



Basisbuch Organische Chemie

2., aktualisierte und erweiterte Auflage

Carsten Schmuck

Basisbuch Organische Chemie

Basisbuch Organische Chemie

2., aktualisierte und erweiterte Auflage

Carsten Schmuck

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

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

Die Informationen in diesem Produkt werden ohne Rücksicht auf einen eventuellen Patentschutz veröffentlicht. Warennamen werden ohne Gewährleistung der freien Verwendbarkeit benutzt. Bei der Zusammenstellung von Texten und Abbildungen wurde mit größter Sorgfalt vorgegangen. Trotzdem können Fehler nicht vollständig ausgeschlossen werden. Verlag, Herausgeber und Autoren können für fehlerhafte Angaben und deren Folgen weder eine juristische Verantwortung noch irgendeine Haftung übernehmen. Für Verbesserungsvorschläge und Hinweise auf Fehler sind Verlag und Herausgeber dankbar.

Alle Rechte vorbehalten, auch die der fotomechanischen Wiedergabe und der Speicherung in elektronischen Medien. Die gewerbliche Nutzung der in diesem Produkt gezeigten Modelle und Arbeiten ist nicht zulässig. Fast alle Produktbezeichnungen und weitere Stichworte und sonstige Angaben, die in diesem Buch verwendet werden, sind als eingetragene Marken geschützt. Da es nicht möglich ist, in allen Fällen zeitnah zu ermitteln, ob ein Markenschutz besteht, wird das ®-Symbol i. d. R. nicht verwendet.

Es konnten nicht alle Rechteinhaber von Abbildungen ermittelt werden. Sollte dem Verlag gegenüber der Nachweis der Rechteinhaberschaft geführt werden, wird das branchenübliche Honorar nachträglich gezahlt.

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

20 19 18

ISBN 978-3-86894-333-7 (Buch)

ISBN 978-3-86326-821-3 (E-Book)

© 2018 by Pearson Deutschland GmbH
Lilienthalstraße 2, 85399 Hallbergmoos/Germany
Alle Rechte vorbehalten
www.pearson.de
A part of Pearson plc worldwide

Programmleitung: Tobias Möller, tmoeller@pearson.de
Korrektorat
(Kapitel 1–10): Manuela Kupfer, Marburg
Coverbild: www.shutterstock.com
Herstellung: Claudia Bäurle, cbaeurle@pearson.de
Satz: PTP-Berlin Protago-TeX-Production GmbH, Germany (www.ptp-berlin.de)
Druck und
Weiterverarbeitung: DZS-Grafik d.o.o., Ljubljana

Printed in Slovenia

Inhaltsübersicht

Kapitel 1	Chemische Bindung in organischen Verbindungen	1
Kapitel 2	Funktionelle Gruppen und Stoffklassen .	31
Kapitel 3	Stereochemie: Die dreidimensionale Struktur organischer Verbindungen . . .	59
Kapitel 4	Reaktionen der Alkane	95
Kapitel 5	Nucleophile Substitution	135
Kapitel 6	Eliminierung	169
Kapitel 7	Addition	203
Kapitel 8	Elektrophile Substitution an aromatischen Verbindungen	247
Kapitel 9	Reaktionen von Carbonylverbindungen	289
Kapitel 10	Reaktionen der Enolate und Enole	337
Kapitel 11	Pericyclische Reaktionen	365

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1	Chemische Bindung in organischen Verbindungen	1
1.1	Was ist Organische Chemie?	2
1.2	Das Besondere am Kohlenstoff	3
1.3	Grundlagen der chemischen Bindung in organischen Verbindungen	4
1.4	Die chemische Bindung im Methan	9
1.4.1	Beschreibung des Methans mit delokalisierten Molekülorbitalen	9
1.4.2	Beschreibung des Methans mit lokalisierten Hybridorbitalen	11
1.4.3	Vergleich der beiden Bindungsmodelle	13
1.5	Bindungstypen in organischen Verbindungen	14
1.5.1	Einfachbindungen: sp^3 -Hybridorbitale	14
1.5.2	Doppelbindungen: sp^2 -Hybridorbitale	15
1.5.3	Dreifachbindungen: sp -Hybridorbitale	18
1.5.4	Kumulierte Doppelbindungen	19
1.5.5	Zusammenfassung der Hybridisierungstypen	20
1.5.6	Heteroatome und Hybridisierung	21
1.6	Rotation um Bindungen	21
1.7	Konjugierte π -Systeme: Delokalisierte Elektronen	23
1.7.1	Konjugierte Diene: 1,3-Butadien	23
1.7.2	Beschreibung des Butadiens mit Resonanzformeln	26
1.7.3	MO-Beschreibung des Butadiens	28
Kapitel 2	Funktionelle Gruppen und Stoffklassen	31
2.1	Kohlenwasserstoffe: Grundbausteine aller organischen Verbindungen	32
2.2	Die homologe Reihe der linearen Alkane	35
2.3	Verzweigte Kohlenwasserstoffe	37
2.3.1	Konstitutionsisomere Alkane: Strukturisomerie	37
2.3.2	Nomenklatur verzweigter Alkylreste	39
2.4	Veränderung der Moleküleigenschaften durch polare Substituenten	40
2.4.1	Polarität von Molekülen	40
2.4.2	Zwischenmolekulare Kräfte und Aggregatzustände	42

2.4.3	Löslichkeit und Mischbarkeit von Stoffen	45
2.4.4	Veränderung der chemischen Eigenschaften durch Substituenten	46
2.5	Funktionelle Gruppen und Stoffklassen	46
2.5.1	Funktionelle Gruppen und chemische Reaktivität . . .	46
2.5.2	Die wichtigsten funktionellen Gruppen	48
2.5.3	Ähnlichkeiten zwischen funktionellen Gruppen	50
2.6	Systematische Nomenklatur organischer Verbindungen	53

Kapitel 3 Stereochemie: Die dreidimensionale Struktur organischer Verbindungen 59

3.1	Die Konformationen acyclischer Alkane	60
3.1.1	Ethan	61
3.1.2	Propan	63
3.1.3	Butan	64
3.1.4	Höhere Alkane	65
3.2	Struktur von Alkenen: <i>E/Z</i> -Diastereomere	65
3.3	Spiegelbildisomerie bzw. Enantiomerie	67
3.3.1	Chirale Moleküle	67
3.3.2	Eigenschaften chiraler Verbindungen	71
3.3.3	Optische Aktivität	71
3.3.4	Mischungen von Enantiomeren, Racemate	73
3.3.5	Nomenklatur chiraler Verbindungen: Die absolute Konfiguration	74
3.4	Verbindungen mit zwei oder mehr Stereozentren	78
3.4.1	Diastereomere	78
3.4.2	<i>Meso</i> -Formen	79
3.4.3	Racematspaltung	81
3.5	Cyclische Verbindungen	82
3.5.1	Ringspannung	82
3.5.2	Cyclopropan	84
3.5.3	Cyclobutan und Cyclopentan	84
3.5.4	Cyclohexan	85
3.5.5	Einfach substituierte Cyclohexane	87
3.5.6	Zweifach substituierte Cyclohexane: Diastereomere . .	90
3.6	Konformativ fixierte Verbindungen	91
3.7	Zusammenfassung: Isomeriearten	93

Kapitel 4 Reaktionen der Alkane 95

4.1	Vorkommen und Bedeutung der Alkane	96
4.2	Eigenschaften der Alkane	97

4.2.1	Physikalische Eigenschaften	97
4.2.2	Übersicht über die chemischen Eigenschaften	98
4.3	Allgemeines zum Ablauf chemischer Reaktionen	100
4.3.1	Kinetik und Thermodynamik einer Reaktion	100
4.3.2	Das Reaktionsenergiediagramm	101
4.3.3	Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion	104
4.4	Chlorierung von Methan: Eine einfache Reaktion	107
4.4.1	Energiebilanz der Reaktion	107
4.4.2	Mechanismus der Reaktion	107
4.4.3	Technische Bedeutung der Methanchlorierung	114
4.5	Das Methylradikal	116
4.6	Halogenierung von Methan	118
4.7	Halogenierung höherer Alkane: Selektivität von Radikalreaktionen	118
4.7.1	Regioselektivität der Chlorierung	118
4.7.2	Regioselektivität der Bromierung	120
4.7.3	Stabilität von Alkylradikalen	121
4.7.4	<i>Product development control</i>	122
4.7.5	Hammond-Postulat	122
4.8	Elektronische Substituenteneffekte	124
4.8.1	Induktive Effekte	124
4.8.2	Mesomere Effekte	125
4.8.3	Hyperkonjugation	125
4.9	Bromierung in Allylstellung	127
4.9.1	Das Allylradikal	127
4.9.2	Chemoselektive Bromierung	128
4.9.3	Wohl-Ziegler-Bromierung	129
4.10	Weitere synthetisch wichtige radikalische Substitutionsreaktionen	132
4.10.1	Chlorierung mit Sulfurylchlorid	133
4.10.2	Sulfochlorierung	133
Kapitel 5 Nucleophile Substitution		135
5.1	Halogenalkane	136
5.2	Grundlegendes zu polaren Reaktionen	138
5.3	Die nucleophile Substitution	139
5.4	Der Mechanismus der S_N2 -Reaktion	142
5.4.1	Allgemeine Merkmale	142
5.4.2	Der Rückseitenangriff bei der S_N2 -Reaktion	144
5.4.3	Stereochemischer Verlauf der S_N2 -Reaktion: Inversion der Konfiguration	148

5.5	Relative Reaktionsgeschwindigkeiten bei der S_N2 -Reaktion . . .	149
5.5.1	Die Qualität von Abgangsgruppen	150
5.5.2	Die Reaktivität des Nucleophils: Basizität und Polarisierbarkeit	153
5.5.3	Einfluss des Lösemittels auf die Nucleophilie	155
5.5.4	Die Substratstruktur	157
5.6	Der Mechanismus der S_N1 -Reaktion	158
5.6.1	Allgemeine Merkmale	158
5.6.2	Struktur und Stabilität von Carbeniumionen	159
5.6.3	Stereochemischer Verlauf der S_N1 -Reaktion: Racemisierung	162
5.7	Relative Reaktionsgeschwindigkeiten bei S_N1 -Reaktionen	162
5.8	Umlagerung von Carbeniumionen bei S_N1 -Reaktionen	164
5.9	Vergleich zwischen S_N1 - und S_N2 -Reaktion	166

Kapitel 6 Eliminierung 169

6.1	Eliminierung als Konkurrenz zur Substitution	170
6.2	Grundlegendes zum Mechanismus der Eliminierung	173
6.3	Die baseninduzierte E2-Eliminierung	174
6.3.1	Der Mechanismus der Reaktion	174
6.3.2	Stereochemischer Verlauf der E2-Eliminierung	176
6.3.3	Regioselektivität der E2-Reaktion: Die Saytzeff-Regel	180
6.3.4	Diastereoselektivität der E2-Reaktion	182
6.3.5	Relative Reaktionsgeschwindigkeiten bei der E2-Reaktion	183
6.4	Die E1-Eliminierung	186
6.4.1	Der Mechanismus der E1-Reaktion	186
6.4.2	Relative Reaktionsgeschwindigkeiten bei der E1-Reaktion	188
6.4.3	Regioselektivität der E1-Reaktion	189
6.4.4	Umlagerungen bei E1-Reaktionen	191
6.5	Die E1cb-Reaktion	192
6.6	Vergleich zwischen E1-, E2- und E1cb-Reaktion	193
6.7	Chemoselektivität: Konkurrenz zwischen Eliminierung und Substitution	195
6.8	Thermisch induzierte <i>syn</i> -Eliminierungen	196
6.9	Eliminierung von X,Y	199
6.10	Darstellung von Alkinen	200

Kapitel 7 Addition	203
7.1 Addition als Umkehrung der Eliminierung	204
7.2 Vorkommen und physikalische Eigenschaften der Alkene	205
7.3 Chemische Eigenschaften von Alkenen	206
7.4 Energiebilanz der Additionsreaktion	208
7.5 Elektrophile Addition von Halogenwasserstoffen:	
Hydrohalogenierung	209
7.5.1 Der Mechanismus der Reaktion	210
7.5.2 Relative Geschwindigkeiten der elektrophilen Addition	211
7.5.3 Regioselektivität: Markovnikov-Addition	212
7.5.4 Stereochemie der elektrophilen Addition von HX . . .	213
7.5.5 Umlagerungen bei der elektrophilen Addition	215
7.5.6 HX-Addition an 1,3-Diene	216
7.5.7 Zusammenfassung der HX-Addition an Alkene	218
7.6 Addition von Halogen X ₂	218
7.6.1 Mechanismus der Reaktion	219
7.6.2 Das Bromoniumion	220
7.6.3 Stereochemie der X ₂ -Addition: <i>anti</i> -Addition	221
7.6.4 Angriff anderer Nucleophile: Halogenhydrinbildung	222
7.7 Wasseraddition an Alkene: Darstellung von Alkoholen	225
7.7.1 Säurekatalysierte Wasseraddition	226
7.7.2 Oxymercurierung/Reduktion	226
7.7.3 Hydroborierung/Oxidation	227
7.8 Katalytische Hydrierung	232
7.9 Addition freier Radikale an Alkene	235
7.9.1 Radikalische Addition von HBr	235
7.9.2 Radikalische Polymerisation	236
7.10 Dihydroxylierung von Doppelbindungen: 1,2-Diole	237
7.10.1 Epoxidierung und Darstellung von <i>trans</i> -1,2-Diolen . .	238
7.10.2 Darstellung von <i>syn</i> -1,2-Diolen	241
7.11 Oxidative Spaltung von C=C-Bindungen: Ozonolyse	242
7.12 Additionen an Alkine	243
 Kapitel 8 Elektrophile Substitution an aromatischen Verbindungen	 247
8.1 Benzen	248
8.1.1 Bindungsverhältnisse im Benzen	249
8.1.2 MO-Beschreibung des Benzens	251
8.1.3 Die besondere aromatische Stabilität von Benzen . . .	251

