

che
chemie

Paula Bruice

Organische Chemie

Studieren kompakt

5., aktualisierte Auflage

Prentice Hall

PEARSON
Studium

TEIL II

Elektrophile Additionsreaktionen, Stereochemie und Elektronen- delokalisation

3	Alkene – Struktur, Nomenklatur, Reaktivität • Thermodynamik und Kinetik.....	121
4	Die Reaktionen der Alkene.....	153
5	Stereochemie – Anordnung von Atomen im Raum und die Stereochemie von Additionsreaktionen.....	189
6	Reaktionen der Alkine • Einführung in die Mehrstufensynthese.....	237
7	Delokalisierte Elektronen und ihre Auswirkungen auf Stabilität, Reaktivität und pK_S-Wert • Mehr zur Molekülorbitaltheorie	263

Die Reaktionen organischer Verbindungen können in drei Haupttypen unterteilt werden: **Additionsreaktionen**, **Substitutionsreaktionen** und **Eliminierungsreaktionen**. Welche Art von Reaktion eine Verbindung eingeht, hängt von ihrer funktionellen Gruppe ab. In **Teil II** werden Reaktionen von Verbindungen betrachtet, die C—C-Doppel- und -Dreifachbindungen aufweisen. Wir werden sehen, dass diese Verbindungen Additionsreaktionen eingehen, genauer gesagt **elektrophile Additionsreaktionen**. **Teil II** führt zudem in zwei wichtige Themen für die Bestimmung des Ergebnisses einer Reaktion ein: die Stereochemie und die Elektronendelokalisation.

Kapitel 3 Alkene – Struktur, Nomenklatur, Reaktivität • Thermodynamik und Kinetik

Kapitel 3 beginnt mit einer Betrachtung der Struktur und der Nomenklatur der Alkene – *Kohlenwasserstoffe, die Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten*. Danach werden einige grundlegende Prinzipien, die das Verhalten organischer Verbindungen bei Reaktionen steuern, eingeführt. Sie werden lernen, gekrümmte Pfeile zu benutzen, um darzustellen, wie sich Elektronen im Verlauf einer chemischen Reaktion umgruppieren, um neue kovalente Bindungen zu bilden und alte aufzulösen. Dieses Kapitel wird außerdem grundlegende Prinzipien der Thermodynamik und der Kinetik erörtern – Prinzipien, die von zentraler Bedeutung für ein Verständnis, wie und warum (organische) Reaktionen ablaufen, sind.

Kapitel 4 Die Reaktionen der Alkene

Organische Verbindungen lassen sich bestimmten Familien zuordnen, und glücklicherweise ist das chemische Verhalten aller Mitglieder einer Verbindungsfamilie gleich oder zumindest ähnlich. Im **Kapitel 4** werden wir erfahren, wie die als Alkene bezeichnete Familie von organischen Verbindungen reagiert und welche Produkte bei diesen Reaktionen gebildet werden. Obgleich viele verschiedene Reaktionen behandelt werden, werden wir erkennen, dass sie alle nach einem ähnlichen, sich wiederholenden Muster verlaufen.

Kapitel 5 Stereochemie – Anordnung von Atomen im Raum und die Stereochemie von Additionsreaktionen

Kapitel 5 ist allein der Stereochemie gewidmet. Dort werden wir etwas über die verschiedenen Arten der Isomerie und der Isomere erfahren, die bei organischen Verbindungen auftreten. Dann werden wir die Reaktionen aufgreifen, denen wir in Kapitel 4 begegnet sind, um zu ermitteln, welche der dort aufgetretenen Reaktionsprodukte als Isomere in Erscheinung treten können, und welche Isomere ggf. gebildet werden.

Kapitel 6 Reaktionen der Alkine • Einführung in die Mehrstufensynthese

Kapitel 6 behandelt die Reaktionen der Alkine – *Kohlenwasserstoffe, die Kohlenstoff–Kohlenstoff-Dreifachbindungen enthalten*. Da Alkine wie Alkene reaktive C—C- π -Bindungen aufweisen, werden wir feststellen, dass ihre Reaktionen viele Gemeinsamkeiten erkennen lassen. Dieses Kapitel wird außerdem einige der Techniken vorstellen, die Chemiker einsetzen, um Synthesen organischer

Verbindungen zu planen. Sie werden an dieser Stelle dann die erste Gelegenheit zur Planung einer mehrstufigen Synthese haben.

Kapitel 7 Delokalisierte Elektronen und ihre Auswirkungen auf Stabilität, Reaktivität und pK_S -Wert • Mehr zur Molekülorbitaltheorie

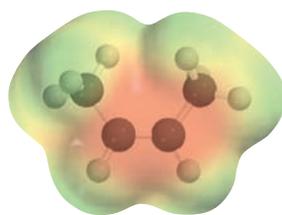
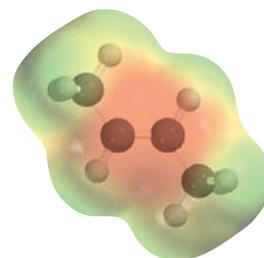
Kapitel 7 wird Ihnen dann noch mehr über delokalisierte Elektronen und das Konzept der Mesomerie vermitteln – Themen, die schon in Kapitel 1 angerissen wurden. Wir werden dann sehen, wie die Delokalisation von Elektronen einige der Dinge, mit denen wir schon vertraut sind, beeinflussen – z. B. die Azidität, die Stabilität von Carbokationen und Radikalen und die Reaktionen von Alkenen. Danach werden wir uns der Reaktion von Dienen zuwenden – *Verbindungen mit zwei C=C-Doppelbindungen*. Sie werden sehen, dass die Reaktionen von Dienen mit jenen in Kapitel 4 diskutierten Reaktionen der Alkene identisch sind, wenn die beiden Doppelbindungen weit genug auseinanderliegen. Wenn die Doppelbindungen durch nur eine Einfachbindung getrennt sind, spielt die Elektronendelokalisation eine wichtige Rolle bei der Reaktion eines Diens.

Alkene – Struktur, Nomenklatur, Reaktivität • Thermodynamik und Kinetik

3.1	Summenformeln und der ungesättigte Charakter	123
3.2	Nomenklatur der Alkene.....	124
3.3	Die Struktur der Alkene	126
3.4	<i>Cis/trans</i> -Isomerie	127
CHEMIE UND LEBEN		
	<i>Cis/trans</i> -Interkonversion beim Sehvorgang	129
3.5	Die <i>E/Z</i> -Nomenklatur.....	130
3.6	Wie Alkene reagieren • Gekrümmte Pfeile	133
3.7	Thermodynamik und Kinetik.....	137
3.8	Reaktionskoordinatendiagramm für die Addition von HBr an 2-Buten	148
	Zusammenfassung	151
	Schlüsselbegriffe	152

3

ÜBERBLICK

Z-Isomer
des 2-ButensE-Isomer
des 2-Butens

QUERVERBINDUNG

Abschnitt 3.2 Die Benennung von Alkenen richtet sich wie bei den Alkoholen (2.6) und den Aminen (2.7) nach dem Suffix der funktionellen Gruppe.

Abschnitt 3.3 Die Struktur von Alkenen ist ähnlich jener von Ethen (1.8).

Abschnitt 3.4 Wir haben bei der Untersuchung der Strukturen von disubstituierten Cyclohexanen (2.14) bereits *cis/trans*-Isomere kennen gelernt. Nun werden wir sehen, dass auch Alkene *cis/trans*-Isomere haben.

Abschnitt 3.5 Da eine π -Bindung schwächer als eine σ -Bindung ist (1.14), ist die π -Bindung diejenige, die aufgelöst wird, wenn ein Alken eine Reaktion eingeht.

Abschnitt 3.6 Die gekrümmten Pfeile, die wir bei der Darstellung der Bildung und Auflösung von Verbindungen in Säure-Base-Reaktionen verwendet haben (1.18), sind auch für die Darstellung der gleichen Prozesse bei den Reaktionen von Alkenen dienlich.

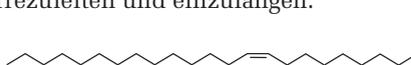
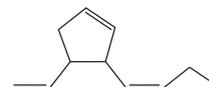
Abschnitt 3.7 Wir haben bereits gesehen (2.9), dass Solvatation zur Auflösung eines polaren Moleküls in eine polare Lösung führt. Nun werden wir lernen, dass Solvatation sich sowohl auf H° als auch auf S° auswirkt.

Auf Grundlagen aufbauen

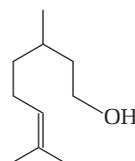
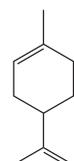
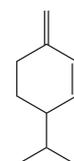
In Kapitel 2 haben wir gelernt, dass Alkane Kohlenwasserstoffe sind, die nur Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen enthalten. Kohlenwasserstoffe, die eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthalten, werden **Alkene** genannt. Die frühen Chemiker bemerkten, dass Ethen ($H_2C = CH_2$), das einfachste Alken, bei der Umsetzung mit Chlor eine ölige Substanz gibt. Auf diese Beobachtung gründet sich der früher übliche (und teilweise noch heute gebräuchliche) Begriff *Olefine* (Ölbildner) für Alkene.

Alkene spielen in der Biologie viele wichtige Rollen. Ethen ist beispielsweise ein Pflanzenhormon – eine Verbindung, die das Wachstum von Pflanzen sowie andere Vorgänge in pflanzlichen Geweben kontrolliert. Ethen beeinflusst die Keimung von Pflanzensamen, die Blütenbildung und die Fruchtreifung.

Insekten kommunizieren untereinander durch die Freisetzung von Pheromonen – chemische Substanzen, die andere Insekten derselben Art über ihre Fühler (Antennen) wahrnehmen. Es gibt Geschlechts-, Alarm- und Spurpheromone, und viele von ihnen sind Alkene. Die Beeinflussung der Fähigkeit eines Insektes, chemische Signale auszusenden und/oder zu empfangen, ist ein umweltfreundlicher Weg, um Insektenpopulationen zu steuern. Zum Beispiel wurden mit synthetischen Sexuallockstoffen versehene Fallen aufgestellt, um Fraßschädlinge von Nutzpflanzen wie den Baumwollkäfer oder den Borkenkäfer irrezuleiten und einzufangen.

Muscalur
Pheromon der HausfliegeMultifiden
Lockstoff einer Braunalge

Viele Aroma- und Geruchsstoffe, die bestimmte Pflanzen produzieren, gehören ebenfalls zur Familie der Alkene.

Citronellol
in Rosen- und
GeranienölLimonen
aus den Schalen von
Zitrusfrüchten β -Phellandren
Eukalyptusöl

Wir beginnen bei unserer Untersuchung von Alkenen mit ihrer Struktur und Nomenklatur. Anschließend werden wir die Reaktion eines Alkens untersuchen

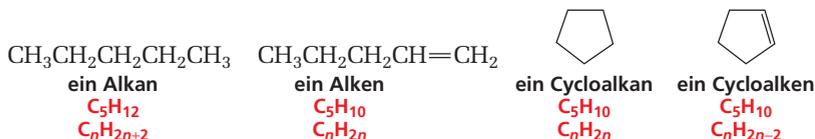
und dabei genau die ablaufenden Schritte und die sie begleitenden Energieänderungen beachten. Sie werden feststellen, dass Ihnen einige der Konzepte, die wir dazu benötigen, bereits vertraut sind, während andere Inhalte neu sind und Ihre Wissensbasis für die folgenden Kapitel verbreitern wird.

Summenformeln und der ungesättigte Charakter

3.1

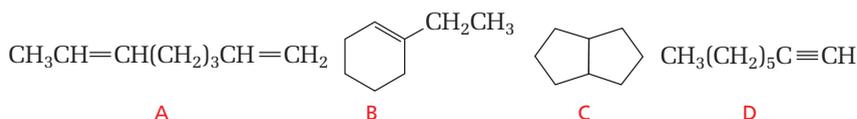
In Kapitel 2 haben wir gelernt, dass die allgemeine Summenformel für nicht-zyklische Alkane C_nH_{2n+2} ist. Wir haben ebenfalls gelernt, dass die allgemeine Summenformel für zyklische Alkane C_nH_{2n} ist, weil die Zyklisierung die Zahl der Wasserstoffatome um zwei vermindert. Nichtzyklische Verbindungen werden auch **azyklisch** genannt („a-“ ist im Griechischen die Vorsilbe für „nicht“ oder „kein“).

Die allgemeine Summenformel für *azyklische Alkene* ist ebenfalls C_nH_{2n} , weil als Ergebnis der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ein Alken zwei Wasserstoffatome weniger aufweist als ein Alkan mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen. Die allgemeine Summenformel für *zyklische Alkene* muss darum C_nH_{2n-2} sein. Wir gelangen daher zu der folgenden Aussage: *Die allgemeine Summenformel für einen Kohlenwasserstoff ist C_nH_{2n+2} minus 2 Wasserstoffe für jede π -Bindung und/oder jeden Ring im Molekül.*



Wir können daher – gesetzt den Fall, wir kennen die Summenformel eines Kohlenwasserstoffs – bestimmen, wieviele Ringe und π -Bindungen er besitzt, weil für jeweils zwei Wasserstoffatome, die zu der Summenformel C_nH_{2n+2} fehlen, entweder eine π -Bindung oder ein Ring vorhanden sein muss. Eine Verbindung mit der Summenformel C_8H_{14} zum Beispiel benötigt vier Wasserstoffatome, um zu C_8H_{18} ($C_8H_2 \times 8 + 2$) zu werden. Die Verbindung muss daher notwendigerweise entweder (1) zwei Doppelbindungen, (2) einen Ring und eine Doppelbindung, (3) zwei Ringe oder (4) eine Dreifachbindung enthalten. Rufen wir uns ins Gedächtnis, dass eine Dreifachbindung aus einer σ - und zwei π -Bindungen besteht (siehe Abschnitt 1.9). Die Zahl der π -Bindungen und Ringe, die ein Alken aufweist, wird der **Sättigungsgrad** genannt.

Verschiedene Verbindungen mit der Summenformel C_8H_{14} :



Da Alkane die größtmögliche Zahl von Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen enthalten (sie sind mit Wasserstoff gesättigt), heißen sie dementsprechend **gesättigte Kohlenwasserstoffe**. Im Gegensatz dazu sind Alkene **ungesättigte Kohlenwasserstoffe**, weil sie weniger als die maximale Anzahl von Wasserstoffatomen gebunden haben.



MERKE!

Die allgemeine Summenformel für einen Kohlenwasserstoff ist C_nH_{2n+2} minus 2 Wasserstoffe für jede π -Bindung und/oder jeden Ring im Molekül.

Ü 1 Bestimmen Sie die Summenformel für jede der folgenden Verbindungen:

- ein Kohlenwasserstoff mit 5 C-Atomen und einer π -Bindung und einem Ring
- ein Kohlenwasserstoff mit 4 C-Atomen und zwei π -Bindungen und keinem Ring
- ein Kohlenwasserstoff mit 10 C-Atomen und einer π -Bindung und zwei Ringen
- ein Kohlenwasserstoff mit 8 C-Atomen und drei π -Bindungen und einem Ring

Lösung zu 1(a)

Für einen Kohlenwasserstoff mit 5 Kohlenstoffatomen ohne π -Bindungen und ohne Ringe ist die Summenformel $C_nH_{2n+2} = C_5H_{12}$. Ein doppelt ungesättigter Kohlenwasserstoff besitzt vier Wasserstoffatome weniger, da für jede hinzutretende π -Bindung oder jede Ringbildung im Molekül zwei Wasserstoffatome wegfallen. Die Summenformel lautet somit C_5H_8 .

Ü 2 Bestimmen Sie den Sättigungsgrad für die Kohlenwasserstoffe mit den folgenden Summenformeln:

- $C_{10}H_{16}$; (b) $C_{20}H_{34}$; (c) C_8H_{16} ;
- $C_{12}H_{20}$; (e) $C_{40}H_{56}$.

Lösung zu 2(a)

Für einen Kohlenwasserstoff mit 10 Kohlenstoffatomen ohne π -Bindungen und ohne Ringe ist die Summenformel $C_nH_{2n+2} = C_{10}H_{22}$. Eine Verbindung mit der Summenformel $C_{10}H_{16}$ hat daher sechs Wasserstoffatome weniger als eine gesättigte. Ihr Sättigungsgrad beträgt somit $6/2 = 3$.

Ü 3 Bestimmen Sie den Sättigungsgrad und zeichnen Sie mögliche Strukturen für Verbindungen mit den folgenden Summenformeln:

- C_3H_6 ; (b) C_3H_4 ; (c) C_4H_6 .

