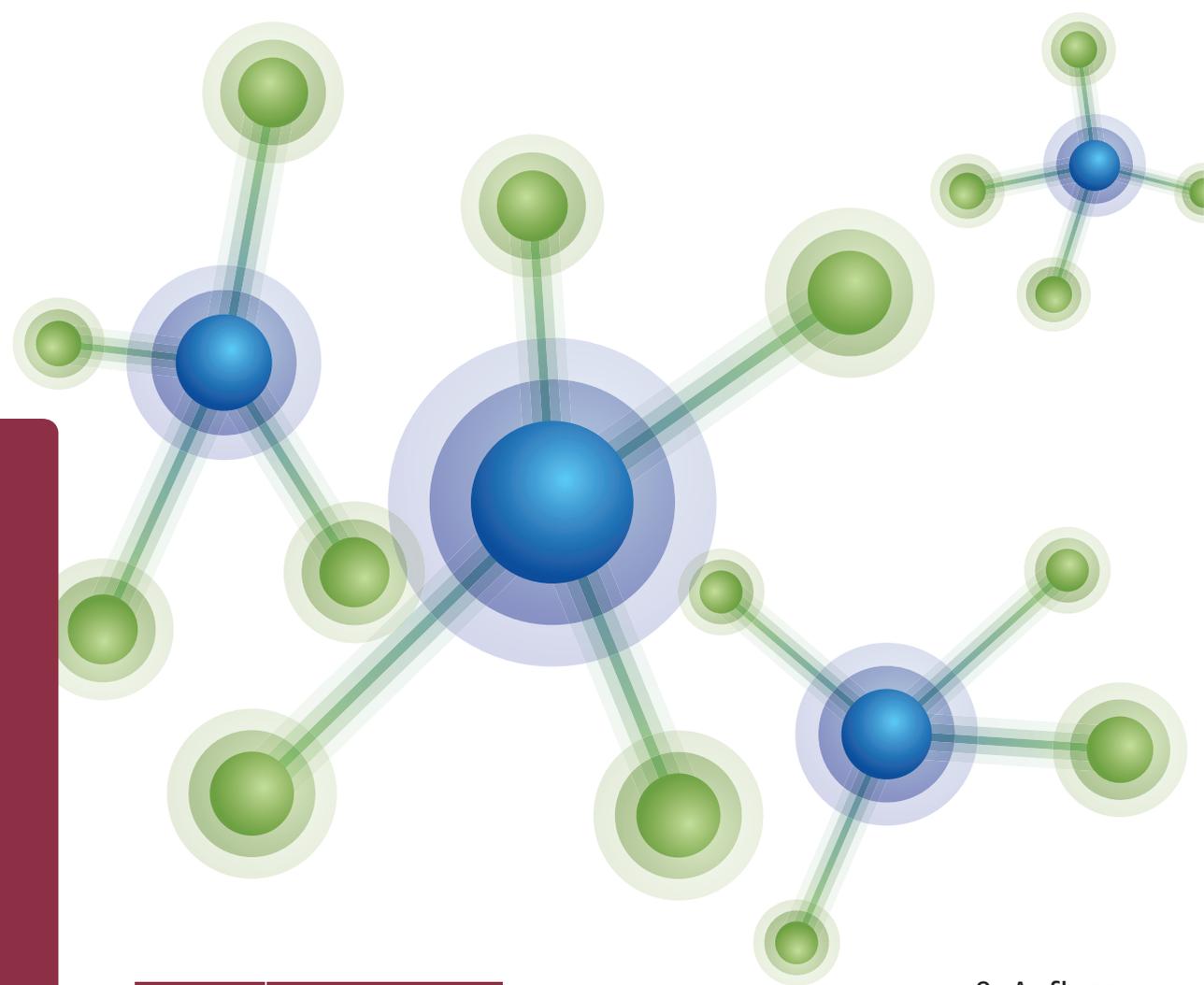


# Eberhard Ehlers

# Chemie II

Kurzlehrbuch

Organische Chemie für Pharmazeuten



Deutscher  
Apotheker Verlag

9. Auflage





Eberhard Ehlers

---

# Chemie II

Kurzlehrbuch

Organische Chemie für Pharmazeuten

Eberhard Ehlers, Hofheim/Taunus

9., überarbeitete und erweiterte Auflage  
mit 95 Abbildungen und 97 Tabellen



Deutscher  
Apotheker Verlag

**Anschrift des Autors**

Prof. Dr. Eberhard Ehlers  
Lorsbacher Str. 54B  
65719 Hofheim/Taunus

**Zuschriften an**

lektorat@dav-medien.de

Die in diesem Werk aufgeführten Angaben wurden sorgfältig geprüft. Dennoch können Autor und Verlag keine Gewähr für deren Richtigkeit übernehmen.

Ein Markenzeichen kann markenrechtlich geschützt sein, auch wenn ein Hinweis auf etwa bestehende Schutzrechte fehlt.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet unter <https://portal.dnb.de> abrufbar.

Jede Verwertung des Werkes außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Übersetzungen, Nachdrucke, Mikroverfilmungen oder vergleichbare Verfahren sowie für die Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen.

9., überarbeitete und erweiterte Auflage 2018

ISBN 978-3-7692-6224-7 (Print)

ISBN 978-3-7692-7041-9 (E-Book, PDF)

© 2018 Deutscher Apotheker Verlag  
Birkenwaldstr. 44, 70191 Stuttgart  
[www.deutscher-apotheker-verlag.de](http://www.deutscher-apotheker-verlag.de)  
Printed in Germany

Satz: primustype R. Hurler GmbH, Notzingen

Druck und Bindung: Kösel, Krugzell

Umschlaggestaltung: deblik, Berlin

# Vorwort

Die novellierte Approbationsordnung (AAppO) vom 14. Dezember 2000 verlangt im 1. Abschnitt der Pharmazeutischen Prüfung Kenntnisse über „Allgemeine, anorganische und organische Chemie“, wobei die pharmazeutische Relevanz des betreffenden Teilgebietes ein wichtiger Bestandteil der Prüfungsanforderungen ist (Anlage 13 AAppO).

Die beiden Themen der allgemeinen und anorganischen Chemie sind Gegenstand des Bandes Chemie I. Die Themenbereiche der organischen Chemie sind Gegenstand des vorliegenden Bandes Chemie II, der demzufolge mit Kapitel 3 beginnt. Die Gliederung der Chemie II erfolgt in Anlehnung an den aktuellen Gegenstandskatalog des Instituts für medizinische und pharmazeutische Prüfungsfragen (IMPP).

Der Text der neuen Auflage der Chemie II wurde komplett überarbeitet, gestrafft und den Themenschwerpunkten der aktuellen Multiple-Choice-Prüfungen angepasst. Ein neues Kapitel über photochemische Reaktionen wurde hinzugefügt. Der Säure-Base-Theorie in der organischen Chemie ist wiederum ein eigenständiges Kapitel gewidmet.

Wichtige Abschnitte des Textes – in Form grau unterlegter Textstellen – dienen dazu, wichtige Themenschwerpunkte des umfangreichen Lernstoffes komprimiert und gezielt wiederholen zu können. Querverweise auf „Chemie II-Prüfungsfragen“ mit den originalen MC-Fragen bis zum Frühjahr 2013 – kenntlich gemacht durch Angabe der Fragennummer – sollen dazu dienen, rasch zu erkennen, in welcher Art und Weise einzelne Prüfungsinhalte abgefragt werden.

Mein Dank gilt Kolleginnen und Kollegen, aber auch vielen Studierenden der Pharmazie für ihre wertvollen Anregungen und Hinweise zur Überarbeitung des Textes. Besonders danken möchte ich dem Lektorat des Deutschen Apotheker Verlages für die vertrauensvolle Zusammenarbeit und tatkräftige Unterstützung. Das Lektorat hat entscheidend dazu beigetragen, dass die aktuelle Auflage der Chemie II den Prüfungskandidaten frühzeitig zur Verfügung steht.

Ich hoffe, dass die neue Auflage der Chemie II den Studierenden der Pharmazie bei ihren Prüfungsvorbereitungen wieder wertvolle Dienste leisten kann. Ich wünsche allen hierzu viel Erfolg.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b> .....	<b>V</b>
----------------------	----------

## **3 Organische Chemie**

<b>3.1 Chemische Bindung</b> .....	<b>3</b>
3.1.1 Orbitale, deren Hybridisierung und Überlappung .....	3
3.1.2 Einfachbindungen .....	12
3.1.3 Doppelbindungen .....	13
3.1.4 Dreifachbindungen .....	15
3.1.5 Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen .....	16
3.1.6 Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen und Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen .....	17
3.1.7 Bindungsparameter .....	18
3.1.8 Bindungspolarität .....	22
3.1.9 Elektronendelokalisierung .....	24
3.1.10 Aromatischer Zustand .....	31
3.1.11 Reaktive Zwischenstufen .....	46
3.1.12 Elementaranalyse und Molekularformel .....	53
<b>3.2 Chemische Reaktionstypen</b> .....	<b>54</b>
3.2.1 Syntheseplanung organischer Stoffe .....	54
3.2.2 Methoden zur Untersuchung von Reaktionsabläufen .....	56
3.2.3 Klassifizierung organisch chemischer Reaktionen .....	58
3.2.4 Radikalische Substitution .....	60
3.2.5 Nucleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoff .....	68
3.2.6 Elektrophile Substitution an Aromaten und Heteroaromaten .....	85
3.2.7 Nucleophile Substitution an Aromaten und Heteroaromaten .....	102
3.2.8 Nucleophile Substitution an Acylverbindungen .....	109
3.2.9 Elektrophile Substitution am gesättigten Kohlenstoff .....	111

3.2.10	Eliminierungen unter Bildung von C,C-Mehrfachbindungen .....	113
3.2.11	Elektrophile Addition an C,C-Mehrfachbindungen .....	132
3.2.12	Nucleophile Addition an C,C-Mehrfachbindungen .....	143
3.2.13	Radikalische Addition an C,C-Mehrfachbindungen .....	148
3.2.14	Pericyclische Reaktionen .....	150
3.2.15	Nucleophile Addition an Carbonylverbindungen .....	170
3.2.16	Anionotrope, kationotrope und radikalische Umlagerungen .....	190
3.2.17	Umlagerungen an Aromaten .....	208
3.2.18	Oxidationsreaktionen .....	211
3.2.19	Reduktionsreaktionen .....	226
3.2.20	Photochemie .....	241
<b>3.3</b>	<b>Stereochemie .....</b>	<b>244</b>
3.3.1	Ausgewählte Begriffe der Stereochemie .....	244
3.3.2	Chemische Reaktionen und Stereoisomerie .....	250
3.3.3	Graphische Darstellung von Stereoisomeren .....	252
3.3.4	Nomenklatur von Konfigurationsisomeren .....	256
3.3.5	Konformationsisomerie von Alkanen und Dienen .....	263
3.3.6	Stereochemie von Cycloalkanen .....	266
3.3.7	Spiegelbildisomerie mit zentraler Chiralität .....	272
3.3.8	Spiegelbildisomerie ohne asymmetrisches C-Atom .....	282
3.3.9	Spiegelbildisomerie an Heteroatomen .....	285
3.3.10	Trennmethoden von Konfigurationsisomeren .....	286
3.3.11	Geometrische Isomerie an Doppelbindungssystemen .....	288
3.3.12	Geometrische Isomerie an Cycloalkanen .....	292
<b>3.4</b>	<b>Alkane, Cycloalkane .....</b>	<b>297</b>
3.4.1	Struktur und Nomenklatur .....	297
3.4.2	Stereochemie der Alkane und Cycloalkane .....	302
3.4.3	Physikalische Eigenschaften von Alkanen und Cycloalkanen .....	302
3.4.4	Darstellung und Reaktionen von Alkanen .....	303
3.4.5	Darstellung und Reaktionen von Cycloalkanen .....	305
<b>3.5</b>	<b>Alkene, Alkine, Diene und Polyene .....</b>	<b>308</b>
3.5.1	Struktur und Nomenklatur .....	308
3.5.2	Molekülbau von Alkenen, Dienen und Alkinen .....	311
3.5.3	Darstellung von Alkenen .....	311
3.5.4	Reaktionen von Alkenen .....	316
3.5.5	Darstellung und Reaktionen von Dienen .....	319
3.5.6	Darstellung von Alkinen .....	320
3.5.7	Reaktionen von Alkinen .....	320
<b>3.6</b>	<b>Aromatische Kohlenwasserstoffe .....</b>	<b>325</b>
3.6.1	Nomenklatur .....	325

3.6.2	Struktur und chemische Eigenschaften.....	329
3.6.3	Gewinnung und Synthese.....	330
3.6.4	Chemische Eigenschaften und Reaktionen .....	330
3.6.5	Substituenteneffekte und Syntheseplanung .....	349
<b>3.7</b>	<b>Halogenkohlenwasserstoffe .....</b>	<b>351</b>
3.7.1	Nomenklatur .....	351
3.7.2	Darstellung von Alkylhalogeniden .....	352
3.7.3	Eigenschaften und Verwendung von Alkylhalogeniden .....	356
3.7.4	Reaktionen von Alkylhalogeniden.....	358
3.7.5	Darstellung und Reaktionen von Arylhalogeniden .....	360
<b>3.8</b>	<b>Metallorganische Verbindungen .....</b>	<b>362</b>
3.8.1	Bindungstypen und Nomenklatur.....	362
3.8.2	Herstellung metallorganischer Verbindungen.....	363
3.8.3	Reaktionen von metallorganischen Verbindungen.....	366
<b>3.9</b>	<b>Alkohole, Phenole, Ether, Chinone .....</b>	<b>376</b>
3.9.1	Strukturen und Nomenklatur.....	376
3.9.2	Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen von Alkoholen .....	382
3.9.3	Ester anorganischer Säuren .....	390
3.9.4	Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen von Phenolen.....	392
3.9.5	Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen von Chinonen.....	395
3.9.6	Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen von Ethern und Oxiranen .....	399
<b>3.10</b>	<b>Stickstoffverbindungen .....</b>	<b>407</b>
3.10.1	Struktur und Nomenklatur von Aminen .....	407
3.10.2	Darstellung und Eigenschaften von Aminen.....	411
3.10.3	Reaktionen von Aminen.....	417
3.10.4	Von Aminen abgeleitete Stoffklassen und weitere Stickstoff- verbindungen .....	423
3.10.5	Darstellung und Reaktionen von Diazoverbindungen .....	426
3.10.6	Darstellung und Reaktionen von Diazoniumsalzen .....	428
3.10.7	Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen von Nitroverbindungen ...	435
3.10.8	Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen von Nitroverbindungen .....	439
<b>3.11</b>	<b>Schwefelverbindungen .....</b>	<b>440</b>
3.11.1	Nomenklatur, Struktur und Bindungsverhältnisse von Schwefel- verbindungen .....	440
3.11.2	Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen von Thiolen und Disulfiden .....	444
3.11.3	Darstellung und Reaktionen von Sulfiden, Sulfoxiden und Sulfonen ...	446

3.11.4	Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen von Sulfonsäuren und ihren Derivaten.....	448
3.11.5	Thioderivate der Kohlensäure.....	451
<b>3.12</b>	<b>Aldehyde und Ketone .....</b>	<b>453</b>
3.12.1	Nomenklatur von Carbonylverbindungen.....	453
3.12.2	Darstellung von Aldehyden und Ketonen.....	457
3.12.3	Eigenschaften von Carbonylverbindungen.....	462
3.12.4	Reaktionen von Carbonylverbindungen.....	467
3.12.5	Reaktionen von Carbonylverbindungen mit Basen.....	468
3.12.6	Reaktionen von Carbonylverbindungen mit CH-aciden Verbindungen.....	476
3.12.7	Reaktionen von Carbonylverbindungen mit Hydridionen.....	487
<b>3.13</b>	<b>Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate .....</b>	<b>491</b>
3.13.1	Struktur und Nomenklatur.....	491
3.13.2	Darstellung und Eigenschaften von Carbonsäuren.....	502
3.13.3	Reaktionen von Carbonsäuren.....	511
3.13.4	Darstellung und Reaktionen von Carbonsäurehalogeniden.....	513
3.13.5	Darstellung und Reaktionen von Carbonsäureanhydriden und Ketenen.....	515
3.13.6	Darstellung und Reaktionen von Carbonsäureestern.....	517
3.13.7	Darstellung und Reaktionen von Carbonsäureamiden.....	525
3.13.8	Darstellung und Reaktionen von Carbonitrilen (Nitrilen).....	527
3.13.9	Derivate der Kohlensäure.....	530
<b>3.14</b>	<b>Hydroxycarbonsäuren und Ketocarbonsäuren .....</b>	<b>534</b>
3.14.1	Nomenklatur der Säuren und Salze.....	534
3.14.2	Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen von Hydroxycarbonsäuren.....	537
3.14.3	Darstellung und Reaktionsverhalten von Lactonen und Lactamen... ..	541
3.14.4	Darstellung von Ketocarbonsäuren.....	543
3.14.5	Reaktionsverhalten von Ketocarbonsäuren.....	549
3.14.6	Reaktionen von CH-aciden Carbonsäure-Derivaten.....	551
<b>3.15</b>	<b>Heterocyclen (Heterene).....</b>	<b>558</b>
3.15.1	Struktur und Nomenklatur.....	558
3.15.2	Eigenschaften von Heterocyclen.....	563
3.15.3	Darstellung von Heteroaromaten.....	568
3.15.4	Reaktionen von Heteroaromaten.....	577
<b>3.16</b>	<b>Kohlenhydrate.....</b>	<b>585</b>
3.16.1	Definition, Einteilung und Nomenklatur.....	585
3.16.2	Stereochemie der Kohlenhydrate.....	588
3.16.3	Reaktionen der Monosaccharide.....	593

3.16.4	Aufbau und Abbau von Kohlenhydraten .....	601
3.16.5	Ausgewählte Monosaccharide .....	602
3.16.6	Ausgewählte Oligosaccharide und Polysaccharide .....	604
<b>3.17</b>	<b>Aminosäuren und Peptide .....</b>	<b>611</b>
3.17.1	Einteilung, Nomenklatur und Stereochemie von Aminosäuren .....	611
3.17.2	Eigenschaften von $\alpha$ -Aminosäuren .....	614
3.17.3	Darstellung und Reaktionsverhalten von Aminosäuren .....	617
3.17.4	Grundzüge der Peptidchemie .....	623
<b>3.18</b>	<b>Synthetische Polymere .....</b>	<b>631</b>
3.18.1	Grundbegriffe der Polymerchemie .....	631
3.18.2	Synthese von Polymeren (Polyreaktionen) .....	633
3.18.3	Klassifizierung von Polymeren .....	643
<b>3.19</b>	<b>Säuren und Basen der organischen Chemie .....</b>	<b>644</b>
3.19.1	Klassifizierung saurer und basischer Stoffe .....	644
3.19.2	Acidität von Carbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Ketocarbonsäuren und Sulfonsäuren .....	645
3.19.3	Säure-Base-Verhalten von Alkoholen, Phenolen, Enolen und Ethern .....	651
3.19.4	SH-acide, NH-acide und CH-acide Verbindungen .....	654
3.19.5	Basizität von Aminen, Amiden und Amidinen .....	657
3.19.6	Basizität stickstoffhaltiger Heterocyclen .....	662

## ANHANG

<b>Verzeichnis der Wortabkürzungen .....</b>	<b>666</b>
<b>Verzeichnis der Zeichen und Symbole .....</b>	<b>669</b>
<b>Sachregister .....</b>	<b>673</b>
<b>Der Autor .....</b>	<b>740</b>



# **3 Organische Chemie**

3



## 3.1 Chemische Bindung

(siehe auch Ehlers, **Chemie I**, ►Kap. 1.4)

### 3.1.1 Orbitale, deren Hybridisierung und Überlappung

#### 3.1.1.1 Atomorbitale

Als Folge der *Heisenbergschen Unschärferelation* lassen sich Ort und Impuls eines Elektrons *nicht gleichzeitig exakt* ermitteln. Man ist lediglich in der Lage, einen räumlichen Bereich in der Umgebung des Atomkerns anzugeben, in dem sich ein Elektron mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit aufhält.

Die räumliche Wahrscheinlichkeitsverteilung des Elektrons kann quasi als eine über das Atom verteilte negative „*Ladungswolke*“ angesehen werden, wobei die Wolke an den Stellen größter Aufenthaltswahrscheinlichkeit ihre größte Dichte besitzt.

Die *mathematische Darstellung* dieser „*Aufenthaltswahrscheinlichkeit*“ hat die gleiche Form wie die einer Welle. Deshalb kann eine Wellenbewegung als Modell benutzt werden, um Elektronendichteverteilungen in einem Atom zu veranschaulichen.

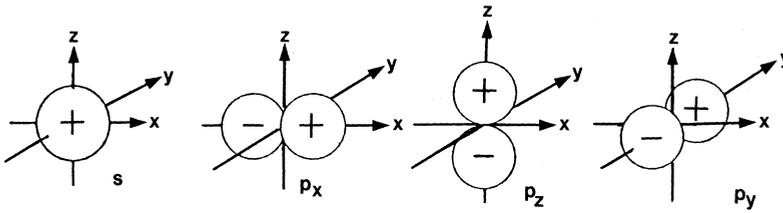
Grundlage dieses *wellenmechanischen Atommodells*, d. h. der Beschreibung der Elektronenbewegung als Welle, ist die *Schrödinger-Gleichung*. Mit ihr werden die **Wellenfunktionen**  $\psi$  für Elektronen berechnet.

Zu jeder Wellenfunktion gehört ein Energiebetrag und eine Aussage über den *Aufenthaltsbereich* (Ladungsdichteverteilung) des betreffenden Elektrons im Raum um den Atomkern.

Wellenfunktionen, die Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind, heißen **Eigenfunktionen** oder **Atomorbitale** (AO). Ein Atomorbital entspricht einem *stationären Zustand* im Bohrschen Atommodell.

Die Wellenfunktion  $\Psi$  selbst besitzt keine anschauliche Bedeutung, jedoch ist das Betragsquadrat  $|\Psi|^2$  ein Maß für die Wahrscheinlichkeit (*Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte*), das Elektron in einem bestimmten Raumabschnitt um den Atomkern vorzufinden.

Eine anschauliche Vorstellung von Atomorbitalen vermittelt folgendes Gedankenexperiment: Wäre man in der Lage, den momentanen Aufenthaltsort eines Elektrons über einen längeren Zeitraum zu beobachten – dies ist aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation grundsätzlich nicht möglich – und könnte man dies graphisch festhalten, so würde sich für jedes Atomorbital eine negative „*Ladungswolke*“ (*Elektro-*



o **Abb. 3.1 Atomorbitale der L-Schale**

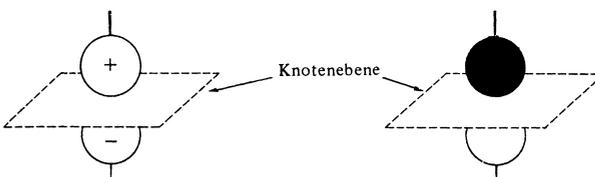
(+ und - sind arithmetische Zeichen, die mit der Wellenfunktion zusammenhängen; sie stellen keine elektrischen Ladungen dar)

*endichteverteilung*) ergeben, wie sie zum Beispiel in oAbb. 3.1 für die Elektronen der L-Schale (Hauptquantenzahl  $n=2$ ) schematisch dargestellt sind.

Solche Ladungswolken besitzen nach außen hin keine scharfen Grenzen. Man kann jedoch eine Fläche konstanter Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die sog. *Bindungssphäre*, einzeichnen, innerhalb derer das Elektron z. B. mit 90–99%iger Wahrscheinlichkeit anzutreffen ist. Meistens verzichtet man auf eine räumliche Darstellung der Orbitale und zeichnet nur wie in oAbb. 3.1 die Bindungssphäre im Schnitt.

Wellenfunktionen  $\Psi$ , die Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind, heißen Orbitale, wobei die Größe  $\Psi^2$  proportional zur Ladungsdichte des Elektrons ist. Stark vereinfacht kann ein Atomorbital als „Aufenthaltsraum für Elektronen“ aufgefasst und durch Konturen festgelegt werden, innerhalb derer das Elektron eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzt. Man sagt, ein Elektron besetzt ein Orbital, und meint damit, dass es durch eine Wellenfunktion beschrieben werden kann. Ein Orbital ist durch die Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $m$  charakterisiert und kann maximal zwei Elektronen aufnehmen, sofern sie antiparallelen Spin haben. Zu jedem Orbital gehört ein definierter Energiezustand.

Ein **s-Orbital** besitzt eine sphärische, kugelsymmetrische Ladungsdichteverteilung; **p-Orbitale** sind hantelförmige Gebilde, deren beide Hälften durch eine *Knotenfläche* voneinander getrennt sind, wie dies oAbb. 3.2 veranschaulicht. Die Wahrscheinlichkeit ein Elektron innerhalb dieser Knotenfläche anzutreffen ist gleich Null. Das positive und negative Zeichen bzw. die unterschiedliche Schattierung der beiden Orbitalappen soll die entgegengesetzten Phasen der Wellenfunktion symbolisieren. Die arithmetischen Zeichen bestimmen, wie sich zwei oder mehr Wellenfunktionen miteinander kombinieren lassen und wie sie bei der Bindungsbildung miteinander in Wechselwirkung treten.



o **Abb. 3.2 Schematische Darstellung eines p-Orbitals**

Für jede Hauptquantenzahl existiert nur *ein* s-Orbital. Demgegenüber gibt es – beginnend mit  $n = 2$  – für jede Hauptquantenzahl jeweils *drei* p-Orbitale, die längs den Achsen eines rechtwinkligen Koordinatensystems orientiert sind und deshalb als  $p_x$ -,  $p_y$ - bzw.  $p_z$ -Orbital bezeichnet werden.

Bei den Elementen höherer Perioden wie z. B. Phosphor oder Schwefel können auch **d-Orbitale** an den Bindungen beteiligt sein (bzgl. der *Bindungsverhältnisse des Schwefels* siehe ▶ Kap. 3.11.1.2).

### 3.1.1.2 Molekülorbitale

In einem Molekül werden die einzelnen Atome durch **Kovalenzbindungen** (*Atombindungen*) zusammengehalten, wobei ein *Elektronenpaar*, das zwei Atomen *gemeinsam* angehört, eine *kovalente Einfachbindung* zwischen diesen Atomen herbeiführt. Zwei oder drei gemeinsam genutzte Elektronenpaare ergeben *Doppel-* bzw. *Dreifachbindungen*.

Molekülstrukturen werden dabei als **Valenzstrichformeln** (*Lewis-Formeln*) gezeichnet, wobei jeder *Bindungsstrich* zwischen zwei Atomen ein gemeinsames Elektronenpaar symbolisiert. Auch freie Elektronenpaare an einem Atom werden in den Lewis-Formeln durch einen Strich kenntlich gemacht [vgl. **MC-Frage Nr. 22**].

