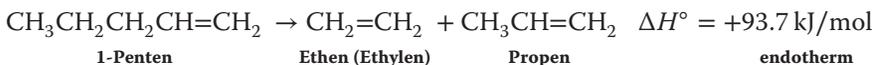
$$\Delta H^\circ = (\text{Summe der } DH^\circ\text{-Werte aller Bindungen in } \text{CH}_4 + 2 \text{O}_2) \\ - (\text{Summe der } DH^\circ\text{-Werte aller Bindungen in } \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O})$$

Einen heißen Ofen zu öffnen, damit sich die Wärme in einem kühleren Raum verteilt, ist entropisch günstig: Die Gesamtentropie des Systems Ofen + Raum steigt. Der Vorgang verteilt die Wärme von weniger Molekülen im Ofeninneren auf sehr viel mehr Moleküle in der Luft und der Umgebung im Raum.

Dieser Prozess ist deshalb exotherm, weil die Bindungsstärken in den Produkten sehr groß sind. Viele Kohlenwasserstoffe verbrennen unter Freisetzung großer Energiebeiträge und sind daher wertvolle Brennstoffe.

Wenn die Reaktionsenthalpie stark von Änderungen der Bindungsenergie abhängt, welche Bedeutung hat dann die **Entropieänderung**  $\Delta S^\circ$ ? Die Reaktionsentropie kann man sich anschaulich als Maß für die Änderung des Ordnungszustands des Systems vorstellen. Der Wert von  $\Delta S^\circ$  nimmt mit steigender Unordnung zu. Allerdings lässt sich das Konzept der „Unordnung“ nicht ohne Weiteres quantifizieren und präzise auf wissenschaftliche Gegebenheiten anwenden. Stattdessen wird  $\Delta S^\circ$  verwendet, um Änderungen der Energieverteilung bei chemischen Reaktionen zu beschreiben. So steigt der Wert von  $S^\circ$  mit zunehmender Verteilung des Energieinhalts auf die Bestandteile eines Systems. Da der Term  $T\Delta S^\circ$  in der Gleichung für  $\Delta G^\circ$  ein negatives Vorzeichen hat, bedeutet ein positiver Wert von  $\Delta S^\circ$  einen negativen Beitrag zur freien Energie des Systems. Anders gesagt ist der Übergang von einer geringeren zu einer größeren Energieverteilung thermodynamisch günstig.

Was bedeutet die Energieverteilung in einer chemischen Reaktion? Wir betrachten eine Umwandlung, bei der sich die Anzahl der reagierenden Moleküle von der Anzahl der Produktmoleküle unterscheidet. Beispielsweise wird 1-Penten bei starkem Erhitzen in Ethen und Propen gespalten. Dieser Prozess ist endotherm, vor allem weil eine C–C-Bindung verloren geht, und würde ohne die Entropie nicht ablaufen. Die Bildung von zwei Molekülen aus einem ist mit einem relativ großen positiven  $\Delta S^\circ$  verbunden. Nach dem Bindungsbruch wird der Energieinhalt des Systems über eine größere Zahl von Partikeln verteilt. Bei hohen Temperaturen kompensiert der Term  $-T\Delta S^\circ$  in unserem Ausdruck für  $\Delta G^\circ$  die ungünstige Enthalpie und ermöglicht so die Reaktion.



Aus einem Molekül werden zwei: Die Entropie wächst

$$\Delta S^\circ = +139.3 \text{ J}/(\text{K mol})$$

**Übung 2.1** Berechnen Sie  $\Delta G^\circ$  bei 25 °C für die vorstehende Reaktion. Ist sie bei 25 °C thermodynamisch möglich? Wie wirkt sich eine Zunahme von  $T$  auf  $\Delta G^\circ$  aus? Ab welcher Temperatur ist die Reaktion günstig? (**Achtung:**  $\Delta S^\circ$  ist in der Einheit J/(K mol),  $\Delta H^\circ$  dagegen in kJ/mol angegeben. Vergessen Sie den Faktor 1000 nicht!) ▲

Dagegen nehmen die Energieverteilung und die Entropie ab, wenn die Anzahl der Produktmoleküle kleiner ist als die Zahl der reagierenden Moleküle. Beispielsweise ist die Reaktion von Ethen (Ethylen) mit Chlorwasserstoff zu Chlorethan mit  $-64.9 \text{ kJ/mol}$  exotherm, aber der Entropiebeitrag zu  $\Delta G^\circ$  ist mit

$\Delta S^\circ = -131.0 \text{ J}/(\text{K mol})$  ungünstig.



$$\Delta H^\circ = -64.9 \text{ kJ/mol}$$

**Aus zwei Molekülen wird eines: Die Entropie sinkt**

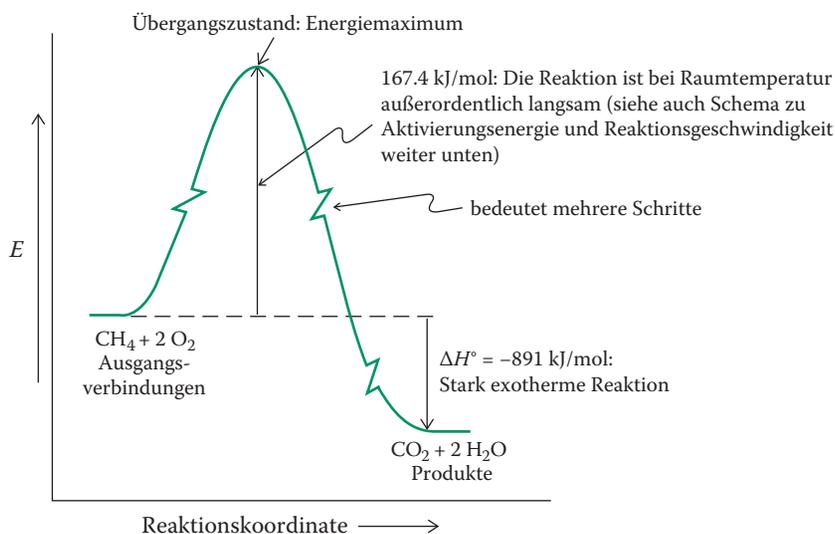
$$\Delta S^\circ = -131.0 \text{ J}/(\text{K mol})$$

**Übung 2.2** Berechnen Sie  $\Delta G^\circ$  bei  $25^\circ\text{C}$  für die vorstehende Reaktion. Erklären Sie mit eigenen Worten, warum eine Reaktion, die zwei Moleküle zu einem verbindet, eine große negative Entropieänderung aufweisen sollte.  $\blacktriangleleft$

Bei vielen organischen Reaktionen ist die Entropieänderung klein, und oft genügt es nur die Änderungen der Bindungsenergie zu betrachten, um zu beurteilen, ob die Reaktionen wahrscheinlich ablaufen oder nicht. In diesen Fällen setzen wir  $\Delta G^\circ$  näherungsweise gleich  $\Delta H^\circ$ . Ausnahmen hiervon sind Umwandlungen, bei denen auf beiden Seiten der chemischen Gleichung unterschiedlich viele Moleküle stehen (wie im obigen Beispiel) oder bei denen ausgeprägte Strukturänderungen wie Ringschlüsse oder Ringöffnungen beträchtliche Auswirkungen auf die Energieverteilung haben.

## Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion hängt von der Aktivierungsenergie ab

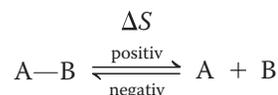
Wie schnell stellt sich ein Gleichgewicht ein? Die Thermodynamik chemischer Reaktionen sagt für sich noch nichts über ihre Geschwindigkeiten aus. Nehmen wir die Verbrennung von Methan, die schon vorgestellt wurde. Bei diesem Prozess werden  $891 \text{ kJ/mol}$  frei, eine große Menge Energie, und doch wissen wir, dass sich Methan bei Raumtemperatur an der Luft nicht spontan selbst entzündet. Warum ist dieser sehr vorteilhafte Verbrennungsprozess so langsam? Die Antwort ist, dass sich die potenzielle Energie des Systems während der Reaktion, wie in Abb. 2.1 ge-



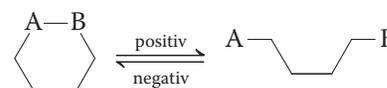
**Abb. 2.1** Ein (sehr stark vereinfachtes) Diagramm der potenziellen Energie für die Verbrennung von Methan. Obwohl die Reaktion thermodynamisch günstig ist, wie an der stark negativen Enthalpie  $\Delta H^\circ$  zu sehen ist, verläuft der Prozess aufgrund der hohen Energie des Übergangszustands und der hohen Aktivierungsenergie sehr langsam. (Tatsächlich besteht der Prozess aus dem Bruch vieler einzelner Bindungen und deren Neuknüpfung, sodass das zutreffende Diagramm der potenziellen Energie mehrere Maxima und Minima hat.)

## Organische Reaktionen mit signifikanter Änderung der Entropie

Aus einem Molekül  
werden zwei oder umgekehrt



Ringschluss oder Ringöffnung



zeigt, verändert. Diese Abbildung ist ein Beispiel für ein **Diagramm der potenziellen Energie** und zeichnet die Energie als Funktion des Reaktionsfortschritts auf. Wir messen den Fortschritt der Reaktion auf der **Reaktionskoordinate**, welche die ineinandergreifenden Prozesse von Bindungsbruch und -bildung beschreibt, die wiederum den Wandel der Strukturen der Ausgangsverbindungen zu denen der Endprodukte begleiten. Die Energie steigt zuerst auf ein Maximum an, dieser Punkt ist der **Übergangszustand** (ÜZ), bevor sie auf den Endwert abfällt, der der Energie der Reaktionsprodukte entspricht. Die Energie des Übergangszustandes kann als Energiebarriere betrachtet werden, die überwunden werden muss, um eine Reaktion ablaufen zu lassen. Die Energie, die aufgebracht werden muss, um von der Energie der Ausgangsverbindungen zum Übergangszustand zu kommen, nennt man die **Aktivierungsenergie** ( $E_a$ ) der Reaktion. Je höher ihr Wert ist, desto langsamer ist die Reaktion. Der Übergangszustand für die Verbrennung von Methan ist sehr hoch, was in Einklang mit einer hohen Aktivierungsenergie und einer sehr niedrigen Geschwindigkeit steht.

Wie können exotherme Reaktionen so hohe Aktivierungsenergien haben? Da sich die Atome von ihren Anfangspositionen in den Ausgangsverbindungen entfernen, muss für den Bindungsbruch zunächst Energie aufgewendet werden. Im Übergangszustand existieren neben partiell gebrochenen alten Bindungen auch unvollständig neu gebildete, der gesamte Bindungsverlust ist am größten, und der Energieinhalt des Systems erreicht sein Maximum. Jenseits dieses Punkts führt die weitere Festigung der neuen Bindungen zu einer Energieabgabe, bis die Atome ihre endgültigen, vollständig gebundenen Positionen in den Produkten erreicht haben.

---

**Übung 2.3** Die thermische Zersetzung (auch Pyrolyse genannt) von Chlorethan zu Ethen (Ethylen) und Chlorwasserstoff erfordert die Aktivierungsenergie  $E_a \approx 251 \text{ kJ/mol}^{-1}$ . Der Mechanismus ist zwar komplizierter, wir nehmen aber an, dass er in zwei Schritten abläuft. Zeichnen Sie ein einfaches Diagramm der potenziellen Energie, aus dem die relative Anordnung von Ausgangsverbindung, Produkten und Übergangszustand hervorgeht. (**Hinweis:** Verwenden Sie den  $\Delta G^\circ$ -Wert bei  $25^\circ\text{C}$  aus der Lösung zu Übung 2.2) ▲

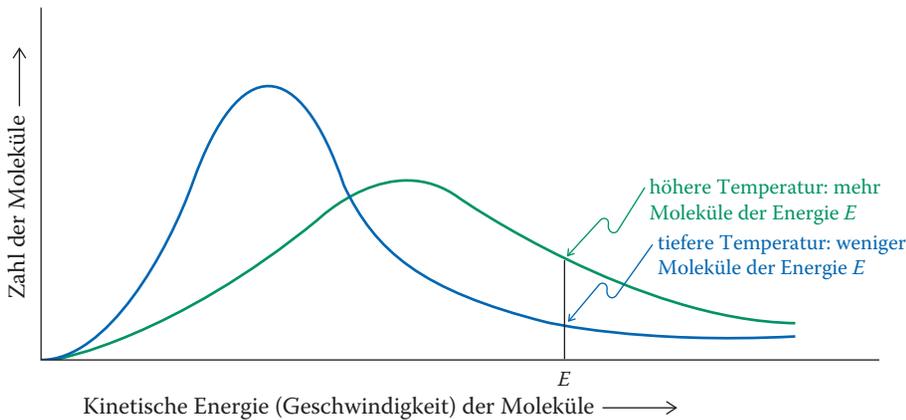
## Zusammenstöße liefern die zum Überwinden der Aktivierungsenergiebarriere erforderliche Energie

Woher bekommen die Moleküle die zum Überwinden der Aktivierungsenergiebarriere erforderliche Energie? Infolge ihrer Bewegung haben Moleküle **kinetische Energie**, aber bei Raumtemperatur liegt die durchschnittliche kinetische Energie bei nur  $2.5 \text{ kJ/mol}$  und damit weit unterhalb vieler Aktivierungsenergiebarrieren. Die Moleküle müssen miteinander und mit den Wänden der Gefäße zusammenstoßen, um genug Energie aufzunehmen. Jeder Zusammenstoß überträgt Energie von einem Molekül auf ein anderes.

Die **Boltzmann<sup>4)</sup>-Verteilungskurve** gibt die Verteilung der kinetischen Energie wieder. Wie Abb. 2.2 zeigt, haben die meisten Moleküle bei einer gewählten Temperatur eine durchschnittliche Geschwindigkeit, einige aber haben eine viel höhere kinetische Energie.

Die Form der Boltzmann-Kurve hängt von der Temperatur ab. Bei höheren Temperaturen, und damit mit einem Anstieg der durchschnittlichen kinetischen Energie, sehen wir, dass die Kurve abflacht und sich in Richtung höherer Energie verschiebt. Mehr Moleküle haben dann eine höhere Energie als für den Übergangszustand nötig, und die Geschwindigkeit der Reaktion nimmt zu. Umgekehrt sinkt die Geschwindigkeit bei niedrigeren Temperaturen.

4) Professor Ludwig Boltzmann (1844–1906), Universität Wien (Österreich).



**Abb. 2.2** Boltzmann-Kurven für zwei Temperaturen. Bei der höheren Temperatur (grüne Kurve) haben mehr Moleküle die kinetische Energie  $E$  als bei der niedrigeren Temperatur (blaue Kurve). Moleküle mit höherer kinetischer Energie können die Aktivierungsenergiebarriere leichter überwinden.

## Die Konzentration von Reaktanten kann die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen

Betrachten wir die Reaktion der beiden Reagenzien A und B zum Produkt C:



Bei vielen Umwandlungen dieser Art beobachtet man, dass die Erhöhung der Konzentration beider Reaktanten die Geschwindigkeit der Reaktion erhöht. In solchen Fällen sind beide Moleküle A und B am Übergangszustand beteiligt. Für die experimentell beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit gilt dann:

$$\text{Geschwindigkeit} = k[A][B] \quad (\text{in mol}/(\text{L s}))$$

Die Proportionalitätskonstante  $k$  bezeichnet man auch als **Geschwindigkeitskonstante** der Reaktion. Sie entspricht der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Konzentration 1 mol/L für beide Reaktanten A und B. Reaktionen, bei denen die Geschwindigkeit in dieser Weise von den Konzentrationen zweier Reaktanten abhängt, bezeichnet man als **Reaktionen zweiter Ordnung**.

Bei manchen Reaktionen hängt die Geschwindigkeit nur von der Konzentration eines Reaktanten ab, wie im folgenden allgemeinen Fall:



$$\text{Geschwindigkeit} = k[A] \quad (\text{in mol}/(\text{L s}))$$

Reaktionen dieses Typs sind **Reaktionen erster Ordnung**.

**Verständnisübung 2.4** Arbeiten mit den Konzepten: Anwenden von Geschwindigkeitsgleichungen

(a) Wie verringert sich die Geschwindigkeit einer Reaktion, die dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung,  $\text{Geschwindigkeit} = k[A]$ , gehorcht, wenn die Hälfte von A verbraucht ist (d. h., nachdem 50 % der Ausgangsverbindung in das Produkt überführt sind)?

### Strategie

Wir gehen so vor wie in Kap. 1.

- Was haben wir? Die Kernpunkte sind das Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung sowie das Erkennen der beiden Konzentrationen der Ausgangsverbindung,  $[A]$  und  $\frac{1}{2}[A]$ .

- Wie fängt man an? Entscheidend ist die Feststellung, dass Sie *zwei Geschwindigkeiten vergleichen* müssen: die oben angegebene Anfangsgeschwindigkeit und die Geschwindigkeit, nachdem sich die Konzentration an A halbiert hat. Können Sie eine Gleichung für diese neue Geschwindigkeit aufstellen?
- Welche Informationen braucht man? Bei einer Reaktion erster Ordnung ist die Geschwindigkeit gleich der Geschwindigkeitskonstanten mal der Konzentration der Ausgangsverbindung. Nachdem die Hälfte von A umgesetzt ist, beträgt die neue Konzentration daher  $0.5[A_0]$ , wobei  $A_0$  die Anfangskonzentration an A ist.
- Gehen Sie schrittweise vor.

### Lösung

Die Geschwindigkeit nach Umsetzung der Hälfte von A wird beschrieben durch die Gleichung

$$\text{Geschwindigkeit}_{1/2} = k(0.5[A_0])$$

Die Anfangsgeschwindigkeit wird beschrieben durch die Gleichung

$$\text{Geschwindigkeit}_{\text{Anfang}} = k[A_0]$$

Wir lösen nach der Geschwindigkeit $_{1/2}$  auf, indem wir die zweite Gleichung in die erste einsetzen:

$$\text{Geschwindigkeit}_{1/2} = (0.5) \text{Geschwindigkeit}_{\text{Anfang}}$$

Die Geschwindigkeit sinkt auf die Hälfte ihres Anfangswerts.

(b) Beantworten Sie die gleiche Frage für eine Reaktion zweiter Ordnung. Das Geschwindigkeitsgesetz lautet:

$$\text{Geschwindigkeit} = k[A][B]$$

Nehmen Sie an, dass die beiden Ausgangssubstanzen A und B anfangs in gleichen Mengen vorliegen.

### Strategie

Wie zuvor sind zwei Geschwindigkeiten zu vergleichen, die oben angegebene Anfangsgeschwindigkeit und die Geschwindigkeit, nachdem sich die Konzentrationen von A wie auch von B halbiert haben. Warum? Die Anfangsmengen von A und B sind gleich, und entsprechend unserer Gleichung zweiter Ordnung reagiert jedes A mit einem B. Damit sinken ihre Konzentrationen im Verlauf der Reaktion in gleichem Maße. Können Sie eine Gleichung entwickeln, die die neue Geschwindigkeit beschreibt?

### Lösung

Die Geschwindigkeit, nachdem sowohl A als auch B zur Hälfte reagiert haben, wird beschrieben durch die Gleichung

$$\text{Geschwindigkeit}_{1/2} = k(0.5[A_0])(0.5[B_0])$$

wobei  $[A_0]$  und  $[B_0]$  die Anfangskonzentrationen von A bzw. B sind.

Die Anfangsgeschwindigkeit ist gegeben durch die Gleichung

$$\text{Geschwindigkeit}_{\text{Anfang}} = k[A_0][B_0]$$

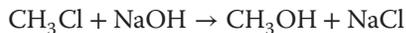
Wir lösen nach der Geschwindigkeit $_{1/2}$  auf, indem wir die zweite Gleichung in die erste einsetzen:

$$\begin{aligned} \text{Geschwindigkeit}_{1/2} &= (0.5)(0.5) \text{Geschwindigkeit}_{\text{Anfang}} \\ &= (0.25) \text{Geschwindigkeit}_{\text{Anfang}} \end{aligned}$$

Die Geschwindigkeit sinkt auf ein Viertel ihres Anfangswerts. ▲

**Übung 2.5** Versuchen Sie es selbst

Die Reaktion mit der Gleichung



gehört dem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung:  $\text{Geschwindigkeit} = k[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{NaOH}]$ . Wird die Reaktion mit den Anfangskonzentrationen  $[\text{CH}_3\text{Cl}] = 0.2 \text{ mol/L}$  und  $[\text{NaOH}] = 1.0 \text{ mol/L}$  durchgeführt, beträgt die gemessene Geschwindigkeit  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/(Ls)}$ . Wie hoch ist die Geschwindigkeit, nachdem die Hälfte an  $\text{CH}_3\text{Cl}$  verbraucht ist? (**Achtung:** Bei dieser Umsetzung sind die Anfangskonzentrationen der Ausgangsverbindungen *nicht* gleich. **Hinweis:** Bestimmen Sie, wie viel NaOH an diesem Punkt verbraucht ist und welche neue Konzentration verglichen mit der Anfangskonzentration vorliegt. ▲

## Die Arrhenius-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit

Die kinetische Energie von Molekülen steigt mit Erhöhung der Temperatur. Das bedeutet, dass ein größerer Anteil der Moleküle die zur Überwindung der Aktivierungsenergiebarriere  $E_a$  erforderliche Energie aufweist (Abb. 2.2). Eine nützliche Faustregel, die für viele Reaktionen gilt, besagt, dass eine Erhöhung der Temperatur um  $10^\circ\text{C}$  eine Erhöhung der Geschwindigkeit um das Doppelte bis Dreifache bedingt. Der schwedische Chemiker Arrhenius<sup>5)</sup> fand eine Gesetzmäßigkeit für die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  von der Temperatur  $T$ . Er stellte fest, dass die von ihm gemessenen Daten mit der folgenden Gleichung in Einklang standen:

### Arrhenius-Gleichung

$$k = A e^{-E_a/(RT)} = A \left( \frac{1}{e^{E_a/(RT)}} \right)$$

Die Arrhenius-Gleichung beschreibt, wie sich die Geschwindigkeiten von Reaktionen mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien mit der Temperatur ändern. In dieser Gleichung ist  $R$  wieder die Gaskonstante und  $A$  ein Faktor mit einem charakteristischen Wert für eine bestimmte Reaktion. Wie Sie der Gleichung leicht entnehmen können, verläuft die Reaktion umso langsamer, je größer die Aktivierungsenergie  $E_a$  ist. Umgekehrt ist die Reaktion umso schneller, je höher die Temperatur  $T$  ist. Den Ausdruck  $A$  kann man sich als maximale Geschwindigkeitskonstante vorstellen, die die Reaktion hätte, wenn jedes Molekül über genügend Kollisionsenergie verfügen würde, um die Aktivierungsschwelle zu überwinden. Dieser Fall würde bei sehr hohen Temperaturen eintreten, wenn  $E_a/(RT)$  nahe null und  $e^{-E_a/(RT)}$  annähernd eins wäre, sodass  $k$  näherungsweise gleich  $A$  ist.

**Übung 2.6**

- (a) Berechnen Sie  $\Delta G^\circ$  bei  $25^\circ\text{C}$  für die Reaktion  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl}$  (die Umkehrung der Reaktion von Übung 2.2, s. auch Übung 2.3).  
 (b) Berechnen Sie  $\Delta G^\circ$  bei  $500^\circ\text{C}$  für dieselbe Reaktion. (**Hinweis:** Verwenden Sie  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  und denken Sie daran,  $^\circ\text{C}$  in Kelvin umzurechnen.) ▲

**Übung 2.7** Für die Reaktion in Übung 2.6 beträgt  $A = 10^{14} \text{ s}^{-1}$  und  $E_a = 244.5 \text{ kJ/mol}$ . Berechnen Sie mithilfe der Arrhenius-Gleichung  $k$  bei  $500^\circ\text{C}$

### Zum Vergleich

Ungefähre Dauer einer vollständigen Reaktion erster Ordnung bei  $20^\circ\text{C}$ .

$E_a$ (kJ/mol)	Reaktionszeit
40	$\approx 10^{-5} \text{ s}$
60	$\approx 0.1 \text{ s}$
80	Minuten
100	Tage



5) Professor Svante Arrhenius (1859–1927), Technisches Institut Stockholm (Schweden); Nobelpreis für Chemie 1903, Direktor des Nobelinstituts von 1905 bis kurz vor seinem Tod.

für diese Reaktion. ( $R = 8.314 \text{ J}/(\text{K mol})$ ). (Vorsicht! Aktivierungsenergien werden in  $\text{kJ}/\text{mol}$  angegeben, während die Einheit von  $R$   $\text{J}/(\text{K mol})$  ist. Vergessen Sie den Faktor 1000 nicht!) ▲

**Wir fassen zusammen** Alle Reaktionen werden durch Gleichgewichtseinstellungen der Konzentrationen von Ausgangsverbindungen und Produkten beschrieben. Auf welcher Seite das Gleichgewicht liegt, wird von der Größe der Gleichgewichtskonstanten bestimmt, die wiederum von der Änderung der Gibbs'schen freien Standardenthalpie  $\Delta G^\circ$  abhängt. Bei einer Erhöhung der Gleichgewichtskonstanten um den Faktor zehn ändert sich  $\Delta G^\circ$  bei  $25^\circ\text{C}$  um etwa  $-5.69 \text{ kJ}/\text{mol}$ . Die Änderung der freien Enthalpie einer Reaktion setzt sich aus den Änderungen der Enthalpie,  $\Delta H^\circ$ , und der Entropie,  $\Delta S^\circ$ , zusammen. Beiträge zu Enthalpieänderungen stammen hauptsächlich aus veränderten Bindungsstärken, Beiträge zu Entropieänderungen resultieren aus der relativen Energieverteilung in Ausgangsverbindungen und Produkten. Diese Ausdrücke bestimmen die Lage eines Gleichgewichts, dagegen hängt die Geschwindigkeit, mit der es sich einstellt, von den Konzentrationen der Ausgangsverbindungen, der Aktivierungsschwelle zwischen Reaktanten und Produkten und der Temperatur ab. Die Beziehung zwischen Geschwindigkeit,  $E_a$  und  $T$  ist durch die Arrhenius-Gleichung gegeben.

## 2.2 Gebogene Pfeile: Elektronenverschiebung zur Beschreibung chemischer Reaktionen

Bis März 2017 waren in *Chemical Abstracts* mehr als 127 Millionen chemische Substanzen registriert; alle waren durch chemische Reaktionen entstanden und alle reagieren chemisch. Sich auch nur einen winzigen Teil dieser Umwandlungen einzuprägen, ist offensichtlich keine zweckmäßige Methode, organische Chemie erfolgreich zu lernen. Zum Glück folgen Reaktionen logischen Wegen, die durch *Reaktionsmechanismen* bestimmt werden, und von diesen gibt es nur einige Dutzend. Schauen wir uns an, wie sie helfen können, das Lernen der organischen Chemie zu strukturieren.

### Gebogene Pfeile zeigen die Umwandlung von Ausgangsverbindungen in die Produkte

Bindungen bestehen aus Elektronen. Eine chemische Veränderung ist definiert als ein Vorgang, bei dem Bindungen aufgebrochen und/oder geknüpft werden. Demnach gilt: *Wenn Reaktionen stattfinden, bewegen sich Elektronen*. Die Beschreibung dieser Elektronenbewegungen stellt den Mechanismus der Reaktion dar und wird durch gebogene Pfeile wiedergegeben.

Ein gebogener Pfeil  $\curvearrowright$  beschreibt das „Fließen“ eines Elektronenpaares, im Allgemeinen ein freies Elektronenpaar oder eine kovalente Bindung, vom Ausgangspunkt des Pfeils zu seinem Zielort. Das „Ziel“ kann ein Atom sein, das die Elektronen anzieht, weil es relativ elektronegativer oder elektronenarmer ist. Im Folgenden werden einige häufige Grundreaktionsarten besprochen.

#### Reaktionstyp 1. Dissoziation einer polaren kovalenten Bindung in Ionen

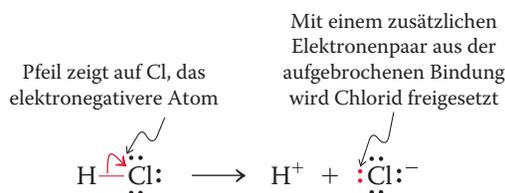
Allgemeinreaktion:



Verschieben eines Elektronenpaares überführt die kovalente Bindung in A–B in ein freies Elektronenpaar an Atom B

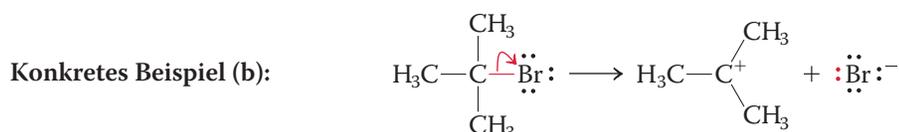
Die Richtung, in die sich das Elektronenpaar bewegt, hängt davon ab, welches der beiden Atome elektronegativer ist. In der vorstehenden Allgemeinreaktion ist B

elektronegativer als A, daher nimmt B das Elektronenpaar leichter auf und wird dadurch negativ geladen. Das Atom A wird zu einem Kation.



**Konkretes Beispiel (a):**

Die Dissoziation der Säure HCl in ein Proton und das Chlorid-Ion ist ein Beispiel für den Mechanismus: Die Pfeilrichtung bestimmt die mit der Elektronenverschiebung einhergehenden Ladungsänderungen an den Atomen. Demnach führt der von H wegzeigende Pfeil zu der Ladungsänderung +1 an diesem Atom; umgekehrt resultiert der bei Cl ankommende Pfeil dort zu der Ladungsänderung -1. Wenn Sie eine polare kovalente Bindung auf diese Weise aufbrechen, zeichnen Sie den gebogenen Pfeil so, dass er von der Mitte der Bindung ausgeht und am elektronegativeren Atom endet.



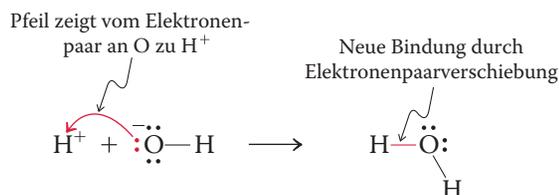
Dieses Beispiel ist eine Dissoziation unter Aufbrechen einer C-Br-Bindung. Sie werden feststellen, dass diese Reaktion im Wesentlichen die gleichen Eigenschaften aufweist wie das Beispiel (a). Auch hier bestimmt die Pfeilrichtung die Ladungsänderungen an beiden Atomen.

### Reaktionstyp 2. Bildung einer kovalenten Bindung aus Ionen

**Allgemeinreaktion:**

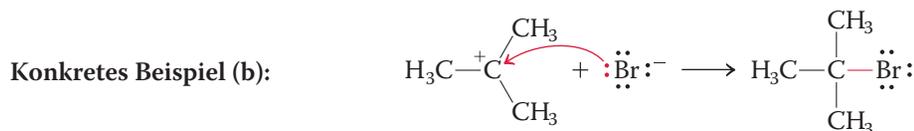


**Die Umkehr der vorherigen Reaktion:  
Ein freies Elektronenpaar wird von B zu A verschoben und bildet eine neue kovalente Bindung zwischen A und B**



**Konkretes Beispiel (a):**

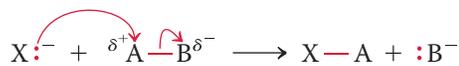
Die Säure-Base-Reaktion zwischen dem Wasserstoff- und dem Hydroxid-Ion ist beispielhaft für diesen Mechanismus: Wenn Sie ein Anion mit einem Kation kombinieren, zeichnen Sie den gebogenen Pfeil so, dass er von dem Elektronenpaar am Anion ausgeht und am Kation endet. *Der gebogene Pfeil beginnt NIEMALS am Kation!* Der Pfeil zeigt die Verschiebung von Elektronen, nicht von Atomen. Die Elektronen bewegen sich, und die Atome folgen. In diesem Fall resultiert der Pfeil von einem negativen zu einem positiven Atom darin, dass beide neutral werden.



Diese Reaktion ist die Umkehr des Beispiels (b) für den vorherigen Dissoziationsmechanismus Typ 1.

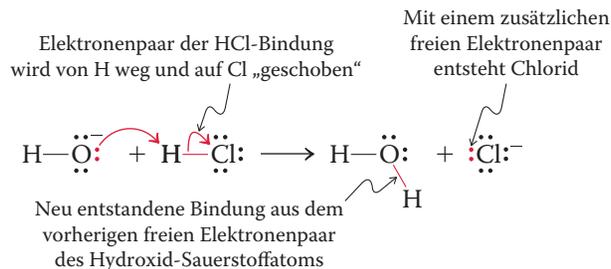
### Reaktionstyp 3. Gleichzeitiges Bilden und Aufbrechen von zwei Bindungen: Substitutionsreaktionen

Allgemeinreaktion:

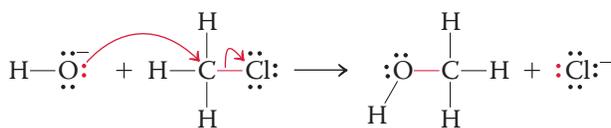


Verschiebung von zwei Elektronenpaaren führt zum Austausch der einen Bindung durch eine andere

Konkretes Beispiel (a):



Konkretes Beispiel (b):



#### Ein Wort zur Fachsprache

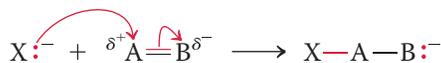
Chemiker dramatisieren Reaktionen gerne, indem sie Begriffe wie „angreifen“, „schützen“ oder „vermeiden“ benutzen. Hierbei steht eine Spezies, der Aggressor, im Vordergrund, während sich die andere Spezies passiv verhält – was irreführend ist, denn Reaktivität ist gegenseitig. Elektrophile greifen Nucleophile ebenso stark an wie Nucleophile Elektrophile angreifen.

In beiden Beispielen verschieben sich zwei Elektronenpaare, eine Bindung (zu Cl) wird aufgebrochen, während eine andere (zu O) neu gebildet wird. In Beispiel (a) wirkt das Hydroxid-Ion wie gewohnt als Base, indem es eine Säure angreift und von ihr ein Proton abzieht. In Beispiel (b) greift ein Elektronenpaar am Hydroxid-Ion ein Nichtwasserstoffatom an, nämlich das Kohlenstoffatom am positiven Ende der polarisierten Bindung (Abschn. 1.3). Das Kohlenstoffatom wird als **elektrophil** bezeichnet (wörtlich: „elektronenfreundlich“; *philos*, griech. Freund). Analog wird das Sauerstoffatom im Hydroxid-Ion als **nucleophil** („kernfreundlich“) beschrieben. Vereinbarungsgemäß verwenden wir den Begriff **Nucleophil** für ein basisches Atom, wenn dieses ein Nichtwasserstoffatom angreift. In diesen Beispielen bewirkt der vom Sauerstoffatom wegziehende Pfeil dort eine Ladungsänderung von +1, d. h. von -1 auf 0. Der Pfeil, der von einer Bindung zum Chloratom wegzeigt, vermindert dessen Ladung von 0 auf -1. Auf das Wasserstoffatom in (a) und das Kohlenstoffatom in (b) wirken jeweils ein ankommender und ein abgehender Pfeil, sodass keins der beiden Atome eine Ladungsänderung erfährt: Beide beginnen und enden neutral.

Schreibt man den Mechanismus für eine Substitution auf, dann zeigt die Spitze des ersten Pfeils auf das Ende des zweiten Pfeils, und beide Pfeile bilden eine Sequenz. In den obigen Beispielen bewegen sich die beiden Elektronenpaare in die gleiche Richtung: von links nach rechts. Stellen Sie sich vor, dass das erste Elektronenpaar das zweite Elektronenpaar wegschiebt. **NIEMALS zeigen zwei Pfeile aufeinander!**

### Reaktionstyp 4. Reaktionen mit Doppel- oder Dreifachbindungen: Additionen

Allgemeinreaktion (a):

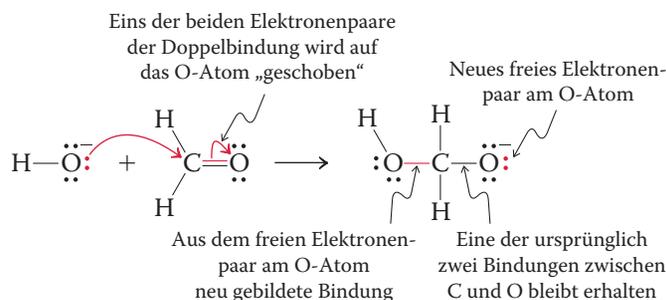


Verschiebung eines freien Elektronenpaars in Richtung einer Doppelbindung führt zu einer neuen Bindung und wandelt die Doppelbindung in eine Einfachbindung um

Ein Atom mit einem freien Elektronenpaar kann an das  $\delta^+$ -Atom einer polarisierten Mehrfachbindung addieren. Wie im Typ-3-Mechanismus kommt das freie Elektronenpaar von links und „schiebt“ ein zweites Elektronenpaar nach rechts hinaus. Dieses zweite Paar ist eins der beiden bindenden Elektronenpaare zwischen

A und B, sodass die ursprüngliche A=B-Doppelbindung zu einer A–B-Einfachbindung reduziert wird.

### Konkretes Beispiel:



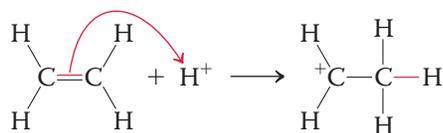
In diesem Beispiel verhält sich das Hydroxid-Ion als Nucleophil und addiert an das elektrophile Kohlenstoffatom der C=O-Doppelbindung. Die Ladung des Hydroxidsauerstoffatoms erhöht sich um eins, weil ein Pfeil zeigt, dass sich Elektronen von ihm wegbewegen. Derweil erfährt das doppelt gebundene Sauerstoffatom die Ladungsänderung  $-1$ , weil ein Pfeil auf das Atom zeigt. Das Kohlenstoffatom in der Mitte hat einen ankommenden wie auch einen ausgehenden Pfeil, sodass sich seine Ladung nicht ändert.