8.2	Die Bromierung von Benzen: Eine elektrophile aromatische Substitution	255
8.3	Zweitsubstitution am Aromaten	258
8.3.1	Anisol: Ein elektronenreicher, aktivierter Aromat . . .	260
8.3.2	Nitrobenzen: Ein elektronenarmer, deaktivierter Aromat	262
8.3.3	Substituenteneffekte bei der S_EAr -Reaktion	265
8.4	Präparativ wichtige elektrophile Substitutionsreaktionen	267
8.4.1	Halogenierung	268
8.4.2	Nitrierung	269
8.4.3	Sulfonierung	270
8.4.4	Friedel-Crafts-Alkylierung	274
8.4.5	Friedel-Crafts-Acylierung	277
8.5	S_EAr -Reaktion an mehrfach substituierten Aromaten	280
8.6	Diazotierung	281
8.6.1	Darstellung von Diazoniumsalzen	281
8.6.2	Darstellung von Phenolen aus Diazoniumsalzen	282
8.6.3	Ersatz der Diazoniumgruppe durch andere funktionelle Gruppen: Sandmeyer-Reaktion	285
8.6.4	Azokupplung	287

Kapitel 9 Reaktionen von Carbonylverbindungen 289

9.1	Vorkommen und Bedeutung von Carbonylverbindungen	290
9.2	Einteilung von Carbonylverbindungen	291
9.2.1	Aldehyde und Ketone	292
9.2.2	Carbonsäuren und Carbonsäurederivate	292
9.2.3	Kohlensäurederivate	295
9.2.4	Redoxreaktionen an Carbonylverbindungen	295
9.3	Die Carbonylgruppe	296
9.3.1	Struktur und Bindungsverhältnisse	296
9.3.2	Ein vereinfachtes MO-Modell von Methanal	297
9.4	Reaktivität von Carbonylverbindungen	299
9.3.1	Angriff eines Nucleophils	299
9.3.2	Angriff eines Elektrophils	300
9.3.3	Stabilität der tetraedrischen Zwischenstufen: Addition oder Substitution?	302
9.5	Addition von Nucleophilen an die Carbonylgruppe von Aldehyden und Ketonen	303
9.5.1	Reaktion mit Wasser: Bildung von Hydraten	305
9.5.2	Reaktion mit Alkoholen: Bildung von Halbacetalen und Acetalen	307

9.5.3	Reaktion mit Aminen: Bildung von Iminen und Enaminen	310
9.5.4	Reaktion mit Hydriden und metallorganischen Verbindungen: Reduktion der Carbonylgruppe	316
9.6	Reaktionen von Nucleophilen mit Carbonsäurederivaten: Die Acylsubstitution	321
9.6.1	Relative Reaktivität der Carbonsäurederivate	322
9.6.2	Carbonsäurechloride	324
9.6.3	Carbonsäureester	326
9.6.4	Carbonsäureamide	329
9.6.5	Reduktion von Carbonsäurederivaten mit Metallhydriden und metallorganischen Verbindungen	333

Kapitel 10 Reaktionen der Enolate und Enole 337

10.1	Erhöhung der α -CH-Acidität: Angriff einer Base	338
10.2	Das Keto-Enol-Gleichgewicht	340
10.3	Acidität von Carbonylverbindungen	342
10.4	Reaktionen von Enolaten und Enolen mit Halogenen	344
10.5	Alkylierung von Enolaten und Enolethern	347
10.6	Reaktion von Enolaten und Enolen mit Carbonylverbindungen: Kondensationsreaktionen	350
10.6.1	Die Aldolreaktion	351
10.6.2	Die Claisen-Kondensation	355
10.6.3	Die Mannich-Reaktion	358
10.7	α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen: Die Michael-Addition	359

Kapitel 11 Pericyclische Reaktionen 365

11.1	Das Besondere pericyclischer Reaktionen	366
11.2	Der Mechanismus pericyclischer Reaktionen	369
11.2.1	Cycloadditionen als Fallbeispiel	369
11.2.2	Betrachtung der Energiebilanz	370
11.2.3	Erklärungsmodelle pericyclischer Reaktionen	371
11.2.4	Anwendung der Grenzorbitaltheorie auf Cycloaddition	375
11.3	Die Diels-Alder-Reaktion	377
11.3.1	Anforderungen an das Dien	378
11.3.2	Der unterschiedliche elektronische Charakter von Dien und Dienophil	379
11.3.3	Stereoselektivität der Diels-Alder-Reaktion	382
11.3.4	Regioselektivität der Diels-Alder-Reaktion	387
11.3.5	Lewis-Säure katalysierte Diels-Alder-Reaktion	390

11.4	Die [2+2]-Cycloaddition: Photochemische Dimerisierung von Alkenen	393
11.5	Sigmatrope Umlagerungen	395
11.5.1	Die Claisen-Umlagerung	395
11.5.2	Die Cope-Umlagerung	396
11.5.3	Der Mechanismus der [3,3]-sigmatropen Umlagerung	397
	Index	401

Vorwort 2. Auflage

Seit dem Erscheinen der ersten Auflage des Basisbuch Organische Chemie im Jahre 2013 habe ich viele positive Rückmeldungen von Studierenden und Lehrenden bekommen. Diese haben mich darin bestärkt, dass die damalige Idee, ein kompaktes Lehrbuch zu schreiben, das die grundlegenden Konzepte und Abläufe organisch-chemischer Reaktionen in den Vordergrund stellt, vernünftig war. Offensichtlich ist der Bedarf für ein solches Buch vorhanden. Das freut mich auf der einen Seite natürlich. Auf der anderen Seite ist es Ansporn, das Buch auch entsprechend weiterzuentwickeln. In der nun vorliegenden zweiten Auflage sind zum einen alle Fehler, die unsere Leserinnen und Leser bisher gefunden haben, korrigiert worden. Dies betrifft Rechtschreibe- und Grammatikfehler, aber auch Fehler in Abbildungen oder bei stereochemischen Zuordnungen (z. B. in Kapitel 3). Zum anderen habe ich das Buch um ein Kapitel zu pericyclischen Reaktionen erweitert. Diese Reaktionen verlaufen mechanistisch völlig anders als alle anderen Reaktionen, die im Buch besprochen werden. Eigentlich handelt es sich bei pericyclischen Reaktionen eher um ein Thema, das im fortgeschrittenen Studium behandelt wird. Es gibt aber eine pericyclische Reaktion, die Diels-Alder-Cycloaddition, die auch bereits für das Anfängerstudium sehr wichtig ist, da es sich um eine bedeutende Methode zur Darstellung von Cyclohexansechsringen aus zwei acyclischen Vorläufern handelt. Diese Reaktion wird daher in der Regel auch bereits in den Grundvorlesungen Organische Chemie im Bachelorstudium behandelt. Daher erschien mir eine Erweiterung des Buches mit einem einführenden Kapitel zu pericyclischen Reaktionen mit Schwerpunkt auf Diels-Alder-Cycloadditionen sinnvoll und angebracht. Auch in diesem Kapitel steht wieder – neben konkreten Beispielen – das Grundsätzliche und Konzeptionelle der Diels-Alder-Reaktion als Beispiel für eine typische pericyclische Reaktion im Vordergrund. So erhalten Sie zumindest einen ersten Einblick in diese faszinierende Reaktionsklasse, den Sie dann im fortgeschrittenen Studium weiter vertiefen werden. Ich wünsche Ihnen mit dieser zweiten Auflage weiterhin viel Erfolg und auch Freude beim Erlernen der Organischen Chemie. Und nach wie vor gilt natürlich, wenn Sie Fehler finden, dann teilen Sie diese mir bitte mit.

Prof. Dr. Carsten Schmuck, Essen

Vorwort

Vielen Studierenden bereitet gerade das Erlernen der Organischen Chemie große Mühen. Millionen von Verbindungen, Hunderte von Namensreaktionen und Reaktionsmechanismen, bei denen sich Schritt an Schritt reiht, bis man am Ende kaum noch weiß, was das Produkt mit dem Edukt zu tun hat. Kein Wunder, dass gerade Studienanfänger dabei schnell den Überblick verlieren. Wie soll man das alles behalten? Am besten versucht man es erst gar nicht. Denn das reine Auswendiglernen hilft beim Erlernen der Organischen Chemie nicht wirklich weiter, was viele Studierende häufig frustriert feststellen müssen. Dafür gibt es einfach viel zu viele Reaktionen und Verbindungen. Viel wichtiger ist es, die Gemeinsamkeiten all dieser scheinbar so unterschiedlichen Reaktionen zu erkennen. Nur wenn man diesen Schritt schafft, vom reinen Auswendiglernen hin zum Verständnis der grundlegenden Konzepte, die das Reaktionsverhalten von chemischen Verbindungen bestimmen, wird man die Organische Chemie wirklich erfolgreich erlernen. Leider fällt gerade dieser Schritt vielen Studierenden schwer, wie ich immer wieder in meinen Vorlesungen und in Prüfungen feststellen muss. Natürlich muss man auch in der Organischen Chemie bestimmte Dinge und Fakten schlicht und ergreifend auswendig lernen. Bei der Nomenklatur und insbesondere bei den Trivialnamen gibt es nicht viel zu verstehen, die muss man einfach wie Vokabeln pauken. Aber wenn ich einmal verstanden habe, wie und warum eine Aldolkondensation so abläuft, wie sie es tut, dann habe ich auch verstanden, was z. B. bei einer Mannich-, Claisen-, Dieckmann- oder Thorpe-Ziegler-Reaktion passiert, auch wenn diese Reaktionen auf den ersten Blick völlig unterschiedlich aussehen. Und wenn ich einmal den elektronenschiebenden Effekt einer Alkoxygruppe verstanden habe, dann weiß ich sowohl warum Phenol ein besonders reaktiver Aromat ist als auch warum ein Carbonsäureester weniger reaktiv ist als ein Keton. Gerade diese Gemeinsamkeiten zwischen auf den ersten Blick völlig unterschiedlichen Reaktionen und Stoffklassen gilt es zu erkennen und zu verstehen.

Aber braucht es dafür ein neues Lehrbuch? Es gibt doch bereits viele, wirklich gute Lehrbücher für Organische Chemie. Zum einen gibt es die großen Klassiker, die in der Regel auf mehr als tausend Seiten die Organische Chemie in ihrer ganzen Breite ausführlich darstellen. Mit diesen Büchern haben viele Studierende aber meiner Erfahrung nach gerade am Anfang Probleme, das Wichtige vom weniger Wichtigen zu unterscheiden. Es besteht die Gefahr, dass man zwar viele Details lernt, aber das große Ganze und die Zusammenhänge trotzdem nicht erkennt. Zum anderen gibt es viele kleine Büchlein und Kompaktdarstellungen, die aber häufig eher für die Nebenfachausbildung Chemie gedacht sind und daher nicht die nötige Tiefe im Verständnis vermitteln. Mit diesen Büchern alleine wird man ebenfalls nicht weit kommen. Ich will daher mit dem vorliegenden Buch versuchen, diese Lücke zu schließen. Ich wollte ein Buch schreiben, das die Grundzüge der Organischen Chemie kompakt beschreibt und dabei insbesondere die grundlegenden Konzepte und die Gemeinsamkeiten zwischen all den so vermeintlich unterschiedlichen Reaktionen in den Vordergrund stellt. Das Buch soll dabei helfen, die Organische Chemie nicht nur zu lernen, sondern besser zu verstehen. Ob mir das gelungen ist, müssen Sie nach der Lektüre des Buches selbst entscheiden.

Die Themenauswahl orientiert sich an dem, was heutzutage üblicherweise im Rahmen der Grundausbildung im Bachelorstudium gelehrt wird. Natürlich erhebt das Buch keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Aber das muss es auch nicht, denn die hier diskutierten Reaktionen reichen aus meiner Sicht aus, um alle wichtigen und grundlegenden Prinzipien der Organischen Chemie, die zwischendurch auch immer wieder zu Merksätzen und Daumenregeln zusammengefasst sind, zu diskutieren. Hat man diese Gemeinsamkeiten einmal an den hier vorgestellten Beispielen verstanden, kann man sie auch auf andere, neue Reaktionen anwenden, die nicht explizit in diesem Buch beschrieben werden. Da ich der Überzeugung

bin, dass man Dinge, die man sieht, leichter versteht und behält als Dinge, die man nur liest, enthält das Buch viele Abbildungen. So arbeite ich z. B. gerne mit elektrostatischen Oberflächenpotenzialen und Orbitaldarstellungen, die meiner Meinung nach viele Sachverhalte, z. B. zum relativen Reaktionsverhalten einzelner Verbindungen, anschaulicher wiedergeben können als lange textliche Erklärungen und Zahlen. Der ein oder andere Leser mag das Buch daher vielleicht zu bunt finden, aber aus meiner Lehrerfahrung heraus bringt eine Kombination aus Text und anschaulichen Abbildungen die besten Lernergebnisse. Viele Sachverhalte im Buch erkläre ich mithilfe mehrerer Modellvorstellungen, z. B. einmal auf der Basis einer Molekülorbitalbetrachtung und einmal auf der Basis von Resonanzstrukturen. Das ist bewusst so gewollt, denn es gibt in der Regel nicht nur die eine wahre Erklärung. Es gibt meistens mehrere Erklärungsansätze, die die tatsächlichen experimentellen Sachverhalte mal mehr oder weniger gut oder anschaulich beschreiben. Und letztendlich muss jeder/jede Studierende selbst entscheiden, welche Erklärung für ihn/sie selbst logischer oder anschaulicher ist. Was natürlich zwangsläufig bei einem Buch dieses Umfangs zu kurz kommen muss, ist die Stoffchemie, d. h. die Beschreibung der Eigenschaften einzelner ausgewählter Verbindungen. Dafür gibt es aber bereits gute und umfassende Lehrbücher. Ich habe mich daher bewusst darauf beschränkt, die Stoffchemie nur exemplarisch anzusprechen. Denn bei aller Knappheit der Darstellung sollte man zumindest eine gewisse Ahnung davon bekommen, welche Eigenschaften bestimmte Stoffklassen haben und wo bestimmte Verbindungen in unserem Alltag eine Rolle spielen.