Nomenklatur der Alkene

3.2

Wir haben bereits gelernt, dass im System der IUPAC bestimmte funktionelle Gruppen durch ein eigenes Suffix angezeigt werden (siehe Abschnitte 2.6 und 2.7). Die funktionelle Gruppe eines Alkens ist die Doppelbindung, die durch das Suffix „-en“ angezeigt wird. Der systematische Name eines Alkens nach den Regeln der IUPAC wird also gebildet, indem man die Endung „-an“ des korrespondierenden Alkans durch die Endung „-en“ ersetzt. Das Alken mit zwei Kohlenstoffatomen heißt beispielsweise Ethen, das mit drei Kohlenstoffatomen Propen. Ethen wird häufig (besonders in der älteren und der angelsächsischen Literatur) auch noch Ethylen genannt.

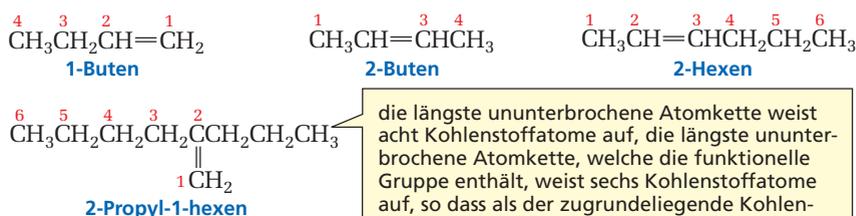


Bei den meisten Alkennamen ist es notwendig, durch Bezifferung die Position der Doppelbindung im Molekül anzugeben. Die vier Namen der Beispielsubstanzen benötigen keine solche Bezifferung, weil es keine Zweideutigkeiten bezüglich der Lage der C=C-Doppelbindung gibt. Die IUPAC-Regeln, die wir in Kapitel 2 eingeführt haben, lassen sich auch auf Alkene anwenden:

MERKE !

Nummerieren Sie die längste durchgehende Kette von Kohlenstoffatomen, die die Doppelbindung enthält, so dass die Doppelbindung die niedrigstmögliche Bezifferung erhält.

- 1** Die längste durchgehende Kette von Kohlenstoffatomen, die die funktionelle Gruppe (in diesem Fall die C=C-Doppelbindung) trägt, wird so nummeriert, dass dem Suffix der funktionellen Gruppe die niedrigstmögliche Zahl zugewiesen wird. Beispielsweise gibt 1-Buten an, dass die Doppelbindung zwischen dem ersten und dem zweiten Kohlenstoffatom des Moleküls ausgebildet wird. 2-Hexen gibt an, dass die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 liegt.



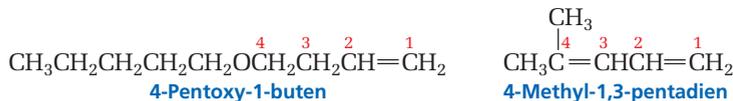
Man beachte, dass 1-Buten keinen Trivialnamen besitzt. Man könnte versucht sein, es in Anlehnung an „Propylen“ „Butylen“ zu nennen, doch wäre Butylen kein guter Name. Ein Name muss, damit er von Nutzen ist, unzweideutig sein, und Butylen könnte sowohl für 1-Buten als auch für 2-Buten Anwendung finden.

- 2** Das Suffix für eine Verbindung mit zwei Doppelbindungen lautet „-dien“.

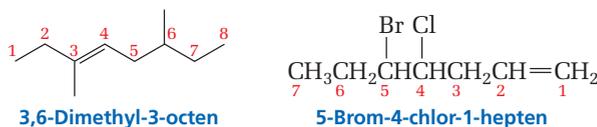


- 3** Der Name eines Substituenten wird dem Namen der längsten durchgehenden Kohlenstoffkette, welche die Doppelbindung enthält, vorangestellt, zusammen mit einer Ziffer, die das Kohlenstoffatom angibt, an das der Substituent gebunden ist. Man beachte, dass die Kette der Kohlenstoffatome

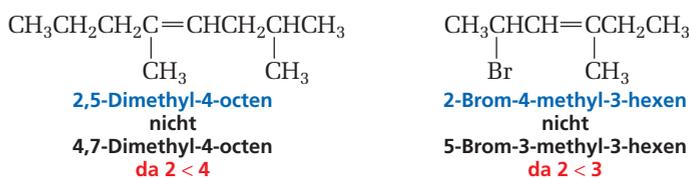
immer noch in der Richtung nummeriert wird, die der Wortendung der funktionellen Gruppe die niedrigstmögliche Ziffer zuweist.



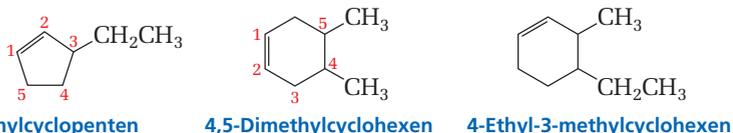
- 4 Falls eine Kohlenstoffkette mehr als einen Substituenten trägt, werden die Substituenten in alphabetischer Reihenfolge aufgezählt. Dabei finden genau dieselben Regeln Anwendung, die wir in Abschnitt 2.2 vorgestellt haben. Jedem Substituenten wird dann die passende Bezifferung zugewiesen.



- 5 Falls sich bei der Zählung der Kohlenstoffatome eines Alkens für die Position der Doppelbindung in beiden Zählrichtungen entlang der längsten Kette von C-Atomen dieselbe Platzziffer für die Doppelbindung ergibt, wird die Zählrichtung so festgelegt, dass etwaigen Substituenten die niedrigstmöglichen Ziffern zufallen. Zum Beispiel ist 2,5-Dimethyl-4-octen ein 4-Octenderivat, egal in welcher Richtung die längste Kohlenstoffkette durchgezählt wird. Wenn man von links nach rechts abzählt, bekommen die Methylgruppen die Ziffern 4 und 7; nummeriert man aber von rechts nach links fallen den Methylgruppen die Ziffern 2 und 5 zu. Die Bezifferung, die zu den Positionen 2 und 5 für die Methylgruppen führt, liefert niedrigere Platzzahlen als die Bezifferung in Gegenrichtung. Daher trägt die Verbindung den Namen 2,5-Dimethyl-4-octen und *nicht* 4,7-Dimethyl-4-octen.



- 6 Bei zyklischen Alkenen ist es nicht notwendig, die Position der Doppelbindung durch Ziffern anzugeben, da der Ring konventionsgemäß so nummeriert wird, dass sie zwischen C-1 und C-2 liegt. Für die Zuweisung von Ziffern zu Substituenten fährt man den Ring in der Richtung ab (im oder gegen den Uhrzeigersinn), die zur niedrigsten Platzziffer des Namens führt.



So wird etwa die nachfolgend dargestellte Verbindung 1,6-Dichlorcyclohexen genannt und *nicht* 2,3-Dichlorcyclohexen, da die 1 in 1,6-Dichlorhexen die niedrigst mögliche Platzziffer ist, obgleich die Summe der Platzziffern in diesem Fall ($1 + 6 = 7$) größer ist als im anderen Fall ($2 + 3 = 5$).

MERKE!

Wenn es sowohl ein Suffix für die funktionelle Gruppe als auch einen Substituenten gibt, wird das Suffix für die funktionelle Gruppe mit der niedrigstmöglichen Ziffer versehen.

MERKE!

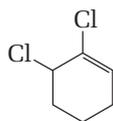
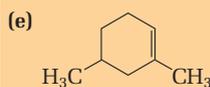
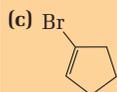
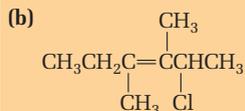
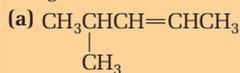
Substituenten werden in alphabetischer Reihenfolge genannt.

MERKE!

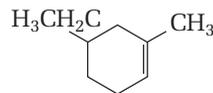
Einem Substituenten wird nur dann die niedrigstmögliche Ziffer zugeschrieben, wenn kein Suffix einer funktionellen Gruppe existiert oder wenn sich beim Abzählen in beiden Richtungen die gleiche Ziffer für das Suffix der funktionellen Gruppe ergeben würde.

Ü 4 Zeichnen Sie die Strukturen jeder der folgenden Verbindungen:
 (a) 3,3-Dimethylcyclopenten
 (b) 6-Brom-2,3-dimethyl-2-hexen
 (c) Ethylvinylether
 (d) Allylalkohol

Ü 5 Geben Sie die systematischen Namen für jede der folgenden Verbindungen an:

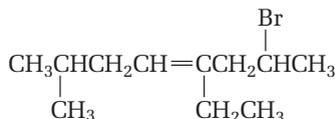


1,6-Dichlorocyclohexen
 nicht
 2,3-Dichlorocyclohexen
 da 1 < 2

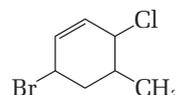


5-Ethyl-1-methylcyclohexen
 nicht
 4-Ethyl-2-methylcyclohexen
 da 1 < 2

7 Falls beide Abzählrichtungen zu denselben Platzziffern für die an der Doppelbindung vorhandenen Substituenten führen, so werden diese Substituenten übergangen und die Zählrichtung so festgelegt, das einem nachfolgenden Substituenten die niedrigstmögliche Platzziffer zufällt.

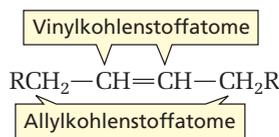


2-Brom-4-ethyl-7-methyl-4-octen
 nicht
 7-Brom-5-ethyl-2-methyl-4-octen
 da 4 < 5

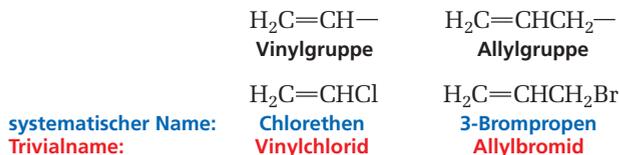


6-Brom-3-chlor-4-methylcyclohexen
 nicht
 3-Brom-6-chlor-5-methylcyclohexen
 da 4 < 5

Die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome eines Alkens werden als **Vinylkohlenstoffatome** bezeichnet. Ein sp^3 -hybridisiertes C-Atom, das einem Vinylkohlenstoff benachbart ist, heißt **Allylkohlenstoff(atom)**.



Zwei wiederholt auftretende Atomgruppen, die eine C=C-Doppelbindung enthalten, tragen eigene Trivialnamen – die **Vinylgruppe** und die **Allylgruppe**. Die Vinylgruppe ist die kleinstmögliche Gruppierung, die Vinylkohlenstoffe enthalten kann. Die Allylgruppe ist die kleinstmögliche Gruppierung mit einem Allylkohlenstoffatom. Wenn die Silbe „Allyl-“ in der Benennung einer chemischen Verbindung eingesetzt wird, muss der Substituent an das allylische Kohlenstoffatom gebunden sein.

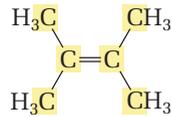


Die Struktur der Alkene

3.3

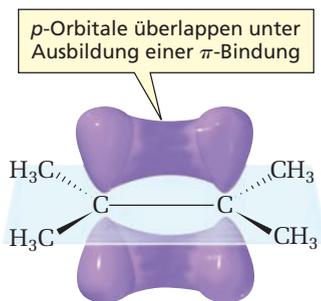
Wir haben die Struktur des einfachsten Alkens – des Ethens – in Abschnitt 1.8 beschrieben. Andere Alkene haben ähnliche Strukturen. Jedes doppelt gebundene Kohlenstoffatom eines Alkens ist sp^2 -hybridisiert; die sp^2 -Hybridorbitale liegen in einer Ebene mit Winkeln von 120° zueinander. Jedes dieser sp^2 -Orbitale überlappt mit einem Orbital eines anderen Atoms unter Ausbildung einer σ -Bindung. Eine der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen einer Doppelbindung ist eine σ -Bindung, die durch die Überlappung eines sp^2 -Orbitals des einen Kohlenstoffatoms mit einem sp^2 -Orbital eines anderen Kohlenstoffatoms

entsteht. Die zweite Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindung der Doppelbindung (die σ -Bindung) wird durch seitliche Überlappung der nichthybridisierten p -Orbitale der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome gebildet. Da drei Punkte eine Ebene definieren, liegen jedes sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatom und die beiden durch Einfachbindungen an es gebundenen Atome in einer Ebene. Um eine maximale Orbitalüberlappung zu erreichen, müssen sich die beiden p -Orbitale parallel zueinander ausrichten. Alle sechs Atome des Doppelbindungssystems liegen daher in einer Ebene.

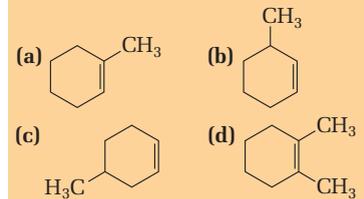


die sechs Kohlenstoffatome liegen in derselben Ebene

Es ist wichtig, in Erinnerung zu behalten, dass die π -Bindung eine Elektronenwolke beschreibt, die sich oberhalb und unterhalb der von den sp^2 -hybridisierten C-Atomen und den vier an sie gebundenen Atomen definierten Ebene erstreckt.



Ü 6 Geben Sie für jede der folgenden Verbindungen an, wie viele ihrer Kohlenstoffatome in derselben Ebene liegen:



Lösung zu 6(a)

Die beiden sp^2 -Kohlenstoffatome (blaue Punkte) und die drei an sie gebundenen Kohlenstoffatome (rote Punkte) liegen in derselben Ebene. Folglich liegen fünf Kohlenstoffatome in derselben Ebene.



3D-Molekül:
2,3-Dimethyl-2-buten

Cis/trans-Isomerie

3.4

Da die beiden p -Orbitale, die die π -Bindung ausbilden, parallel stehen müssen, um eine maximale Überlappung zu gewährleisten, kommt eine Rotation um eine Doppelbindung nicht leicht zustande. Falls eine Rotation aufträte, würden sich die beiden p -Orbitale nicht länger überlappen; die π -Bindung würde aufgelöst (► Abbildung 3.1). Die Energiebarriere für diese Rotation beträgt etwa 62 kcal/mol (259 kJ/mol, siehe Abschnitt 1.14). Man vergleiche dies mit der Energiebarriere einer Kohlenstoff–Kohlenstoff-Einfachbindung von 2,9 kcal/mol (12,1 kJ/mol; vergl. Abschnitt 2.10).

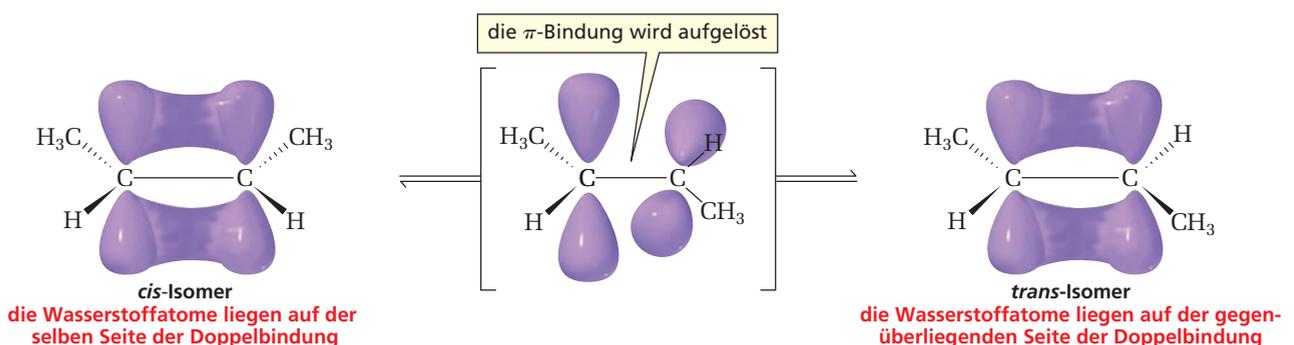
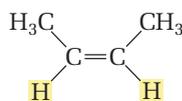
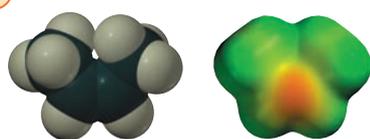


Abbildung 3.1: Rotation um die Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindung würde zur Auflösung der π -Bindung führen.

Weil es eine so hohe Energieschwelle für die Rotation um eine C=C-Doppelbindung gibt, kommt ein Alken wie 2-Buten in zwei unterscheidbaren Formen vor: Die an das sp^2 -hybridisierte C-Atom gebundenen Wasserstoffatome können sich auf derselben Seite der Doppelbindung oder auf gegenüberliegenden Seiten der Doppelbindung befinden.