### Allgemeinreaktion (b):



Verschiebung eines der Elektronenpaare einer Doppelbindung  
zu einem Kation führt zu einer neuen Bindung und wandelt  
die Doppelbindung in eine Einfachbindung um

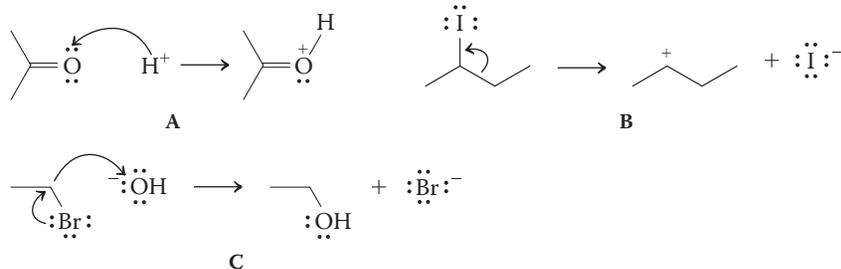
### Konkretes Beispiel:



Die Verschiebung eines der Elektronenpaare einer Doppelbindung zu einem Proton, auch „Protonierung“ einer Doppelbindung genannt, führt zu einem **Carbenium-Ion**, einer Spezies mit positiv geladenem Kohlenstoffatom. Das Proton wirkt als Elektrophil und greift ein Elektronenpaar der Doppelbindung an. Wie der gebogene Pfeil zeigt, hinterlässt dieses Elektronenpaar das Kohlenstoffatom mit einer Ladungszunahme von 0 auf  $+1$ , wenn es sich von der Doppelbindung entfernt. Die Ladung am Wasserstoffatom als Zielort des Pfeils sinkt von  $+1$  auf 0.

## Übung 2.8

- (a) Bestimmen Sie für jede der folgenden Reaktionen den zugehörigen Typ aus den oben genannten Kategorien. Kennzeichnen Sie die Elektronenverschiebung mit passenden gebogenen Pfeilen und geben Sie die Struktur des Produkts an. (**Hinweis:** Ergänzen Sie zuerst alle Lewis-Formeln, indem Sie fehlende freie Elektronenpaare anfügen.) (i)  $\text{CH}_3\text{O}^- + \text{H}^+$ ; (ii)  $\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ ; (iii)  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^- + \text{HCl}$ ; (iv)  $\text{CH}_3\text{O}^- + \text{H}_2\text{C}=\text{O}$ .
- (b) Was ist an den folgenden Pfeilverschiebungsschemata falsch?



Diese Beispiele gehören zu den häufigsten Umwandlungsmechanismen in der organischen Chemie. Zu lernen, wie Mechanismen mithilfe gebogener Pfeile gezeichnet werden, hat mehrere Vorteile. Zunächst können Sie mit dieser Methode alle Elektronen der reagierenden Spezies verfolgen, weil sie automatisch zur richtigen Lewis-Formel eines Reaktionsprodukts führt. Darüber hinaus bietet sie einen Rahmen, d. h. die „Grammatik“, um mögliche Reaktivitätsarten und damit auch mögliche Produktstrukturen zu formulieren. Fassen wir die verschiedenen Aspekte der Pfeilverschiebung in Form von Regeln zusammen.

### Zur Orientierung – Verwendung der Darstellung mit gebogenen Pfeilen

#### Regel 1

Gebogene Pfeile kennzeichnen die Bewegung von Elektronenpaaren.

#### Regel 2

Elektronen bewegen sich von einem relativ elektronenreicheren Atom zu einem elektronärmeren Atom.

#### Regel 3

Nach Beendigung des Vorgangs ändert sich die Ladung des Atoms am Ausgangspunkt des Pfeils um +1; umgekehrt ändert sich die Ladung am Endpunkt des Pfeils um –1.

#### Regel 4

Sind die wandernden Elektronen ein freies Elektronenpaar, dann zeichnen Sie den Ausgangspunkt des Pfeils in die Mitte des freien Elektronenpaares.

#### Regel 5

Gehört das wandernde Elektronenpaar zu einer Bindung, dann zeichnen Sie den gebogenen Pfeil ausgehend von der Bindungsmitte zu dem elektronegativeren Atom als Endpunkt.

#### Regel 6

Wenn ein Elektronenpaar ein Bindungselektronenpaar am aufnehmenden Atom ersetzt, z. B. in der nucleophilen Substitution, dann werden zwei aufeinanderfolgende Pfeile gezeichnet. Die Spitze des ersten Pfeils zeigt dabei auf das Ende des zweiten Pfeils, und beide Pfeile folgen nacheinander.

**Wir fassen zusammen** Reaktionsmechanismen beschreiben die Elektronenbewegungen, die beim Knüpfen und Aufbrechen von Bindungen ablaufen. Diese Elektronenbewegung wird mit gebogenen Pfeilen dargestellt. Versuchen Sie beim Weiterlesen, jede neu auftretende Reaktion einem der oben beschriebenen Elektronenbewegungsmuster zuzuordnen, und zeichnen Sie zu den Mustern passende gebogene Pfeile.

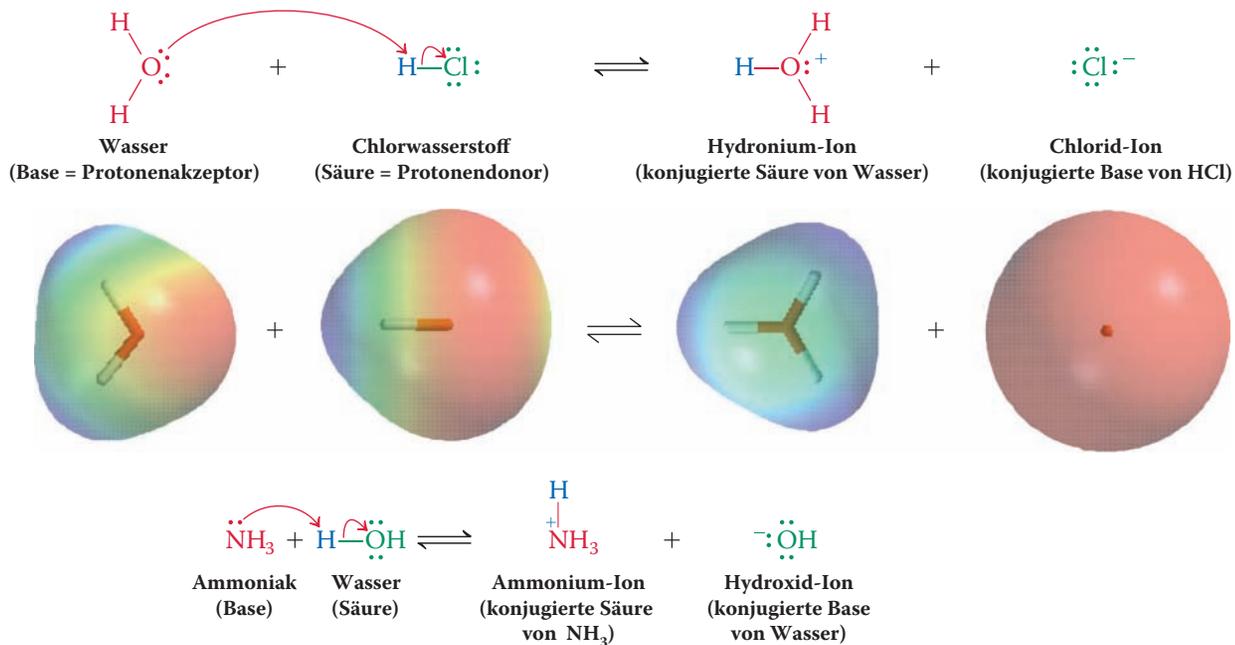
## 2.3 Säuren und Basen

Brønsted<sup>6)</sup> und Lowry<sup>7)</sup> formulierten eine einfache Definition von Säuren und Basen: Eine **Säure** ist ein Protonendonator, eine **Base** ist ein Protonenakzeptor. Acidität und Basizität misst man gewöhnlich in Wasser. Eine Säure überträgt ein Proton auf ein Wassermolekül, das zu einem Hydronium-Ion wird; eine Base entfernt ein Proton von einem Wassermolekül und erzeugt ein Hydroxid-Ion. Beispiele sind die Säure Chlorwasserstoff und die Base Ammoniak. Der Elektronenfluss im Falle der

6) Professor Johannes Nicolaus Brønsted (1879–1947), Universität Kopenhagen (Dänemark).

7) Thomas Lowry (1874–1936), University of Cambridge (England).

Reaktion von Wasser mit Chlorwasserstoff wird auch in den Darstellungen der elektrostatischen Potenziale unter der Reaktionsgleichung deutlich. Das rote Sauerstoffatom des Wassers wird vom blauen Wasserstoffatom der Säure unter Bildung des blauen Hydronium-Ions und des roten Chlorid-Ions protoniert. Umgekehrt kann die Base Ammoniak durch Wasser protoniert werden, welches dann als Säure wirkt.



Die durch Deprotonierung einer Säure erhaltene Spezies wird häufig als **konjugierte Base** (*conjugatus*, lat. verbunden) bezeichnet. Umgekehrt ergibt die Protonierung einer Base eine **konjugierte Säure**.

**Übung 2.9** Wenn bei organischen Reaktionen Säure gebildet wird, erfolgt die Aufarbeitung des Produktgemisches normalerweise durch Neutralisieren mit basischem Wasser. Zeichnen Sie unter Verwendung gebogener Pfeile einen Mechanismus für die folgende Säure-Base-Reaktion. Benennen Sie Säure, Base, konjugierte Säure und konjugierte Base.



## Säure- und Basenstärken werden durch Gleichgewichtskonstanten gemessen

Wasser selbst ist neutral. Durch Eigendissoziation entstehen eine gleiche Anzahl von Hydronium- und Hydroxid-Ionen. Die Gleichgewichtskonstante  $K_w$  wird als **Eigendissoziationskonstante von Wasser** bezeichnet. Bei 25 °C gilt



Aus dem Wert für  $K_w$  ergibt sich eine Konzentration von  $\text{H}_3\text{O}^+$  in reinem Wasser von  $10^{-7} \text{ mol/L}$ .

Der pH-Wert ist ein Maß dafür, wie sauer eine Lösung einer Verbindung oder eine Mischung von Verbindungen ist. Er ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Diese Bezeichnung wurde erfunden, weil typische Wasserstoff-Ionenkonzentrationen sehr klein sind und durch die Definition einen besser beschreibbaren (und positiven, daher das Minuszeichen) Wert erhalten. Demnach wird die Wasserstoff-Ionenkonzentrationen von Wasser, 0.000 000 1 mol/L oder  $10^{-7}$  mol/L, als  $\text{pH} = +7.0$  angegeben. Eine wässrige Lösung mit einem pH-Wert unter 7 ist sauer, bei einem pH-Wert über 7 ist sie basisch. Beachten Sie, dass die pH-Skala exponentiell ist. Daher enthält eine Lösung bei  $\text{pH} = 6$  zehnmal mehr  $\text{H}^+$ -Ionen als eine bei  $\text{pH} = 7$ .

Die Acidität einer allgemeinen Säure, HA, sowie ihre zugehörige Gleichgewichtskonstante (Abschn. 2.1) werden durch die folgende allgemeine Gleichung ausgedrückt:



Quantitative Aciditätsmessungen werden in verdünnten wässrigen Lösungen durchgeführt, denn im Lösungsmittel Wasser wird  $[\text{H}_2\text{O}]$  durch die geringe Konzentration an HA kaum gestört. Damit wird  $[\text{H}_2\text{O}]$  als konstant betrachtet, nämlich bei der Molarität von  $\text{H}_2\text{O}$ :  $1000/18 = 55$  mol/L. Durch Einsetzen dieser Zahl in die obige Gleichung erhält man eine neue Gleichgewichtskonstante, die **Säuredissoziationskonstante**  $K_a$ .

$$K_a = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \text{ mol/L}$$

Wie die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration durch den pH-Wert, kann  $K_a$  durch den negativen dekadischen Logarithmus ausgedrückt werden:

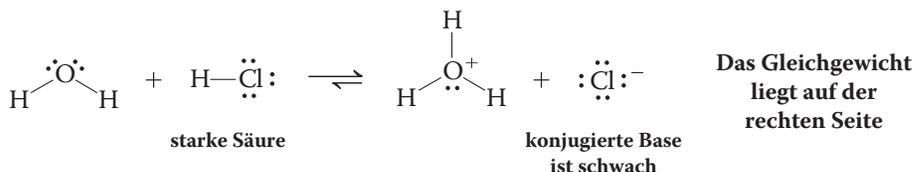
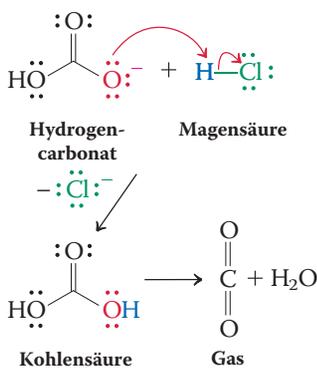
$$\text{p}K_a = -\log K_a^8)$$

Der  $\text{p}K_a$ -Wert ist der pH-Wert, bei welchem die Säure zu 50 % dissoziiert ist. Eine Säure mit einem  $\text{p}K_a$ -Wert kleiner als eins ist eine starke Säure, eine mit einem  $\text{p}K_a$ -Wert größer als vier ist eine schwache Säure. In Tab. 2.2 sind die Stärken verschiedener gebräuchlicher Säuren aufgeführt. Man sieht, dass die Halogenwasserstoffe (mit Ausnahme von HF) und Schwefelsäure sehr starke Säuren sind. Cyanwasserstoff, Wasser, Methanol, Ammoniak und Methan dagegen sind schwache, die letzten beiden sehr schwache Säuren.

Die aus HA gebildete Spezies  $\text{A}^-$  wird als ihre **konjugierte Base** bezeichnet. Umgekehrt ist HA die **konjugierte Säure** der Base  $\text{A}^-$ . Die Stärken der beiden Stoffe, die man als konjugiertes Säure-Base-Paar bezeichnet, verhalten sich umgekehrt zueinander: Die konjugierten Basen von starken Säuren sind schwache Basen, ebenso sind die konjugierten Säuren von starken Basen schwache Säuren. Beispielsweise ist HCl eine starke Säure, weil das Gleichgewicht für ihre Dissoziation in  $\text{H}^+$  und  $\text{Cl}^-$  sehr günstig ist. Der umgekehrte Vorgang, die Verbindung von  $\text{Cl}^-$  mit  $\text{H}^+$ , ist dagegen ungünstig, somit ist  $\text{Cl}^-$  als schwache Base identifiziert.

#### Warum Alka Seltzer Sie aufstoßen lässt

Der übermäßige Genuss (mancher) Speisen und Getränke kann Sodbrennen infolge eines Säureüberschusses im Magen verursachen. Diese Beschwerden lassen sich mit Basen wie Natriumhydrogencarbonat (Alka Seltzer) oder Calciumcarbonat wirksam „neutralisieren“. Die konjugierte Säure, Kohlensäure, zerfällt leicht zu  $\text{CO}_2$ -Gas und Wasser.



Dagegen ist die Dissoziation von  $\text{CH}_3\text{OH}$  in  $\text{CH}_3\text{O}^-$  und  $\text{H}^+$  ungünstig,  $\text{CH}_3\text{OH}$  ist also eine schwache Säure. Der umgekehrte Vorgang, die Verbindung von  $\text{CH}_3\text{O}^-$  und  $\text{H}^+$ , ist günstig, daher betrachten wir  $\text{CH}_3\text{O}^-$  als starke Base.

8)  $K_a$  hat die Einheit der Molarität, mol/L, denn sie ist das Produkt der dimensionslosen Gleichgewichtskonstante  $K$  und der Konzentration  $[\text{H}_2\text{O}]$ , die 55 mol/L beträgt. Da die logarithmische Funktion aber nur mit dimensionslosen Zahlen arbeiten kann, ist der  $\text{p}K_a$  korrekt definiert als der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwerts von  $K_a$ , der  $K_a$  dividiert durch die Einheit der Konzentration entspricht. (Der Einfachheit halber lassen wir die Einheiten von  $K_a$  in Übungen und Aufgaben weg.)

## Exkurs 2.1 Magensäure und Verdauung

Der menschliche Magen produziert am Tag durchschnittlich 2 L einer 0,02 M Salzsäure. Der pH-Wert des Magensafts liegt zwischen 1,0 und 2,5 und sinkt, wenn Geschmacks- und Geruchsreize oder auch nur der Anblick von Nahrung zu einer Steigerung der HCl-Produktion führen. Die Magensäure zerstört die natürlich gefaltete Struktur der Proteinmoleküle in der Nahrung und macht sie so dem Angriff und der Spaltung durch verschiedene Verdauungsenzyme zugänglich.

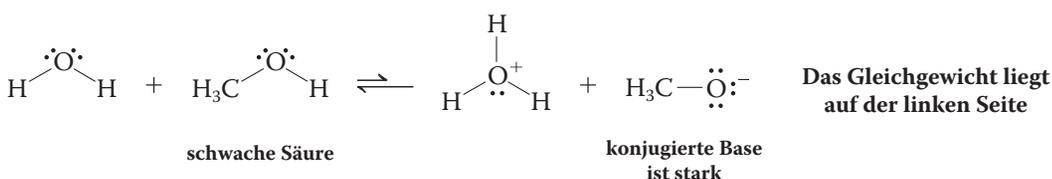
Sie fragen sich vielleicht, wie sich der Magen selbst vor den stark sauren Bedingungen schützt, denn schließlich besteht auch das Magengewebe selbst aus Proteinmolekülen. Die Innenauskleidung des Magens, die *Magenschleimhaut*, ist mit einer Zellschicht bedeckt, deren Schleimabsonderung die Magenwand gegen den sauren Magensaft abschirmt. Werden bestimmte Zellen direkt unter der Magenschleimhaut durch die oben genannten Reize aktiviert, setzen sie als *Histamin* bezeichnete Signalmoleküle frei. Diese bewirken, dass die in Grübchen der Innenauskleidung gelegenen *Parietalzellen* HCl in den Magen absondern. *Cimetidin*, *Famotidin* und *Ranitidin*, die Wirkstoffe sogenannter Acid-Reducer-Medikamente, verhindern, dass Histamin die Parietalzellen erreicht und unterbrechen so das Signal, das zur Bildung von Magensäure führen würde. Mit diesen Medikamenten lassen sich Krankheitsbilder behandeln, z. B. die Hyperacidität, bei der unnötig große Säuremengen abgegeben werden. Die derzeit wirksamsten Produkte auf dem Markt (s. auch Tab. 25.1) sind Protonenpumpenhemmer (Protonenpumpeninhibitoren, PPI) wie Esomeprazol (Nexium). Sie wirken, indem sie den Motor der Säureproduktion (die „Protonenpumpe“) in den Parietalzellen direkt blockieren.

Magengeschwüre sind Wunden in der Magenschleimhaut, die so dem Angriff der Säure ausgesetzt ist. Diese Wunden resultieren aus einer Infektion mit dem Bakterium *Helicobacter pylori*. *H. pylori* ist empfindlich gegenüber Antibiotika wie Amoxicillin, doch der Säuregehalt des Magens bewirkt die rasche Zerstörung des Antibiotikums. Demzufolge beruht die erfolgreiche Bekämpfung der *H. pylori*-Infektion und die Heilung des Magengeschwürs auf der gemeinsamen Anwendung des Antibiotikums mit einem PPI. Der Inhibitor erhöht den pH-Wert im Magen auf über vier, wodurch das Antibiotikum lange genug stabil bleibt, um die Infektionsstel-

len tief in den Grübchen der Magenschleimhaut zu erreichen. Die Entwicklung dieser Heilmethode für Magengeschwüre beruhte auf engen Partnerschaften zwischen Chemikern in der organischen Chemie und Pharmakologen. Chemiker planten und synthetisierten potenzielle Wirkstoffe, und Pharmakologen ermöglichten die Optimierung der Eigenschaften dieser Verbindungen, indem sie deren biochemische und physiologische Eigenschaften untersuchten. Diese Partnerschaft definiert das Gebiet der pharmazeutischen Chemie. Sie ist ein Untergebiet der chemischen Biologie – die Anwendung der Chemie zum Lösen biologischer Fragestellungen.



Die Parietalzellen in den Magengrübchen sondern bei Aktivierung durch Histamin Salzsäure ab.  
[Quelle: Biophoto Associates/Science Source.]



In den vorhergehenden Gleichungen haben wir die Dissoziationen von Säuren in Wasser als Protonierung von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{H}_3\text{O}^+$  gezeigt. Künftig ist in vielen Reaktionen das Lösungsmittel ein anderes als Wasser, und die Lösung kann eine Reihe von Spezies enthalten, die als Basen für  $\text{H}^+$  wirken können. Zudem können in mechanistischen Erörterungen Protonen vorkommen, die hinzugefügt, entfernt oder umgestellt werden. In diesen Fällen gibt es mehrere mögliche Empfänger für ein dissoziierendes Proton, und es wird mühsam, sie alle zu zeigen. Daher werden wir

Tab. 2.2 Relative Acidität häufig vorkommender Verbindungen (25 °C).

Säure	$K_a$	$pK_a$
Iodwasserstoff, <b>HI</b> (stärkste Säure)	$\approx 1.0 \times 10^{10}$	-10.0
Bromwasserstoff, <b>HBr</b>	$\approx 1.0 \times 10^9$	-9.0
Chlorwasserstoff, <b>HCl</b>	$\approx 1.0 \times 10^8$	-8.0
Schwefelsäure, <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	$\approx 1.0 \times 10^3$	-3.0 <sup>a)</sup>
Hydronium-Ion, <b>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b>	50	-1.7
Salpetersäure, <b>HNO<sub>3</sub></b>	25	-1.4
Methansulfonsäure, <b>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</b>	16	-1.2
Fluorwasserstoff, <b>HF</b>	$6.3 \times 10^{-4}$	3.2
Essigsäure, <b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	$2.0 \times 10^{-5}$	4.7
Cyanwasserstoff, <b>HCN</b>	$6.3 \times 10^{-10}$	9.2
Ammonium-Ion, <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	$5.7 \times 10^{-10}$	9.3
Methanthiol, <b>CH<sub>3</sub>SH</b>	$1.0 \times 10^{-10}$	10.0
Methanol, <b>CH<sub>3</sub>OH</b>	$3.2 \times 10^{-16}$	15.5
Wasser, <b>H<sub>2</sub>O</b>	$2.0 \times 10^{-16}$	15.7
Ethin, <b>HC≡CH</b>	$\approx 1.0 \times 10^{-25}$	$\approx 25$
Ammoniak, <b>NH<sub>3</sub></b>	$1.0 \times 10^{-35}$	35
Ethen, <b>H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub></b>	$\approx 1.0 \times 10^{-44}$	$\approx 44$
Methan, <b>CH<sub>4</sub></b> (schwächste Säure)	$\approx 1.0 \times 10^{-50}$	$\approx 50$

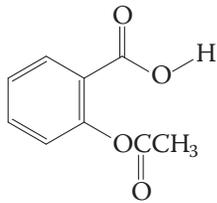
zunehmende Säurestärke  
↑  
zunehmende Basizität der konjugierten Base  
↓

a) Erstes Dissoziationsgleichgewicht.

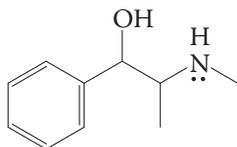
Anmerkung:  $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]$  mol/L.

### Saure und basische Arzneimittel

Die meisten Medikamente, z. B. das Analgetikum Aspirin und das abschwellend wirkende Ephedrin, sind schwache organische Säuren oder Basen. Im Körper wechseln sie in Abhängigkeit vom pH-Wert zwischen ionisierten und neutralen Formen. Diese Eigenschaft ist entscheidend für ihre Wirksamkeit: Die neutrale Form diffundiert leichter durch unpolare Zellmembranen, um an den Ort des Zielrezeptors zu gelangen, dagegen ist die ionisierte Form im wässrigen Blutplasma besser löslich und wird so im Körper verteilt.



**Aspirin**  
(eine Säure)



**Ephedrin**  
(eine Base)

künftig aus Gründen der Einfachheit das reagierende Proton häufig mit dem Symbol „H<sup>+</sup>“ darstellen. Sie sollten aber bedenken, dass das freie Proton in Lösung nicht existiert und immer an das freie Elektronenpaar eines anderen vorhandenen Moleküls, normalerweise des Lösungsmittels, assoziiert ist. In Methanol wäre es beispielsweise das Methyloxonium-Ion,  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ , in Methoxymethan (Abb. 1.22(B)) wäre es  $(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$  usw.

### Übung 2.10

- (a) Geben Sie für jedes der folgenden Säurepaare an, welche Säure stärker ist:  
(i)  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{NH}_4^+$ ; (ii)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; (iii)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  und  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ .  
(b) Geben Sie für jedes der folgenden Basenpaare an, welche Base stärker ist:  
(i)  $\text{HSO}_4^-$  und  $\text{NC}^-$ ; (ii)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  und  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ; (iii)  $\text{CH}_3^-$  und  $\text{HC}\equiv\text{C}^-$ . ▲

**Übung 2.11** Schreiben Sie für die folgenden Säuren die Formeln der konjugierten Basen.

- (a) Schweflige Säure,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ;  
(b) Chlorsäure,  $\text{HClO}_3$ ;  
(c) Schwefelwasserstoff,  $\text{H}_2\text{S}$ ;  
(d) Dimethyloxonium-Ion  $(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$ ;  
(e) Hydrogensulfat-Ion,  $\text{HSO}_4^-$ . ▲

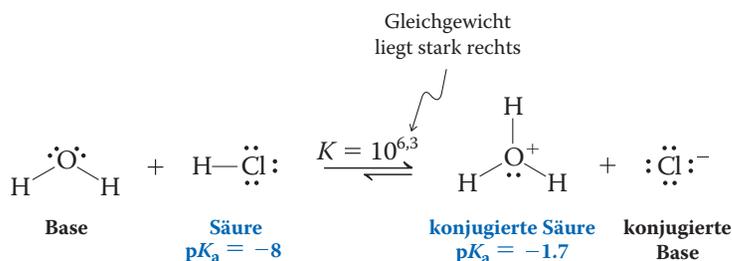
**Übung 2.12** Schreiben Sie für folgende Basen die Formeln der konjugierten Säure.

- (a) Dimethylamid,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$ ;  
(b) Sulfid,  $\text{S}^{2-}$ ;  
(c) Ammoniak,  $\text{NH}_3$ ;  
(d) Aceton,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ;  
(e) 2,2,2-Trifluorethoxid,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ . ▲

**Übung 2.13** Welche Säure ist stärker: salpetrige Säure ( $\text{HNO}_2$ ,  $pK_a = 3.3$ ) oder phosphorige Säure (Phosphonsäure,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $pK_a = 1.3$ )? Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstanten  $K_a$  für beide. ▲

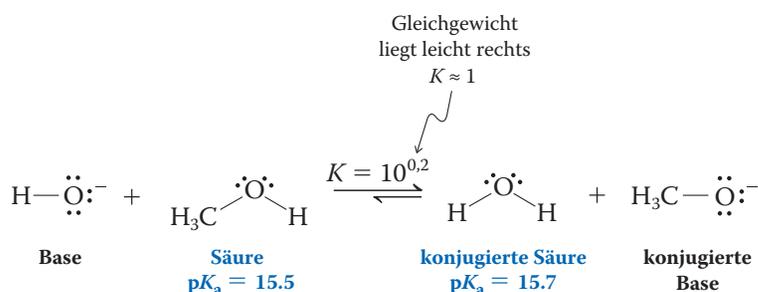
## Die Lage eines Säure-Base-Gleichgewichts anhand von $pK_a$ -Werten bestimmen

Mithilfe von  $pK_a$ -Werten lässt sich die Lage eines Säure-Base-Gleichgewichts zwischen zwei Verbindungen bestimmen. Das Gleichgewicht liegt immer auf der Seite der schwächeren Säure oder der Säure mit dem positiveren (oder weniger negativen)  $pK_a$ -Wert. Betrachten wir beispielsweise die Reaktion von Wasser mit Chlorwasserstoff, das erste Beispiel für eine Säure-Base-Reaktion in diesem Abschnitt:



Das Gleichgewicht liegt auf der rechten Seite, weil der  $pK_a$ -Wert von  $\text{H}_3\text{O}^+$  weniger negativ ist als der von  $\text{HCl}$ . Wir können die Gleichgewichtskonstante sogar mit einer Zahl versehen; sie ist die Differenz der  $pK_a$ -Werte als Potenz von zehn:  $K = 10^{-1.7 - (-8)} = 10^{6.3}$

Dagegen liegt das Gleichgewicht zwischen dem Hydroxid-Ion und Methanol bei fast 1 : 1.



**Übung 2.14** Aminosäuren wie Glycin,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ , liegen nicht in dieser Form vor, sondern als Ammoniumcarboxylat. Im Fall von Glycin ist das  $^+\text{H}_3\text{NCOO}^-$ . Erklären Sie diesen Befund, indem Sie die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion zwischen Ammoniak und Essigsäure mit den  $pK_a$ -Werten in Tab. 2.2 bestimmen. ▲

## Relative Stärken von Säuren und Basen anhand einer Molekülstruktur beurteilen

Der Zusammenhang zwischen Struktur und Wirkungsweise ist bei Säure-Base-Reaktionen ganz offensichtlich. Tatsächlich ermöglichen verschiedene spezielle Strukturmerkmale, die relative Stärke einer Säure  $\text{HA}$  zumindest qualitativ zu bewerten. Dabei gilt das folgende Grundprinzip:

Je stabiler die konjugierte Base, d. h., je niedriger ihre Basenstärke ist, desto stärker ist die zugehörige Säure.

Im Folgenden sind einige wichtige Strukturmerkmale aufgeführt, die die Schwäche der konjugierten Base  $\text{A}^-$  beeinflussen. Wir greifen diese Wirkungen auf, sobald sie in den folgenden Abschnitten relevant werden.

### Zur Orientierung – Abschätzen der Acidität

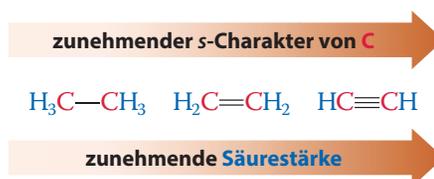
#### Regel 1

Die *Elektronegativität* von A, die innerhalb einer Reihe des Periodensystems von links nach rechts zunimmt. Je elektronegativer das mit dem aciden Proton verbundene Atom ist, desto polarer ist die Bindung und desto acider wird das Proton sein. So entspricht die steigende Acidität in der Reihe  $\text{H}_4\text{C} > \text{H}_3\text{N} > \text{H}_2\text{O} > \text{HF}$  der zunehmenden Elektronegativität von A (Tab. 1.2).



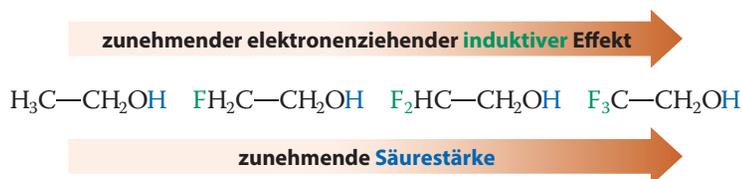
#### Regel 2

Die Elektronegativität eines Atoms A hängt von seiner *Hybridisierung* ab. Je größer der s-Charakter des an der Bindung zum aciden Proton beteiligten Orbitals an A ist, desto elektronegativer ist A, weil es die Elektronen in diesem Orbital stärker anzieht. Demnach steigt die Acidität einer C–H-Bindung, wenn sich die Hybridisierung am Kohlenstoffatom von  $sp^3$  über  $sp^2$  zu  $sp$  ändert:



#### Regel 3

Die Nähe eines Atoms A zu einem oder mehreren elektronegativen Atomen stabilisiert  $\text{A}^-$  ebenfalls und erhöht die Acidität des an A gebundenen Protons. Diese Eigenschaft beruht auf der Übertragung des Elektronenanziehungsvermögens zusätzlicher elektronegativer Atome über die Bindungen im Molekül und wird als **induktiver Effekt** bezeichnet.



#### Regel 4

Mit der *Größe* von A, die innerhalb einer Spalte des Periodensystems von oben nach unten zunimmt, steigt die Säurestärke. Die Säurestärken der Halogenwasserstoffe steigen in der Reihe  $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ . Die Dissoziation zu  $\text{H}^+$  und  $\text{A}^-$  ist bei größerem A begünstigt. Warum? Mit zunehmender Größe wird A weniger elektronegativer, wodurch sich die Polarität der H–A-Bindung verringert. Daraus resultiert eine geringere Coulomb-Anziehung zwischen H und A (Abschn. 1.3) und eine schwächere Bindung. Außerdem ermöglichen die größeren Außenorbitale den Elektronen, ein größeres Raumvolumen zu besetzen, wodurch sich die Abstoßung zwischen den Elektronen im resultierenden Anion verringert.<sup>9)</sup>

9) Das Argument der Bindungsstärke wird oft als einziger Grund für die Aciditätsreihenfolge der Halogenwasserstoffe angegeben: HF besitzt die stärkste, HI die schwächste Bindung. Diese Korrelation gilt jedoch nicht für die Reihe  $\text{H}_4\text{C}$ ,  $\text{H}_3\text{N}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ , in der die schwächste Säure,  $\text{CH}_4$ , auch die *schwächste* H–A-Bindung hat. Wie wir in Kap. 3 erfahren werden, sind Bindungsstärken nur indirekt auf den Vorgang der Dissoziation einer Bindung in *Ionen* anwendbar.

zunehmende Größe von A

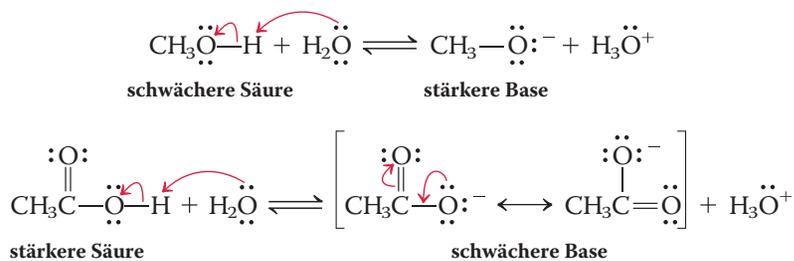
HF HCl HBr HI

zunehmende Säurestärke

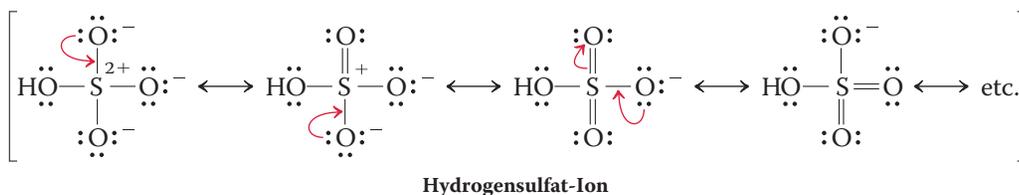
### Regel 5

Die *Resonanz* in A, die eine Delokalisation der Ladung über mehrere Atome ermöglicht. Dieser Effekt wird oft durch das Vorhandensein weiterer elektronegativer Atome in  $A^-$  verstärkt. Beispielsweise ist Essigsäure acider als Methanol. Bei beiden Verbindungen dissoziiert eine O–H-Bindung in Ionen. Methoxid, die konjugierte Base von Methanol, besitzt eine lokalisierte negative Ladung am Sauerstoffatom. Dagegen hat das Acetat-Ion zwei Resonanzformeln und kann seine Ladung auf ein zweites Sauerstoffatom delokalisieren. Damit ist die negative Ladung im Acetat-Ion besser untergebracht (Abschn. 1.5), sie stabilisiert das Acetat und macht es zu der schwächeren Base.

**Essigsäure ist stärker sauer als Methanol,  
weil Acetat resonanzstabilisiert ist**



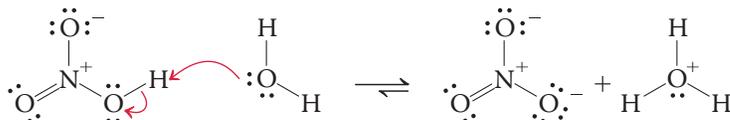
Noch stärker ist dieser Effekt bei der Schwefelsäure ausgeprägt. Da das Schwefelatom *d*-Orbitale zur Verfügung hat, lassen sich bei diesen Verbindungen „valenz-erweiterte“ Lewis-Formeln mit bis zu zwölf Elektronen beschreiben. Außerdem ist Ladungstrennung mit bis zu zwei positiven Ladungen am Schwefel möglich. Beides deutet auf einen niedrigen  $pK_a$ -Wert hin:



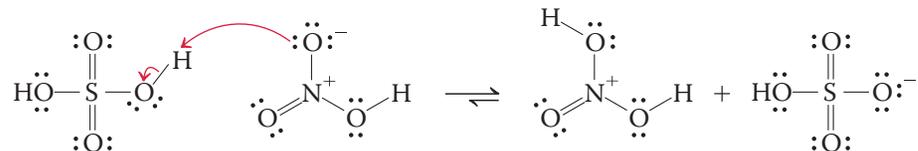
Als Faustregel gilt: Innerhalb des Periodensystems nimmt die Stärke einer Säure HA nach rechts und nach unten hin zu. Dementsprechend sinkt die Basizität von  $A^-$  im selben Sinn.

Dieselbe Verbindung kann unter bestimmten Reaktionsbedingungen als Säure reagieren, während sie unter anderen basische Eigenschaften zeigt. Wasser ist das bekannteste Beispiel für ein solches Verhalten, aber auch eine Reihe anderer Verbindungen verhalten sich so. Salpetersäure reagiert beispielsweise in Gegenwart von Wasser als Säure, jedoch in Gegenwart der stärkeren Schwefelsäure als Base.