Selbstverständlich wäre dieses Buch ohne die tatkräftige Mitwirkung und Unterstützung vieler anderer Personen niemals Realität geworden. Zu allererst möchte ich daher Herrn Dr. Dietrich, damaliger Lektor des Pearson Verlags, danken, der die Idee zu diesem Buchprojekt hatte. Auch bei allen anderen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Pearson Verlags, die an der Entstehung dieses Buches mitgewirkt haben, bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit. Stellvertretend für alle sei hier nur Frau Kathrin Mönch genannt, die die Fertigstellung des Buchs betreut hat. Mein ganz besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Tanja Schirmeister (Universität Mainz) und Herrn Dr. Alfons Ledermann (Universität Würzburg), die beide viele wertvolle Verbesserungsvorschläge und Anregungen hatten und damit maßgeblich zum konzeptionellen Aufbau des Buchs beigetragen haben. Das Manuskript in Gänze oder in Teilen Korrektur gelesen haben zudem Herr Dr. Hans-Gert Korth, Herr Martin Ehlers und Herr Prof. Dr. Georg Jansen (alle Universität Duisburg-Essen), denen ich dafür herzlich danke. Trotz aller Sorgfalt wird das Buch noch Fehler enthalten. Wenn Sie beim Durcharbeiten welche finden, dann teilen Sie mir das bitte mit, damit wir diese Fehler korrigieren können. Auch über alle anderen Rückmeldungen zu Ihren Erfahrungen mit dem Buch freue ich mich selbstverständlich. Und jetzt viel Spaß beim Lernen und hoffentlich Verstehen der Organischen Chemie!

Prof. Dr. Carsten Schmuck, Essen

Chemische Bindung in organischen Verbindungen

1.1	Was ist Organische Chemie?	2
1.2	Das Besondere am Kohlenstoff	3
1.3	Grundlagen der chemischen Bindung in organischen Verbindungen	4
1.4	Die chemische Bindung im Methan	9
1.5	Bindungstypen in organischen Verbindungen	14
1.6	Rotation um Bindungen	21
1.7	Konjugierte π -Systeme: Delokalisierte Elektronen	23

1

ÜBERBLICK

Lernziele

Nachdem Sie dieses Kapitel zur chemischen Bindung in organischen Verbindungen durchgearbeitet haben, sollten Sie verstanden haben,

- warum Kohlenstoff eine so zentrale Rolle in der Chemie einnimmt, dass seine Verbindungen die Grundlage des größten Teilgebiets der Chemie, der Organischen Chemie, bilden,
- warum Kohlenstoff in seinen stabilen Verbindungen immer vier kovalente Bindungen zu anderen Atomen ausbildet,
- wie kovalente Bindungen durch Überlappung von Atomorbitalen entstehen,
- wie man die chemischen Bindungen in organischen Verbindungen anschaulich mit dem Modell der Hybridisierung beschreiben kann,
- warum zur Beschreibung von Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen verschiedene Hybridisierungsmodelle (sp^3 , sp^2 und sp) verwendet werden,
- wie die unterschiedliche Wechselwirkung von s-, p- und Hybridorbitalen zu σ - und π -Bindungen führt und was diese voneinander unterscheidet,
- warum um eine Einfachbindung nahezu frei gedreht werden kann, um eine Doppelbindung hingegen nicht,
- wie die Delokalisierung von π -Elektronen in konjugierten Verbindungen deren Struktur und Eigenschaften beeinflusst und
- was Resonanzformeln bedeuten und wie man mit ihnen richtig umgeht.

Was ist Organische Chemie?

1.1

Organische Chemie =
Chemie der Kohlenstoffverbindungen

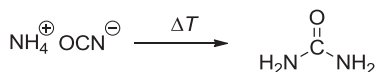
Von den ca. 120 chemischen Elementen im Periodensystem kommt dem Kohlenstoff eine besondere Bedeutung zu, da er mehr chemische Verbindungen bildet als alle anderen chemischen Elementen zusammen. Von den heutzutage ca. 22 Millionen bekannten chemischen Verbindungen leiten sich mehr als 20 Millionen allein vom Kohlenstoff ab. Viele dieser **Kohlenstoffverbindungen** finden sich in der belebten Natur und übernehmen in Pflanzen, Tieren oder Menschen wichtige biologische Funktionen. Aus historischen Gründen nennt man daher die Chemie der Kohlenstoffverbindungen **Organische Chemie**. Im Gegensatz dazu beschäftigte sich die **Anorganische Chemie** historisch mit chemischen Verbindungen, die in Gesteinen und Erzen (unbelebteter Materie) vorkommen. Die Organische Chemie unterscheidet sich aber nicht prinzipiell von der Anorganischen Chemie, sie folgt den gleichen Prinzipien und Gesetzmäßigkeiten. Nur die Anzahl und Vielfalt organischer Verbindungen ist sehr viel größer. Allerdings sind mehr als 99,5 % des auf der Erde vorkommenden Kohlenstoffs in Form von Carbonaten (vor allem $CaCO_3$ und $MgCO_3$) und CO_2 gebunden, die ebenso wie CO , CS_2 oder HCN traditionell nicht zu den organischen Verbindungen gezählt werden. Die über 20 Millionen bekannten organischen Verbindungen machen also weniger als 0,5 % der vorhandenen Kohlenstoffmenge unseres Planeten aus.

Bis hinein ins 19. Jahrhundert dachte man, die Organische Chemie unterscheide sich fundamental von der Anorganischen Chemie. Nur lebende Zellen sollten in der Lage sein, organische Verbindungen herzustellen, da dazu eine besondere Lebenskraft (*vis vitalis*) nötig sei. Infolge von Experimenten wie der 1828 von Friedrich Wöhler durchgeführten **Harnstoffsynthese** setzte sich dann aber zunehmend die Erkenntnis durch, dass eine solche geheimnisvolle Lebenskraft für die Organische Chemie nicht notwendig ist. Wöhler konnte zeigen, dass beim einfachen Erhitzen von Ammoniumcyanat, NH_4OCN (einem typisch anorganischen Salz) Harnstoff entsteht (eine typische organische Substanz), die – wie der



Friedrich Wöhler
(1800–1882)

Name anzeigt – aus Urin isoliert werden kann. Der Körper nutzt Harnstoff, um giftige Abbauprodukte des Eiweißstoffwechsels auszuscheiden. Dieser und ähnliche Versuche zeigten: Organische Verbindungen lassen sich genauso im Reagenzglas darstellen wie anorganische Verbindungen.



Ammoniumcyanat
anorganisches Salz

Harnstoff
organische Verbindung

Das Besondere am Kohlenstoff

1.2

Wieso gibt es gerade vom Kohlenstoff so viele chemische Verbindungen? Nur **Kohlenstoff ist als einziges Element im Periodensystem in der Lage, chemisch stabile Bindungen nicht nur mit anderen Elementen, sondern auch in großer Zahl mit sich selbst auszubilden**. In Verbindungen wie dem Polyethylen (PE, ► Kapitel 7.9.2) sind z. B. Tausende von C-Atomen miteinander zu einer langen Kette verbunden. Wie wir aus Erfahrung wissen, ist Polyethylen eine sehr stabile Verbindung. Daraus hergestellte Plastikflaschen oder Plastiktüten verrotten nur sehr langsam und bleiben über Jahre hinweg erhalten. Auch durch Säuren oder Laugen wird Polyethylen nicht angegriffen. Wieso sind Verbindungen des Kohlenstoffs im Vergleich zu denen anderer Elemente so besonders stabil und reaktionsträge?

- Kohlenstoff kann als Element der 4. Hauptgruppe vier kovalente Bindungen ausbilden und erreicht damit Edelgaskonfiguration.

Elemente der 1. bis 3. Hauptgruppe weisen dafür zu wenige Elektronen auf. Sie bilden entweder ionische Verbindungen (z. B. im Kochsalz NaCl, einem Salzkristall aufgebaut aus Na⁺ und Cl⁻) oder Elektronenmangelverbindungen, die dann aber wie die Lewis-Säure Aluminiumtrichlorid AlCl₃ mit formal nur sechs Valenzelektronen am Aluminium chemisch sehr reaktiv sind.

- Kohlenstoff besitzt in organischen Verbindungen keine freien Elektronenpaare und kann somit in großer Zahl stabile Bindungen mit sich selbst bilden.

Bindungen zwischen Elementen der 5. bis 7. Hauptgruppe, die ebenfalls durch die Ausbildung kovalenter Bindungen Edelgaskonfiguration erreichen können, werden durch die Abstoßung der vorhandenen freien Elektronenpaare benachbarter Atome geschwächt. Verbindungen wie Hydrazin N₂H₄ oder Wasserstoffperoxid H₂O₂ mit nur einer N–N- oder O–O-Bindung sind bereits wenig stabil und zerfallen leicht (Hydrazin wurde z. B. im Gemisch mit Salpetersäure als Raketentreibstoff im Spaceshuttle genutzt). Freie Elektronenpaare bieten zudem Angriffsmöglichkeiten für Elektrophile, was zu einer größeren chemischen Reaktivität führt (► Kapitel 5.2). C–C-Bindungen sind wegen des Fehlens von freien Elektronenpaaren am Kohlenstoff hingegen sehr viel stabiler.

- Kohlenstoff weist eine mittlere Elektronegativität von 2,5 und einen Kovalenzradius von nur 77 pm (pm = Pikometer = 10⁻¹² m) auf, sodass von ihm ausgehende Bindungen in der Regel kurz und nur wenig polar sind.

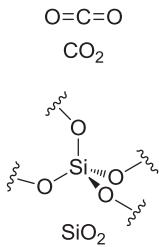
Vom Silicium (dem nächsthöheren Homologen im Periodensystem) ausgehende Bindungen sind sehr viel länger und stärker polarisiert. Sie sind chemisch leichter angreifbar und damit reaktiver. Da zudem die Si–O-Bindung sehr viel stärker als eine Si–Si- oder Si–H-Bindung ist, wird jede siliciumhaltige Verbindung in Gegenwart von Sauerstoff sehr leicht zu SiO₂ (Quarz) oxidiert. Silane wie SiH₄ oder Si₂H₆ sind an Luft selbstentzündlich. Zwar ist auch die

H ₃ C–CH ₃	380
H ₂ N–NH ₂	280
HÖ–ÖH	200
⋮F–F⋮	155

Stärke verschiedener Element-Element-Bindungen (in kJ/mol)

Elektronegativität (EN) = Maß für die Stärke, mit der ein Atom Elektronen in einer kovalenten Bindung zu sich hin zieht

Oxidation jeder kohlenstoffhaltigen Verbindung durch Sauerstoff zu CO_2 thermodynamisch günstig, aber wegen der stabilen und wenig polaren Bindungen, die Kohlenstoff insbesondere mit Wasserstoff ausbildet, ist diese Oxidation unter Normalbedingungen ein extrem langsamer Prozess. Man spricht von einer kinetisch gehemmten Reaktion (► Kapitel 4.3.1). Methan CH_4 oder Ethan C_2H_6 verbrennen erst nach Zufuhr von Energie (z. B. Streichholz, elektrischer Funke). Erfreulicherweise ist das so, andernfalls gäbe es keine organische Materie und damit kein Leben, wie wir es kennen.



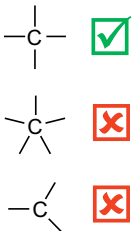
■ Kohlenstoff kann als Element der 2. Periode Mehrfachbindungen bilden.

Wegen der kurzen Bindungsabstände kann Kohlenstoff insbesondere zu sich selbst und zu anderen Elementen der 2. Periode, z. B. Stickstoff oder Sauerstoff, auch Doppel- oder Dreifachbindungen ausbilden (► Kapitel 1.3), wodurch sich die Vielfalt möglicher organischer Verbindungen weiter erhöht. Solche Mehrfachbindungen sind bei Elementen höherer Perioden wie Silicium aufgrund des größeren Atomradius und der daraus resultierenden längeren Bindungen weniger stabil. Diese Elemente bevorzugen Einfachbindungen (**Doppelbindungsregel**). Daher ist CO_2 ein kleines gasförmiges Molekül mit zwei $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindungen, während das analoge Siliciumdioxid SiO_2 ein ausgedehnter Festkörper aus vernetzten SiO_4 -Tetraedern ist, in dem jedes Siliciumatom vier $\text{Si}-\text{O}$ -Einfachbindungen ausbildet.

Grundlagen der chemischen Bindung in organischen Verbindungen

1.3

In stabilen Verbindungen bildet Kohlenstoff immer vier kovalente Bindungen aus.



Die einzigen Elemente, die in der Natur atomar vorkommen, sind die Edelgase (8. Hauptgruppe), bei denen die Valenzschale mit acht Elektronen besetzt ist (Ausnahme Helium: zwei Außenelektronen). Diese Elektronenkonfiguration ist besonders stabil. Alle anderen Elemente versuchen daher, durch das Ausbilden von chemischen Bindungen ebenfalls **Edelgaskonfiguration** ($ns^2 np^6$ bzw. $1s^2$ für die 1. Periode) zu erreichen (Edelgasregel oder **Oktettregel**). Die Anzahl der Valenzelektronen bestimmt dabei den bevorzugten Bindungstyp eines Elements (Ionenbindung, metallische Bindung oder kovalente Atombindung). Für den Kohlenstoff (Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$) als typisches Nichtmetall mit vier Außenelektronen gilt:

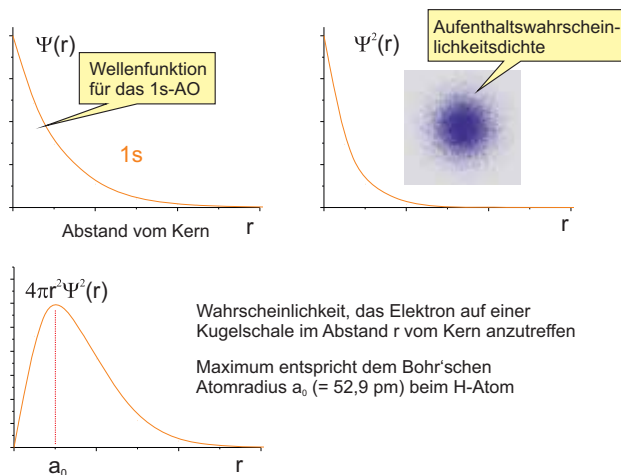
- **Kohlenstoff bildet in seinen stabilen Verbindungen immer (!) vier kovalente Atombindungen aus** und erreicht so die Konfiguration des Edelgases Neon ($1s^2 2s^2 2p^6$).
- Kohlenstoffverbindungen mit **weniger als vier Bindungen sind instabil** und treten nur als meist hoch reaktive Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen auf (z. B. Radikale $\text{R}_3\text{C}\cdot$, Carbokationen R_3C^+ , Carbanionen R_3C^- oder Carbene R_2C).
- Beim Kohlenstoff gilt wie bei allen Elementen der 2. Periode die Oktettregel streng: Kohlenstoff kann ebenso wie Sauerstoff oder Stickstoff **niemals mehr als acht Außenelektronen** (vier Bindungen) haben! Stabile Kohlenstoffverbindungen mit fünf oder mehr Atombindungen gibt es nicht! Dafür müssten mehr als acht Elektronen auf der zweiten Schale untergebracht werden, die aber nur vier Orbitale ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$) und somit Platz für maximal acht Elektronen enthält.