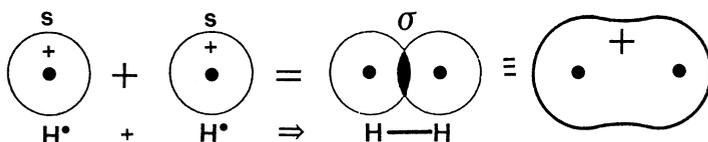
Nach dem Konzept der Behandlung von **Atomorbitalen (AO)** als Wellenfunktionen kommt eine solche *Kovalenzbindung* nun dadurch zustande, dass sich zwei AO zu einem **Molekülorbital (MO)** durchdringen. Es entsteht durch *Überlappung* zweier einfach besetzter AO eine neue „Elektronenwolke“, die beide Atomkerne umhüllt und die das bindende Elektronenpaar enthält. • Abb. 3.3 zeigt diesen Vorgang für die Bildung des Wasserstoffmoleküls ( $H_2$ ) aus zwei isolierten Wasserstoffatomen.

Die aus der Orbitalüberlappung resultierende Bindung ist umso stärker, je weitgehender sich die beiden AO durchdringen und je stärker das bindende Elektronenpaar auf den Raum zwischen beiden Kernen konzentriert ist (siehe auch ▶ Kap. 3.1.1.4).

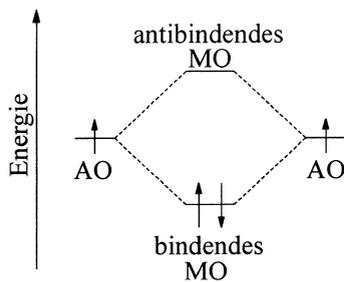
Für Molekülorbitale gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten (Pauli-Prinzip, Hundesche Regel) wie für Atomorbitale. Auch ein Molekülorbital kann nur mit maximal zwei Elektronen besetzt werden, sofern diese beiden Elektronen antiparallelen Spin besitzen.

Nach einer Modellvorstellung lassen sich Molekülorbitale näherungsweise durch *lineare Kombination* (Addition oder Subtraktion) atomarer Ein-Elektronen-AO konstruieren (**LCAO-Näherung**).

Die lineare Kombination zweier AO mit gleichem Vorzeichen (*Addition der Eigenfunktionen*) liefert ein MO mit einer erhöhten Elektronendichte zwischen den Atomrümpfen. Ein solches MO wird aufgrund seiner höheren Stabilität (geringeren Energie)



• Abb. 3.3 Bildung des Wasserstoffmoleküls durch Überlappung der 1s-Orbitale zweier Wasserstoffatome



• **Abb. 3.4 Bildung von Molekülorbitalen durch lineare Kombination zweier Atomorbitale (die Pfeile symbolisieren Elektronen)**

zwischen den betreffenden Atomen. Antibindende Orbitale werden häufig mit einem Stern \* gekennzeichnet.

Aufgrund der *Regel der Orbitalerhaltung* resultiert aus der linearen Kombination von Atomorbitalen stets die gleiche Anzahl von Molekülorbitalen. Mit anderen Worten, bei der Überlagerung von Atomorbitalen bleibt die Gesamtzahl der Orbitale unverändert.

Während die *kugelsymmetrischen s-Orbitale* kovalente Bindungen durch Orbitalüberlagerung nach allen Richtungen hin erlauben, ist dies bei den *rotationssymmetrischen p-Orbitalen* nicht mehr der Fall. Solche axialsymmetrischen Orbitale überlappen sich am stärksten, wenn sie entlang der Kern-Kern-Bindungsachse miteinander in Wechselwirkung treten, wie dies schematisch in •Abb. 3.5 für die Überlagerung eines s- mit einem p-Orbital dargestellt ist.

Eine Kovalenzbildung kann als eine lineare Kombination von AO zu MO betrachtet werden. Aus  $n$  Atomorbitalen werden  $n$  Molekülorbitale gebildet (Regel der Orbitalerhaltung), wobei die Hälfte ( $n/2$ ) der MO bindend und die andere Hälfte antibindend wirkt.

Ein bindendes MO entsteht durch additive (verstärkende) Überlagerung zweier AO (AO mit gleichen Vorzeichen), während aus der subtraktiven (schwächenden) Überlagerung zweier AO (AO mit ungleichen Vorzeichen) ein antibindendes MO resultiert.

Die bindende Kombination entspricht einer Energieabnahme (größere Stabilität), die antibindende einer Energiezunahme (geringere Stabilität).

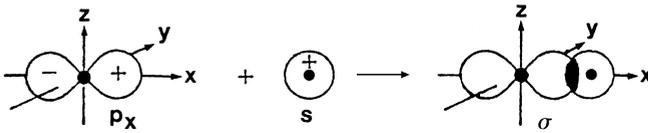
Die Energiedifferenz zwischen bindendem und antibindendem MO hängt vom Überlagerungsgrad der Orbitale ab. Ein geringes Durchdringen beider AO führt zu zwei MO, die sich kaum in ihrer Energie unterscheiden. Aus einem hohen Überlagerungsgrad resultiert ein großer Energieunterschied zwischen bindendem und antibindendem MO.

als **bindendes Molekülorbital** bezeichnet. Wie •Abb. 3.4 zeigt, sind Elektronen in einem bindenden MO energieärmer als Elektronen in den AO, aus denen sie durch additive Wechselwirkung entstanden sind.

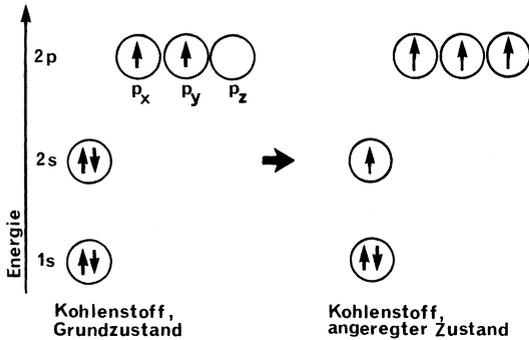
Treten zwei AO mit entgegengesetztem Vorzeichen miteinander in Wechselwirkung (*Subtraktion der Eigenfunktionen*), so resultiert daraus ein MO mit einer Knotenfläche zwischen beiden Kernen. Das MO besitzt eine geringere Elektronendichte im Bereich zwischen den Atomrümpfen und wird **antibindendes Molekülorbital** genannt. Elektronen in antibindenden MO sind energiereicher als Elektronen in AO, aus denen sie durch subtraktive Kombination entstanden sind. Die Besetzung eines antibindenden MO mit Elektronen schwächt die Bindung

### 3.1.1.3 Hybridisierung (Hybridorbitale des Kohlenstoffs)

Kohlenstoff besitzt die Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$ , enthält also im Grundzustand zwei einfach besetzte 2p-AO.



• Abb. 3.5 Überlappung eines s-Orbitals mit einem  $p_x$ -Orbital



• Abb. 3.6 Orbitalbesetzung des Kohlenstoffs im Grundzustand und im angeregten Zustand (Valenzzustand) (jeder Kreis symbolisiert ein Orbital, jeder Pfeil symbolisiert ein Elektron)

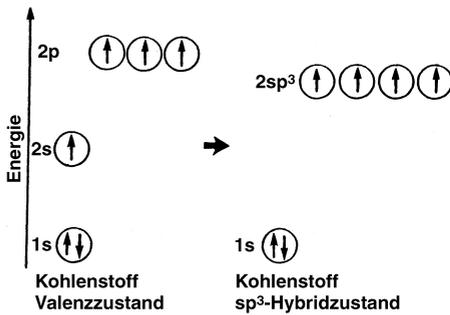
Daraus wäre abzuleiten, dass Kohlenstoff nur zweibindig auftreten kann und Verbindungen vom Typ  $CR_2$  bildet. Die beobachtete Vierbindigkeit des Kohlenstoffs würde sich erst mit der Annahme erklären lassen, dass eines der beiden  $2s$ -Elektronen in das energetisch höher liegende leere  $2p_z$ -Orbital überwechelt. In diesem „angeregten Zustand“ mit der Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$  vermag ein C-Atom nun vier unpaarige Elektronen für die Ausbildung von kovalenten Bindungen zur Verfügung zu stellen.

Ein solch hypothetischer Valenzzustand, wie er schematisch in •Abb. 3.6 dargestellt ist, kann aber die tatsächlichen Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffs nicht befriedigend erklären, denn danach müsste man zum Beispiel für das **Methanmolekül** ( $CH_4$ ) zwei unterschiedliche Typen von C-H-Bindungen erwarten: Eine kürzere C-H-Bindung, die aus der Überlappung des C- $2s$ -Orbitals mit dem  $1s$ -Orbital des Wasserstoffatoms resultiert, sowie drei längere Bindungen, die durch Kombination von H- $1s$ -AO mit den drei  $2p$ -Orbitalen des Kohlenstoffs gebildet werden. Die drei letztgenannten Bindungen wären gleichwertig und senkrecht zueinander angeordnet, während die vierte Bindung eine beliebige Richtung zu den drei übrigen einnehmen kann.

Demgegenüber zeigen physikalische Messungen, dass die vier Kovalenzbindungen des  $CH_4$ -Moleküls absolut gleichwertig, gleich lang und nach den Ecken eines *Tetraeders* gerichtet sind.

### • $sp^3$ -Hybridisierung

Dieser Widerspruch kann mit der Annahme von „Hybridbindungen“ überwunden werden. Das Konzept der räumlichen Neuordnung von AO besagt, dass durch die



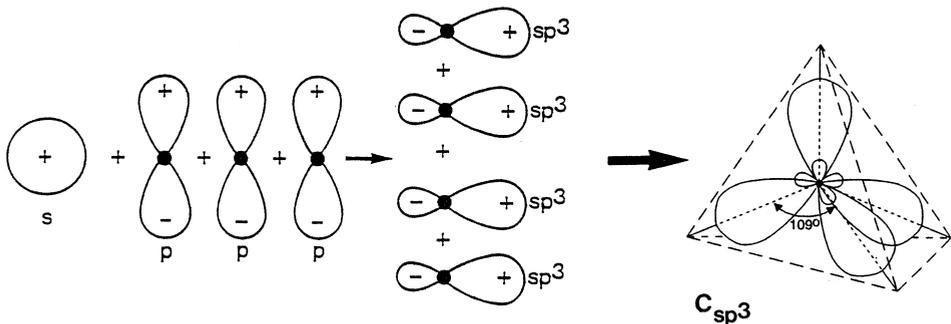
• Abb. 3.7 Orbitalbesetzung des Kohlenstoffs im Valenzzustand und im  $sp^3$ -Hybridzustand

Hybridisierung eines s-Orbitals und dreier p-Orbitale *vier* äquivalente  **$sp^3$ -Hybridorbitale** entstehen, die auf die Ecken eines Tetraeders gerichtet sind und einen *Winkel von  $109,47^\circ$*  einschließen (•Abb. 3.7). [Es muss ausdrücklich betont werden, dass der in den folgenden Abbildungen symbolisierte Vorgang der Hybridisierung ein mathematisches, für Berechnungen entwickeltes Modell ist und keinerlei physikalische Realität besitzt. Die Hybridisierung ist lediglich ein Hilfsmittel zur Beschreibung der Elektronenstruktur eines Moleküls.]

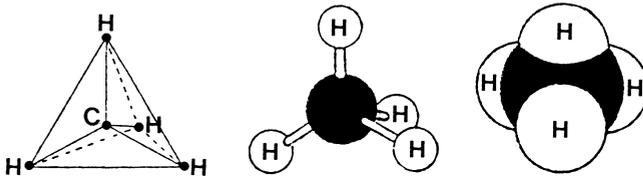
•Abb. 3.8 zeigt nochmals in stark vereinfachter Form die Bildung von vier äquivalenten, tetraedrisch gerichteten  $sp^3$ -Hybridorbitalen aus den entsprechenden s- und p-Orbitalen.

Die lineare Kombination von vier  $sp^3$ -Hybrid-AO mit je einem  $1s$ -Orbital eines H-Atoms zu vier  $C_{sp^3}-H_s$ -MO führt nun zu einer viel besseren Beschreibung der realen Bindungsverhältnisse im **Methan**.

Allerdings ist anzumerken, dass es *energetische Gründe* sind, und nicht die für ein isoliertes Atom postulierte Ladungsdichteverteilung, die eine bestimmte **Struktur** ergeben. Beispielsweise führt die tetraedrische Anordnung der vier H-Atome um das C-Atom beim **Methan** zur energieärmsten Struktur, weil durch die tetraedrische Anordnung der H-Atome die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den bindenden Elektronenpaaren am geringsten sind. •Abb. 3.9 zeigt einige graphische Darstellungsmöglichkeiten (Tetraeder-, Kugel-Stab-, Kalottenmodell) der Raumstruktur des Methanmoleküls. Im Kugel-Stab-Modell sind die Atome durch Kugeln und die Bin-



• Abb. 3.8 Bildung tetraedrisch gerichteter  $sp^3$ -Hybrid-AO



• Abb. 3.9 Raummodelle des Methans

dungen durch Stäbe gekennzeichnet. Das Kalottenmodell bringt anschaulich das Prinzip der Orbitaldurchdringung bei der Bindungsbildung zum Ausdruck.

•  $sp^2$ - und  $sp$ -Hybridisierung

An der Hybridisierung atomarer Wellenfunktion müssen aber nicht alle Orbitale der Valenzschale beteiligt sein.

Zum Beispiel ergibt, wie in •Abb. 3.10 gezeigt, die lineare Kombination eines  $s$ -Orbitals mit zwei  $p$ -Orbitalen *drei trigonal* gerichtete  $sp^2$ -Hybrid-AO, die miteinander einen Winkel von  $120^\circ$  bilden. Darüber hinaus besitzt das C-Atom im  $sp^2$ -Hybridzustand noch ein einfach besetztes  $2p$ -Orbital.

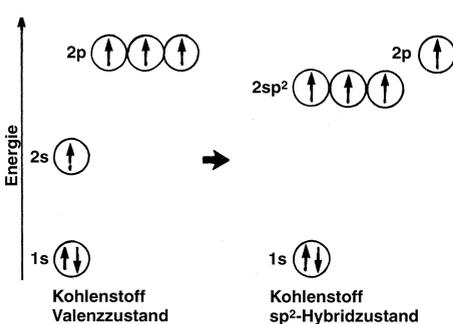
Die lineare Kombination eines  $s$ -Orbitals mit einem  $p$ -Orbital führt zu *zwei digonalen*, in entgegengesetzte Richtung weisende  $sp$ -Hybrid-AO (Winkel  $180^\circ$ ). Wie •Abb. 3.11 illustriert, besitzt ein C-Atom im  $sp$ -Hybridzustand zusätzlich noch zwei einfach besetzte und senkrecht zueinander angeordnete  $2p$ -Orbitale.

Hybridisierung ist ein mathematisches Verfahren, bei dem atomare Wellenfunktionen so miteinander kombiniert werden, dass ein neuer Satz von gleichwertigen Orbitalen entsteht. Kovalente Bindungen, die unter Beteiligung von Hybridorbitalen bzw. von  $p$ -Orbitalen zustandekommen, sind gerichtet. Einzig bei den kugelsymmetrischen  $s$ -Orbitalen ist die Richtung, in der sie Bindungen bilden, unbestimmt.

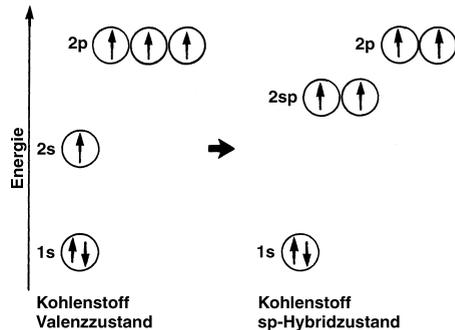
$sp^3$ -Hybridatomorbitale – tetraedrische Raumstruktur – Bindungswinkel  $109,47^\circ$

$sp^2$ -Hybridatomorbitale – trigonal-planare Raumstruktur – Bindungswinkel  $120^\circ$

$sp$ -Hybridatomorbitale – lineare Raumstruktur – Bindungswinkel  $180^\circ$



• Abb. 3.10 Orbitalbesetzung des Kohlenstoffs im Valenzzustand und im  $sp^2$ -Hybridzustand



• Abb. 3.11 Orbitalbesetzung des Kohlenstoffs im Valenzzustand und im  $sp$ -Hybridzustand

### • s- und p-Charakter von Bindungen

Den aus s- und p-AO gebildeten Hybridorbitalen kann man einen gewissen Anteil an s- und p-Charakter zuschreiben:

Hybrid-AO	$sp^3$	$sp^2$	$sp$
s-Anteil	25 %	33 1/3 %	50 %
p-Anteil	75 %	66 2/3 %	50 %

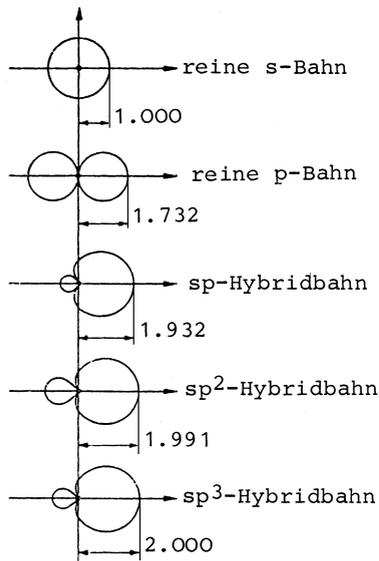
Elektronen in s-Orbitalen befinden sich relativ nahe am Kern. Sie haben eine niedrigere Energie als Elektronen in p-Orbitalen. Daher werden sich in Hybrid-AO die Elektronen dann bevorzugt in der Nähe des Atomkerns aufhalten und stärker angezogen werden, je höher der s-Anteil des betreffenden Hybridorbitals ist.

Demzufolge nimmt die *Elektronegativität hybridisierter C-Atome* in der Reihenfolge  $sp^3 < sp^2 < sp$  zu. Darüber hinaus sind kovalente Bindungen mit zunehmendem s-Charakter der an der Bindung beteiligten Orbitale kürzer und stärker [vgl. **MC-Fragen Nr. 9, 10, 14**].

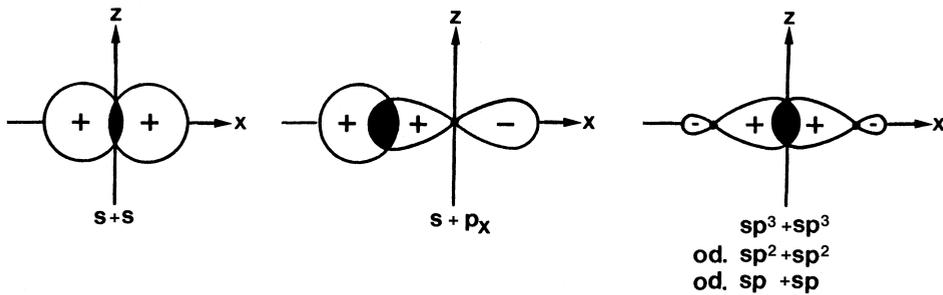
#### 3.1.1.4 Bindungsstärke und Überlappungsfähigkeit

Die Stärke einer Bindung hängt vom Typ der an ihrer Bildung beteiligten AO bzw. Hybrid-AO ab. Je größer die Ausdehnung eines Orbitals entlang der Bindungsachse ist, umso wirksamer kann es mit dem Orbital eines Bindungspartners überlappen. Aufgrund von Berechnungen kann man die *Überlappungsfähigkeit von Orbitalen* in einer Reihe ordnen, wobei, wie **Abb. 3.12** dokumentiert, die Überlappungsfähigkeit des 2s-Orbitals willkürlich gleich 1 gesetzt wurde.

Aus den in **Abb. 3.12** aufgelisteten Werten geht hervor, dass die Überlappungsfähigkeit in der Reihe



• **Abb. 3.12** Räumliche Ausdehnung der s-, p- und Hybrid-AO des Kohlenstoffs



o Abb. 3.13 Zustandekommen von  $\sigma$ -Bindungen durch Orbitalüberlappung

### s-Orbital < p-Orbital < Hybrid-AO

zunimmt und somit Bindungen, an denen sich Hybridorbitale beteiligen, stärker sind als solche, die durch Überlappung reiner s- und p-Orbitale entstehen.

#### 3.1.1.5 $\sigma$ -Bindungen und $\pi$ -Bindungen

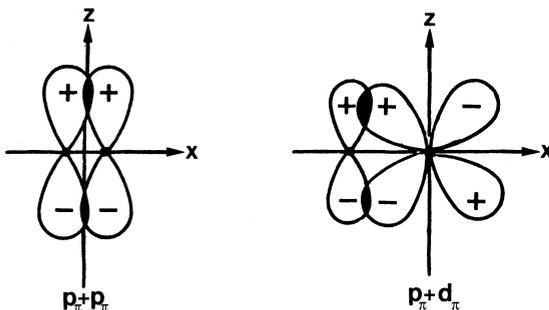
Bei einer Kovalenzbindung durchdringen sich die AO der bindenden Partner unter Bildung von MO, wobei jedes MO maximal zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin aufnehmen kann.

In den oAbb. 3.13 und oAbb. 3.14 sind einige mögliche lineare Kombinationen von Atomorbitalen und Hybrid-AO zu Molekülorbitalen schematisch dargestellt.

Die linearen Kombinationen von zwei s-Orbitalen, einem s- und einem p-Orbital oder von zwei  $sp^3$ -Hybrid-AO sind *rotationssymmetrisch* bezüglich der Kern-Kern-Bindungsachse und werden  **$\sigma$ -Molekülorbitale ( $\sigma$ -MO) [ $\sigma$ -Bindungen]** genannt. Auch die Überlappung zweier  $sp^2$ - oder zweier  $sp$ -Hybrid-AO sowie die Durchdringung von  $sp^3$ - mit  $sp^2$ -, mit  $sp$ - und von  $sp^2$ - mit  $sp$ -Hybridatomorbitalen führen zu einer  $\sigma$ -Bindung [vgl. MC-Frage Nr. 18].

Aus je zwei  $p_y$ - oder zwei  $p_z$ -Orbitalen gebildete MO besitzen eine *Knotenfläche* und es existieren zwei Bindungsbereiche ober- und unterhalb dieser Knotenfläche. Man nennt solche MO  **$\pi$ -Molekülorbitale ( $\pi$ -MO) [ $\pi$ -Bindungen]** [vgl. MC-Frage Nr. 18].

In der 2. Periode werden sie durch p-Orbitale [ **$p_\pi$ - $p_\pi$ -Bindungen**] vermittelt. „Doppelbindungen“ von Atomen der Elemente der 3. Periode resultieren aus der Überla-



o Abb. 3.14 Zustandekommen von  $\pi$ -Bindungen durch Orbitalüberlappung (Knotenfläche in der Ebene der x-Achse)

gerung von einem p- mit einem d-Orbital [**p<sub>π</sub>-d<sub>π</sub>-Bindungen**] oder aus der Überlappung zweier d-Atomorbitale [**d<sub>π</sub>-d<sub>π</sub>-Bindungen**].

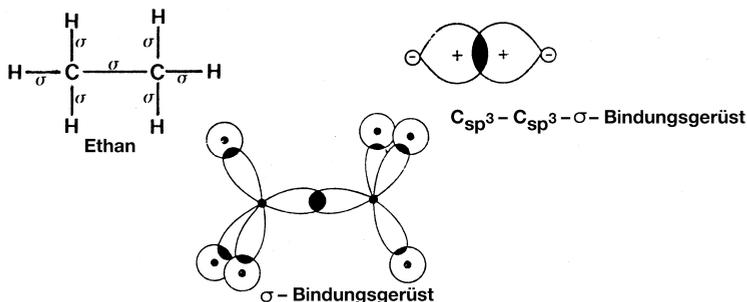
### 3.1.2 Einfachbindungen

Die Bindungsverhältnisse in **Alkanen** können mit der Annahme einer **sp<sup>3</sup>-Hybridisierung** des Kohlenstoffs erklärt werden. Wie **Abb. 3.15** am Beispiel des **Ethans** [H<sub>3</sub>C-CH<sub>3</sub>] zeigt, überlappen jeweils drei sp<sup>3</sup>-Hybrid-AO des Kohlenstoffs mit den 1s-Orbitalen von sechs H-Atomen unter Bildung der C-H-σ-Bindungen. Die verbleibenden zwei sp<sup>3</sup>-Orbitale der beiden C-Atome durchdringen sich gegenseitig unter Ausbildung der C-C-σ-Bindung [vgl. **MC-Fragen Nr. 1, 8**].

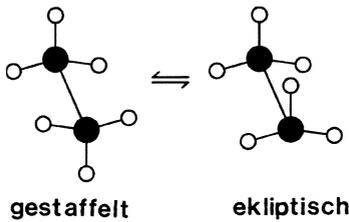
In analoger Weise kann auch eine C-O- oder C-N-Einfachbindung, wie sie z. B. in **aliphatischen Aminen, Ethern** oder **Alkoholen** auftritt, durch die lineare Kombination eines C-sp<sup>3</sup>-Hybrid-AO mit einem sp<sup>3</sup>-AO eines N- oder O-Atoms beschrieben werden (siehe ►Kap. 3.1.6).

Eine charakteristische Eigenschaft solcher Einfachbindungen ist die *freie Drehbarkeit* um die Kern-Kern-Bindungsachse, da sich der Überlappingsgrad und damit die Bindungsstärke nicht ändert, wenn man z. B. die beiden Molekülhälften des Ethans um die C-C-Achse gegeneinander verdreht. Molekülstrukturen, die sich nur durch Rotation um eine oder mehrere Einfachbindungen voneinander unterscheiden, werden **Konformationen** genannt. Sie werden für Alkane und Cycloalkane noch explizit in den ►Kap. 3.3.5 und ►Kap. 3.3.6 vorgestellt.

Theoretisch sollten – je nach der relativen Stellung der H-Atome des einen Kohlenstoffatoms zu denen des anderen – eine Vielzahl von *rotationsisomeren Formen* des Ethans möglich sein. Die völlige freie Drehbarkeit um die C-C-Achse des **Ethans** wird jedoch durch die gegenseitige Beeinflussung der Wasserstoffatome eingeschränkt und führt zu Konformationen mit unterschiedlichen Energieinhalten. Die Energie der *ekliptischen Struktur* im Ethan, in der sich, wie **Abb. 3.16** ausweist, die H-Atome genau gegenüberstehen, ist um 12,6 kJ mol<sup>-1</sup> höher als die Energie der stabileren *gestaffelten Konformation*, in der die Wasserstoffatome auf Lücke angeordnet sind. Bei einer Drehung um 60° geht die gestaffelte in die ekliptische Form über. Die Energiebarriere dieser Rotation ist jedoch so gering, dass sich beide Konformationen bei Raumtemperatur rasch ineinander umwandeln können und beide Formen *nicht* als stoffliche Individuen isolierbar sind [vgl. **MC-Frage Nr. 1325**].