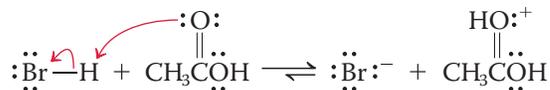
**Salpetersäure als Säure**



## Salpetersäure als Base



Entsprechend kann Essigsäure Wasser protonieren, wird jedoch ihrerseits durch eine stärkere Säure wie HBr protoniert:



**Übung 2.15** Erklären Sie, warum die Protonierung von Essigsäure in der vorstehenden Reaktionsgleichung an der gezeigten Position erfolgt. (**Hinweis:** Versuchen Sie, das Proton zuerst an dem einen, dann an dem anderen der beiden Sauerstoffatome im Molekül zu platzieren, und überlegen Sie, welche der beiden erhaltenen Strukturen besser resonanzstabilisiert ist.) ▲

**Verständnisübung 2.16** Arbeiten mit den Konzepten: Bestimmen der stärkeren Säure

Welche ist die stärkere Säure,  $\text{CH}_3\ddot{\text{N}}\text{H}_2$  oder  $\text{CH}_3\ddot{\text{O}}\text{H}$ ?

**Strategie**

Wir lösen diese Aufgabe nach der bewährten Vorgehensweise.

Wonach gefragt ist, scheint einfach zu sein: zu bestimmen, welche Säure stärker ist. Ganz so einfach ist es aber nicht. Jedes Molekül enthält zwei Arten potenziell acider Wasserstoffatome, die an O bzw. N gebundenen und die der verschiedenen Methylgruppen. Wir müssen daher die Frage genauer formulieren: Welche der vier Arten von Wasserstoffatomen ist am stärksten acid?

Wie fängt man an? Schauen Sie sich die vorstehenden Regeln zur Beurteilung der Acidität an. Wenn die Stärke einer Säure festgestellt werden soll, muss man bekanntlich ihre konjugierte Base betrachten. *Die stabilste konjugierte Base* (aufgrund der Elektronegativität und Größe des Atoms sowie stabilisierender induktiver und Resonanzeffekte) *entspricht der stärksten Säure*. Zeichnen sie also alle möglichen konjugierten Basen, indem Sie von den beiden jeweiligen Positionen jedes Moleküls ein Proton ( $\text{H}^+$ ) entfernen:



Welche ist die stabilste konjugierte Base? Die vier Verbindungen haben negative Ladungen an drei verschiedenen Atomen: C, N und O. Wie unterscheiden sich diese Atome?

Welche Informationen braucht man? Sie unterscheiden sich in ihrer Elektronegativität:  $\text{O} > \text{N} > \text{C}$  (Tab. 1.2). Je elektronegativer ein Atom ist, desto stärker zieht es Elektronen an und stabilisiert so das zusätzliche Elektronenpaar und die negative Ladung in der zugehörigen konjugierten Base.

Fahren Sie schließlich logisch fort:

**Lösung**

Sauerstoff ist am stärksten elektronegativer. Mit dem zusätzlichen Elektronenpaar und der negativen Ladung am O-Atom muss  $\text{CH}_3\ddot{\text{O}}\text{^-}$  die stabilste der vier gezeigten konjugierten Basen sein.

Aufgrund dieser Schlussfolgerung muss  $\text{CH}_3\ddot{\text{O}}\text{H}$  die stärkere Säure sein, und das sauerstoffgebundene Wasserstoffatom muss das am stärksten acide ihrer vier Wasserstoffatome sein. ▲

### Übung 2.17 Versuchen Sie es selbst

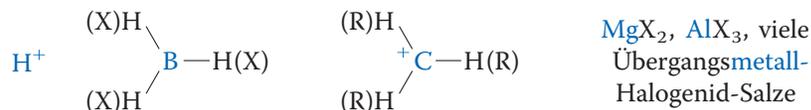
- (a) Bestimmen Sie anhand ihrer zugehörigen  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werte, welche Säure stärker ist, Essigsäure ( $\text{p}K_{\text{a}} = 4.7$ ) oder Benzoesäure (s. Abbildung;  $\text{p}K_{\text{a}} = 4.2$ ). Um welchen Faktor unterscheiden sich ihre Aciditäten? (**Hinweis:** Überführen Sie für diesen Vergleich die  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werte in  $K_{\text{a}}$ -Werte.)
- (b) Bestimmen Sie anhand ihrer Strukturen, welche Säure stärker ist, Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) oder Trichloressigsäure ( $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ). ▲



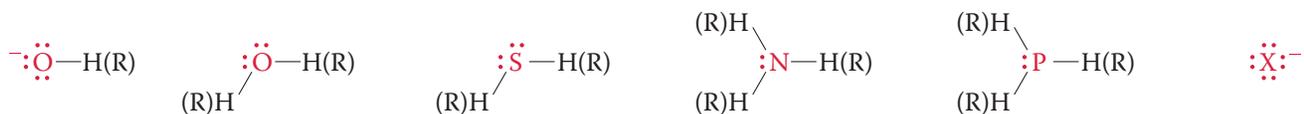
## Lewis-Säuren und Lewis-Basen bilden Addukte mit einem gemeinsamen Elektronenpaar

Lewis führte eine allgemeinere Beschreibung der Säure-Base-Wechselwirkung unter Beteiligung von Elektronen ein. Danach ist eine **Lewis-Säure** eine Spezies mit einem Atom, dem mindestens zwei Elektronen zu einer geschlossenen Außenschale fehlen. Eine **Lewis-Base** enthält mindestens ein freies Elektronenpaar. Das Symbol X steht für ein beliebiges Halogen, und R bezeichnet eine organische Gruppe (Abschn. 2.4).

### Lewis-Säuren haben unvollständige Valenzschalen

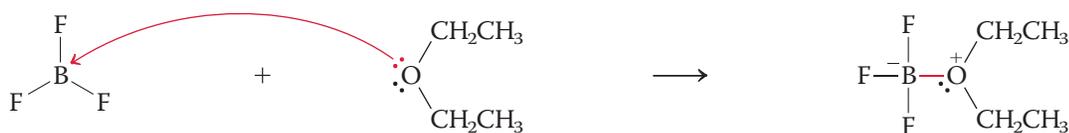
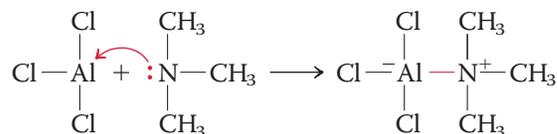
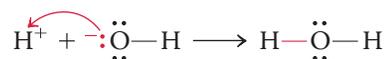


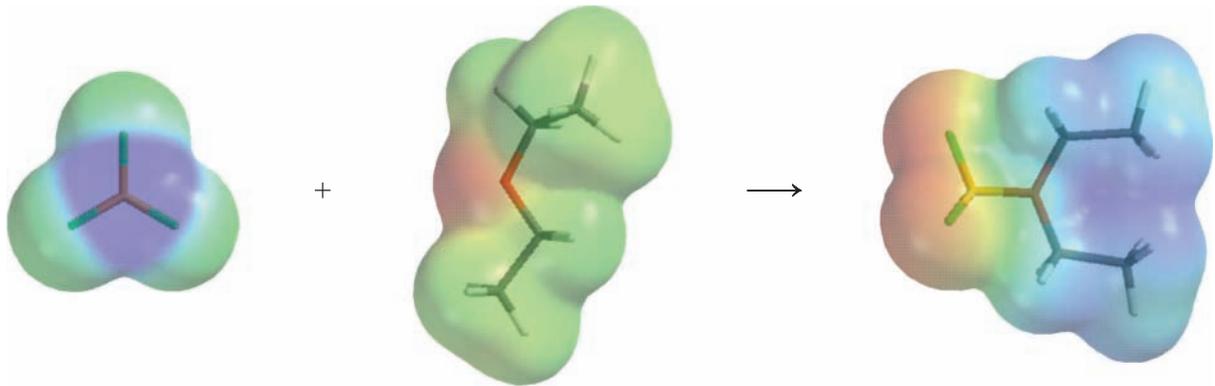
### Lewis-Basen stellen Elektronenpaare zur Verfügung



Eine Lewis-Base teilt ihr freies Elektronenpaar mit einer Lewis-Säure und bildet eine neue kovalente Bindung. Die Wechselwirkung zwischen einer Lewis-Base und einer Lewis-Säure lässt sich daher mithilfe eines Pfeils darstellen, der in die Richtung der Elektronenpaarbewegung zeigt – von der Base zur Säure. Die Brønsted-Säure-Base-Reaktion zwischen dem Hydroxid-Ion und einem Proton ist auch ein Beispiel für einen Lewis-Säure-Base-Prozess.

### Lewis-Säure-Base-Reaktionen

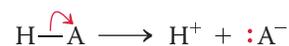




Für die Reaktion von Bortrifluorid und Ethoxyethan (Diethylether) sind die elektrostatischen Potenziale dargestellt. Mit der Übertragung von Elektronendichte wird das Sauerstoffatom stärker positiv (**blau**) und das Boratom stärker negativ (**rot**) geladen.

Wie wir in Abschn. 2.2 gesehen haben, ist die Dissoziation einer Brønsted-Säure HA genau das Gegenteil der Bildung eines Adduktes aus der Lewis-Säure  $H^+$  und Lewis-Base  $A^-$ :

#### Dissoziation einer Brønsted-Säure

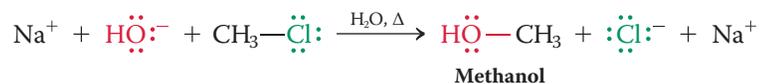


Es ist daran zu erinnern (s. Abschn. 2.3), dass die Benutzung des Symbols für das freie Proton,  $H^+$ , in der vorangehenden Gleichung als Vereinfachung erfolgt, und wir werden ihm in weiteren Reaktionsschemata und Mechanismen begegnen. Vergessen Sie trotzdem nicht, dass  $H^+$  in Lösung immer an eine Lewis-basische Verbindung assoziiert ist, z. B. an ein Molekül des Lösungsmittels.

## Elektrophile und Nucleophile ähneln Säuren und Basen

Viele Prozesse in der organischen Chemie zeigen Eigenschaften von Säure-Base-Reaktionen. Erhitzt man z. B. eine wässrige Mischung von Natriumhydroxid und Chlormethan,  $CH_3Cl$ , entstehen Methanol und Natriumchlorid. Wie in Abschn. 2.2 geschildert, verschieben sich zwei Elektronenpaare wie in der vergleichbaren Säure-Base-Reaktion zwischen dem Hydroxid-Ion und HCl.

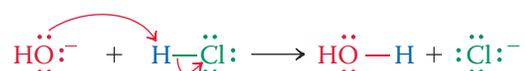
#### Reaktion von Natriumhydroxid und Chlormethan



#### Darstellung der Elektronenverschiebung durch gebogene Pfeile ( $Na^+$ weggelassen)



Zum Vergleich die Brønsted-Säure-Base-Reaktion:

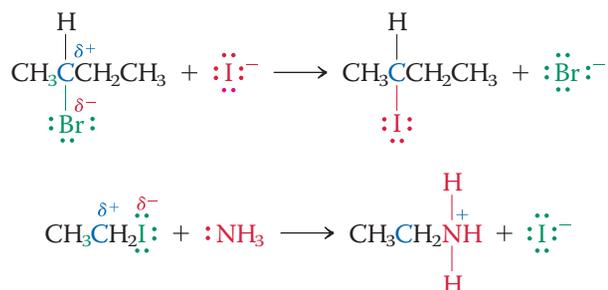


Das  $Na^+$ -Ion ist ein nicht beteiligtes „Zuschauer-Ion“

Da in der Reaktion zwischen NaOH und  $CH_3Cl$  ein Nucleophil (Hydroxid) ein anderes Atom oder eine Gruppe der organischen Ausgangsverbindung substituiert, wird sie als **nucleophile Substitution** bezeichnet. Diese Reaktion wird in den Kap. 6 und 7 eingehend beschrieben.

Die Begriffe *Nucleophil* und *Lewis-Base* sind synonym. *Alle Nucleophile sind Lewis-Basen*. Im Allgemeinen verwenden wir den Ausdruck Nucleophil, um Bezug auf eine Lewis-Base zu nehmen, die ein elektrophiles Atom angreift, welches nicht Wasserstoff ist. Typischerweise handelt es sich um ein Kohlenstoffatom. Nucleophile, die oft auch als Nu abgekürzt werden, können wie im Hydroxid-Ion negativ geladen oder wie im Wasser neutral sein; in jedem Fall weisen sie mindestens ein freies Elektronenpaar auf. Alle Lewis-Säuren sind Elektrophile, wie bereits an den Beispielen für Lewis-Säure-Base-Reaktionen gezeigt wurde. Verbindungen wie HCl und CH<sub>3</sub>Cl haben geschlossene Außenschalen und sind daher keine Lewis-Säuren. Dennoch können sie als Elektrophile reagieren, weil sie polare Bindungen haben, die dem H in HCl bzw. dem C in CH<sub>3</sub>Cl elektrophilen Charakter verleihen.

Die nucleophile Substitution ist eine verbreitete Reaktion von **Halogenalkanen**, also organischen Verbindungen, die eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung enthalten. Die zwei folgenden Gleichungen sind weitere Beispiele:



**Verständnisübung 2.18** Arbeiten mit den Konzepten: Die Verwendung gebogener Pfeile

Nutzen Sie frühere Beispiele aus diesem Abschnitt als Vorlage und versehen Sie die erste der beiden direkt vorstehenden Reaktionen mit gebogenen Pfeilen.

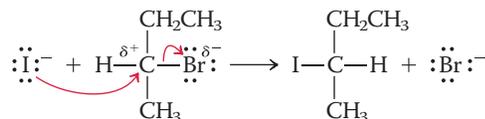
### Strategie

Bestimmen Sie im organischen Substrat die wahrscheinlich reaktive Bindung und ihre Polarisierung. Klassifizieren Sie die andere reagierende Spezies, und suchen Sie im Buch nach Reaktionen zwischen ähnlichen Substanzen.

### Lösung

Der Ort der Reaktivität im Substrat ist die C–Br-Bindung, ihre Polarisierung ist (δ<sup>+</sup>)C–Br(δ<sup>−</sup>). Iodid ist eine Lewis-Base und daher ein potenzielles Nucleophil (Elektronenpaardonor). Damit gleicht die Situation der Reaktion zwischen dem Hydroxid-Ion und CH<sub>3</sub>Cl, die direkt davor steht.

Folgen Sie den vorherigen Beispielen, um die zugehörigen Pfeile hinzuzufügen.



**Übung 2.19** Versuchen Sie es selbst

Versehen Sie die zweite der im Buch unmittelbar vor Übung 2.18 stehenden Reaktionen mit gebogenen Pfeilen.

Obwohl die Halogenalkane in diesen Beispielen verschiedene Halogene und eine unterschiedliche Anzahl und verschiedene Anordnungen von Kohlenstoffatomen enthalten, verhalten sie sich gegenüber Nucleophilen sehr ähnlich. Daraus schließen wir, dass die Anwesenheit der Kohlenstoff-Halogen-Bindung das chemische Verhalten der Halogenalkane bestimmt: Die chemische Reaktivität wird durch die

C–X-Bindung als dem strukturellen Hauptmerkmal gesteuert – *die Struktur bestimmt die Funktion*. Die C–X-Bindung bildet die **funktionelle Gruppe** oder das Zentrum der chemischen Reaktivität der Halogenalkane. In Abschn. 2.4 wollen wir die wichtigsten Verbindungsklassen der organischen Chemie einführen und ihre funktionellen Gruppen kennenlernen. Damit einher geht ein kurzer Ausblick auf ihre Reaktivität.

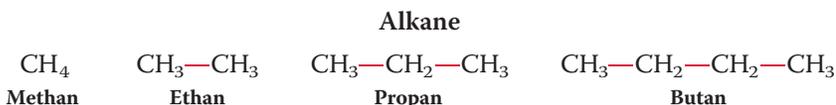
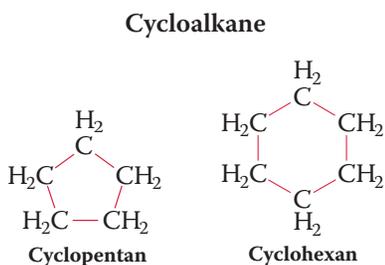
**Wir fassen zusammen** Säuren sind im Sinne von Brønsted-Lowry Protonendonoren, und Basen sind Protonenakzeptoren. Bei Säure-Base-Wechselwirkungen herrschen Gleichgewichte, welche quantitativ durch die Aciditätskonstante  $K_a$  beschrieben werden. Wird von einer Säure ein Proton entfernt, entsteht die konjugierte Base. Wird einer Base ein Proton hinzugefügt, entsteht ihre konjugierte Säure. Lewis-Basen tragen ein Elektronenpaar zur Bildung einer kovalenten Bindung mit einer Lewis-Säure. Dieser Prozess wird mit einem gebogenen Pfeil von dem freien Elektronenpaar der Base zu der Säure dargestellt. Elektrophile und Nucleophile treten in der organischen Chemie ähnlich miteinander in Wechselwirkung wie Säuren und Basen. In Halogenalkanen ist die Kohlenstoff-Halogen-Bindung die funktionelle Gruppe. Sie enthält ein elektrophiles Kohlenstoffatom, das in einer nucleophilen Substitution mit einem Nucleophil reagiert.

## 2.4 Funktionelle Gruppen: Zentren der Reaktivität

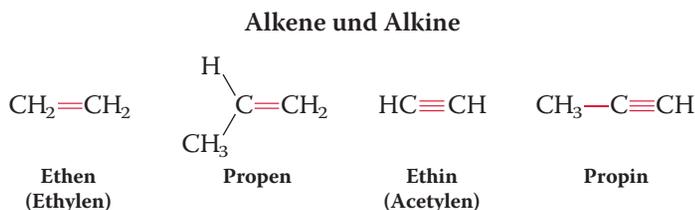
Viele organische Moleküle bestehen hauptsächlich aus einem Gerüst von durch Einfachbindungen miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen, an die Wasserstoffatome gebunden sind. Sie können jedoch auch doppelt oder dreifach gebundene Kohlenstoffatome und andere Elemente enthalten. Diese Atome oder Atomgruppen zeigen eine vergleichsweise hohe chemische Reaktivität, man bezeichnet sie als **funktionelle Gruppen** oder **Funktionalitäten**. Solche Gruppen haben charakteristische Eigenschaften und *bestimmen die Reaktivität des gesamten Moleküls*.

### Kohlenwasserstoffe enthalten nur Wasserstoff und Kohlenstoff

Wir beginnen mit Kohlenwasserstoffen, deren empirische Formel der allgemeinen Formel  $C_xH_y$  entspricht. Solche, die nur Einfachbindungen enthalten, wie Methan, Ethan und Propan, tragen die Bezeichnung **Alkane** oder gesättigte Kohlenwasserstoffe. Moleküle wie Cyclohexan, deren Kohlenstoffatome einen Ring bilden, werden **Cycloalkane** genannt. Alkane haben keine funktionellen Gruppen; daher sind sie vergleichsweise unpolar und unreaktiv. Die Eigenschaften und die Chemie der Alkane werden in diesem Kapitel sowie in den Kap. 3 und 4 behandelt.



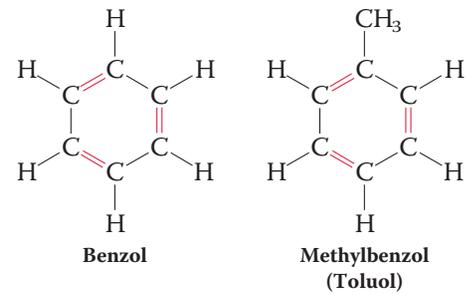
Doppel- und Dreifachbindungen sind die funktionellen Gruppen der **Alkene** bzw. **Alkine**. Ihre Eigenschaften und ihre Chemie werden in den Kap. 11 bis 13 besprochen.



Ein Sonderfall eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs ist **Benzol**,  $C_6H_6$ , das drei Doppelbindungen in einem sechsgliedrigen Ring aufweist. Benzol und seine Derivate bezeichnet man traditionell als **aromatische Verbindungen**, da einige Benzolderivate einen starken Geruch besitzen. Mit den aromatischen Verbindungen, die auch als **Arene** bezeichnet werden, befassen sich die Kap. 15, 16, 22 und 25.

Kohlenwasserstoffe sind auf der Erde weit verbreitet. So ist Methan beispielsweise der Hauptbestandteil des Erdgases. Erdöl (Rohöl) besteht größtenteils aus gesättigten, ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Nach chemischer Bearbeitung und Destillation erhält man als ein Hauptprodukt das Benzin, mit dem unsere Autos fahren. Aus anderen Erdölfractionen entstehen Kerosin (Flugzeugtreibstoff), Heizöl, Dieseldieselkraftstoff, Schmieröle, Paraffine und andere nützliche Verbindungen.

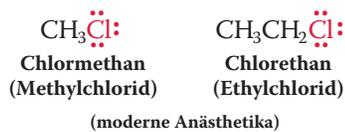
### Aromatische Verbindungen (Arene)



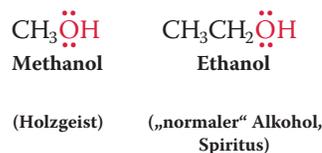
## Viele funktionelle Gruppen enthalten polare Bindungen

Polare Bindungen bestimmen das Verhalten vieler Stoffklassen. Man erinnere sich, dass die Polarität ihre Ursache in den Unterschieden der Elektronegativitäten aneinander gebundener Atome hat (Abschn. 1.3). Wir haben bereits die **Halogenkane** eingeführt, die polare Kohlenstoff-Halogen-Bindungen als funktionelle Gruppen enthalten. Auf ihre Chemie werden wir in den Kap. 6 und 7 genauer eingehen. Eine andere Funktionalität ist die für **Alkohole** charakteristische **Hydroxygruppe**,  $-O-H$ . Die typische funktionelle Einheit von **Ethern** ist ein an zwei Kohlenstoffatome gebundenes Sauerstoffatom,  $(-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-)$ . Da die funktionellen Gruppen in Alkoholen und manchen Ethern in eine Vielzahl anderer Funktionalitäten überführt werden können, sind sie für Umsetzungen in der Synthese von Bedeutung. Diese Reaktionen werden in den Kap. 8 und 9 behandelt.

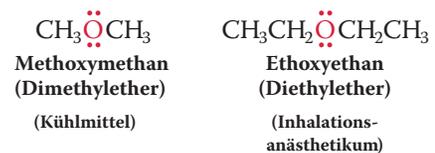
#### Halogenalkane



#### Alkohole

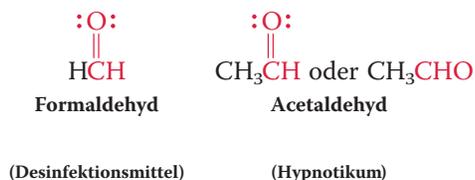


#### Ether

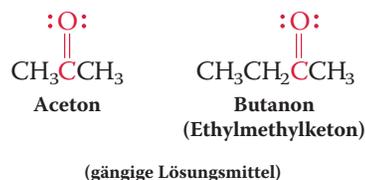


Die **Carbonylfunktion**,  $C=O$ , findet sich in **Aldehyden** und **Ketonen**, und, in Verbindung mit einer OH-Gruppe, in den **Carbonsäuren**. Aldehyde und Ketone besprechen wir in den Kap. 17 und 18, die Carbonsäuren und ihre Derivate in den Kap. 19 und 20.

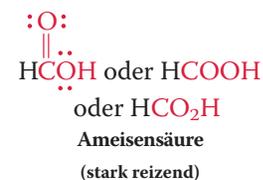
#### Aldehyde



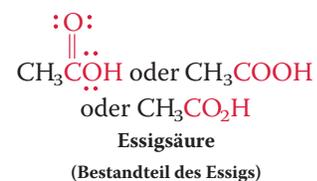
#### Ketone

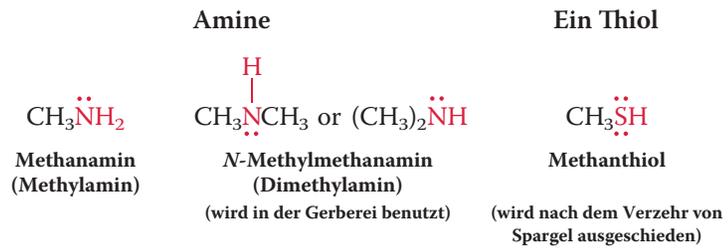


#### Carbonsäuren



Es gibt auch eine Reihe funktioneller Gruppen, die andere Elemente enthalten. So bezeichnet man Alkylstickstoffverbindungen als **Amine**. Durch Ersetzen des Sauerstoffs in den Alkoholen durch Schwefel ergeben sich **Thiole**.





## R bezeichnet einen Teil eines Alkanmoleküls

In Tab. 2.3 sind eine Auswahl häufiger funktioneller Gruppen, die zugehörigen Verbindungsklassen, eine allgemeine Struktur und ein Beispiel aufgeführt. In allgemeinen Strukturen verwenden wir häufig das Symbol **R** (*Radikal* oder *Rest*) für eine **Alkylgruppe**, d. h. ein Molekülfragment, das durch Entfernen eines Wasserstoffatoms aus einem Alkan erhalten wird (Abschn. 2.6). Demzufolge ist die allgemeine Formel für ein Halogenalkan R–X, wobei R für eine beliebige Alkylgruppe und X für ein beliebiges Halogen steht. Analog werden Alkohole durch R–O–H wiedergegeben. In Strukturen mit mehreren Alkylgruppen versehen wir R mit einem Strich (') oder Doppelstrich (''), um Gruppen mit unterschiedlicher Struktur zu unterscheiden. So lautet die allgemeine Formel für einen Ether, in dem beide Alkylgruppen gleich sind (ein **symmetrischer Ether**) R–O–R, während ein Ether mit zwei verschiedenen Gruppen (ein **unsymmetrischer Ether**) als R–O–R' dargestellt wird.

**Tab. 2.3** Häufig vorkommende funktionelle Gruppen.

Verbindungs-klasse	Allgemeine Formel <sup>a)</sup>	Funktionelle Gruppe	Beispiel
Alkane (Kapitel 3, 4)	R–H	keine	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <b>Butan</b>
Halogenalkane (Kapitel 6, 7)	R– $\ddot{\text{X}}$ : (X = F, Cl, Br, I)	– $\ddot{\text{X}}$ :	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> – $\ddot{\text{Br}}$ : <b>Bromethan</b>
Alkohole (Kapitel 8, 9)	R– $\ddot{\text{O}}\text{H}$	– $\ddot{\text{O}}\text{H}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}–\ddot{\text{O}}\text{H} \end{array}$ <b>2-Propanol</b> (Isopropylalkohol)
Ether (Kapitel 9)	R– $\ddot{\text{O}}$ –R'	– $\ddot{\text{O}}$ –	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> – $\ddot{\text{O}}$ –CH <sub>3</sub> <b>Methoxyethan</b> (Ethylmethylether)
Thiole (Kapitel 9)	R– $\ddot{\text{S}}\text{H}$	– $\ddot{\text{S}}\text{H}$	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> – $\ddot{\text{S}}\text{H}$ <b>Ethanthiol</b>
Alkene (Kapitel 11, 12)	$\begin{array}{c} (\text{H})\text{R} \quad \quad \text{R}(\text{H}) \\ \quad \quad \backslash \quad / \\ \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad / \quad \backslash \\ (\text{H})\text{R} \quad \quad \quad \text{R}(\text{H}) \end{array}$	$\begin{array}{c} \backslash \\ \text{C}=\text{C} \\ / \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad / \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <b>2-Methylpropen</b>
Alkine (Kapitel 13)	(H)R–C≡C–R(H)	–C≡C–	CH <sub>3</sub> C≡CCCH <sub>3</sub> <b>2-Butin</b>

Tab. 2.3 Häufig vorkommende funktionelle Gruppen (Fortsetzung)

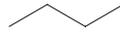
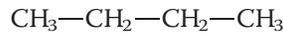
Verbindungsklasse	Allgemeine Formel <sup>a)</sup>	Funktionelle Gruppe	Beispiel
Aromatische Verbindungen (Kapitel 15, 16, 22)			 <b>Methylbenzol (Toluol)</b>
Aldehyde (Kapitel 17, 18)			 <b>Propanal</b>
Ketone (Kapitel 17, 18)			 <b>3-Hexanon</b>
Carbonsäuren (Kapitel 19, 20)			 <b>Propansäure</b>
Anhydride (Kapitel 19, 20)			 <b>Propansäureanhydrid</b>
Ester (Kapitel 19, 20, 23)			 <b>Methylpropanoat (Methylpropionat)</b>
Amide (Kapitel 19, 20, 26)			 <b>Butanamid</b>
Nitrile (Kapitel 20)	$R-C\equiv N:$	$-C\equiv N:$	$CH_3C\equiv N:$ <b>Ethannitril (Acetonitril)</b>
Amine (Kapitel 21)			$(CH_3)_3N:$ <b>N,N-Dimethylmethanamin (Trimethylamin)</b>

a) Der Buchstabe R bedeutet eine Alkylgruppe (s. Text). Verschiedene Alkylgruppen können unterschieden werden, indem man Striche zum Buchstaben R hinzufügt: R', R'' usw.

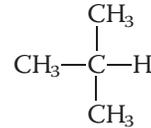
## 2.5 Unverzweigte und verzweigte Alkane

In organischen Molekülen sind die funktionellen Gruppen normalerweise an ein Kohlenwasserstoffgerüst gebunden, das nur aus Einfachbindungen besteht. Verbindungen, die ausschließlich aus einfach gebundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bestehen und keine funktionellen Gruppen haben, bezeichnet man als **Alkane**. Sie werden entsprechend ihrer Struktur in mehrere Arten unterteilt: die linearen **unverzweigten Alkane**, die **verzweigten Alkane**, deren Kohlenstoffketten einen oder mehrere Verzweigungspunkte haben, und die cyclischen Alkane oder **Cycloalkane**, die in Kap. 4 besprochen werden.

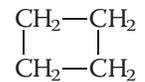
## Ein unverzweigtes Alkan

Butan,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ 

## Ein verzweigtes Alkan

2-Methylpropan,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$   
(Isobutan)

## Ein Cycloalkan

Cyclobutan,  $\text{C}_4\text{H}_8$ 

## Unverzweigte Alkane bilden eine homologe Reihe

Die unverzweigten Alkane bestehen aus Ketten von Kohlenstoffatomen, in denen jedes Kohlenstoffatom an seine beiden Nachbarn und an zwei Wasserstoffatome gebunden ist. Eine Ausnahme stellen die beiden endständigen Kohlenstoffatome dar, die nur an ein weiteres Kohlenstoffatom und an drei Wasserstoffatome gebunden sind. Diese Reihe von Kohlenwasserstoffen lässt sich durch die allgemeine Formel  $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$  darstellen. Jedes Glied dieser Reihe unterscheidet sich vom vorhergehenden nur durch das Vorhandensein einer weiteren Methylengruppe ( $-\text{CH}_2-$ ). Moleküle, die sich auf diese Weise eins aus dem anderen allein durch Einfügen immer derselben Gruppe ergeben, bezeichnet man als **Homologe** (*homos*, griech. dasselbe) und eine solche Reihe als **homologe Reihe**. Methan ( $n = 1$ ) ist das erste Glied der homologen Reihe der Alkane, Ethan ( $n = 2$ ) das zweite usw.

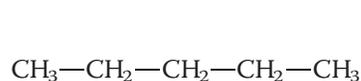
## Verzweigte Alkane sind Konstitutionsisomere unverzweigter Alkane

Verzweigte Alkane leiten sich von den unverzweigten durch Ersatz eines Wasserstoffatoms einer Methylengruppe ( $\text{CH}_2$ ) durch eine Alkylgruppe ab. Sie besitzen dieselbe empirische Formel wie die unverzweigten Alkane,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Das einfachste verzweigte Alkan ist 2-Methylpropan mit derselben Summenformel wie Butan ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ). Die beiden Isomere unterscheiden sich nur durch die Reihenfolge der C-C- und C-H-Bindungen. Die beiden Verbindungen sind daher Konstitutionsisomere (Abschn. 1.9).

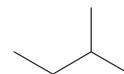
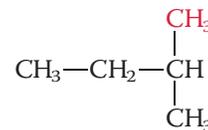
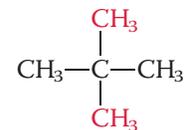
Bei den höheren homologen Alkanen ( $n > 4$ ) sind mehr als zwei Konstitutionsisomere möglich. Es gibt drei isomere Pentane,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  (s. Abbildung), fünf Hexane,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , neun Heptane,  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ , und 18 Octane,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ .

## Die Konstitutionsisomere des Pentans

## Die Konstitutionsisomere des Pentans



Pentan

2-Methylbutan  
(Isopentan)2,2-Dimethylpropan  
(Neopentan)

Wie aus Tab. 2.4 ersichtlich, steigt die Anzahl der Möglichkeiten,  $n$  Kohlenstoffatome untereinander und mit  $2n + 2$  umgebenden Wasserstoffatomen zu verbinden, mit der Größe von  $n$  außerordentlich stark an.

### Übung 2.20

- (a) Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der fünf isomeren Hexane.  
 (b) Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln aller möglichen nächsthöheren und -niederen Homologen von 2-Methylbutan. ▲

## 2.6 Die Nomenklatur der Alkane

Die Mannigfaltigkeit der Möglichkeiten, Kohlenstoffatome und daran gebundene Substituenten anzuordnen, ist der Hauptgrund dafür, dass es eine solche Fülle unterschiedlicher organischer Moleküle gibt. Diese Vielfalt führt zu einem Problem: Wie können wir durch eine systematische Namensgebung alle diese Verbindungen voneinander unterscheiden? Ist es z. B. möglich, allen  $C_6H_{14}$ -Isomeren einen eindeutigen Namen zu geben, sodass sich über jedes von ihnen leicht Informationen (wie Siedepunkt, Schmelzpunkt, chemische Reaktionen) in einem Handbuch oder einer Onlinedatenbank finden lassen? Gibt es eine Möglichkeit, eine Verbindung, die Sie noch nie vorher gesehen haben, zu benennen und ihre Formel auf das Papier zu zeichnen?

Das Problem der Benennung organischer Verbindungen hat die organische Chemie seit ihren Anfängen begleitet, allerdings war die erste Methode bei weitem nicht systematisch. Verbindungen wurden nach ihren Entdeckern benannt („Nenitzescus Kohlenwasserstoff“), nach Orten („Sydnone“), nach ihrer Form („Cuban“, „Basketan“) und nach ihrem natürlichen Ursprung („Vanillin“). Viele dieser **Trivialnamen** sind noch weit verbreitet, aber inzwischen gibt es ein exaktes System zur Benennung der Alkane. Die **systematische Nomenklatur**, in der mit dem Namen einer Verbindung ihre Struktur beschrieben wird, wurde 1892 erstmals auf einem chemischen Kongress in Genf vorgestellt und seitdem kontinuierlich überarbeitet, vor allem durch die International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). In Tab. 2.5 sind die systematischen Namen der ersten 20 unverzweigten Alkane aufgeführt. Der Wortstamm ist meist griechischen Ursprungs und gibt die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Kette an. So setzt sich der Name Heptadecan aus den

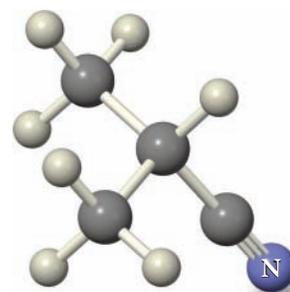
**Tab. 2.5** Namen und physikalische Eigenschaften der unverzweigten Alkane,  $C_nH_{2n+2}$ .

$n$	Name	Formel	Sdp./°C	Schmp./°C	Dichte bei 20 °C in g/mL
1	Methan	$CH_4$	-161.7	-182.5	0.466 (bei -164 °C)
2	Ethan	$CH_3CH_3$	-88.6	-183.3	0.572 (bei -100 °C)
3	Propan	$CH_3CH_2CH_3$	-42.1	-187.7	0.5853 (bei -45 °C)
4	Butan	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	-0.5	-138.3	0.5787
5	Pentan	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	36.1	-129.8	0.6262
6	Hexan	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	68.7	-95.3	0.6603
7	Heptan	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	98.4	-90.6	0.6837
8	Octan	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	125.7	-56.8	0.7026
9	Nonan	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	150.8	-53.5	0.7177
10	Decan	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	174.0	-29.7	0.7299
11	Undecan	$CH_3(CH_2)_9CH_3$	195.8	-25.6	0.7402
12	Dodecan	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	216.3	-9.6	0.7487
13	Tridecan	$CH_3(CH_2)_{11}CH_3$	235.4	-5.5	0.7564
14	Tetradecan	$CH_3(CH_2)_{12}CH_3$	253.7	5.9	0.7628
15	Pentadecan	$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$	270.6	10	0.7685
16	Hexadecan	$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$	287	18.2	0.7733
17	Heptadecan	$CH_3(CH_2)_{15}CH_3$	301.8	22	0.7780
18	Octadecan	$CH_3(CH_2)_{16}CH_3$	316.1	28.2	0.7768
19	Nonadecan	$CH_3(CH_2)_{17}CH_3$	329.7	32.1	0.7855
20	Eicosan	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	343	36.8	0.7886

**Tab. 2.4** Anzahl der möglichen isomeren Alkane mit der Summenformel  $C_nH_{2n+2}$ .

$n$	Isomere
1	1
2	1
3	1
4	2
5	3
6	5
7	9
8	18
9	35
10	75
15	4 347
20	366 319

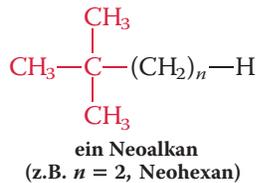
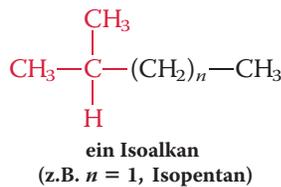
### Wirklich?



Bis zum Jahr 2014 wurden im interstellaren Raum nur unverzweigte organische Verbindungen nachgewiesen. In dem Jahr entdeckte man jedoch 2-Methylpropannitril im Sternentstehungsgebiet nahe dem Zentrum unseres Milchstraßensystems. Es ist die erste verzweigte Kohlenstoffverbindung, die in dieser Umgebung nachgewiesen wurde, und ein Hinweis darauf, dass auch kompliziertere, für das Leben wichtige Verbindungen vorkommen könnten.



Propan, in flüssiger Form in Druckgasflaschen abgefüllt, ist ein verbreiteter Brennstoff für Fackeln, Laternen und Gasgrills. [Quelle: D7INAMI7S/Shutterstock.]