Die Tatsache, dass Kohlenstoff vierwertig ist und somit in stabilen Verbindungen immer vier Atombindungen ausbildet, ist sicherlich mit das Wichtigste, was man zu den Bindungsverhältnissen organischer Verbindungen verstanden haben muss! Leider werden gerade hierbei von Anfängern sehr viele Fehler gemacht.

Exkurs 1.1: Das quantenchemische Atommodell

Die chemische Bindung in organischen Verbindungen kann nur auf der Basis des quantenchemischen Atommodells verstanden werden, dessen wichtigste Grundzüge nachfolgend zusammengefasst sind.

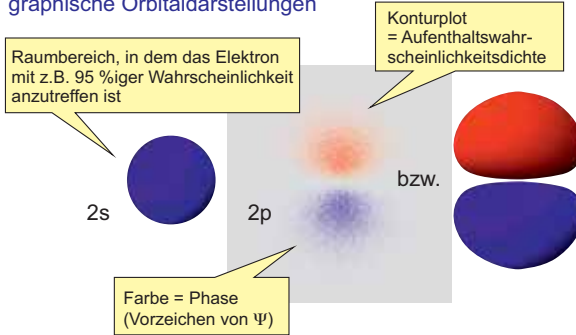
- Atome bestehen aus einem sehr kleinen **Atomkern** ($d \approx 10^{-15} \text{ m}$), der die Protonen und Neutronen und damit nahezu die gesamte Masse des Atoms enthält, sowie einer etwa 100.000-fach größeren **Atomhülle** ($d \approx 10^{-10} \text{ m}$), in der sich die Elektronen befinden.
- Die Elektronen weisen sowohl Wellen- als auch Teilcheneigenschaften auf (**Welle-Teilchen-Dualismus**).
- In der Atomhülle bilden sich **stehende Elektronenwellen** aus, die mathematisch durch eine Wellenfunktion Ψ beschrieben werden.
- Die vom H-Atom abgeleiteten Einelektronenwellenfunktionen, die sich aus der Lösung der **Schrödinger-Gleichung** ergeben, nennt man **Orbitale**. Sind diese an einem Atom lokalisiert, spricht man von **Atomorbitalen** (AO).
- Für Elektronen in Atomen und Molekülen lassen sich keine exakten Bahnen, sondern nur Bereiche mit einer bestimmten **Aufenthaltswahrscheinlichkeit** angeben. Diese ist proportional zum Quadrat der Wellenfunktion Ψ^2 .
- Um Orbitale graphisch darzustellen, gibt man meistens den Bereich an, in dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons in diesem Orbital einen bestimmten Wert umfasst (z. B. 95 %). Zusätzlich gibt man noch das Vorzeichen der Wellenfunktion (die **Phase**) an (z. B. durch Plus oder Minus bzw. eine unterschiedliche Farbe).



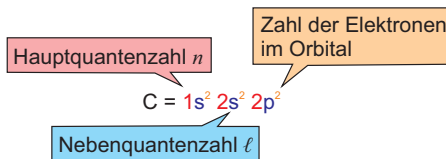
- Die Klassifizierung der Orbitale erfolgt durch drei **Quantenzahlen**:
 - Die **Hauptquantenzahl** n mit $n = 1, 2, 3, \dots$ kennzeichnet das grundlegende Energieniveau („Schale“) und damit vereinfacht gesprochen in etwa den **Abstand der Elektronen vom Atomkern**.
 - Die **Nebenquantenzahl** ℓ mit $\ell = 0$ bis $(n - 1)$ für $n > 1$ beschreibt die **Form und Gestalt** des Orbitals. Orbitale mit $\ell = 0$ sind kugelsymmetrisch (s-Orbital), solche mit $\ell = 1$ hingegen hantelförmig (p-Orbital).

- Die **Magnetquantenzahl m** mit $m = -\ell$ bis $+\ell$ für $\ell > 1$ gibt die **räumliche Orientierung** des Orbitals an.

graphische Orbitaldarstellungen



- Jedes Orbital kann mit zwei Elektronen besetzt werden, die sich in ihrem **Spin** (Eigendrehimpuls: eine besondere quantenmechanische Eigenschaft des Elektrons) unterscheiden: Spinquantenzahl s mit $s = -\frac{1}{2}$ oder $+\frac{1}{2}$.
- Keine zwei Elektronen in einem Atom oder Molekül dürfen in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen (**Pauli-Prinzip**).
- Die einzelnen Orbitale werden entsprechend ihres zunehmenden Energiegehalts (Hauptquantenzahl n und Nebenquantenzahl ℓ) „von unten nach oben“ mit Elektronen besetzt.
- Bei energiegleichen (entarteten) Orbitalen (gleiche Quantenzahlen n und ℓ , aber verschiedene Magnetquantenzahl m) werden die entarteten Orbitale zuerst alle einfach besetzt, bevor Orbitale doppelt besetzt werden (**Hund'sche Regel**).
- Das chemische Reaktionsverhalten eines Atoms wird zumindest bei den Hauptgruppenelementen im Wesentlichen von den **Valenzelektronen**, also den Elektronen auf der äußersten Schale (größte Hauptquantenzahl n) bestimmt. Die **Rumpfelektronen** (also die Elektronen auf den inneren Schalen) spielen nur eine geringe Rolle für das chemische Reaktionsverhalten.
- Die Elektronenkonfiguration eines Elements gibt man abgekürzt durch Angabe der besetzten Orbitale in aufsteigender Energie an. Das Kohlenstoffatom hat z.B. die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$.



Stabile organische Verbindungen sind aus kovalenten Atombindungen aufgebaut. Dieser Bindungstyp lässt sich nur mithilfe der **Quantenmechanik** verstehen (► Exkurs 1.1). Ein oft verwendetes Näherungsmodell ist die Molekülorbitaltheorie (**MO-Theorie**), bei der man die Bindungsbildung durch die Überlappung von Atomorbitalen beschreibt (quantenchemisch als Linearkombination von Atomorbitalen bezeichnet, englisch *linear combination of atomic orbitals*, LCAO). Die Grundzüge der **LCAO-Methode** lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Annäherung zweier Atome führt zur Überlappung der jeweiligen Atomorbitale (= AO).
- Durch diese Überlappung bilden sich neue, über die beteiligten Atome verteilte **Molekülorbitale** (= MO). Dabei können aber nur AO miteinander überlappen, die sich in ihren Symmetrieeigenschaften entsprechen und von ähnlicher Energie sind.
- Man erhält immer genau so viele neue MO, wie AO miteinander wechselwirken.
- Beim häufigsten Fall der Wechselwirkung von zwei AO ist eines der beiden neuen MO energetisch günstiger (bindend) und eines ungünstiger (antibindend) als die ursprünglichen AO (► Abbildung 1.1). Das antibindende MO wird dabei relativ zu den AO stärker destabilisiert, als das bindende MO stabilisiert wird.
- Die Stabilität und räumliche Gestalt der resultierenden MO hängt davon ab, welche AO (s, p, d, f) auf welche Art und Weise miteinander überlappen und wie die relative Energie der wechselwirkenden AO ist.
- Die resultierenden MO werden entsprechend zunehmender Energie („von unten nach oben“) mit den zur Verfügung stehenden Elektronen besetzt.
- Jedes MO kann maximal zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin aufnehmen. Energiegleiche (entartete) MO werden (wie bei Atomen) zuerst einfach besetzt, bevor Elektronen gepaart werden.
- Sind mehr Elektronen in bindenden als in antibindenden MO untergebracht, resultiert ein stabiles Molekül. Die **Bindungsordnung** ergibt sich aus dem Überschuss an bindenden gegenüber antibindenden Elektronen geteilt durch zwei.

Anzahl der neu gebildeten MO = Anzahl der AO, die miteinander wechselwirken

Im Bild der MO-Theorie kommt z. B. die Atombindung im einfachsten Molekül, dem Wasserstoffmolekül H_2 , durch Wechselwirkung der beiden $1s$ -AO der beiden H-Atome zustande (► Abbildung 1.1). Dabei entsteht ein energetisch günstigeres, bindendes σ -MO und ein ungünstigeres, antibindendes σ^* -MO. Mit dem Zusatz * werden allgemein antibindende Orbitale gekennzeichnet. Wegen der Elektron-Elektron-Abstoßung ist das bindende MO weniger bindend, als das antibindende antibindend ist. Die Aufspaltung im MO-Diagramm (► Exkurs 1.2) ist also nicht symmetrisch, sondern das antibindende MO wird stärker destabilisiert

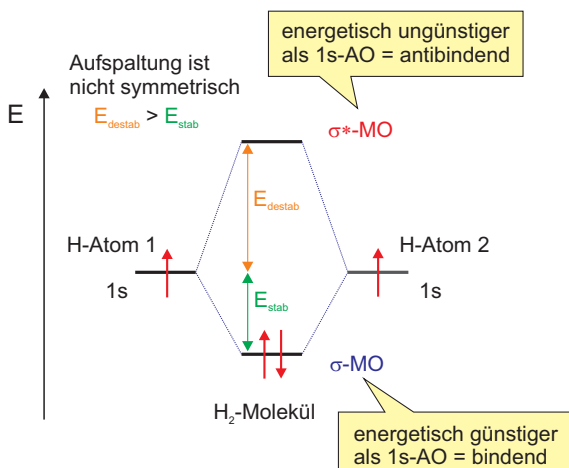
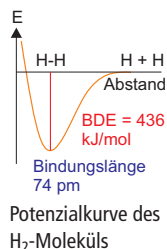


Abbildung 1.1: Qualitatives MO-Schema zur Ausbildung einer kovalenten Atombindung am Beispiel des H_2 -Moleküls. Durch Wechselwirkung der beiden $1s$ -AO zweier H-Atome entsteht ein energetisch günstigeres, bindendes σ -MO und ein ungünstigeres, antibindendes σ^* -MO. Das bindende σ -MO ist mit zwei Elektronen besetzt. Das H_2 -Molekül ist damit stabiler als die beiden getrennten H-Atome.

als das bindende stabilisiert wird ($E_{\text{stab}} < E_{\text{destab}}$). Das bindende σ -MO wird mit zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt (jedes H-Atom steuert ein Elektron zur Bindung bei). Im MO-Diagramm werden die beiden Elektronen an den isolierten H-Atomen meistens mit parallelem Spin eingezeichnet, sodass formal bei der Bindungsbildung eine Spinumkehr eintritt. Hiervon sollte man sich nicht verwirren lassen, da die beiden Elektronen zuvor unendlich weit voneinander entfernt waren und somit ihr relativer Spin vor der Bindungsbildung irrelevant ist. Das H_2 -Molekül ist um 436 kJ/mol stabiler als die beiden getrennten H-Atome. Diese Energie, die bei der Bildung einer Atombindung aus den getrennten Atomen frei wird, bezeichnet man als **Bindungsdissoziationsenergie BDE**. Die **Bindungsordnung** beträgt 1 (berechnet nach: Anzahl Elektronen in bindenden MO minus Anzahl Elektronen in antibindenden MO dividiert durch zwei, also $(2 - 0)/2 = 1$). Eine genaue quantenchemische Betrachtung zeigt, dass die Elektronen im bindenden σ -MO eine geringere kinetische Energie haben als zuvor in den 1s-AO der H-Atome. Diese **Verringerung der kinetischen Energie ist letztendlich der Grund für die Stabilität der Atombindung**. Die häufig zu lesende, rein elektrostatische Argumentation, dass die Atombindung auf einer Verringerung der potenziellen Energie der Elektronen im Feld der beiden Atomkerne beruht, ist falsch.

Wie sehen die neu gebildeten MO aus? Im Gegensatz zu den AO, aus denen sie gebildet werden, erstrecken sie sich über beide Atome (► Abbildung 1.2). Das bindende σ -MO weist eine erhöhte Elektronendichte zwischen den beiden Atomkernen auf, das antibindende σ^* -MO hat hingegen eine **Knotenebene** zwischen den beiden Atomkernen. Im LCAO-Modell wird das bindende σ -MO durch Addition (phasengleiche Überlappung) und das antibindende σ^* -MO durch Subtraktion (Überlappung mit unterschiedlichen Phasen) der beiden AO gebildet. Graphisch veranschaulicht man dies häufig durch unterschiedliche Farben der AO.

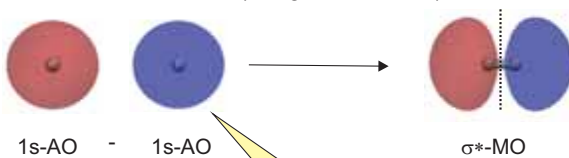
Bildung des bindenden σ -MO

Addition der Orbitale (= phasengleiche Überlappung)



Bildung des antibindenden σ^* -MO

Subtraktion der Orbitale (= ungleiche Phasen) Knotenebene



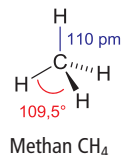
Farbe kennzeichnet Vorzeichen (+ oder -) der Wellenfunktion Ψ

Abbildung 1.2: Bildung des bindenden und des antibindenden MO aus der Überlappung der beteiligten Atomorbitale (LCAO-Ansatz). Das bindende σ -MO weist eine erhöhte Elektronendichte zwischen den beiden Atomkernen auf, das antibindende σ^* -MO hat dort eine Knotenebene (Elektronendichte gleich null.) Die Farbe symbolisiert das jeweilige Vorzeichen (+ oder -) der Wellenfunktion Ψ .