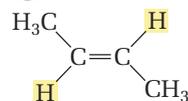
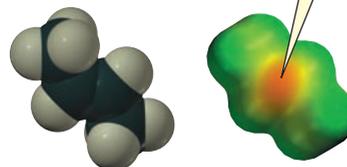


3D-Moleküle:
cis-2-Buten, trans-2-Buten



cis-2-Buten

elektronreiche Region zeigt die Präsenz einer Doppelbindung an

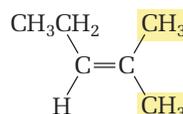
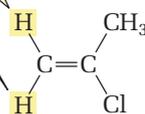


trans-2-Buten

Das Isomer, bei dem die Wasserstoffatome auf derselben Seite der Doppelbindung liegen wird das **cis-Isomer** genannt, und das Isomer, bei dem die Wasserstoffatome auf gegenüberliegenden Seiten stehen, wird das **trans-Isomer** genannt. Ein Isomerenpaar wie cis-2-Buten und trans-2-Buten wird als **cis/trans-Isomere** oder **geometrische Isomere** bezeichnet. Dies sollte uns an die cis/trans-Isomere der 1,2-disubstituierten Cyclohexane aus Abschnitt 2.14 erinnern – beim cis-Isomer standen die Substituenten auf derselben Seite des Molekülrings, beim trans-Isomer standen die Substituenten auf gegenüberliegenden Seiten des Ringes. Cis/trans-Isomere besitzen dieselbe Summenformel, unterscheiden sich aber in der Art und Weise, in der die Atome im Raum angeordnet sind (siehe Abschnitt 2.14).

Falls eines der sp^2 -hybridisierten C-Atome einer Doppelbindung an zwei identische Substituenten gebunden ist, gibt es nur eine mögliche Struktur für das betreffende Alken. Mit anderen Worten: Cis/trans-Isomerie ist bei einem Alken, das an einem seiner doppelt gebundenen C-Atome identische Substituenten trägt, nicht möglich.

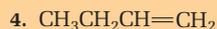
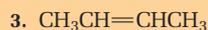
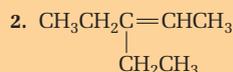
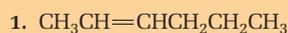
cis- und trans-Isomere kommen bei diesen Verbindungen nicht vor, da sie jeweils zwei identische Substituenten enthalten



Ü 7

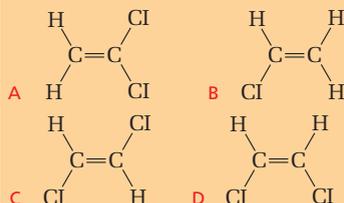
(a) Welche der nachfolgend dargestellten Verbindung kann in Form von cis- und trans-Isomeren vorliegen?

(b) Zeichnen Sie für die betreffenden Verbindungen die entsprechenden cis- und trans-Isomere.

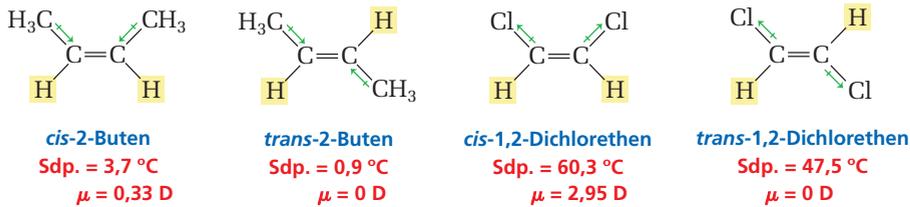


Ü 8 Zeichnen Sie drei Alkene mit der Summenformel C_5H_{10} , von denen es keine cis-trans-Isomere gibt.

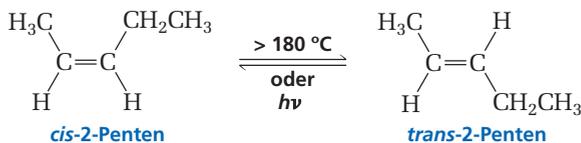
Ü 9 Welche der folgenden Verbindungen besitzen ein Gesamtdipolmoment $\mu = 0$?



Aufgrund der Energiebarriere für eine Rotation um die Doppelbindung, können cis- und trans-Isomere sich nicht ineinander umwandeln (außer unter Bedingungen, die extrem genug sind, um die Energieschwelle zu überwinden und die π -Bindung aufzulösen). Das bedeutet, dass sie sich voneinander trennen lassen. Mit anderen Worten: Die beiden Isomere sind unterschiedliche Verbindungen mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften, wie z. B. verschiedenen Siedepunkten und verschiedenen Dipolmomenten. Man vergegenwärtige sich, dass die Dipolmomente (μ) von trans-2-Buten und trans-1,2-Dichlorethen null sind, da sich die Dipolmomente der Bindungen gegenseitig aufheben (siehe Abschnitt 1.15).



Cis- und *trans*-Isomere können nur dann ineinander überführt werden, wenn das betreffende Molekül genügend Wärme- oder Strahlungsenergie absorbiert, um die π -Bindung aufzubrechen, da eine Rotation – wenn die π -Bindung einmal aufgelöst ist – um die verbleibende σ -Bindung leicht vonstatten gehen kann (siehe Abschnitt 2.10). Die *cis/trans*-Interkonversion ist daher keine praktikable Labormethode.

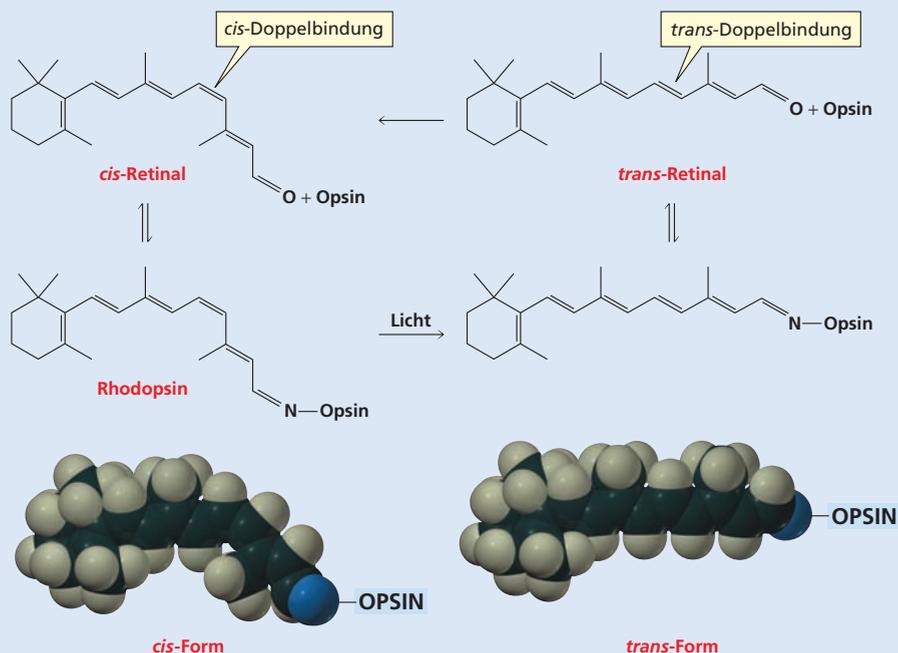


CHEMIE UND LEBEN

■ *Cis/trans*-Interkonversion beim Sehvorgang

Die Sehfähigkeit hängt teilweise von einer *cis/trans*-Interkonversion ab, die in unseren Augen stattfindet. Ein Opsin genanntes Protein bindet an das *cis*-Retinal der Stäbchen in der Netzhaut und bildet dort Rhodopsin. Wenn das Rhodopsin Licht absorbiert, wird eine *cis*-ständige Doppelbindung in die *trans*-Form überführt. Diese Interkonversion spielt eine wichtige Rolle beim

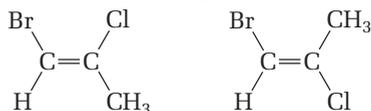
Sehvorgang (siehe Abschnitt 26.7). Das *trans*-Retinal wird anschließend vom Opsin abgegeben und wieder zu einem *cis*-Retinal isomerisiert, woraufhin der Zyklus von Neuem beginnt. Für den auslösenden Nervenimpuls muss eine Gruppe von etwa 500 Stäbchen fünf bis sieben Rhodopsin-Isomerisierungen innerhalb weniger Zehntelsekunden wahrnehmen.



Die *E/Z*-Nomenklatur

3.5

Solange jedes der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome eines Alkens nur einen Substituenten gebunden hat, können wir die Vorsilben *cis* und *trans* benutzen, um die Struktur des Alkens eindeutig anzugeben. Falls die Wasserstoffatome auf derselben Seite der Doppelbindung stehen, handelt es sich um das *cis*-Isomer; falls sie auf gegenüberliegenden Seiten der Doppelbindung liegen, handelt es sich um das *trans*-Isomer. Wie aber lassen sich die Isomere einer Verbindung wie 1-Brom-2-chlorpropen eindeutig angeben?



Welches Isomer ist das *cis*- und welches das *trans*-Isomer?

Für Verbindungen wie 1-Brom-2-chlorpropen ist die *cis/trans*-Nomenklatur nicht ausreichend, weil an die beiden Vinylkohlenstoffatome vier unterschiedliche Substituenten gebunden sind. Für derartige Situationen wurde die *E/Z*-Nomenklatur entwickelt.*

Um ein Isomer nach dem *E/Z*-System zu benennen, legt man zunächst mit Hilfe der Prioritätsregeln die relativen Prioritäten der beiden Gruppen an einem der beiden sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome fest und danach die relativen Prioritäten der beiden Bindungspartner oder Gruppen an dem anderen sp^2 -hybridisierten C-Atom. Die Regeln für die Zuweisung der Prioritäten werden im Anschluss erläutert. Falls sich die Gruppen mit hoher Priorität auf derselben Seite der Doppelbindung befinden, hat das Isomer die *Z*-Konfiguration (*Z* steht für *zusammen*). Falls die Gruppen mit höherer Priorität auf entgegengesetzten Seiten der Doppelbindung stehen, besitzt das Isomer die *E*-Konfiguration (*E* steht für *entgegen*).

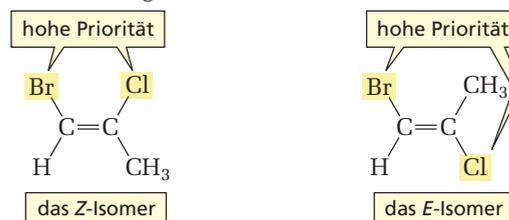
MERKE !

Das *Z*-Isomer hat die Gruppen hoher Priorität auf derselben Seite.



Die relativen Prioritäten der beiden an ein sp^2 -hybridisiertes C-Atom gebundenen Gruppen werden anhand der nachfolgenden Regeln festgelegt:

- Die relativen Prioritäten der beiden Gruppen (Substituenten) hängen von der Ordnungszahl des Atoms ab, das direkt an das sp^2 -Kohlenstoffatom gebunden ist. Je größer die Massenzahl, desto höher die Priorität. Im folgenden Beispiel ist etwa eines der sp^2 -Kohlenstoffatome an ein Brom- und an ein Wasserstoffatom gebunden:



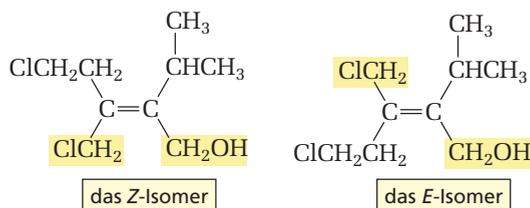
MERKE !

Je größer die Massenzahl (Ordnungszahl) des an ein sp^2 -Kohlenstoffatom gebundenen Atoms ist, desto höher ist dessen Priorität als Substituent.

* Die IUPAC bevorzugt eine durchgehende Verwendung der Benennung nach dem *E/Z*-System für alle isomeren Alkene. Die meisten Chemiker benutzen jedoch im Alltag weiterhin bei einfachen Molekülen die *cis/trans*-Benennung.

Brom besitzt eine größere Ordnungszahl als Wasserstoff, das Brom hat also gegenüber dem Wasserstoff die höhere Priorität. Das andere sp^2 -Kohlenstoffatom ist an ein Chlor- und an ein Kohlenstoffatom gebunden. Das Chlor hat die höhere Ordnungszahl, und so erhält das Chloratom eine höhere Priorität als das Kohlenstoffatom. Man beachte, dass man die Ordnungszahl des Kohlenstoffatoms in Betracht zieht, nicht die Masse der Methylgruppe. Prioritäten werden auf der Grundlage atomarer Ordnungszahlen zugewiesen, nicht auf der Grundlage von Massen ganzer Atomgruppierungen. Bei dem Isomer auf der linken Seite stehen die Substituenten mit den höheren Prioritäten (Br und Cl) auf derselben Seite der Doppelbindung; es handelt sich also um das **Z-Isomer**. Bei dem Isomer rechts in der Abbildung stehen die Substituenten mit den höheren Prioritäten auf entgegengesetzten Seiten der Doppelbindung; es handelt sich um das **E-Isomer**.

- 2** Falls die beiden an das sp^2 -Kohlenstoffatom gebundenen Substituenten mit einem gleichartigen Atom beginnen, muss man ein Atom weitergehen und das oder die an das erste Substituentenatom gebundene(n) Atom(e) betrachten, die wieder in der Reihenfolge ihrer Ordnungszahlen bewertet werden. In der folgenden Verbindung ist eines der sp^2 -Kohlenstoffatome an ein Chloratom und an das Kohlenstoffatom einer CH_2Cl -Gruppe gebunden:



Das Kohlenstoffatom der $-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe ist an Cl und zwei H-Atome gebunden, das Kohlenstoffatom der $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe ist an C und zwei H-Atome gebunden. Chlor hat gegenüber Kohlenstoff die höhere Ordnungszahl, so erhält das Chloratom die höhere Priorität. Die beiden Atome, die an das andere sp^2 -Kohlenstoffatom gebunden sind, sind ebenfalls Kohlenstoffatome (einmal einer CH_2OH -Gruppierung, das andere Mal einer $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppierung) – hier finden wir eine Pattsituation. Das C-Atom der $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe ist an ein O- und zwei H-Atome gebunden, das C-Atom der $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe an 2 weitere C-Atome und ein H-Atom. Von diesen sechs Atomen besitzt das Sauerstoffatom (O) die höchste Ordnungszahl; deshalb hat die $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe eine höhere Priorität als die $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe. Beachten Sie, dass man die Ordnungszahlen nicht aufaddiert; man rekurriert bei der Prioritätszuweisung nur auf das Einzelatom mit der höchsten Ordnungszahl. Das E- und das Z-Isomer ergeben sich dann wie im obigen Formelbild dargestellt.

- 3** Falls ein Atom doppelt an ein anderes Atom gebunden ist, wird es bei der Prioritätszuweisung so behandelt, als wäre es einfach an zwei dieser Atome gebunden. Falls ein Atom dreifach an ein anderes Atom gebunden ist, wird es bei der Prioritätszuweisung so behandelt, als wäre es einfach an drei dieser Atome gebunden. Im folgenden Beispiel ist eines der sp^2 -hybridisierten C-Atome des abgebildeten Isomerenpaares an eine $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ -Gruppe und an eine $-\text{CH}=\text{CH}_2$ -Gruppe gebunden:

MERKE !

Falls die an das sp^2 -Kohlenstoffatom gebundenen Atome gleich sind, werden die Atome betrachtet, die ihrerseits an die Bindungspartner des sp^2 -C-Atoms mit der gleichen Priorität gebunden sind. Die höhere Priorität wird der Atomfolge zugewiesen, die das Atom mit der höheren Ordnungszahl beinhaltet.

MERKE !

Falls ein Atom doppelt an ein weiteres Atom gebunden ist, wird es so behandelt, als ob es einfach an zwei dieser Atome gebunden wäre.

Falls ein Atom dreifach an ein weiteres Atom gebunden ist, wird es so behandelt, als ob es einfach an drei dieser Atome gebunden wäre.

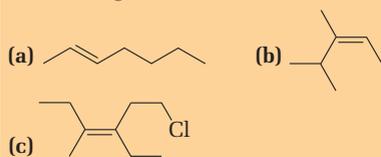
Ü 10 Weisen Sie den Substituenten ihre relativen Prioritäten zu:

- (a) — Br, — I, — OH, — CH₃ ;
 (b) — CH₂CH₂OH, — OH, — CH₂Cl,
 — CH = CH₂.