### Alkylgruppen

Methyl	$\text{CH}_3 -$
Ethyl	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -$
Propyl	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$

Die Begriffe primär, sekundär, tertiär und quartär sind Kohlenstoffatomen vorbehalten, die nur Einfachbindungen aufweisen. Sie werden nicht für Kohlenstoffatome mit Doppel- oder Dreifachbindungen verwendet.

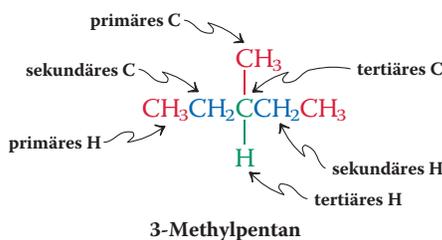
griechischen Wörtern *hepta* (sieben) und *deka* (zehn) zusammen. Die ersten vier Alkane haben eigene Namen, die als Teil der systematischen Nomenklatur akzeptiert sind, aber ebenfalls alle auf **-an** enden. Es ist sehr wichtig, diese Namen zu kennen, denn sie bilden die Grundlage für die Benennung sehr vieler organischer Verbindungen. Einige kleinere verzweigte Alkane haben Trivialnamen, die noch vielfach in Gebrauch sind. Für diese werden die Präfixe **iso-** oder **neo-** (s. Abbildung) verwendet wie in Isobutan, Isopentan und Neohexan.

### Übung 2.21 Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln von Isohexan und Neopentan.

Bevor wir uns mit den detaillierten Regeln der Nomenklatur der Kohlenwasserstoffe befassen, wollen wir einige Begriffe einführen, die sich zur Beschreibung bestimmter Strukturelemente als nützlich erwiesen haben.

- In Abschn. 2.4 wurde bereits erwähnt, dass durch Entfernen eines Wasserstoffatoms aus einem Alkan eine **Alkylgruppe** entsteht. Sie wird benannt, indem man die Endung **-an** im zugehörigen Alkan durch **-yl** ersetzt wie in Methyl, Ethyl und Propyl.
- Tab. 2.6 zeigt einige verzweigte Alkylgruppen mit Trivialnamen. Einige davon haben die Präfixe *sec-* (oder *s-*) für sekundär und *tert-* (oder *t-*) für tertiär. Diese Präfixe werden zur Klassifizierung von  $sp^3$ -hybridisierten (tetraedrischen) Kohlenstoffatomen in organischen Verbindungen verwendet.
- Ein **primäres** Kohlenstoffatom ist mit nur einem weiteren Kohlenstoffatom direkt verknüpft. Beispielsweise sind alle Kohlenstoffatome an den Endpositionen von Alkanketten primär. Die an diese Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome werden als primäre Wasserstoffatome bezeichnet, und eine durch Entfernen eines primären Wasserstoffatoms erhaltene Alkylgruppe nennt man ebenfalls primär.
- Ein **sekundäres** Kohlenstoffatom ist mit zwei, ein **tertiäres** Kohlenstoffatom mit drei weiteren Kohlenstoffatomen direkt verbunden. Ihre Wasserstoffatome werden analog benannt. Wie aus Tab. 2.6 hervorgeht, führt die Abspaltung eines sekundären Wasserstoffatoms zu einer sekundären Alkylgruppe, und durch Entfernen eines tertiären Wasserstoffatoms entsteht eine tertiäre Alkylgruppe.
- Als **quartär** bezeichnet man schließlich ein Kohlenstoffatom, das vier Alkylgruppen trägt.

### Primäre, sekundäre und tertiäre Kohlenstoff- und Wasserstoffatome



### Übung 2.22 Kennzeichnen Sie die primären, sekundären und tertiären Wasserstoffatome im 2-Methylpentan (Isohexan).

Mithilfe von Tab. 2.5 können Sie nun die ersten 20 unverzweigten Alkane benennen. Wie geht man aber bei einem verzweigten System vor? Die IUPAC hat uns mit einem Satz von Regeln ausgestattet, die, wenn man sie genau befolgt, die Sache recht einfach machen.

In den Beispielen dieses Abschnittes ist das Stammsystem in schwarz gezeichnet.

Tab. 2.6 Verzweigte Alkylgruppen.

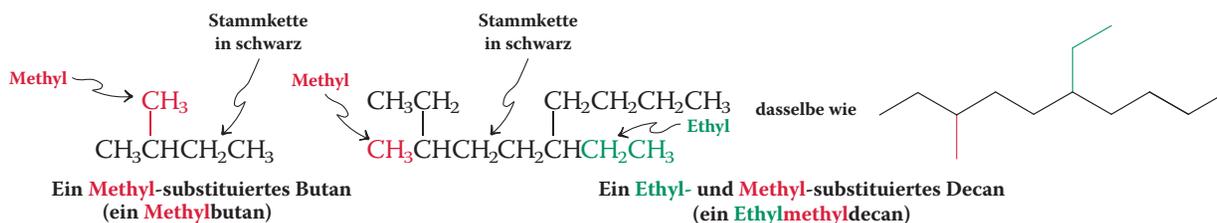
Formel	Trivialname	Gebräuchliches Beispiel für einen Trivialnamen	Systematischer Name	Art der Gruppe
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\   \\ \text{H} \end{array}$	Isopropyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{Cl} \\   \\ \text{H} \end{array}$ Isopropylchlorid	<b>1-Methylethyl</b>	Sekundär
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{H} \end{array}$ primär	Isobutyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$ Isobutan	<b>2-Methylpropyl</b>	Primär
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{H} \end{array}$ sekundär	sec-Butyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{H} \end{array}$ sec-Butylamin	<b>1-Methylpropyl</b>	Sekundär
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ tertiär	tert-Butyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{Br} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ tert-Butylbromid	<b>1,1-Dimethylethyl</b>	Tertiär
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Neopentyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Neopentylalkohol	<b>2,2-Dimethylpropyl</b>	Primär

### Zur Orientierung – IUPAC-Regeln für die Benennung unverzweigter Alkane

#### IUPAC-Regel 1

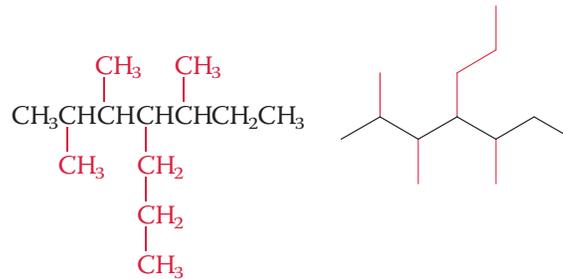
Suchen Sie die längste Kette von Kohlenstoffatomen im Molekül, und benennen Sie sie. Diese Aufgabe ist nicht so einfach, wie sie aussieht. Das Problem ist, dass komplexe Alkane so gezeichnet sein können, dass schwer herauszufinden ist, welche Kette die längste ist. Gehen Sie *nicht* davon aus, dass die längste Kette immer horizontal gezeichnet ist!

In den folgenden Beispielen ist die längste Kette, das Stammsystem, genau markiert. Das Stammalkan gibt dem Molekül seinen Namen.

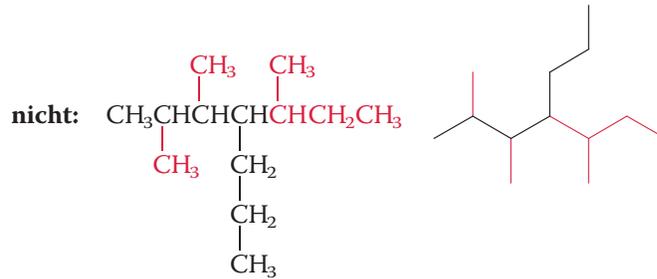


Alle Gruppen, die an die Kohlenstoffkette gebunden sind – mit Ausnahme von Wasserstoff natürlich –, bezeichnet man als **Substituenten**.

Besitzt ein Molekül zwei oder mehrere Ketten gleicher Länge, ist das Stammsystem diejenige Kette mit den meisten Substituenten.



4 Substituenten  
ein Heptan  
korrektes Stammsystem



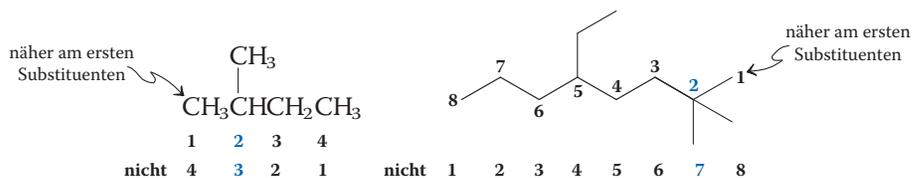
3 Substituenten  
ein Heptan  
inkorrektes Stammsystem

### IUPAC-Regel 2

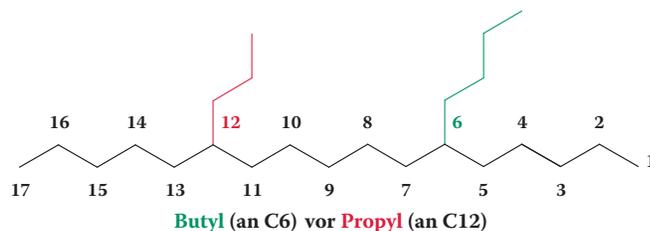
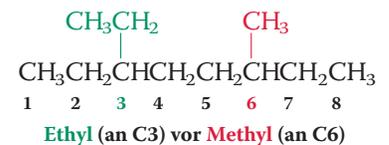
Bestimmen Sie die Namen der an die längste Kette gebundenen Alkylgruppen. Bei unverzweigten Substituenten können wir Tab. 2.5 zur Benennung der Alkylgruppen heranziehen. Wie verfahren wir jedoch, wenn die Substituentenkette verzweigt ist? In diesem Fall wenden wir die gleichen IUPAC-Regeln wie bei der Hauptkette an: Zuerst suchen wir die längste Kette des Substituenten, danach benennen wir alle ihre Substituenten.

### IUPAC-Regel 3

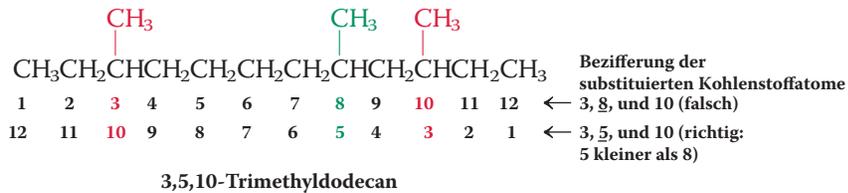
Nummerieren Sie die Kohlenstoffatome der längsten Kette von dem Ende her, das einem Substituenten am nächsten ist.



Sind zwei Substituenten *gleich weit* von beiden Kettenenden entfernt, nehmen Sie zur Nummerierung des Stammalkans das Alphabet zu Hilfe. Der Substituent, dessen Anfangsbuchstabe eher im Alphabet kommt, ist an das Kohlenstoffatom mit der niedrigeren Nummer gebunden.



Was nun, wenn es drei oder mehr Substituenten gibt? Dann nummeriert man die Kette in der Richtung, in der der erste Unterschied zwischen den beiden Nummerierungsmöglichkeiten bei einem Kohlenstoffatom mit niedrigerer Bezifferung auftritt. Dieses Verfahren folgt dem **Prinzip der ersten unterschiedlichen Stelle**.

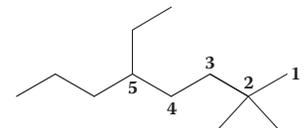
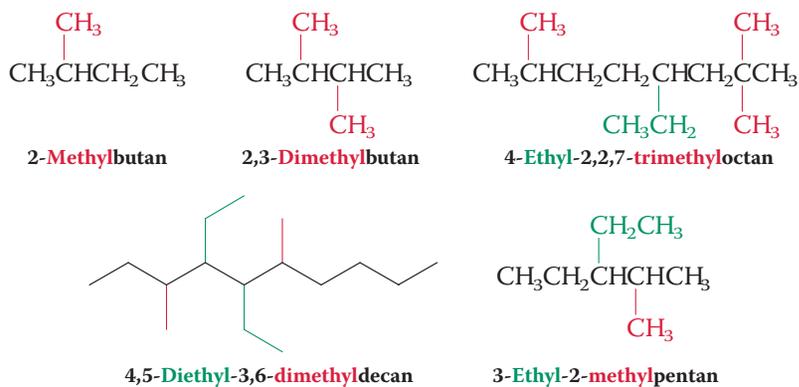


Substituentengruppen werden ausgehend von der Hauptkette nummeriert, beginnend mit C1 für das an die Hauptkette gebundene Kohlenstoffatom.

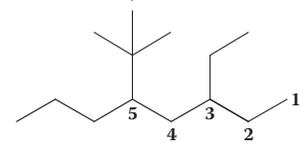
#### IUPAC-Regel 4

Schreiben Sie den Namen des Alkans, indem Sie zunächst die Namen der Seitenketten in alphabetischer Reihenfolge ordnen (jedem gehen die Nummer des Kohlenstoffatoms, an das es gebunden ist, und ein Bindestrich voraus), und fügen Sie dann den Namen des Stammalkans hinzu.

Tritt die gleiche Alkylgruppe mehrfach als Seitenkette auf, wird durch den Vorsatz Di-, Tri-, Tetra-, Penta- usw. angezeigt, wie oft dieser Substituent im Molekül vorhanden ist. Die Positionen der Kohlenstoffatome des Stamms, an die die Alkylgruppen gebunden sind, werden insgesamt vor seinen Namen gesetzt und durch Kommata getrennt. Diese Vorsätze werden ebenso wie *sec*- und *tert*- nicht bei der alphabetischen Anordnung der Namen berücksichtigt. Ausnahmen sind einige komplexe Substituentennamen.



**5-Ethyl-2,2-dimethyloctan**  
(„di“ wird in der alphabetischen Reihenfolge nicht mitgezählt)  
jedoch



**5-(1,1-Dimethylethyl)-3-ethyloctan**

(„Di“ wird mitgezählt, da es Teil des Namens des Substituenten ist)

Die Trivialnamen der fünf Gruppen in Tab. 2.6, Isopropyl, Isobutyl, *sec*-Butyl, *tert*-Butyl und Neopentyl, sind von der IUPAC zugelassen und bei der normalen Kommunikation zwischen Wissenschaftlern allgemein gebräuchlich, daher ist die Kenntnis der zugehörigen Strukturen unerlässlich. Dennoch sollte man nach Möglichkeit systematische Namen benutzen, besonders bei der Suche nach Informationen über eine chemische Verbindung. Die Onlinedatenbanken, die solche Informationen enthalten, sind so aufgebaut, dass sie die systematischen Namen erkennen; die Eingabe eines Trivialnamens kann daher dazu führen, dass ein kompletter Satz der gesuchten Information nicht gefunden wird.

Der systematische Name eines komplizierten Substituenten sollte in Klammern angegeben werden, um eventuelle Unklarheiten zu vermeiden. Kommt ein bestimmter komplizierter Substituent mehr als einmal vor, wird vor die Klammer ein spezielles Präfix gesetzt: bis, tris, tetrakis, pentakis usw. für 2, 3, 4, 5 etc. *In der Kette eines komplizierten Substituenten wird immer das Kohlenstoffatom als eins gezählt (C1), das direkt an die Stammkette gebunden ist.*

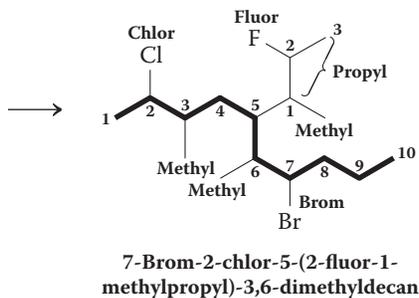
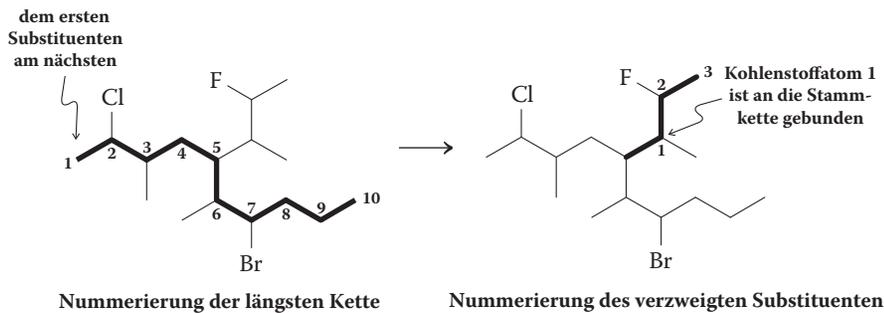
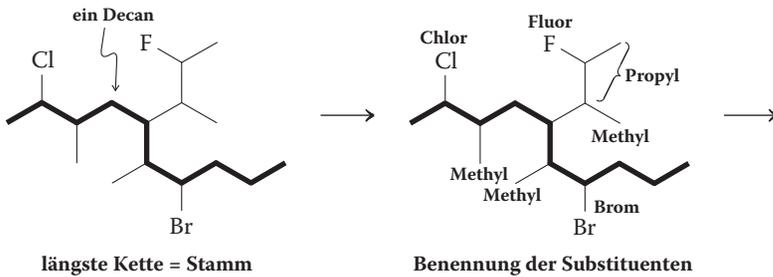


## Strategie

Wir gehen vor wie gewohnt.

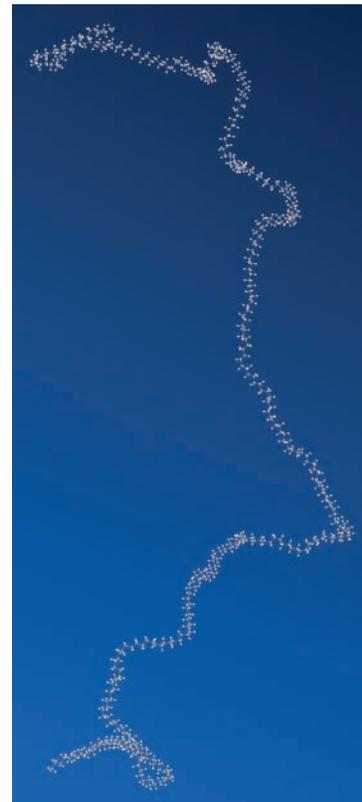
- Das „Was ist gefragt?“ erfordert, dass wir uns die Merkmale des fraglichen Moleküls anschauen. Wir haben ein verzweigtes Alkan mit drei verschiedenen Halogensubstituenten.
- Wie fängt man an? Bestimmen Sie zuerst die längste Kette, danach benennen Sie alle ihre Substituenten getrennt.
- Welche Informationen braucht man? Schauen Sie sich die IUPAC-Regeln in Abschn. 2.6 an.
- Fahren Sie fort.

## Lösung



- Die längste Kette zu bestimmen, ist nicht ganz einfach. Beginnen Sie an allen verfügbaren Enden und skizzieren Sie alle möglichen Wege, um sie zu auffinden: Es ist ein Decan (IUPAC-Regel 1).
- Ist die Stammkette bestimmt, benennen Sie alle ihre Substituenten: zwei Methylgruppen, Brom- und Chlorsubstituent sowie eine (substituierte) Propylgruppe (IUPAC-Regel 2).
- Wir nummerieren die Hauptkette beginnend mit dem Ende, das dem ersten Substituenten am nächsten ist, in diesem Fall das Chloratom (IUPAC-Regel 3).
- Nun betrachten wir die substituierte Propylgruppe. Die Nummerierung ist einfach, da der Verknüpfungspunkt mit der Stammkette als Atom 1 (IUPAC-Regel 3) definiert ist, sodass wir 2-Fluor-1-methylpropyl erhalten.

## Wirklich?



Das längste künstlich hergestellte lineare Alkan,  $C_{390}H_{782}$ , wurde als Molekülmodell für Polyethylen (Polyethylen) synthetisiert. Es kristallisiert als auseinandergezogene Kette, beginnt aber an seinem Schmelzpunkt (132 °C), sich rasch aufzufalten (s. Abbildung), was zum Teil auf intramolekulare London-Anziehungskräfte zurückzuführen ist. [Quelle: Peter Vollhardt.]

- Wir können nun das Alkan benennen, indem wir die Substituenten in alphabetischer Reihenfolge auflühren. Demzufolge kommt Brom vor Chlor, danach Fluormethylpropyl und schließlich Methyl. Anschließend folgt die Nummerierung.

Das Ergebnis: 7-Brom-2-chlor-5-(2-fluor-1-methylpropyl)-3,6-dimethyldecan. ▲

### Übung 2.25 Versuchen Sie es selbst

- Zeichnen Sie die Struktur der umgangssprachlich als „Tetrakis(isopropyl)methan“ bezeichneten Verbindung und benennen Sie sie nach den IUPAC-Regeln.
- Zeichnen Sie die Struktur von 5-Butyl-3-chlor-2,2,3-trimethyldecan. ▲

Weitere Einweisungen in die Nomenklatur folgen, wenn neue Verbindungsklassen wie die Cycloalkane eingeführt werden.

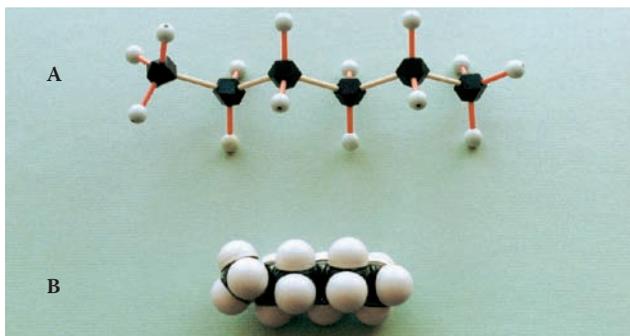
**Wir fassen zusammen** Bei der Benennung eines verzweigten Alkans muss folgende Reihenfolge eingehalten werden: (1) Auffinden der längsten Kette; (2) Bestimmung der Namen aller an das Stammalkan gebundenen Alkylgruppen; (3) Nummerierung der Kette; (4) Benennung der Verbindung, wobei zuerst die Namen der Alkylsubstituenten in alphabetischer Reihenfolge geordnet und deren Stellung in der Kette als Zahl vor den Substituentennamen gesetzt werden. Als Letztes folgt der Name des Stammalkans. Halogenalkane werden übereinstimmend mit den Regeln für die Nomenklatur von Alkanen benannt. Dabei wird der Halogensubstituent wie eine Alkylgruppe behandelt.

## 2.7 Struktur und physikalische Eigenschaften der Alkane

Das gemeinsame Strukturmerkmal aller Alkane ist die Kohlenstoffkette. Diese Kette beeinflusst die physikalischen Eigenschaften nicht nur der Alkane, sondern auch aller organischen Verbindungen, die ein solches Kohlenstoffgerüst besitzen. In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften und das Aussehen dieser Verbindungen besprochen.

### Alkane haben regelmäßige Molekülstrukturen und Eigenschaften

Die Strukturmerkmale von Alkanen sind bemerkenswert regelmäßig. Sie haben tetraedrische Kohlenstoffatome mit Bindungswinkeln nahe  $109^\circ$  und normalen

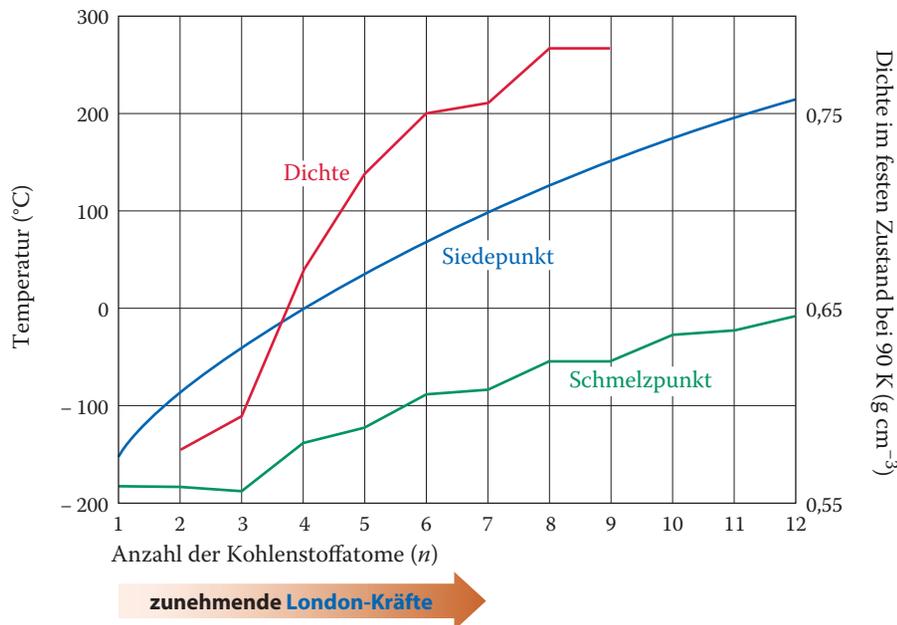


**Abb. 2.3** (A) Das Kugel-Stab-Modell und (B) das Kalottenmodell von Hexan zeigen die für Alkane typische Zickzackanordnung der Kohlenstoffkette. [Quelle: Peter Vollhardt.]

C–H- und C–C-Bindungslängen ( $\approx 110$  pm bzw.  $\approx 154$  pm). Alkane liegen häufig in Zickzackanordnungen vor, wie sie auch in Strichformeln verwendet werden (Abb. 2.3). Zur Darstellung der dreidimensionalen Strukturen verwenden wir die Keilstrichformeln (Abb. 1.23). Dabei werden die Hauptkette und ein Wasserstoffatom an jedem Kettenende in die Papierebene gezeichnet (Abb. 2.4).

**Übung 2.26** Zeichnen Sie Keilstrichformeln für 2-Methylbutan und 2,3-Dimethylbutan.

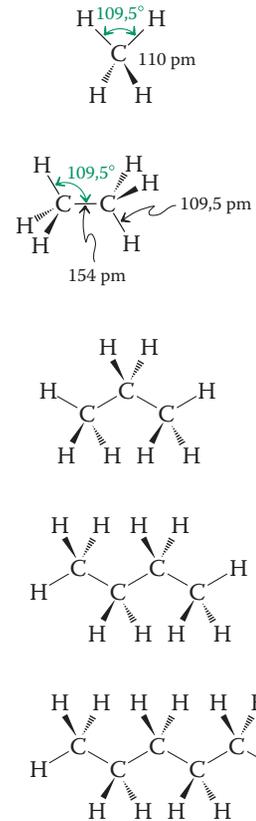
Aufgrund der Regelmäßigkeit der Alkanstrukturen kann man annehmen, dass auch ihre physikalischen Eigenschaften einen eindeutigen Trend erkennen lassen. Dies ist auch richtig; die Daten in Tab. 2.5 zeigen, dass sich die Eigenschaften in der homologen Reihe schrittweise ändern. Beispielsweise liegen die niedrigeren Homologen der Alkane bei Raumtemperatur (25 °C) als Gase oder farblose Flüssigkeiten vor, während die höheren Homologen wachsartige Feststoffe sind. So bewirkt beispielsweise in der Reihe von Pentan bis Pentadecan jede weitere  $\text{CH}_2$ -Gruppe eine Zunahme des Siedepunkts um 20 bis 30 °C (s. Abb. 2.5).



**Abb. 2.5** Physikalische Konstanten unverzweigter Alkane. Die Werte steigen mit zunehmender Größe, weil die London-Kräfte zunehmen. Die Schmelzpunkte geradzahligter Alkane sind etwas höher als erwartet; diese Kohlenwasserstoffe sind im festen Zustand dichter gepackt (beachten Sie ihre höheren Dichten), sodass die Anziehung zwischen den Molekülen stärker ist.

## Anziehende Kräfte zwischen den Molekülen bestimmen die physikalischen Eigenschaften der Alkane

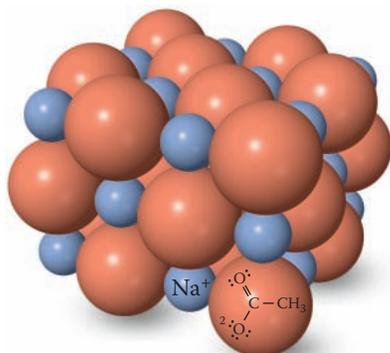
Warum lassen sich die physikalischen Eigenschaften von Alkanen vorhersagen? Der Grund für die beobachteten Tendenzen sind **intermolekulare** oder **van der Waals<sup>10)</sup>-Kräfte**. Zwischen Molekülen gibt es verschiedene Arten von Anziehungskräften, die dazu führen, dass sie sich zu Anordnungen wie Feststoffen und Flüssigkeiten organisieren. Die meisten Feststoffe liegen als hoch geordnete Kristalle vor. Ionische Verbindungen wie Salze sind vor allem durch starke Coulomb-



**Abb. 2.4** Keilstrichformeln der Alkane Methan bis Pentan. Beachten Sie, dass die Hauptkette und zwei endständige Wasserstoffatome in einer Zickzackanordnung gezeichnet werden.

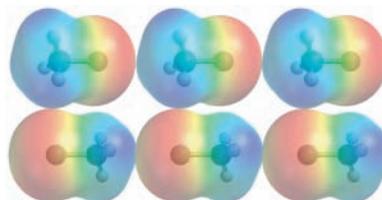
10) Professor Johannes D. van der Waals (1837–1923), Universität Amsterdam (Niederlande), Nobelpreis für Physik 1910.

## Ion-Ion-Wechselwirkungen: ganze Ladungen



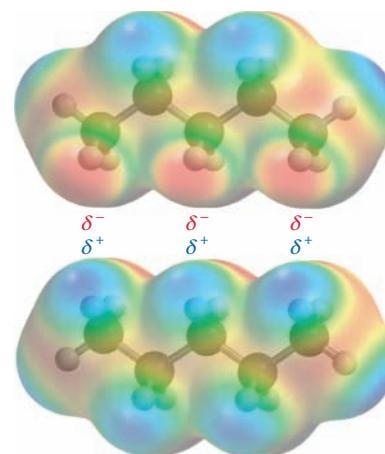
A

## Dipol-Dipol-Wechselwirkungen: Partiaalladungen



B

## London-Kräfte: unsymmetrische Ladungsverteilung



C

**Abb. 2.6** (A) Coulomb-Anziehung in einer Ionenverbindung: kristallines Natriumacetat, das Natriumsalz der Essigsäure. (B) Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in festem Chlormethan. Die Anordnung der polaren Moleküle ermöglicht günstige Coulomb-Anziehungen. (C) London-Kräfte in kristallinem Pentan. Bei dieser vereinfachten Darstellung treten die

Elektronenwolken als Ganzes in Wechselwirkung, wodurch sehr kleine Partiaalladungen mit entgegengesetztem Vorzeichen entstehen. Die Ladungsverteilungen in den beiden Molekülen ändern sich ständig, da die Elektronen ihre Bewegungen weiterhin korrelieren.

Kräfte starr in einem Kristallgitter fixiert. Nicht ionische, aber polare Moleküle wie Chlormethan (CH<sub>3</sub>Cl) werden durch schwächere Dipol-Dipol-Wechselwirkungen angezogen, die ebenfalls auf Coulomb-Kräften beruhen (Abschn. 1.2 und 6.1). Die unpolaren Alkane schließlich ziehen sich durch **London<sup>11)</sup>-Kräfte** an, die von Elektronenwechselwirkungen hervorgerufen werden. Bei der Annäherung eines Alkanmoleküls an ein anderes resultiert die Abstoßung der Elektronen in dem einen Molekül durch die Elektronen des anderen Moleküls in einer gegenseitigen Beeinflussung ihrer Bewegung. Die Elektronenbewegung verursacht eine vorübergehende Bindungspolarisierung in dem einen Molekül; die korrelierte Elektronenbewegung in den Bindungen des anderen Moleküls induziert eine Polarisierung in entgegengesetzter Richtung, die zur Anziehung zwischen den beiden Molekülen führt. In Abb. 2.6 sind ionische, dipolare und London-Anziehungskräfte in vereinfachter Form dargestellt.

London-Kräfte sind vergleichsweise schwach. Beispielsweise beträgt die Bindungsenergie zwischen zwei Methanmolekülen etwa 2 kJ/mol. Im Gegensatz zu Coulomb-Kräften, die sich mit dem Quadrat des Abstands zwischen den Ladungen ändern, nehmen London-Kräfte mit der sechsten Potenz des Molekülabstands ab. Es gibt aber auch eine Grenze für die gegenseitige Annäherung von Molekülen durch diese Kräfte. Bei kleinen Abständen sind die Abstoßungen zwischen den Kernen sowie zwischen den Elektronen größer als die Anziehungskräfte.<sup>12)</sup>

In welcher Weise bestimmen diese Kräfte die physikalischen Konstanten von Elementen und Verbindungen? Die Antwort ist, dass man Energie aufbringen muss, normalerweise in Form von Wärme, um Festkörper zu schmelzen und Flüssigkeiten

11) Professor Fritz London (1900–1954), Duke University, North Carolina (USA). *Anmerkung:* In der älteren Literatur wird der Begriff „van der Waals-Kräfte“ für die Kräfte verwendet, die heute als *London-Kräfte* bezeichnet werden. Unter *van der Waals-Kräften* verstehen wir heute *alle* intermolekularen Anziehungskräfte.

12) „... alle Dinge sind aus Atomen aufgebaut – kleinen Teilchen, die sich unaufhörlich umherbewegen und gegenseitig anziehen, wenn der Abstand zwischen ihnen klein ist, die sich aber abstoßen, wenn sie zusammengewängt werden.“ – Professor Richard Feynman (1918–1988), California Institute of Technology (USA), Nobelpreis für Physik 1965.

### Exkurs 2.2 „Sexueller Schwindel“ durch chemische Mimikry

Bienen bestäuben Blüten. Wir alle haben Natursendungen gesehen und von äußerst autorisiert klingenden Sprechern gehört, dass „der Instinkt den Bienen sagt, welche Blüte zu bestäuben ist“ usw. Von wegen Instinkt! Sex sagt der Biene, welche Blüte zu bestäuben ist. Weibliche Bienen der Gattung *Andrena nigroaenea* produzieren ein komplexes Gemisch von Kohlenwasserstoffen, dessen Duft Männchen der gleichen Gattung anlockt. Solche sexuellen Lockstoffe oder Pheromone (Abschn. 12.17) sind im Tierreich weit verbreitet und normalerweise ziemlich artspezifisch. Die Orchidee *Ophrys sphegodes* verlässt sich bei der Bestäubung auf die männliche *Andrena*-Biene. Interessanterweise haben das Blattwachs der Orchidee und das Pheromongemisch der *Andrena*-Biene eine fast identische Zusammensetzung: Die drei Hauptbestandteile im Wachs wie im Pheromon sind die unverzweigten Alkane Tricosan ( $C_{23}H_{48}$ ), Pentacosan ( $C_{25}H_{52}$ ) und Heptacosan ( $C_{27}H_{56}$ ) im Verhältnis 3 : 3 : 1. Dies ist ein Beispiel für „chemische Mimikry“: Darunter versteht man die Verwendung einer chemischen Substanz durch eine Spezies, um bei einer anderen Spezies eine gewünschte, aber nicht unbedingt normale Reaktion auszulösen.

Die Orchidee ist sogar noch erfinderischer als die meisten Pflanzen, weil auch ihre Blüte, die schon in Form und Farbe dem Insekt ähnelt, das pheromonähnliche Gemisch in hoher Konzentration produziert. Auf diese Weise wird die männliche Biene hoffnungslos von dieser speziellen Orchidee angezogen, ein Umstand, den die Entdecker des Phänomens als einen Fall von „sexu-

ellem Schwindel“ bezeichneten. In den vergangenen 30 Jahren wurden bei Pflanzen zahlreiche artspezifische Beispiele für eine solche Täuschung entdeckt. Die Täuschung ist so effizient, dass der Fortpflanzungserfolg des Insekts gefährdet ist, was für die Pflanze mit der möglicherweise verhängnisvollen Konsequenz verbunden ist, ihre Population an Bestäuberinsekten zu verlieren. Glücklicherweise scheinen einzelne Insekten die Täuschung zu erkennen, nachdem sie ein- oder zweimal „betrogen“ wurden, und halten nach „besser geeigneten“ Partnern Ausschau.

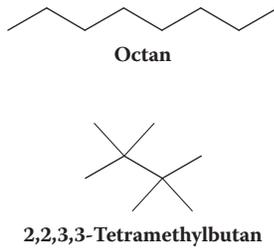


[Quelle: Serg64/Shutterstock.]

zu verdampfen. Beim Schmelzvorgang beispielsweise müssen die Anziehungskräfte, die für den kristallinen Zustand verantwortlich sind, überwunden werden. In einer ionischen Verbindung wie Natriumacetat (Abb. 2.6(A)) ist aufgrund der starken Kräfte zwischen den Ionen eine relativ hohe Temperatur ( $324\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) erforderlich, um die Verbindung zum Schmelzen zu bringen. In der Reihe der Alkane nehmen die Schmelzpunkte mit zunehmender Molekülgröße zu: Moleküle mit relativ großer Oberfläche zeigen größere London-Anziehungskräfte. Diese Kräfte sind jedoch immer noch relativ schwach, und auch Alkane mit großer molarer Masse haben relativ niedrige Schmelzpunkte. So liegt beispielsweise der Schmelzpunkt einer Mischung der unverzweigten Alkane von  $C_{20}H_{42}$  bis  $C_{40}H_{82}$  als Paraffin unterhalb von  $64\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Paraffin unterscheidet sich von normalem Wachs, welches aus langkettigen Carbonsäureestern besteht.

Damit ein Molekül die Anziehungskräfte des flüssigen Zustands überwinden kann, um in den gasförmigen Zustand überzugehen, muss noch mehr Wärme zugeführt werden. Ist der Dampfdruck einer Flüssigkeit gleich dem äußeren Druck, so beginnt die Flüssigkeit zu siedeln. Die Siedepunkte von Verbindungen sind dann relativ hoch, wenn die intermolekularen Kräfte vergleichsweise groß sind. Diese Effekte führen zu dem allmählichen Anstieg der in Abb. 2.5 enthaltenen Siedepunkte.