Die chemische Bindung im Methan

1.4

Die einfachste stabile organische Verbindung ist das **Methan CH₄**, in dem vier Wasserstoffe über Einfachbindungen an ein C-Atom gebunden sind. Das Methanmolekül hat die **Struktur eines symmetrischen Tetraeders**: Die vier C–H-Bindungen sind mit 110 pm Bindungslänge alle gleich lang und die Bindungswinkel betragen alle 109,5° (Tetraederwinkel). Wie kann man die Bindungen im Methan quantenchemisch beschreiben? Im Wesentlichen werden dafür zwei theoretische Ansätze verwendet, ein Molekülorbitalmodell (MO-Modell) mit delokalisierten Bindungen und ein Bindungsmodell mit lokalisierten Hybridorbitalen.



1.4.1 Beschreibung des Methans mit delokalisierten Molekülorbitalen

Im Modell der **Molekülorbitaltheorie** entstehen kovalente Atombindungen durch die Überlappung von Atomorbitalen (► Abbildung 1.1). Dabei werden neue, über die beteiligten Atome verteilte Molekülorbitale gebildet, die verglichen mit der Energie der AO, aus denen sie entstehen, **bindend** (energetisch günstiger), **nichtbindend** (gleiche Energie) oder **antibindend** (energetisch ungünstiger) sein können. Es spielt in diesem Modell zur Konstruktion der MO keine Rolle, ob die ursprünglichen AO mit Elektronen besetzt sind oder nicht. Entscheidend ist nur, dass die AO nicht beliebig miteinander wechselwirken können, sondern dabei insbesondere die Symmetrieeigenschaften der AO eine große Rolle spielen. Am Ende werden die resultierenden MO ihrer energetischen Reihenfolge nach sukzessive mit den vorhandenen Elektronen besetzt (egal, woher diese ursprünglich stammten). Wenn insgesamt mehr Elektronen in bindenden als in antibindenden Molekülorbitalen untergebracht sind, ist das Molekül stabil. Betrachten wir nur die für die Chemie wichtige Valenzschale, so stehen beim Methan zur Bindungsbildung die vier 1s-AO der vier H-Atome sowie das 2s- und die drei 2p-Orbitale des C-Atoms zur Verfügung. Durch Überlappung dieser acht AO entstehen insgesamt acht neue Orbitale, vier bindende und vier antibindende MO (► Abbildung 1.4). Da in Summe acht Elektronen vorhanden sind, werden gerade alle bindenden MO doppelt besetzt und alle antibindenden MO bleiben leer. Methan ist also eine stabile Verbindung.

Exkurs 1.2: Wie interpretiert man ein MO-Diagramm?

Häufig stellt man die Bildung einer kovalenten Bindung, die sich im Rahmen der MO-Theorie durch die Überlappung von Atomorbitalen zu neuen Molekülorbitalen ergibt, graphisch in MO-Diagrammen dar (► Abbildung 1.3). Diese enthalten eine Menge von Informationen und erscheinen daher auf den ersten Blick vielleicht etwas verwirrend. Bei der Interpretation eines MO-Diagramms sollte man daher die nachfolgenden Punkte im Hinterkopf haben.

- Links und rechts befinden sich die ursprünglichen Atomorbitale (AO) der beiden Atome, zwischen denen eine Bindung gebildet wird.
- In der Mitte „entstehen“ die neuen Molekülorbitale (MO).
- Die Energie der Orbitale nimmt von unten nach oben zu (auch wenn nicht immer explizit eine Energieachse eingezeichnet ist).
- Die absolute Energie der Orbitale spielt in der Regel keine Rolle, entscheidend ist vielmehr ihre *relative* energetische Lage zueinander.
- Die Elektronen werden als Pfeile eingezeichnet. Der relative Spin wird durch eine unterschiedliche Pfeilrichtung („nach oben“ bzw. „nach unten“) angegeben.

- Zusätzlich zur energetischen Aufspaltung der Orbitale werden häufig graphische Darstellungen der AO und MO eingezeichnet.
- Die Molekülorbitale werden entweder als „echte“ Orbitale gezeichnet, so wie sie sich aus quantenchemischen Rechnungen ergeben, oder aber es wird eine vereinfachte, idealisierte Darstellung verwendet, die eher darauf abzielt anzugeben, wie das entsprechende MO aus den AO entstanden ist (► Abbildung 1.2). Diese Darstellung ist vor allem bei komplexeren, delokalisierten MO (► Abbildung 1.18) häufig übersichtlicher als die Darstellung der berechneten MO. Allerdings wird die Größe der einzelnen Orbitallappen dabei nicht immer zwingend korrekt wiedergegeben.
- Die verschiedenen Phasen (Vorzeichen) der Wellenfunktion in den verschiedenen Bereichen eines Orbitals (Lappen) werden meistens durch verschiedene Farben symbolisiert.

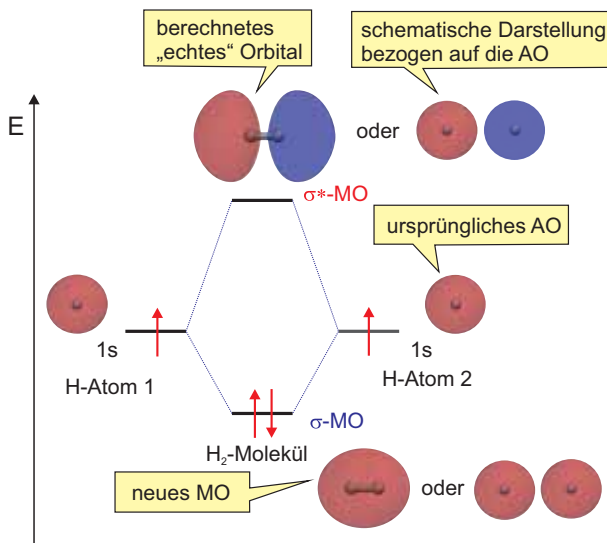


Abbildung 1.3: MO-Diagramm der Atombindung im H_2 -Molekül mit graphischer Darstellung der jeweiligen AO und MO. Letztere sind einmal als quantenchemisch berechnete Orbitale gezeigt und einmal als schematische Darstellungen, die die Herkunft der MO aus den miteinander wechselwirkenden AO betonen. Die Form und Größe der einzelnen Orbitallappen sind dabei gegenüber den berechneten Orbitalen stark vereinfacht und idealisiert dargestellt.

Allerdings sind diese bindenden MO für die meisten Chemiker wenig anschaulich, da es sich um **delokalisierte Orbitale** handelt, die sich über das gesamte Molekül erstrecken (► Abbildung 1.5). Es gibt kein MO, das sich unmittelbar einer einzelnen, lokalisierten C–H-Bindung zuordnen lässt. Alle MO tragen gemeinsam zur Bindung aller vier H-Atome an das zentrale C-Atom bei.

Als Chemiker sind wir es aber gewohnt, wo immer möglich in **lokalisierten Bindungen** zu denken. Wir zeichnen Lewis-Formeln, in denen jeder Strich einer lokalisierten Bindung zwischen zwei Atomen entspricht, und bei Reaktionen reden wir davon, dass eine bestimmte Bindung gebrochen oder neu gebildet wird. Man verwendet daher meistens ein anderes

Modell, die Hybridisierung. Damit lässt sich der Aufbau organischer Verbindungen mit lokalisierten Hybridorbitalen beschreiben, die direkt einer bestimmten Bindung zwischen zwei Atomen entsprechen.

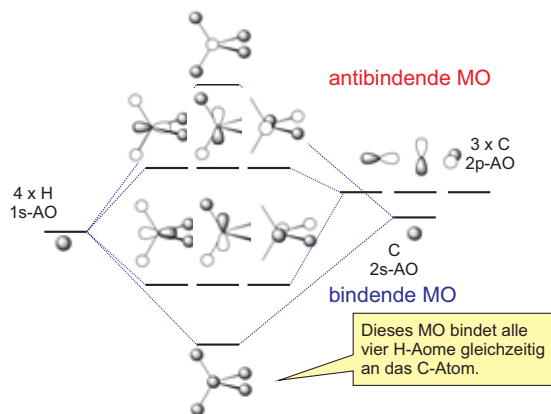


Abbildung 1.4: Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Methan mit delokalisierten Molekülorbitalen. Durch Überlappung der 1s-AO der vier H-Atome mit dem 2s-AO und den drei 2p-AO des C-Atoms entstehen insgesamt acht neue delokalisierte Molekülorbitale. Die vier bindenden MO werden mit den acht zur Verfügung stehenden Elektronen besetzt. Methan ist eine stabile Verbindung.

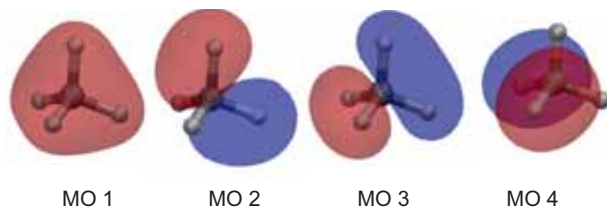
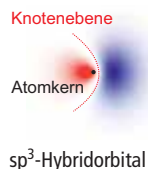


Abbildung 1.5: Die vier besetzten bindenden MO des Methans, wie sie sich aus quantenchemischen Rechnungen ergeben. MO 1 (links) ist das energetisch am tiefsten liegende, die anderen drei MO sind energiegleich (entartet), liegen aber etwas höher als MO 1.

1.4.2 Beschreibung des Methans mit lokalisierten Hybridorbitalen

Um das Methan im Modell der **Hybridisierung** zu beschreiben, „mischt“ man vor der eigentlichen Bindungsbildung die energetisch unterschiedlichen, aber dicht beieinander liegenden 2s- und 2p-Atomorbitale des Kohlenstoffs und erzeugt daraus vier äquivalente und energiegleiche (entartete) **sp³-Hybridatomorbitale** (► Abbildung 1.6). Die Bezeichnung sp³ gibt an, aus welchen Orbitalen die Hybridorbitale durch Mischen entstanden sind (sp³ = 1 · s + 3 · p). Dieses „Mischen“ ist eine mathematische Operation, bei der man die Wellenfunktionen der beteiligten Orbitale addiert oder subtrahiert und so neue Wellenfunktionen erhält. Die Gesamtenergie der Orbitale ändert sich dabei nicht. Die Hybridorbitale liegen energetisch zwischen den s- und p-Orbitalen, aus denen sie gebildet werden, und zwar so, dass die Ge-



samtenergie aller Elektronen unverändert bleibt. Jedes der vier sp^3 -Hybridorbitale hat einen großen und kleinen Orbitallappen, wobei man in Formeln und MO-Bildern häufig zur besseren Übersicht nur die großen Lappen zeichnet. Die Knotenebene verläuft nicht genau durch den Kern (wie bei den p-Orbitalen), sondern ist etwas zum großen Lappen hin verschoben. Die großen Lappen der vier Orbitale zeigen in die Ecken eines gleichseitigen Tetraeders.

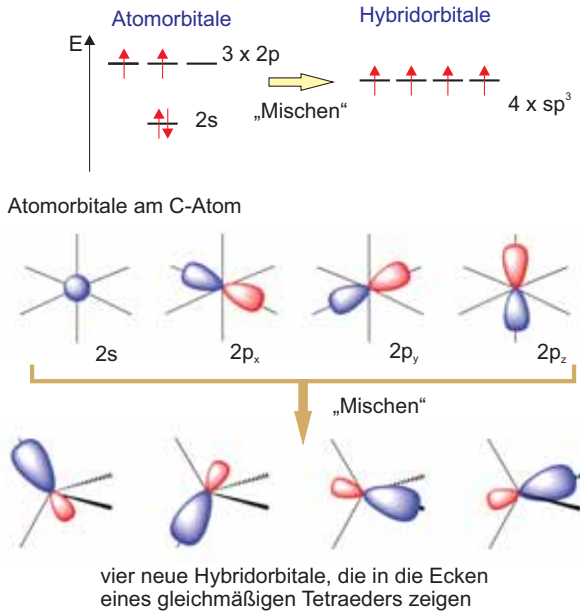


Abbildung 1.6: Bildung von sp^3 -Hybridorbitalen. Das 2s-AO und die drei 2p-AO am C-Atom werden gemischt, um vier äquivalente sp^3 -Hybridorbitale zu bilden. Die großen Lappen der Hybridorbitale zeigen zu den Ecken eines Tetraeders.

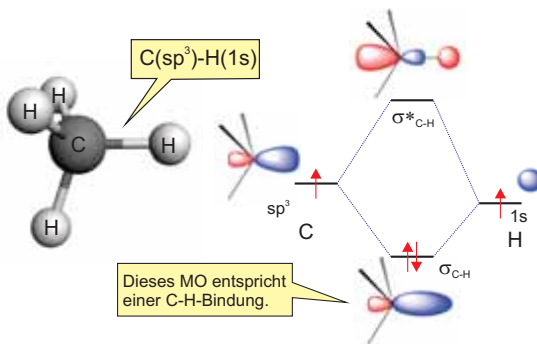


Abbildung 1.7: Bildung einer C-H-Bindung im Methan. Ein sp^3 -Hybridorbital am C-Atom überlappt mit dem 1s-AO des H-Atoms. Das bindende σ -MO ist doppelt besetzt; es bildet sich eine lokalisierte C-H-Bindung.

Beim Kohlenstoff mit seinen vier Valenzelektronen ist jedes Hybridorbital einfach besetzt und kann für die Bildung einer C–H-Bindung genutzt werden. Man betrachtet also die Bildung jeder C–H-Bindung einzeln. Die C–H-Bindung bildet sich durch die Überlappung jeweils des großen Lappens eines sp^3 -Hybridorbitals mit dem $1s$ -Orbital eines H-Atoms. Bei der Überlappung mit dem kleinen Lappen des sp^3 -Hybridorbitals wäre die Wechselwirkung der Orbitale sehr viel schlechter. Die C–H-Bindung ist somit „gerichtet“; sie ist in Richtung des großen Orbitallappens orientiert. Im MO-Bild erhält man ähnlich wie beim H_2 -Molekül aus der Überlappung der beiden Orbitale, sp^3 am C-Atom und $1s$ am H-Atom, ein bindendes und ein antibindendes MO, die man als σ - bzw. σ^* -MO bezeichnet. Das bindende σ -MO ist doppelt besetzt und entspricht anschaulich genau dieser C–H-Bindung (► Abbildung 1.7).