• **Abb. 3.15** Orbitalmodell des Ethanmoleküls



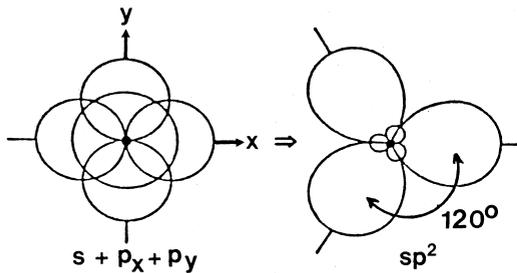
• **Abb. 3.16** Ausgewählte Konformationen des Ethans (• = C-Atom; o = H-Atom)

### 3.1.3 Doppelbindungen

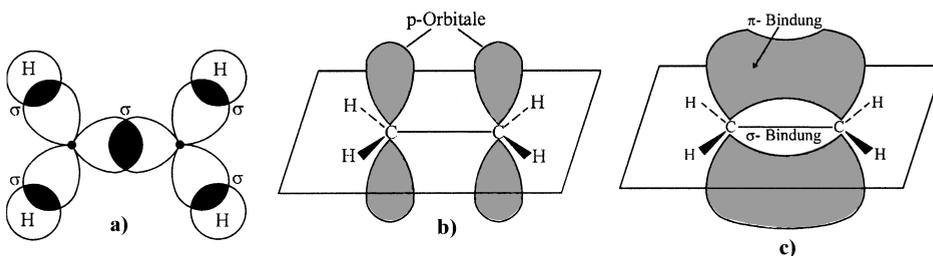
#### 3.1.3.1 Hybridorbitalmodell des Ethens

Eine C=C-Doppelbindung, wie sie im **Ethen** [H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>] oder einfachen **Alkenen** vorliegt, kann mit der Annahme einer **sp<sup>2</sup>-Hybridisierung** der beiden C-Atome beschrieben werden. Wie •Abb. 3.17 veranschaulicht, ergibt die Hybridisierung von zwei C-2p-AO (z. B. p<sub>x</sub> und p<sub>y</sub>) mit dem C-2s-AO drei äquivalente sp<sup>2</sup>-Hybrid-AO, die in einer Ebene angeordnet sind und einen Winkel von 120° einschließen (*trigonale Geometrie*) [vgl. **MC-Fragen Nr. 2, 9**].

Die Überlappung zweier sp<sup>2</sup>-Hybrid-AO führt zur **C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-σ-Bindung**, während die zwei weiteren sp<sup>2</sup>-Hybrid-AO der beiden C-Atome mit je einem 1s-AO eines H-Atoms vier **C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-H<sub>s</sub>-σ-Bindungen** bilden, woraus für die *geminalen* Wasserstoffatome im Ethen ein Bindungswinkel von 120° resultiert (siehe •Abb. 3.18a).



• **Abb. 3.17** sp<sup>2</sup>-Hybridzustand des Kohlenstoffs (xy-Ebene)



• **Abb. 3.18** Orbitalmodell des Ethens

a) σ-Bindungsgerüst aus sp<sup>2</sup>-Hybrid-AO (xy-Ebene)

b) nicht-hybridisierte p-Orbitale

c) π-Bindung durch Verschmelzen der p-Orbitale

Die beiden verbleibenden  $p_z$ -Orbitale des Kohlenstoffs, die an der Hybridisierung nicht teilgenommen haben, stehen senkrecht auf der Ebene der sechs Atome und sind parallel zueinander angeordnet. Sie überlappen sich oberhalb und unterhalb der Molekülebene unter Ausbildung einer  $\pi$ -**Bindung** [siehe **Abb. 3.18b** und **Abb. 3.18c** sowie **MC-Frage Nr. 18**].

Die C=C-Doppelbindung setzt sich aus einer starken  $\sigma$ -Bindung und einer schwachen  $\pi$ -Bindung zusammen. Die Bindungsenergie der  $\sigma$ -Bindung im Ethen beträgt etwa  $450 \text{ kJ mol}^{-1}$ , die der  $\pi$ -Bindung ca.  $270 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die gesamte Bindungsenergie der C=C-Bindung (rund  $720 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) im Ethen ist deutlich höher als die der C-C-Bindung im Ethan (rund  $368 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Entsprechend lässt sich die  $\pi$ -Bindung, z.B. in chemischen Reaktionen, leichter spalten. Dies erklärt auch den geringeren C-C-Abstand von  $134 \text{ pm}$  im Ethen verglichen mit  $154 \text{ pm}$  für Ethan.

In analoger Weise lassen sich auch die Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffs in **Carbonylverbindungen** [ $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ ] und deren Derivaten wie **Azomethinen** [ $\text{R}_2\text{C}=\text{N-R}'$ ] oder **Oximen** [ $\text{R}_2\text{C}=\text{N-OH}$ ] mit der Annahme einer  $sp^2$ -Hybridisierung des C-Atoms erklären. Die unterschiedlichen *Arten von Doppelbindungen* werden im **Kap. 3.1.9.1** vorgestellt.

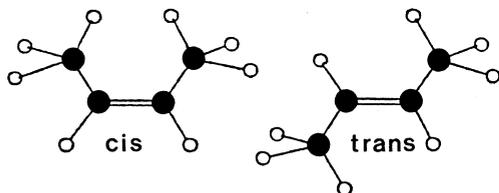
Eine Konsequenz der *nicht* rotationsymmetrischen Elektronendichteverteilung entlang der C=C-Bindungsachse in Alkenen ist die hohe Energiebarriere für Rotationen um diese Achse. Sie beträgt etwa  $270 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Aufgrund der *Behinderung der freien Drehbarkeit um die C=C-Doppelbindung* existieren für **Alkene** bei Raumtemperatur zwei stabile, trennbare geometrische Anordnungen des Molekülskeletts, die als *cis*- und *trans*-**Konfiguration** bezeichnet werden. **Abb. 3.19** zeigt die beiden *cis/trans*-Stereoisomeren von **But-2-en** [ $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-CH}_3$ ] [vgl. **MC-Frage Nr. 326**].

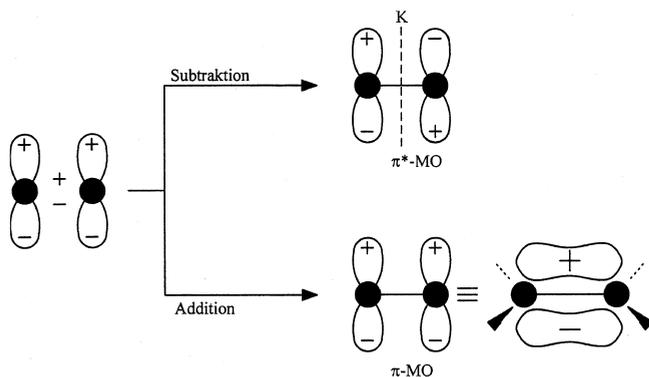
Solche *cis/trans*-isomeren Verbindungen unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Im Allgemeinen ist das *trans*-Isomer stabiler als die *cis*-Form. Darüber hinaus nimmt die Stabilität von Alkenen mit steigendem Substitutionsgrad ( $\text{RCH}=\text{CH}_2 < \text{RCH}=\text{CHR} < \text{R}_2\text{C}=\text{CHR} < \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ ) zu [siehe hierzu auch **Kap. 3.3.11** und **MC-Frage Nr. 23**].

### 3.1.3.2 Molekülorbital-Modell des Ethens

Auch die MO-Theorie kann zur Beschreibung von  $\pi$ -Elektronensystemen herangezogen werden. Die MO, in denen sich die  $\pi$ -Elektronen aufhalten, sind nicht auf die



**Abb. 3.19** *cis/trans*-Isomere des But-2-ens (• = C-Atom; o = H-Atom)



o Abb. 3.20 MO-Modell des Ethens

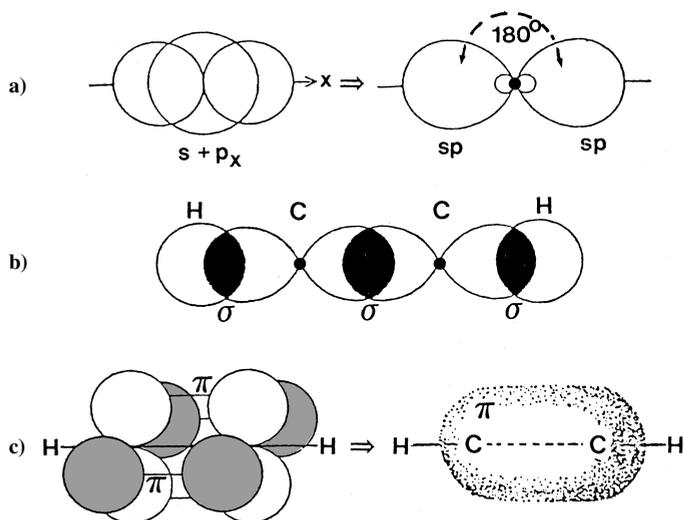
Umgebung eines Atomkerns lokalisiert, sondern erstrecken sich über ein aus mehreren Atomen aufgebautes, durch  $\sigma$ -Bindungen zusammengehaltenes Gerüst.

Die *Addition* (symmetrische Kombination) gleichsinnig orientierter p-Orbitale ergibt das **bindende  $\pi$ -MO**, deren *Subtraktion* (antisymmetrische Kombination) führt zum energiereicheren, **antibindenden  $\pi^*$ -MO**, das eine *Knotenfläche* (K) enthält. Im Grundzustand befinden sich beide  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindung im bindenden MO, das antibindende MO ist unbesetzt [siehe o Abb. 3.20].

### 3.1.4 Dreifachbindungen

C $\equiv$ C-Dreifachbindungen in **Alkinen** lassen sich am besten mit der Annahme einer  $sp$ -Hybridisierung der betreffenden Kohlenstoffatome beschreiben [vgl. MC-Frage Nr. 4].

Zum Beispiel überlappen sich im **Ethin** [H-C $\equiv$ C-H] je ein  $sp$ -Hybrid-AO der beiden C-Atome zu einer **C<sub>sp</sub>-C<sub>sp</sub>- $\sigma$ -Bindung** und die restlichen  $sp$ -Hybrid-AO bilden mit



o Abb. 3.21 Orbitalmodell des Ethins

- Bildung digonal gerichteter  $sp$ -Hybrid-AO
- lineares  $\sigma$ -Bindungsgerüst des Ethins
- zentrosymmetrische Ladungsdichteverteilung der  $\pi$ -Bindungen

je einem 1s-AO des Wasserstoffs zwei **C<sub>sp</sub>-H<sub>s</sub>-σ-Bindungen**. Die an jedem C-Atom verbleibenden beiden p-Orbitale durchdringen sich paarweise in zwei senkrecht zueinander orientierten Ebenen. Auf diese Weise entstehen zwei **C-C-π-Bindungen**. Da sich die beiden π-Elektronenpaare prinzipiell nicht voneinander unterscheiden lassen, resultiert daraus eine um die C-C-Achse *zentrosymmetrische Ladungswolke*, wie dies schematisch  Abb. 3.21c zeigt [vgl. **MC-Fragen Nr. 20, 540, 541**].

Die σ-Bindungen sind im Ethinmolekül *linear* (Bindungswinkel 180°) angeordnet, sodass geometrische Isomere *nicht* auftreten [vgl. **MC-Fragen Nr. 5, 19, 20, 25, 1763**].

Auch die Bindungsverhältnisse in **Nitrilen** [R-C≡N] können mit einer sp-Hybridisierung des C-Atoms und des N-Atoms erklärt werden (siehe auch ► Kap. 3.1.6).

Darüber hinaus besitzt das zentrale Atom (Y) in *kumulierten Doppelbindungen* [X=Y=Z] sp-Hybridcharakter. Solche Bindungssysteme treten u.a. im **Kohlenstoffdioxid** [O=C=O], in **Allen-Derivaten** [R<sub>2</sub>C=C=CR<sub>2</sub>], in **Ketenen** [R<sub>2</sub>C=C=O] oder in **Isocyanaten** [R-N=C=O] auf. Über das Orbitalmodell von Allen-Derivaten und dessen stereochemische Folgen informiert ► Kap. 3.1.9.3 [vgl. **MC-Fragen Nr. 4-7, 9, 1763**].

Die C≡C-Dreifachbindung ist eine starke Bindung mit einer „zylindersymmetrischen“ Elektronendichteverteilung entlang der C≡C-Bindungsachse.

Die Dreifachbindung ist aus einer starken σ-Bindung und zwei schwächeren orthogonal zueinander stehenden π-Bindungen aufgebaut. Ihre Bindungsenergie liegt bei 839 kJ mol<sup>-1</sup>, der C≡C-Bindungsabstand im Ethin beträgt ca. 120 pm

### 3.1.5 Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen

Die Bindungen zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff werden in der Reihe **Ethan** [H<sub>3</sub>C-CH<sub>3</sub>], **Ethen** [H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>] und **Ethin** [HC≡CH] zunehmend stärker und kürzer. Ein geringerer C-C-Abstand korreliert mit einer Zunahme der jeweiligen C-H-Bindungsenergie [vgl. **MC-Fragen Nr. 14, 25**].

Über einige Eigenschaften von C-H-Bindungen in Abhängigkeit von der Hybridisierung des C-Atoms informiert  Tab. 3.1.

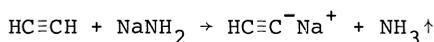
Man erkennt, dass sich mit zunehmendem s-Charakter des C-Hybrid-AO der C-H-Bindungsabstand verringert. Die C-H-Bindung im Ethin ist am stärksten und kann nur schwer *homolytisch* getrennt werden.

Demgegenüber werden die C-H-Bindungselektronen im **Ethin** vom elektronegativen, sp-hybridisierten Kohlenstoff stark angezogen. Bei dieser Substanz ist es daher am leichtesten, den Wasserstoff als Proton *heterolytisch* abzuspalten. Ethin ist eine

**Tab.3.1 Eigenschaften von C-H-Bindungen**

Hybridisierung des C-Atoms	Molekül	C-H-Abstand (in pm)	C-H-Bindungsenergie (in kJ mol <sup>-1</sup> )
sp	Ethin	106,0	506
sp <sup>2</sup>	Ethen	108,7	444
sp <sup>3</sup>	Ethan	109,4	431

sehr schwache C-H-Säure, die mit starken Basen Salze (**Acetylide**) bildet [siehe ► Kap. 3.5.7.1 und **MC-Fragen Nr. 10, 14, 1649**].



Die Acidität von Kohlenwasserstoffen steigt mit zunehmendem s-Anteil (steigender Elektronegativität) in der Reihe  $\text{sp}^3 < \text{sp}^2 < \text{sp}$  (Ethan < Ethen < Ethin) an. In dieser Reihenfolge nehmen auch der C-H-Bindungsabstand ab und die C-H-Bindungsenergie zu.

### 3.1.6 Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen und Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen

Das *Sauerstoffatom* kann für Bindungen zu anderen Atomen ebenfalls Hybridatomorbitale betätigen. In Verbindungen wie **Alkoholen** (R–O–H) oder **Ethern** (R–O–R) mit *einfach gebundenem* Sauerstoff benutzt das O-Atom vier  $\text{sp}^3$ -Hybridorbitale: Zwei zur Bildung von  $\sigma$ -Bindungen durch Überlappen mit je einem  $\text{sp}^3$ -Hybridorbital von zwei C-Atomen (in Ethern) bzw. mit einem  $\text{C}_{\text{sp}^3}$ -AO und einem s-Orbital eines H-Atoms (in Alkoholen). Die beiden restlichen  $\text{sp}^3$ -Hybridorbitale dienen zur Unterbringung der nichtbindenden Elektronenpaare des Sauerstoffs.

*Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen* in **Aldehyden** (R–CH=O), **Ketonen** ( $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ ), **Carbonsäure-Derivaten** (R–COOH) oder **Chinonen** werden am besten mit einem  $\text{sp}^2$ -Hybrid-Modell beschrieben: Sauerstoff betätigt hierbei drei  $\text{sp}^2$ -Hybridorbitale, eines für die Bildung der C–O- $\sigma$ -Bindung und die beiden anderen zur Aufnahme der freien Elektronenpaare des O-Atoms. Es verbleiben sowohl am Kohlenstoff als auch am Sauerstoff je ein nicht-hybridisiertes p-Orbital, die sich unter Bildung einer C–O- $\pi$ -Bindung durchdringen können. Das Orbitalmodell einer Carbonylgruppe wie z. B. im **Formaldehyd** [ $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ] wird im ► Kap. 3.2.15.2 vorgestellt [vgl. **MC-Frage Nr. 18**].

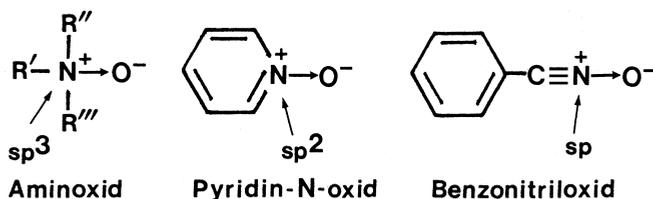
Auch beim *Stickstoff* kann man annehmen, dass zur Ausbildung von Bindungen mit Kohlenstoff Hybridorbitale verwendet werden. So lassen sich die Bindungsverhältnisse in **Aminen** ( $\text{RNH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ ), **Aminoxiden** ( $\text{R}_3\text{N}\rightarrow\text{O}$ ), **Hydrazin-** (R–NH–NH<sub>2</sub>) und **Hydroxylamin-Derivaten** (R–NHOH) mit *einfach gebundenem Stickstoff* am besten mit der Annahme einer  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung des jeweiligen N-Atoms beschreiben.

In Verbindungen wie **Pyridin**, **Pyridin-N-oxid**, **Azomethinen** (R–CH=N–R') oder **Oximen** ( $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ ), die eine C=N-Doppelbindung enthalten, liegen hingegen  $\text{sp}^2$ -Hybridorbitale vor [vgl. **MC-Fragen Nr. 18, 1325**].

In **Nitrilen** (R–C $\equiv$ N) oder **Nitriloxiden** (R–C $\equiv$ N $\rightarrow$ O) mit einer C $\equiv$ N-Dreifachbindung betätigt der Stickstoff  $\text{sp}$ -Hybrid-AO [vgl. **MC-Fragen Nr. 4, 6**].

In all diesen Fällen dient eines der Hybridorbitale zur Aufnahme des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom. Parallel mit der zunehmenden Elektronegativität des N-Atoms mit steigendem s-Anteil der Hybrid-AO nimmt auch die *Basizität des freien Elektronenpaares am Stickstoff* in der Reihenfolge  $\text{sp}^3 > \text{sp}^2 > \text{sp}$  ab [siehe hierzu ► Kap. 3.19.6 und **MC-Frage Nr. 10**].

Bei C-N-Mehrfachbindungen werden die  $\pi$ -Bindungen wiederum durch Überlappung nicht-hybridisierter p-Orbitale des Stickstoffs und des Kohlenstoffs gebildet.



### 3.1.7 Bindungsparameter

#### 3.1.7.1 Bindungslängen

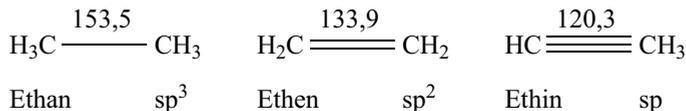
Die Bindungslängen in organischen Molekülen können mithilfe der Röntgenstrukturanalyse kristalliner Feststoffe oder mit spektroskopischen Methoden (IR, Raman) bestimmt werden.

Wie  $\blacksquare$  Tab. 3.2 ausweist, hängen die Bindungslängen primär von der *Größe* (den *Radien*) der *Atome* ab. Auch die *Polarität* der Bindung sowie die *Bindungsordnung* spielen eine wichtige Rolle [vgl. **MC-Fragen Nr. 9, 19, 20, 25, 540, 541, 1002**].

Stark polare Bindungen sind gewöhnlich kürzer als weniger polare Bindungen, weil die zwischen den entgegengesetzt polarisierten Atomrümpfen wirkende elektrostatische Anziehung die beiden Atome näher zusammenrücken lässt.

Der Einfluss der Bindungsordnung kann in gleicher Weise erklärt werden. Dreifachbindungen sind kürzer als Doppelbindungen, und diese wiederum kürzer als Einfachbindungen. Dies korreliert mit dem Hybridisierungsgrad der an der Bindung beteiligten Atome. Mit zunehmendem s-Anteil der Hybrid-AO werden die Bindungen kürzer.

Der Einfluss der Bindungsordnung und der Hybridisierung auf die Bindungslänge zeigt sich z. B. im abnehmenden C-C-Abstand im **Ethan**, **Ethen** und **Ethin**, für den folgende Werte (in pm) ermittelt wurden [vgl. **MC-Fragen Nr. 11, 12, 14, 19, 21**].



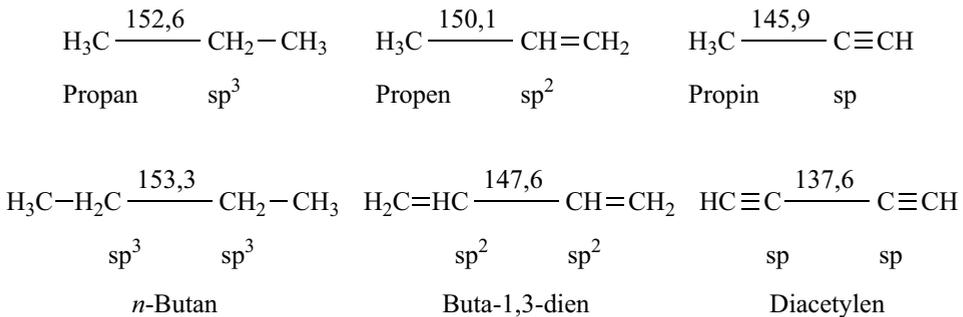
Parallel zum abnehmenden C-C-Bindungsabstand wird auch die C-H-Bindung in der Reihe Ethan, Ethen und Ethin kürzer (siehe  $\blacksquare$  Tab. 3.1).

Ebenso lässt sich die Verkürzung der C-C-Einfachbindungen in den Reihen **Propan**, **Propen** und **Propin (Methylacetylen)** bzw. **n-Butan**, **Buta-1,3-dien** und **Diacetylen** auf die Änderung des Hybridisierungsgrades der beteiligten C-Atome zurückführen.

▣ **Tab.3.2 Bindungslängen von Kovalenzbindungen (in pm)**

Bindung	Länge	Bindung	Länge	Bindung	Länge
C-C	154	C-O	143	O-H	97
C=C(Ar)	139	C=O	122	N-H	101
C=C	134	C-N	147	N-H	146
C≡C	120	C=N	130	N=H	125
C-Cl	177	C≡N	116	N≡H	110

(1 pm = 10<sup>-12</sup> m) (Ar = Aren)



Im **Buta-1,3-dien**, in dem alle C-Atome sp<sup>2</sup>-hybridisiert sind, ist im Vergleich zu ***n*-Butan** mit ausschließlich sp<sup>3</sup>-hybridisierten C-Atomen der Kern-Kern-Abstand der mittleren C2-C3-Einfachbindung von etwa 154 pm auf 148 pm verkürzt. Demgegenüber sind die beiden äußeren C=C-Doppelbindungen verglichen mit dem normalen C=C-Abstand von ca. 134 pm nur geringfügig verlängert, obwohl sie durch *Mesomerie an* Doppelbindungscharakter verlieren sollten [siehe ►Kap. 3.1.9.2 und **MC-Fragen Nr. 3, 1764**].

### 3.1.7.2 Bindungsenergien (Bindungsenthalpien)

Unter **Bindungsenergie** versteht man die zur Trennung der Kovalenzbindung eines zweiatomigen Moleküls aufzuwendende Energie. Die *mittlere* Bindungsenergie bezieht sich auf mehratomige Moleküle und ist ein Mittelwert für gleichartige Bindungen. Bindungsenergien können mithilfe spektroskopischer Methoden gemessen werden. Energiewerte, die aus thermodynamischen Messungen stammen, sollten aber besser als **Bindungsenthalpien** bezeichnet werden.

Der Betrag der Bindungsenergie hängt hauptsächlich von drei Faktoren ab:

- der *Länge der Bindung*,
- der *Polarität der Bindung* und schließlich
- der *Bindungsordnung*.

Die Werte der mittleren Bindungsenergien in ▣Tab. 3.3 lassen erkennen, dass die Bindungsenergie umso größer ist, je kürzer die Bindung und je höher deren Bindungsordnung ist. Eine Einfachbindung lässt sich leichter spalten als eine Doppelbindung und

▣ **Tab.3.3 Mittlere Bindungsenergien von Bindungen mit Kohlenstoff (in kJ mol<sup>-1</sup>)**

Bindung	Bindungsenergie	Bindung	Bindungsenergie
C-C	348	C-N	305
C=C	614	C=N	615
C≡C	839	C≡N	891
C-F	489	C-O	358
C-Cl	339	C=O	740 <sup>1)</sup>
C-Br	285	C=O	750 <sup>2)</sup>
C-I	218	C-S	272
C-P	264	C=S	536

<sup>1)</sup> in Aldehyden <sup>2)</sup> in Ketonen

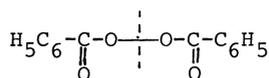
diese wiederum leichter als eine Dreifachbindung. Darüber hinaus sind polare Atombindungen schwerer zu spalten als unpolare [vgl. **MC-Frage Nr. 18**].

### 3.1.7.3 Dissoziationsenergien

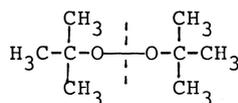
Fragen zur chemischen Reaktivität können anhand dieser mittleren Bindungsenergien nicht befriedigend diskutiert werden. Ob eine bestimmte Bindung gespalten wird oder nicht, hängt allein von der *Dissoziationsenergie* (*Dissoziationsenthalpie*) der betreffenden Bindung ab. Die Dissoziationsenergie ist also die zum Aufbrechen einer bestimmten Kovalenzbindung benötigte Energie.

Über einige zur *homolytischen Trennung* bestimmter Bindungen aufzuwendenden Dissoziationsenergien informiert ▣Tab. 3.4. Sie spielen vor allem eine Rolle bei radikalisch verlaufenden chemischen Reaktionen [siehe hierzu auch ►Kap. 3.1.11.1, ►Kap. 3.2.4 und ►Kap. 3.2.13 sowie **MC-Frage Nr. 15**].

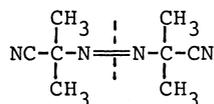
Besonders niedrige Dissoziationsenergien von etwa 125–195 kJ mol<sup>-1</sup> besitzen *Peroxide* und *Diazoalkane*, die bereits bei Temperaturen von 70–150 °C zerfallen und deshalb häufig bei radikalisch ablaufenden Reaktionen als *Initiatoren* eingesetzt werden [siehe auch ►Kap. 3.2.4.3 und **MC-Frage Nr. 1726**].