Verzweigte Alkane haben kleinere Oberflächen als ihre unverzweigten Isomere. Es wirken daher geringere London-Kräfte zwischen den Molekülen, und ihre Packungsdichte im kristallinen Zustand ist geringer. Aus diesen kleineren Anziehungskräften resultieren niedrigere Schmelz- und Siedepunkte. Verzweigte Moleküle mit dichter Packung sind Ausnahmen. Beispielsweise schmilzt 2,2,3,3-Tetramethylbutan wegen seiner dichten Molekülpackung bei  $+101\text{ }^{\circ}\text{C}$  (vgl. Octan,



Schmp.  $-57^{\circ}\text{C}$ ). Auf der anderen Seite wird die vergleichsweise größere Oberfläche des Octanmoleküls im Vergleich zum mehr sphärisch aufgebauten 2,2,3,3-Tetramethylbutan an ihren Siedepunkten deutlich ( $126^{\circ}\text{C}$  gegenüber  $106^{\circ}\text{C}$ ). Unterschiede in der Packungsdichte im Kristall sind auch für die etwas niedriger als erwarteten Schmelzpunkte der unverzweigten Alkane mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen im Vergleich zu denen mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen verantwortlich (Abb. 2.5).

**Wir fassen zusammen** Unverzweigte Alkane haben regelmäßige Strukturen. Ihre Schmelz- und Siedepunkte und ihre Dichte nehmen mit steigender molarer Masse aufgrund der zunehmenden Anziehungskräfte zwischen den Molekülen zu.

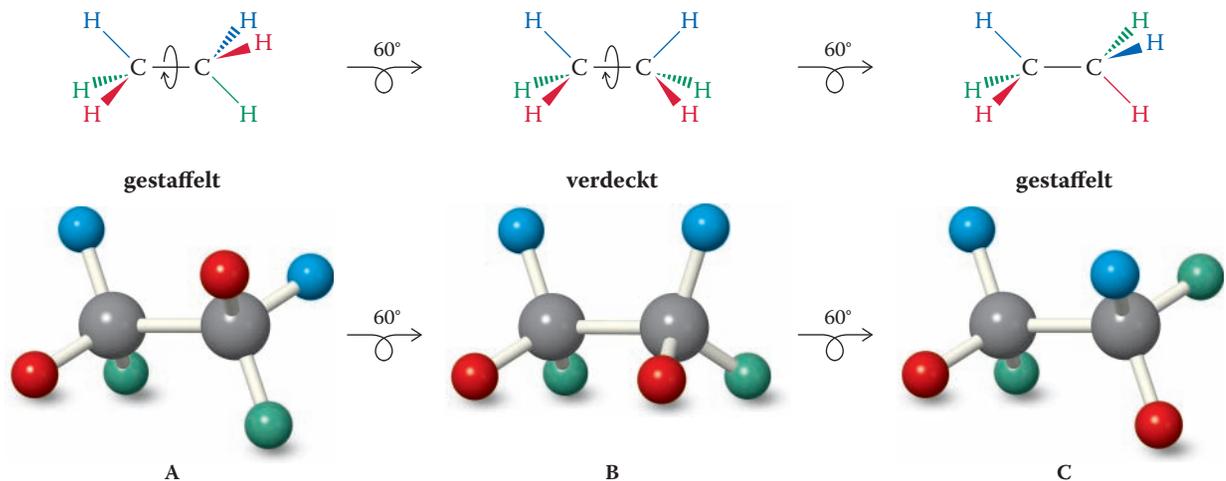
## 2.8 Rotation um Einfachbindungen: Konformationen

Wir haben gesehen, wie intermolekulare Kräfte die physikalischen Eigenschaften von Verbindungen beeinflussen. Diese Kräfte wirken *zwischen* Molekülen. In diesem Abschnitt wollen wir die Kräfte, die *innerhalb* eines Moleküls wirksam sind – **intramolekulare Kräfte** – genauer betrachten. Durch das Wirken dieser Kräfte sind einige räumliche Anordnungen von Molekülen energetisch günstiger als andere. Spätere Kapitel werden zeigen, wie die Molekülstruktur die chemische Reaktivität beeinflusst.

### Rotation überführt die Konformationen des Ethans ineinander

Wenn Sie ein Modell des Ethanmoleküls bauen, sehen Sie, dass sich die beiden Methylgruppen leicht gegeneinander verdrehen lassen. Beim Molekül selbst beträgt die Energie, die erforderlich ist, um die Wasserstoffatome aneinander vorbei zu bewegen, die **Rotationsbarriere**,  $12.1\text{ kJ/mol}$ . Dieser Zahlenwert ist so klein, dass Chemiker von einer „freien Drehbarkeit“ der Methylgruppen sprechen. Verallgemeinernd gilt, dass ein Molekül *bei Raumtemperatur um jede Einfachbindung frei drehbar ist*.

In Abb. 2.7 sind die Rotationsmöglichkeiten im Ethanmolekül in der Keilstrichformel gezeigt (Abschn. 1.9). Bei der Zeichnung des Ethans sind zwei Extreme mög-



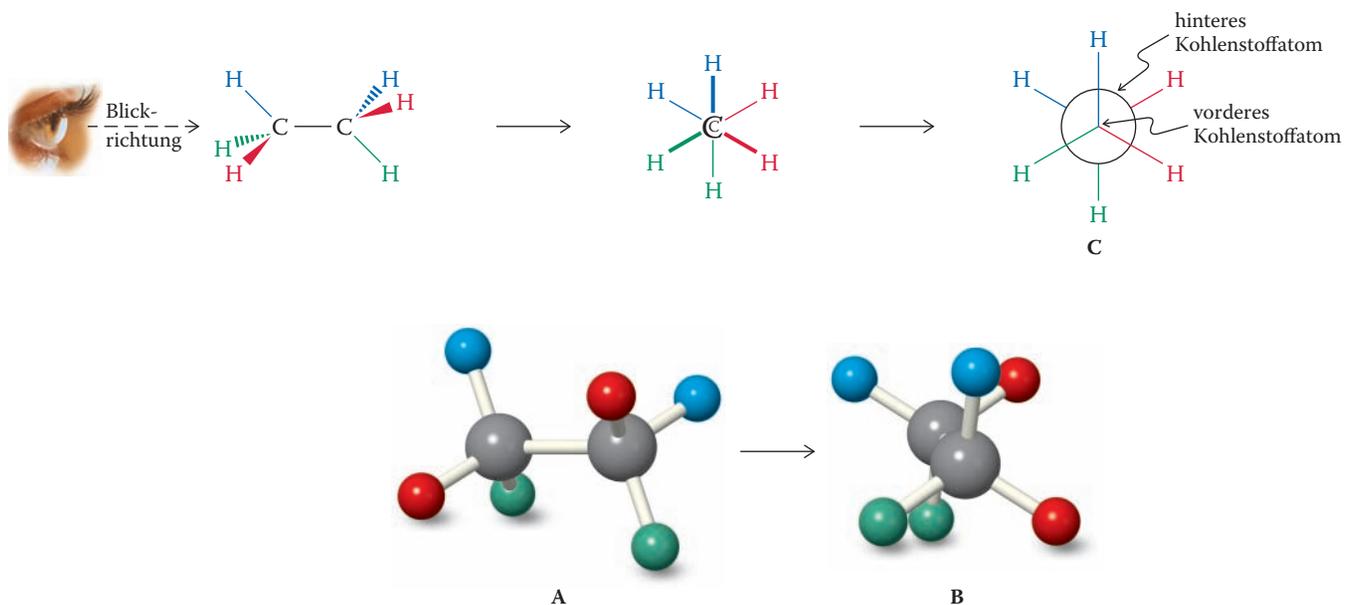
**Abb. 2.7** Rotation im Ethan: (A), (C) gestaffelte Konformationen; (B) verdeckte oder ekliptische Konformation. Zwischen den Konformeren herrscht praktisch „freie Rotation“ um die Einfachbindung.

lich: die gestaffelte (*staggered*, engl.) und die verdeckte (*eclipsed*, engl. ekliptisch) Konformation. Betrachtet man die **gestaffelte Konformation** entlang der C–C-Verbindungsachse, sieht man, dass jedes Wasserstoffatom des ersten Kohlenstoffatoms genau in der Mitte zwischen zwei Wasserstoffatomen des zweiten liegt. Der zweite Extremfall ergibt sich aus dem ersten, indem man eine der beiden Methylgruppen um  $60^\circ$  um die C–C-Bindung dreht. Betrachtet man diese **verdeckte** oder **ekliptische Konformation** entlang der C–C-Achse, liegen alle Wasserstoffatome des zweiten Kohlenstoffatoms genau hinter denen des ersten, die Wasserstoffatome des ersten Kohlenstoffatoms verdecken die des zweiten. Eine weitere Drehung um  $60^\circ$  überführt die verdeckte Form in eine weitere gestaffelte Konformation, die zu der ersten äquivalent ist. Zwischen beiden Extremen sind noch zahlreiche andere Stellungen der Wasserstoffatome zueinander möglich, die man zusammenfassend als **schiefe** (*skew*, engl.) **Konformationen** bezeichnet.

Die vielen verschiedenen Formen des Ethans (und, wie wir sehen, auch seiner Derivate), die durch eine solche Drehung entstehen, bezeichnet man als **Konformationen**, sie werden auch **Konformere** genannt. Alle gehen bei Raumtemperatur rasch ineinander über. Die Untersuchung ihres thermodynamischen und kinetischen Verhaltens bezeichnet man als **Konformationsanalyse**.

## Newman-Projektionen zeigen die Konformationen des Ethans

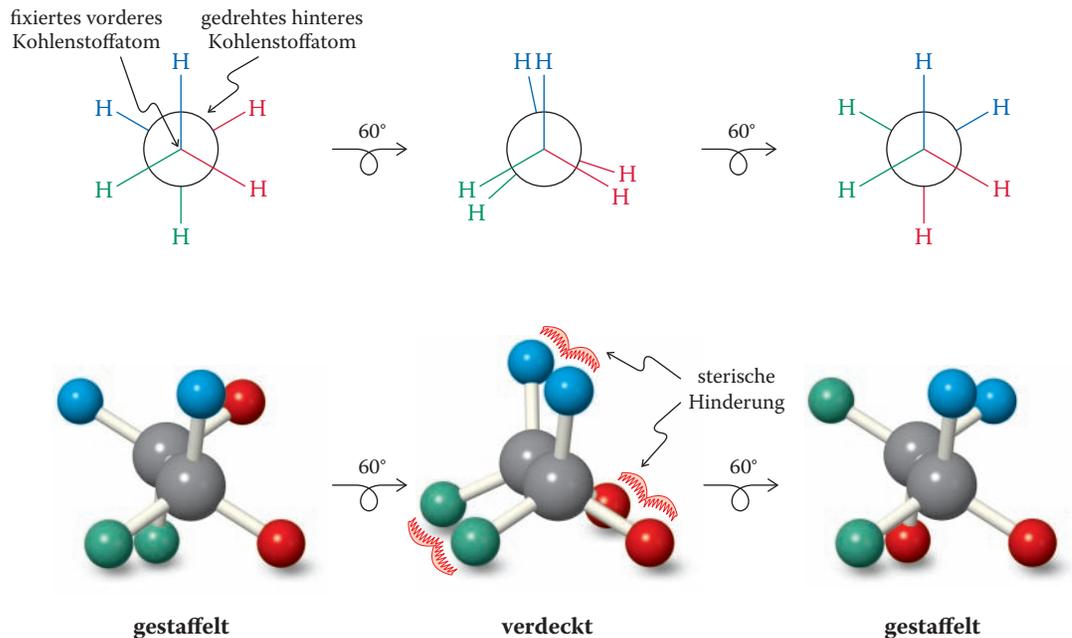
Eine einfache Alternative zu Keilstrichformeln stellen die **Newman-Projektionen**<sup>13)</sup> dar. Sie gelangen von der Keilstrichformel zur Newman-Projektion, indem Sie das Molekül „aus der Papierebene drehen“ und es entlang der C–C-Achse betrachten (Abb. 2.8(A) und (B)). In dieser Darstellung verdeckt das vordere Kohlenstoffatom, aber die von beiden Kohlenstoffatomen ausgehenden Bindungen sind deutlich zu erkennen. Das vordere Kohlenstoffatom ist der Verbindungspunkt der drei auf ihn treffenden Bindungen, eine von ihnen wird



**Abb. 2.8** Darstellungen von Ethan. (A) Seitenansicht auf das Molekül. (B) Die Rückansicht des Moleküls zeigt die Kohlenstoffatome direkt voneinanderliegend und die Wasserstoffatome in der gestaffelten Position. (C) Die Newman-Projektion von Ethan, abgeleitet aus der Ansicht (B).

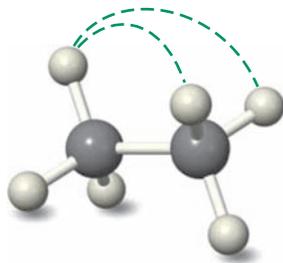
Das vordere Kohlenstoffatom ist der Kreuzungspunkt der Bindungslinien zu den drei daran gebundenen Wasserstoffatomen. Die Bindungen der verbleibenden drei Wasserstoffatome sind mit dem großen Kreis verbunden, der das hintere Kohlenstoffatom anzeigt.

13) Professor Melvin S. Newman (1908–1993), Ohio State University (USA).

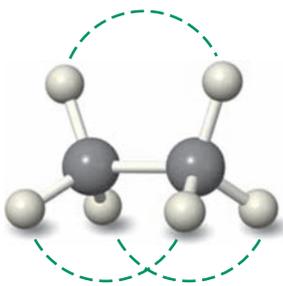


**Abb. 2.9** Newman-Projektionen und Kugel-Stab-Modelle der gestaffelten und verdeckten Konformere des Ethans. In dieser Darstellung dreht sich das hintere Kohlenstoffatom um Schritte von 60° im Uhrzeigersinn.

gewöhnlich senkrecht nach oben gezeichnet. Das hintere Kohlenstoffatom ist ein Kreis (Abb. 2.8(C)), und die Bindungen ragen aus der Kreislinie heraus. Die extremen Konformationen des Ethans lassen sich auf diese Weise sehr einfach zeichnen (Abb. 2.9). Um die drei hinteren Wasserstoffatome bei verdeckten Konformationen besser sichtbar zu machen, zeichnet man sie etwas aus der genauen verdeckten Position herausgedreht.



Gestaffelt: Stabiler, weil die gegenüberliegenden C–H-Bindungen maximalen Abstand haben (gestrichelte Linie)



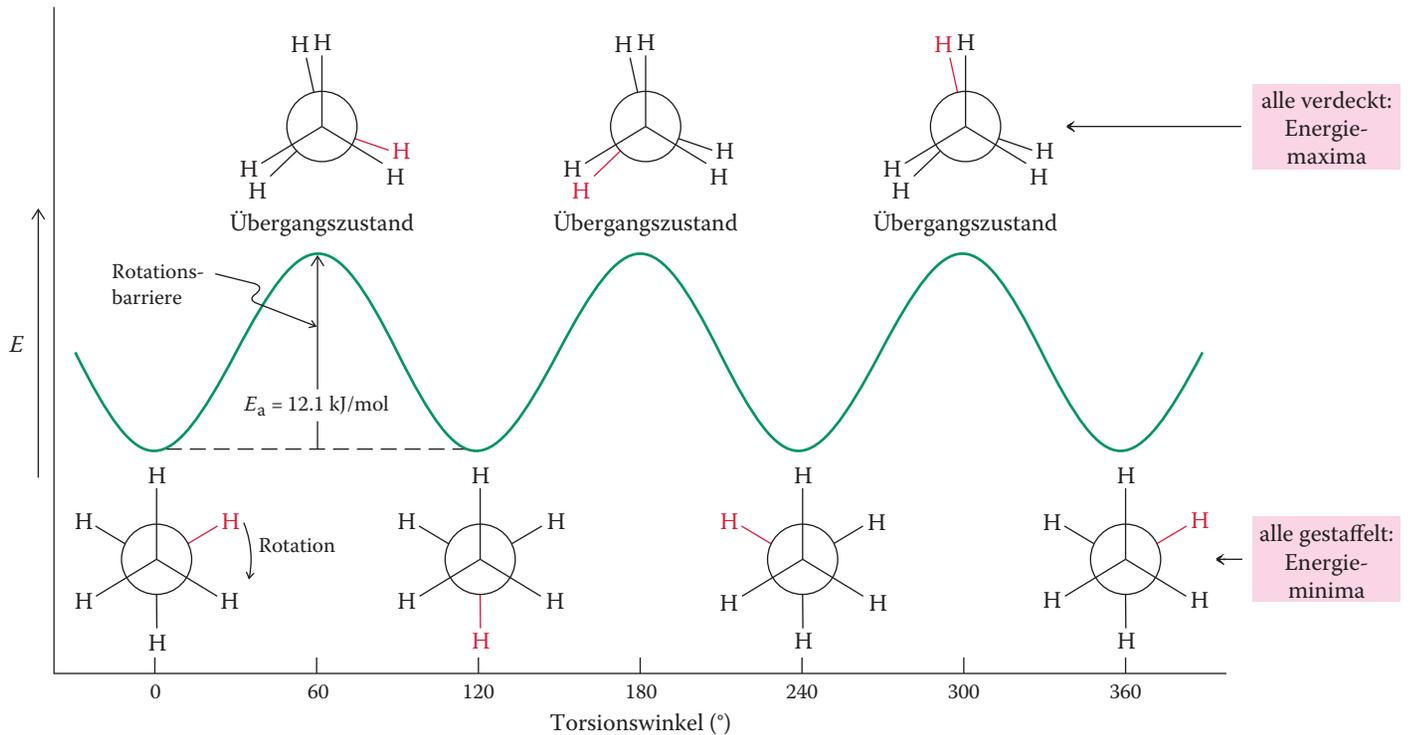
Ekliptisch: Weniger stabil, weil die gegenüberliegenden C–H-Bindungen den kleinsten Abstand haben (gestrichelte Linie)

## Die Konformere des Ethans haben unterschiedliche potenzielle Energien

Die Konformere des Ethans haben nicht alle den gleichen Energieinhalt. Das gestaffelte Konformer ist der stabilste und niedrigste Energiezustand des Moleküls. Bei einer Rotation um die C–C-Bindungsachse nimmt die potenzielle Energie zu, indem sich die Struktur von der gestaffelten Geometrie entfernt und über schiefe Formen schließlich die ekliptische (verdeckte) Konformation erreicht. Am Punkt der Verdeckung hat das Molekül seinen höchsten Energieinhalt, etwa 12,1 kJ/mol mehr als in der gestaffelten Konformation. Die durch Bindungsrotation aus der gestaffelten in die ekliptische Konformation resultierende Energieänderung wird als **Rotations-** oder **Torsionsenergie** oder als **Torsionsspannung** bezeichnet.

Die Ursache der Torsionsspannung in Ethan ist umstritten. Da sich die gegenüberliegenden C–H-Bindungen der beiden Kohlenstoffatome durch die Rotation in die ekliptische Geometrie einander nähern, nimmt die Abstoßung zwischen den Elektronen in diesen Bindungen zu. Die Rotation verursacht zudem kleinste Änderungen der Molekülorbital-Wechselwirkungen, die die C–C-Bindung in der ekliptischen Konformation schwächen und damit verlängern. Die relative Bedeutung dieser Effekte wurde über Jahrzehnte diskutiert, wobei die neueste theoretische Untersuchung (2007 veröffentlicht) für die Elektronenabstoßung als Hauptbeitrag zur Rotationsenergie spricht.

Mit einem Diagramm der potenziellen Energie (Abschn. 2.1) lassen sich die mit der Bindungsrotation einhergehenden Energieänderungen darstellen. Im



**Abb. 2.10** Diagramm der potenziellen Energie für die Rotationsisomerie in Ethan. Da die ekliptischen Konformationen die höchste Energie haben, entsprechen sie den Maxima im Diagramm. Diese Maxima

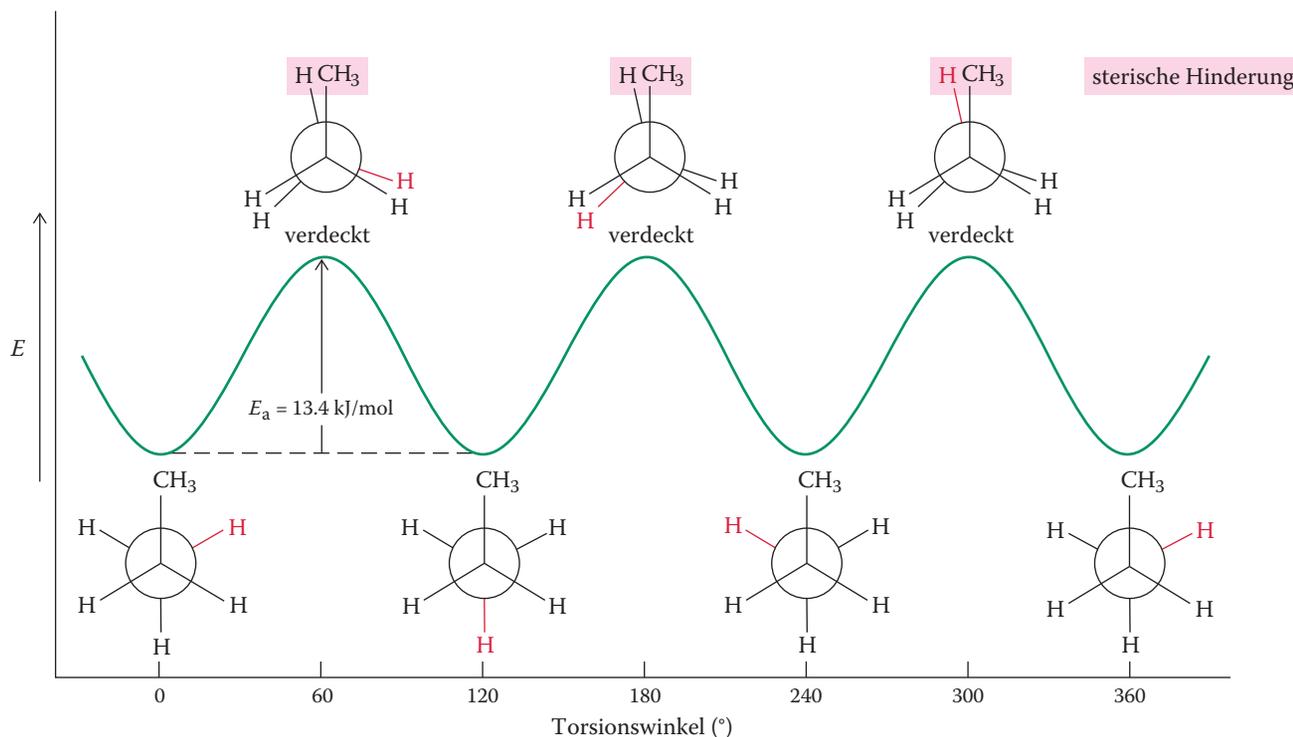
können als Übergangszustände zwischen den stabileren gestaffelten Konformeren aufgefasst werden. Die Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) entspricht der Rotationsbarriere.

Diagramm für die Rotation von Ethan (Abb. 2.10) bezeichnet die  $x$ -Achse den Rotationsgrad, der im Allgemeinen **Torsionswinkel** genannt wird. In Abb. 2.10 ist  $0^{\circ}$  als das Energieminimum der gestaffelten Konformation, der stabilsten Geometrie des Ethanmoleküls, festgesetzt.<sup>14)</sup> Beachten Sie, dass das ekliptische Konformer bei einem Energiemaximum erscheint: Seine Lebensdauer ist extrem kurz (weniger als  $10^{-12}$  s), und es ist tatsächlich nur ein Übergangszustand in einem schnellen Gleichgewicht zwischen gestaffelten Anordnungen. Der Energieunterschied von 12,1 kJ/mol zwischen gestaffelten und ekliptischen Konformeren entspricht daher der Aktivierungsenergie für den Rotationsprozess.

Alle organischen Moleküle mit alkanähnlichen Gerüsten zeigen ein solches Rotationsverhalten. Die folgenden Abschnitte veranschaulichen diese Grundlagen an komplizierteren Alkanen. In späteren Kapiteln werden wir zeigen, wie die chemische Reaktivität funktionalisierter Moleküle von ihren konformativen Eigenschaften abhängen kann.

**Wir fassen zusammen** Die intramolekularen Kräfte kontrollieren die Anordnung der Substituenten an benachbarten und gebundenen Kohlenstoffatomen. Die relativ stabilen gestaffelten Konformere im Ethan wandeln sich durch Rotation ineinander um und durchlaufen dabei einen Übergangszustand mit hoher Energie, in dem die Wasserstoffatome verdeckt stehen. Weil die Energiebarriere dieser Bewegung so gering ist, läuft die Rotation bei Raumtemperatur extrem schnell ab. Das Diagramm der potenziellen Energie veranschaulicht eingängig die Energieunterschiede bei der Rotation um die C-C-Bindung.

14) Streng genommen ist der Torsionswinkel (auch Diederwinkel genannt) in einer Kette von Atomen A-B-C-D definiert als der Winkel zwischen den durch A,B,C und B,C,D aufgespannten Ebenen. Daher entspricht in Abb. 2.10 und den folgenden Abbildungen im nächsten Abschnitt ein Torsionswinkel von  $0^{\circ}$  einer ekliptischen (verdeckten) Konformation.



**Abb. 2.11** Diagramm der potenziellen Energie der Rotation um eine der C–C-Bindungen im Propan. Sterische Hinderung vergrößert die relative Energie der verdeckten Konformation.

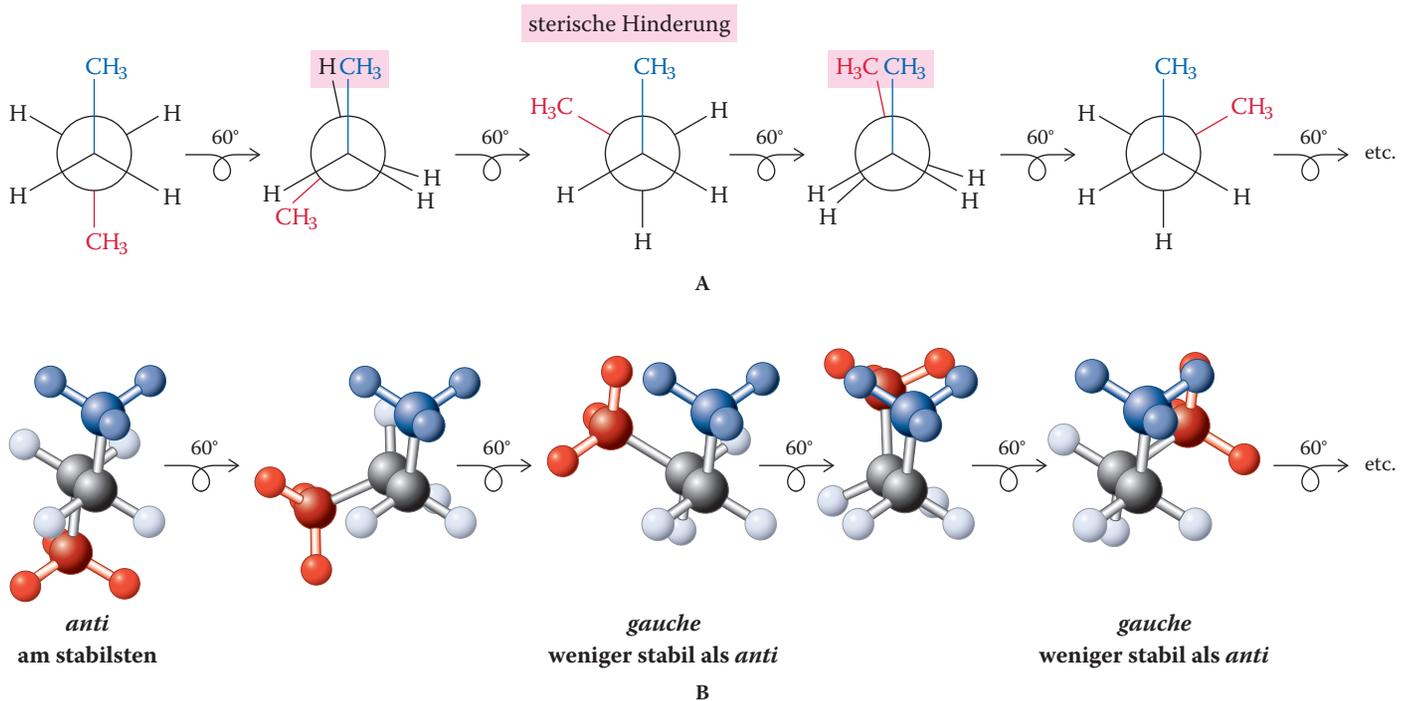
## 2.9 Rotation in substituierten Ethanen

Wie ändert sich das Energiediagramm, wenn ein Substituent in das Ethanmolekül eingefügt wird? Nehmen Sie als Beispiel Propan, dessen Struktur bis auf den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe der des Ethans entspricht.

### Sterische Hinderung vergrößert die Aktivierungsenergie der Rotation

Die Abb. 2.11 zeigt das Energiediagramm der Rotation um eine C–C-Bindung im Propan. Die Newman-Projektionen des Propans unterscheiden sich von denen des Ethans nur durch Einzeichnen einer Methylgruppe anstelle eines Wasserstoffatoms. Wiederum sind die beiden extremen Konformationen gestaffelt und verdeckt. Die Energiebarriere zwischen beiden beträgt nun aber 13,4 kJ/mol, sie ist also etwas größer geworden. Dieser Unterschied kommt durch eine ungünstige sterische Wechselwirkung zwischen dem Methylsubstituenten und dem nächsten Wasserstoffsubstituenten des anderen Kohlenstoffatoms in der verdeckten Konformation zustande. Dieses Phänomen bezeichnet man als **sterische Hinderung**. Dies beruht darauf, dass zwei Atome oder Gruppen von Atomen sich nicht zur gleichen Zeit in den gleichen Raumbereichen aufhalten können.

Die sterische Hinderung im Propan ist sogar noch stärker, als man nach dem Betrag der Aktivierungsenergie vermuten sollte. Methylsubstituenten erhöhen nicht nur die Energie der verdeckten, sondern auch die der (energieärmsten oder **Grundzustandskonformation**) gestaffelten Konformation, letzteres allerdings in geringerem Maße, da die sterische Wechselwirkung geringer ist. Die Aktivierungsenergie ist nur die Energiedifferenz zwischen Grund- und Übergangszustand. Insgesamt findet man nur eine geringe Zunahme von  $E_a$ .



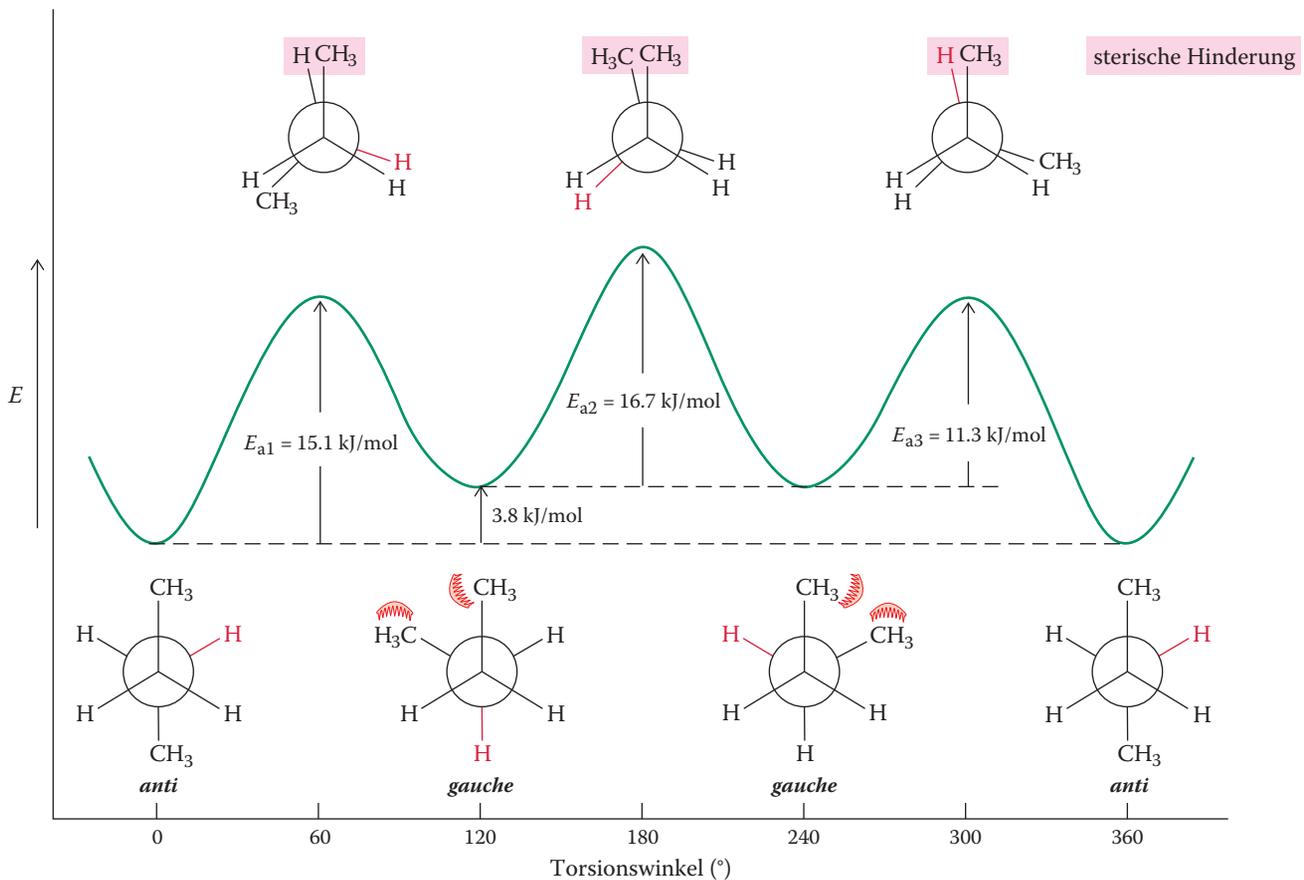
**Abb. 2.12** Rotation im Butan. Rotation des hinteren Kohlenstoffatoms im Uhrzeigersinn um die C2–C3-Bindung in der (A) Newman-Projektion und (B) im Kugel-Stab-Modell.

## Es gibt mehrere gestaffelte und verdeckte Konformationen: Konformationsanalyse des Butans

Wenn Sie ein Molekülmodell des Butans bauen und die Drehung um die zentrale C–C-Bindung betrachten, sehen Sie, dass es bei diesem Molekül mehr als eine gestaffelte und eine verdeckte Konformation gibt (Abb. 2.12). Beginnen Sie mit dem Konformer, in dem beide *Methylgruppen* soweit wie möglich voneinander entfernt sind. Diese sogenannte **anti**- (entgegengesetzte) Anordnung ist die stabilste, da die sterische Hinderung am geringsten ist. Durch Drehung des hinteren Kohlenstoffatoms in der Newman-Projektion um  $60^\circ$  in jede der beiden Richtungen (in Abb. 2.12 im Uhrzeigersinn) entsteht eine verdeckte Konformation mit zwei  $\text{CH}_3\text{--H}$ -Wechselwirkungen. Die Energie dieses Rotamers liegt um  $15.1 \text{ kJ/mol}$  höher als die des *anti*-Konformers. Durch weitere Drehung entsteht ein *weiteres* gestaffeltes Konformer, in dem die beiden Methylgruppen näher zueinander stehen als in der *anti*-Konformation. Um dieses Konformer vom anderen zu unterscheiden, bezeichnet man es als **gauche** (*gauche*, franz. im Sinne von ungeschickt, links). Aufgrund der sterischen Hinderung besitzt das *gauche*-Konformer eine um etwa  $3.8 \text{ kJ/mol}$  höhere Energie als das *anti*-Konformer.

Durch weitere Drehung (Abb. 2.12) entsteht eine *neue* verdeckte Konformation, in der beide Methylgruppen hintereinanderliegen. Da hier die beiden größten Substituenten verdeckt stehen, ist die Energie dieses Rotamers am größten, sie liegt um etwa  $20.5 \text{ kJ/mol}$  höher als die der stabilsten *anti*-Konformation. Dreht man wiederum um  $60^\circ$ , ergibt sich ein weiteres *gauche*-Konformer. Die Aktivierungsenergie für eine *gauche*  $\rightleftharpoons$  *gauche*-Drehung beträgt  $16.7 \text{ kJ/mol}$ . In Abb. 2.13 ist ein Energiediagramm der Rotation um die zentrale C–C-Bindung im Butan dargestellt. Bei  $25^\circ\text{C}$  liegt in Lösung zu  $72\%$  das stabilste *anti*-Konformer, zu  $28\%$  das etwas weniger stabile *gauche*-Konformer vor.

Wie aus Abb. 2.13 hervorgeht, können wir mit der Differenz der thermodynamischen Stabilitäten zweier Konformere (z. B.  $3.8 \text{ kJ/mol}$  zwischen den *anti*- und den



**Abb. 2.13** Diagramm der potenziellen Energie der Drehung um die C2–C3-Achse im Butan. Es gibt drei Prozesse: die *anti* → *gauche*-Drehung ( $E_{a1} = 15.1$  kJ/mol), die *gauche* → *gauche*-Drehung ( $E_{a2} = 16.7$  kJ/mol) und die *gauche* → *anti*-Drehung ( $E_{a3} = 11.3$  kJ/mol).

*gauche*-Isomeren) und der Aktivierungsenergie für den Übergang vom ersten zum zweiten Konformer (z. B. 15.1 kJ/mol) die Aktivierungsschwelle für die umgekehrte Reaktion bestimmen. Im vorliegenden Fall ist  $E_a$  für die *gauche*-*anti*-Umwandlung  $15.1 - 3.8 = 11.3$  kJ/mol.

Die sterische Hinderung in den ekliptischen Konformationen substituierter Ethane verdeutlicht, wie die Abstoßungen zwischen Elektronen oder Kernen gegenüber den London-Anziehungskräften überwiegen können, wenn Gruppen in unmittelbare Nähe gezwungen werden (Abschn. 2.7).