Ü 11 Zeichnen und kennzeichnen Sie die geometrischen Isomere *E* und *Z* jeder der folgenden Verbindungen:

- (a) CH₃CH₂CH=CHCH₃
 (b) CH₃CH₂C=CHCH₂CH₃
 |
 Cl
 (c) CH₃CH₂CH₂CH₂
 |
 CH₃CH₂C=CCH₂Cl
 |
 CH₃CHCH₃
 (d) HOCH₂CH₂C=CC≡CH
 |
 O=CH C(CH₃)₃

Ü 12 Benennen Sie die folgenden Verbindungen:



MERKE !

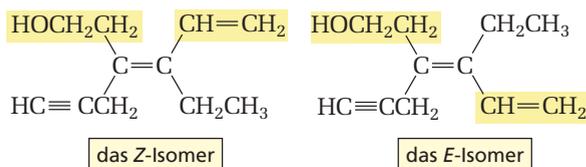
Atome, die in den beiden betrachteten Gruppen identisch sind, neutralisieren sich; man verwendet die verbleibenden Atome, um die relativen Prioritäten der Gruppen zuzuweisen.

Falls Atome dieselbe Ordnungszahl, aber verschiedene Massenzahlen besitzen, so fällt dem Atom mit der höheren Massenzahl die höhere Priorität zu.

Ü 13 Zeichnen Sie die Strukturformel von (*Z*)-3-Isopropyl-2-hepten.

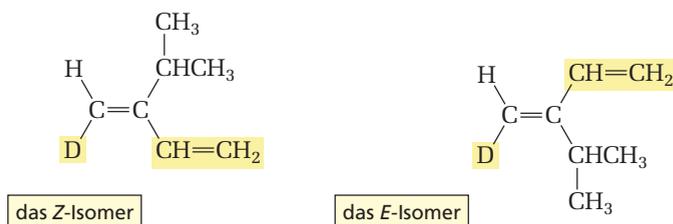
Ü 14 Zeichnen und benennen Sie alle Isomere der folgenden Verbindungen:

- (a) 2-Methyl-2,4-hexadien;
 (b) 2,4-Heptadien; (c) 1,3-Pentadien.



Da die unmittelbar an das sp^2 -Kohlenstoffatom gebundenen Folgeatome in beiden Fällen an C und zwei H-Atome gebunden sind, lassen wir sie beiseite und konzentrieren uns auf die Gruppen, die an ihnen hängen. Eine davon ist — CH₂OH, die andere ist — C≡CH. Das dreifach gebundene Kohlenstoffatom wird so behandelt, als wäre es an drei weitere Kohlenstoffatome gebunden. Das andere C-Atom ist an ein O- und zwei H-Atome gebunden. Von den sechs Atomen hat das Sauerstoffatom die höchste Ordnungszahl. Demgemäß fällt der CH₂OH-Gruppe eine höhere Priorität zu als der C≡CH-Gruppe. Beide Atome, die an das andere der mittleren sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome gebunden sind, sind wieder C-Atome. Es kommt also wieder zum Pattsituation. Das erste C-Atom der CH₂CH₃-Gruppe ist (jeweils einfach) an ein C- und zwei H-Atome gebunden. Das erste C-Atom der CH = CH₂-Gruppe ist doppelt an ein C- und einfach an ein H-Atom gebunden. Es wird gewertet, als wäre es an 2 C- und ein H-Atom gebunden. Das eine dieser beiden letztgenannten C-Atome wird durch das C-Atom der anderen Gruppe bei der Prioritätsbetrachtung „neutralisiert“. Im Falle der CH₂CH₃-Gruppe verbleiben für die Prioritätsbetrachtung zwei Wasserstoffatome übrig. Im Falle der CH = CH₂-Gruppe verbleiben für die Prioritätszuweisung ein Kohlenstoff- und ein Wasserstoffatom. Die — CH = CH₂-Gruppe besitzt also gegenüber der — CH₂CH₃-Gruppe Priorität.

- 4** Im Falle von Isotopen (Atome mit gleicher Ordnungszahl, aber verschiedener Massenzahl) wird die Masse der Atome benutzt, um die Priorität festzulegen. In den Molekülstrukturen des folgenden Beispiels ist eines der sp^2 -hybridisierten C-Atome an ein Deuterium- (D) und an ein (normales) Wasserstoffatom (H) gebunden:



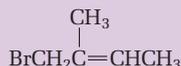
D und H besitzen dieselbe Ordnungszahl, aber D besitzt die größere Atommasse. D kommt daher eine höhere Priorität als H zu. Die C-Atome, die an das andere sp^2 -Kohlenstoffatom gebunden sind, sind *beide* an 2 weitere C- und ein H-Atom gebunden. Wir müssen daher zu den nachfolgenden Atomen fortschreiten, um diese Pattsituation aufzulösen. Das zweite Kohlenstoffatom der — CH(CH₃)₂-Gruppe ist an drei H-Atome gebunden, wohingegen das zweite C-Atom der — CH = CH₂-Gruppe an zwei Wasserstoff- und ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Daher kommt — CH = CH₂ eine höhere Priorität zu als — CH(CH₃)₂.

STRATEGIEN ZUR PROBLEMLÖSUNG

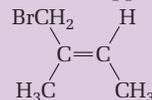
■ Zeichnung von *E*- und *Z*-Strukturen

Zeichnen Sie die Struktur von (*E*)-1-Brom-2-methyl-2-buten.

Zeichnen Sie zunächst die Verbindung, ohne das Isomer anzugeben, damit Sie sehen, welche Substituenten an die sp^2 -Kohlenstoffatome gebunden sind. Bestimmen Sie anschließend die relativen Prioritäten der beiden Gruppen an jedem der sp^2 -Kohlenstoffatome.



Ein sp^2 -Kohlenstoffatom ist an CH_3 und an H gebunden: CH_3 hat die höhere Priorität. Das andere ist an CH_3 und an CH_2Br gebunden: hier hat CH_2Br die höhere Priorität. Das *E*-Isomer erhalten Sie, wenn Sie die beiden Substituenten mit höherer Priorität auf gegenüberliegenden Seiten der Doppelbindung einzeichnen.



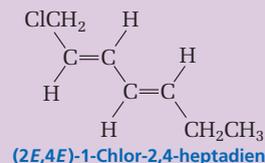
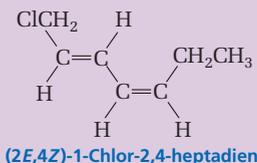
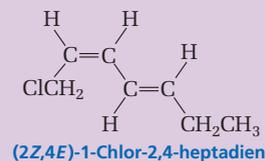
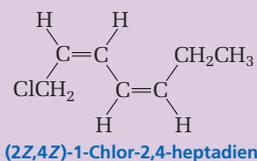
Fahren Sie nun mit Übung 13 fort.

■ Zeichnung von Isomeren für Verbindungen mit zwei Doppelbindungen

Wie viele Isomere hat die folgende Verbindung:



Es gibt vier Isomere, da jede der Doppelbindungen entweder die *E*- oder die *Z*-Konfiguration aufweist. Also gibt es *E-E*-, *Z-Z*-, *E-Z*- und *Z-E*-Isomere:

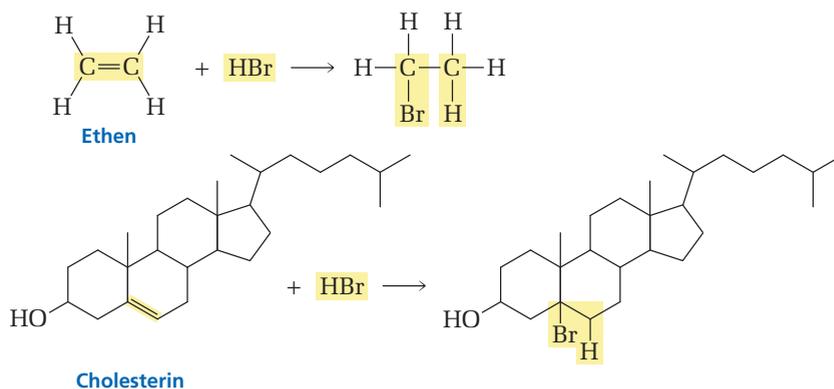


Fahren Sie nun mit Übung 14 fort.

Wie Alkene reagieren • Gekrümmte Pfeile **3.6**

Es gibt Millionen organischer Verbindungen. Wenn man jede einzelne davon auswendig lernen müsste, wäre das Studium der Organischen Chemie eine grauenhafte Angelegenheit. Glücklicherweise lassen sich die organischen Verbindungen in Familien unterteilen, und alle Mitglieder einer Familie von Verbindungen reagieren auf eine ähnliche Weise. Die Lage wird zusätzlich dadurch vereinfacht, dass es nur ein paar wenige Regeln für die Reaktivität jeder Familie gibt.

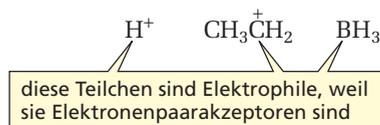
Die Familienzugehörigkeit einer organischen Verbindung wird von seiner **funktionellen Gruppe** bestimmt. Die funktionelle Gruppe ist ein Strukturelement, das als Reaktivitätszentrum des betreffenden Moleküls fungiert. Im hinteren Einbanddeckel finden Sie eine Tabelle der häufigsten funktionellen Gruppen. Mit der funktionellen Gruppe der Alkene sind wir schon vertraut: Es ist die Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindung. Alle Verbindungen mit einer Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindung reagieren auf ähnliche Weise, egal ob die Verbindung aus kleinen Molekülen wie Ethen besteht oder aus großen wie Cholesterin.



Zunächst muss man verstehen, *warum* eine funktionelle Gruppe gerade so reagiert, wie sie es tut. Es reicht nicht aus zu wissen, dass eine Verbindung mit einer C—C-Doppelbindung mit Bromwasserstoff (HBr) zu einem Produkt reagiert, in dem das Wasserstoff- und das Bromatom die Stelle einer π -Bindung eingenommen haben. Wir müssen verstehen, *warum* die Verbindung mit HBr reagiert. In jedem Kapitel, in dem die Reaktivität einer bestimmten funktionellen Gruppe diskutiert wird, werden wir sehen, wie die Natur der funktionellen Gruppe es uns erlaubt, die Reaktionen, die eintreten werden, vorherzusagen. Wenn wir dann mit einer neuen Reaktion konfrontiert werden, die wir nie vorher gesehen haben, wird uns die Kenntnis, wie die Struktur eines Moleküls seine Reaktivität beeinflusst, dabei helfen, die Produkte der Reaktion vorherzusagen.

Kurz gesagt geht es in der Organischen Chemie um die Wechselwirkung elektronenreicher Atome oder Moleküle mit elektronenarmen Atomen oder Molekülen. Es sind diese Anziehungskräfte, die eine Reaktion stattfinden lassen. Aus dem Gesagten lässt sich eine sehr bedeutungsvolle Regel ableiten, die die Reaktivität organischer Moleküle bestimmt: *Elektronenreiche Atome oder Moleküle werden von elektronenarmen Atomen oder Molekülen angezogen*. Rufen Sie sich jedesmal, wenn wir eine neue funktionelle Gruppe untersuchen, ins Gedächtnis, dass die Reaktionen, die stattfinden, durch diese sehr einfache Regel erklärbar sind.

Um verstehen zu können, wie eine funktionelle Gruppe reagiert, müssen wir also zuerst lernen, elektronenarme und elektronenreiche Atome und Moleküle zu erkennen. Ein elektronenarmes Atom oder Molekül wird als ein **Elektrophil** bezeichnet. Ein Elektrophil kann ein Atom enthalten, das ein Elektronenpaar aufnehmen kann, oder es kann ein Atom enthalten, das ein ungepaartes Elektron besitzt und darum ein Elektron benötigt, um sein Oktett zu vervollständigen. Ein Elektrophil ist daher auf der Suche nach Elektronen. Wörtlich bedeutet *elektrophil* „Bernstein liebend“ (*elektron*, gr. Bernstein; *philos*, gr. Liebe).



Ein elektronenreiches Atom oder Molekül wird als **Nucleophil** bezeichnet. Ein Nucleophil besitzt ein freies Elektronenpaar, welches es mit einer anderen chemischen Verbindung oder Atomen teilen kann. Einige Nucleophile sind elektrisch neutral, andere sind negativ geladen. Da ein Nucleophil Elektronen besitzt, die es zu teilen bereit ist und ein Elektrophil Elektronen bereitwillig aufnimmt, sollte es uns nicht überraschen, dass sie sich wechselseitig anzie-

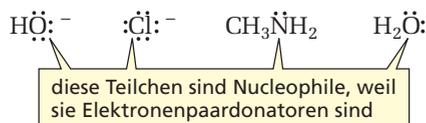
MERKE !

Elektronenreiche Atome oder Moleküle werden von elektronenarmen Atomen oder Molekülen angezogen.

MERKE !

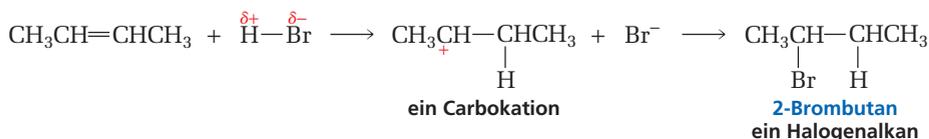
Ein Nucleophil reagiert mit einem Elektrophil.

hen. Die oben aufgestellte Regel kann daher auch so formuliert werden: Ein Nucleophil reagiert mit einem Elektrophil.

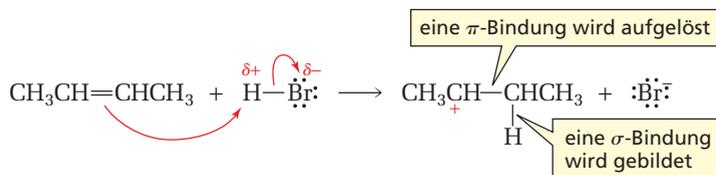


Wir haben gesehen, dass die π -Bindung eines Alkens aus einer Elektronenwolke oberhalb und unterhalb der σ -Bindung besteht. Infolge dieser Elektronenwolke ist ein Alken eine elektronenreiche Verbindung – es ist ein Nucleophil. Man beachte das relativ elektronenreiche, orangefarbige Gebiet auf der elektrostatischen Potenzialkarte von *cis*- und *trans*-2-Buten in Abschnitt 3.4.

Wir haben außerdem gesehen, dass eine π -Bindung schwächer als eine σ -Bindung ist (Abschnitt 1.14). Die π -Bindung ist daher die Bindung, die am leichtesten aufgelöst wird, wenn ein Alken eine Reaktion eingeht. Wir können daher vorhersagen, dass ein Alken mit einem Elektrophil reagieren wird und bei diesem Vorgang die π -Bindung aufgebrochen werden wird. Falls also ein Reagenz wie Bromwasserstoff einem Alken zugesetzt wird, wird das Alken mit dem eine positive Teilladung tragenden Wasserstoffatom des Bromwasserstoffmoleküls reagieren und ein Carbokation bilden. Im zweiten Schritt der Reaktion wird das positiv geladene Carbokation (das ein Elektrophil ist) mit dem negativ geladenen Bromidion (einem Nucleophil) zu einem Halogenalkan reagieren.

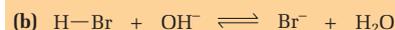
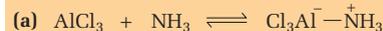


Die schrittweise Beschreibung des Prozesses, durch den Reaktanten (z. B. ein Alken und Bromwasserstoff) in Reaktionsprodukte überführt werden, wird Mechanismus der Reaktion genannt. Um Reaktionsmechanismen besser verstehen zu können, werden gekrümmte (gebogene) Pfeile gezeichnet, um anzuzeigen, wie sich die Elektronen verschieben, wenn neue kovalente Bindungen gebildet und alte aufgelöst werden. Da die gekrümmten Pfeile anzeigen, wie die Elektronen „fließen“, werden sie von einem elektronenreichen Ort (dem Ende des Pfeiles) ausgehend zu einem elektronenarmen Zielort (der Spitze des Pfeiles) hin gezeichnet. Auf diese Weise zeigen die Pfeile an, welche Bindungen gebildet und welche aufgelöst werden.