1.4.3 Vergleich der beiden Bindungsmodelle

Welche Beschreibung ist nun richtig, das MO-Bild mit delokalisierten Bindungen, die sich über das gesamte Methanmolekül erstrecken, oder das Modell der Hybridisierung, mit lokalisierten C–H-Bindungen? Dies ist eigentlich die falsche Frage, da es sich in beiden Fällen um Modelle mit bestimmten Näherungen handelt, die die Realität (das Methan mit seinen vier C–H-Bindungen, die in die Ecken eines gleichseitigen Tetraeders zeigen) mehr oder weniger gut oder anschaulich beschreiben. Daher sollte man das jeweilige Modell nicht als richtig oder falsch bezeichnen, sondern höchstens als besser geeignet oder weniger gut geeignet bzw. als anschaulicher oder weniger anschaulich. Und die Antwort hängt davon ab, was man betrachtet bzw. beschreiben will. Eigenschaften, die im Wesentlichen von *einzelnen Bindungen* abhängen, lassen sich recht gut mit dem Modell der Hybridisierung beschreiben, auch wenn dabei nachträglich die Gesamtelektronendichte des Methans (und nur die ist eine physikalisch reelle Größe) auf die vier C–H-Bindungen verteilt wird. Eigenschaften, die von der Elektronenstruktur des *gesamten Moleküls* abhängen, werden hingegen durch die Hybridisierung weniger gut beschrieben.

Ein Beispiel dafür ist das **Photoelektronenspektrum** des Methans, das zwei verschiedene Ionisierungsenergien für die vier C–H-Bindungen zeigt (► Abbildung 1.8). Gemessen wird dabei, vereinfacht gesprochen, die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus einem Bindungsorbital herauszulösen. Unterschiedliche Banden bedeuten also Orbitale mit unterschiedlicher Energie. Das Auftreten von zwei Signalen im Intensitätsverhältnis 1:3 steht im Widerspruch zum Modell der Hybridisierung, das für alle vier bindenden MO die gleiche Energie vorhersagt (► Abbildung 1.6). Das MO-Modell mit delokalisierten Bindungen sagt hingegen im Einklang mit dem Experiment zwei verschiedene Orbitalenergien voraus (MO 1 und die etwas höher liegenden drei entarteten Orbitale MO 2 bis MO 4; ► Abbildung 1.4). Offensichtlich lässt sich der Ionisationsvorgang nicht mit lokalisierten Hybridorbitalen angemessen beschreiben, denn es wird nicht ein Elektron aus einer bestimmten CH-Bindung entfernt, sondern aus dem gesamten Molekül, wobei sich die Energien *aller* MO verändern.

Für die Beschreibung der meisten organischen Moleküle und Reaktionen ist aber die Betrachtung lokalisierter Bindungen im Modell der Hybridisierung ausreichend und auch sinnvoll, weil diese Beschreibung oft anschaulicher und einfacher nachzuvollziehen ist. Man sollte sich aber bewusst sein, dass es nur ein Modell von mehreren ist. Die manchmal zu lesenden Begründungen, die Hybridisierung erfolge deswegen, weil so stärker gerichtete und damit stabilere Bindungen gebildet werden könnten, ist falsch. Die Gesamtbindungsenergie ist in beiden Modellen identisch. Der einzige Grund, warum wir das Konzept der Hybridisierung verwenden, ist seine größere Anschaulichkeit gegenüber der Verwendung delokalisierter Molekülorbitale.

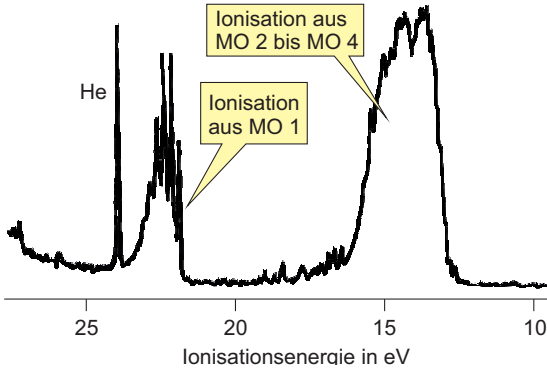


Abbildung 1.8: Photoelektronenspektrum des Methans. Das Spektrum zeigt Banden bei zwei verschiedenen Ionisierungsenergien. Die linke Bande entspricht der Entfernung eines Elektrons aus dem MO 1, die rechte Bande aus den energetisch höher liegenden drei entarteten MO 2 bis MO 4.

Bindungstypen in organischen Verbindungen

1.5

1.5.1 Einfachbindungen: sp^3 -Hybridorbitale

sp^3 -Hybridorbitale bilden Einfachbindungen.



Im Modell der Hybridisierung ist grundsätzlich jedes **gesättigte C-Atom** (Atom, von dem nur Einfachbindungen ausgehen) sp^3 -hybridisiert. So entsteht z.B. die C–C-Bindung im Ethan C_2H_6 durch Überlappung jeweils eines sp^3 -Hybridorbitals an jedem der beiden beteiligten

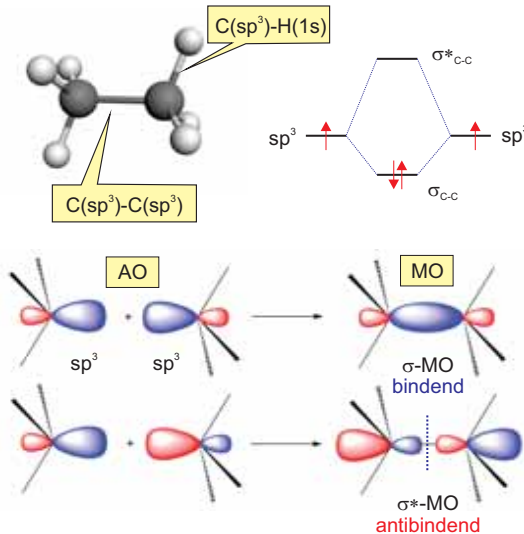


Abbildung 1.9: C–C- σ -Bindung im Ethan. Die Bindung entsteht durch Überlappung je eines sp^3 -Hybridorbitals an jedem der beiden C-Atome. Mit den verbleibenden drei Hybridorbitalen an jedem C-Atom werden die C–H-Bindungen gebildet.

C-Atome (► Abbildung 1.9). Im MO-Bild erhält man durch die Wechselwirkung der beiden sp^3 -Hybridorbitale ein energetisch günstigeres, bindendes σ -MO und ein antibindendes σ^* -MO. Das bindende σ -MO ist mit zwei Elektronen mit antiparallelem Spin doppelt besetzt; das antibindende σ^* -MO bleibt leer. Wie man anhand der Gestalt des bindenden σ -MO sieht, konzentriert sich bei dieser Bindung die Elektronendichte rotationssymmetrisch entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse (► Kapitel 1.6). Eine solche Bindung nennt man eine **σ -Bindung**.

Auf die gleiche Weise lassen sich auch drei, vier, fünf oder noch mehr C-Atome miteinander zu langen Ketten oder auch Ringen verknüpfen. Diese analog aufgebauten Verbindungen, in denen alle C-Atome sp^3 -hybridisiert sind und die nur aus C–C- und C–H-Einfachbindungen bestehen, bilden die Stoffklasse der **Alkane**, der gesättigten Kohlenwasserstoffe (► Kapitel 2.2).

Neben Einfachbindungen kann der Kohlenstoff auch Doppel- und Dreifachbindungen ausbilden. Für deren Beschreibung verwendet man im Modell der Hybridisierung jeweils unterschiedliche Hybridorbitale, die sich dadurch unterscheiden, wie viele der drei 2p-Orbitale man mit dem 2s-Orbital mischt.

1.5.2 Doppelbindungen: sp^2 -Hybridorbitale

Zur Beschreibung von **C=C-Doppelbindungen** verwendet man **sp^2 -Hybridorbitale**. Diese entstehen durch das Mischen des 2s- mit nur zwei der drei 2p-Orbitale (► Abbildung 1.10). Die drei neuen sp^2 -Hybridorbitale liegen in einer Ebene und zeigen in die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks (Winkel 120°). Ihre Form ähnelt den sp^3 -Hybridorbitalen. Jedes sp^2 -Hybridorbital hat wiederum einen großen und einen kleinen Lappen. An jedem C-Atom verbleibt zudem noch ein 2p-Orbital, das man üblicherweise als **$2p_z$ -Orbital** bezeichnet. Dieses steht senkrecht auf der Ebene, die aus den drei sp^2 -Hybridorbitalen gebildet wird.

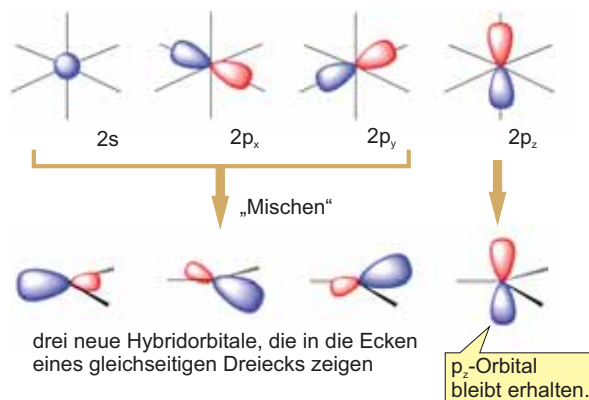
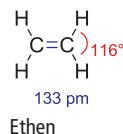


Abbildung 1.10: Bildung von sp^2 -Hybridorbitalen. Ein s- und zwei p-Orbitale können hybridisieren und drei äquivalente sp^2 -Hybridorbitale bilden, deren große Lappen in die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks zeigen. Das nicht zur Hybridisierung genutzte p-Orbital (üblicherweise als p_z -Orbital bezeichnet) bleibt unverändert erhalten.

Der einfachste Vertreter der **Alkene**, also der Kohlenwasserstoffe mit einer C=C-Doppelbindung, ist Ethen C_2H_4 . Die C=C-Doppelbindung bildet sich zum einen durch Überlappung von zwei sp^2 -Hybridorbitalen, wobei analog wie beim Ethan eine σ -Bindung zwischen den



Eine Doppelbindung besteht aus einer σ - und einer π -Bindung.



beiden C-Atomen gebildet wird (► Abbildung 1.11). Zusätzlich überlappen seitlich die beiden parallel angeordneten $2p_z$ -Orbitale an jedem C-Atom. Aus dieser Orbitalwechselwirkung resultiert wiederum die Bildung eines bindenden und eines antibindenden Molekülorbitals. Das bindende MO ist doppelt besetzt. Die Elektronendichte in diesem MO konzentriert sich nicht wie bei der σ -Bindung entlang, sondern oberhalb und unterhalb der C–C-Bindungsachse. Einen solchen Bindungstyp nennt man **π -Bindung** und die beteiligten Orbitale π -MO. Die C=C-Doppelbindung besteht somit aus einer σ -Bindung und einer π -Bindung. Sie ist insgesamt stabiler als die C–C-Einfachbindung (620 kJ/mol gegenüber 350 kJ/mol im Falle des Ethens). Allerdings ist sie nicht doppelt so stabil, da die π -Bindung wegen der schlechteren Wechselwirkung der p-Orbitale schwächer ist als eine σ -Bindung (270 kJ/mol im Vergleich zu 350 kJ/mol). Mit den verbleibenden zwei sp^2 -Hybridorbitalen an jedem C-Atom werden dann zwei Einfachbindungen zu anderen Bindungspartnern ausgebildet. Im Fall des Ethens werden so die vier Wasserstoffatome durch sp^2 -1s-Einfachbindungen gebunden.

Bei der Betrachtung des MO-Diagramms der C=C-Doppelbindung (► Abbildung 1.11) fallen mehrere Punkte auf:

- Die p_z -Orbitale liegen energetisch höher als die sp^2 -Hybridorbitale. Allgemein gilt: **Je größer der s-Anteil eines Orbitals ist, desto geringer ist seine Energie.**
- Zwischen den p_z - und den sp^2 -Hybridorbitalen kann aus Symmetriegründen keine Wechselwirkung stattfinden. Die Hybridorbitale liegen genau in der Knotenebene des p_z -Orbitals.
- Die Aufspaltung (also die Energiedifferenz zwischen bindendem und antibindendem MO) ist bei den p-Orbitalen, die eine π -Bindung bilden, kleiner als bei den Hybridorbitalen oder allgemein bei σ -Orbitalen (also Orbitalen, deren Überlappung zur Ausbildung einer σ -Bindung führt). Allgemein gilt: **Die Orbitalaufspaltung ist umso größer, je besser die Überlappung der Orbitale ist.** Die seitliche Überlappung der beiden p-Orbitale führt zu einer schlechteren Wechselwirkung als die direkte Überlappung zweier σ -Orbitale. Deswegen ist auch die π -Bindung der C=C-Doppelbindung schwächer als die σ -Bindung.

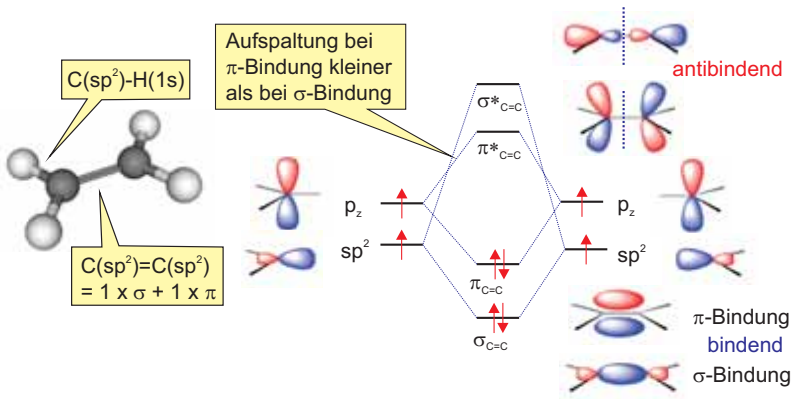


Abbildung 1.11: MO-Diagramm einer C=C-Doppelbindung am Beispiel des Ethens. Die C=C-Doppelbindung besteht aus einer σ - und einer π -Bindung. Die σ -Bindung entsteht aus zwei sp^2 -Hybridorbitalen, während die π -Bindung durch die seitliche Überlappung der verbleibenden p_z -Orbitale gebildet wird. Die C–H-Bindungen bilden sich durch die Überlappung der verbliebenen sp^2 -Hybridorbitale mit den 1s-Orbitalen der H-Atome.