### Verständnisübung 2.27 Arbeit mit den Konzepten: Konformationen

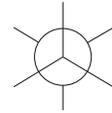
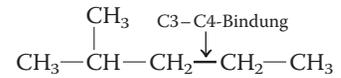
Zeichnen Sie ein qualitatives Diagramm der potenziellen Energie für die Rotation um die C3–C4-Bindung in 2-Methylpentan. Zeigen Sie Newman-Projektionen für alle Konformationen, die an den Maxima und Minima der Auftragung zu erwarten sind. Beschreiben Sie Übereinstimmungen und Unterschiede mit anderen Molekülen, die in diesem Abschnitt besprochen wurden.

#### Strategie

Wir gehen wieder wie gewohnt vor.

- Wonach ist gefragt? Es sollen die Konformationen um eine *bestimmte Bindung* in einer *speziellen Verbindung* ermittelt werden. Sie werden *nicht* danach gefragt, Konformationen für eine Verbindung zu zeichnen, die Sie bereits kennen, z. B. Ethan oder Butan. Wir haben die zu analysierende Struktur der Verbindung und die allgemeine Information bezüglich der Stabilitäten von Konformationen.

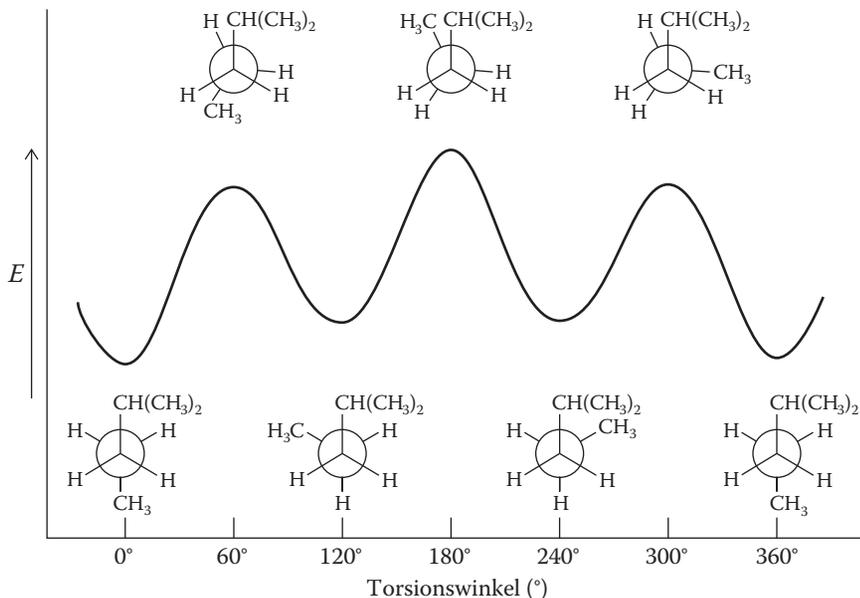
- Wie fängt man an? Notieren Sie die Struktur des angegebenen Moleküls und zeichnen Sie dabei alle Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ein. Markieren Sie anschließend die in der Frage genannte Bindung (diejenige zwischen den Kohlenstoffatomen 3 und 4) wie im Schema gezeigt.
- Bestimmen Sie als Nächstes die drei Atome oder Gruppen an den Kohlenstoffatomen der beiden Enden dieser Bindung. Das Kohlenstoffatom 3 enthält zwei Wasserstoffatome und eine 1-Methylethyl (Isopropyl)-Gruppe, an das Kohlenstoffatom 4 sind zwei Wasserstoffatome und eine Methylgruppe gebunden.
- Welche Informationen braucht man? Konformationen werden am besten auf eine bestimmte Art dargestellt: Verwenden Sie die Schablone der Newman-Projektion (s. Schema) und konstruieren Sie eine (beliebige) Konformation des Moleküls, indem Sie die für das jeweilige Kohlenstoffatom ermittelten Gruppen anfügen. Jedes der Kohlenstoffatome 3 und 4 kann vorne stehen, aber zum Formulieren einer Lösung wählen wir das Kohlenstoffatom 3. Fügen Sie die beiden Wasserstoffatome und die Isopropylgruppe an die drei Bindungslinien, die sich in 120°-Winkeln treffen. Dann fügen Sie die beiden Wasserstoffatome und die Methylgruppe an die drei Linien, die aus dem Kreis (der das Kohlenstoffatom 4 darstellt) hervorgehen.
- Mit dieser Anfangskonformation können Sie fortfahren.



Schablone für die Newman-Projektion einer gestaffelten Konformation

### Lösung

Anhand der Abb. 2.12 und 2.13 können wir die folgenden Newman-Projektionen und das Diagramm der potenziellen Energie entwickeln:



Der einzige Unterschied besteht darin, dass eine der Alkylgruppen ein 1-Methylethyl (Isopropyl)-Substituent anstelle von  $\text{CH}_3$  ist. Aufgrund des größeren Umfangs werden die Energien aller seiner sterischen Wechselwirkungen höher sein. Dieser Effekt wird bei solchen Konformeren am größten sein, bei denen die beiden großen Alkylgruppen einander nahekommen. Daher werden die Energieunterschiede zwischen der *anti*- und allen anderen Konformationen ansteigen, mit dem Maximum bei 180°.

### Übung 2.28 Versuchen Sie es selbst

Zeichnen Sie ein Energiediagramm der Drehung um die C2–C3-Bindung im 2,3-Dimethylbutan. Zeichnen Sie auch die Newman-Projektionen jeder gestaffelten und verdeckten Konformation.

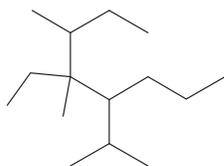
## Im Überblick

Die bekannte Chemie der Säuren und Basen bietet ein Grundgerüst für das Verständnis vieler der wichtigsten Reaktionen zwischen organischen Verbindungen.

- Reaktionsgleichgewichte werden durch die Änderung der Gibbs'schen freien Standardenthalpie,  $\Delta G^\circ$ , quantifiziert. Diese Messgröße hängt mit zwei anderen thermodynamischen Größen zusammen: der Enthalpieänderung,  $\Delta H^\circ$ , und der Entropieänderung,  $\Delta S^\circ$ .  $\Delta H^\circ$  können wir aus den Änderungen der Bindungsdissoziationsenergien,  $DH^\circ$ , berechnen (Abschn. 2.1).
- Geschwindigkeiten von Reaktionen werden anhand ihrer Aktivierungsenergien,  $E_a$ , bestimmt (Abschn. 2.1).
- Die Bewegung von Elektronenpaaren in Reaktionsmechanismen wird durch gebogene Pfeile beschrieben. Der Ausgangspunkt des Pfeils erhält eine Plusladung (+1), das Ende des Pfeils eine Minusladung (Abschn. 2.2).
- Analog zu Säuren und Basen sind Elektrophile und Nucleophile sich gegenseitig anziehende Spezies, deren Wechselwirkungen die Reaktionen der meisten organischen Systeme steuern. Elektrophile sind Elektronenpaarakzeptoren und Nucleophile sind Elektronenpaardonoren (Abschn. 2.3).
- Funktionelle Gruppen sind die Orte der Reaktivität in organischen Molekülen. Meist enthalten sie Atome, die – oft aufgrund vorhandener polarer Bindungen – elektrophile oder nucleophile Eigenschaften aufweisen können (Abschn. 2.4).
- Die meisten organischen Moleküle bestehen aus Kohlenwasserstoffgerüsten, an die funktionelle Gruppen gebunden sind.
- Alkane sind Kohlenwasserstoffe ohne funktionelle Gruppen und werden systematisch benannt (Abschn. 2.6). Sie ziehen sich gegenseitig durch London-Kräfte an (Abschn. 2.6).
- Die Rotation um C–C-Einfachbindungen läuft leicht ab und lässt sich durch zwei entgegengesetzte Konformationen beschreiben: gestaffelt und ekliptisch (Abschn. 2.8 und 2.9). Auf dieser Molekülbewegung beruht das konformative Verhalten aller Molekülarten.

## Verständnisübungen: Arbeiten mit den Konzepten

Die beiden folgenden Aufgaben prüfen Ihre Kenntnisse zu einigen wichtigen Konzepten dieses Kapitels. Die erste betrifft die Benennung eines Alkans, die konformativen Aspekte des Moleküls sowie die Acidität zweier davon abgeleiteter Alkohole. In der zweiten Aufgabe sollen Sie die Grundgleichungen anwenden, die Gleichgewichte steuern.



### Verständnisübung 2.29 Analysieren der Struktur und Funktion von Molekülen

Betrachten Sie das abgebildete Molekül.

(a) Benennen Sie es entsprechend der IUPAC-Nomenklatur.

#### Lösung

Wir folgen den IUPAC-Regeln zur Benennung von Alkanen.

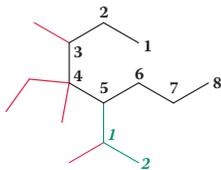
**Schritt 1** Suchen Sie die längste Kette im Molekül (schwarz, s. u.). Lassen Sie sich nicht verwirren: Die Hauptkette kann in jeder denkbaren Gestalt gezeichnet werden. Die längste Kette besteht hier aus acht Kohlenstoffatomen. Das Stammalkan ist also **Octan**.

**Schritt 2** Finden und benennen Sie alle Substituenten (farbig gekennzeichnet): zwei **Methylgruppen**, eine **Ethylgruppe** und ein vierter verzweigter Substitu-

ent. Die Benennung des verzweigten Substituenten erfolgt, indem zunächst das Kohlenstoffatom, das an die Hauptkette gebunden ist, die Nummer eins erhält (in der nachfolgenden Abbildung kursiv). Von hier aus werden die nachfolgenden Kohlenstoffatome der Seitenkette durchnummeriert. Wir kommen hier bis zur Nummer zwei, der Substituent ist also ein Ethylsubstituent (grün dargestellt), an den am Kohlenstoffatom 1 eine Methylgruppe gebunden ist (rot dargestellt). Dieser Substituent wird **1-Methylethylgruppe** genannt.

**Schritt 3** Nummerieren Sie die Kohlenstoffatome der längsten Kette von dem Ende her, das einem Substituenten am nächsten ist. Nach der unten gezeigten Nummerierung befindet sich eine Methylgruppe in Position 3. Hätten wir die Hauptkette von der anderen Seite beginnend durchnummeriert, so wäre der erste Substituent erst an der C4-Position zu finden.

**Schritt 4** Formulieren Sie den Namen des Alkans, indem Sie zunächst den Namen der Seitenketten in alphabetischer Reihenfolge ordnen: Zuerst *Ethyl-*, dann *Dimethyl-* und schließlich *Methylethyl* (beachten Sie, dass Vorsilben wie Di- nur anzeigen, wie oft ein Substituent im Molekül vorhanden ist; diese Vorsilbe wird daher nicht als Teil des Namens des Substituenten angesehen). Weitere Nomenklaturübungen finden sich in Übung 2.44.



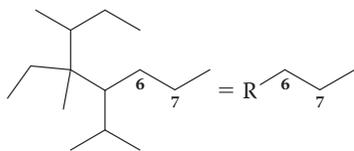
4-Ethyl-3,4-dimethyl-5-(1-methylethyl)octan

Für den Substituenten an C-5 kann alternativ der Begriff *Isopropyl* verwendet werden, dann wird der Name zu **4-Ethyl-5-isopropyl-3,4-dimethyloctan**. In dieser Variante steht *Isopropyl* wegen der alphabetischen Reihenfolge hinter *Ethyl* und vor *Methyl*.

(b) Zeichnen Sie Strukturen, um eine Rotation um die C6–C7-Bindung darzustellen. Zeichnen Sie (qualitativ) das entsprechende Energiediagramm.

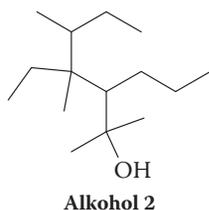
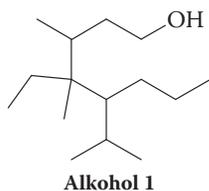
### Lösung

**Schritt 1** Suchen Sie die C6–C7-Bindung. Beachten Sie, dass ein großer Teil des Moleküls einfach als komplizierter Substituent an C6 betrachtet werden kann, dessen genaue Struktur für die Beantwortung dieser Frage ohne Bedeutung ist. Zu diesem Zweck wird dieser Substituent durch „R“ ersetzt. Unser Augenmerk richtet sich auf die C6–C7-Bindung:



**Schritt 2** Sie erkennen, dass der erste Schritt diese Aufgabe vereinfacht hat: Eine Rotation um die C6–C7-Bindung hat große Ähnlichkeit mit einer Rotation um die C2–C3-Bindung im Butan. Der einzige Unterschied: Die Methylgruppe wurde durch den großen Substituenten „R“ ersetzt.

**Schritt 3** Zeichnen Sie die Konformationsisomere analog zum Butan (Abschn. 2.9) und zeichnen Sie diese in ein Energiediagramm wie in Abb. 2.13 dargestellt. Der einzige Unterschied zwischen den Diagrammen besteht darin, dass wir nicht die genaue Differenz zwischen Energiemaxima und Energieminima kennen. Wir können aber erwarten, dass die Energiedifferenz hier größer ist, da der Substituent „R“



im Vergleich zur „kleineren“ Methylgruppe eine größere sterische Hinderung verursacht.

(c) Zwei Alkohole, die aus dem obigen Alkan abgeleitet werden können, sind abgebildet. Alkohole werden anhand des Kohlenstoffatoms, an das die OH-Gruppe gebunden ist (primär, sekundär oder tertiär), klassifiziert. Charakterisieren Sie die Alkohole!

#### Lösung

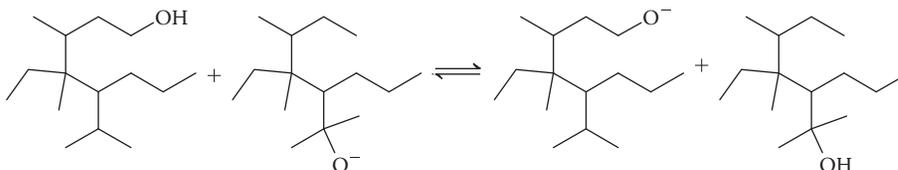
Im Alkohol 1 befindet sich die  $-OH$ -Gruppe an einem Kohlenstoffatom, das direkt mit einem weiteren Kohlenstoffatom verbunden und folglich ein primäres Kohlenstoffatom ist. Demnach ist der Alkohol 1 ein primärer Alkohol. Analog befindet sich die  $-OH$ -Gruppe im Alkohol 2 an einem tertiären Kohlenstoffatom (das mit drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist). Es handelt sich also um einen tertiären Alkohol.

(d) Die OH-Gruppe in Alkoholen ist von vergleichbarer Acidität wie die OH-Gruppe in Wasser. Primäre Alkohole haben einen  $K_a$ -Wert in der Größenordnung von  $10^{-16}$ , tertiäre einen von  $10^{-18}$ . Berechnen Sie die ungefähren  $pK_a$ -Werte der Alkohole 1 und 2. Welcher ist die stärkere Säure?

#### Lösung

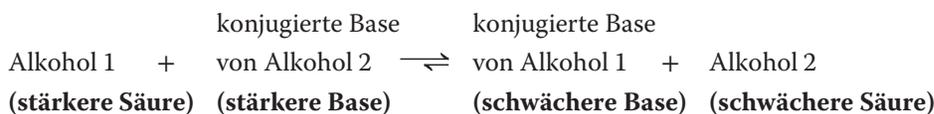
Alkohol 1 hat einen  $pK_a$ -Wert von ca. 16 ( $-\log K_a$ ), Alkohol 2 von ca. 18. Der Alkohol 1 ist aufgrund des kleineren  $pK_a$ -Wertes die stärkere Säure.

(e) Auf welcher Seite liegt das folgende Gleichgewicht? Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante  $K$  und den Betrag der Änderung der freien Enthalpie,  $\Delta G^\circ$ , für die nachfolgende von links nach rechts verlaufende Reaktion.



#### Lösung

Die stärkere Säure (Alkohol 1) steht auf der linken Seite; die schwächere (Alkohol 2) rechts. Erinnern wir uns an den Zusammenhang zwischen konjugierten Säuren und Basen: Starke Säuren haben schwächere konjugierte Basen und umgekehrt. Daraus ergibt sich für unseren Fall:



Das Gleichgewicht liegt auf der rechten Seite, auf der Seite des *schwächeren* Säure-Base-Paars. Erinnern wir uns, dass für eine thermodynamisch bevorzugte Reaktion, also eine, die von links nach rechts abläuft, folgende Gesetzmäßigkeit gilt:  $K > 1$  und  $\Delta G^\circ < 0$ . Nutzen Sie diese Information, um die Größenordnung von  $K$  und das Vorzeichen von  $\Delta G^\circ$  richtig zu bestimmen. Die Gleichgewichtskonstante  $K$  für diese Reaktion ist das Verhältnis der  $K_a$ -Werte ( $10^{-16}/10^{-18}$ ) =  $10^2$  (nicht  $10^{-2}$ ). Berücksichtigen wir Tab. 2.1, so sehen wir, dass ein  $K$ -Wert von 100 einem  $\Delta G^\circ$ -Wert von  $-11.4$  kJ/mol entspricht (nicht  $+11.4$ ). Wäre die Reaktion andersherum geschrieben, so läge das Gleichgewicht auf der linken Seite und die korrekten Werte wären die in den Klammern. Weitere Übungen zu Säuren und Basen finden sich in Übung 2.33. ▲

**Verständnisübung 2.30** Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten

(a) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen von *gauche*- und *anti*-Butan bei 25 °C. Verwenden Sie die Daten aus Abb. 2.13.

**Lösung**

Die relevanten Gleichungen finden wir in Abschn. 2.1. Insbesondere vereinfacht sich das Verhältnis der Gibbs'schen freien Reaktionsenthalpie zu der Gleichgewichtskonstante bei 25 °C zu  $\Delta G^\circ = -5.69 \text{ kJ/mol} \log K$ . Der Energieunterschied zwischen den Konformationen beträgt 3.8 kJ/mol. Setzt man diesen Wert in die Gleichung ein, ergibt  $K = 0.219 = [\textit{gauche}]/[\textit{anti}]$ . Die Umrechnung in Prozentwerte ist folgendermaßen möglich: % *gauche* =  $100 \% \times [\textit{gauche}]/([\textit{anti}] + [\textit{gauche}])$ . Also berechnen wir % *gauche* =  $100 \% \times (0.219)/(1.0 + 0.219) = 18 \%$  und damit % *anti* = 82 %. Ein Problem ergibt sich beim Vergleich mit dem Ergebnis aus Abschn. 2.8: Bei 25 °C besteht Butan aus 28 % *gauche* und 72 % *anti*. Wo liegt der Fehler?

Der Fehler besteht darin, dass die gegebenen Energiewerte in den Abschn. 2.8 und 2.9 Enthalpien sind, nicht die freie Enthalpien. Daher haben wir den Beitrag der *Entropie* in der Gleichung der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  vernachlässigt. Wie lösen wir das Problem? Wir könnten nach Gleichungen suchen, um  $\Delta S^\circ$  zu berechnen, aber wir wollen einen anderen, intuitiveren Ansatz benutzen. Sehen wir uns Abb. 2.13 noch einmal genau an. Bei einer 360°-Rotation durchläuft das Butanmolekül – angefangen von einer *anti*-Konformation – zwei *gauche*-Konformationen, bevor es wieder in die ursprüngliche *anti*-Konformation zurückkehrt. Die Entropie beruht auf dem Vorhandensein zweier *gauche*-Konformere im Gleichgewicht mit nur *einem* *anti*-Konformerer. Also stehen *drei* statt zwei Konformationen miteinander im Gleichgewicht. Gibt es eine Möglichkeit ohne Berechnungen  $\Delta S^\circ$  und  $\Delta G^\circ$  zu bestimmen? Die Antwort lautet ja, und es ist nicht sehr schwer.

Kehren wir zu Abb. 2.13 zurück und kennzeichnen die zwei *gauche*-Konformere mit A und B, um sie unterscheiden zu können. Berechnen wir  $K$  in unserer ursprünglichen Rechnung, haben wir eigentlich den Wert für das Gleichgewicht zwischen der *anti*- und nur einer der beiden *gauche*-Konformationen, etwa  $\textit{gauche}_A$ , ermittelt. Natürlich ist der Wert für  $\textit{gauche}_B$  identisch, weil beide *gauche*-Konformationen die gleiche Energie haben. Damit ergeben sich  $K = [\textit{gauche}_A]/[\textit{anti}] = 0.219$  und  $K = [\textit{gauche}_B]/[\textit{anti}] = 0.219$ .

Zum Schluss summieren wir  $[\textit{gauche}] = [\textit{gauche}_A] + [\textit{gauche}_B]$  und erhalten so % *gauche* =  $100 \% \times ([\textit{gauche}_A] + [\textit{gauche}_B])/([\textit{anti}] + [\textit{gauche}_A] + [\textit{gauche}_B]) = 100 \% \times (0.219 + 0.219)/(1.0 + 0.219 + 0.219) = 30 \%$ . Somit ist % *anti* = 70 %, und die Übereinstimmung mit den gegebenen Werten der Gleichgewichtsanteile im Text ist viel besser.

(b) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentration von *gauche*- und *anti*-Butan bei 100 °C.

**Lösung**

Wie oben bestimmen wir  $K$  aus der Enthalpiedifferenz in Abb. 2.13. Diesen Wert setzen wir in die allgemeine Gleichung  $\Delta G^\circ = -2.303 \text{ kJ/mol} RT \log K$  ein. Daran schließt sich an, dass wir die allgemeine Gleichung an die Anwesenheit zweier *gauche*-Konformationen in dem Gesamtgleichgewicht anpassen. Dabei ist zu beachten, dass wir die Temperatur in Kelvin, also 373 K, verwenden müssen. Damit ergibt sich für  $K = 0.297 = [\textit{gauche}_A]/[\textit{anti}] = [\textit{gauche}_B]/[\textit{anti}]$ , und damit % *gauche* =  $100 \% \times (0.297 + 0.297)/(1.0 + 0.297 + 0.297) = 37 \%$  und für % *anti* = 63 %.

Bei hohen Temperaturen überwiegen die weniger stabilen Konformationen. Dies ist eine direkte Schlussfolgerung aus der Boltzmann-Verteilung, welche besagt, dass bei höheren Temperaturen mehr Moleküle höhere Energien haben, sowie aus dem Prinzip vom Le Châtelier. (Abschn. 2.1). Weitere Übungen zu Konformationen finden sich in den Übungen 2.52, 2.54 und 2.60. ▲

## Wichtige Konzepte

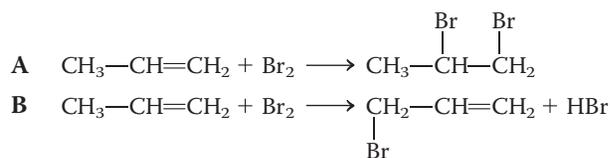
1. Chemische Reaktionen lassen sich als Gleichgewichte beschreiben, die durch **thermodynamische** und **kinetische** Parameter gesteuert werden. Die Änderung der **freien Standardenthalpie**  $\Delta G^\circ$  hängt mit der Gleichgewichtskonstanten über die Beziehung  $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -5.69 \log K$  (bei 25 °C) zusammen. Die freie Energie erhält Beiträge aus Änderungen der **Enthalpie**,  $\Delta H^\circ$ , und der **Entropie**,  $\Delta S^\circ$ :  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ . Enthalpieänderungen beruhen hauptsächlich auf Unterschieden in den Bindungsstärken neu gebildeter und aufgebrochener Bindungen. Eine Reaktion ist **exotherm**, wenn die neu gebildeten Bindungen stärker sind als die aufgebrochenen. Sie ist **endotherm**, wenn ein Nettoverlust bei den Bindungsstärken vorliegt. Entropieänderungen werden durch die relative Energieverteilung in Ausgangsverbindungen und Produkten hervorgerufen. Je größer die Zunahme der Energieverteilung ist, desto größer ist ein positives  $\Delta S^\circ$ .
2. Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion hängt hauptsächlich ab von den Konzentrationen der Ausgangsstoffe, der Aktivierungsenergie und der Temperatur. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  von der Temperatur ist durch die **Arrhenius-Gleichung** gegeben:  $k = Ae^{-E_a/(RT)}$ .
3. Hängt die Geschwindigkeit einer Reaktion nur von der Konzentration eines Ausgangsstoffes ab, ist sie **erster Ordnung**. Ist sie von den Konzentrationen zweier Ausgangsstoffe abhängig, spricht man von einer Reaktion **zweiter Ordnung**.
4. **Brønsted-Säuren** sind Protonendonoren; **Basen** sind Protonenakzeptoren. Die **Säurestärke** wird durch die Aciditätskonstante  $K_a$  angegeben,  $pK_a = -\log K_a$ . Säuren und die ihnen entsprechenden, durch Deprotonierung erhaltenen Basen heißen **konjugiert**. **Lewis-Säuren** sind Elektronenpaarakzeptoren, **Lewis-Basen** Elektronenpaardonoren.
5. Elektronenarme Atome greifen elektronenreiche Atome an, sie werden **Elektrophile** genannt. Umgekehrt bezeichnet man elektronenreiche Atome, die elektronenarme Atome angreifen, als **Nucleophile**. Wenn ein Nucleophil, das negativ geladen oder neutral sein kann, ein Elektrophil angreift, liefert es ein freies Elektronenpaar zur Bildung einer neuen Bindung mit dem Elektrophil.
6. Organische Moleküle lassen sich vereinfacht als Kohlenstoffgerüst mit daran gebundenen **funktionellen Gruppen** ansehen.
7. **Kohlenwasserstoffe** bestehen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Kohlenwasserstoffe, die nur Einfachbindungen enthalten, werden auch als **Alkane** bezeichnet. Sie enthalten keine funktionellen Gruppen. Sie können aus einer einzelnen geraden Kette bestehen, aber auch verzweigt oder ringförmig sein. Die allgemeine Summenformel aller **unverzweigten** und **verzweigten Alkane** ist  $C_nH_{2n+2}$ .
8. Moleküle, die sich bei sonst gleichem Kohlenstoffgerüst nur in der Anzahl der Methylengruppen,  $CH_2$ , in der Kette unterscheiden, bezeichnet man als **Homologe**, sie gehören zu derselben homologen Reihe.
9. Ein  $sp^3$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom, welches an nur ein anderes Kohlenstoffatom gebunden ist, heißt **primär**. Ein **sekundäres Kohlenstoffatom** ist an zwei, ein **tertiäres** an drei andere Kohlenstoffatome gebunden. Die an diese Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome bezeichnet man entsprechend als primär, sekundär oder tertiär.
10. Für die Namensgebung gesättigter Kohlenwasserstoffe gelten folgende IUPAC-Regeln:
  - (a) Finden Sie die längste Kette im Molekül und benennen Sie sie.
  - (b) Bestimmen Sie die Namen aller an die längste Kette gebundenen Alkylgruppen.
  - (c) Nummerieren Sie die Kohlenstoffatome der längsten Kette.

- (d) Schreiben Sie den Namen des Alkans, wobei die Namen aller Substituenten in alphabetischer Reihenfolge vor dem Namen des Stammalkans stehen. Vor jeder Alkylgruppe steht die Nummer des Kohlenstoffatoms der Hauptkette, an das sie gebunden ist.
11. Zwischen den einzelnen Alkanketten wirken schwache **London-Kräfte**, polare Moleküle ziehen sich gegenseitig durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die Ionen von Salzen hauptsächlich durch starke elektrostatische Kräfte an.
12. Die Rotation um Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen erfolgt leicht, es entstehen **Konformationsisomere** (Konformere, Rotamere). Die Substituenten an benachbarten Kohlenstoffatomen können zueinander **gestaffelt** (*staggered*, engl.) oder **verdeckt** (*eclipsed*, engl.) stehen. Die verdeckte Konformation stellt einen Übergangszustand zwischen zwei gestaffelten Konformeren dar. Die Energie zur Erreichung des verdeckten Zustands bezeichnet man als Aktivierungsenergie der Rotation. Sind an beide Kohlenstoffatome Alkyl- oder andere Gruppen gebunden, gibt es noch weitere Konformere: Diejenigen mit beiden Gruppen in enger Nachbarschaft ( $60^\circ$ ) bezeichnet man als **gauche**; stehen beide Gruppen gerade entgegengesetzt ( $180^\circ$ ), spricht man von einem **anti**-Konformer. Moleküle sind bestrebt, die Konformation einzunehmen, bei der die sterische Hinderung am geringsten ist.

## Übungen

**2.31** Sie haben gerade eine Pizza gebacken und den Ofen ausgeschaltet. Was geschieht mit der Gesamtenthalpie des Systems „Ofen + Küche“, wenn Sie die Ofentür öffnen, um den heißen Ofen abzukühlen? Was geschieht mit der Gesamtentropie des Systems? Wie verhält sich die freie Energie? Ist der Prozess thermodynamisch günstig? Was können Sie über die Temperaturen von Ofen und Küche nach Erreichen des Gleichgewichts sagen?

**2.32** Der Kohlenwasserstoff Propen ( $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ ) kann auf zwei verschiedene Arten mit Brom reagieren (Kap. 12 und 14):



(a) Berechnen Sie mit den angegebenen Bindungsstärken (kJ/mol) für beide Reaktionen  $\Delta H^\circ$ .

Bindung	mittlere Bindungsstärke in kJ/mol
C–C	348
C=C	614
C–H	413
Br–Br	193
H–Br	366
C–Br	285

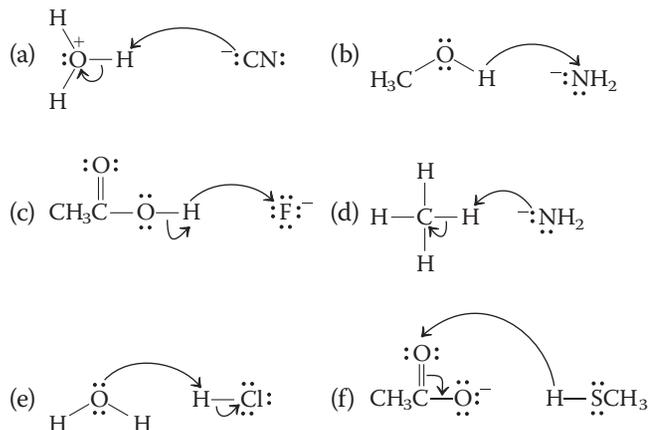
- (b) Für eine der Reaktionen ist  $\Delta S^\circ \approx 0 \text{ J}/(\text{K mol})$ , für die andere  $-146.4 \text{ J}/(\text{K mol})$ . Welches  $\Delta S^\circ$  gehört zu welcher Reaktion? Geben Sie eine kurze Erklärung für Ihre Antwort.
- (c) Berechnen Sie  $\Delta G^\circ$  für jede der beiden Reaktionen bei  $25$  und  $600^\circ\text{C}$ . Sind beide Reaktionen bei  $25^\circ\text{C}$  günstig? Sind sie es bei  $600^\circ\text{C}$ ?

**2.33** (i) Geben Sie für jede Substanz in den folgenden Reaktionen an, ob es sich um eine Brønsted-Säure oder um eine Brønsted-Base handelt. (ii) Geben Sie an, ob die Gleichgewichte rechts oder links liegen. (iii) Schätzen Sie soweit möglich für jede Reaktion die Gleichgewichtskonstante  $K$  ab. (**Hinweis:** Benutzen Sie die Angaben aus Tab. 2.2).

- (a)  $\text{H}_2\text{O} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$   
 (b)  $\text{CH}_3\text{O}^- + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_2^-$   
 (c)  $\text{HF} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$   
 (d)  $\text{CH}_3^- + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{NH}_2^-$   
 (e)  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$   
 (f)  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{S}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{SH}$

**2.34** Benutzen Sie gebogene Pfeile, um die Elektronenverschiebung in jeder der Säure-Base-Reaktionen in Übung 2.33 zu zeigen.

**2.35** Betrachten Sie nun jeden Prozess in Übung 2.33 in *umgekehrter* Richtung: von rechts nach links. In welchen der folgenden Darstellungen sind die gebogenen Pfeile zur Beschreibung der Elektronenbewegung richtig und in welchen falsch verwendet? Erklären Sie die Gründe für jede falsche Verwendung, und zeichnen Sie den Prozess richtig.



**2.36** Kennzeichnen Sie jede der folgenden Verbindungen als Lewis-Säure oder Lewis-Base, und geben Sie jeweils eine Reaktionsgleichung einer Lewis-Säure-Base-Reaktion damit an. Benutzen Sie gebogene Pfeile, um die Verschiebung der Elektronen zu symbolisieren. Achten Sie darauf, dass jedes Produkt durch eine vollständige, korrekte Lewis-Formel beschrieben wird.

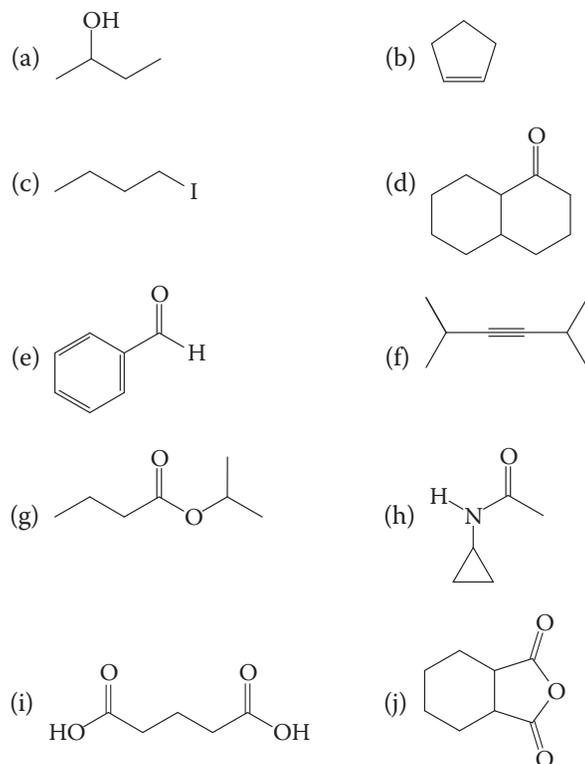
- (a)  $\text{CN}^-$   
 (b)  $\text{CH}_3\text{OH}$   
 (c)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$   
 (d)  $\text{MgBr}_2$   
 (e)  $\text{CH}_3\text{BH}_2$   
 (f)  $\text{CH}_3\text{S}^-$

**2.37** Identifizieren Sie alle polarisierten kovalenten Bindungen und kennzeichnen Sie die dazugehörigen Atome mit partieller positiver oder negativer Ladung für jedes der Beispiele in Tab. 2.3 (Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen ziehen Sie nicht in Betracht).

**2.38** Charakterisieren Sie jede der folgenden Spezies entweder als nucleophil oder als elektrophil.

- (a) Iodid-Ion,  $\text{I}^-$   
 (b) Wasserstoff-Ion,  $\text{H}^+$   
 (c) Kohlenstoff im Methyl-Kation,  $^+\text{CH}_3$   
 (d) Schwefel im Schwefelwasserstoff,  $\text{H}_2\text{S}$   
 (e) Aluminium im Aluminiumtrichlorid,  $\text{AlCl}_3$   
 (f) Magnesium im Magnesiumoxid,  $\text{MgO}$

**2.39** Kreisen Sie die funktionellen Gruppen in den gezeigten Verbindungen ein, und benennen Sie diese.



**2.40** Sagen Sie auf der Grundlage elektrostatischer (Coulomb-)Anziehung voraus, welches Atom der folgenden organischen Moleküle wahrscheinlich mit dem angegebenen Reagens reagiert. Geben Sie auch an, in welchen Fällen Ihrer Meinung nach keine Reaktion stattfindet. (Entnehmen Sie die Strukturen der organischen Moleküle Tab. 2.3.)

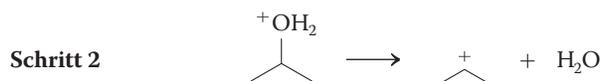
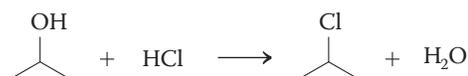
- (a) Bromethan mit dem Sauerstoffatom von  $\text{HO}^-$   
 (b) Propanal mit dem Stickstoffatom von  $\text{NH}_3$   
 (c) Methoxyethan mit  $\text{H}^+$   
 (d) 3-Hexanon, mit dem Kohlenstoffatom von  $\text{CH}_3^-$   
 (e) Ethannitril (Acetonitril) mit dem Kohlenstoffatom von  $\text{CH}_3^+$   
 (f) Butan mit  $\text{HO}^-$

**2.41** Zeigen Sie für jede der Reaktionen in Übung 2.40 mit gebogenen Pfeilen die Elektronenverschiebung.

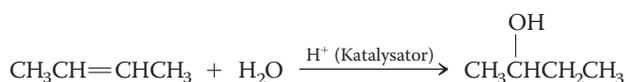
**2.42** Die folgende Gleichung beschreibt eine später in diesem Buch besprochene Reaktion: die Umwandlung eines Alkohols in ein Halogenalkan.



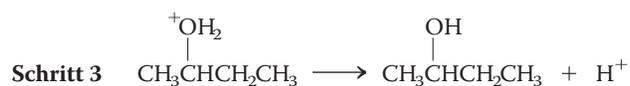
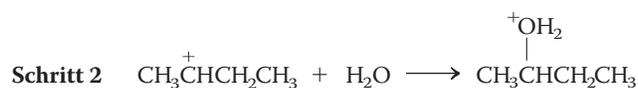
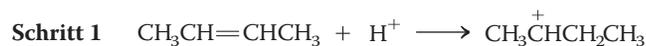
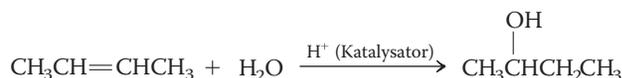
Diese Reaktion verläuft wie nachstehend gezeigt in drei getrennten Schritten. Zeichnen Sie für jeden Schritt den oder die zugehörigen gebogenen Pfeil(e), mit dem die Ausgangsverbindung in das/die angegebene(n) Produkt(e) überführt wird. (**Hinweis:** Vervollständigen Sie zuerst jede Lewis-Struktur, indem Sie – soweit erforderlich – alle freien Elektronenpaare hinzufügen.)