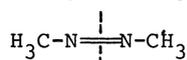
Dibenzoylperoxid [125,5 kJ mol<sup>-1</sup>]



Di-*tert*-butylperoxid [154,8 kJ mol<sup>-1</sup>]



$\alpha,\alpha'$ -Azobisisobutyronitril [129,7 kJ mol<sup>-1</sup>]



Azomethan [192,5 kJ mol<sup>-1</sup>]

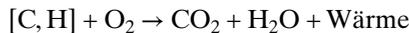
▣ **Tab.3.4 Dissoziationsenergien von Kohlenstoffbindungen (in kJ mol<sup>-1</sup>)**

H <sub>3</sub> C-H	426,8	H <sub>3</sub> C-F	437,7	H <sub>3</sub> C-OH	376,6
H <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> -H	401,7	H <sub>3</sub> C-Cl	338,9	H <sub>3</sub> C-NH <sub>2</sub>	334,7
(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CH-H	384,9	H <sub>3</sub> C-Br	280,3	H <sub>3</sub> C-NO <sub>2</sub>	238,5
(H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> C-H	372,4	H <sub>3</sub> C-I	225,9	H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub>	368,2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -H	322,2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -H	435,1	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> -H	355,6

So spalten *Peroxide* wie **Dibenzoylperoxid** [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CO-O-O-CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>] oder **Diacetylperoxid** [CH<sub>3</sub>-CO-O-O-CO-CH<sub>3</sub>] leicht Kohlendioxid [CO<sub>2</sub>] ab unter Bildung von Phenyl- [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>\*] oder Methyl-Radikalen [CH<sub>3</sub>\*].

#### 3.1.7.4 Verbrennungswärmen

Ein charakteristisches Merkmal organischer Substanzen ist ihre vollständige Verbrennung zu Kohlendioxid und Wasser.



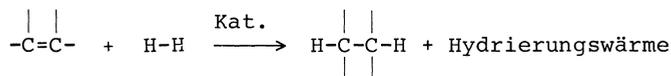
Die Wärmemenge, die bei der Verbrennung von 1 Mol Substanz entsteht, wird als **Verbrennungswärme** bezeichnet. Sie hängt von der Struktur eines Moleküls ab und liefert daher wertvolle Informationen zur relativen Stabilität organischer Verbindungen. Je stabiler die Bindungen sind, umso geringer muss die resultierende Verbrennungswärme ausfallen.

Zum Beispiel trägt jede Methylengruppe [-CH<sub>2</sub>-] etwa 658,6 kJ mol<sup>-1</sup> zur Verbrennung bei, sodass innerhalb der homologen Reihe der **Alkane** die Verbrennungswärme mit steigender C-Zahl stetig zunimmt. **Alkene** gleicher C-Zahl zeigen eine im Vergleich zu den Alkanen geringere Verbrennungswärme.

Bei **Cycloalkanen** nimmt die Verbrennungswärme mit steigender Ringspannung ab. **Cyclopropan** besitzt demzufolge pro CH<sub>2</sub>-Gruppe die höchste Verbrennungswärme [siehe auch ►Kap. 3.3.6.1, ▣Tab. 3.34 und **MC-Frage Nr. 507**].

#### 3.1.7.5 Hydrierungswärmen

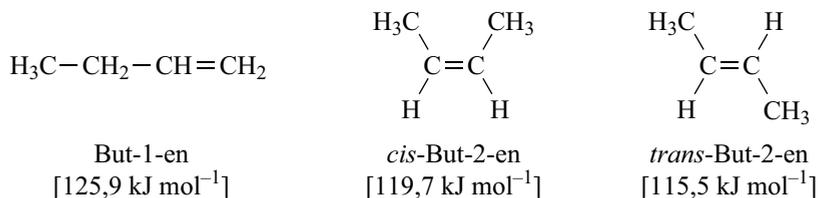
Die *katalytische Hydrierung* ungesättigter Verbindungen, die im ►Kap. 3.2.19.1 noch detailliert beschrieben wird, ist eine *exotherme Reaktion*, weil die entstehenden C-H-σ-Bindungen zusammen stärker sind als die H-H-σ- und die C-C-π-Bindungen, die gespalten werden [vgl. **MC-Fragen Nr. 324, 326**].



Die Wärmemenge, die bei der Hydrierung von 1 Mol einer ungesättigten Verbindung frei wird, bezeichnet man als **Hydrierungswärme**. Sie beträgt für fast alle **Alkene** ca. 125,9 kJ mol<sup>-1</sup> pro Doppelbindung.

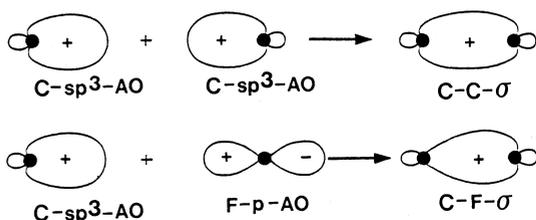
Auch Hydrierungswärmen geben Auskunft über die relative Stabilität ungesättigter Verbindungen. So bestätigt ein Vergleich der Hydrierungswärmen von **But-1-en** und **But-2-en** die Regel, dass **Alkene** umso stabiler sind, je höher ihr *Substitutionsgrad* ist.

Die Messung von Hydrierungswärmen beweist auch die größere Stabilität von *trans*-konfigurierten Alkenen im Vergleich zu dem jeweiligen *cis*-Isomer. So ist die Hydrierungswärme für *cis*-But-2-en um etwa 4 kJ/mol größer als für *trans*-But-2-en [vgl. MC-Fragen Nr. 23, 324].



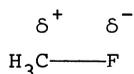
### 3.1.8 Bindungspolarität

Eine „ideale“ Kovalenzbindung mit symmetrischer Ladungsdichteverteilung kann nur zwischen gleichen Atomen bzw. gleichartigen Atomgruppen existieren. Bei Bindungspartnern unterschiedlicher **Elektronegativität** ist die Bindung stets mehr oder weniger *polar*, d. h., das bindende Elektronenpaar ist stärker zum elektronegativeren Atom hin verschoben.



• Abb. 3.22 Asymmetrische Elektronendichteverteilung in polaren Bindungen

Durch die asymmetrische Ladungsdichteverteilung polarer Bindungen, wie dies in •Abb. 3.22 für die C-F-Bindung im Vergleich zur unpolaren C-C-Bindung dargestellt ist, wird die Elektronendichte beim elektronegativeren Atom größer und führt dort zu einer partiell negativen Ladung ( $\delta^-$ ). Beim anderen Bindungspartner resultiert daraus infolge der verringerten Elektronendichte eine positive *Partiellladung* ( $\delta^+$ ).



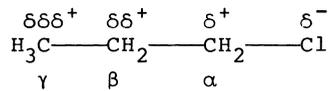
Experimentell manifestiert sich die Bindungspolarität in – verglichen mit unpolaren Bindungen – *erhöhten Bindungsenergien* und in den *Dipolmomenten* der betreffenden Substanzen [siehe hierzu Ehlers, **Chemie I**, ► Kap. 1.4.5 und **MC-Fragen Nr. 16, 17, 58**].

#### 3.1.8.1 Induktiver Effekt

Das durch einen Bindungsdipol verursachte elektrische Feld polarisiert weitere im Molekül vorhandene kovalente Bindungen. *Polarisationseffekte*, die durch elektro-

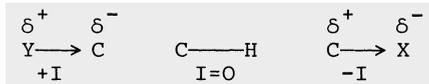
nenanziehende oder -abstoßende Atome bzw. Atomgruppen ausgelöst und über  $\sigma$ -Bindungen übertragen werden, heißen **induktive Effekte (I-Effekte)**.

Da das elektrische Feld eines Dipols mit der dritten Potenz seiner Entfernung abnimmt, werden im Wesentlichen nur die Nachbarbindungen beeinflusst. So positiviert das Chloratom im ***n*-Propylchlorid** ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ) in erster Linie den  $\alpha$ -Kohlenstoff, weitaus schwächer das  $\beta$ - und nur noch in geringem Maße das  $\gamma$ -C-Atom.

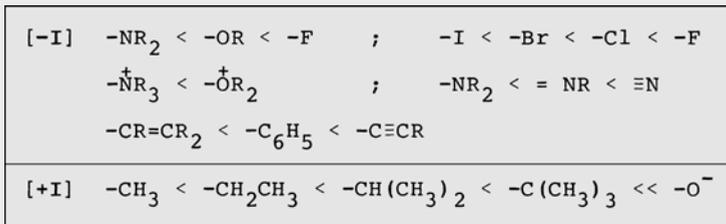


Mit wachsender Zahl der Bindungen, d. h. mit zunehmendem Abstand vom Schlüsselatom, nimmt der Einfluss des induktiven Effektes stark ab. Als „Schlüsselatom“ bezeichnet man das die Polarisierung einer Bindung verursachende Atom (bzw. Atomgruppe).

Zur Klassifizierung setzt man den induktiven Effekt einer gesättigten C-H-Bindung gleich Null und ordnet Substituenten einen **-I-Effekt** zu, wenn sie bei Bindung an ein C-Atom die Bindungselektronen stärker anziehen als Wasserstoff. Bei einem -I-Effekt besitzen Atome bzw. funktionelle Gruppen eine größere *Elektronegativität* als der Kohlenstoff und verringern dessen Elektronendichte. Umgekehrt bewirken Atome oder Atomgruppen mit einer niedrigeren Elektronegativität einen **+I-Effekt**; sie erhöhen die Elektronendichte an benachbarten C-Atomen.



Einige Relationen zwischen verschiedenen Substituenten sind nachfolgend zusammengestellt:

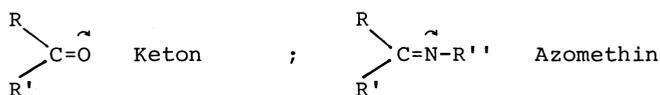


*Alkylgruppen* zeigen allerdings *nur in Lösung* einen Effekt, der als +I-Effekt interpretierbar ist. Die Unterschiede der induktiven Effekte verschiedener Alkylgruppen sind gering.

### 3.1.8.2 Polarisierbarkeit

Im Gegensatz zu C=C-Doppelbindungen mit symmetrischer Ladungsdichteverteilung zieht bei C=O- und C=N-Doppelbindungen der elektroneivere Bindungs-

partner neben den Elektronen der  $\sigma$ -Bindung vor allem die leicht beweglichen (*polarisierbaren*) Elektronen der  $\pi$ -Bindung an.



Unter **Elektronenpolarisierbarkeit** versteht man die „Leichtigkeit“, mit der Elektronen unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes, z. B. der Dipolkraft eines Lösungsmittels, verschoben werden können.

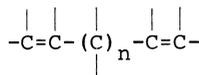
Die Begriffe **Polarisation** und **Polarisierbarkeit** dürfen nicht miteinander verwechselt werden. Die Polarisierbarkeit kennzeichnet eine Elektronenverschiebung unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes, während eine polarisierte Bindung auch ohne äußere Beeinflussung Dipolcharakter besitzt. *Im Allgemeinen sind  $\pi$ -Elektronen polarisierbarer als  $\sigma$ -Elektronen.*

### 3.1.9 Elektronendelokalisierung

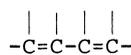
#### 3.1.9.1 Doppelbindungssysteme

Bei Verbindungen mit zwei und mehr C=C-Doppelbindungen unterscheidet man folgende Bindungssysteme:

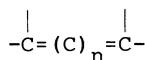
- **isolierte Doppelbindung:**  
(Diolefintyp)



- **konjugierte Doppelbindung:**  
(Dientyp)



- **kumulierte Doppelbindung:**  
(Allen-, Kumulentyp)



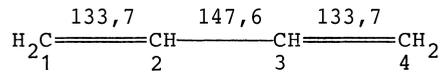
*Konjugierte* Doppelbindungen liegen dann vor, wenn sie alternierend mit Einfachbindungen auftreten. In einem Molekül mit *kumulierten* Doppelbindungen folgen zwei oder mehr Doppelbindungen unmittelbar aufeinander. Sind Doppelbindungen hingegen durch mindestens zwei Einfachbindungen voneinander getrennt, spricht man von *isolierten* Doppelbindungen.

#### 3.1.9.2 Konjugierte Doppelbindungen – Diene

Substanzen mit mehreren *isolierten* Doppelbindungen zeigen in ihrem chemischen Verhalten keine über die Reaktionsweise der Alkene hinausgehenden Besonderheiten. Unterschiede zu Alkenen treten jedoch bei Verbindungen mit *konjugierten* Doppelbindungen auf, in denen Einfachbindungen und Doppelbindungen alternieren. In diesem Bindungssystem treten „*Konjugationseffekte*“ der  $\pi$ -Elektronen auf, die über mehrere Bindungen hinweg wirksam sind [siehe ►Kap. 3.1.9.4 und **MC-Fragen Nr. 26, 27**].

Beispielsweise entspricht im **Buta-1,3-dien** die Bindungslänge der C=C-Doppelbindung mit 133,7 pm in etwa der des Ethens, während die mittlere C2-C3-Einfach-

bindung mit 147,6 pm deutlich kürzer ist als die C-C-Einfachbindung im *n*-Butan mit 153,3 pm.



Diese verminderte Bindungslänge der C2-C3- $\sigma$ -Bindung ist auf den erhöhten s-Anteil der beiden  $sp^2$ -hybridisierten C-Atome zurückzuführen. Zudem besitzt die Bindung partiellen Doppelbindungscharakter. Der Unterschied zwischen Einfach- und Doppelbindungen verringert sich bei höheren *Polyenen* in noch stärkerem Maße. D.h., in konjugierten Polyenen wie beispielsweise **Hexa-1,3,5-trien** [ $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ] sind die C-C-Einfachbindungen etwas kürzer als in einem Alkan und die C=C-Doppelbindungen etwas länger als in einem Alken [vgl. **MC-Fragen Nr. 3, 13**].

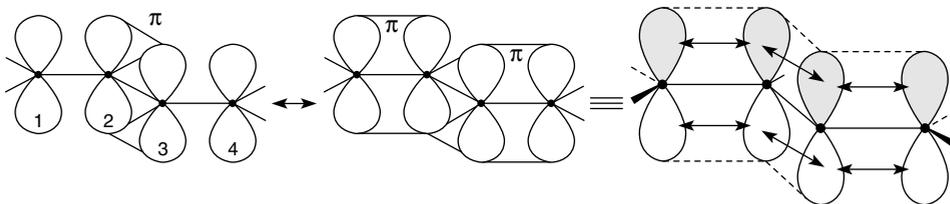
#### • Hybridorbitalmodell des Buta-1,3-diens

Die besonderen Bindungsverhältnisse im **Buta-1,3-dien** lassen sich nun anschaulich durch Verwendung von  $sp^2$ -Hybrid-AO darstellen. Danach verfügt jedes der vier C-Atome im Butadien über ein einfach besetztes p-Orbital, durch deren Überlappung die  $\pi$ -Bindungen aufgebaut werden. Wie **Abb. 3.23** zeigt, können hierbei nicht nur die Orbitale an C-1 und C-2 bzw. an C-3 und C-4 miteinander in Wechselwirkung treten, sondern auch die der beiden mittleren Kohlenstoffatome C-2 und C-3. Dadurch wachsen diese Orbitale zu einem das ganze Molekül umfassenden Orbital zusammen. Man sagt, die  $\pi$ -Elektronen sind *delokalisiert*, weil sie dem gesamten konjugierten System angehören, und nicht – wie die  $\pi$ -Bindung im Ethen – auf jeweils zwei C-Atome lokalisiert sind [vgl. **MC-Frage Nr. 26**].

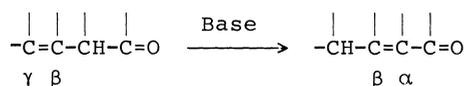
Die Orbitalüberlappung zwischen C-2 und C-3 ist allerdings infolge des größeren C-C-Abstandes geringer als die zwischen den Atomen C-1 und C-2 bzw. C-3 und C-4.

Verbindungen, die über delokalisierte  $\pi$ -Elektronen verfügen, sind *stabiler* als Substanzen mit isolierten (lokalisierten) Doppelbindungen, und zwar umso mehr, je ausgedehnter das konjugierte System ist. *Die Delokalisierung von Elektronen ist immer mit einem Energiegewinn verbunden.*

Die erhöhte Stabilität von Molekülen mit einem konjugierten Bindungssystem äußert sich u. a. in herabgesetzten *Verbrennungs- und Hydrierungswärmen*. Darüber hinaus lassen sich isolierte Doppelbindungen meistens leicht in eine konjugierte Position verschieben.



• **Abb. 3.23** Orbitalmodell des Buta-1,3-diens



**$\beta,\gamma$ -ungesättigte                       $\alpha,\beta$ -ungesättigte**  
**Carbonylverbindung**

**Vinyllessigsäure** [ $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ] isomerisiert beim Erhitzen mit Alkalihydroxiden oder Schwefelsäure weitgehend zur *trans*-konfigurierten **Crotonsäure** [ $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ].

● **M0-Modell des Buta-1,3-diens**

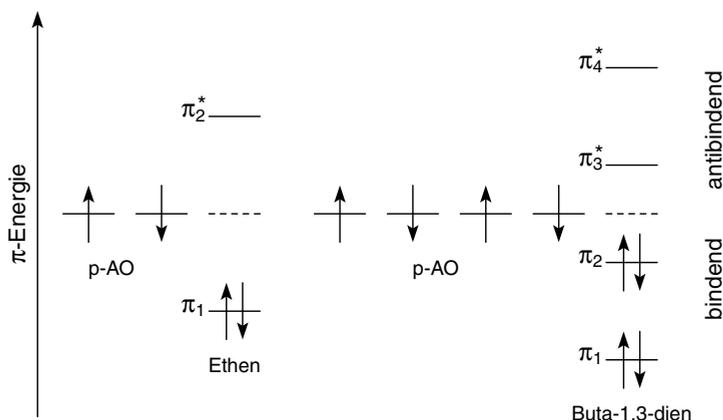
Buta-1,3-dien besteht aus einer Kette von vier  $\text{sp}^2$ -hybridisierten C-Atomen, die jeweils noch ein senkrecht zur Molekülebene stehendes p-AO aufweisen. Nach dem **Hückel-Molekülorbital-Modell (HMO-Methode)**, bei der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronen getrennt voneinander behandelt werden, können durch lineare Kombination der p-AO insgesamt vier  $\pi$ -MO gebildet werden, von denen zwei bindend und zwei antibindend sind. Ihre relativen Energien verglichen mit denen des Ethens sind in ●Abb. 3.24 skizziert [vgl. **MC-Fragen Nr. 3, 24**].

Das energieärmste  $\pi_1$ -MO im Buta-1,3-dien entsteht durch Addition aller vier p-AO und erstreckt sich über das gesamte Molekül. Es besitzt, wie ●Abb. 3.25 zeigt, keine Knotenebene und weist drei bindende Beziehungen zwischen den benachbarten p-Orbitalen auf.

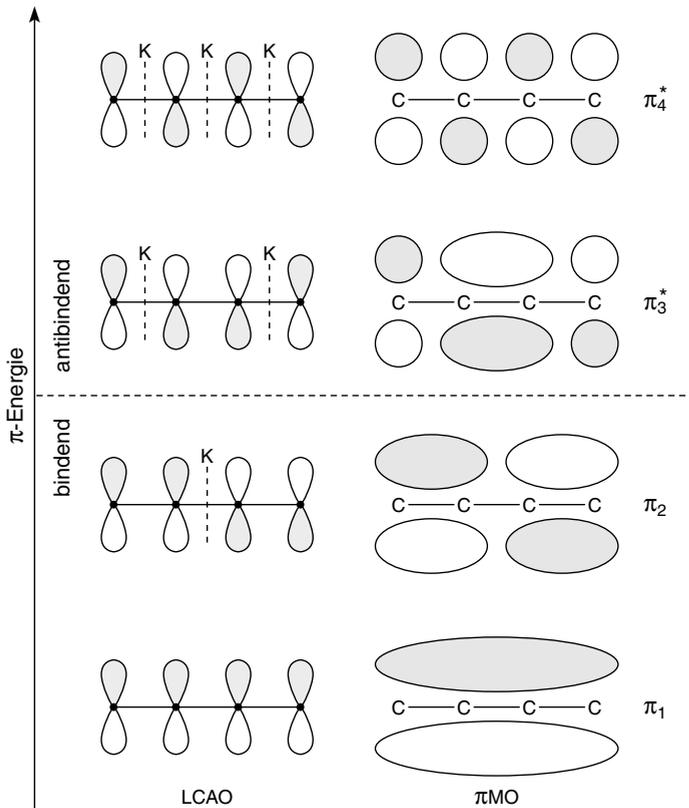
Das nächsthöhere noch besetzte  $\pi_2$ -MO hat eine Knotenfläche (K) und es sind zwei bindende und eine antibindende Beziehung festzustellen.

Die antibindenden MO ( $\pi_3^*, \pi_4^*$ ) besitzen zwei bzw. drei Knotenebenen und sind im Grundzustand nicht besetzt.

Aus ●Abb. 3.25 lassen sich einige Gesetzmäßigkeiten ableiten, die das *Formulieren der Molekülorbitale* auch für andere Moleküle mit einem  $\pi$ -Elektronensystem erlauben:



● **Abb. 3.24** Energieniveauschema des Ethens und Buta-1,3-diens (die Pfeile symbolisieren Elektronen)



● **Abb. 3.25**  $\pi$ -Molekülorbitale des Buta-1,3-diens

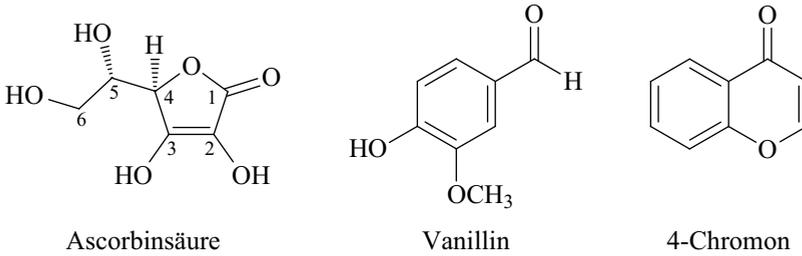
- Die Zahl der MO entspricht der Zahl der Atome, die das Grundgerüst aufbauen.
- Das energieärmste MO ist dasjenige, das am wenigsten Knotenflächen ausweist.
- Die Anordnung der MO nach steigender Energie erfolgt mit zunehmender Zahl an Knotenflächen.
- Die  $\pi$ -Elektronen besetzen im Grundzustand paarweise die energieärmsten Orbitale.
- Zur Konstruktion der  $\pi$ -MO sei daran erinnert, dass nur Orbitalüberlagerungen desselben Vorzeichens zu einer bindenden Wechselwirkung führen, während die Durchdringung von Orbitalen entgegengesetzten Vorzeichens eine antibindende Beziehung ergibt.

### 3.1.9.3 Kumulierte Bindungssysteme

Ein System mit kumulierten Doppelbindungen, wie z. B. im **Allen** [ $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ ], ist derart aufgebaut, dass das *mittlere C-Atom* im *sp-Hybridzustand* und die beiden äußeren im *sp<sup>2</sup>-Hybridzustand* miteinander verbunden sind [vgl. **MC-Fragen Nr. 27, 474–478**].

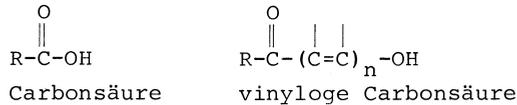
Wie ●Abb. 3.26 veranschaulicht, führt die Überlappung der p-Orbitale des mittleren C-Atoms mit den p-AO der beiden äußeren Kohlenstoffatome zu zwei  $\pi$ -Bindungen, deren Ebenen um 90° gegeneinander versetzt sind. Damit liegen auch





Ein *phenyloges Carbonsäureamid* enthält das Strukturelement  $[R-CO-Ph-NR_2]$  und die Partialstruktur  $[R-CO-Ph-NHOH]$  kennzeichnet eine *phenyloge Hydroxamsäure* [vgl. **MC-Fragen Nr. 1714, 1715**].

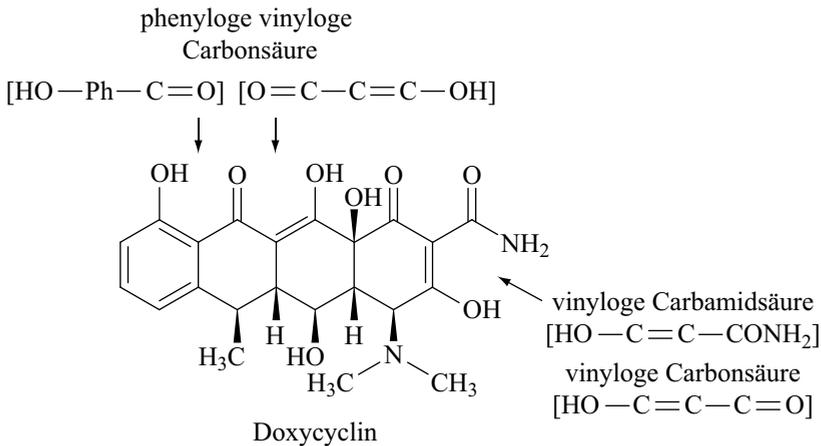
Bei *vinyloges Carbonsäuren* handelt es sich um Verbindungen, in denen die Carboxylfunktion durch ein System konjugierter Doppelbindungen von der Hydroxylgruppe getrennt ist.



Als Beispiel einer vinyloges Carbonsäure  $[R-CO-(C=C)_n-OH]$  sei **Ascorbinsäure** angeführt. Die Säure besitzt eine relativ saure HO-Gruppe an C-3, während die Hydroxylgruppe an C-2 deutlich weniger acid reagiert. Alkyliert man die HO-Gruppe an C-3 der Ascorbinsäure, so liegen *vinyloge Carbonsäureester* vor  $[R-CO-(C=C)_n-OR]$  [vgl. **MC-Fragen Nr. 1095, 1115, 1447, 1451**].

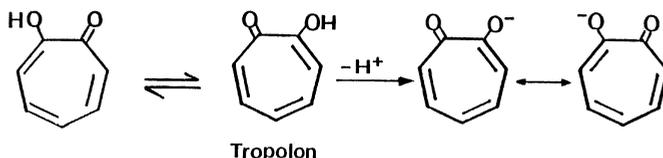
**4-Chromon** (Chromen-4-on, 1,4-Benzopyron) ist ein Beispiel für ein *vinyloges Lacton* [siehe ▶ Kap. 3.14.3 und **MC-Frage Nr. 1227**].