Für den Fall der Reaktion von 2-Buten mit HBr wird ein Pfeil gezeichnet, um anzuzeigen, dass die beiden Elektronen der π -Bindung des Alkens vom positiv polarisierten Wasserstoffatom des HBr-Moleküls angezogen werden. Das Wasserstoffatom kann jedoch dieses Elektronenpaar nicht aufnehmen, weil es schon an ein Bromatom gebunden ist (Abschnitt 1.4). Wenn sich die π -Elektronen des Alkens auf das Wasserstoffatom zubewegen, bricht die H — Br-Bindung auf. Das Bromatom bleibt hierbei im Besitz der Bindungselektronen. Man beachte, dass die π -Elektronen von einem Kohlenstoffatom abgezogen werden, aber mit dem

Ü 15 Identifizieren Sie die Elektrophilen und die Nucleophilen in den folgenden Säure-Base-Reaktionen:



MERKE!

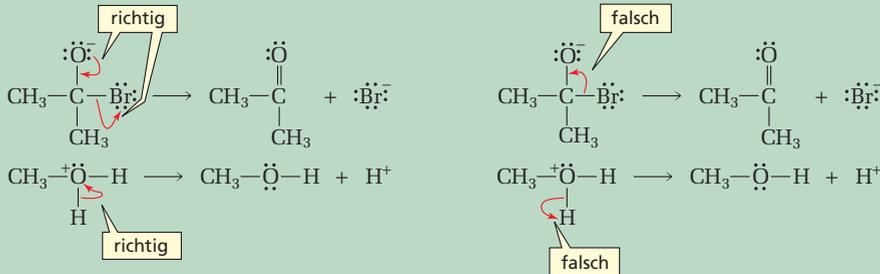
Gekrümmte Pfeile zeigen die Verschiebung von Elektronen an; sie gehen von einem elektronenreichen Zentrum aus und reichen bis zu einem elektronenarmen Zentrum.

Eine Pfeilspitze mit zwei Zacken symbolisiert die Verschiebung von zwei Elektronen.

HINTERGRUND

■ Einige Bemerkungen über gekrümmte Pfeile

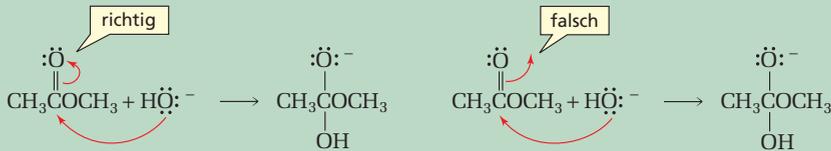
1. Stellen Sie sicher, dass die Pfeile immer in Richtung der Elektronenverschiebung und niemals in entgegengesetzter Richtung gezeichnet werden. Dies bedeutet, dass ein Pfeil immer weg von der negativen Ladung auf die positive Ladung zu gezeichnet wird. Ein Pfeil zeigt sowohl die Bindung, die gebildet, als auch jene, die aufgelöst wird.



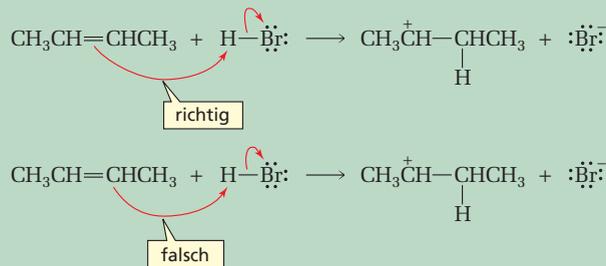
2. Gekrümmte Pfeile werden gezeichnet, um die Verschiebung von Elektronen zu verdeutlichen. Benutzen Sie gekrümmte Pfeile niemals, um anzuzeigen, dass ein Atom seinen Platz wechselt. Man kann also einen gekrümmten Pfeil nicht dazu benutzen, um beispielsweise die Abstraktion eines Protons zu illustrieren, wie es hier gezeigt wird:



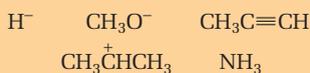
3. Die Spitze eines gekrümmten Pfeils zeigt stets auf ein Atom oder eine Bindung. Zeichnen Sie einen Pfeil nie so, dass er ins Nichts zeigt.



4. Der Pfeil hat seinen Ausgangspunkt am Ursprungsort der Elektronen. Er nimmt seinen Anfang nicht an einem Atom. Im folgenden Beispiel nimmt der gekrümmte Pfeil seinen Anfang bei den Elektronen der π -Bindung, nicht an einem Kohlenstoffatom:



Ü 16 Welche der nachfolgenden chemischen Teilchen sind Elektrophile, und welche sind Nucleophile?

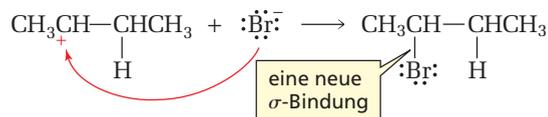
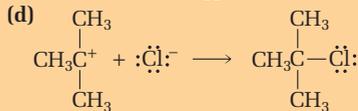
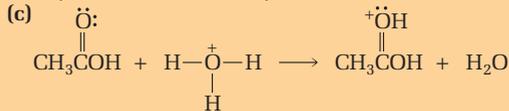
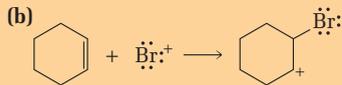


Ü 17 Zeichnen Sie das Ergebnis, das herauskommt, wenn man beim ersten Punkt im Kasten „Hintergrund“ auf der gegenüberliegenden Seite den falschen Pfeilen folgt. Was ist falsch an der Struktur, die man dabei erhält?

anderen verknüpft bleiben. Die beiden Elektronen, die vormals die π -Bindung gebildet hatten, bilden nun eine σ -Bindung zwischen einem Kohlenstoffatom und dem Wasserstoffatom aus dem HBr . Das (Zwischen)produkt dieses ersten Schrittes der Reaktion ist ein Carbokation, da der sp^2 -hybridisierte Kohlenstoff, der nicht an der neuen Bindung zum Wasserstoffatom beteiligt ist, nicht länger an dem (vormaligen) π -Elektronenpaar teilhat. Es ist aus diesem Grund positiv geladen.

Im zweiten Schritt der Reaktion bildet ein freies Elektronenpaar des negativ geladenen Bromions eine Bindung mit dem positiv geladenen Kohlenstoffatom des Carbokations. Man beachte, dass an beiden Schritten der Reaktion *die Reaktion eines Elektrophils mit einem Nucleophil* beteiligt ist.

Ü 18 Verwenden Sie gekrümmte Pfeile, um die Verschiebung von Elektronen in jedem der folgenden Reaktionsschritte zu verdeutlichen. *Hinweis:* Sehen Sie sich zunächst die Ausgangsstoffe, dann die Produkte genau an, und zeichnen Sie erst dann die Pfeile ein.



Allein aufgrund des Wissens, dass ein Elektrophil mit einem Nucleophil reagiert und eine π -Bindung die schwächste Bindung in einem Alken ist, sind wir in der Lage gewesen, das Produkt der Reaktion von 2-Buten mit HBr als 2-Brombutan vorherzusagen. In der Summe umfasst die Reaktion die *Addition* eines mols Bromwasserstoff (HBr) an 1 mol des Alkens. Die Reaktion wird deshalb als **Additionsreaktion** (oder einfach als **Addition**) bezeichnet. Da der erste Schritt der Reaktion in der Addition eines Elektrophils (H^+) an das Alken besteht, wird diese Reaktion genauer als eine **elektrophile Addition** bezeichnet. *Elektrophile Additionen sind die kennzeichnenden Reaktionen der Alkene.*

An dieser Stelle denken Sie vielleicht, dass es einfacher wäre, sich die Tatsache zu merken, dass 2-Brombutan das Produkt der Reaktion ist, ohne zu versuchen, den Mechanismus zu verstehen, warum 2-Brombutan das Reaktionsprodukt ist. Vergewöhnen Sie sich jedoch, dass die Zahl der Reaktionen, denen wir begegnen werden, beträchtlich ansteigen wird, so dass es unmöglich sein würde, alle zu behalten. Wenn man sich darum bemüht, die Mechanismen der Reaktionen zu verstehen, werden die vereinheitlichenden Prinzipien der Organischen Chemie zutage treten, die die Bewältigung des Stoffes viel leichter und freudvoller machen.

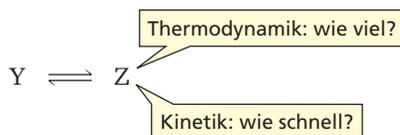
Thermodynamik und Kinetik

3.7

Bevor wir den Energieumsatz einer Reaktion wie der Addition von HBr an ein Alken verstehen können, müssen wir zuerst ein Verständnis der *Thermodynamik* erlangen, die eine Reaktion im chemischen Gleichgewicht beschreibt, sowie eine Vorstellung von der *Kinetik*, die sich mit den Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen befasst.

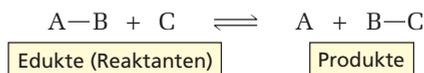
Wenn wir eine Reaktion betrachten, in deren Verlauf Y in Z umgewandelt wird, sagt uns die *Thermodynamik* etwas über die anteiligen Mengen der Stoffe Y und Z im Gleichgewichtszustand, wohingegen die *Kinetik* der Reaktion uns etwas darüber verrät, wie schnell Y in Z umgewandelt wird.

Ü 19 Geben Sie für jede Reaktion in Übung 18 an, welcher Reaktant nucleophil und welcher elektrophil ist.



Reaktionskoordinatendiagramme

Der Mechanismus einer Reaktion beschreibt die verschiedenen Schritte, von denen man annimmt, dass sie auftreten, wenn Edukte zu Produkten umgesetzt werden. Ein **Reaktionskoordinatendiagramm** stellt die Energieänderungen, die mit jedem Schritt eines Mechanismus verbunden sind, graphisch dar. In einem Reaktionskoordinatendiagramm wird die Gesamtenergie aller Stoffe gegen den zeitlichen Ablauf einer Reaktion aufgetragen. Eine Reaktion schreitet von links nach rechts fort, so wie sie in der stöchiometrischen Reaktionsgleichung niedergeschrieben ist; die Energie der Ausgangsstoffe (Edukte) wird am linken Rand der X-Achse eingezeichnet und die Energie der Reaktionsprodukte am rechten Rand der X-Achse. Ein beispielhaftes Reaktionskoordinatendiagramm ist in ► Abbildung 3.2 dargestellt. Das Diagramm der Abbildung 3.2 beschreibt die Reaktion von $A - B$ mit C zu $A + B - C$. Rufen Sie sich in das Gedächtnis, dass *ein Stoff um so stabiler ist, je geringer sein Energiegehalt ist*.



Im Verlauf der chemischen Umsetzung der Edukte zu den Produkten passiert die Reaktion ein *Energiemaximum*, das als **Übergangszustand** bezeichnet wird. Die Struktur des Übergangszustandes liegt irgendwo zwischen der Struktur der Ausgangsstoffe und der Struktur der Reaktionsprodukte. Bindungen, die sich auflösen und Bindungen, die sich bilden, während die Edukte sich in die Produkte umwandeln, sind im Übergangszustand teilweise gelöst bzw. teilweise ausgebildet. Um teilweise aufgelöste bzw. gebildete Bindungen darzustellen, werden gestrichelte Linien verwendet.

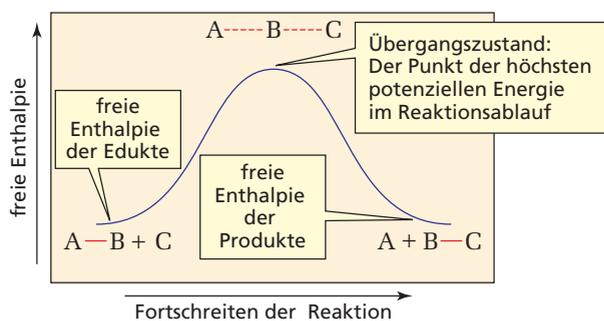
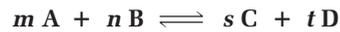


Abbildung 3.2: Ein Reaktionskoordinatendiagramm. Die gestrichelten Linien des Übergangszustandes symbolisieren Bindungen, die teilweise aufgelöst bzw. teilweise ausgebildet sind.

Thermodynamik

Das Gebiet der Chemie, das sich mit den Eigenschaften eines Systems im Gleichgewicht befasst, wird **Thermodynamik** genannt. Die relativen Konzentrationen von Edukten und Produkten im Gleichgewicht werden numerisch durch die Gleichgewichtskonstante K_{eq} (siehe Abschnitt 1.17) ausgedrückt. Bei einer Reaktion, bei der z. B. m Mole A mit n Molen B zu s Molen C und t Molen D reagieren, ist K_{eq} gleich den relativen Konzentrationen der Produkte und Edukte im Gleichgewichtszustand:



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Produkte}]}{[\text{Reaktanten}]} = \frac{[C]^s [D]^t}{[A]^m [B]^n}$$

Die relativen Konzentrationen der Produkte und Edukte im Gleichgewichtszustand hängen von ihren relativen Stabilitäten ab: *Je stabiler eine Verbindung ist, desto höher ist ihre Konzentration im Zustand des chemischen Gleichgewichtes.* Es gilt daher: Falls die Produkte stabiler sind (eine geringere freie Enthalpie aufweisen) als die Edukte (► Abbildung 3.3 a), wird im Gleichgewichtszustand eine höhere Konzentration von Produkten als von Edukten vorhanden sein, und K_{eq} wird größer als 1 sein. Falls auf der anderen Seite die Edukte stabiler sind als die Produkte (Abbildung 3.3 b), wird im Gleichgewichtszustand eine höhere Konzentration von Edukten als von Produkten vorliegen, und K_{eq} wird kleiner als 1 sein. Nun verstehen Sie auch besser, warum die Stärke einer Säure von der Stabilität der konjugierten Base abhängt (siehe Abschnitt 1.20). Mit anderen Worten: Je stabiler die Base ist, desto größer ist die Gleichgewichtskonstante K_S für ihre Bildung.

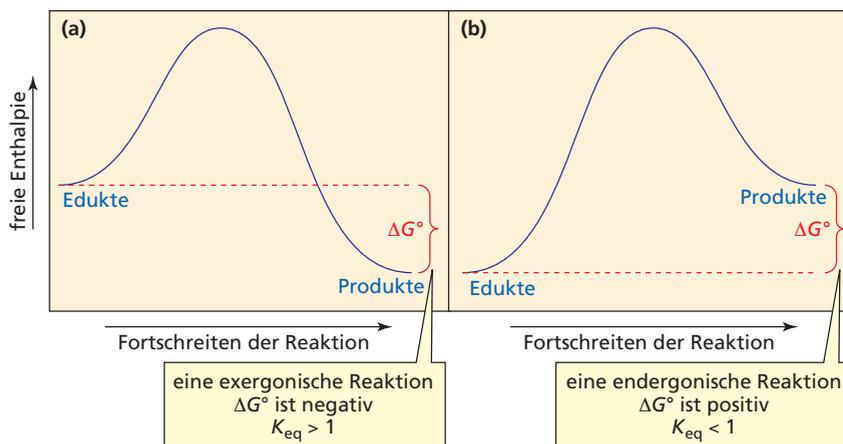


Abbildung 3.3: Reaktionskoordinatendiagramme für (a) eine Reaktion, deren Produkte stabiler sind als ihre Edukte (eine exergonische Reaktion), und (b) eine Reaktion, deren Produkte weniger stabil sind als ihre Edukte (eine endergonische Reaktion).

Es werden verschiedene thermodynamische Parameter benutzt, um eine Reaktion zu beschreiben. Die Änderung der **freien Enthalpien** der Produkte im Vergleich zur freien Enthalpie der Edukte unter Standardbedingungen wird **Gibbs'sche Energie** genannt. Das Symbol $^\circ$ gibt an, dass sich die Zahlenwerte auf *Standardbedingungen* beziehen, d. h. dass alle Stoffe in der Konzentration 1 mol/Liter (1-molar, 1 M) vorliegen, eine Temperatur von 25 °C (298,15 K) und ein Druck von 1 atm herrschen.

$$\Delta G^\circ = (\text{freie Enthalpie der Produkte}) - (\text{freie Enthalpie der Edukte})$$

Aus dieser Gleichung können wir ablesen, dass ΔG° negativ sein wird, falls die Produkte eine niedrigere freie Enthalpie besitzen – und somit stabiler sind – als die Edukte. Die Reaktion wird, anders ausgedrückt, Energie freisetzen und nicht verbrauchen. Es handelt sich um eine **exergonische Reaktion** (Abbildung 3.3 a). Falls die Reaktionsprodukte eine höhere freie Enthalpie besitzen (weniger stabil sind) als die Edukte, wird ΔG° positiv, und die Reaktion wird mehr Energie verbrauchen als sie freisetzt. Es handelt sich um eine **endergonische Reaktion** (Abbildung 3.3 b). Die Begriffe *exergonisch* und *endergonisch* beziehen sich darauf, ob die Reaktion einen negativen G° -Wert oder einen positiven G° -Wert hat. Man darf diese Begriffe nicht mit den Begriffen *exotherm* und *endotherm*, die an späterer Stelle definiert werden, verwechseln.