Definition: σ - und π -Bindungen

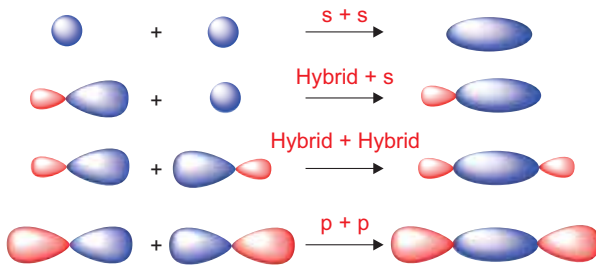
Je nachdem, welche Atomorbitale überlappen, ergeben sich Molekülorbitale mit unterschiedlichen Eigenschaften.

- Ist die Elektronendichte im MO wie bei der Atombindung im H_2 -Molekül entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse konzentriert, liegt eine **σ -Bindung** vor.
- Ist die Elektronendichte dagegen wie bei der Doppelbindung im Ethen oberhalb und unterhalb der Kern-Kern-Verbindungsachse konzentriert, spricht man von einer **π -Bindung**.

Eine π -Bindung entsteht z.B. wie beim Ethen durch die seitliche Überlappung von zwei 2p-Orbitalen. Die beiden p-Orbitale stehen dabei senkrecht auf der Bindungsachse (► Abbildung 1.12). Liegen p-Orbitale hingegen auf der Bindungsachse und zeigen aufeinander zu, so entsteht eine σ -Bindung. Ebenso entsteht eine σ -Bindung, wenn zwei s-AO miteinander wechselwirken (wie im H_2 -Molekül) oder ein s-AO mit einem Hybridorbital oder einem auf der Bindungsachse liegendem p-Orbital wechselwirkt.

 σ -Bindungen

Überlappung von Orbitalen entlang der Bindungsachse

 **π -Bindung**

Überlappung von Orbitalen senkrecht zur Bindungsachse

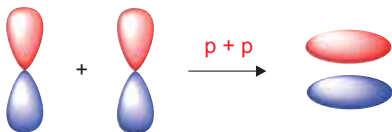
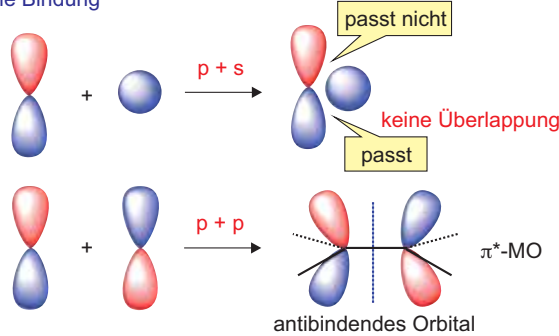


Abbildung 1.12: Beispiele für σ - und π -Bindungen. Je nach Anordnung der miteinander wechselwirkenden Orbitale relativ zur Bindungsachse entstehen σ -Bindungen (Wechselwirkung entlang der Bindungsachse) oder π -Bindungen (Wechselwirkung senkrecht zur Bindungsachse). Gezeigt sind jeweils nur die bindenden Orbitale (Addition der AO). Es entsteht jeweils auch immer noch ein antibindendes MO (Subtraktion der AO).

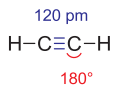
Passt hingegen die Symmetrie der Orbitale nicht zueinander, kann keine Bindung entstehen. Die Wechselwirkung von s-AO mit einem p-Orbital, das senkrecht auf der Bindungsachse steht, liefert dagegen keine stabile Bindung, da sich die Bereiche von positiver (gleiche Phase) und negativer (ungleiche Phase) Überlappung gerade kompensieren. In Summe resultiert keine bindende Orbitalwechselwirkung. Auch die Bildung

antibindender Orbitale ist ein Beispiel für eine „nicht passende“ Wechselwirkung von Orbitalen, die ebenfalls zu keiner Bindung führt.

keine Bindung



1.5.3 Dreifachbindungen: sp-Hybridorbitale



Ethin

Der einfachste Vertreter der **Alkine**, Kohlenwasserstoffe mit einer Dreifachbindung, ist das Ethin C_2H_2 . Zur Beschreibung von **C=C-Dreifachbindungen** verwendet man **sp-Hybridorbitale**. Diese erhält man durch Mischen nur eines der 2p-Orbitale und des 2s-Orbitals. Die beiden sp-Hybridorbitale, wiederum bestehend aus einem großen und einem kleinen Lappen, zeigen vom Kohlenstoffatom aus in entgegengesetzte Richtungen, sind also linear zueinander angeordnet (► Abbildung 1.13). An jedem C-Atom verbleiben dann noch zwei 2p-Orbitale, die wiederum senkrecht zu den sp-Hybridorbitalen sowie senkrecht zum jeweils anderen 2p-Orbital angeordnet sind.

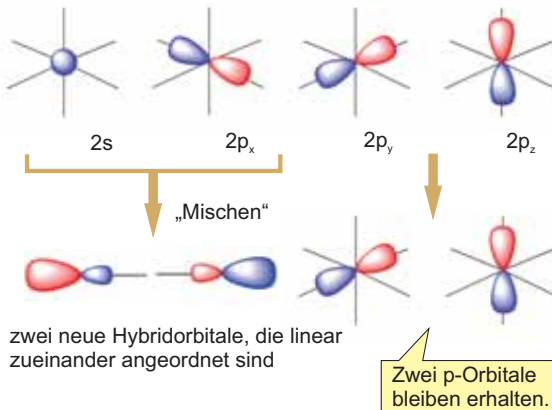


Abbildung 1.13: Bildung von sp-Hybridorbitalen. Ein s- und ein p-Orbital können hybridisieren und zwei äquivalente sp-Hybridorbitale bilden, deren große Lappen in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Die nicht zur Hybridisierung genutzten beiden p-Orbitale bleiben unverändert erhalten.

Eine Dreifachbindung erhält man durch Überlappung von jeweils einem sp -Hybridorbital an jedem C-Atom unter Bildung einer σ -Bindung (► Abbildung 1.14). Ferner überlappen wie bei der Doppelbindung jeweils die sich seitlich gegenüberliegenden p -Orbitale an jedem C-Atom. Man erhält so zwei entartete (energiegleiche) bindende und zwei antibindende π -MO. Die beiden bindenden π -MO sind doppelt besetzt und bilden die beiden senkrecht aufeinander stehenden π -Bindungen der Dreifachbindung. Mit einer Bindungsenergie von 840 kJ/mol ist die $C\equiv C$ -Dreifachbindung deutlich stabiler als eine Doppelbindung. An jedem C-Atom verbleibt ein einfach besetztes sp -Hybridorbital, das eine Einfachbindung zu einem weiteren Bindungspartner ausbildet. Im Ethin werden so die zwei Wasserstoffatome durch sp - s -Einfachbindungen gebunden.

Eine Dreifachbindung besteht aus einer σ - und zwei π -Bindungen.

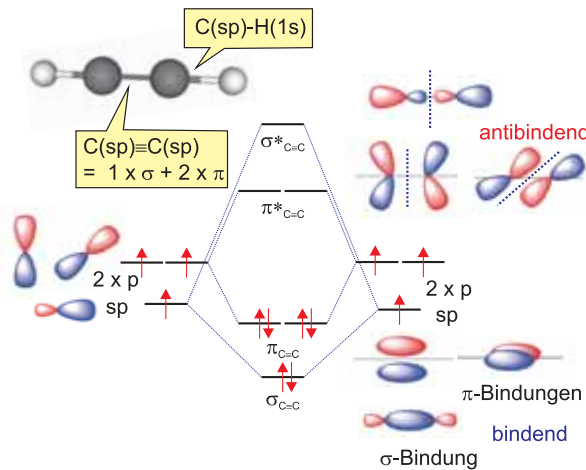
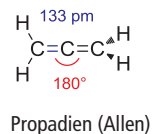


Abbildung 1.14: MO-Diagramm einer $C\equiv C$ -Dreifachbindung am Beispiel des Ethins. Die $C\equiv C$ -Dreifachbindung besteht aus einer σ - und zwei π -Bindungen. Die σ -Bindung entsteht aus zwei sp -Hybridorbitalen, während die beiden π -Bindungen jeweils durch die seitliche Überlappung zweier sich gegenüberstehender p -Orbitale gebildet werden. Die $C-H$ -Bindungen bilden sich durch die Überlappung der beiden verbliebenen sp -Hybridorbitale mit den $1s$ -Orbitalen der H-Atome.

1.5.4 Kumulierte Doppelbindungen

Wir finden sp -hybridisierte C-Atome allerdings nicht nur bei Dreifachbindungen, sondern auch bei den **Allenen**. So nennt man Kohlenwasserstoffe, bei denen zwei $C=C$ -Doppelbindungen von einem gemeinsamen sp -hybridisierten C-Atom ausgehen (sogenannte **kumulierte Doppelbindungen**). Der einfachste Vertreter ist Propadien C_3H_4 . Da die beiden p -Orbitale am zentralen C-Atom senkrecht aufeinander stehen, sind auch die beiden π -Bindungen senkrecht zueinander angeordnet. Damit sind die beiden endständigen CH_2 -Gruppen um 90° gegeneinander verdreht (► Abbildung 1.15). Allene mit zwei unterschiedlichen Resten an jedem der beiden endständigen C-Atome sind daher chiral (axiale Chiralität; ► Kapitel 3.3.1). Die beiden $C=C$ -Bindungslängen entsprechen mit 133 pm der Länge einer Doppelbindung im Ethen.



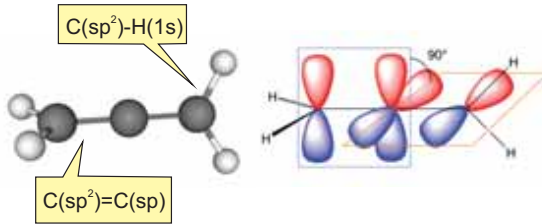


Abbildung 1.15: Struktur des Allens (Propadiens). Bei kumulierten Doppelbindungen ist das mittlere C-Atom sp -hybridisiert, die beiden benachbarten C-Atome sind sp^2 -hybridisiert. Dadurch ergibt sich eine nicht planare Struktur, die beiden endständigen Methylengruppen sind um 90° gegeneinander verdreht.

1.5.5 Zusammenfassung der Hybridisierungstypen

Jeder Bindungstyp ist somit mit einer bestimmten Hybridisierung und damit auch mit einer bestimmten bevorzugten Bindungsgeometrie verknüpft (► Tabelle 1.1), die sich aus der gegenseitigen räumlichen Anordnung der Hybridorbitale ergibt. Man findet daher in unterschiedlichen Molekülen für jeden Bindungstyp ähnliche, typische Werte von Bindungslängen und Bindungswinkeln. Auch die Bindungsstärke ist jeweils ähnlich.


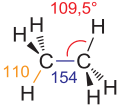

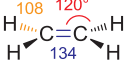

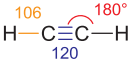

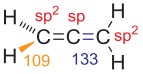
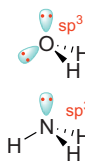
Hybridisierung	Bindungstyp	Bindungsgeometrie	Beispiel
sp^3	gesättigtes C-Atom mit vier Einfachbindungen 	tetragonal ($109,5^\circ$)	
sp^2	C-Atom mit einer Doppelbindung 	trigonal-planar (120°)	
sp	C-Atom mit einer Dreifachbindung 	linear (180°)	
sp	C-Atom mit kumulierten Doppelbindungen 	linear (180°)	

Tabelle 1.1: Übersicht über Hybridisierung und Struktur von C-Atomen. Bindungslängen sind in pm ($= 10^{-12}$ m) angegeben.

1.5.6 Heteroatome und Hybridisierung

Das Modell der Hybridisierung kann man auch für andere Elemente der zweiten Periode verwenden, insbesondere für die in der Organischen Chemie sehr wichtigen Bindungspartner Sauerstoff und Stickstoff. Diese Heteroatome sind dann ebenfalls sp^3 - (Einfachbindung), sp^2 - (Doppelbindung) oder sp -hybridisiert (Dreifachbindung) (► Tabelle 1.2). Der einzige Unterschied zum Kohlenstoff liegt darin, dass nicht alle Hybridorbitale an den Heteroatomen für Bindungen genutzt werden, da bereits einige doppelt besetzt sind (**freie Elektronenpaare**). Für Elemente ab der 3. Periode wie Schwefel oder Brom verwendet man hingegen meistens die p -Orbitale zur Bindungsbildung. Die s - und p -Orbitale sind bei diesen Elementen energetisch so weit voneinander entfernt, dass das für die Bildung von Hybridorbitalen notwendige „Mischen“ nur in sehr geringem Maße möglich ist. Ab der 3. Periode bilden die Atome auch keine Doppelbindungen mehr aus, sondern nur noch Einfachbindungen (Doppelbindungsregel, ► Kapitel 1.2).

Heteroatom = alle Atome außer C und H (z. B. O, N, P, S, Halogen)



Strukturelement	Hybridisierung	Geometrie der beiden Bindungspartner (jeweils bezogen auf die Gesamtzahl an Bindungen und freien Elektronenpaaren an jedem Atom)	Beispiel
C–C, C–O, C–N, C–X (X = Halogen) C–H	sp^3 - sp^3 sp^3 - p sp^3 - s	tetraedrisch – tetraedrisch tetraedrisch – punktförmig	 Methanol
C=C, C=O, C=N	sp^2 - sp^2	trigonal-planar – trigonal-planar	 Formaldehyd
C≡C, C≡N	sp - sp	linear – linear	 Acetonitril
=C=C, =C=O, =C=N	sp - sp^2	linear – trigonal-planar	 Keten

Tabelle 1.2: Hybridisierungen häufiger Strukturelemente in organischen Verbindungen.