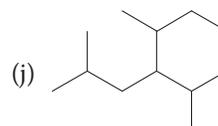
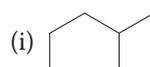
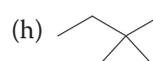
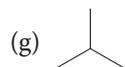
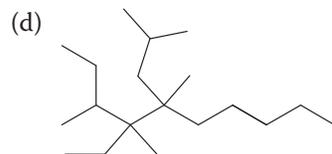
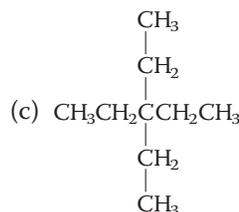
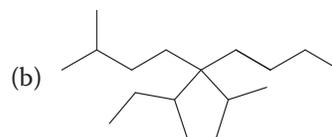
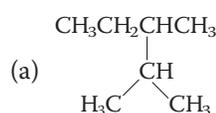
**2.43** Die folgende Gleichung beschreibt eine weitere Reaktion, auf die in diesem Buch später eingegangen wird: die Umwandlung eines Alkens in einen Alkohol.



Diese säurekatalysierte Reaktion verläuft ebenfalls in drei getrennten Schritten. Zeichnen Sie auch hier den/die zugehörigen gebogenen Pfeil(e), mit dem die Ausgangsverbindung(en) jedes Schritts in das/die angegebene(n) Produkt(e) überführt wird/werden.



**2.44** Benennen Sie die folgenden Moleküle entsprechend der IUPAC-Nomenklatur.



**2.45** Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der Moleküle, deren Namen im Folgenden angegeben sind. Danach prüfen Sie, ob der angegebene Name jedes Moleküls in Einklang mit der IUPAC-Nomenklatur steht. Wenn nicht, finden Sie den richtigen Namen des Moleküls.

- 2-Methyl-3-propylpentan
- 5-(1,1-Dimethylpropyl)nonan
- 2,3,4-Trimethyl-4-butylheptan
- 4-*tert*-Butyl-5-isopropylhexan
- 4-(2-Ethylbutyl)decan
- 2,4,4-Trimethylpentan
- 4-*sec*-Butylheptan
- Isoheptan
- Neoheptan

**2.46** Zeichnen Sie die Formeln, die folgenden Namen entsprechen. Korrigieren Sie Namen, die nicht mit den Regeln der systematischen Nomenklatur in Einklang stehen.

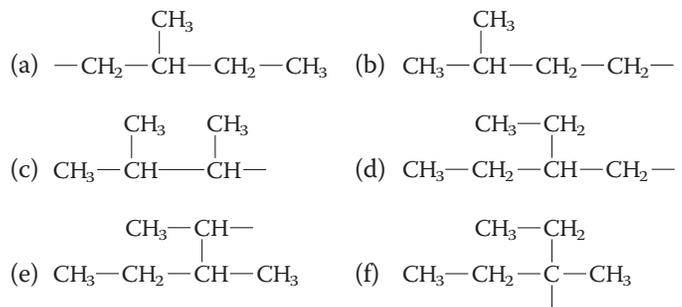
- 4-Chlor-5-methylhexan
- 3-Methyl-3-propylpentan
- 1,1,1-Trifluor-2-methylpropan
- 4-(3-Brombutyl)nonan

**2.47** Zeichnen und benennen Sie alle möglichen Isomere der Formel  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  (isomere Heptane).

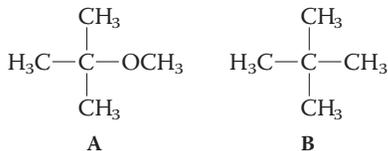
**2.48** Identifizieren Sie die primären, sekundären und tertiären Kohlenstoffatome in den folgenden Molekülen.

- (a) Ethan  
 (b) Pentan  
 (c) 2-Methylbutan  
 (d) 3-Ethyl-2,2,3,4-tetramethylpentan

**2.49** Geben Sie an, ob es sich bei den folgenden Alkylgruppen um primäre, sekundäre oder tertiäre handelt, und bestimmen Sie ihren systematischen IUPAC-Namen.



**2.50** Enthält das unten gezeigte Molekül (A) ein quartäres Kohlenstoffatom? Enthält (B) eines? Erklären Sie in beiden Fällen, warum oder warum nicht.



**2.51** Ordnen Sie die folgenden Moleküle nach steigenden Siedepunkten, ohne dabei die tatsächlichen Werte nachzuschlagen.

- (a) 3-Methylheptan  
 (b) Octan  
 (c) 2,4-Dimethylhexan  
 (d) 2,2,4-Trimethylpentan

**2.52** Zeichnen Sie mithilfe von Newman-Projektionen jedes der folgenden Moleküle in seiner stabilsten Konformation, bezogen auf die angegebene Bindung:

- (a) 2-Methylbutan, C2–C3-Bindung  
 (b) 2,2-Dimethylbutan C2–C3-Bindung  
 (c) 2,2-Dimethylpentan, C3–C4-Bindung  
 (d) 2,2,4-Trimethylpentan, C3–C4-Bindung

**2.53** In den Abb. 2.10, 2.11 und 2.13 werden die Energiedifferenzen für die verschiedenen Konformationen von Ethan, Propan und Butan angegeben. Bestimmen sie

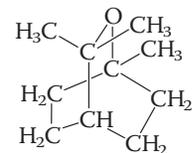
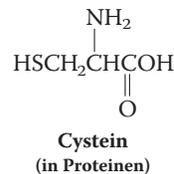
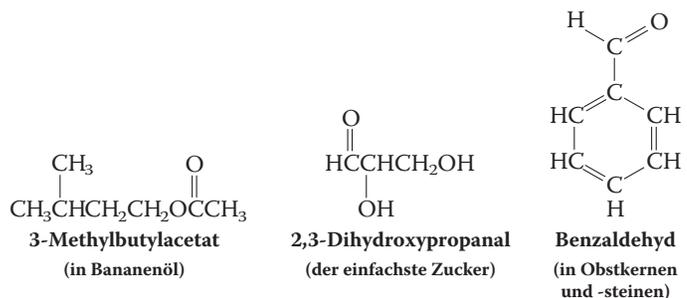
- (a) die Energie, die der einfachen Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung in verdeckter Konformation entspricht,  
 (b) die Energie, die einer einfachen Methyl-Wasserstoff-Wechselwirkung in verdeckter Konformation entspricht,  
 (c) die Energie, die einer einfachen Methyl-Methyl-Wechselwirkung in verdeckter Konformation entspricht,

(d) die Energie, die einer einfachen Methyl-Methyl-Wechselwirkung in einer *gauche*-Konformation entspricht.

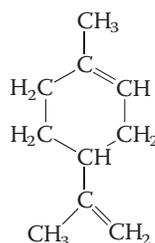
**2.54** Bei Raumtemperatur liegt 2-Methylbutan überwiegend in zwei verschiedenen Konformationen vor, die sich durch Rotation um die C2–C3-Bindung ineinander überführen lassen. Etwa 90% der Moleküle nehmen die günstigere, 10% die weniger begünstigte Konformation ein.

- (a) Berechnen Sie den Unterschied der freien Enthalpie ( $\Delta G^\circ$ ) zwischen beiden Konformationen.  
 (b) Zeichnen Sie ein Energiediagramm für die Rotation um die C2–C3-Bindung im 2-Methylbutan. Ordnen Sie, so gut Sie es können, allen Konformationen in Ihrem Diagramm relative Energien zu.  
 (c) Zeichnen Sie Newman-Projektionen für alle gestaffelten und verdeckten Rotameren in Teil (b) und geben Sie an, welche die bevorzugten sind.

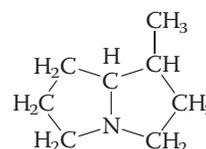
**2.55** Geben Sie bei den folgenden Naturstoffen an, zu welcher (welchen) Verbindungsklasse(n) sie gehören und kreisen Sie alle funktionellen Gruppen ein.



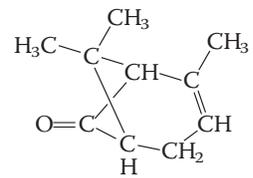
**Cineol**  
(aus Eukalyptus)



**Limonen**  
(in Zitronen)

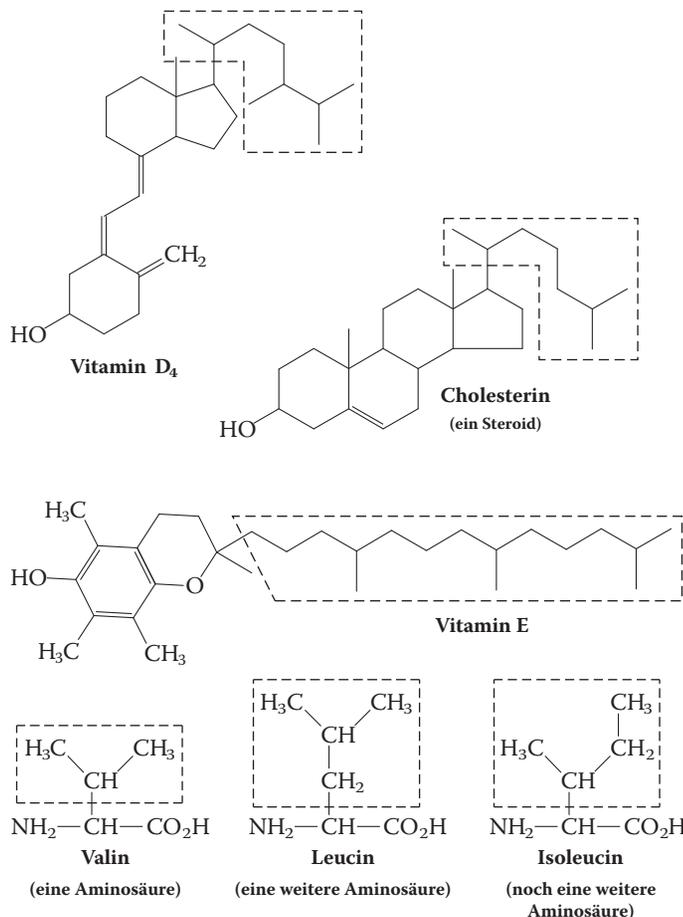


**Heliotridan**  
(ein Alkaloid)



**Chrysanthenon**  
(in Chrysanthenen)

**2.56** Geben Sie die IUPAC-Namen für alle eingekastelten Alkylgruppen in den folgenden biologisch wichtigen Verbindungen an. Bestimmen Sie, ob es sich um primäre, sekundäre oder tertiäre Alkylgruppen handelt.



**2.57** Berechnen Sie mithilfe der Arrhenius-Gleichung, welchen Einfluss eine Temperaturerhöhung um 10, 30 und 50 K auf  $k$  hat, wenn die folgenden Aktivierungsenergien gegeben sind. Nehmen Sie 300 K (ungefähr Raumtemperatur) als Ausgangswert für die Temperatur, und nehmen Sie  $A$  als konstant an.

- (a)  $E_a = 62.8 \text{ kJ/mol}$   
 (b)  $E_a = 125.6 \text{ kJ/mol}$   
 (c)  $E_a = 188.4 \text{ kJ/mol}$

**2.58** Die Arrhenius-Gleichung kann so formuliert werden, dass Sie die experimentelle Bestimmung der Aktivierungsenergie ermöglicht. Zu diesem Zweck nehmen wir den natürlichen Logarithmus auf beiden Seiten und formen zum dekadischen Logarithmus, log, um.

$$\ln k = \ln(Ae^{-E_a/(RT)}) = \ln A - E_a/(RT) \quad \text{wird zu}$$

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.3RT}$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  wird bei verschiedenen Temperaturen  $T$  gemessen und als Gerade von  $\log k$  gegen  $1/T$  aufgetragen. Welche Steigung hat diese Gerade? Was ist ihr Schnittpunkt mit der  $\log k$ -Achse (also der Wert von  $\log k$  bei  $1/T = 0$ )? Wie wird  $E_a$  berechnet?

**2.59** Überprüfen Sie noch einmal Ihre Antworten zu Übung 2.33. Schreiben Sie jede Antwort in Form einer kompletten Gleichung mit einer Lewis-Säure-Base-Reaktion auf, die die Produkte zeigt und in der gebogene Pfeile die Verschiebung der Elektronenpaare darstellen. [Hinweis: Für (b) und (d) beginnen Sie mit einer Lewis-Formel, die eine zweite Resonanzformel des organischen Ausgangsmoleküls zeigt.]

**2.60** In der Beziehung zwischen  $\Delta G^\circ$  und  $K$  ist ein Temperaturterm enthalten. Benutzen Sie Ihr Ergebnis von Übung 2.54(a), um die folgenden Aufgaben zu lösen. Außerdem müssen Sie noch wissen, dass  $\Delta S^\circ$  für das stabilste Konformer von 2-Methylbutan  $+5.9 \text{ J/(K mol)}$  relativ zu dem nächst stabilsten Konformer beträgt.

- (a) Berechnen Sie die Enthalpiedifferenz ( $\Delta H^\circ$ ) zwischen beiden Konformeren mithilfe der Gleichung  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ . Wie gut stimmt dieser Wert mit dem aus der Anzahl der *gauche*-Wechselwirkungen in beiden Konformeren berechneten überein?
- (b) Berechnen Sie unter der Annahme, dass  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$  keine Temperaturabhängigkeit zeigen,  $\Delta G^\circ$  zwischen beiden Konformeren bei folgenden Temperaturen: (i)  $-250^\circ\text{C}$ , (ii)  $-100^\circ\text{C}$  und (iii)  $+500^\circ\text{C}$ .
- (c) Berechnen Sie  $K$  für diese Prozesse bei denselben Temperaturen.

## Gruppenübung

**2.61** Betrachten Sie den Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden folgenden Reaktionen zweiter Ordnung.

**Reaktion 1** Die Reaktion von Bromethan mit einem Iodid-Ion zur Darstellung von Iodethan und Bromid ist eine Reaktion zweiter Ordnung: Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt sowohl von der Konzentration des Bromethans als auch von der Konzentration der Iodid-Ionen ab.

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = k[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}][\text{I}^-] \text{ mol}/(\text{L s})$$

**Reaktion 2** Die Reaktion von 1-Brom-2,2-dimethylpropan (Neopentylbromid) mit Iodid liefert Neopentyljodid und Bromid. Sie verläuft ca. 10 000-mal langsamer als die Umsetzung von Bromethan mit Iodid.

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = k[\text{Neopentylbromid}][\text{I}^-] \text{ mol}/(\text{L s})$$

(a) Formulieren Sie beide Reaktionen unter Verwendung der Kurzstrukturformeln.

- (b) Finden Sie das reaktive Zentrum in den Ausgangssubstanzen Bromethan und Neopentylbromid. Geben Sie an, ob es ein primäres, sekundäres oder tertiäres Zentrum ist!
- (c) Diskutieren Sie einen möglichen Reaktionsverlauf. Wie müssen die beiden Reaktionspartner interagieren, damit diese Reaktion stattfinden kann? Bedenken Sie dabei, dass es eine Reaktion zweiter Ordnung ist. Das bedeutet, dass beide Reaktionspartner am Übergangszustand beteiligt sein müssen. Nehmen Sie Ihren Molekülbaukasten zu Hilfe, um sich den Verlauf der Annäherung des Iodid-Ions an das Bromalkan vorstellen zu können, der eine gleichzeitige Bindungsbildung zwischen Kohlenstoffatom und Iodid-Ion und einen Bindungsbruch zwischen Kohlenstoffatom und Bromatom ermöglicht, der für eine Kinetik zweiter Ordnung Voraussetzung ist. Entscheiden Sie unter allen möglichen Reaktionsverläufen, welcher am besten den experimentell bestimmten Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Reaktionen erklärt.
- (d) Zeichnen Sie unter Zuhilfenahme der Keilstrichformeln ein dreidimensionales Modell der Annäherung, auf das Sie sich verständigen!

# Die Reaktionen der Alkane

## Bindungsdissoziationsenergien, radikalische Halogenierung und relative Reaktivität

Der größte Teil der Energie für die Versorgung der modernen industrialisierten Gesellschaft wird durch die Verbrennung von Alkanen freigesetzt. Aus Kap. 2 wissen wir, dass Alkane keine funktionellen Gruppen haben. Wie findet dann eine Verbrennung statt? In diesem Kapitel werden wir erfahren, dass Alkane nicht sehr reaktiv sind, aber dennoch verschiedene Umwandlungen eingehen. Diese Umsetzungen, zu denen auch die Verbrennung gehört, sind keine Reaktionen zwischen Elektrophilen und Nucleophilen, sondern werden **Radikalreaktionen** genannt. Auch wenn wir uns in späteren Kapiteln nicht eingehend mit Radikalreaktionen beschäftigen werden, so sind sie doch in der Biochemie (z. B. bei Alterungs- und Krankheitsprozessen), der Umwelt (Zerstörung der Ozonschicht der Erde) und der Industrie (Herstellung von Kunstfasern und Kunststoffen) von großer Bedeutung.



ein Kohlenstoffradikal

Radikalreaktionen beginnen mit dem Aufbrechen einer Bindung, der **Bindungsdissoziation**. Wir untersuchen die Energetik dieses Prozesses und besprechen die Bedingungen, unter denen er stattfindet. Ein Großteil des Kapitels ist der **Halogenierung** gewidmet, einer Radikalreaktion, bei der ein Wasserstoffatom in einem Alkan durch ein Halogenatom ersetzt wird. Die Bedeutung der Halogenierung besteht darin, dass sie eine reaktive funktionelle Gruppe einführt, indem sie das Alkan in ein Halogenalkan überführt, das weitere chemische Veränderungen eingehen kann. Für jeden dieser Prozesse werden wir den zugehörigen **Mechanismus** besprechen und eingehend erklären, wie die Reaktion abläuft. Wir werden erfahren, dass verschiedene Alkane und sogar verschiedene Bindungen im selben Alkanmolekül mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren können, und warum das so ist.

Die große Zahl von Reaktionen in der organischen Chemie lässt sich mit relativ wenigen Mechanismen beschreiben. Sie ermöglichen uns zu verstehen, wie und warum Reaktionen ablaufen und welche Produkte dabei wahrscheinlich gebildet werden.

*Die Antwort auf die Fragen „wie?“ oder „warum?“ findet man in der organischen Chemie normalerweise im Reaktionsmechanismus.*

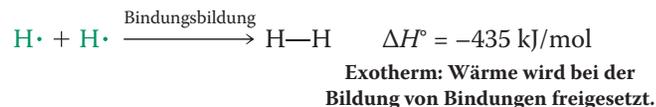
In diesem Kapitel wenden wir mechanistische Konzepte an, um die Wirkungen halogenhaltiger Chemikalien auf die Ozonschicht der Stratosphäre zu erklären. Wir beenden das Kapitel mit einer kurzen Besprechung der Alkanverbrennung und zeigen, wie dieser Prozess als Quelle für thermodynamische Informationen über organische Verbindungen genutzt wird.

### Lernziele

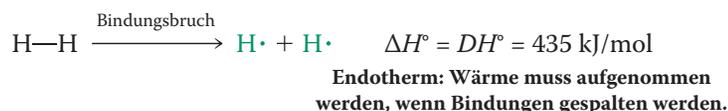
- Heterolytische und homolytische Bindungsdissoziation unterscheiden und die Reaktionswege verstehen, die nicht funktionalisierte Verbindungen wie Alkane eingehen können
- Radikale und Radikalreaktionen definieren
- Thermodynamische und kinetische Eigenschaften von Radikalreaktionen mithilfe der Bindungsdissoziationsenergien diskutieren
- Hyperkonjugation definieren und ihren Einfluss auf die Stabilität von Radikalen und die relative Leichtigkeit ihrer Bildung verstehen
- Zusammenhänge zwischen den drei mechanistischen Stufen der Radikalkettenreaktion erkennen: Kettenstart, Kettenfortpflanzung und Kettenabbruch
- Ergebnisse der Halogenierungen von Alkanen auf der Basis der Konzepte von Reaktivität und Selektivität vorhersagen
- Reaktionen auf ihren praktischen Nutzen für die Synthese analysieren
- Zusammenhang zwischen der Verbrennungswärme und der Stabilität von Alkanen beschreiben

### 3.1 Die Stärke der Bindungen in Alkanen: Radikale

In Abschn. 1.2 haben wir beschrieben, wie Bindungen gebildet werden und dass beim Knüpfen von Bindungen Energie frei wird. Beispielsweise werden beim Annähern von zwei Wasserstoffatomen auf ihren Bindungsabstand 435 kJ/mol Wärme frei (vgl. Abb. 1.1 und 1.12).



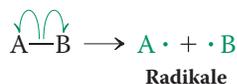
Das Aufbrechen einer solchen Bindung erfordert demnach Wärme, und zwar die gleiche Wärmemenge, die beim Knüpfen der Bindung frei wurde. Diese Energie bezeichnet man als **Bindungsdissoziationsenergie**,  $DH^\circ$ , sie ist ein quantitatives Maß für die **Bindungsstärke**.



#### Radikale entstehen durch homolytische Spaltung

In unserem Beispiel bricht die Bindung so auf, dass die beiden bindenden Elektronen gleichmäßig zwischen den beiden beteiligten Atomen oder Molekülfragmenten aufgeteilt werden. Diesen Vorgang bezeichnet man als **homolytische Spaltung** oder **Bindungshomolyse**. Die Trennung der beiden bindenden Elektronen kennzeichnet man mit zwei einflügeligen oder „Angelhaken“-Pfeilen, die von der Bindung auf jedes der beiden Atome weisen.

**Homolytische Spaltung: bindende Elektronen trennen sich**

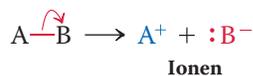


Ein einflügeliger Pfeil  $\curvearrowright$  zeigt die Bewegung eines *einzelnen* Elektrons.

Die entstehenden Molekülfragmente besitzen ein ungepaartes Elektron wie in  $\text{H}\cdot$ ,  $\text{Cl}\cdot$ ,  $\text{CH}_3\cdot$  und  $\text{CH}_2\text{CH}_3\cdot$ . Wenn diese Fragmente aus mehr als einem Atom bestehen, nennt man sie **Radikale**. Radikale und freie Atome sind wegen ihres ungepaarten Elektrons sehr reaktiv und lassen sich normalerweise nicht isolieren. Sie existieren aber in geringer Konzentration als nicht direkt beobachtete Zwischenstufen in vielen Reaktionen, beispielsweise der Herstellung von Polymeren (Kap. 12) und der Oxidation von Fetten, die begrenzt haltbare Lebensmitteln verderben lässt (Kap. 22).

In Abschn. 2.2 haben wir eine andere Art des Bindungsbruchs kennengelernt, bei der das ganze bindende Elektronenpaar an eins der Atome abgegeben wird. Dieser Vorgang ist die **heterolytische Spaltung**, sie führt zur Bildung von **Ionen**.

**Heterolytische Spaltung: bindende Elektronen bewegen sich als Paar**



Ein normaler, zweiflügeliger gebogener Pfeil  $\curvearrowright$  zeigt die Bewegung eines Elektronenpaares.

Kationen, Radikale und Anionen unterscheiden sich wie nachstehend gezeigt sowohl durch die Zahl der Valenzelektronen als auch durch die Ladung. Beachten Sie diese Unterschiede, denn die Spezies haben ganz verschiedene Eigenschaften und chemische Verhaltensweisen. Insbesondere Kationen und Anionen reagieren nor-

**Tab. 3.1** Bindungsdissoziationsenergien verschiedener A–B-Bindungen in der Gasphase ( $DH^\circ$  in kJ/mol).

A in A–B	B in A–B						
	–H	–F	–Cl	–Br	–I	–OH	–NH <sub>2</sub>
H–	435	569	431	364	297	498	452
CH <sub>3</sub> –	439	460	356	293	238	389	352
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> –	423	464	352	293	234	393	356
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> –	423	460	356	293	234	385	352
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH–	412	464	352	297	234	402	360
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C–	404	460	356	297	230	402	356

Anmerkungen:  $DH^\circ = \Delta H^\circ$  für den Prozess  $A-B \rightarrow A\cdot + \cdot B$ . Die Werte werden wegen ständig verbesserter Messmethoden kontinuierlich überprüft. Die bei A–H-Bindungen beobachteten Tendenzen sind bei polaren A–B-Bindungen wegen der dipolaren Beiträge zu  $DH^\circ$  deutlich verändert.

malerweise unter Übertragung von Elektronenpaaren, wie ein gebogener Pfeil mit Doppelspitze kenntlich macht. Radikale reagieren hingegen im Allgemeinen durch Verschieben von Einzelelektronen, was durch einen gebogenen Pfeil mit Einzelspitze angegeben wird.

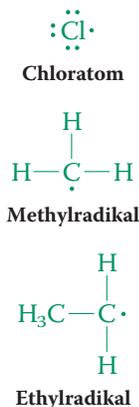
#### Vergleich von Kationen, Radikalen und Anionen

$H^+$ (0 e <sup>-</sup> )	$H\cdot$ (1 e <sup>-</sup> )	$H^-$ (2 e <sup>-</sup> )
$H_3C^+$ (6 e <sup>-</sup> )	$H_3C\cdot$ (7 e <sup>-</sup> )	$H_3C^-$ (8 e <sup>-</sup> )
Kationen	Radikale	Anionen

Die homolytische Spaltung kann in unpolaren Lösungsmitteln oder sogar in der Gasphase stattfinden. Dagegen erfolgt die heterolytische Spaltung normalerweise in polaren Lösungsmitteln, die Ionen stabilisieren können. Eine heterolytische Spaltung kann zudem nur stattfinden, wenn die Elektronegativitäten der Atome A und B und der daran gebundenen Gruppen die positiven bzw. negativen Ladungen stabilisieren.

Dissoziationsenergien,  $DH^\circ$ , beziehen sich nur auf homolytische Spaltungen. Sie haben charakteristische Werte für die verschiedenen Bindungen, die zwischen den Elementen gebildet werden können. In Tab. 3.1 sind die Dissoziationsenergien einiger häufig vorkommender Bindungen aufgeführt. Je größer der Wert von  $DH^\circ$ , desto stärker ist die zugehörige Bindung. Bemerkenswert sind die relativ starken Bindungen zu Wasserstoff wie in H–F und H–OH. Diese Bindungen werden trotz ihrer hohen  $DH^\circ$ -Werte in Wasser leicht heterolytisch in  $H^+$  und  $F^-$  bzw.  $HO^-$  gespalten. *Verwechseln Sie homolytische und heterolytische Prozesse nicht!*

Bindungen sind am stärksten, wenn die Summe der Anziehungskräfte zwischen den bindenden Atomen am größten ist. In einer kovalenten Bindung ist eine dieser Kräfte die wechselseitige Anziehung der gemeinsamen Elektronen auf die beiden Kerne, die von der Elektronendichte im Bereich der Orbitalüberlappung herührt (Abschn. 1.7). In einer polaren kovalenten Bindung (Abschn. 1.3) gibt es eine zusätzliche elektrostatische (Coulomb-)Anziehung, weil das elektropositivere und das elektronegativere Atom der Bindung eine partiell positive bzw. partiell negative Ladung tragen. Die Stärke der Bindung zwischen dem Wasserstoff- und den Halogenatomen nimmt in der Reihenfolge  $HF > HCl > HBr > HI$  ab. Warum? Mit zunehmender Größe wird das Halogenatom weniger elektronegativer. Die Polarität der H–X-Bindung wird schwächer, die  $\delta^+$ - und  $\delta^-$ -Ladungen an den Atomen werden kleiner und die Bindung wird länger, wodurch sich die elektrostatische Anziehung zwischen H und X verringert. Der gleiche Effekt tritt bei Bindungen zwischen den Halogen- und Kohlenstoffatomen auf.



	zunehmende <b>Größe</b> des Halogens								
	abnehmende <b>Elektronegativität</b> des Halogens								
	abnehmende <b>Polarität</b> der H–X- oder C–X-Bindung								
	zunehmende <b>Bindungslänge</b>								
	abnehmende <b>Stärke</b> der H–X- oder C–X-Bindung								
	$\delta^+$	$\delta^-$	$\delta^+$	$\delta^-$	$\delta^+$	$\delta^-$	$\delta^+$	$\delta^-$	
	H—F		H—Cl		H—Br		H—I		
$DH^\circ =$	569		431		364		297		kJ/mol
	CH <sub>3</sub> —F		CH <sub>3</sub> —Cl		CH <sub>3</sub> —Br		CH <sub>3</sub> —I		
$DH^\circ =$	460		356		293		238		kJ/mol

### Verständnisübung 3.1 Arbeiten mit den Konzepten: Die Stärke von Bindungen verstehen

Vergleichen Sie die Dissoziationsenergien der Bindungen CH<sub>3</sub>–F, CH<sub>3</sub>–OH und CH<sub>3</sub>–NH<sub>2</sub>. Warum werden die Bindungen in dieser Reihe schwächer?

#### Strategie

Welche Faktoren tragen zur Stärke einer Bindung bei? Die Größen und Energien der Orbitale sind, wie oben und in Abschn. 1.7 erwähnt, sehr wichtig. Aber auch Coulomb-Beiträge können die Stärke von kovalenten Bindungen erhöhen. Wir betrachten jeden Faktor für jede der drei Bindungen getrennt.

#### Lösung

Je besser Größe und Energie der Orbitale zwischen den beiden Atomen einer Bindung übereinstimmen, desto besser ist die bindende Überlappung (beachten Sie Abb. 1.2).

Beim Übergang von N über O zu F steigt die Kernladung, sodass die Anziehung zwischen dem Kern und den Elektronen stärker wird. Dieser Effekt zeigt sich in der zunehmenden Elektronegativität in dieser Reihe (Tab. 1.2). Das Resultat ist eine Energieabnahme der Orbitale, wenn wir das Periodensystem von links nach rechts betrachten. Der Energieabstand zwischen dem Orbital an C und den Orbitalen an N, O und F nimmt in dieser Reihe zu, sodass die kovalente Überlappung zu einer schwächeren Bindung führt.

Allerdings nimmt die Elektronegativität des C-gebundenen Elements zu, genau wie seine Anziehung auf das gemeinsame Elektronenpaar der kovalenten Bindung. Demzufolge steigen die Polarität und die Ladungstrennung in der Bindung, sodass eine positive Partialladung ( $\delta^+$ ) am Kohlenstoffatom und eine negative Partialladung ( $\delta^-$ ) am elektronegativeren Atom resultieren.

Die Coulomb-Anziehung zwischen diesen entgegengesetzten Ladungen ergänzt die aus der kovalenten Überlappung erhaltene Bindung. Sie haben eingangs erfahren, dass die Bindungen in der Reihe C–F, C–O, C–N schwächer werden. Daraus können Sie den Schluss ziehen, dass der Coulomb-Beitrag, der die C–F-Bindung begünstigt, gegenüber der verminderten kovalenten Anziehung in C–F überwiegt. Das Vorherrschen der Coulomb-Anziehung verringert sich mit abnehmender Elektronegativität des C-gebundenen Atoms, sodass die beobachtete Reihenfolge der Bindungsstärken erhalten wird. ▲

**Übung 3.2** Versuchen Sie es selbst

In der Reihe C–C (in Ethan,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ ), N–N (in Hydrazin,  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ), O–O (in Wasserstoffperoxid,  $\text{HO}-\text{OH}$ ) nimmt die Bindungsstärke von 376 über 251 auf 209 kJ/mol ab. Geben Sie eine Erklärung. (**Hinweis:** Freie Elektronenpaare an benachbarten Atomen stoßen einander ab.) ▲

## Die Stabilität der Radikale bestimmt die Stärke der C–H-Bindung

Wie stark sind die C–H- und C–C-Bindungen in Alkanen? In Tab. 3.2 sind die Bindungsdissoziationsenergien verschiedener Alkane aufgeführt. Dabei fällt auf, dass die C–H-Bindungsenergien beim Übergang von Methan über primäre und sekundäre bis zu tertiären Kohlenstoffatomen generell abnehmen. So ist die C–H-Bindung in Methan stark und hat einen hohen  $DH^\circ$ -Wert von 439 kJ/mol. In Ethan ist diese Bindungsenergie kleiner:  $DH^\circ = 423$  kJ/mol. Diese Zahl ist typisch für primäre C–H-Bindungen, wie die Bindung in Propan belegt. Die sekundäre C–H-Bindung ist mit  $DH^\circ = 412$  kJ/mol noch schwächer, und für ein an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebundenes Wasserstoffatom beträgt der  $DH^\circ$ -Wert nur 404 kJ/mol.

### C–H-Bindungsstärke in Alkanen

	$\text{CH}_3-\text{H}$	$>$	$\text{RCH}_2-\text{H}$	$>$	$\text{R}_2\text{CH}-\text{H}$	$>$	$\text{R}_3\text{C}-\text{H}$	
	Methyl		primär		sekundär		tertiär	
$DH^\circ =$	439		423		412		404	kJ/mol

abnehmende Bindungsstärke,  $DH^\circ$

Eine ähnliche Tendenz ist bei C–C-Bindungen zu erkennen (Tab. 3.2), wobei die Bindungen in  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  ( $DH^\circ = 377$  kJ/mol) und  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_3$  ( $DH^\circ = 364$  kJ/mol) die Extreme bilden.

Warum haben alle diese Dissoziationen unterschiedliche  $DH^\circ$ -Werte? Weil sich die Energien der entstehenden Radikale unterscheiden! Aus Gründen, auf die wir im nächsten Abschnitt eingehen werden, steigt die Stabilität der Radikale in der Reihe von primär über sekundär zu tertiär, und demzufolge sinkt die für ihre Bildung benötigte Energie.

### Stabilität von Radikalen

zunehmende Stabilität



abnehmende Bindungsstärke  $DH^\circ$  von Alkanen R–H

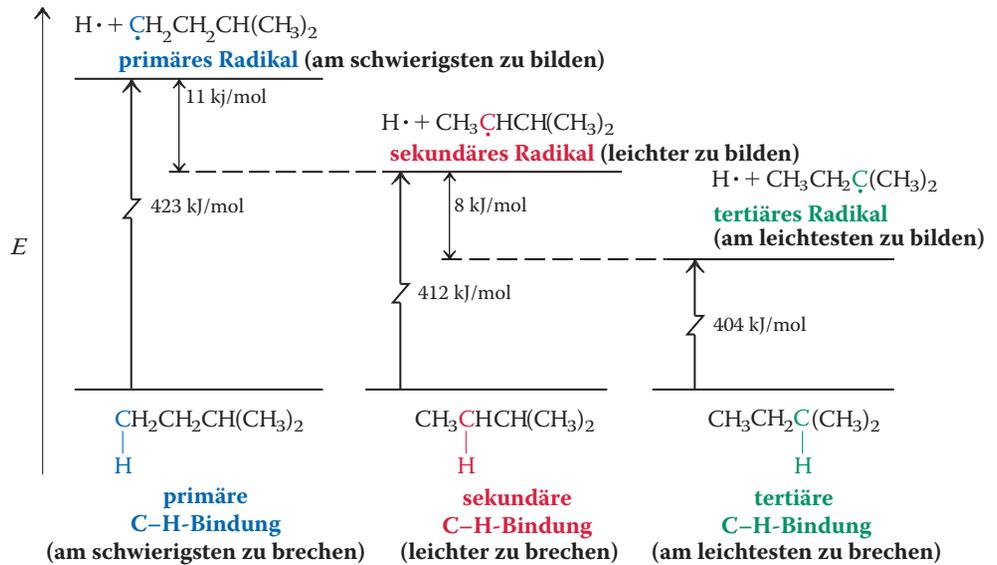
Die Abb. 3.1 veranschaulicht diese Ergebnisse anhand eines Energiediagramms. Wir beginnen (unten) bei einem Alkan, das primäre, sekundäre und tertiäre C–H-Bindungen enthält. Die Dissoziation der primären Bindung ist mit  $DH^\circ = 423$  kJ/mol endotherm, d. h., wir bewegen uns in der Energie um diesen Betrag *aufwärts* und erreichen das primäre Radikal. Der Aufwand zur Bildung eines sekundären Radikals ist mit 412 kJ/mol geringer. Demnach ist das sekundäre Radikal um 11 kJ/mol stabiler als das primäre. Die Bildung des tertiären Radikals erfordert

**Tab. 3.2** Bindungsdissoziationsenergien  $DH^\circ$  einiger Alkane.

Verbindung	$DH^\circ$ (kJ/mol)
$\text{CH}_3+\text{H}$	439
$\text{C}_2\text{H}_5+\text{H}$	423
$\text{C}_3\text{H}_7+\text{H}$	423
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2+\text{H}$	423
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}+\text{H}$	412
$(\text{CH}_3)_3\text{C}+\text{H}$	404
$\text{CH}_3+\text{CH}_3$	377
$\text{C}_2\text{H}_5+\text{CH}_3$	372
$\text{C}_2\text{H}_5+\text{C}_2\text{H}_5$	368
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}+\text{CH}_3$	368
$(\text{CH}_3)_3\text{C}+\text{CH}_3$	364
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}+\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	358
$(\text{CH}_3)_3\text{C}+\text{C}(\text{CH}_3)_3$	328

abnehmende  $DH^\circ$

Anmerkungen: s. Fußnoten von Tab. 3.1.



**Abb. 3.1** Die zur Bildung verschiedener Radikale aus einem Alkan  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  benötigten Energien. Die Stabilität der Radikale nimmt von primär über sekundär zu tertiär zu.

sogar nur 404 kJ/mol, es ist um 8 kJ/mol stabiler als das sekundäre Radikal (und um 19 kJ/mol stabiler als das primäre Radikal).