*Tetracyclin-Antibiotika* wie **Doxycyclin**, die ein teilhydriertes Tetracen-Grundgerüst enthalten, stellen sowohl *vinyloge*  $[HO-C=C-C=O]$  als auch *phenyloge Carbonsäuren*  $[HO-Ph-C=O]$  dar. Zudem tritt im Doxycyclin-Molekül auch das Strukturelement einer *vinyloges Carbamidsäure*  $[HO-C=C-CONH_2]$  auf [vgl. **MC-Frage Nr. 1097**].

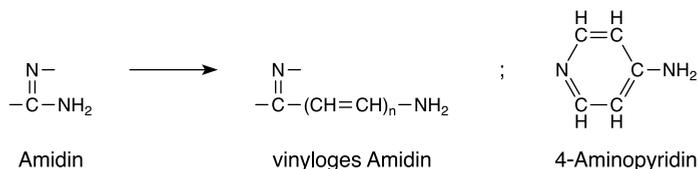


Im polymeren **Oxonol**  $[O=C-[C=C]_n-OH]$  liegt eine *vinylloge Carbonsäure* vor. **Mero-cyanine**  $[R_2N-[C=C]_n-C=O]$ , die zur Gruppe der *Polymethinfarbstoffe* zählen, können als *vinylloge Carbonsäureamide* angesehen werden [vgl. **MC-Fragen Nr. 1548, 1549**].

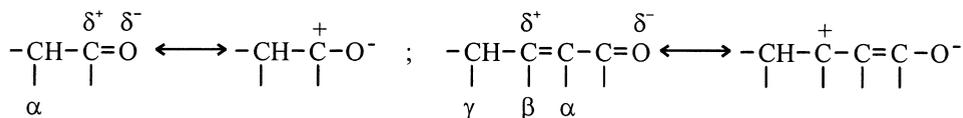
**Tropolone** ( $pK_s \sim 7$ ) besitzen saure Eigenschaften und ihre Acidität liegt zwischen der Säurestärke des Phenols ( $pK_s \sim 10$ ) und der von Essigsäure ( $pK_s \sim 4,8$ ). Darüber hinaus treten substituierte Tropolon-Derivate in prototropen Formen auf [vgl. **MC-Frage Nr. 1094**].



Die im Vergleich zu Pyridin deutlich erhöhte Basizität von **4-Aminopyridin** kann damit erklärt werden, dass die Substanz ein *cyclisches vinylloges Amidin* darstellt.

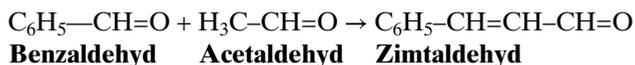


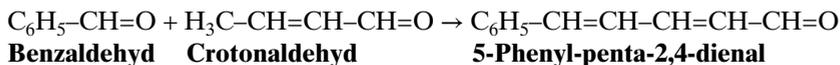
Bei *vinyllogen Carbonylverbindungen* befinden sich C=C-Doppelbindungen in Konjugation ( $\alpha, \beta$ -Position) zu einer Carbonylgruppe. Auch hier sind die  $\pi$ -Elektronen über das gesamte ungesättigte System delokalisiert.



Die Eigenschaften des Carbonylkohlenstoffs werden dadurch praktisch ungeschwächt auf das  $\beta$ -C-Atom bzw. bei Anwesenheit mehrerer konjugierter Doppelbindungen auf das jeweils endständige Kohlenstoffatom des konjugierten Systems übertragen. Daher reagiert das endständige C-Atom des vinylloges Systems mit Nucleophilen in ähnlicher Weise wie der  $\alpha$ -Kohlenstoff einer Carbonylverbindung

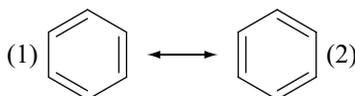
Darüber hinaus ist die Acidität der H-Atome am vinylloges C-Atom einer Carbonylverbindung vergleichbar mit der Acidität der Wasserstoffatome am  $\alpha$ -C-Atom. So kann beispielsweise **Crotonaldehyd (But-2-enal)** – ein Vinylhomologes des Acetaldehyds – aufgrund seiner CH-aciden Methylgruppe in *Aldolreaktionen* wie Acetaldehyd als *Methylenkomponente* eingesetzt werden (siehe ►Kap. 3.12.6.1).





### 3.1.10 Aromatischer Zustand

**Benzen („Benzol“)** [ $\text{C}_6\text{H}_6$ ]<sup>1</sup> ist der wichtigste Vertreter einer Gruppe von Substanzen, in denen Einfach- und Doppelbindungen alternierend in Ringen angeordnet sind, und zwar so, dass Systeme mit insgesamt **(4n+2) $\pi$ -Elektronen** (n=0,1,2,...) entstehen. Für Benzen, bei dem alle C- und H-Atome in *einer Ebene* liegen, wurden von **Kekulé** die beiden nachfolgenden Strukturformeln (1) und (2) vorgeschlagen [vgl. **MC-Fragen Nr. 432, 555, 559**]:



Solche Strukturen würden jedoch dazu führen, dass z. B. für **1,2-Dimethylbenzen (o-Xylen)** zwei Konstitutionsisomere existieren müssten, was sich nicht nachweisen ließ. Es existiert nur ein *einziges ortho*-Disubstitutionsprodukt.

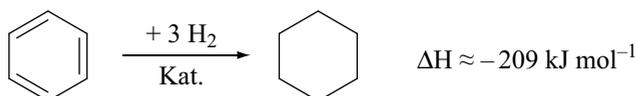
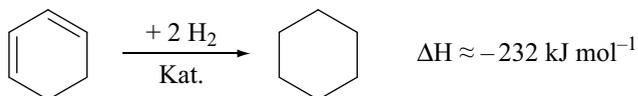
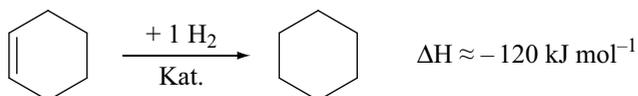
Darüber hinaus ergab die Messung der Bindungslängen, dass alle sechs *C-C-Bindungen im Benzen gleichwertig und gleich lang (139 pm)* sind, wohingegen die Länge einer normalen C-C-Einfachbindung 154 pm und die einer C=C-Doppelbindung 134 pm beträgt. Auch alle C-H-Bindungen im Benzen sind gleich lang (**108 pm**) [vgl. **MC-Frage Nr. 559**].

Des Weiteren bestätigte die experimentell ermittelte *Hydrierungswärme* von Benzen, dass es wesentlich stabiler ist, als man es aufgrund der von Kekulé vorgeschlagenen imaginären „Cyclohexa-1,3,5-trien-Struktur“ erwarten würde.

Wie die Zahlenwerte in **Abb. 3.28** belegen, ist die Hydrierungswärme von **Cyclohexa-1,3-dien** (1,2-Dihydrobenzen) etwa doppelt so groß wie die von **Cyclohexen**. Aufgrund der Additivität der Hydrierungswärmen sollte man daher erwarten, dass bei der katalytischen Hydrierung aller drei Doppelbindungen im Benzenmolekül zu Cyclohexan etwa  $-360 \text{ kJ mol}^{-1}$  freigesetzt würden. Experimentell gefunden wurde jedoch eine Hydrierungswärme von ca.  $-209 \text{ kJ mol}^{-1}$ , sodass **Benzen** um ca.  $151 \text{ kJ mol}^{-1}$  thermodynamisch stabiler ist als ein hypothetisches „Cyclohexa-1,3,5-trien“ [vgl. **MC-Fragen Nr. 559, 560**].

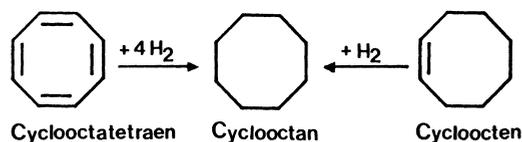
Demgegenüber beträgt die Hydrierungswärme von **Cyclooctatetraen** zu Cyclooctan  $-410 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dies entspricht etwa dem Vierfachen der Hydrierungswärme von Cycloocten, die zu  $-96 \text{ kJ mol}^{-1}$  gefunden wurde.

<sup>1</sup> Die Endung „ol“ steht für die Bezeichnung einer Hydroxylgruppe, die im „Benzol“ nicht vorhanden ist. Deshalb wird im Rahmen dieses Buches zur Benennung vieler Aromaten die international gebräuchliche „Benzen-Nomenklatur“ benutzt. Da aber in der deutschsprachigen pharmazeutischen Literatur die älteren Namen noch üblich sind, wurde diese Bezeichnungsweise vorerst (in Klammer gesetzt) noch beibehalten.



$$\begin{array}{l}
 \text{erwartet: } 3 \cdot 120 = 360 \text{ kJ mol}^{-1} \\
 \hline
 \text{Differenz: } 151 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{array}$$

• **Abb. 3.28** Hydrierungswärmen von Benzen, Cyclohexa-1,3-dien und Cyclohexen



Cyclooctatetraen besitzt somit *nicht* die für aromatische Ringsysteme charakteristische „Stabilisierung“. Das in einer Wannenform vorliegende Molekül zeigt die für konjugierte, cyclische Polyene typischen Eigenschaften (siehe auch ►Kap. 3.1.10.4).

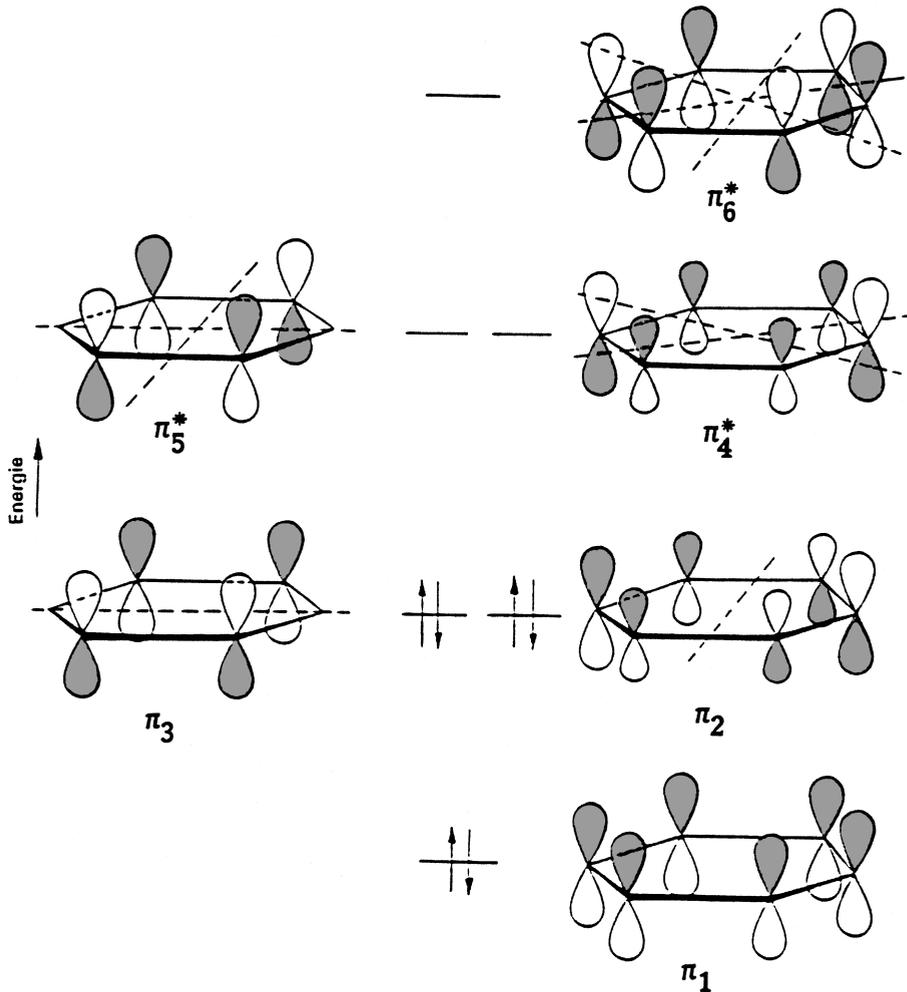
### 3.1.10.1 MO-Modell des Benzens

Das hexagonale  $\sigma$ -Bindungsgerüst des Benzens kann mit der Annahme von C-sp<sup>2</sup>-Hybrid-AO zutreffend beschrieben werden. Die Wellenfunktionen der verbleibenden sechs p-Atomorbitale, die an der Hybridisierung nicht teilgenommen haben, ergeben durch lineare Kombination sechs delokalisierte  $\pi$ -Molekülorbitale, von denen – wie in •Abb. 3.29 skizziert – drei *bindend* und drei *antibindend* sind. Im Grundzustand des Benzenmoleküls sind die bindenden Orbitale mit jeweils zwei Elektronen antiparallelen Spins besetzt.

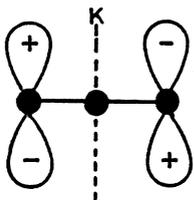
Zur Konstruktion der  $\pi$ -MO des Benzens sei daran erinnert, dass sich überlappende Wellenfunktionen desselben Vorzeichens (der gleichen Schattierung) bindend sind. Wellenfunktionen, die durch eine Knotenebene voneinander getrennt sind, haben entgegengesetzte Vorzeichen (unterschiedliche Schattierungen) und wirken antibindend.

Das niedrigste, stabilste  $\pi_1$ -MO bildet eine ringförmige, alle sechs C-Atome umfassende Ladungswolke. Es besitzt eine Knotenfläche in der Ringebene, sodass zwei kreisförmige „Bindungsbezirke“ oberhalb und unterhalb der Ringebene entstehen. Es existieren insgesamt 6 bindende Beziehungen.

Die nächsthöheren, noch bindenden  $\pi_2$ -MO und  $\pi_3$ -MO sind *entartet* (*degeneriert*), d. h. sie besitzen die gleiche Energie. Auch sie umfassen noch alle sechs C-Atome, aber



o Abb. 3.29  $\pi$ -Molekülorbitale und Energieniveaus des Benzens (Knotenflächen sind gestrichelt gezeichnet)



o Abb. 3.30 Nichtbindende Wechselwirkung von Orbitalen

jedes der beiden MO enthält eine weitere Knotenfläche [ $\pi_2$ : 2 Knotenebenen, 4 bindende Beziehungen, 2 antibindende Beziehungen;  $\pi_3$ : 2 Knotenebenen, 2 bindende Beziehungen, 4 nichtbindende Beziehungen].

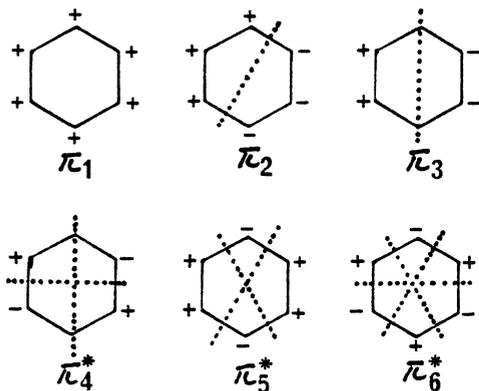
Geht in einem  $\pi$ -Elektronensystem eine Knotenfläche (K) durch eines der Atome des Molekülgerüsts, wie z. B. im  $\pi_3$ -MO des Benzens, so „verschwindet“ das dortige p-Orbital. **Abb. 3.30** illustriert diesen Sachverhalt. Die Beziehungen zu den Nachbarorbitalen sind dann weder bindend noch antibindend; sie werden als *nichtbindend* bezeichnet. Nichtbindende MO liegen auf einer Energieskala zwischen den bindenden und antibindenden Orbitalen; sie haben keinen Einfluss auf die Bindungsstärke. Dies zeigt sich auch daran, dass das  $\pi_3$ -MO des Benzens mit zwei bindenden und vier nichtbindenden Beziehungen auf demselben Energieniveau liegt wie das  $\pi_2$ -MO mit vier bindenden und zwei antibindenden Wechselwirkungen.

Zur vereinfachten graphischen Darstellung der  $\pi$ -MO des Benzens gibt man bei jedem C-Atom, wie **Abb. 3.31** veranschaulicht, nur noch das Vorzeichen des über der Molekülebene liegenden Teils der betreffenden p-Wellenfunktion an. Die punktierten Linien in dieser Abbildung markieren die zusätzlich zur Ringebene vorhandenen Knotenflächen.

Zusammenfassend ist auszuführen, dass im Grundzustand des Benzens die bindenden MO paarweise mit Elektronen *vollständig* besetzt und die sechs  $\pi$ -Elektronen im höchstmöglichen Maße *delokalisiert* sind. Diese *Elektronendelokalisierung* erklärt die im Vergleich zu einem hypothetischen „Cyclohexa-1,3,5-trien“ um etwa 151 kJ mol<sup>-1</sup> erhöhte Stabilität des Benzens. Dies dokumentiert sich auch in dessen mangelnder Bereitschaft Additionsreaktionen einzugehen, weil hierdurch die Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems aufgehoben würde.

Alle C-Atome des Benzens sind sp<sup>2</sup>-hybridisiert und bilden ein ebenes, reguläres Sechseck mit einem Bindungswinkel von 120°. Die C-C-Abstände (139 pm) und C-H-Abstände (108 pm) sind jeweils gleich groß. Die  $\pi$ -Bindungen sind konjugiert und cyclisch delokalisiert [vgl. **MC-Fragen Nr. 559, 564**].

Für das Orbitalmuster des Benzens ist typisch, dass das niedrigste  $\pi$ -MO ein einzelnes MO ist, während die höheren Orbitale – soweit möglich – als degenerierte Paare auftreten. Dieses Muster der MO ist charakteristisch für alle monocyclischen  $\pi$ -Elektronensysteme (siehe auch ►Kap. 3.1.10.5).



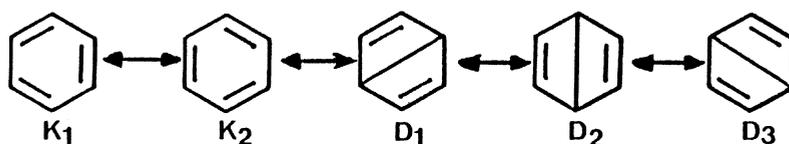
**Abb. 3.31** Vereinfachte Darstellung der  $\pi$ -MO des Benzens

### 3.1.10.2 Valence-Bond-Modell des Benzens

Die Valence-Bond-Methode geht von der Überlegung aus, dass es in ungesättigten, konjugierten Systemen nicht möglich ist zu entscheiden, welches  $\pi$ -Elektron zu welchem C-Atom gehört, weil die  $\pi$ -Elektronen delokalisiert sind.

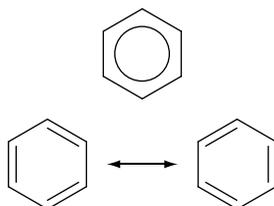
Die Ladungsdichteverteilung in solchen Molekülen kann jedoch durch eine lineare Kombination der  $\psi$ -Funktionen verschiedener „Grenzstrukturen“ erhalten werden, die zwar keine Realität besitzen, die aber mit konventionellen **Lewis-Formeln** darstellbar sind. Der „wahre“ Zustand des betreffenden Moleküls kann als eine Überlagerung solch einfacher, fiktiver Grenzstrukturen aufgefasst werden.

Beim Benzen verwendet man zur Beschreibung des tatsächlichen Molekülzustandes fünf Grenzstrukturen, nämlich die beiden **Kekulé-Strukturen** ( $K_1, K_2$ ) und die drei valenzisomeren **Dewar-Formeln** ( $D_1, D_2, D_3$ ) [vgl. MC-Fragen Nr. 555, 559].

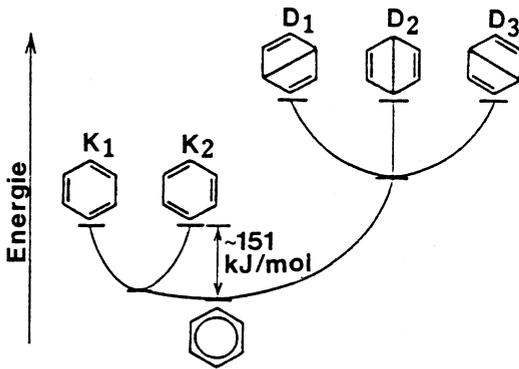


Das Phänomen, dass eine reale Struktur durch lineare Kombination von  $\psi$ -Funktionen nicht existierender Grenzstrukturen beschrieben werden kann, wird als **Mesomerie** oder **Resonanz** bezeichnet. Beide Ausdrücke meinen inhaltlich dasselbe wie der Begriff „Delokalisierung von  $\pi$ -Elektronen“. Der *Mesomeriepfeil* ( $\leftrightarrow$ ) bedeutet *nicht*, dass ein dynamisches Gleichgewicht zwischen verschiedenen Molekülarten existiert, sondern zeigt lediglich an, dass der tatsächliche Bindungszustand eines Moleküls zwischen verschiedenen, energiereicheren Grenzstrukturen liegt und von diesen umschrieben wird.

Anstelle der Kekulé-Formeln haben *Armit* und *Robinson* eine vereinfachte Schreibweise für das Benzenmolekül mit einem konzentrischen Kreis in der Formel vorgeschlagen. Diese **Robinson-Formel** soll ausdrücken, dass alle C-C-Bindungen im Benzenmolekül vollkommen gleichwertig sind und keine lokalisierten Doppelbindungen existieren wie es die beiden Kekulé-Formeln nahelegen.



Die mathematische Behandlung der Mesomerie führt zu dem Ergebnis, dass der mesomere Zustand eines Moleküls eine geringere Energie besitzt als jede der verwendeten Grenzstrukturen. Diese Energiedifferenz – synonym mit der Delokalisierungsenergie des MO-Modells – wird als **Mesomerie-** oder **Resonanzenergie** bezeichnet. Sie entspricht, wie in **Abb. 3.32** dargestellt, der Differenz zwischen der Energie des Grundzustandes des realen Moleküls und der Energie der energieärmsten Grenzstrukturen, hier den beiden Kekulé-Formeln.



o Abb. 3.32 Mesomerieenergie des Benzens

▣ Tab.3.5 Resonanzenergien einiger Kohlenwasserstoffe und Heteroaromaten (in kJ mol<sup>-1</sup>)

Verbindung	Resonanzenergie	Verbindung	Resonanzenergie
Benzen	150,2	Buta-1,3-dien	14,6
Naphthalen	255,2	Furan	68,8
Anthracen	359,0	Pyrrrol	90,4
Phenanthren	415,1	Thiophen	121,8
Diphenyl	330,6	Pyridin	116,7

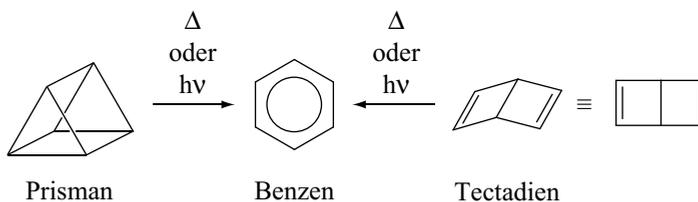
In ▣Tab. 3.5 sind die Mesomerieenergien von Buta-1,3-dien und einiger ausgewählter Aromaten und Heteroaromaten aufgelistet. Diese Substanzklassen werden noch ausführlich in den ►Kap. 3.6.1 und ►Kap. 3.15.2 besprochen.

### 3.1.10.3 Valenzisomere des Benzens

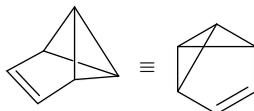
Neben den Kekulé- und Dewar-Formeln wurden weitere Versuche unternommen, Benzen mithilfe von Lewis-Formeln zu beschreiben.

Das „**Ladenburg-Benzol**“ gibt zwar nicht die Struktur von Benzen wieder, ist aber eine annehmbare Struktur für eine organische Verbindung. Sie wird **Prisman** genannt. Das unter starker Ringspannung stehende Prisman (Tetracyclo[2.2.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]hexan) isomerisiert bei 90 °C oder unter UV-Bestrahlung zu Benzen.

„**Dewar-Benzol**“ (Bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien), das aufgrund seiner dachförmigen Struktur auch als **Tectadien** bezeichnet wird, wandelt sich bereits bei Raumtemperatur rasch in Benzen um [vgl. **MC-Fragen Nr. 553, 556–558**].



Zu den Valenzisomeren des Benzens zählt auch das instabile, zu explosionsartiger Zersetzung neigende **Benzvalen** (Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-3-en), das als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Prisman dient.



Benzvalen

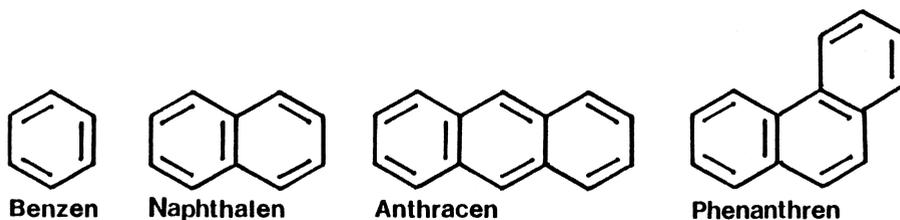
Derartige photochemisch oder thermisch induzierte, synchron verlaufende „Umlagerungen“ wie die Umwandlung von Prisman oder Tectadien in Benzen werden als *Valenzisomerisierungen* bezeichnet. *Valenzisomere* sind *Konstitutionsisomere*, die durch intramolekulare Umordnung von Bindungen entstehen und sich trennen lassen, wenn die Energiebarriere für ihre gegenseitige Umwandlung hoch genug ist. Es können sowohl  $\sigma$ - als auch  $\pi$ - Bindungen gelöst und neu gebildet werden, ohne dass dabei eine Wanderung von Atomen erfolgt (siehe auch ►Kap. 3.2.14.3).

#### 3.1.10.4 Kriterien des aromatischen Zustandes – Hückel-Regel

Kennzeichnend für aromatische Moleküle ist das Vorhandensein eines *cyclischen, planaren und delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems*. Alle Atome des Ringgerüsts sind  $sp^2$ -hybridisiert.

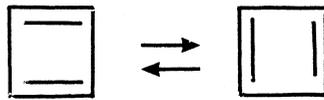
Die quantenmechanische Behandlung aromatischer Systeme liefert darüber hinaus das Ergebnis, dass zur Ausbildung eines solchen delokalisierten Bindungssystems insgesamt  **$(4n + 2)\pi$ -Elektronen (Hückel-Regel)** ( $n = 0, 1, 2, 3$  usw.) erforderlich sind, das betreffende Ringsystem also 2, 6, 10, 14 usw.  $\pi$ -Elektronen enthält [vgl. **MC-Fragen Nr. 29, 30, 562–566, 1764, 1767, 1779**].

Beispiele hierfür sind neben **Benzen** mit 6  $\pi$ -Elektronen ( $n=1$ ), das **Naphthalen** (**Naphthalin**) mit 10  $\pi$ -Elektronen ( $n=2$ ) sowie **Anthracen** und **Phenanthren** mit jeweils 14  $\pi$ -Elektronen ( $n=3$ ).