MERKE !

Je stabiler eine Verbindung ist, desto höher ist ihre Konzentration im Zustand des chemischen Gleichgewichtes.

MERKE !

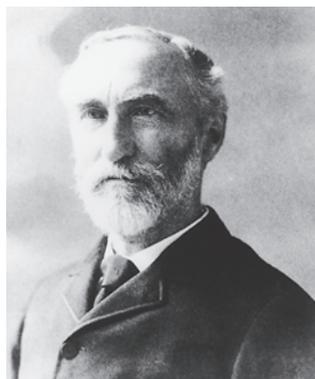
Wenn die Reaktionsprodukte im Gleichgewichtszustand überwiegen, ist das ΔG° der Reaktion negativ und K_{eq} ist größer als 1.

Wenn die Edukte im Gleichgewichtszustand überwiegen, ist das ΔG° positiv und K_{eq} ist kleiner als 1.

Ü 20

- (a) Welche der monosubstituierten Cyclohexane aus Tabelle 2.10 besitzt einen negativen ΔG° -Wert für die Umwandlung eines axial substituierten Sesselkonformers in ein äquatorial substituiertes Sesselkonformer?
- (b) Welches monosubstituierte Cyclohexan weist den am stärksten negativen ΔG° -Wert auf?
- (c) Welches monosubstituierte Cyclohexan besitzt die größte Präferenz für die äquatoriale Stellung?
- (d) Berechnen Sie den ΔG° -Wert für die Umwandlung „axialen“ Methylcyclohexans in „äquatoriales“ Methylcyclohexan bei 25 °C.

BIOGRAPHIE



Josiah Willard Gibbs (1839–1903) wurde in New Haven, Connecticut (USA) als Sohn eines Professors der Yale-Universität geboren. 1863 wurde ihm der erste dort je verliehene Doktorgrad des Ingenieurwesens der Universität Yale zuteil. Nach Studienaufenthalten in Frankreich und Deutschland kehrte er an die Universität Yale zurück und wurde dort Professor für mathematische Physik. Seine Arbeiten zur freien Enthalpie erregten für mehr als 20 Jahre kaum Aufsehen, da nur wenige Chemiker seine mathematische Behandlung des Problems verstanden und Gibbs seine Abhandlung in der wenig bekannten Zeitschrift *Transactions of the Connecticut Academy of Sciences* veröffentlicht hatte. 1950 wurde er posthum in die *Hall of Fame for Great Americans* gewählt.

ΔG° (kcal/mol)	K_{eq}	B \rightleftharpoons C % C im Gleichgewicht
-0,1	1,2	54,5
-1	5,4	84,4
-2,36	$5,4 \times 10$	98,1
-5	$4,6 \times 10^3$	99,98
-5,36	$4,6 \times 10^4$	99,9998

Tabelle 3.1: Das Verhältnis von ΔG° und K_{eq} bei 25 °C.

Eine erfolgreiche Reaktion ist eine solche, deren Produkte im Gleichgewichtszustand begünstigt werden. Ob die Edukte oder die Produkte im Gleichgewichtszustand begünstigt sind, kann entweder durch die Gleichgewichtskonstante (K_{eq}) oder die Änderungen der freien Enthalpie (G°) angegeben werden. Diese beiden quantitativen Größen sind durch die Gleichung

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

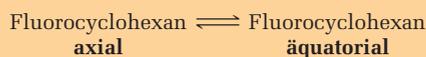
miteinander verknüpft, in der R die allgemeine Gaskonstante ($8,314 \times 10^{-3}$ kJ mol $^{-1}$ K $^{-1}$ = $1,986 \times 10^{-3}$ kcal mol $^{-1}$ K $^{-1}$) und T die absolute Temperatur in Kelvin sind.

Eine geringe Differenz im G° -Wert löst eine große Differenz im Wert von K_{eq} und damit eine große Differenz in der relativen Konzentration von Edukten und

Ü 21

- (a) Der ΔG° -Wert für die Umwandlung von „axialem“ Fluorocyclohexan in „äquatoriales“ Fluorocyclohexan bei 25 °C beträgt $-1,05$ kJ/mol (= $-0,25$ kcal/mol). Berechnen Sie den prozentualen Anteil der Fluorocyclohexanmoleküle, die das Fluoratom in der äquatorialen Stellung tragen.
- (b) Führen Sie die gleiche Rechnung für Isopropylcyclohexan durch (dessen ΔG° -Wert bei 25 °C $-8,8$ kJ/mol (= $-2,1$ kcal/mol) beträgt).
- (c) Warum liegt beim Isopropylcyclohexan ein höherer Prozentsatz von Konformeren mit dem Substituenten in der äquatorialen Stellung vor?

Lösung zu 21(a)



$$\Delta G^\circ = -0,25 \text{ kcal/mol bei } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

$$-0,25 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = -1,986 \times 10^{-3} \frac{\text{kcal}}{\text{mol K}} \times 298 \text{ K} \times \ln K_{eq}$$

$$\ln K_{eq} = 0,422$$

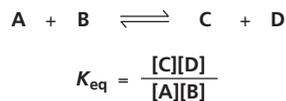
$$K_{eq} = 1,53 = \frac{[\text{Fluorocyclohexan}]_{\text{äquatorial}}}{[\text{Fluorocyclohexan}]_{\text{axial}}} = \frac{1,53}{1}$$

Wir müssen nun den prozentualen Anteil berechnen, der äquatorial vorliegt:

$$\frac{[\text{Fluorocyclohexan}]_{\text{äquatorial}}}{[\text{Fluorocyclohexan}]_{\text{äquatorial}} + [\text{Fluorocyclohexan}]_{\text{axial}}} = \frac{1,53}{1,53 + 1} = \frac{1,53}{2,53} = 0,60 \text{ oder } 60\%$$

Produkten aus (siehe Abschnitt 3.1). Beispielsweise ändert sich das Verhältnis von Produkten zu Edukten um den Faktor 10, wenn in einer Reaktion der Wert von ΔG° um 1,36 kcal/mol (oder 5,77 kJ/mol) sinkt (siehe Tabelle 3.1). Wenn Sie Übung 21 bearbeiten, werden Sie sehen, dass selbst ein kleiner Unterschied im ΔG° -Wert zu einer großen Differenz der relativen Konzentrationen von Edukten und Produkten einer Reaktion führen kann.

Glücklicherweise gibt es Wege, um die Menge eines in einer Reaktion gebildeten Produkts zu vergrößern. Das **Prinzip von Le Châtelier** besagt, *dass sich das System bei einer Störung des Gleichgewichts anpasst, um die Störung auszugleichen*. Mit anderen Worten: Wenn die Konzentration von C oder D abnimmt, reagieren A und B, um eine größere Menge von C und D zu produzieren und somit den Wert der Gleichgewichtskonstante stabil zu halten. Wenn beispielsweise ein Produkt bei seiner Bildung aus einer Lösung auskristallisiert oder als Gas entweicht, werden die Edukte die Reaktion fortsetzen, um das entweichende Produkt zu ersetzen und den Wert der Gleichgewichtskonstante stabil zu halten. Es können also größere Mengen an Produkten gewonnen werden, wenn man die Konzentration eines der Edukte erhöht:



Die freie Standardenthalpie (ΔG°) besitzt einen Enthalpie- (ΔH°) und einen Entropie- (ΔS°) Anteil:

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

Die **Enthalpieänderung** (ΔH°) ist die im Verlauf der Reaktion umgesetzte (abgegebene oder aufgenommene) Wärmemenge. Atome werden durch Bindungen zusammengehalten. Wärme wird freigesetzt, wenn Bindungen gebildet werden, und Wärme wird aufgenommen, wenn Bindungen gelöst werden. ΔH° ist somit ein Maß für die bindungsbildenden und bindungslösenden Prozesse, die auftreten, wenn Edukte in Produkte umgewandelt werden.

$$\Delta H^\circ = (\text{Energie der aufgelösten Bindungen}) - (\text{Energie der gebildeten Bindungen})$$

Falls die Bindungen, die bei der Reaktion gebildet werden, stärker sind als diejenigen, die aufgelöst werden, wird als Ergebnis der Bindungsbildung mehr Energie freigesetzt als im Verlauf der Bindungsbildung verbraucht wird, und so wird ΔH° negativ. Eine Reaktion mit negativem ΔH° -Wert heißt **exotherm**. Falls die gebildeten Bindungen schwächer als die aufgelösten sind, wird ΔH° positiv. Eine Reaktion mit positivem ΔH° -Wert heißt **endotherm**.

Die **Entropie** (S) ist als ein Maß für die (Un)Ordnung des Systems definiert. Sie ist ein Maß für die Bewegungsfreiheit des Systems. Eine Einschränkung der Bewegungsfreiheit eines Moleküls vermindert seine Entropie. Bei einer Reaktion, bei der sich beispielsweise zwei Moleküle zu einem einzigen verbinden, ist die Entropie des Produktes kleiner als die Entropie der Ausgangsstoffe, die sich auf eine Weise bewegen können, die nicht möglich ist, wenn die beiden in einem einzigen Molekül vereint sind. Bei einer solchen Reaktion wird ΔS° – die Änderung der Entropie des Systems – negativ sein. Bei einer Reaktion, bei der ein einzelnes Molekül in zwei getrennte Moleküle gespalten wird, haben die Produkte eine größere Bewegungsfreiheit als die Ausgangsstoffe, und ΔS° wird positiv sein.

$$\Delta S^\circ = (\text{Bewegungsfreiheit der Produkte}) - (\text{Bewegungsfreiheit der Ausgangsstoffe})$$

MERKE !

Das System passt sich Gleichgewichtsstörungen an, um diese auszugleichen.

MERKE !

Die Entropie ist ein Maß für die (Un)Ordnung eines Systems.

MERKE!

Die Bildung von Reaktionsprodukten mit stärkeren Bindungen und mit einer größeren Bewegungsfreiheit führt dazu, dass ΔG° negativ wird.

Ü 22

- (a) Für welche der folgenden Reaktionen wird ΔS° signifikanter sein?
 (b) Für welche Reaktion wird ΔS° positiv sein?
 1. $A \rightleftharpoons B$ oder $A + B \rightleftharpoons C$
 2. $A + B \rightleftharpoons C$ oder $A + B \rightleftharpoons C + D$

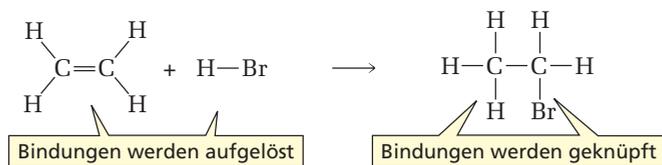
Ü 23

- (a) Berechnen Sie für eine Reaktion mit $\Delta H^\circ = -12$ kcal/mol und $\Delta S^\circ = 0,01$ kcal/mol das ΔG° und die Gleichgewichtskonstante (1) bei 30 °C und (2) bei 150 °C.
 (b) Wie ändert sich ΔG° , wenn die Temperatur T zunimmt?
 (c) Wie ändert sich K_{eq} , wenn die Temperatur T zunimmt?

Eine Reaktion mit einem negativen ΔG° -Wert hat eine günstige ($K_{\text{eq}} > 1$) Gleichgewichtskonstante; das heißt, die Reaktion verläuft von links nach rechts, da die Produkte stabiler sind als die Ausgangsstoffe. Wenn wir die Gleichung für die freie Enthalpie betrachten, so finden wir, dass negative ΔH° -Werte und positive ΔS° -Werte dazu beitragen, dass ΔG° negativ wird. Mit anderen Worten: *Die Bildung von Reaktionsprodukten mit stärkeren Bindungen und mit einer größeren Bewegungsfreiheit führt dazu, dass ΔG° negativ wird.* Man beachte, dass die Entropie mit steigender Temperatur wichtiger wird. Deshalb kann eine Reaktion mit positivem ΔS° -Wert bei niedrigen Temperaturen endergonisch, bei hohen Temperaturen hingegen exergonisch sein.

ΔH° -Werte sind relativ einfach zu berechnen, so dass Chemiker Reaktionen oftmals allein auf der Grundlage dieser thermodynamischen Größe abschätzen. Man kann jedoch den Entropiebeitrag nur dann vernachlässigen, wenn die Reaktionen nur mit einer kleinen Änderung der Entropie verbunden sind, da in diesem Fall der Term $T\Delta S^\circ$ klein und der Wert von ΔH° nahe beim Wert von ΔG° liegen wird. Die Vernachlässigung des Entropie Terms $T\Delta S^\circ$ kann jedoch gefährlich sein, da viele organische Reaktionen mit einer Entropieänderung einhergehen oder bei hohen Temperaturen ablaufen und aus diesem Grund signifikante $T\Delta S^\circ$ -Terme aufweisen. Es ist erlaubt, ΔH° -Werte zu benutzen, um *abzuschätzen*, ob eine Reaktion mit einer günstigen Gleichgewichtskonstante verbunden ist; wenn jedoch eine präzise Antwort gefordert ist, müssen ΔG° -Werte herangezogen werden. Wenn ΔG° -Werte benutzt werden, um ein Reaktionskoordinatendiagramm zu zeichnen, wird die freie Enthalpie auf der Y-Achse aufgetragen; wenn ΔH° -Werte benutzt werden, wird an der Y-Achse die potenzielle Energie aufgetragen.

ΔH° -Werte lassen sich aus den Werten von Bindungsdissoziationsenergien berechnen (Tabelle 3.2), wie im folgenden Beispiel aufgezeigt wird. Die Bindungsdissoziationsenergie der π -Bindung des Ethens ist zu 62 kcal/mol bestimmt worden. Man beachte, dass dieser Wert nicht aus der Subtraktion der Bindungsdissoziationsenergie der C—C- σ -Bindung des Ethans von der Gesamtbindungsenergie des Ethens erhalten werden kann, da eine σ -Bindung aus der Überlappung von zwei sp^2 -Orbitalen stärker ist als die σ -Bindung durch die Überlappung von zwei sp^3 -Orbitalen.



$$\begin{array}{rcl}
 \pi\text{-Bindung des Ethens} & H^\circ = & 62 \text{ kcal/mol} \\
 \text{H-Br} & \frac{H^\circ}{H^\circ_{\text{gesamt}}} = & \frac{87 \text{ kcal/mol}}{149 \text{ kcal/mol}} \\
 & & \\
 \text{C-H} & H^\circ = & 101 \text{ kcal/mol} \\
 \text{C-Br} & \frac{H^\circ}{H^\circ_{\text{gesamt}}} = & \frac{72 \text{ kcal/mol}}{173 \text{ kcal/mol}}
 \end{array}$$

ΔH° für die Reaktion

$$\begin{aligned}
 &= H^\circ \text{ für die aufgelösten Bindungen} - H^\circ \text{ für die gebildeten Bindungen} \\
 &= 149 \text{ kcal/mol} - 173 \text{ kcal/mol} \\
 &= -24 \text{ kcal/mol}
 \end{aligned}$$

Der Wert von -24 kcal/mol für ΔH° – berechnet durch Subtraktion des ΔH° für die gebildeten Bindungen vom ΔH° der aufgelösten Bindungen – sagt uns, dass

Bindung	H°		Bindung	H°	
	kcal/mol	kJ/mol		kcal/mol	kJ/mol
CH ₃ —H	105	439	H—H	104	435
CH ₃ CH ₂ —H	101	423	F—F	38	159
CH ₃ CH ₂ CH ₂ —H	101	423	Cl—Cl	58	242
(CH ₃) ₂ CH—H	99	414	Br—Br	46	192
(CH ₃) ₃ C—H	97	406	I—I	36	150
			H—F	136	571
CH ₃ —CH ₃	90,1	377	H—Cl	103	432
CH ₃ CH ₂ —CH ₃	89,0	372	H—Br	87	366
(CH ₃) ₂ CH—CH ₃	88,6	371	H—I	71	298
(CH ₃) ₃ C—CH ₃	87,5	366			
			CH ₃ —F	115	481
H ₂ C=CH ₂	174	728	CH ₃ —Cl	84	350
HC≡CH	231	966	CH ₃ CH ₂ —Cl	85	356
			(CH ₃) ₂ CH—Cl	85	356
HO—H	119	497	(CH ₃) ₃ C—Cl	85	356
CH ₃ O—H	105	439	CH ₃ —Br	72	301
CH ₃ —OH	92	387	CH ₃ CH ₂ —Br	72	301
			(CH ₃) ₂ CH—Br	74	310
			(CH ₃) ₃ C—Br	73	305
			CH ₃ —I	58	243
			CH ₃ CH ₂ —I	57	238

S. J. Blanksby und G. B. Ellison, Acc. Chem. Res. (2003), vol. 36: 255.

Tabelle 3.2: Homolytische Bindungsdissoziationsenergien $Y-Z \longrightarrow Y\cdot + \cdot Z$.

die Addition von HBr an Ethen eine exotherme Reaktion ist. Bedeutet es aber auch, dass ΔG° für die Reaktion negativ ist? Anders gefragt: Ist die Reaktion sowohl exergonisch als auch exotherm? Da ΔH° einen signifikant negativen Wert aufweist (–24 kcal/mol), können wir annehmen, dass auch ΔG° negativ sein wird. Falls der ΔH° -Wert nahe Null wäre, könnten wir nicht länger damit rechnen, dass ΔH° das gleiche Vorzeichen hat wie ΔG° .