### Übung 3.3

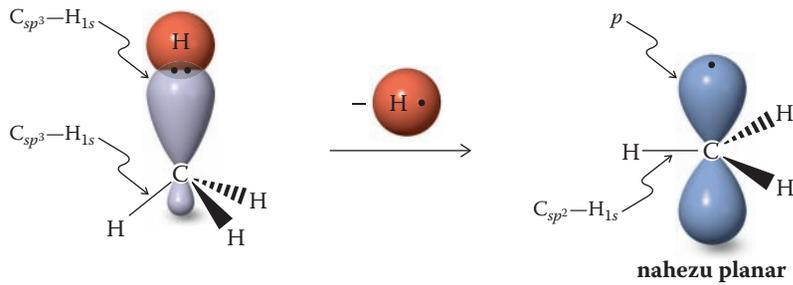
- Welche C–C-Bindung würde zuerst aufbrechen, die Bindung in Ethan oder die in 2,2-Dimethylpropan?
- Das Hydroxylradikal,  $\text{HO}\cdot$ , ist hochgiftig, weil es – gesteuert durch die Stärke der O–H-Bindung in  $\text{H}_2\text{O}$  (Tab. 3.1) – aus biologischen Molekülen Wasserstoffatome absplattet. Geben Sie das bevorzugte Produkt des Angriffs von  $\text{OH}\cdot$  auf 2-Methylbutan an, und erläutern Sie Ihre Antwort. ▲

**Wir fassen zusammen** Durch Bindungshomolyse in Alkanen entstehen Radikale und freie Atome. Die hierfür benötigte Energie bezeichnet man als Bindungsdissoziationsenergie,  $DH^\circ$ . Ihr Wert ist nur charakteristisch für die Bindung zwischen den beteiligten Elementen. Ein Bindungsbruch, der zu tertiären Radikalen führt, erfordert weniger Energie als einer, der sekundäre Radikale liefert, und diese werden wiederum leichter gebildet als primäre Radikale. Das Methylradikal ist auf diese Weise am schwierigsten zu erhalten.

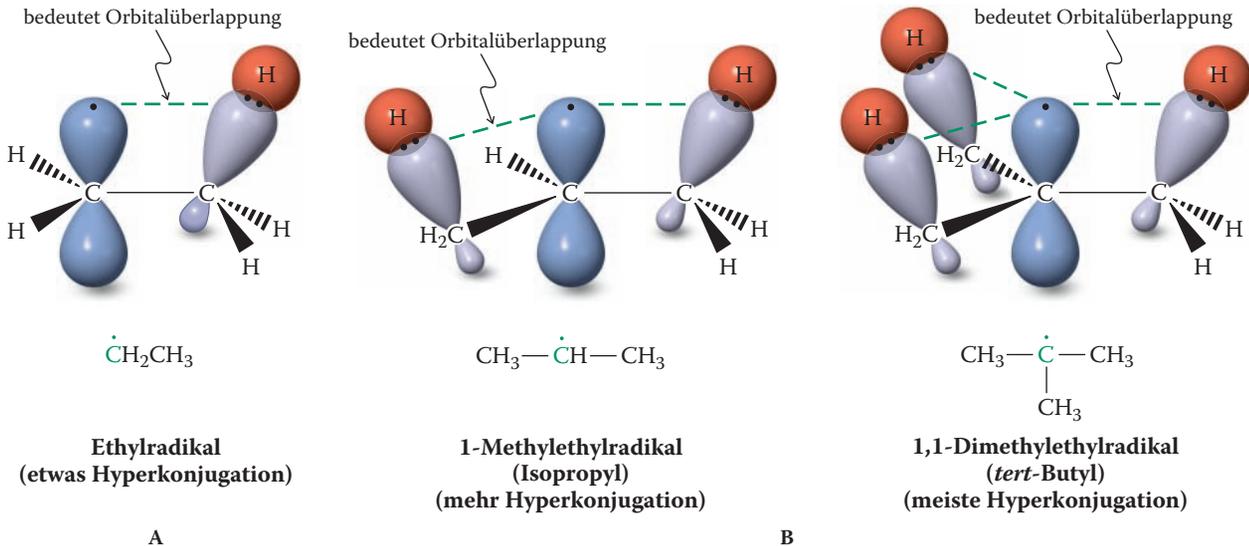
## 3.2 Struktur von Alkylradikalen: Hyperkonjugation

Um die Frage, warum einige Typen von Radikalen stabiler als andere sind, beantworten zu können, müssen wir als Erstes die Struktur der Radikale genauer betrachten. Nehmen wir zunächst das Methylradikal, das durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus Methan entsteht. Spektroskopische Untersuchungen haben ergeben, dass das Methyl- und wahrscheinlich auch alle anderen Alkylradikale eine nahezu planare Struktur besitzen, die sich am besten mit einer  $sp^2$ -Hybridisierung beschreiben lässt (Abb. 3.2). Das ungepaarte Elektron besetzt dann das nicht hybridisierte  $p$ -Orbital, das senkrecht auf der Molekülebene steht.

Wir schauen uns an, wie sich die relativen Stabilitäten von Alkylradikalen mithilfe ihrer planaren Strukturen erklären lassen. Die Abb. 3.3(A) zeigt ein Konformer des Ethylradikals, in dem eine C–H-Bindung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe mit einem der Lappen des einfach besetzten  $p$ -Orbitals am Radikalzentrum parallel ausgerichtet



**Abb. 3.2** Umhybridisierung bei der Bildung des Methylradikals aus Methan. Die nahezu ebene Anordnung erinnert an die Hybridisierung im  $\text{BH}_3$  (Abb. 1.17).

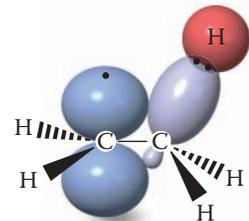


**Abb. 3.3** Hyperkonjugation (gestrichelte grüne Linien) beruht auf der Abgabe von Elektronen aus gefüllten  $sp^3$ -Hybridorbitalen in das teilweise besetzte  $p$ -Orbital im (A) Ethyl- und (B) 1-Methylethyl- und 1,1-Dimethylethylradikal. Die resultierende Delokalisation von Elektronendichte wirkt insgesamt stabilisierend.

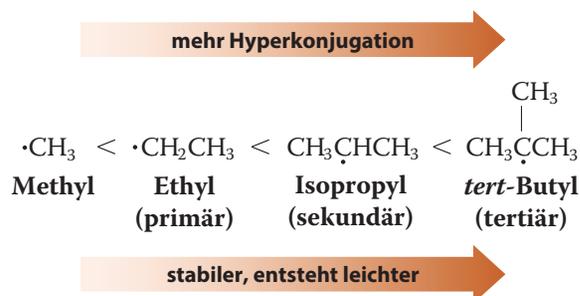
ist und mit ihm überlappt. Diese Anordnung ermöglicht eine Delokalisation des bindenden Elektronenpaars im  $\sigma$ -Orbital in den nur einfach besetzten  $p$ -Lappen, ein Effekt, der als **Hyperkonjugation** bezeichnet wird. Um klar definierte Umrisse wiederzugeben, zeigt die Abbildung die Orbitale als getrennte Einheiten, wobei die Überlappung durch Hyperkonjugation durch eine gestrichelte grüne Linie angegeben ist. Tatsächlich verteilen sich die Elektronen so im Raum, dass sie ihn teilweise entlang der C–C-Achse ausfüllen, wie die Abbildung zeigt. Die Wechselwirkung zwischen einem vollständig besetzten und einem einfach besetzten Orbital hat insgesamt stabilisierende Wirkung (s. Übung 1.14). Sowohl Hyperkonjugation als auch Resonanz (Abschn. 1.5) sind Formen der Elektronendelokalisation. Sie unterscheiden sich durch die Art des Orbitals: Resonanz bezieht sich normalerweise auf die  $\pi$ -Überlappung von  $p$ -Orbitalen, dagegen beinhaltet Hyperkonjugation die Überlappung mit den Orbitalen von  $\sigma$ -Bindungen. *Radikale sind durch Hyperkonjugation stabilisiert.*

Werden die übrigen Wasserstoffatome am radikalischen Kohlenstoffatom nacheinander durch Alkylgruppen ersetzt, so wird die Wechselwirkung durch Hyperkonjugation durch jede weitere Alkylgruppe verstärkt (Abb. 3.3(B)). Auf diesem Effekt beruht die Stabilitätsreihenfolge von Radikalen. Wie aus Abb. 3.1 hervorgeht, ist die aus jeder Hyperkonjugationswechselwirkung resultierende Stabilisierung verhältnismäßig klein (8.4 bis 10.5 kJ/mol): Wir werden später sehen, dass die

**Überlappung im Ethylradikal bei Hyperkonjugation**



Stabilisierung von Radikalen durch Resonanz wesentlich größer ist (Kap. 14). Sekundäre und tertiäre Radikale werden zudem dadurch stabilisiert, dass die Abnahme der sterischen Hinderung zwischen den Substituentengruppen beim Übergang vom tetraedrischen Alkan zum planaren Radikal größer ist. Wichtig ist, dass Hyperkonjugation bei jeder Bindung möglich ist, nicht nur bei den hier besprochenen C–H-Bindungen. Beispielsweise gibt es im 1-Propylradikal Hyperkonjugationswechselwirkungen bei zwei C–H-Bindungen und einer C–C-Bindung (s. auch Übung 3.16).



Selbst ein kurzer Blick auf die Dissoziationsenergien der Bindungen zwischen dem Kohlenstoffatom und den elektronegativeren Atomen in Tab. 3.1 lässt erkennen, dass Hyperkonjugation und Stabilität von Radikalen allein kein vollständiges Bild ergeben. Beispielsweise ist  $DH^\circ$  für Bindungen zwischen einem Kohlenstoff- und einem beliebigen Halogenatom unabhängig von der Art des Kohlenstoffatoms im Wesentlichen gleich. Hierfür gibt es mehrere Erklärungen. Wahrscheinlich spielen polare Effekte eine Rolle (wie in der Fußnote der Tab. 3.1 erwähnt). Darüber hinaus sind die Bindungen zwischen dem Kohlenstoffatom und größeren Atomen länger, sodass sich die sterische Abstoßung zwischen den Atomen um das Kohlenstoffatom und damit ihre Wirkung auf die Dissoziationsenergien verringert.

### 3.3 Die Umwandlung von Erdöl: Pyrolyse

Alkane entstehen auf natürlichem Weg durch die langsame Zersetzung tierischer und pflanzlicher Materie in Gegenwart von Wasser, aber ohne Sauerstoff – ein Prozess, der Millionen von Jahren dauert. Die kleineren Alkane Methan, Ethan, Propan und Butan kommen im Erdgas vor, wobei Methan der weitaus größte Bestandteil ist. Viele flüssige und feste Alkane werden aus Rohöl gewonnen, aber der riesige Bedarf an niedermolekularen Kohlenwasserstoffen, die für Benzin, Kerosin und andere Brennstoffe auf Kohlenwasserstoffbasis benötigt werden, kann durch Destillation allein nicht gedeckt werden. Um die länger-kettigen Bestandteile des Erdöls in kleinere Moleküle aufzubrechen, ist zusätzliches Erhitzen erforderlich. Auf welche Weise geschieht das? Bevor wir uns dem Erdöl zuwenden, sehen wir uns an, wie sich starkes Erhitzen auf einfache Alkane auswirkt.

#### Hohe Temperaturen führen zur Homolyse chemischer Bindungen

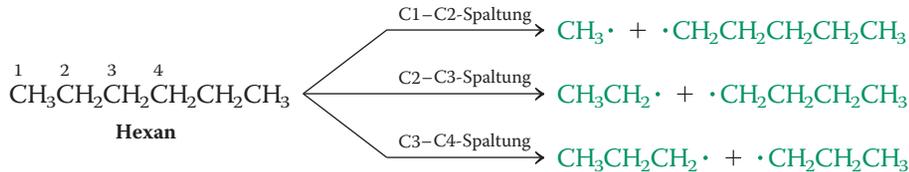
Erhitzt man Alkane auf hohe Temperaturen, werden C–H- und C–C-Bindungen aufgebrochen. Diesen Prozess bezeichnet man als **Pyrolyse**. In Abwesenheit von Sauerstoff können sich die entstandenen Radikale miteinander zu neuen höheren oder niederen Alkanen verbinden. Radikale können auch Wasserstoffatome auch von einem anderen Alkan abspalten, man spricht dann von Wasserstoffabstraktion oder von dem Kohlenstoffatom in Nachbarschaft zu einem anderen Radikalzen-

trum, wobei Alkene entstehen. Diesen Vorgang bezeichnet man als radikalische Disproportionierung.

Bei einer Pyrolyse entsteht also ein sehr kompliziertes Gemisch aus Alkanen und Alkenen. Unter bestimmten Bedingungen lässt sich die Produktverteilung bei diesen Reaktionen jedoch kontrollieren, sodass man einen hohen Anteil von Kohlenwasserstoffen mit definierter Kettenlänge erhält.

### Pyrolyse von Hexan

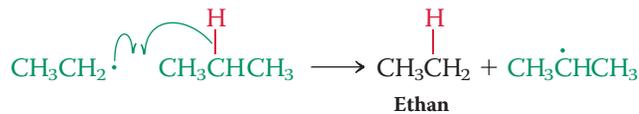
Beispiele von Spaltungen in Radikale:



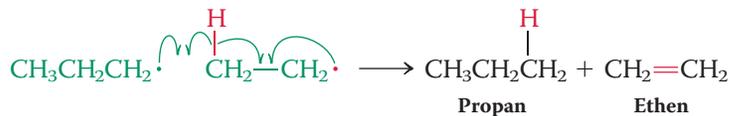
Beispiel einer Radikal-Kombination:



Beispiel einer Wasserstoff-Abstraktion:

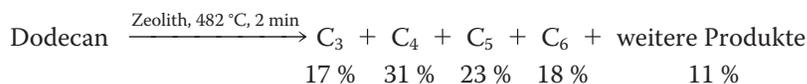


Beispiel einer Disproportionierung:



Beachten Sie in den obigen Beispielen die Verwendung von einflügeligen (Angelhaken-)Pfeilen, um die Knüpfung einer neuen kovalenten Bindung durch die Verbindung von zwei Elektronen darzustellen. Bei den Wasserstoffabspaltungen verbinden sich die Elektronen aus einer aufbrechenden Bindung mit den freien Elektronen und bilden neue Bindungen.

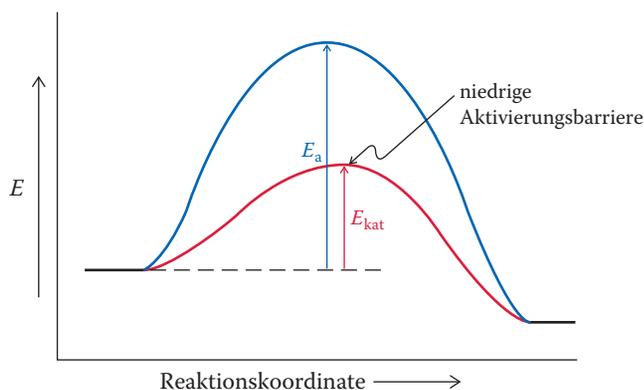
Die Steuerung solcher Prozesse verlangt häufig die Verwendung spezieller **Katalysatoren**, z. B. kristalline Natriumaluminiumsilicate, auch Zeolithe genannt. So liefert die zeolithkatalysierte Pyrolyse von Dodecan ein Gemisch, das hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen mit drei bis sechs Kohlenstoffatomen besteht.



## Die Wirkungsweise eines Katalysators

Welche Wirkung hat der Zeolith-Katalysator? Er beschleunigt die Pyrolyse, sodass der Prozess bei niedrigerer Temperatur abläuft als ohne den Katalysator. Darüber hinaus bewirkt er, dass bestimmte Produkte bevorzugt gebildet werden. Diese erhöhte Selektivität für eine Reaktion wird bei katalysierten Umsetzungen häufig beobachtet. Auf welche Weise geschieht das?

Allgemein handelt es sich bei Katalysatoren um Zusätze, die Reaktionen beschleunigen. Sie ermöglichen neue Reaktionswege, über die Reaktionspartner und Produkte ineinander umgewandelt werden, Reaktionswege, die niedrigere Aktivierungsenergien,  $E_{\text{kat}}$ , haben als solche, die ohne Katalysator zugänglich



**Abb. 3.4** Diagramm der potenziellen Energie für eine Reaktion mit und ohne Katalysator. Beide Umsetzungen sind zwar so dargestellt, als bestünden sie aus nur einem Schritt, aber besonders katalysierte Reaktionen verlaufen normalerweise über mehrstufige Reaktionswege.

sind,  $E_a$ . In Abb. 3.4 sind eine katalysierte und eine nicht katalysierte Reaktion in vereinfachter Form so dargestellt, als bestünde die Umsetzung aus einem Schritt mit nur einer Aktivierungsschwelle. Wie wir später sehen werden, verlaufen die meisten Reaktionen über mehrere Schritte. Unabhängig von der Anzahl der Schritte hat die katalysierte Variante der Reaktion aber immer deutlich niedrigere Aktivierungsenergien. Ein Katalysator wird zwar bei der Reaktion, die er unterstützt, nicht verbraucht, ist aber über die Bildung reaktiver Zwischenstufen, aus denen er schließlich regeneriert wird, aktiv an ihr beteiligt. Daher genügt eine kleine Menge des Katalysators, um eine große Menge der Reaktionspartner umzuwandeln. Katalysatoren verändern die Kinetik von Reaktionen, d. h., sie ändern die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt. Sie haben jedoch keinen Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts. Die Gesamtwerte für  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  und damit für  $\Delta G^\circ$  sind für katalysierte und nicht katalysierte Prozesse gleich: Ein Katalysator hat insgesamt *keine* Auswirkungen auf die Thermodynamik einer Reaktion.

Viele organische Reaktionen verlaufen nur in Gegenwart eines Katalysators mit brauchbarer Geschwindigkeit. Der Katalysator kann eine Säure (ein Proton), eine Base (Hydroxid), eine Metalloberfläche oder Metallverbindung oder eine komplizierte organische Verbindung sein. In der Natur übernehmen normalerweise Enzyme diese Funktion. Die von einem Katalysator induzierte Beschleunigung einer Reaktion kann viele Größenordnungen betragen. So sind enzymkatalysierte Reaktionen bekannt, die  $10^{19}$ -mal schneller ablaufen als die nicht katalysierten Prozesse. Durch die Verwendung von Katalysatoren lassen sich viele Umsetzungen bei niedrigeren Temperaturen und unter milderem Bedingungen durchführen als es sonst möglich wäre.

## Erdöl ist eine wichtige Quelle für Alkane

Das Zerlegen eines Alkans in kleinere Bruchstücke bezeichnet man als **Cracken**. Derartige Prozesse spielen in der Mineralölindustrie eine wichtige Rolle bei der Produktion von Benzin und anderen flüssigen Kraftstoffen.

Rohöl, eine dunkle, viskose Flüssigkeit, ist ein Gemisch aus mehreren Hundert verschiedenen Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich unverzweigten Alkanen, einigen verzweigten Alkanen und einem schwankenden Anteil von aromatischen Kohlenwasserstoffen. Durch Destillation werden mehrere Fraktionen mit unterschiedlichem Siedebereich erhalten. Eine typische Produktverteilung ist in Tab. 3.3 angegeben. Die Zusammensetzung des Erdöls ist aber, je nach Herkunft, großen Schwankungen unterworfen.

**Tab. 3.3** Produktverteilung bei einer typischen Rohöldestillation.

Menge (% Volumenanteil)	Sdp. (°C)	Kohlenstoffatome	Produkte
1–2	< 30	C <sub>1</sub> –C <sub>4</sub>	Erdgas, Methan, Propan, Butan, Flüssiggas (LPG)
15–30	30–200	C <sub>4</sub> –C <sub>12</sub>	Petrolether (C <sub>5,6</sub> ), Ligroin (C <sub>7</sub> ), Naphtha, Destillationsbenzin <sup>a)</sup>
5–20	200–300	C <sub>12</sub> –C <sub>15</sub>	Kerosin, leichtes Heizöl
10–40	300–400	C <sub>15</sub> –C <sub>25</sub>	Gasöl, Dieselöl, Schmieröl, Wachse, Asphalt
8–69	> 400 (nicht flüchtige Bestandteile)	> C <sub>25</sub>	Rückstandsöle, Paraffinwachse, Asphalt (Teer)

a) Hiermit bezeichnet man direkt aus Erdöl destilliertes Benzin, das nicht vorbehandelt wurde.

Um mehr von der begehrten Benzinfraktion zu erhalten, werden die höhersiedenden Öle pyrolytisch gecrackt. Das Cracken des Rückstands der Erdöldestillation ergibt etwa 30 % Gas, 50 % Benzin, 20 % Öle mit höherer molarer Masse und als Rückstand Petrolkoks.

## 3.4 Die Chlorierung von Methan: Der Radikalkettenmechanismus

Wir wissen, dass Alkane bei der Pyrolyse chemische Umwandlungen eingehen und dass diese Prozesse mit der Bildung radikalischer Zwischenstufen verbunden sind. Gehen Alkane auch andere Reaktionen ein? In diesem Abschnitt sehen wir uns an, was beim Einwirken eines Halogens (Chlor) auf ein Alkan (Methan) geschieht. Es findet eine **Chlorierung** zu den Produkten Chlormethan und Chlorwasserstoff statt, bei der wieder Radikale eine entscheidende Rolle spielen. Wir werden jeden Schritt dieser Umwandlung analysieren und den **Mechanismus** der Reaktion ermitteln.

### Chlor reagiert mit Methan zu Chlormethan

Gibt man Methan und Chlorgas im Dunkeln bei Raumtemperatur zusammen, findet keine Reaktion statt. Das Gemisch muss erst auf Temperaturen oberhalb von 300 °C erwärmt (als  $\Delta$  bezeichnet) oder mit ultraviolettem Licht (als  $h\nu$  bezeichnet) bestrahlt werden, bevor eine Reaktion eintritt. Eines der beiden ersten Produkte ist Chlormethan, das sich vom Methan durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch ein Chloratom ableitet. Daneben entsteht Chlorwasserstoff. Bei weiterer Substitution werden Dichlormethan (Methylenchlorid), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Trichlormethan (Chloroform), CHCl<sub>3</sub>, und Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff), CCl<sub>4</sub>, gebildet.

Warum kann diese Reaktion ablaufen? Ein Anhaltspunkt ergibt sich aus einer Betrachtung von  $\Delta H^\circ$ . Bei der Reaktion werden eine C–H-Bindung im Methan ( $DH^\circ = 439 \text{ kJ/mol}$ ) und eine Cl–Cl-Bindung ( $DH^\circ = 243 \text{ kJ/mol}$ ) aufgebrochen, die C–Cl-Bindung im Chlormethan ( $DH^\circ = 356 \text{ kJ/mol}$ ) und die H–Cl-Bindung ( $DH^\circ = 431 \text{ kJ/mol}$ ) neu geknüpft. Die neu gebildeten Bindungen sind also um 105 kJ/mol energieärmer als die aufgebrochenen, die Reaktion ist ausgeprägt exotherm, sie setzt Wärme frei.

### Exkurs 3.1 Nachhaltigkeit und die Bedürfnisse des 21. Jahrhunderts: „Grüne Chemie“

Erdöl und Erdgas liefern einen Großteil des Energiebedarfs der Vereinigten Staaten wie auch der meisten anderen industrialisierten Staaten der Welt. Zu den Energiequellen der USA gehörten im Jahr 2014 Gas (28 %), Öl (35 %), Kohle (18 %), Kernenergie (8 %), Wasserkraft und hydrothermale (3 %) sowie anderer erneuerbare Energien (7 %). In den vergangenen Jahren hat sich der prozentuale Verbrauch von Öl und Kohle verringert und wurde durch die steigende Nutzung von Erdgas und erneuerbaren Energien kompensiert. Importierte Erdölprodukte machen aber noch einen erheblichen Teil der US-amerikanischen Energiekosten aus, auch wenn wir erwarten, innerhalb von zehn Jahren „importneutral“ zu sein.

Diese Substanzen sind zudem Grundstoffe für weite Bereiche der chemischen Industrie in den USA: Sie werden in einfachere Kohlenwasserstoffe wie Alkene umgewandelt, die als Ausgangsverbindungen für zahllose Herstellungsprozesse dienen. Diese Wirtschaft auf der Basis von Erdöl steht jedoch vor erheblichen Problemen: Sie ist energieintensiv, erfordert oft die Entsorgung toxischer Stoffe und produziert Abfälle in Form von Nebenprodukten, Lösungsmitteln und anorganischen Salzen. Darüber hinaus ist sie nicht nachhaltig, denn die Erdölressourcen sind begrenzt.

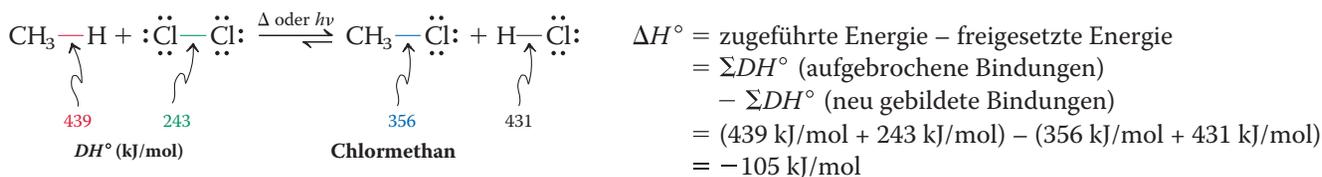
Chemiker haben darauf mit der intensiven Erforschung von alternativen Rohstoffquellen reagiert. Weniger genutzte fossile Brennstoffe wie Methan werden ebenso untersucht wie erneuerbare Rohstoffe, die im Allgemeinen aus landwirtschaftlichen Quellen stammen. Zu diesen gehören vor allem Holz, Getreide, Pflanzenteile und Pflanzenöle sowie Kohlenhydrate. Dass das Pflanzenwachstum über die Photosynthese  $\text{CO}_2$  verbraucht, ist angesichts der Besorgnis über die zunehmende Konzentration von  $\text{CO}_2$  in der Atmosphäre und ihre Langzeitwirkung auf das Weltklima er-

wünscht. Die Umwandlung dieser Rohstoffe in nützliche Produkte ist allerdings eine schwierige Aufgabe, denn im Idealfall sollten die für diese Umwandlungen entwickelten Methoden sowohl effizient als auch umweltverträglich sein. Was bedeutet das?

In den letzten zehn Jahren hat sich für Verfahren, die eine Reihe von Umweltauflagen erfüllen, der Begriff *Grüne Chemie* etabliert. Er wurde 1994 von Dr. Paul T. Anastas an der Environmental Protection Agency (EPA) der USA für chemische Abläufe geprägt, die Umweltschutz und nachhaltige Entwicklung als Ziel anstreben. Das bedeutet insbesondere den Schutz vor Umweltverschmutzung, indem die Verwendung oder Erzeugung gefährlicher Stoffe in der Entwicklung, Herstellung und Anwendung chemischer Produkte verringert oder vermieden wird und anstelle von Chemikalien auf der Basis von Erdöl natürlich hergestellte Produkte verwendet werden. Zu den Richtlinien der Grünen Chemie gehören:

1. Es ist besser, Abfall zu vermeiden als ihn anschließend entsorgen zu müssen.
2. Bei Synthesemethoden sollten möglichst alle Ausgangsverbindungen in die Endprodukte eingebaut werden („Atomökonomie“).
3. In Reaktionen sollten Substanzen verwendet und erzeugt werden, die die gewünschte Wirkung haben, aber nur geringe oder gar keine Toxizität besitzen.
4. Der Energieaufwand sollte so gering wie möglich sein, indem Umsetzungen bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck durchgeführt werden.
5. Rohstoffe sollten erneuerbar sein.
6. Katalytische Reaktionen sind besser als stöchiometrische.

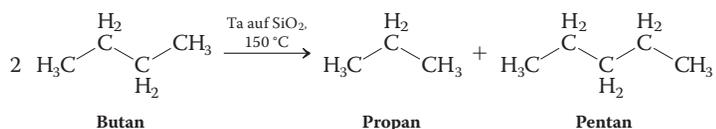
(Fortsetzung auf nächster Seite)



Um ein Gefühl dafür zu bekommen, wie weit das Gleichgewicht  $K$  für die obige Reaktion auf der rechten Seite liegt, müssen wir dessen freie Enthalpie  $\Delta G^\circ = -2.303RT \log K$  betrachten, wie es in Abschn. 2.1 beschrieben ist. Da  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ , benötigen wir zur Bewertung von  $K$  eine Schätzung der Entropie  $\Delta S^\circ$ . Glücklicherweise können wir für Reaktionen, in denen auf beiden Seiten der Gleichung gleich viele Moleküle stehen, sicher annehmen, dass  $\Delta S^\circ$  annähernd null ist (tatsächlich beträgt sie für diese Reaktion  $\approx +3 \text{ J}/(\text{K mol})$ ). Demnach ist  $\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ \approx -1.36 \log K$  (bei  $25^\circ\text{C}$ ,  $298 \text{ K}$ ) und  $K = 10^{25/1.36} \approx 10^{18}$ . Anders ausgedrückt: Das Gleichgewicht liegt um Größenordnungen rechts.

Warum läuft dann die thermische Chlorierung von Methan nicht bei Raumtemperatur ab? Die Tatsache, dass eine Reaktion exotherm ist, bedeutet nicht notwendigerweise, dass sie schnell oder spontan abläuft. Erinnern wir uns daran (Abschn. 2.1), dass die Geschwindigkeit einer Reaktion von der Aktivierungsener-

Ein Beispiel für ein umweltfreundliches Verfahren zum Cracken von Erdöl ist die jüngste Entdeckung eines katalytischen Prozesses, der lineare Alkane mit guter Selektivität in ihre höheren und niedrigeren Homologen überführt. So geht Butan, das bei 150 °C über einen Tantal-Katalysator auf einem Siliciumdioxidträger geleitet wird, eine Metathese (*metatithenai*, griech. umgruppieren) hauptsächlich zu Propan und Pentan ein:



Bei diesem Verfahren entsteht kein Abfall, es ist vollkommen atomökonomisch, ungiftig, läuft bei sehr viel niedrigerer Temperatur ab als das herkömmliche Cracken und ist katalytisch; damit erfüllt es alle Bedingungen einer umweltfreundlichen Umsetzung. Methoden wie diese sind ein neues Paradigma für die chemische Praxis im 21. Jahrhundert.



Die Alyeska Pipeline Marine Terminal, Valdez Alaska (USA). Alaska ist nach Texas der größte Ölproduzent in den Vereinigten Staaten. [Quelle: Accent Alaska.com/Alamy Stock Photo.]

gie abhängt. In diesem Fall muss die Aktivierungsenergie offensichtlich recht groß sein. Woher kommt das, und warum läuft die Reaktion bei Bestrahlung *doch* bei Raumtemperatur ab? Diese Fragen lassen sich nur über eine Untersuchung des Mechanismus der Reaktion beantworten.

## Aus dem Mechanismus ergeben sich die erforderlichen Reaktionsbedingungen

Ein **Mechanismus** ist die detaillierte Schritt-für-Schritt-Beschreibung aller Änderungen von Bindungen, die bei einer Reaktion stattfinden (Abschn. 1.1). Sogar einfache Reaktionen können aus mehreren Einzelschritten bestehen. Der Mechanismus zeigt die Reihenfolge, in der Bindungen gebrochen und neu gebildet werden, ebenso die Energieänderungen, die mit jedem Schritt verbunden sind. Diese Information ist von großem Nutzen, um die Reaktionen komplexer Moleküle zu analysieren und um die Versuchsbedingungen zu verstehen, die die Reaktion benötigt, sowie um Wege aufzuzeigen, um die Reaktion zu modifizieren oder das Ergebnis eines chemischen Prozesses zu verbessern.

Der Mechanismus der Chlorierung von Methan besteht in Übereinstimmung mit dem Mechanismus der meisten radikalischen Reaktionen aus drei Schritten: Start, Kettenfortpflanzung und Abbruch. Lassen Sie uns diese Schritte und den experimentellen Nachweis für jeden von ihnen genauer betrachten.

## Die Chlorierung von Methan Schritt für Schritt analysiert

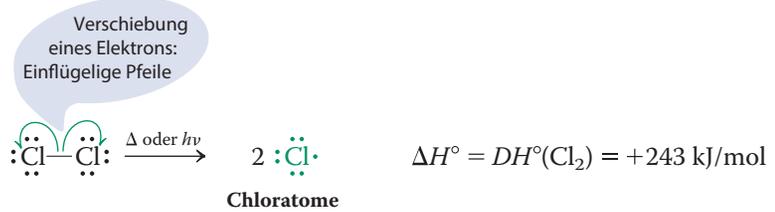
**Experimentelle Beobachtung.** Wie bereits gesagt wurde, läuft eine Chlorierung ab, wenn ein Gemisch aus  $\text{CH}_4$  und  $\text{Cl}_2$  entweder auf 300 °C erhitzt oder mit Licht bestrahlt wird. Unter diesen Bedingungen ist Methan selbst völlig stabil, aber  $\text{Cl}_2$  unterliegt einer Homolyse in zwei Chloratome.

**Interpretation.** Der erste Schritt im Mechanismus der Chlorierung von Methan ist die durch Wärme oder Licht induzierte homolytische Spaltung der Cl–Cl-Bindung (die in diesem Fall mit  $DH^\circ = 243 \text{ kJ/mol}$  die schwächste Bindung im Ausgangsgemisch ist). Dieses Ereignis ist notwendig, um den Chlorierungsprozess in Gang

In diesem und den folgenden Schemata sind alle Radikale und freien Atome in grün wiedergegeben.

zu setzen und wird daher als **Kettenstart** bezeichnet. In diesem Schritt entstehen reaktive Spezies (in diesem Fall Chloratome), die die nachfolgenden Schritte der Gesamtreaktion ermöglichen.

**Kettenstart** Homolytische Spaltung der Cl–Cl-Bindung:



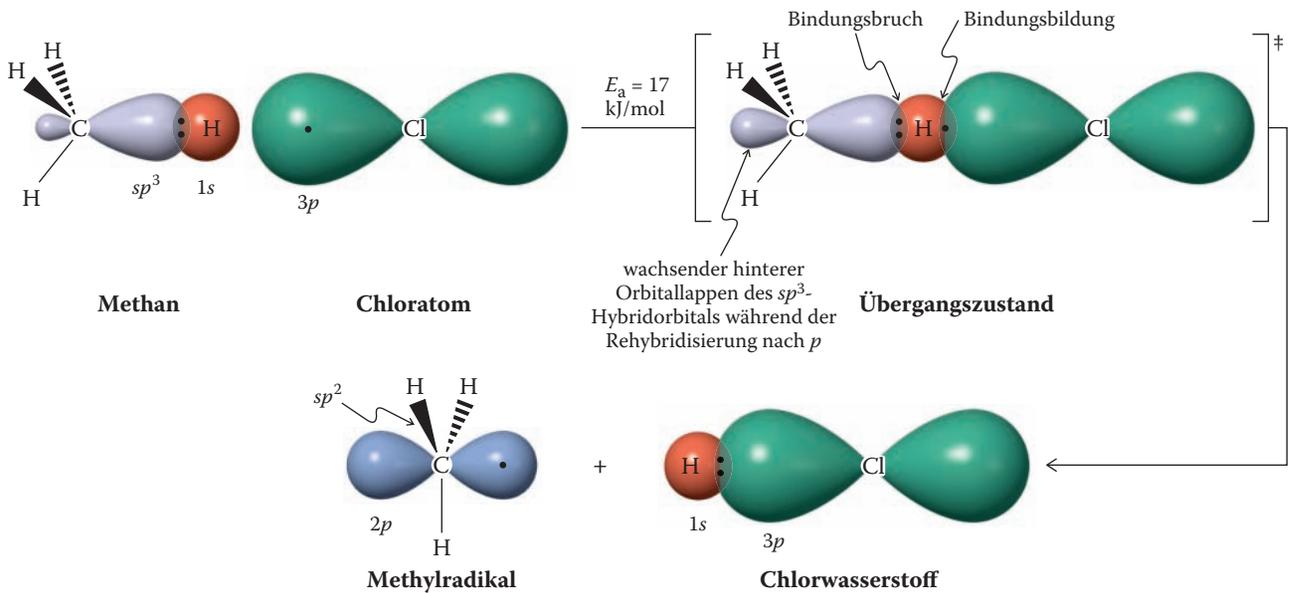
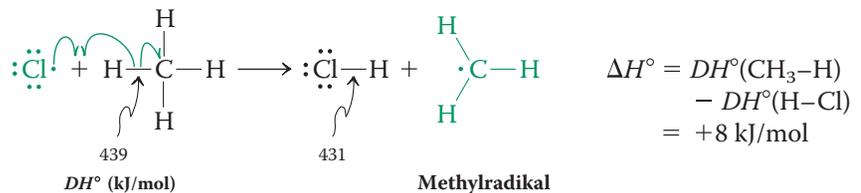
**Experimentelle Beobachtung.** Es genügen relativ wenige Startereignisse (z. B. Lichtphotonen), um sehr viele Methan- und Chlormoleküle in die Produkte umwandeln zu können.

**Interpretation.** Wenn der Kettenstart stattgefunden hat, sind die nachfolgenden Schritte im Mechanismus selbsterhaltend oder selbstfortpflanzend, d. h., sie können viele Male ablaufen, ohne dass weitere Chloratome aus der Homolyse von Cl<sub>2</sub> zugefügt werden müssen. Diese Bedingung erfüllen zwei **Kettenfortpflanzungsschritte**. Im ersten Schritt greift ein Chloratom Methan an und abstrahiert ein Wasserstoffatom. Dabei entstehen Chlorwasserstoff und ein Methylradikal.

**Achtung!**

An den ionischen Reaktionen in Kap. 2 waren geladene Spezies wie das Chlorid-Ion  $:\ddot{\text{Cl}}:^-$  beteiligt. Die hier besprochenen radikalischen Reaktionen verlaufen dagegen über neutrale Radikale wie das Chloratom,  $:\ddot{\text{Cl}} \cdot$ . Schreiben Sie dem Halogenatom in einer radikalischen Reaktion keine negative Ladung zu!

**Kettenfortpflanzungsschritt 1** Abstraktion eines H-Atoms durch  $:\ddot{\text{Cl}} \cdot$



**Abb. 3.5** Angenäherte Darstellung der Orbitale für die Abspaltung eines Wasserstoffatoms durch ein Chloratom, die zu einem Methylradikal und Chlorwasserstoff führt. Beachten Sie die Rehybridisierung am Koh-

lenstoffatom im planaren Methylradikal. Die drei freien Elektronenpaare am Chloratom wurden weggelassen. Die Orbitale sind nicht maßstabsgetreu gezeichnet. Das Symbol ‡ kennzeichnet den Übergangszustand.