Die Eigenschaften von Molekülen mit cyclischer Konjugation [ **$(4n)\pi$ -Systeme**], die *nicht* der Hückel-Regel gehorchen, bezeichnet man als *antiaromatisch*. Sie sind energiereicher als ihre offenkettigen Analoga.

So ist **Cyclobutadien** mit 4  $\pi$ -Elektronen *antiaromatisch* und weit weniger stabil als das acyclische Buta-1,3-dien [vgl. **MC-Fragen Nr. 29, 563, 564, 569, 576**].



Valenzisomere des Cyclobutadiens

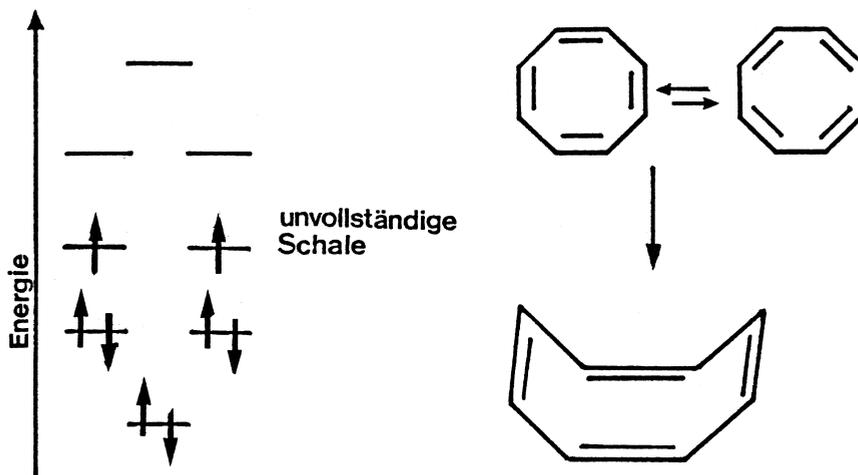
Auch für ein hypothetisches, *planares* **Cyclooctatetraen-Molekül** mit 8  $\pi$ -Elektronen könnte man zwei valenzisomere Strukturen formulieren. Wie das Energieniveauschema in **Abb. 3.33** ausweist, besäße ein solches Molekül – im Gegensatz zu Benzen (**Abb. 3.29**) – keine „komplette Orbitalschale“ und hätte Diradikal-Eigenschaften. Cyclooctatetraen ist jedoch *nicht* planar gebaut, sondern hat eine *wannenförmige* Struktur mit *alternierenden* Einfach- und Doppelbindungen. Die Bindungsabstände und die Eigenschaften sind typisch für ein konjugiertes *Polyen* mit geringer Delokalisierungsenergie. Trotz seiner 8  $\pi$ -Elektronen kann Cyclooctatetraen auch *nicht* als antiaromatisch angesehen werden, weil das Molekül *nicht eben* gebaut ist.

**Hückel-Regel:** Cyclische, planare konjugierte  $\pi$ -Systeme mit  $(4n+2)\pi$ -Elektronen sind stabiler als ihre offenkettigen Analoga gleicher C-Zahl. Sie besitzen aromatischen Charakter bzw. Aromatizität.

Ebene Ringsysteme mit  $(4n)$  konjugierten  $\pi$ -Elektronen sind weniger stabil als ihre acyclischen Analoga. Sie haben antiaromatischen Charakter.

### 3.1.10.5 Monocyclische, nichtbenzoide Aromaten

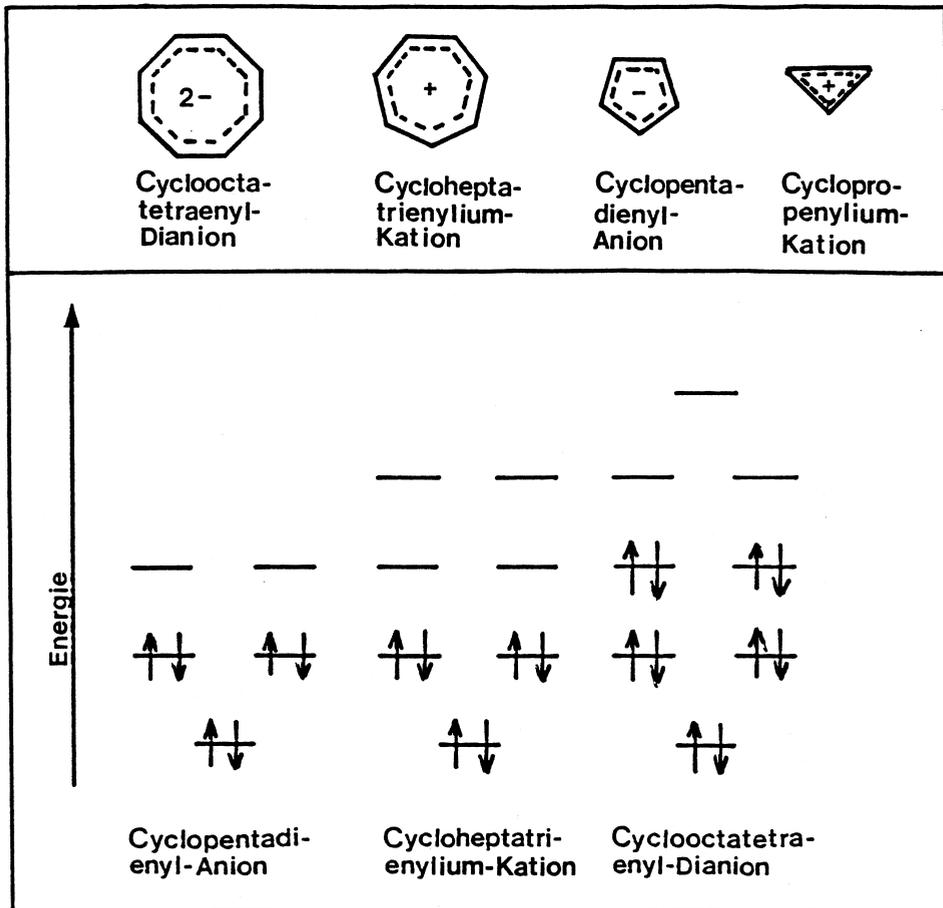
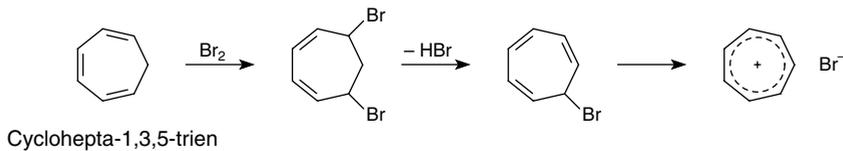
Die  $(4n+2)$ -Regel gilt auch für Strukturen, in denen das stabilisierte cyclische Teilchen ein Anion oder Kation ist. Hierzu zählen u. a. das **Cycloheptatrienylium-Kation (Tropylium-Ion)** und das **Cyclopentadienyl-Anion**, die beide über ein  $\pi$ -Elektronensextett verfügen [vgl. **MC-Fragen Nr. 28, 562, 570, 572–574**].



**Abb. 3.33** Energieniveauschema der  $\pi$ -MO für ein „planares“ Cyclooctatetraen

Die leichte Deprotonierung des CH-aciden Cyclopenta-1,3-diens kann mit der Mesomeriestabilisierung des entstehenden Cyclopentadienyl-Anions erklärt werden. Salzartige *Alkalicyclopentadienide* wie **Natrium-** oder **Kaliumcyclopentadienid** bilden sich auch bei der direkten Umsetzung dieses cyclischen Diens mit den betreffenden Metallen. In den eben gebauten Cyclopentadieniden sind alle Atome  $sp^2$ -hybridisiert und die Bindungsabstände sind gleich lang [siehe auch ►Kap. 3.19.4.3 und **MC-Fragen Nr. 3, 523, 554, 568, 569, 571–574**].

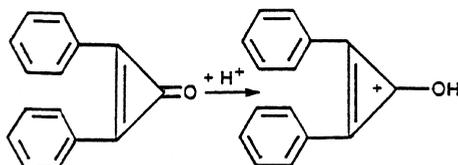
Salze des Cycloheptatrienylum-Kations erhält man z. B. durch Addition von Brom an Cyclohepta-1,3,5-trien mit nachfolgender Dehydrobromierung [vgl. **MC-Fragen Nr. 571, 579**].



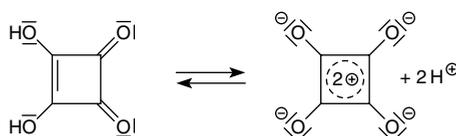
o Abb. 3.34 Energieniveauschema nichtbenzoider Aromaten

Abb. 3.34 zeigt das Termschema dieser nichtbenzoiden aromatischen Verbindungen und belegt, dass deren höchste bindenden Orbitale *vollständig* mit Elektronen besetzt sind, wie es die Hückel-Regel für aromatische Systeme verlangt.

Das kleinste aromatische Ringsystem ist das **Cyclopropenylum-Kation** mit 2  $\pi$ -Elektronen, das beispielsweise bei der Protonierung von 2,3-Diphenylcyclopropenon gebildet wird [vgl. MC-Fragen Nr. 28, 29, 563, 564, 569, 571, 573, 575, 577, 578].

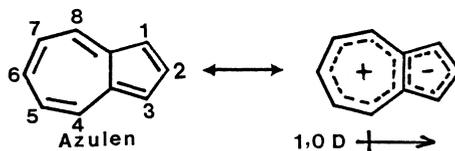


Ein weiteres Ringsystem mit insgesamt zwei  $\pi$ -Elektronen liegt im Dianion der **Quadratsäure** (3,4-Dihydroxy-cyclobut-3-en-1,2-dion) vor. Die Quadratsäure ist eine starke Säure ( $pK_{s1} = -0,59$ ;  $pK_{s2} = 3,48$ ) vergleichbar mit der Acidität der Schwefelsäure [vgl. MC-Frage Nr. 574].



Quadratsäure

Zu den nichtbenzoiden Aromaten zählen ferner das **Cyclooctatetraenyl-Dianion** sowie das *dipolare Azulen*, die jeweils 10  $\pi$ -Elektronen enthalten [vgl. MC-Fragen Nr. 549, 563, 575].

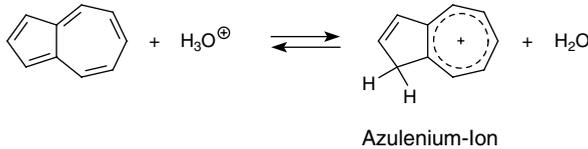


Ein bemerkenswertes Ringsystem liegt im blau-gefärbten, in ätherischen Ölen vorkommendem **Azulen** (Bicyclo[5.3.0]deca-1,3,5,7,9-pentaen) vor. Das Molekül besitzt ein *Dipolmoment*, was darauf schließen lässt, dass vom Siebenring partiell  $\pi$ -Elektronen auf den Fünfring übertragen werden. Es kann als eine Kombination aus einem Cycloheptatrienylum-Kation und einem Cyclopentadienyl-Anion aufgefasst werden. Die Mesomerieenergie von Azulen beträgt ca.  $176 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Elektrophile Substitutionsreaktionen erfolgen sehr leicht an C-1 und C-3 des fünfgliedrigen Carbocyclus. Darüber hinaus ist der siebengliedrige Carbocyclus auch nucleophil substituierbar. Beim Erhitzen isomerisiert Azulen zu *Naphthalen*, ebenfalls ein  $10\pi$ -Elektronensystem [vgl. MC-Fragen Nr. 567, 570, 571, 575, 581–587].

Azulen löst sich in starken Säuren. Dabei geht – je nach Konzentration – die blaue Farbe in Gelb, Braun oder einen rötlichen Farbton über. Unter diesen Bedingungen

wird das basische Azulen zum **Azulenium-Kation** protoniert. Beim Verdünnen solcher Lösungen mit Wasser wird das Protolysegleichgewicht verschoben und es tritt erneut die blaue Farbe des nicht-protonierten Azulens auf.



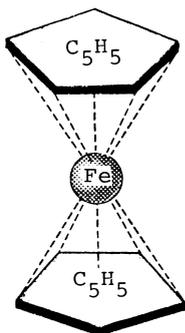
Stabilisierte *Cyclopentadienide* liegen in vielen *Aromatenkomplexen* wie z. B. im orangefarbenen **Ferrocen** oder anderen *Metall- $\pi$ -Komplexen* vor. Wie  Abb. 3.35 zeigt, befindet sich das Eisenatom im Ferrocen im Knotenpunkt eines Antiprismas, dessen Basisflächen zwei **Cyclopentadienyl-Anionen** bilden. Die C-Atome der beiden Ringe stehen auf Lücke. Die „Sandwich-Struktur“ kommt dadurch zustande, dass die MO der  $\pi$ -Elektronensextette der carbocyclischen Ringsysteme mit d-Hybrid-AO des Metalls überlappen.

### 3.1.10.6 Heteroaromaten

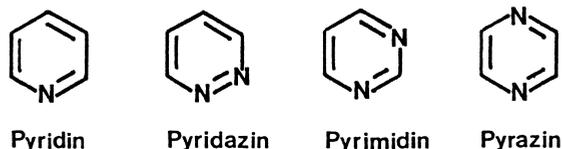
Das Ringgerüst eines Aromaten muss nicht rein carbocyclisch sein. Aromatische Verbindungen, deren Ringe neben Kohlenstoff noch Heteroatome [N, O, S] enthalten, werden als *aromatische Heterocyclen* bezeichnet. Sie lassen sich unterteilen in  $\pi$ -elektronenarme und  $\pi$ -elektronenreiche **Heterocyclen** (siehe hierzu auch ►Kap. 3.15.2).

Im **Pyridin** und seinen Derivaten ersetzt ein  $sp^2$ -hybridisiertes N-Atom eine CH-Gruppe des Benzens. Das N-Atom bildet mit den beiden benachbarten C-Atomen eine  $\sigma$ -Bindung und das dritte N- $sp^2$ -Hybrid-AO dient zur Aufnahme des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom. Die  $\pi$ -Bindung entsteht schließlich durch Überlappung von je einem p-AO des Kohlenstoffs und Stickstoffs.

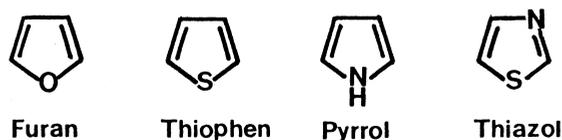
Als Beispiele  $\pi$ -elektronenarmer Heteroaromaten seien genannt [vgl. **MC-Fragen Nr. 1323, 1373, 1387–1389, 1753, 1779**]:



○ Abb. 3.35 Struktur des Ferrocens



Ein Heteroatom, das zwei p-Elektronen zum aromatischen Sextett beisteuert, kann formal zwei CH-Gruppen des Benzens ersetzen. Dies erklärt den aromatischen Charakter von  $\pi$ -elektronenreichen Fünfringheterocyclen wie **Furan**, **Pyrrol** oder **Thiophen** [vgl. MC-Fragen Nr. 1324, 1373, 1374, 1376, 1383].

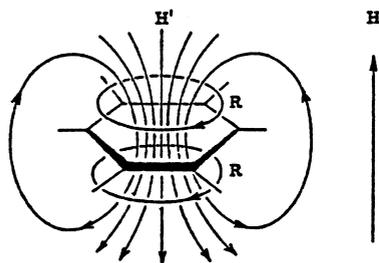


### 3.1.10.7 Ringstrom (Diamagnetische Anisotropie)

Die *Kernresonanzspektroskopie* hat ein weiteres Kriterium für den aromatischen Zustand geliefert.

Wie in dargestellt, induziert ein äußeres Magnetfeld ( $H$ ) in den kreisförmigen MO der  $\pi$ -Elektronen eines Aromaten einen *Ringstrom* ( $R$ ), der zur Entstehung eines kleineren, dem äußeren entgegengesetzt gerichteten Magnetfeldes ( $H'$ ) führt. Das Resonanzsignal der aromatischen Wasserstoffatome erscheint daher im Kernresonanzspektrum bereits bei einem kleineren äußeren Magnetfeld als das Signal von H-Atomen in Alkenen (siehe hierzu auch Ehlers, **Analytik II**, ►Kap. 11.10.3). Zusammenfassend kann über aromatische Verbindung folgendes ausgeführt werden:

Aromatische Verbindungen sind cyclische, planare Systeme mit  $(4n+2)\pi$ -Elektronen, die einen diamagnetischen Ringstrom aufweisen, und in denen alle Ringatome in ein einziges konjugiertes System einbezogen sind.



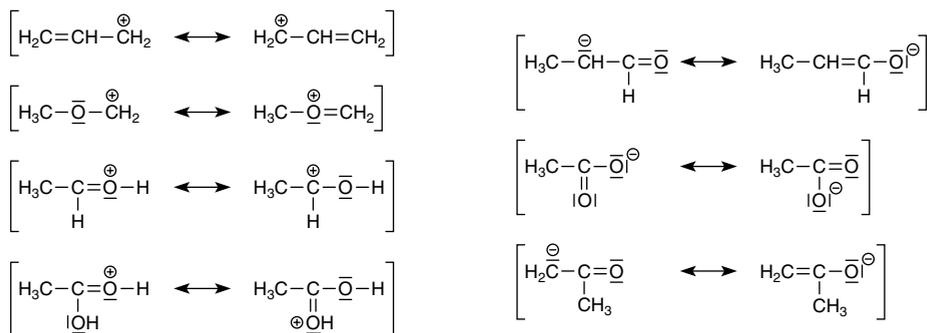
• **Abb. 3.36 Diamagnetische Anisotropie**

### 3.1.10.8 Mesomerie (Resonanz)

Der Begriff **Mesomerie (Resonanz)** beschreibt den Sachverhalt, dass ein Molekül durch *Delokalisierung von  $\pi$ -Elektronen* stabilisiert ist. Das Molekül kann nur durch zwei oder mehrere Strukturen (Grenzformeln), die sich in ihrer Elektronenanordnung unterscheiden, wiedergegeben werden. Für ein mesomeres Molekül existiert daher keine eindeutige Lewis-Formel (Valenzstrichformel). Der *Mesomeriepfeil (Doppelpfeil,  $\longleftrightarrow$ )* soll symbolisieren, dass es sich hierbei *nicht* um ein chemisches Gleichgewicht zwischen verschiedenen realen Strukturen, sondern um einen Zwischenzustand zwischen unterschiedlichen Grenzstrukturen handelt.

Anzumerken ist auch, dass das reale Molekül stets stabiler ist als jede einzelne der fiktiven Grenzformeln. Diese Stabilitätszunahme wird als *Mesomerieenergie (Resonanzenergie)* bezeichnet. Die Mesomerieenergie ist umso größer, je größer die Zahl ähnlicher Grenzstrukturen ist.

Mesomerie tritt nicht nur bei neutralen Molekülen (**Benzen, Naphthalen, Pyridin, Buta-1,3-dien, Acrolein** u. a.) auf, sondern zeigt sich auch bei Anionen (**Carboxylat-, Enolat-, Cyclopentadienyl-Ion** u. a.) und Kationen (**Allyl-, Cyclopropenylum-, Guanidinium-Ion** u. a.). Diese Ionen enthalten – wie die u. a. MC-Beispiele belegen – konjugierte Mehrfachbindungen oder in Nachbarstellung zu einer Doppelbindung ein Atom mit einem freien Elektronenpaar bzw. einer Elektronenpaarlücke. Beispiele für mesomeriestabilisierte Ionen sind [vgl. **MC-Fragen Nr. 27, 28, 31–35**]:



Mesomere Verbindungen haben einen geringeren Energieinhalt als jede einzelne fiktive Grenzstruktur, die zu ihrer Beschreibung herangezogen wird. Man sagt ein Molekül wird durch Mesomerie *stabilisiert*. Charakteristisch für mesomeriefähige Systeme ist die Möglichkeit, Ladungen und Elektronen – insbesondere  $\pi$ -Elektronen – über mehrere Atome zu *delokalisieren*. Zu beachten ist, dass Grenzstrukturen keinerlei physikalische Realität besitzen, sondern nur ein Mittel sind, ein Molekül, für das keine Lewis-Formel existiert, näherungsweise zu beschreiben.

### • Mesomerie-Effekte

Unter *Mesomerie-Effekt (M-Effekt)* versteht man die Fähigkeit eines Substituenten mit einem benachbarten *ungesättigten* Bindungssystem in Resonanz zu treten.

Substituenten, die infolge von Mesomerie-Effekten eine gewisse Elektronendichte zum konjugierten System beisteuern, sind *Elektronendonatoren* und haben einen **+M-Effekt**. Substituenten, die die Elektronendichte derartiger Systeme erniedrigen, sind *Elektronenakzeptoren* und haben einen **-M-Effekt** [vgl. **MC-Frage Nr. 36**]

Berücksichtigt man, dass diese Substituenten noch über induktive Effekte verfügen, so ist folgende, in  $\square$  Tab. 3.6 zusammengefasste Klassifizierung von Substituenten möglich [siehe auch  $\blacktriangleright$  Kap. 3.1.8.1 und **MC-Fragen Nr. 675–679**]:

**+M-Effekt:** Zur Ausübung eines +M-Effektes muss der Substituent an dem zu einem Doppelbindungssystem unmittelbar benachbarten Atom über ein *freies Elektronenpaar* verfügen, das durch Wechselwirkung mit der Doppelbindung deren  $\pi$ -Elektronendichte erhöht.



[+M-Effekt] [-M-Effekt]

**-M-Effekt:** -M-Substituenten sind dadurch gekennzeichnet, dass sie durch ihre Konjugation mit  $\pi$ -Elektronen zu einer Elektronenverschiebung aus dem Doppelbindungssystem heraus führen. Häufig handelt es sich um Gruppen der allgemeinen Form X=Y, wobei das doppelt gebundene Atom Y eine negative Ladung übernehmen kann. Der -M-Effekt ist umso ausgeprägter, je größer die Bereitschaft des Atoms Y zur Aufnahme negativer Ladung ist.

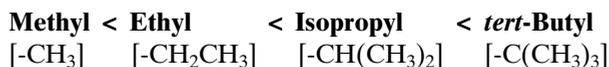
Da die optimale Wechselwirkung von Substituenten mit benachbarten  $\pi$ -Elektronen eine *koplanare Anordnung mehratomiger Substituenten zum Doppelbindungssystem* voraussetzt, können mesomere Effekte ganz oder teilweise aufgehoben sein, wenn eine ebene Atomanordnung aus sterischen Gründen nicht möglich ist.

### • Hyperkonjugation

Der *induktive Effekt* von *Alkylgruppen* kann wie folgt geordnet werden (siehe auch  $\blacktriangleright$  Kap. 3.1.8.1):

$\square$  **Tab.3.6 Substituenteneinflüsse**

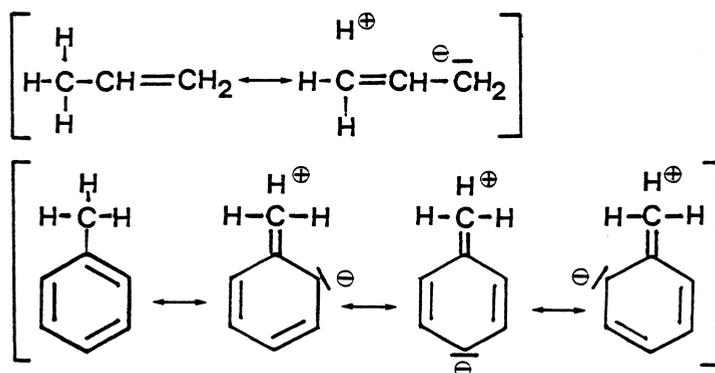
+M/+I	+M/-I	-M/-I
-O $\cdot$	-F	-NO <sub>2</sub>
-S $\cdot$	-Cl	-COOR
-CH <sub>3</sub>	-Br	-CN
-CR <sub>3</sub>	-I	-CHO
	-OH	-CO-R
	-OR	-COOH
		-CF <sub>3</sub>
		-O-CO-R
		-SH
		-SR
		-NH <sub>2</sub>
		-NR <sub>2</sub>
		-NH-CO-R



Stehen die Alkylgruppen jedoch in Konjugation zu einem Doppelbindungssystem wie z. B. im **Propen** [ $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ] oder **Toluol** (Toluol, Methylbenzen) [ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$ ], so findet man meistens eine umgekehrte Rangfolge der Elektronendonator-Eigenschaften solcher Substituenten:

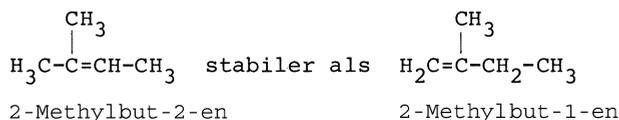


Dieser Effekt wird *Hyperkonjugation* genannt. Man hat ihn mit einer Erweiterung des mesomeren Effektes zu erklären versucht, wobei die Elektronendelokalisierung in folgender Weise stattfinden soll:



Nach neueren Befunden spielt die Hyperkonjugation für die Grundzustände organischer Moleküle nur eine untergeordnete Rolle. Sie ist hingegen von Bedeutung für die Eigenschaften der Moleküle in angeregten Zuständen oder als elektronenliefernder Mechanismus in den *Übergangszuständen* chemischer Reaktionen.

Die Hyperkonjugation erklärt auch die erhöhte *Stabilität* von Alkenen mit zunehmendem *Substitutionsgrad*. So ist z. B. das dreifach substituierte **2-Methylbut-2-en** thermodynamisch stabiler als das zweifach substituierte **2-Methylbut-1-en** [vgl. MC-Frage Nr. 23].



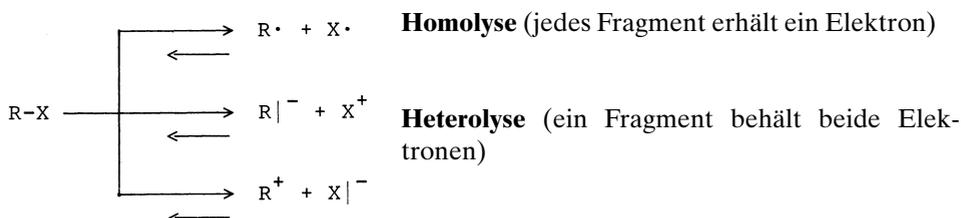
Desgleichen kann die erhöhte Stabilität von tertiären Alkylradikalen ( $\text{R}_3\text{C}\cdot$ ) im Vergleich zu primären ( $\text{RCH}_2\cdot$ ) und sekundären Alkylradikalen ( $\text{R}_2\text{CH}\cdot$ ) mit der Hyperkonjugation von Alkylgruppen erklärt werden [vgl. MC-Fragen Nr. 38–42].

Auch die im Vergleich zu **Benzen** [ $\text{C}_6\text{H}_6$ ] festgestellte erhöhte *Reaktivität* von **Toluol** [ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$ ] gegenüber Elektrophilen kann als Hyperkonjugationseffekt gedeutet werden [vgl. MC-Frage Nr. 37].