Berücksichtigen Sie immer, dass zwei Annahmen zugrunde gelegt werden, wenn ΔH° -Werte benutzt werden, um ΔG° vorherzusagen. Die erste Annahme ist, dass die Entropieänderung der Reaktion klein ist, so dass $T\Delta S^\circ$ nahe Null ist, und folglich der Wert von ΔH° sehr nahe beim Wert von ΔG° ist. Die zweite Annahme ist, dass die Reaktion in der Gasphase abläuft.

Wenn Reaktionen in Lösung ablaufen, wie es in der großen Mehrheit der organisch-chemischen Reaktionen der Fall ist, können die Moleküle des Lösungsmittels mit den Ausgangsstoffen (Edukten) und Reaktionsprodukten wechselwirken. Polare Lösungsmittelmoleküle lagern sich um eine elektrische Ladung (entweder eine volle Ladung eines Ions oder eine Teilladung) an einem Edukt- oder Produktmolekül, so dass die negativen Pole der Lösungsmittelmoleküle die positive Ladung umgeben und die positiven Pole der Lösungsmittelmole-

Ü 24

- Berechnen Sie unter Verwendung der Bindungsdissoziationsenergien aus Tabelle 3.2 den ΔH° -Wert für die Addition von HCl an Ethen.
- Berechnen Sie das ΔH° für die Addition von H₂ an Ethen.
- Sind die Reaktionen exotherm oder endotherm?
- Erwarten Sie, dass die Reaktionen exergonisch oder endergonisch sind?

küle die negativen Ladungen umgeben. Die Wechselwirkung zwischen einem Lösungsmittel und einem Stoff in einer Lösung wird als **Solvatation** (oder Solvatisierung) bezeichnet.

Die Solvatation kann sowohl auf das ΔH° als auch das ΔS° einer Reaktion einen großen Einfluss haben. Bei einer Reaktion, bei der ein polares Reagenz solvatisiert wird, muss beispielsweise das ΔH° für die Auflösung der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem Reagenz in die Betrachtung einbezogen werden und bei einer Reaktion, bei der ein polares Reaktionsprodukt solvatisiert wird, muss das ΔH° für die Bildung der „Dipol-Dipol-Wechselwirkungen“ zwischen dem Lösungsmittel und den Produktmolekülen in die Betrachtung einbezogen werden. Darüberhinaus kann die Solvatisierung eines polaren Reagenzes oder eines polaren Produktes durch ein polares Lösungsmittel die Bewegungsfreiheit der Lösungsmittelmoleküle stark herabsetzen, und die wird den ΔS° -Wert beeinflussen.

Kinetik

Zu wissen, ob eine bestimmte Reaktion exergonisch oder endergonisch ist, sagt nichts darüber aus, wie schnell eine Reaktion abläuft, da der ΔG° -Wert einer Reaktion nur den Unterschied in den Stabilitäten der Ausgangsstoffe im Vergleich zur Stabilität der Reaktionsprodukte zum Ausdruck bringt; er sagt nichts über die Aktivierungsenergie der Reaktion aus, die einen „Energieberg“ beschreibt, der zuerst von den Ausgangsstoffen erklommen werden muss, damit sie in die Reaktionsprodukte überführt werden können. Je höher diese Energiebarriere ist, desto langsamer verläuft die Reaktion. Die **Kinetik** ist dasjenige Teilgebiet der Chemie, das die Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen und die Faktoren, die sie beeinflussen, untersucht.

Die energetische Hürde einer Reaktion, die in ► Abbildung 3.4 durch ΔG^\ddagger symbolisiert wird, wird die **freie Aktivierungsenthalpie** der Reaktion genannt. Sie ist die Differenz zwischen der freien Enthalpie des Übergangszustandes und der freien Enthalpie der Edukte:

$$\Delta G^\ddagger = (\text{freie Enthalpie des Übergangszustandes}) - (\text{freie Enthalpie der Edukte})$$

MERKE !

Je höher die Energiebarriere ist, desto langsamer läuft die Reaktion ab.

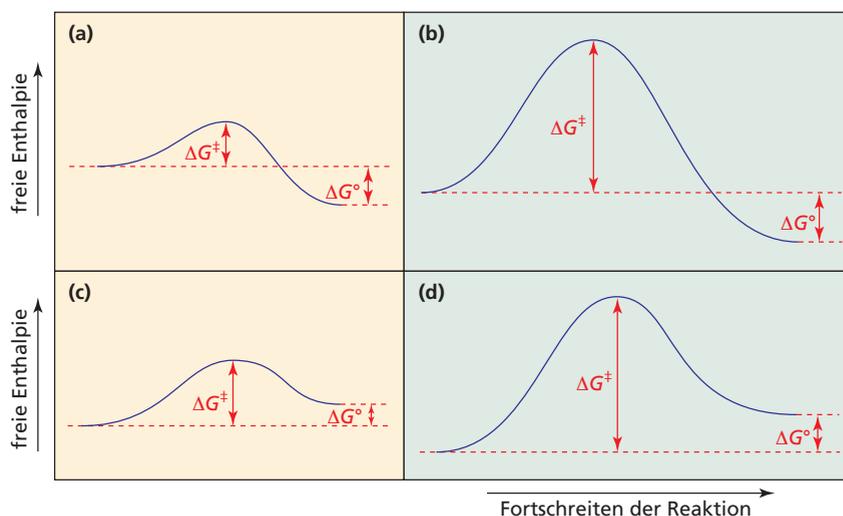


Abbildung 3.4: Reaktionskoordinatendiagramm für (a) eine schnelle exergonische Reaktion, (b) eine langsame exergonische Reaktion, (c) eine schnelle endergonische Reaktion und (d) eine langsame endergonische Reaktion. Die vier Reaktionskoordinatendiagramme haben den gleichen Maßstab.

Je kleiner G^\ddagger ist, desto schneller verläuft die Reaktion. Daher gilt: *Alles, was die Ausgangsstoffe destabilisiert oder den Übergangszustand stabilisiert, wird die Reaktion beschleunigen.*

Wie ΔG° besitzt auch ΔG^\ddagger sowohl einen Enthalpie- als auch einen Entropieanteil. Jede Größe, die sich auf den Übergangszustand bezieht, wird konventionsgemäß mit dem Symbol (‡) gekennzeichnet:

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

$$\Delta H^\ddagger = (\text{Enthalpie des Übergangszustandes}) - (\text{Enthalpie der Ausgangsstoffe})$$

$$\Delta S^\ddagger = (\text{Entropie des Übergangszustandes}) - (\text{Entropie der Ausgangsstoffe})$$

Einige exergonische Reaktionen weisen niedrige freie Aktivierungsenthalpien auf und können deshalb bei Raumtemperatur ablaufen (Abbildung 3.4 a). Im Gegensatz dazu besitzen manche exergonische Reaktionen so hohe freie Aktivierungsenthalpien, dass die Reaktion nicht stattfinden kann, wenn nicht zusätzlich zu den herrschenden thermischen Bedingungen Energie zugeführt wird (Abbildung 3.4 b). Endergonische Reaktionen können ebenfalls entweder niedrige (Abbildung 3.4 c) oder hohe freie Aktivierungsenthalpien (Abbildung 3.4 d) besitzen.

Man beachte, dass ΔG° sich auf die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bezieht, während ΔG^\ddagger sich auf die Geschwindigkeit der Reaktion bezieht. Die **thermodynamische Stabilität** einer Verbindung wird durch ΔG° angegeben. Falls ΔG° negativ ist, ist das Produkt im Vergleich zu den Ausgangsstoffen *thermodynamisch stabil*. Falls ΔG° positiv ist, ist das Produkt im Vergleich zum Ausgangsstoff *thermodynamisch instabil*. Die **kinetische Stabilität** einer Verbindung wird durch ΔG^\ddagger angegeben. Falls das ΔG^\ddagger einer Reaktion hoch ist, ist die Verbindung *kinetisch stabil*, da es keiner schnellen chemischen Umsetzung unterliegt. Falls ΔG^\ddagger niedrig ist, ist die Verbindung *kinetisch instabil* – es unterliegt einer raschen chemischen Umsetzung. Im Allgemeinen meinen Chemiker, wenn sie den Begriff „Stabilität“ gebrauchen, die thermodynamische Stabilität. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit, mit der eine reagierende Substanz verbraucht oder mit der ein Reaktionsprodukt gebildet wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von den folgenden Faktoren ab:

- 1 *Der Zahl der Zusammenstöße, die in einem bestimmten Zeitraum zwischen den Teilchen der reagierenden Substanzen stattfinden.* Je größer die Zahl der Zusammenstöße, desto schneller verläuft die Reaktion.
- 2 *Dem Anteil der Zusammenstöße, die mit ausreichender Energie stattfinden, so dass die reagierenden Teilchen über die Energiebarriere befördert werden.* Falls die freie Aktivierungsenthalpie gering ist, wird ein größerer Anteil der Zusammenstöße zur Reaktion führen als wenn die freie Aktivierungsenthalpie hoch ist.
- 3 *Dem Anteil der Zusammenstöße, die mit einer geeigneten Orientierung stattfinden.* Zum Beispiel wird 2-Buten nur dann mit HBr reagieren, wenn die H-Atome der HBr-Moleküle mit der π -Bindung des 2-Butens zusammenstoßen. Falls die H-Atome der HBr-Moleküle mit einer Methylgruppe des 2-Butens zusammenstoßen, wird keine Reaktion stattfinden, unabhängig von der Energie der Kollision.

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \left(\text{Zahl der Zusammenstöße pro Zeiteinheit} \right) \times \left(\text{Anteil mit ausreichender Kollisionsenergie} \right) \times \left(\text{Anteil mit geeigneter Orientierung} \right)$$

Ü 25

- (a) Welche der Reaktionen von Abbildung 3.4 besitzt ein thermodynamisch stabiles Produkt?
- (b) Welche der Reaktionen von Abbildung 3.4 besitzt das kinetisch stabilste Produkt?
- (c) Welche der Reaktionen von Abbildung 3.4 hat das kinetisch am wenigsten stabile Produkt?

Ü 26

Zeichnen Sie ein Reaktionskoordinatendiagramm für eine Reaktion, bei der

- (a) das Produkt thermodynamisch und kinetisch instabil ist.
- (b) das Produkt thermodynamisch instabil und kinetisch stabil ist.

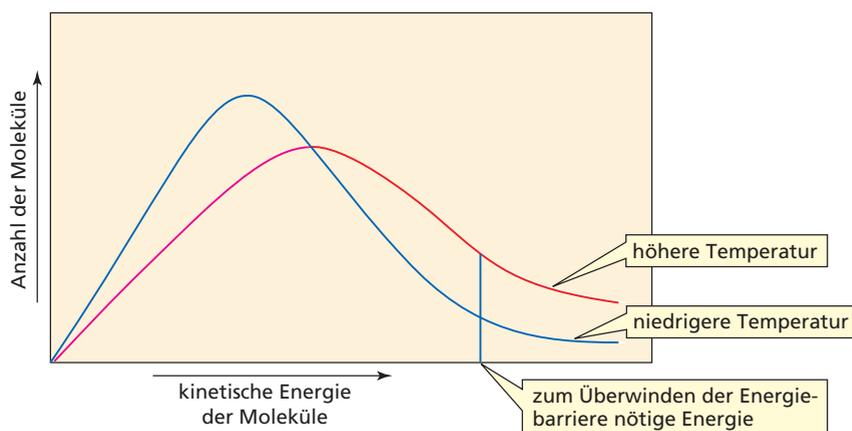
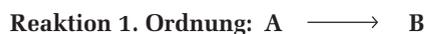


Abbildung 3.5: Boltzmannverteilungen für zwei unterschiedliche Temperaturen. Die Kurve gibt die Verteilung von Molekülen mit einer bestimmten kinetischen Energie an. Die Energiewerte der meisten Moleküle bewegen sich im Umkreis eines Durchschnittswerts, doch es gibt einige mit höherer oder niedrigerer Energie. Bei höheren Temperaturen gibt es eine größere Anzahl von Molekülen, deren Energie hoch genug ist, um die Energiebarriere zu überwinden.

Die Erhöhung der Konzentration der Reaktionspartner erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit, weil sie zu einer Zunahme der Zahl der Zusammenstöße in einem gegebenen Zeitraum führt. Eine Erhöhung der Temperatur, bei der die Reaktion durchgeführt wird, erhöht ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit, da sie die Häufigkeit der Zusammenstöße (die Moleküle bewegen sich schneller und stoßen häufiger zusammen) und die Zahl der Zusammenstöße, die eine genügend hohe Energie aufweisen, um die reagierenden Moleküle über die Energiebarriere zu bringen, erhöht (► Abbildung 3.5).

Bei einer Reaktion, bei der ein einzelnes Eduktmolekül A in ein Produktmolekül B umgewandelt wird, ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration von A. Falls die Konzentration von A verdoppelt wird, verdoppelt sich die Reaktionsgeschwindigkeit; falls die Konzentration von A verdreifacht wird, wird die Reaktionsgeschwindigkeit verdreifacht usw. Da die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration nur *eines* Reaktanten ist, spricht man von einer **Reaktion 1. Ordnung**.



$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} \propto [A]$$

Wir können das Proportionalitätssymbol durch ein Gleichheitszeichen ersetzen, wenn wir eine Proportionalitätskonstante k einführen, die als die **Geschwindigkeitskonstante** der Reaktion bezeichnet wird. Die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion 1. Ordnung wird als **Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung** bezeichnet.

MERKE !

Je kleiner die Geschwindigkeitskonstante, desto langsamer verläuft die Reaktion.

Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = k[A]$$

Eine Reaktion, deren Geschwindigkeit von den Konzentrationen zweier Reaktionsteilnehmer abhängt, wird als **Reaktion 2. Ordnung** bezeichnet. Falls die Konzentration von A oder von B verdoppelt wird, verdoppelt sich die Reaktionsgeschwindigkeit; falls die Konzentrationen von A und von B verdoppelt

Ü 27 Bei 30 °C beträgt die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung für die Reaktion von Chlormethan mit Hydroxidionen (OH^-) $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

- (a) Wie hoch ist die Geschwindigkeit der Reaktion, wenn die Konzentration des Chlormethans 0,10 mol/l und die der Hydroxidionen 0,10 mol/l beträgt?
 (b) Welche Auswirkungen hätte eine Verminderung der Konzentration des Chlormethans auf 0,01 mol/l auf die Geschwindigkeit der Reaktion?
 (c) Welche Auswirkungen hätte eine Verminderung der Konzentration des Chlormethans auf 0,01 mol/l auf die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion?

Lösung zu 27(a)

Die Geschwindigkeit der Reaktion ist durch folgende Beziehung gegeben:

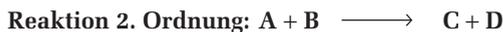
$$\text{Geschwindigkeit} = k [\text{Chlormethan}] [\text{Hydroxidionen}]$$

Einsetzen der angegebenen *Geschwindigkeitskonstanten* und der Konzentrationen ergibt:

$$\begin{aligned} \text{Geschwindigkeit} &= 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \times 0,10 \text{ mol/l} \times 0,10 \text{ mol/l} \\ &= 1,0 \times 10^{-7} \text{ M s}^{-1} \end{aligned}$$

Ü 28 Die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion kann durch _____ der Stabilität der Ausgangsstoffe oder durch _____ der Stabilität des Übergangszustandes erhöht werden.