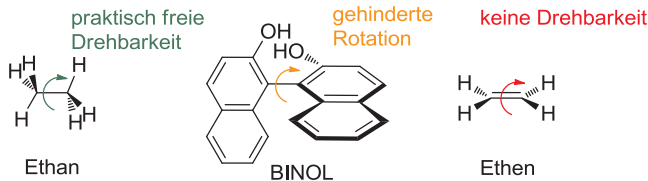
Rotation um Bindungen

1.6

Um eine **Einfachbindung** besteht eine (nahezu) **freie Drehbarkeit**, da sich die Elektronenverteilung entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse bei der Drehung nicht verändert (► Abbildung 1.16). Lediglich durch die Abstoßung der sich gegenüberstehenden C–H-Bindungen ergibt sich eine geringfügige Energiebarriere, die z. B. beim Ethan 12 kJ/mol beträgt (► Kapitel 3.1.1). Diese Barriere ist aber so gering, dass die Rotation bei Raumtemperatur sehr schnell ist (im Bereich von Picosekunden) und man daher in den meisten Fällen praktisch

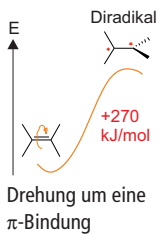
Um eine σ -Bindung besteht nahezu freie Drehbarkeit.

von einer freien Drehbarkeit ausgehen kann. Ausnahmen sind z. B. C–C-Einfachbindungen in bestimmten Biphenylderivaten, z. B. 1,1'-Bi-2-naphthol (BINOL), bei denen die Rotation aus sterischen Gründen gehindert ist und damit die Energiebarriere so hoch ist, dass sie bei Raumtemperatur nicht überwunden werden kann ($> 80\text{--}100\text{ kJ/mol}$). Bei solchen Verbindungen kann es daher zum Auftreten von Atropisomeren kommen, einer speziellen Form der Enantiomerie (► Kapitel 3.3.1).



jeweils bei Raumtemperatur

Um eine π -Bindung besteht keine freie Drehbarkeit.



Um eine **Doppelbindung** besteht hingegen grundsätzlich bei Raumtemperatur **keine freie Drehbarkeit**. Verdreht man die Molekülhälften gegeneinander, bleibt zwar die Überlappung der rotationsymmetrischen σ -Bindung erhalten, aber die π -Bindung wird gebrochen. Die seitliche Überlappung der p_z -Orbitale ist nur maximal, wenn die beiden p_z -Orbitale parallel zueinander angeordnet sind. Stehen sie im 90° -Winkel senkrecht zueinander (**orthogonal**), ist keine bindende Wechselwirkung möglich, da jedes p-Orbital genau in der Knotenebene des anderen liegt (► Abbildung 1.16). Die beiden p-Orbitale überlappen zwar immer noch, aber sowohl mit gleicher als auch mit entgegengesetzter Phase. Die Gesamtüberlappung aufsummiert über alle Bereiche ist gleich null. Beim Ethen erfordert das „Aufbrechen“ der π -Bindung 270 kJ/mol ; ein Energiebetrag der so hoch ist, dass bei Raumtemperatur keine Rotation um die C=C-Doppelbindung stattfindet (geschätzte Halbwertszeit etwa 10^{25} Jahre). Erst bei erhöhter Temperatur von einigen Hundert Grad Celsius, kann diese Energiebarriere

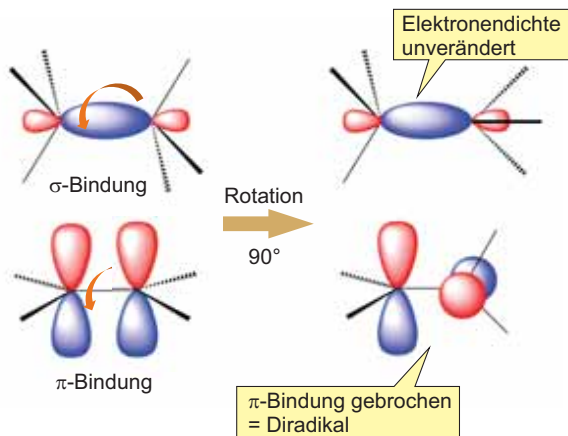


Abbildung 1.16: Rotation um Einfach- und Doppelbindung. Eine σ -Bindung ist rotationsymmetrisch um die Kern-Kern-Verbindungsachse. Die Elektronendichte der Bindung ändert sich daher bei einer Rotation nicht. Es besteht (nahezu) freie Drehbarkeit. Bei der Rotation um eine π -Bindung ändert sich die seitliche Überlappung der beiden p-Orbitale. Nach einer Drehung um 90° ist die π -Bindung komplett gebrochen. Der Energieaufwand dafür ist so groß (270 kJ/mol beim Ethen), dass eine Drehung um eine Doppelbindung bei Raumtemperatur nicht möglich ist.

überwunden werden und eine Rotation stattfinden. Die gehinderte Rotation um eine C=C-Doppelbindung bei Raumtemperatur ist auch der Grund für das Auftreten von **E/Z-Diastereomeren** bei Alkenen (► Kapitel 3.2).

Da die Atome einer **Dreifachbindung** aufgrund der sp-Hybridisierung linear angeordnet sind, ist es nicht sinnvoll, etwas wie eine Drehbarkeit um eine Dreifachbindung zu diskutieren.

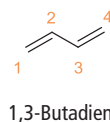
Konjugierte π -Systeme: Delokalisierte Elektronen 1.7

Bisher haben wir ausschließlich Verbindungen betrachtet, die sich sehr gut im Modell der Hybridisierung mit lokalisierten Bindungen beschreiben lassen, bei denen also immer genau zwei Atome durch ein bindendes Elektronenpaar miteinander verbunden sind (► Kapitel 1.4.3). Es gibt allerdings Moleküle, bei denen sich die Bindungen und damit die Eigenschaften des Moleküls mit lokalisierten Atombindungen nicht korrekt beschreiben lassen. Dies ist immer dann der Fall, wenn zwei oder mehr π -Systeme direkt benachbart, also nur durch eine Einfachbindung voneinander getrennt sind. Die π -Systeme beeinflussen sich dann gegenseitig; man spricht von **Konjugation** (auch **Mesomerie** oder **Resonanz** genannt). Die Begriffe „Resonanz“, „Konjugation“ und „Mesomerie“ werden in der Regel synonym verwendet. Wie wir gleich sehen werden, kommt es durch die Wechselwirkung der π -Systeme über die formale Einfachbindung hinweg zu einer **Delokalisierung der π -Elektronen**. Von einer Delokalisierung spricht man immer dann, wenn Elektronen gleichzeitig über mehr als zwei Atome verteilt sind. Dadurch verändern sich Struktur und Reaktivität des Moleküls in ganz erheblichem Maße relativ zu vergleichbaren Verbindungen ohne konjugierte π -Systeme. Besonders auffällig ist dies beim Benzen und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen (► Kapitel 8). Aber auch reaktive Intermediate wie Radikale, Carbokationen oder Carbanionen können durch Konjugation mit Doppel- und Dreifachbindungen oder freien Elektronenpaaren an Heteroatomen wie O oder N in erheblichem Maße stabilisiert werden. Die Ausbildung von konjugierten π -Systemen mit delokalisierten Elektronen bestimmt daher häufig auch den Ablauf chemischer Reaktionen. Wir werden darauf später bei vielen Gelegenheiten zurückkommen.

Das Erkennen, wann Konjugation auftritt und das Verständnis, wie dies die Struktur und die Reaktivität eines Teilchens beeinflussen, sind für das Erlernen der organischen Chemie von großer Wichtigkeit und erfordern ein gewisses Maß an Übung. Erfahrungsgemäß haben viele Studierende anfangs große Schwierigkeiten mit dem Konzept der Resonanz. Es ist daher sehr wichtig, sich mit den besonderen Eigenschaften von delokalisierten π -Elektronensystemen und deren Beschreibung mithilfe von Resonanzformeln oder delokalisierten Molekülorbitalen vertraut zu machen.

1.7.1 Konjugierte Diene: 1,3-Butadien

Eines der einfachsten Teilchen mit einem konjugierten π -System ist das 1,3-Butadien, bei dem zwei C=C-Doppelbindungen über eine (formale) C(sp²)-C(sp²)-Einfachbindung miteinander verknüpft sind (► Abbildung 1.17). Wir werden in Zukunft für die Darstellung von Molekülen verstärkt die sogenannte Strichschreibweise und nicht mehr die ausführliche Darstellung verwenden (► Exkurs 1.3). Konjugierte Diene weisen im Vergleich zu Dienen mit isolierten Doppelbindungen einige **Besonderheiten in Bezug auf Struktur, Stabilität und Reaktivität** auf:



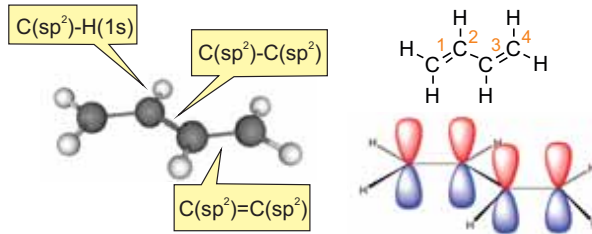
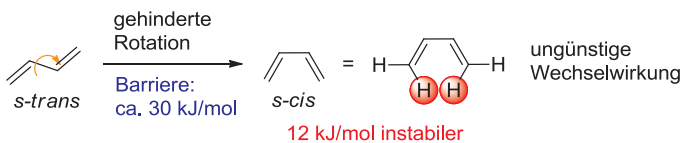
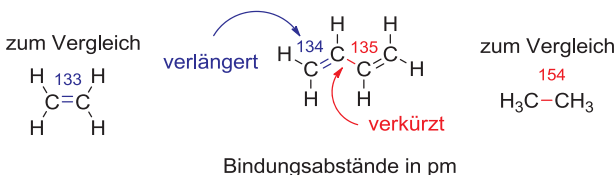


Abbildung 1.17: Struktur des 1,3-Butadiens. Jedes der vier C-Atome ist sp^2 -hybridisiert. Die beiden Doppelbindungen sind konjugiert, also nur über eine formale $C(sp^2)-C(sp^2)$ -Einfachbindung voneinander getrennt. Dadurch kommt es zu einer Wechselwirkung der beiden π -Bindungen (Konjugation, Resonanz oder Mesomerie genannt), die die Eigenschaften des Diens stark beeinflusst.

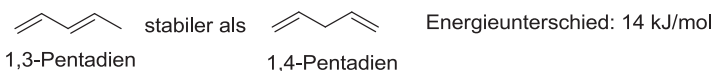
- Die gesamte Dieneinheit ist planar. Die stabilste Form ist die sogenannte *s-trans*-Anordnung, die *s-cis*-Form ist aufgrund ungünstiger Wechselwirkungen zwischen den nach innen zeigenden H-Atomen an C1 und C4 etwa 12 kJ/mol instabiler.
- Die Rotation um die zentrale C2–C3-Bindung ist im Vergleich zu einer klassischen Einfachbindung erschwert. Die Rotationsbarriere beträgt im Butadien ca. 30 kJ/mol im Vergleich zu nur 12 kJ/mol beim Ethan (► Kapitel 1.6).



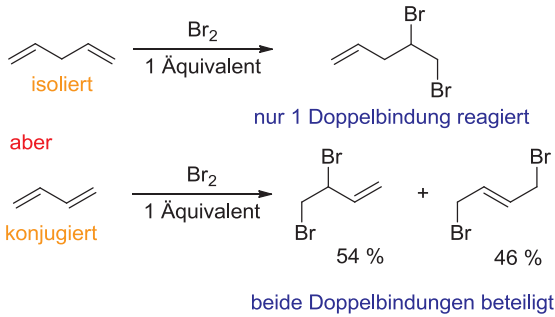
- Die C2–C3-Bindung ist mit 135 pm deutlich kürzer als eine Einfachbindung im Butan (154 pm) und fast genauso kurz wie die Doppelbindung im Ethen (133 pm). Dafür sind die Doppelbindungen zwischen C1 und C2 bzw. C3 und C4 mit 134 pm etwas länger, als man es für eine Doppelbindung erwartet.



- 1,3-Diene sind thermodynamisch um etwa 14 kJ/mol stabiler als Verbindungen mit zwei isolierten, also nicht konjugierten Doppelbindungen.



- 1,3-Diene sind bei elektrophilen Additionsreaktionen reaktiver als isolierte Doppelbindungen und ergeben andere Produkte (1,4-Addition, ► Kapitel 7.5.6).



Diese besonderen Eigenschaften konjugierter Diene ergeben sich aus der Wechselwirkung der beiden π -Systeme. Wir haben die Entstehung der Doppelbindung im Ethen dadurch erklärt, dass die parallel angeordneten p_z -Orbitale an den beiden C-Atomen seitlich überlappen und dadurch ein bindendes und ein antibindendes π -MO gebildet werden (► Kapitel 1.5.2). Beim Butadien sind alle vier C-Atome sp^2 -hybridisiert, sodass insgesamt vier p_z -Orbitale parallel zueinander angeordnet sind (► Abbildung 1.17). Es kommt dann nicht nur zu einer seitlichen Überlappung der p_z -Orbitale an C1 und C2 bzw. C3 und C4, was den zwei π -Bindungen in der Lewis-Formel des Butadiens entspricht. Auch die beiden p_z -Orbitale an C2 und C3 überlappen miteinander. Entsteht dadurch zwischen C2 und C3 eine zusätzliche π -Bindung? Im Prinzip schon, aber diese ist schwächer als beim Ethen. Man spricht von einer **partiellen Doppelbindung**. Denn anders als beim Ethen überlappt jedes der p_z -Orbitale nicht nur mit einem anderen, sondern *gleichzeitig mit zwei benachbarten p_z -Orbitalen* (das p_z -Orbital an C2 z. B. mit den beiden benachbarten p_z -Orbitalen an C1 und C3). Insgesamt sind die vier

Exkurs 1.3: Strichschreibweise von organischen Molekülen

Organische Moleküle werden schnell so groß und kompliziert, dass die ausführliche Schreibweise mit Angabe aller Atome (**Lewis-Formeln**), wie es in der anorganischen und allgemeinen Chemie üblich ist, schnell unübersichtlich wird. Es gibt daher verschiedene vereinfachte graphische Darstellungen für organische Verbindungen, die man sehr gut beherrschen sollte. Die wichtigste Vereinfachung ist sicherlich das Weglassen der Atomsymbole in den Lewis-Formeln. Diese **Skelettformeln** (auch Strichformeln genannt) sind so zu „lesen“, dass sich an jeder Ecke und an jedem Ende eines Bindungsstrichs ein C-Atom befindet. Jedes C-Atom ist zudem immer (!) vierbindig (► Kapitel 1.2) und die fehlenden Bindungen bis vier, die nicht explizit eingezeichnet sind, sind automatisch C–H-Bindungen. Doppel- und Dreifachbindungen werden durch zwei oder drei Striche zwischen zwei Atomen angegeben.