### 3.1.11 Reaktive Zwischenstufen

#### 3.1.11.1 Trennung chemischer Bindungen

Bei jeder chemischen Reaktion werden Bindungen getrennt und neue gebildet. Die Trennung kovalenter Bindungen kann wie folgt ablaufen:



Bei der *homolytischen Bindungsspaltung* entstehen *Radikale* als reaktive Zwischenstufen, bei der *heterolytischen Spaltung* einer Bindung bilden sich *Ionen*. Wenn R und X nicht identisch sind, kann die Heterolyse in zweifacher Weise erfolgen, je nachdem, ob R oder X bei der Bindungstrennung das bindende Elektronenpaar erhalten [vgl. **MC-Frage Nr. 52**].

Trägt hierbei ein C-Atom eine positive Ladung, so spricht man von einem *Carbeniumion*, besitzt es eine negative Ladung, so liegt ein *Carbanion* vor. Als weitere reaktive Zwischenstufen werden in den nachfolgenden Abschnitten noch *Carbene* und *Nitrene* diskutiert.

#### 3.1.11.2 Radikale

Radikale sind Atome, Moleküle oder Ionen, die ungepaarte Elektronen besitzen. Freie Radikale sind daher *paramagnetisch*. Sie entstehen fast immer durch *Homolyse* einer kovalenten Bindung und sind in der *Gasphase* nachweisbar. Darüber hinaus werden sie bei *Redoxvorgängen* gebildet, wenn dabei Ein-Elektronenübergänge stattfinden [siehe auch ► Kap. 3.2.4.1 und **MC-Fragen Nr. 52–54**].

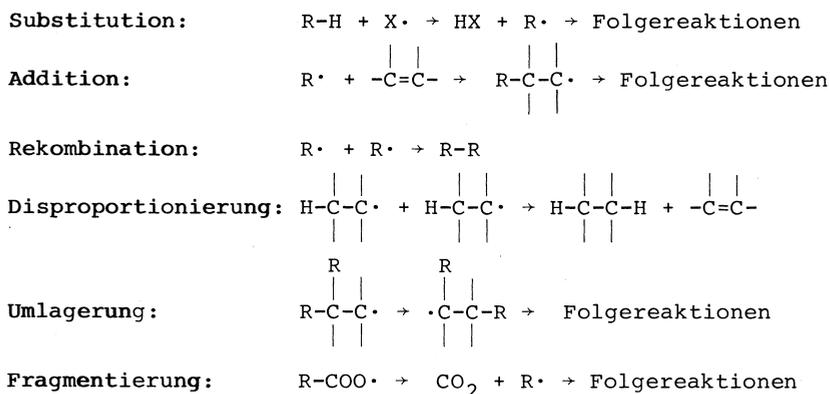
Für viele C-Radikale, wie z. B. das **Methyl-Radikal** ( $CH_3\cdot$ ), wird eine *planare Struktur* angenommen. Das einzelne Elektron besetzt das p-Orbital eines  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs [vgl. **MC-Frage Nr. 53**].

Die *Stabilität* von Kohlenstoff-Radikalen nimmt in folgender Reihe zu [vgl. **MC-Fragen Nr. 55-57, 142**]:

primäres < sekundäres < tertiäres Alkyl- < Benzyl-  
< Diphenylmethyl- < Triphenylmethyl-Radikal

Parallel zur erhöhten Stabilität nimmt auch die Bildungstendenz zu. So wird z. B. ein tertiäres Alkyl-Radikal leichter gebildet als ein primäres. Die hohe Stabilität tertiärer Alkyl-Radikale kann mit einem *Hyperkonjugationseffekt* der Substituenten erklärt werden [vgl. **MC-Fragen Nr. 55, 57, 142**].

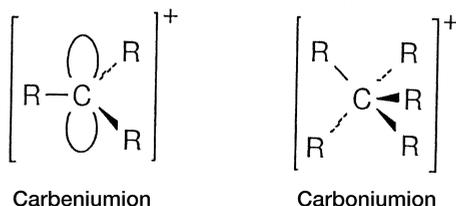
Radikale reagieren meistens unter Verlust des Radikalcharakters. Für Radikale typische *Reaktionen* sind [vgl. **MC-Frage Nr. 52**]:



Einen vertiefenden Einblick in radikalisch ablaufende Reaktionen geben die Abschnitte „Radikalische Substitution“ (►Kap. 3.2.4) und „Radikalische Addition“ (►Kap. 3.2.13).

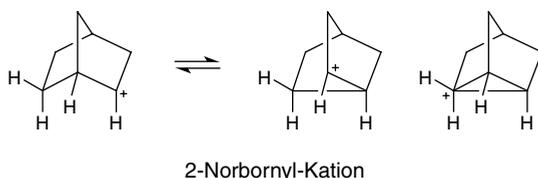
### 3.1.11.3 Carbokationen

Carbokationen sind reaktive Zwischenstufen mit einem positiv geladenen Kohlenstoff. Sie lassen sich einteilen in [vgl. **MC-Frage Nr. 62**]:



- **Dreibindige** („klassische“) **Carbeniumionen** [ $R_3C^+$ ], die ein zentrales  $sp^2$ -hybridisiertes C-Atom mit einem *Elektronensextett* enthalten. Carbeniumionen sind *eben* gebaut und spielen eine wichtige Rolle als Zwischenprodukt bei monomolekularen *Substitutions-* und *Eliminierungsreaktionen* (siehe ►Kap. 3.2.5.2 und 3.2.10.1).
- Fünffach (oder vierfach) koordinierte („nichtklassische“ oder „verbrückte“) **Carboniumionen** [z. B.  $R_5C^+$ ], deren zentrales C-Atom durch drei Einfachbindungen und eine Zwei-Elektronen-Dreizentrenbindung mit anderen Bindungspartnern verknüpft ist. Beispielsweise würde der *Übergangszustand einer  $S_N2$ -Reaktion* dieser Vorstellung entsprechen (siehe ►Kap. 3.2.5.1).

Es sei darauf hingewiesen, dass „nichtklassische Ionen“ wie das **2-Norbornyl-Kation** mittlerweile nachgewiesen wurden (siehe dazu Lehrbücher der organischen Chemie).

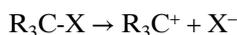


Im folgenden Abschnitt sollen aber nur die Eigenschaften reaktiver Carbeniumionen detaillierter vorgestellt werden.

### • Carbeniumionen

**Bildung:** Carbeniumionen sind im Allgemeinen sehr kurzlebig und können erzeugt werden

- durch heterolytische Bindungsspaltung neutraler Substanzen,

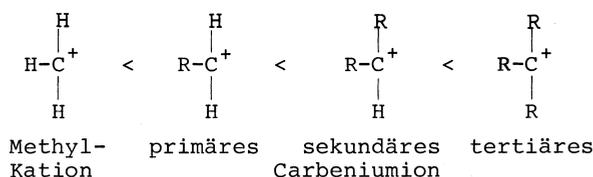


- durch Anlagerung von Kationen an neutrale Moleküle oder
- aus anderen Kationen, z. B. beim Zerfall von Diazoniumionen (siehe ►Kap. 3.10.3.4).

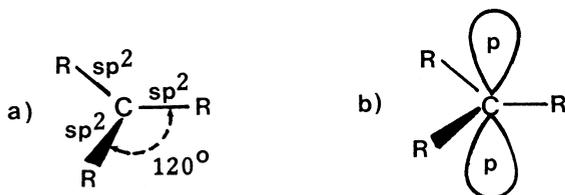


**Struktur:** Wie in Abb. 3.37 veranschaulicht, lassen sich Carbeniumionen am besten mit der Annahme einer  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung des Kohlenstoffs beschreiben. Das zentrale C-Atom und die drei unmittelbar daran gebundenen Atome liegen in einer *Ebene* (a). Senkrecht dazu befindet sich ein *leeres* p-Orbital (b). Diese Anordnung ist energetisch begünstigt, weil hierdurch die drei Substituenten am C-Atom so weit wie möglich voneinander entfernt sind.

**Stabilität:** In Lösung haben Carbeniumionen eine kurze, aber endliche Lebensdauer. Sie können durch Delokalisierung ihrer positiven Ladung stabilisiert werden. Dies kann durch +I- oder +M-Effekte von Substituenten geschehen. Deshalb nimmt die Stabilität von Carbeniumionen aufgrund des +I-Effektes der Alkylgruppen in der folgenden Reihe von links nach rechts zu:



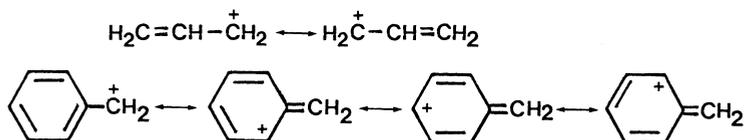
Die besondere Stabilität tertiärer Carbeniumionen zeigt sich u. a. daran, dass das ***n*-Butyl-Kation**  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+]$  leicht zum ***tert*-Butyl-Kation**  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}^+]$  isomerisiert. *Primäre* aliphatische *Carbeniumionen* sind so instabil, dass sie als Reaktionszwischenprodukte *in Lösung* praktisch *nicht* vorkommen, während tertiäre Carbenium-



• Abb. 3.37 Struktur von Carbeniumionen

ionen bei chemischen Reaktionen ziemlich häufig auftreten [vgl. **MC-Fragen Nr. 38–42, 784, 1687**].

Demgegenüber besitzen das **Benzyl-Kation** [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2^+$ ] bzw. das **Allyl-Kation** [ $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2^+$ ] aufgrund von Resonanzeffekten eine erhöhte Stabilität, die in folgenden mesomeren Grenzstrukturen zum Ausdruck kommt [vgl. **MC-Fragen Nr. 38–42, 1687**]:



Die Stabilität eines elektrisch geladenen Teilchens kann durch Verteilung seiner Ladung erhöht werden. Daher destabilisieren Elektronenakzeptor-Gruppen Carbeniumionen, während Elektronendonatoren sie stabilisieren.

Aufgrund des +I-Effektes von Alkylresten steigt im Allgemeinen die Stabilität in der Reihenfolge primäres < sekundäres < tertiäres Carbeniumion an. Auch die Delokalisierung der positiven Ladung führt zu einer beträchtlichen Erhöhung der Stabilität von Carbeniumionen, sodass sich folgende Reihe zunehmender Stabilität ergibt:

Methyl- < primäres < sekundäres < tertiäres Alkyl- < Allyl- < Benzyl- < Diphenylmethyl- < Triphenylmethyl-Kation.

**Reaktionen:** Carbeniumionen gehen im Wesentlichen vier Arten von Reaktionen ein:

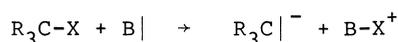
- Kombination mit einem Nucleophil (siehe ►Kap. 3.2.5.2 „*S<sub>N</sub>1-Reaktionen*“),
- Abspaltung eines Protons (siehe ►Kap. 3.2.10.1 „*E1-Reaktionen*“),
- Anlagerung an eine Mehrfachbindung bzw. an ein aromatisches Ringsystem (siehe ►Kap. 3.2.6.1 „*S<sub>E</sub>-Reaktionen*“),
- Umlagerung (siehe ►Kap. 3.2.16.1 „*Sextettumlagerungen am Kohlenstoff*“).

Die ersten beiden Reaktionswege führen zu stabilen Endprodukten, während bei den letztgenannten neue Carbeniumionen gebildet werden, denen wiederum alle vier Reaktionsmöglichkeiten zur Verfügung stehen.

#### 3.1.11.4 Carbanionen

Carbanionen enthalten einen dreibindigen Kohlenstoff mit einem *Elektronenoktett* [vgl. **MC-Fragen Nr. 60, 61**].

**Bildung:** Die basenkatalysierte, heterolytische Spaltung einer C-X-Bindung, wobei normalerweise Wasserstoff als Abgangsgruppe X fungiert, ist die allgemeinste Methode zur Darstellung von Carbanionen.



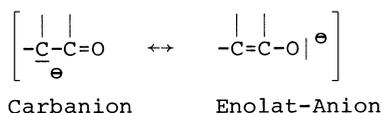
Die aus **CH-aciden Verbindungen** gebildeten Carbanionen sind an zahlreichen Additions-, Substitutions-, Eliminations- und Umlagerungsreaktionen als reaktive Zwi-

schenstufen beteiligt (siehe hierzu ►Kap. 3.2.15.10, ►Kap. 3.12.6 und ►Kap. 3.14.6). Präparativ werden diese Reaktionen vor allem zur *Knüpfung von C-C-Bindungen* genutzt.

**Struktur und Stabilität:** Carbanionen sind *isoelektronisch* zu tertiären Aminen [R<sub>3</sub>N] und dürften wie diese *pyramidal* gebaut sein, wobei das freie Elektronenpaar ein AO besetzt, das näherungsweise sp<sup>3</sup>-Hybridcharakter hat.

Die *Stabilität* einfacher Carbanionen nimmt in der Reihe primär > sekundär > tertiär ab. So ist das ***n*-Butyl-Anion** [CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>-</sup> thermodynamisch stabiler als das ***tert*-Butyl-Anion** [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]<sup>-</sup>.

Wesentlich stabiler sind Carbanionen, deren *negative Ladung delokalisiert* ist. Derartige mesomeriestabilisierte Carbanionen erhält man leicht durch Deprotonierung von Aldehyden oder Ketonen mit α-ständigen H-Atomen (siehe hierzu auch ►Kap. 3.2.15.4).

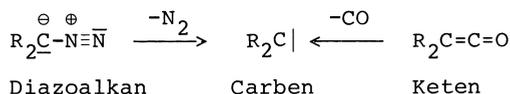


Mesomeriestabilisierte Carbanionen dürften *eben* gebaut sein, da nur so das in einem p-Orbital eines sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffs untergebrachte freie Elektronenpaar mit den π-Orbitalen konjugierter Doppelbindungen optimal in Wechselwirkung treten kann.

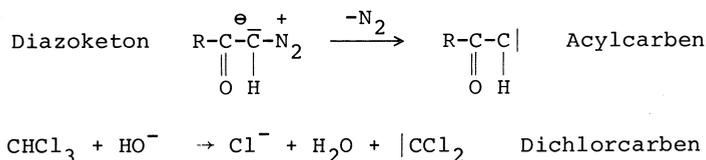
### 3.1.11.5 Carbene

Carbene sind nicht geladen und enthalten einen *zweibindigen* Kohlenstoff mit einem *Elektronensextett*. Das einfachste Carben wird **Methylen** [CH<sub>2</sub>] genannt; der H-C-H-Bindungswinkel beträgt 103° [vgl. **MC-Fragen Nr. 43, 44, 59**].

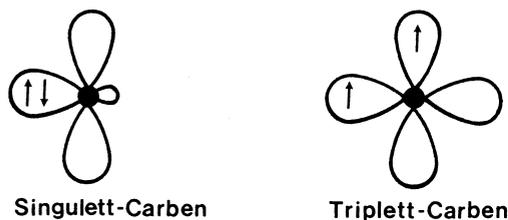
**Bildung:** Carbene entstehen u. a. bei der Photolyse bzw. der thermischen Spaltung von **Diazoalkanen** und **Ketenen** [siehe auch ►Kap. 3.10.5 und ►Kap. 3.13.5 sowie **MC-Fragen Nr. 44, 47, 64**].



Aus **Diazoketonen** bilden sich **Acylcarbene** und **Chloroform** liefert bei der Einwirkung von Alkalihydroxiden unter *α-Eliminierung* **Dichlorcarben** [vgl. **MC-Fragen Nr. 45, 46, 50, 63, 713, 715, 716, 1703**].



**Struktur:** Für Carbene existieren zwei unterschiedliche Bindungszustände, je nachdem, ob die beiden freien Elektronen des Kohlenstoffs gepaart oder ungepaart sind (o Abb. 3.38) [vgl. **MC-Fragen Nr. 44, 47**].



Singulett-Carben

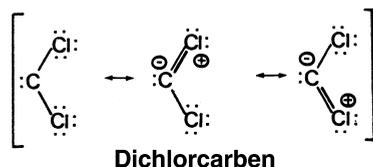
Triplett-Carben

o **Abb. 3.38 Singulett- und Triplett-Carben (die Pfeile symbolisieren Elektronen)**

Im ersten Fall, wie z. B. im **Dichlorcarben** [ $\text{CCl}_2$ ], verfügt das C-Atom über ein freies Elektronenpaar und eine Elektronenpaarlücke. In solchen **Singulett-Carbenen** befinden sich die beiden Elektronen mit antiparallelem Spin in einem  $\text{sp}^2$ -Hybrid-AO; ein p-Orbital bleibt unbesetzt. Singulett-Carbene sind gewinkelt gebaut [vgl. **MC-Frage Nr. 47**]

Demgegenüber besitzt z. B. **Diphenylcarben** [ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}$ ] aufgrund seiner beiden ungepaarten Elektronen *Diradikal-Charakter*. Reaktive Zwischenstufen dieser Art werden als **Triplett-Carbene** bezeichnet. Die beiden Elektronen besetzen jeweils ein p-Orbital und das C-Atom in Triplett-Carbenen besitzt eine  $\text{sp}$ -Geometrie [vgl. **MC-Frage Nr. 47**].

Sofern die Nachbaratome des Carben-C-Atoms über freie Elektronenpaare verfügen, wie im **Dichlorcarben**, kann dies durch Kompensieren des Elektronenmangels am Carbenkohlenstoff zu einer gewissen Stabilisierung führen.



Dichlorcarben

**Reaktionen:** Carbene besitzen eine Elektronenpaarlücke und sind *Elektronenmangelverbindungen (Elektrophile)* hoher Reaktivität. Ihre Reaktionen mit *Nucleophilen* basieren auf dem Bestreben der Carbene als Lewis-Säure zu reagieren und ihr Elektronensextett zum Oktett aufzufüllen. Die Reaktionen von Carbenen lassen sich einteilen in [vgl. **MC-Fragen Nr. 44–48, 50, 51, 1703**]:

- Umlagerungen (bzw. Isomerisierungen); so lagern sich Carbene ( $\text{R-CH}_2\text{-CH}$ ) unter Wanderung eines Hydrid-Ions ( $\sim\text{H}^-$ ) leicht in Alkene ( $\text{R-CH=CH}_2$ ) um. Aus Acylcarbenen ( $\text{R-CO-CH}$ ) entstehen durch Wolff-Umlagerung Ketene ( $\text{O=C=CH-R}$ ) (siehe auch ►Kap. 3.2.16.2).
- Einschibereaktionen (*Insertionen*), z. B. in C-H-Bindungen,
- Additionsreaktionen, z. B. an C=C-Doppelbindungen unter Bildung von Cyclopropan-Derivaten (siehe auch ►Kap. 3.2.14.4 „2+1-Cycloadditionen“).

Beispielsweise kann sich **Isopropylcarben** unter C-H-Insertion zu **Methylcyclopropan** stabilisieren. Darüber hinaus bildet sich unter Hydrid-Wanderung auch **1,1-Dimethylethylen** [vgl. **MC-Frage Nr. 48**].

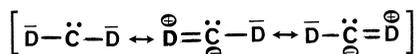


*Singulett-Carbene* werden an Alkene *stereospezifisch* zu Cyclopropan-Derivaten addiert. Aus **Z-But-2-en** ( $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-CH}_3$ ) bildet sich **cis-1,2-Dimethylcyclopropan**, aus **E-But-2-en** entsteht **trans-1,2-Dimethylcyclopropan**. Diradikalische *Triplett-Carbene* ergeben hingegen *cis*- und *trans*-Addukte [vgl. **MC-Frage Nr. 45**].

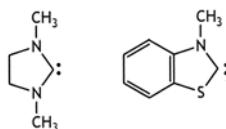
**Dichlorcarben** fungiert als *elektrophiles* Agens bei der *Isonitrilreaktion* primärer Amine und ist Edukt der *Reimer-Tiemann-Synthese* aromatischer Aldehyde [siehe hierzu auch ▶ Kap. 3.6.4 und 3.10.3.3 und **MC-Fragen Nr. 50, 51, 634, 664, 665, 714, 716, 717, 861, 862, 1703**].

**Acylcarbene** sind Zwischenprodukte der *Arndt-Eistert-Reaktion* zur Synthese von Carbonsäuren; sie lagern sich dabei in **Ketene** ( $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ) um (siehe auch ▶ Kap. 3.2.16.2).

**Nucleophile Carbene** oder Donor-stabilisierte Carbene sind *Lewis-Basen*. Ihre Stabilität rührt von der Auffüllung der Elektronenpaarlücke am Carben-Kohlenstoff durch benachbarte Elektronenpaar-Donatoren (N- oder S-Atome) her, wobei die beiden Donoratome am Carben-Kohlenstoff auch Teil eines Ringgerüstes sein können. Für solche Carbene werden folgende polare Grenzstrukturen diskutiert:



Als Beispiele für stabile Carbene seien die folgenden Imidazolidin- und Thiazolidin-Moleküle aufgeführt [vgl. **MC-Frage Nr. 49**].



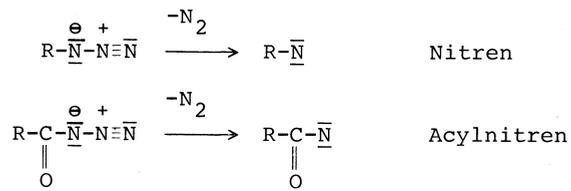
Nucleophile Carbene vom Imidazolidin- und Thiazolidin-Typ

Darüber hinaus wächst die Stabilität dieser Carbene mit steigender Raumerfüllung der Donorsubstituenten. Einige nucleophile Carbene vom Imidazolidin-Typ sind unzersetzt schmelzende, kristalline Verbindungen.

#### 3.1.11.6 Nitrene

Nitrene enthalten einen *einbindigen* Stickstoff mit einem *Elektronensextett* in der Valenzschale. Sie sind wie Carbene Elektronenmangelverbindungen und können ebenfalls in einem Singulett- bzw. einem Triplett-Zustand existieren.

Sie entstehen bei der Photolyse von **Alkyl-** oder **Arylaziden**; bei der photochemischen Spaltung von **Carbonsäureaziden** bilden sich **Acylnitrene**.



Acylnitrene werden bei verschiedenen anionotropen Umlagerungen am Stickstoffatom als reaktive Zwischenprodukte gebildet (siehe ►Kap. 3.2.16.3).

### 3.1.12 Elementaranalyse und Molekularformel

Die Methoden zur qualitativen und quantitativen Analyse chemischer Elemente in organischen Verbindungen werden in Ehlers, **Analytik I**, ►Kap. 3.4 vorgestellt.

## 3.2 Chemische Reaktionstypen

### 3.2.1 Syntheseplanung organischer Stoffe

Die Synthese von Substanzen ist eine zentrale Aufgabe der Chemie. Sie erfordert vom Experimentator profunde Kenntnisse über die zur Verfügung stehenden Reaktionen, deren mechanistischen Ablauf und deren stereochemischen Verlauf. Jede Synthese bedarf der Planung. Ziel der Planung sollte sein, das zu synthetisierende Molekül in möglichst ökologischer und ökonomischer Weise herzustellen. Wichtige Aspekte bei der Auswahl eines Verfahrens sind auch die Verfügbarkeit entsprechender Startmaterialien sowie der zu erzielende Reinheitsgrad bzw. die zur Verfügung stehenden Reinigungsmethoden.

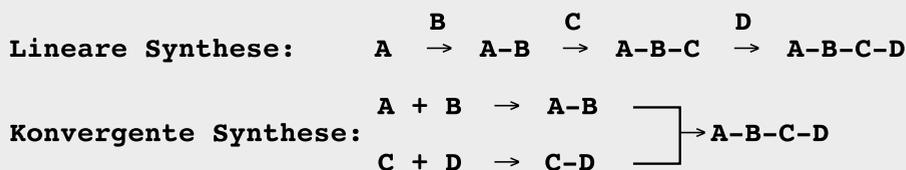
Im Allgemeinen verlaufen Synthesen organischer Stoffe *mehrstufig*, wobei sich die einzelnen Schritte einer Reaktionsfolge grob klassifizieren lassen in:

- Reaktionen, die zum **Aufbau des Molekülskeletts** dienen, meistens dem Knüpfen von C,C-Bindungen, und
- Reaktionen, mit denen **funktionelle Gruppen** in das Molekülgerüst eingeführt oder umgewandelt werden. Gegebenenfalls müssen parallel dazu andere funktionelle Gruppen durch Einführung von **Schutzgruppen reversibel** blockiert werden.

Die *prozentuale Gesamtausbeute* mehrstufiger Reaktionen ist gleich dem Produkt der Stufenausbeuten multipliziert mit 100. Verlaufen zum Beispiel die beiden ersten Schritte und der letzte Schritt einer vierstufigen Synthese jeweils mit 80% Ausbeute und der dritte aber nur mit 10%, so beträgt die Gesamtausbeute 5,1% ( $0,8 \cdot 0,8 \cdot 0,1 \cdot 0,8 \cdot 100$ ) [vgl. **MC-Frage Nr. 70**].

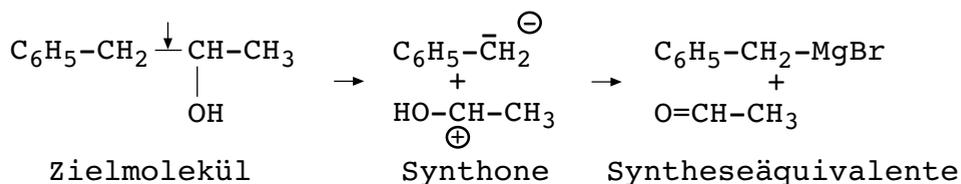
Die Gesamtausbeute einer mehrstufigen Reaktionsfolge kann aber deutlich gesteigert werden, wenn anstelle einer „*linearen Synthese*“, bei der die einzelnen Reaktionsschritte aufeinanderfolgen, eine „*konvergente Synthese*“ zur Herstellung des Zielmoleküls angewendet wird.

Bei einer linearen Synthesestrategie erfolgt ein schrittweiser Aufbau eines komplexen Moleküls, bei einer konvergenten Synthese werden zunächst einzelne Fragmente des Moleküls hergestellt, die anschließend zum Zielmolekül zusammengesetzt werden.



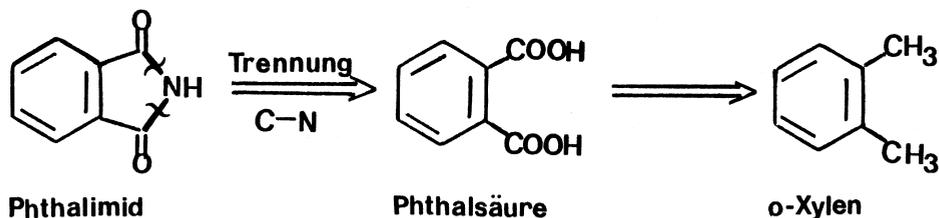
Zur rationellen Syntheseplanung eines komplizierteren Zielmoleküls benutzt man oft das Konzept der sog. **Retrosynthese**. Dazu wird das zu synthetisierende Molekül durch geeignete *Bindungszерlegung* schrittweise und *rückwärts* in Zwischenprodukte gespalten, die ihrerseits aus einfachen und gegebenenfalls käuflichen Ausgangsverbindungen bequem darstellbar sind. Die einzelnen Schritte der Retrosynthese werden durch *offene Pfeile* (Doppelpfeil)  $\left[ \rightarrow \right]$  gekennzeichnet, die zu *trennenden Bindungen* („strategische Bindungen“) sind „fett“ markiert [vgl. **MC-Frage Nr. 69**].

Der erste Schritt der Retrosynthese ist also die zuletzt durchzuführende Reaktion; am Ende des letzten Schrittes steht das Startmaterial. Durch rückwärts gerichtetes, gedankliches Entknüpfen der Bindungen, das in der Regel *heterolytisch* erfolgt, zerlegt man das Zielmolekül in sog. **Synthone** („reaktive Fragmente“). Die Reagenzien, die dann im Sinne von Synthonen miteinander reagieren, werden als **Syntheseäquivalente** bezeichnet. Das Konzept der Retrosynthese soll am Beispiel der einstufigen Synthese von **1-Phenyl-propan-2-ol** näher erläutert werden.



Der sekundäre Alkohol ist somit durch eine Grignard-Reaktion von Acetaldehyd mit Benzylmagnesiumbromid leicht zugänglich.

Als Beispiel einer zweistufigen Synthese sei die Darstellung von **Phthalimid** aus *o*-Xylen genannt, bei der neben dem Entknüpfen der C-N-Bindungen die Umwandlung einer funktionellen Gruppe, hier der Oxidation der Methylgruppe zur Carboxylfunktion, eine wichtige Rolle spielt.



Eine rationelle Synthesepaltung organischer Moleküle umfasst im Allgemeinen

- Syntheseschritte zum Aufbau und zur Veränderung des *Kohlenstoffgerüsts*,
- Syntheseschritte zur Einführung und Umwandlung *funktioneller Gruppen*.

Bei der *Retrosynthese* geht man vom Zielmolekül aus und baut dieses gedanklich aus einer Folge reversibler Reaktionsschritte in umgekehrter Syntheserichtung auf; am Ende des letzten Schrittes steht dann erst das Startmaterial.

Bei der *Synthese chiraler Moleküle* (siehe ►Kap. 3.3.2) kommt den sog. **Chirons** („chirale Synthone“) besondere Bedeutung zu. Solche Chirons sind in der Regel abgeleitet von Verbindungen des „*chiral pool*“, zu denen einfache Hydroxycarbonsäuren [S-Milchsäure, S-Äpfelsäure, R,R-Weinsäure], native  $\alpha$ -Aminosäuren und viele Monosaccharide [D-Ribose, D-Glucose, D-Mannose] zählen.

Abschließend sei darauf hingewiesen, dass bei der Retrosynthese in zunehmendem Maße Computer-gestützte Programme zur Anwendung kommen.

### 3.2.2 Methoden zur Untersuchung von Reaktionsabläufen

Chemische Reaktionen sind Vorgänge, bei denen Stoffe auf einem geeigneten Reaktionsweg mit einer definierten Geschwindigkeit in neue Substanzen umgewandelt werden. Diese *Stoffumwandlungen* sind in der Regel mit *Energieänderungen (Enthalpieänderungen)* verbunden und erreichen mit der Einstellung des chemischen Gleichgewichts ihren Endzustand.

Zum tieferen Verständnis des Ablaufs chemischer Vorgänge sind deshalb Kenntnisse über

- die thermodynamischen Voraussetzungen stofflicher Umwandlungsprozesse,
- das chemische Gleichgewicht und seine Beeinflussung sowie über die
- Kinetik chemischer Reaktionen

unerlässlich. Diese Themenbereiche werden in Ehlers, **Chemie I**, ►Kap. 1.9, ►Kap. 1.10, ►Kap. 1.13, ausführlich vorgestellt.

Neben thermodynamischen Messungen kommen für die Untersuchung des *Ablaufs chemischer Reaktionen* vor allem spektroskopische Methoden in Betracht, wie z. B. die Kernresonanz oder Elektronenspinresonanz bzw. die Lichtabsorption organischer Moleküle im UV-VIS-IR-Bereich. Diese Methoden sind Gegenstand des ►Kap. 11 in Ehlers, **Analytik II**. Im vorliegenden Abschnitt sollen deshalb nur die mechanistischen Aspekte organisch-chemischer Reaktionen detaillierter behandelt werden [vgl. **MC-Frage Nr. 68**].

Unter einem **Reaktionsmechanismus** versteht man die Gesamtheit aller Elementarprozesse, die während der Umwandlung der Reaktanden in die Produkte stattfinden.

Ziel mechanistischer Untersuchungen ist, die *Zwischenzustände* zu beschreiben, die beim Übergang der Edukte in Produkte durchlaufen werden. Hierbei muss man sich darauf beschränken, nicht alle *Zwischenzustände* eines reagierenden Systems, sondern lediglich einige ausgezeichnete Punkte des Reaktionsablaufs (*Übergangszu-*

stände, Zwischenprodukte) charakterisieren zu können. Untersuchungen zum Mechanismus chemischer Reaktionen laufen dann darauf hinaus, die elektronischen und räumlichen Strukturen der Reaktionspartner in diesen Zuständen zu bestimmen oder zu beschreiben.

Der Reaktionsmechanismus ist eine aufeinanderfolgende Darstellung der Übergangszustände und Zwischenprodukte einer chemischen Reaktion.

Als *Zwischenprodukte* bezeichnet man alle Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen, Radikale), die während der Reaktion aus den Reaktanden in nachweisbaren Mengen entstehen, und die sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen in die Produkte umwandeln. Die meisten organisch-chemischen Reaktionen verlaufen über mehrere Zwischenstufen. Solche **Mehrstufrreaktionen** bestehen deshalb aus einer Folge von Elementarreaktionen. Die Zahl der an einem *Elementarprozess* beteiligten Reaktionspartner bezeichnet man als seine **Molekularität**.

Einige Reaktionen ( $S_N2$ -Reaktionen, gewisse Additionen und Umlagerungen) laufen ohne Bildung von Zwischenprodukten ab und bestehen somit nur aus einem einzigen Elementarschritt.

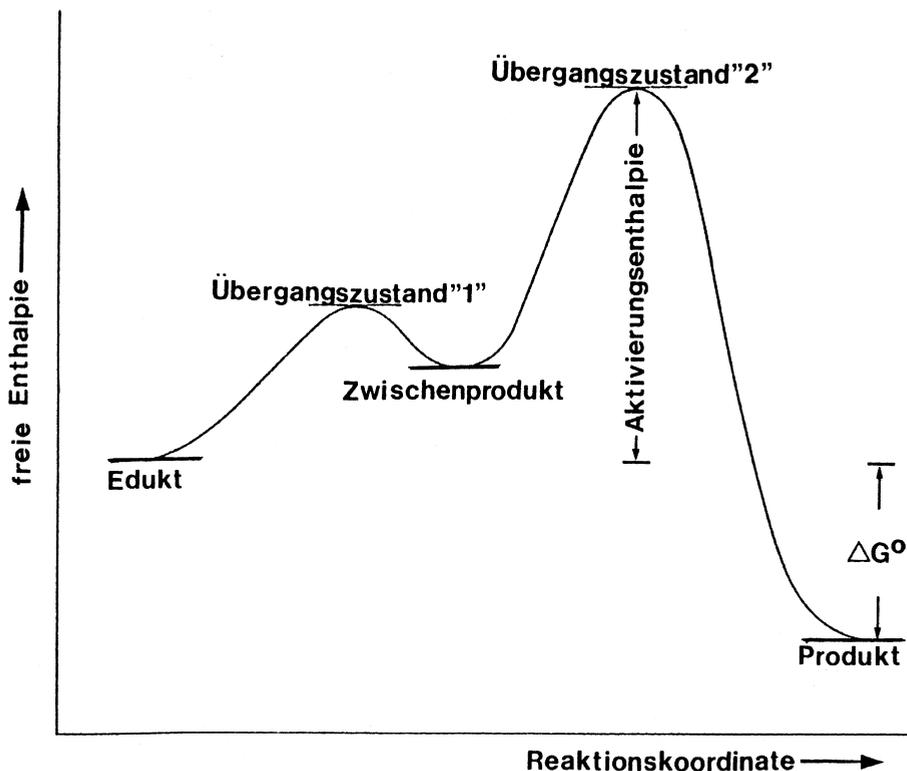
Chemische Reaktionen besitzen im Allgemeinen eine *Energiebarriere*, die auf dem Weg der Reaktanden zu den Produkten überwunden werden muss. Alle während des Umwandlungsprozesses durchlaufenen Atomanordnungen haben eine bestimmte Energie. Die Energiedifferenz zwischen den Reaktanden und der Anordnung mit dem maximalen Energieinhalt ist die *Aktivierungsenergie (-enthalpie)* der betreffenden Reaktion. Die zu dieser maximalen Energie gehörende Struktur wird *Übergangszustand* genannt.

Das Fortschreiten einer Reaktion kann anschaulich in Form sog. **Reaktionsdiagramme** dargestellt werden, wie dies in Abb. 3.39 für eine zweistufige, exergonische Reaktion zeigt. In diesen Diagrammen ist die *Energie (Enthalpie)* der jeweils durchlaufenen Strukturen gegen die *Reaktionskoordinate* aufgetragen. Im Allgemeinen verzichtet man auf eine Spezifizierung dieser Koordinate, da gewöhnlich die qualitative Betrachtung ausreicht.

Aus den Reaktionsdiagrammen lassen sich zwei wichtige Parameter entnehmen. Zum einen die Größe der *freien Standardenthalpie* ( $\Delta G^\circ$ ), die ein Maß für die *Triebkraft* einer Reaktion ist, und die die *Lage des Gleichgewichts* bestimmt. Zum anderen die *Aktivierungsenthalpie* ( $\Delta H^\ddagger$ ) bzw. *Aktivierungsenergie* ( $E_a$ ), welche die *Geschwindigkeit* bestimmt, mit der sich das Gleichgewicht einstellt. Der Schritt, der den Übergangszustand mit der höchsten Aktivierungsenergie umfasst, wird als **geschwindigkeitsbestimmender Schritt** bezeichnet.

Zur *Aufklärung von Reaktionsmechanismen*, d. h. für die Untersuchung der Übergangszustände und Zwischenprodukte chemischer Reaktionen sind folgende Methoden und Verfahren geeignet [vgl. **MC-Frage Nr. 67**]:

- Identifizierung und quantitative Bestimmung der Produkte,
- Isolierung, Abfangen und Nachweis von Zwischenprodukten mithilfe chemischer und physikalischer Methoden,



o Abb.3.39 Energieprofil einer zweistufigen, exergonischen Reaktion

- Isotopenmarkierungen,
- kinetische Messungen,
- Analyse der Produktstereochemie sowie
- Kreuzexperimente.

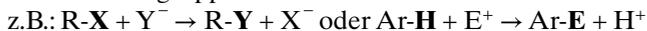
### 3.2.3 Klassifizierung organisch chemischer Reaktionen

Reaktionen der organischen Chemie lassen sich nach verschiedenen Kriterien unterteilen:

#### 3.2.3.1 Klassifizierung nach dem Reaktionsweg

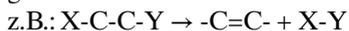
##### 1. Substitutionen (Symbol: S),

bei denen ein Atom oder eine Atomgruppe durch ein anderes Atom oder eine andere Atomgruppe ersetzt wird.



##### 2. Eliminierungen (Symbol: E),

bei denen unter Abspaltung von Atomen oder Atomgruppen Mehrfachbindungen gebildet werden.



### 3. Additionen (Symbol: A),

bei denen Atome oder Atomgruppen an Mehrfachbindungen angelagert werden.

z.B.:  $-C=C- + X-Y \rightarrow X-C-C-Y$  oder  $C=O + X-Y \rightarrow X-C-O-Y$

Auf allen drei genannten Reaktionswegen können **Umlagerungen** erfolgen. Einen weiteren Reaktionstyp bilden heterolytische **Fragmentierungen**.

#### 3.2.3.2 Klassifizierung nach Art der Bindungsbildung

##### 1. Radikalische Reaktionen (Symbol: R)

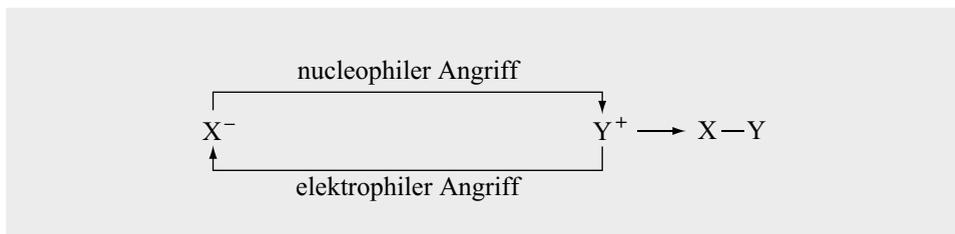
Im Verlauf solcher Reaktionen werden Bindungen *homolytisch* gespalten. Es treten Radikale als Zwischenprodukte auf.

##### 2. Ionische Reaktionen

Hierbei werden Bindungen *heterolytisch* gespalten. Man unterteilt die ionischen Reaktionen in:

- a) **nucleophile (kernsuchende) Reaktionen (Symbol: N)**
- b) **elektrophile (elektronensuchende) Reaktionen (Symbol: E).**

Die Feststellung, eine Reaktion sei nucleophil oder elektrophil, bezieht sich vereinbarungsgemäß auf das Reagenz. Als *Reagenz* bezeichnet man im Allgemeinen den weniger kompliziert gebauten Reaktionspartner, als *Substrat* den strukturell komplizierteren Reaktanden. Man sollte sich aber stets bewusst sein, dass nucleophile und elektrophile Reaktionen – ähnlich wie Oxidationen und Reduktionen – stets miteinander verknüpft sind.



Zu den *nucleophilen Reagenzien* zählen:

- Anionen,
- Verbindungen mit freiem Elektronenpaar,
- Verbindungen mit C=C-Doppelbindungen,
- Aromaten.

Nucleophile Stoffe sind stets auch *Lewis-Basen*. Da sie einem Substrat Elektronen zuführen, stellen sie gleichzeitig auch *Reduktionsmittel* dar.

Zu den *elektrophilen Reagenzien* zählen:

- Kationen,
- Substanzen mit unvollständigen Elektronenschalen wie z. B. Carbene,
- Alkine,
- Halogene,
- Carbonylverbindungen.

Elektrophile Reagenzien sind somit *Lewis-Säuren*. Sie können auch als *Oxidationsmittel* aufgefasst werden, da sie einem Substrat Elektronen entziehen.

Die Abkürzungen R, N oder E werden den Reaktionssymbolen (S, E, A) als Indices hinzugefügt. Darüber hinaus kann man anzeigen, an welchem Substrat die Reaktion durchgeführt wird. So steht  $S_EAr$  für eine elektrophile Substitutionsreaktion an einem aromatischen Ringsystem.

### 3.2.3.3 Klassifizierung nach der Reaktionsmolekularität

Je nach der Zahl der Reaktanden, die am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer Reaktion beteiligt sind, unterscheidet man zwischen:

- **monomolekularen (Symbol 1),**
- **bimolekularen (Symbol 2) und**
- **höhermolekularen Reaktionen.**

Die genannten Charakterisierungsmöglichkeiten chemischer Reaktionen werden oft miteinander verknüpft. Man spricht z. B. von einer bimolekularen nucleophilen Substitution und kennzeichnet diese Reaktion mit dem Symbol  $S_N2$ .

## Substitutionen

### 3.2.4 Radikalische Substitution

#### 3.2.4.1 Bildung und Nachweis von Radikalen

Die für die *Homolyse* einer Bindung unter Bildung von Radikalen erforderliche *Dissoziationsenergie* kann einem Molekül auf unterschiedliche Weise zugeführt werden. Es gilt die Regel, dass die zur Trennung einer Bindung notwendige Dissoziationsenergie umso niedriger ist, je stabiler die entstehenden Radikale sind. Neben elektrisch neutralen Radikalen kennt man auch *Radikalanionen* und *Radikalkationen*. Als wichtigste Methoden zur homolytischen Bindungsspaltung sind zu nennen [vgl. **MC-Fragen Nr. 52, 54, 71, 77**]:

- *Spaltung durch thermische Energie (Thermolyse)*  
Im Allgemeinen liegen die Dissoziationsenergien von **Peroxiden** (R-O-O-R) und aliphatischen **Azoverbindungen** (R-N=N-R) unter  $195 \text{ kJ mol}^{-1}$ , sodass in inerten Lösungsmitteln oder in der Gasphase Temperaturen zwischen 70–150 °C ausreichen, aus diesen Verbindungen Radikale zu erzeugen. Diese Substanzen sind deshalb als *Initiatoren* für radikalisch verlaufende Prozesse geeignet (siehe ►Kap. 3.1.7.3). Oberhalb 600 °C laufen die meisten organisch-chemischen Reaktionen (*Pyrolysen, Crackprozesse*) radikalisch ab [vgl. **MC-Frage Nr. 1726**].
- *Spaltung durch Belichtung (Photolyse)*  
Voraussetzung für die Anwendung dieses Verfahrens ist, dass das betreffende Molekül elektromagnetische Strahlung des UV-VIS-Bereichs absorbiert und die eingestrahlte Lichtenergie mindestens so groß ist wie die Dissoziationsenergie der zu spaltenden Bindung.
- Homolyse einer Kovalenzbindung durch energiereiche Strahlen (*Radiolyse*) bzw. durch Zufuhr mechanischer Energie sowie die Bindungsspaltung als Folge von *Redoxprozessen* sind weitere Methoden zur Erzeugung von Radikalen.

Die derzeit beste Methode zum *Nachweis von Radikalen* ist die *Elektronenspinresonanz-Spektroskopie*. Sie beruht darauf, dass vom *Spin* des ungepaarten Elektrons ein magnetisches Moment erzeugt wird, das sich parallel oder antiparallel zu einem äußeren Magnetfeld ausrichten kann. Beide Spinrichtungen besitzen eine unterschiedliche Energie, und Übergänge von der einen Spinrichtung in die andere haben eine charakteristische Absorption im Mikrowellenlängenbereich zur Folge.

Darüber hinaus sind Radikale durch Umsetzung mit „Radikalfängern“ nachweisbar, wenn dies kolorimetrisch verfolgt werden kann.

#### 3.2.4.2 Stabilität von Radikalen

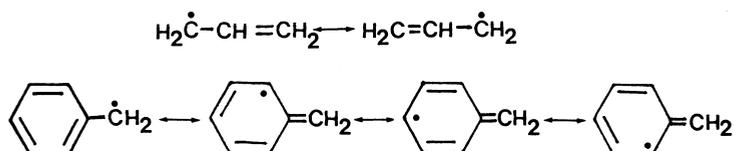
Die Beständigkeit von Radikalen hängt vor allem davon ab, inwieweit das ungepaarte Elektron durch die Struktur des Moleküls stabilisiert werden kann.

Daher wächst die Stabilität und somit die Bildungstendenz von **Alkylradikalen** in der Reihe primär < sekundär < tertiär,

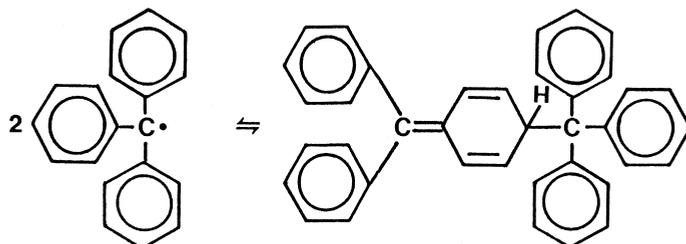


weil das ungepaarte Elektron durch *Hyperkonjugation* umso stärker stabilisiert wird, je höher der Substitutionsgrad des Radikal-C-Atoms ist [siehe ►Kap. 3.1.10.8 und **MC-Fragen Nr. 57, 77**].

Die *Delokalisierung* des ungepaarten Elektrons ist auch Ursache für die im Vergleich zu Alkylradikalen leichte Bildung und erhöhte Stabilität von **Allyl-** und **Benzylradikalen** [vgl. **MC-Frage Nr. 78**].



Für das **Triphenylmethyl-Radikal (Trityl-Radikal)** lassen sich sogar 10 verschiedene mesomere Grenzstrukturen formulieren. Das Molekül ist daher – trotz der nicht planaren Anordnung der Phenylreste – durch die Delokalisierung des einzelnen Elektrons so sehr stabilisiert, dass es in Lösung – im Gleichgewicht mit der dimeren Form – beständig ist [vgl. **MC-Fragen Nr. 53, 55, 56, 65**].



**Trityl-Radikal**

### 3.2.4.3 Reaktionen von Radikalen

Die Reaktionen von Radikalen wurden in Grundzügen bereits im ►Kap. 3.1.11.2 vorgestellt. Sie lassen sich einteilen in:

\* *Reaktionen unter Verlust der Radikaleigenschaft*

- Rekombination
- Disproportionierung

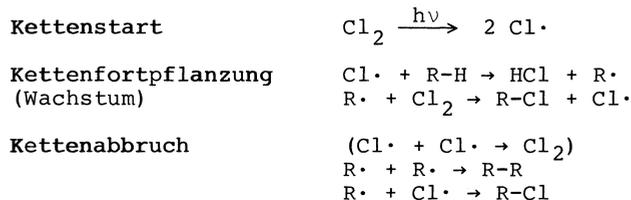
\* *Reaktionen unter Übertragung der Radikaleigenschaft*

- Umlagerungen (Isomerisierungen)
- Additionen an Mehrfachbindungen (siehe ►Kap. 3.2.13)
- Substitutionen, insbesondere solche, bei denen C-H-Bindungen gespalten werden.

#### ● Radikal-Kettenreaktionen

Die Übertragung der Radikaleigenschaft auf andere Moleküle kann sich in bestimmten Zyklen wiederholen, sodass die Gesamtreaktion kettenartig bis zu einem Kettenabbruch verläuft. Die Zahl der Reaktionszyklen pro Startradikal bezeichnet man als *Kettenlänge*. Bei photochemischer Initiierung entspricht die Zahl der durch ein Lichtquant ausgelösten Zyklen der *Quantenausbeute*.

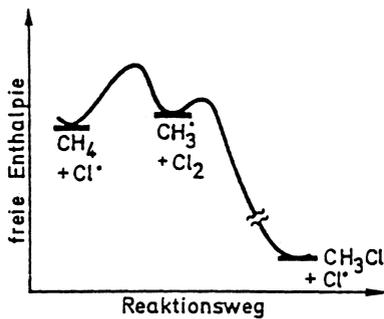
Die prinzipiellen Teilschritte einer Kettenreaktion werden am Beispiel der *radikalischen Chlorierung von Alkanen* [RH] diskutiert [vgl. **MC-Fragen Nr. 72, 73, 75, 77**]:



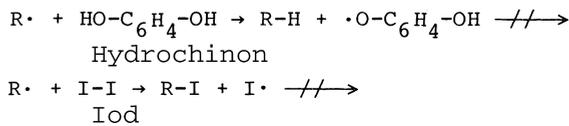
In der *Startreaktion* werden die reaktionsfähigen Kettenträger gebildet. Im Prinzip braucht nur ein Chlormolekül homolysiert zu werden. Im Allgemeinen startet man eine Kettenreaktion jedoch durch Zusatz eines Radikalbildners (*Initiator*). Ist eine Kettenreaktion stark exotherm, so vermag die freiwerdende Energie u.U. weitere Radikale zu bilden, sodass die Gesamtreaktion rasch, z.T. *explosionsartig* verläuft.

Ein *Kettenabbruch* durch Rekombination erfolgt immer dann, wenn zufällig zwei Radikale zusammenstoßen und die dabei übertragene Schwingungsenergie niedriger ist als die Bindungsenergie der neu geknüpften Bindung. Aus diesem Grund führt der Zusammenstoß zweier Chloratome nicht zum Kettenabbruch. Der Kettenabbruch kann auch durch Reaktion mit Lösungsmittelmolekülen oder Radikalfängern (*Inhibitoren*) erfolgen. Radikalrekombinationen verlaufen oft ohne Aktivierungsenergie [vgl. **MC-Frage Nr. 74**].

Inhibitoren sind entweder selbst Radikale (NO, O<sub>2</sub>), die mit Kettenträgern rekombinieren, oder Substanzen (**Iod, Hydrochinon, Chinone**), die die Radikaleigenschaft übernehmen und dabei Radikale bilden, die zu energiearm sind, um Ketten fortzupflanzen [vgl. **MC-Fragen Nr. 272, 1726**].



o Abb.3.40 Reaktionsprofil der Methanchlorierung



Inhibitoren werden häufig als *Stabilisatoren* von ungesättigten Verbindungen eingesetzt, die zur Polymerisation neigen.

o Abb. 3.40 zeigt am Beispiel der *Chlorierung von Methan* das Reaktionsdiagramm einer Radikal-Kettenreaktion. Die Chlorierung höherer Alkane verläuft analog [vgl. **MC-Frage Nr. 76**].

### • Reaktivität und Selektivität von Radikalen

Ein Radikal ist zu einer Substitutionsreaktion nur dann befähigt, wenn die Umsetzung unter Energiefreisetzung (*exotherm*) verläuft. Bei einer Kettenreaktion können jedoch einzelne Schritte des Zyklus durchaus endotherm sein, sofern nur die Summe aller *Reaktionswärmen* ( $\Delta H$ ) *negativ* (exotherm) ist.

Die *Reaktionsenthalpien* in **Tab. 3.7** belegen, dass Fluorierungen leicht und stark exotherm verlaufen; Bromierungen im Allgemeinen langsamer sind als Chlorierungen, während sich direkte radikalische Iodierungen *nicht* durchführen lassen, weil der erste Schritt der Kette zu stark endotherm ist. Iod fungiert deshalb als Inhibitor, da es zwar die Radikaleigenschaft übernimmt, diese jedoch nicht auf ein Substrat übertragen kann [vgl. **MC-Fragen Nr. 697, 698**].

o **Tab.3.7 Reaktionsenthalpien radikalischer Halogenierungen (in kJ mol<sup>-1</sup>)**

	F	Cl	Br	I
Start: $\text{X}_2 \rightarrow 2 \text{X}\cdot$	+159,0	+239,4	+190,0	+148,6
Kette: $\text{X}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{HX} + \text{R}\cdot$	-138,1	-4,2	+62,8	+129,8
$\text{R}\cdot + \text{X}_2 \rightarrow \text{RX} + \text{X}\cdot$	-251,0	-96,2	-87,9	-71,1
Reaktionsenthalpie ( $\Delta H$ )	-389,1	-100,4	-25,1	+58,7