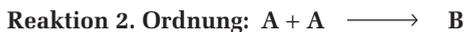
werden, vervierfacht sich die Reaktionsgeschwindigkeit usw. In diesem Fall ist die Geschwindigkeitskonstante k eine **Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung**.



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

Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung

Eine Reaktion, bei der zwei Moleküle A sich zu einem Molekül B verbinden, ist ebenfalls eine Reaktion zweiter Ordnung: Falls die Konzentration von A verdoppelt wird, vervierfacht sich die Reaktionsgeschwindigkeit.



$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = k[\text{A}]^2$$

Man verwechsle nicht die *Geschwindigkeitskonstante* einer Reaktion mit der *Reaktionsgeschwindigkeit*. Die Geschwindigkeitskonstante gibt an, wie leicht oder schwierig es ist, den Übergangszustand zu erreichen (wie leicht oder schwierig es für die reagierenden Teilchen ist, über die Barriere der Aktivierungsenergie zu gelangen). Niedrige Energiebarrieren gehen mit großen Geschwindigkeitskonstanten einher (Abbildungen 3.4 a und 3.4 c), wohingegen hohe Energiebarrieren mit kleinen Geschwindigkeitskonstanten verbunden sind (Abbildungen 3.4 b und 3.4 d). Die *Reaktionsgeschwindigkeit* ist ein Maß für die Menge Reaktionsprodukt, die pro Zeiteinheit gebildet werden kann. Die vorausgegangenen Gleichungen lassen erkennen, dass die *Reaktionsgeschwindigkeit* das Produkt der Multiplikation der *Geschwindigkeitskonstante* mit der Konzentration(en) der Reaktanten ist. Die *Reaktionsgeschwindigkeiten* sind somit konzentrationsabhängig, während *Geschwindigkeitskonstanten* konzentrationsunabhängig sind. Wenn wir also zwei Reaktionen vergleichen, um herauszufinden, welche leichter ablaufen wird, müssen wir zunächst ihre Geschwindigkeitskonstanten vergleichen und nicht ihre konzentrationsabhängigen Reaktionsgeschwindigkeiten. In Anhang C wird erklärt, wie man Geschwindigkeitskonstanten ermittelt.

Obwohl Geschwindigkeitskonstanten konzentrationsunabhängig sind, hängen sie von der Temperatur ab. Die **Arrhenius'sche Gleichung** setzt die

BIOGRAPHIE



Der schwedische Chemiker **Svante August Arrhenius (1859–1927)** wurde an der Universität von Uppsala in der Nähe von Stockholm promoviert. Da er einer schlechten Bewertung seiner Dissertation durch seine örtlichen Gutachter entgegensah, die seine Abhandlung über die ionische Dissoziation nicht verstanden, versandte Arrhenius die Arbeit an mehrere Wissenschaftler, die sie in der Folge verteidigten. Diese Dissertation brachte Arrhenius 1903 den Nobelpreis für Chemie ein. Er war der Erste, der den „Treibhauseffekt“ beschrieb und der voraussagte, dass sich die Oberflächentemperatur der Erde mit ansteigender Kohlendioxidkonzentration in der Atmosphäre erhöhen würde.

Ü 29 Sagen Sie anhand der Arrhenius-Gleichung voraus, wie

- (a) die Erhöhung der experimentellen Aktivierungsenergie die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion beeinflussen wird.
- (b) die Erhöhung der Temperatur die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion beeinflussen wird.

Ü 30

- (a) Welche Reaktion besitzt die höhere Gleichgewichtskonstante – eine mit einer Geschwindigkeitskonstanten von 1×10^{-3} für die Hinreaktion und einer von 1×10^{-5} für die Rückreaktion, oder eine Reaktion mit einer Geschwindigkeitskonstanten von 1×10^{-2} für die Hin- und einer von 1×10^{-3} für die Rückreaktion?
- (b) Welche der unter (a) genannten Reaktionen wird mehr Reaktionsprodukte ergeben, falls beide Reaktionen mit einer Eduktkonzentration von 1 M starten?

HINTERGRUND

■ Der Unterschied zwischen ΔG^\ddagger und E_a

Man verwechsle nicht die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger mit der **experimentellen Aktivierungsenergie** E_a , die in der Arrhenius'schen Gleichung auftritt. Die freie Aktivierungsenthalpie ($\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$) besitzt sowohl einen Enthalpie- als auch einen Entropieanteil, wohingegen die experimentelle Aktivierungsenergie ($E_a = \Delta H^\ddagger + RT$) nur einen Enthalpieanteil enthält, weil der Entropieanteil implizit im A-Faktor der Arrhenius-Gleichung enthalten ist. Die experimentelle Aktivierungsenergie stellt in erster Näherung die Energieschwelle einer Reaktion dar. Die wahre Energieschwelle einer Reaktion wird durch ΔG^\ddagger wiedergegeben, weil einige Reaktionen durch eine Änderung der Enthalpie und einige durch eine Änderung der Entropie getrieben werden, die meisten aber durch eine Änderung sowohl der Enthalpie als auch der Entropie.

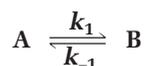
Reaktionsgeschwindigkeit in Beziehung zur experimentell bestimmten Aktivierungsenergie und zur Temperatur, bei der die Reaktion ausgeführt wird. Eine gute Faustregel besagt, dass eine Temperaturerhöhung um 10° die Geschwindigkeitskonstante – und damit die Reaktionsgeschwindigkeit – verdoppelt.

$$\text{Die Arrhenius-Gleichung: } k = Ae^{-E_a/RT}$$

k ist die Geschwindigkeitskonstante, E_a ist die experimentelle Aktivierungsenergie, R ist die allgemeine Gaskonstante ($8,314 \times 10^{-3}$ kJ/mol/K), T ist die absolute Temperatur in Kelvin, und A ist der Häufigkeitsfaktor. Der Häufigkeitsfaktor trägt Rechnung für den Anteil der Zusammenstöße, die mit einer für die Reaktion geeigneten Orientierung erfolgen. Der Term $e^{-E_a/RT}$ entspricht dem Anteil der Zusammenstöße, die die minimal notwendige Energie (E_a) besitzen, um eine Reaktion zuzulassen. Logarithmieren der Arrhenius-Gleichung führt zu folgender Form der Gleichung:

$$\ln k = \ln A - E_a / RT$$

Wie sind die Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion mit der Gleichgewichtskonstanten verknüpft? Im Gleichgewichtszustand ist die Geschwindigkeit der Reaktion in beiden Richtungen gleich, so dass sich die relativen Mengen der Edukte und Produkte nicht ändern:



Geschwindigkeit der Hinreaktion = Geschwindigkeit der Rückreaktion

$$k_1 [A] = k_{-1} [B]$$

Es gilt daher:

$$K_{\text{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]}{[A]}$$

Aus dieser Gleichung können wir ablesen, dass die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion sich aus den relativen Konzentrationen der Produkte und Edukte im Gleichgewichtszustand oder aus den relativen Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion ermitteln lässt. Die in Abbildung 3.3 a dargestellte Reaktion besitzt eine hohe Gleichgewichtskonstante, da die Produkte sehr viel stabiler sind als die Ausgangsstoffe. Wir könnten genauso gut sagen, dass die Reaktion eine hohe Gleichgewichtskonstante aufweist, weil die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion viel höher ist als die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion.

Reaktionskoordinatendiagramm für die Addition von HBr an 2-Buten

3.8

Wir haben bereits gesehen, dass die Addition von Bromwasserstoff (HBr) an 2-Buten eine Zweischrittreaktion ist (siehe Abschnitt 3.6). Die Strukturen der Übergangszustände der beiden Teilschritte der Reaktion sind nachfolgend in Klammern dargestellt. Man beachte, dass im Übergangszustand die Bindungen, die sich auflösen und die Bindungen, die sich bilden, jeweils teils gelöst und teils geknüpft sind (durch gestrichelte Linien dargestellt). In gleicher Weise sind Atome, denen im Verlauf der Reaktion Ladungen zufallen oder Ladungen verlieren, im Übergangszustand partiell geladen. Die Übergangszustände sind neben den eckigen Klammern noch zusätzlich durch das Doppelkreuzsymbol kenntlich gemacht.

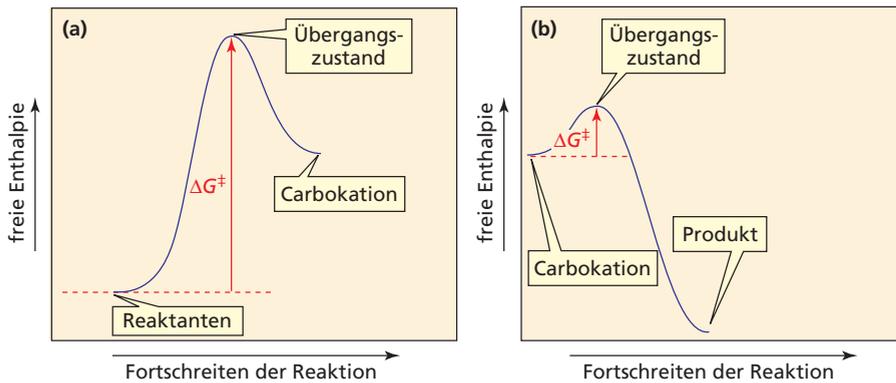
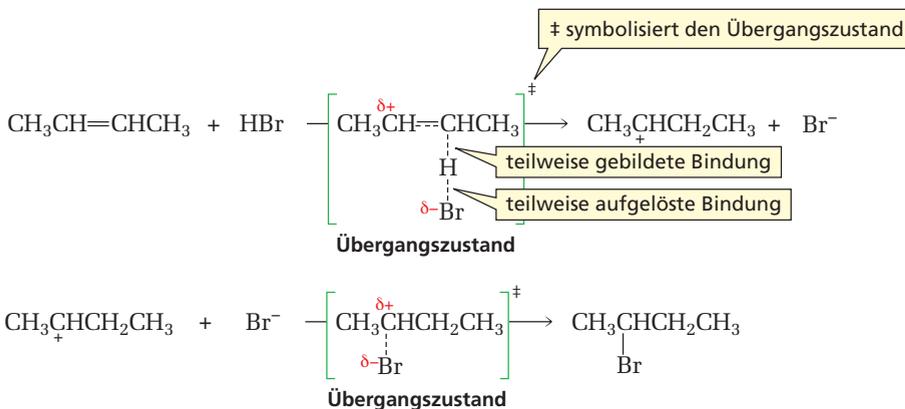


Abbildung 3.6: Reaktionskoordinatendiagramm für die beiden (Teil)schritte der Addition von HBr an 2-Buten: (a) der erste Teilschritt; (b) der zweite Teilschritt.



Für jeden Teilschritt der Reaktion lässt sich ein Reaktionskoordinatendiagramm zeichnen (► Abbildung 3.6). Im ersten Schritt der Reaktion wird das Alken in ein Carbokation überführt, das weniger stabil als die Ausgangsstoffe ist. Dieser erste Schritt ist daher endergonisch (ΔG° ist positiv (> 0)). Im zweiten Schritt der Reaktion reagiert das Carbokation mit einem Nucleophil unter Bildung eines Produktes, das stabiler ist als das Carbokation. Dieser Schritt ist daher exergonisch (ΔG° ist negativ).

Da die Produkte des ersten Teilschritts die Ausgangsstoffe für den zweiten Teilschritt sind, können wir die beiden Reaktionskoordinatendiagramme zusammenbinden, um ein Reaktionskoordinatendiagramm für die Gesamtreaktion zu erhalten (► Abbildung 3.7). Die Änderung der freien Standardenthalpie, ΔG° , für die Gesamtreaktion ist die Differenz zwischen der freien Enthalpie der Reaktionsendprodukte und der freien Enthalpie der Ausgangsstoffe. Die Abbildung lässt erkennen, dass ΔG° für die Gesamtreaktion negativ ist. Die Gesamtreaktion ist also exergonisch (läuft freiwillig ab).

Ein chemischer Stoff, der das Produkt eines Reaktionsschrittes und gleichzeitig der Ausgangsstoff (Edukt) für einen nachfolgenden Schritt ist, wird **Intermediat** (Reaktionszwischenstufe) genannt. Das als Intermediat in der besprochenen Reaktion auftretende Carbokation ist so instabil, dass es nicht isoliert werden kann; einige Reaktionen besitzen jedoch stabilere Intermediate, die isolierbar sind. **Übergangszustände** stellen im Gegensatz dazu die höchst-energetischen Zustände dar, die im Verlauf einer Reaktion auftreten. Sie stellen höchst kurzlebige und flüchtige Zustände dar, die niemals isolierbar sind. Man

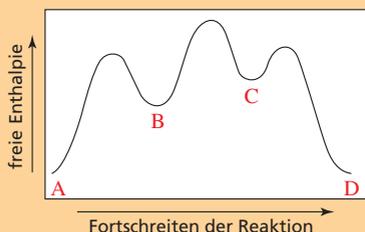
MERKE!

Übergangszustände besitzen teilweise geknüpfte Bindungen. Intermediate besitzen voll ausgebildete Bindungen.

Ü 31 Zeichnen Sie ein Reaktionskoordinatendiagramm für eine Zweischrittreaktion, bei der der erste Schritt endergonisch, der zweite Schritt exergonisch und die Gesamtreaktion endergonisch ist. Markieren Sie im Diagramm die Reaktanten (= Edukte), die Reaktionsprodukte, die Intermediate (Zwischenstufen) und die Übergangszustände.

Ü 32

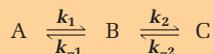
(a) Welcher Schritt der nachfolgend dargestellten Reaktion besitzt die höchste freie Aktivierungsenthalpie?



(b) Besitzt das zuerst gebildete Intermediat eine größere Neigung, zum Edukt zu revertieren oder zum Produkt abzureagieren?

(c) Welcher Teilschritt der Reaktionsfolge ist der geschwindigkeitsbestimmende?

Ü 33 Zeichnen Sie ein Reaktionskoordinatendiagramm für die folgende Reaktion, in der C der stabilste und B der am wenigsten stabile der drei chemischen Stoffe ist, und bei der der Übergangszustand von A nach B stabiler ist als der Übergangszustand von B nach C:



- (a) Wie viele Intermediate gibt es?
 (b) Wie viele Übergangszustände gibt es?
 (c) Welcher Schritt besitzt die höhere Geschwindigkeitskonstante für die Hinreaktion?
 (d) Welcher Schritt besitzt die höhere Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion?
 (e) Welcher der vier Reaktionsschritte besitzt die höchste Geschwindigkeitskonstante?
 (f) Welches ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Hinreaktion?
 (g) Welches ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Rückreaktion?

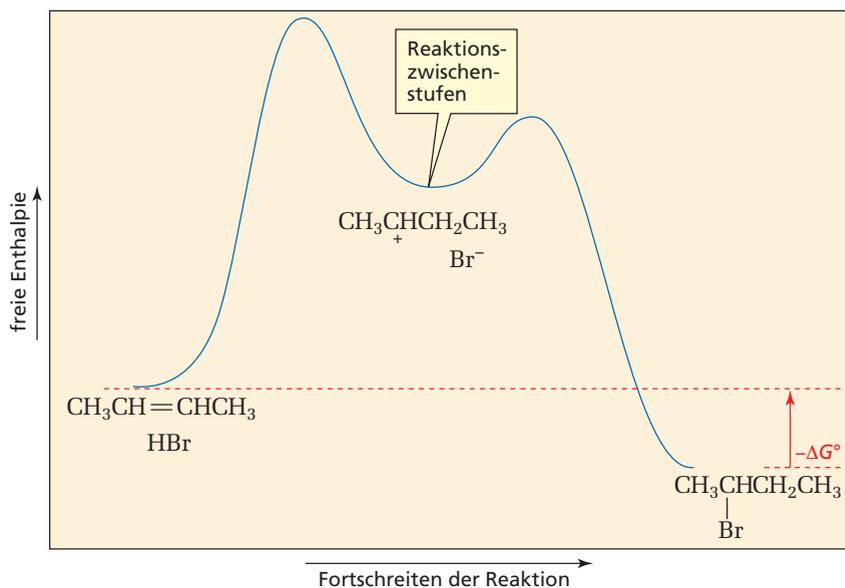


Abbildung 3.7: Reaktionskoordinatendiagramm der Addition von HBr an 2-Buten.

darf Übergangszustände und Zwischenprodukte (Intermediate) nicht miteinander verwechseln: *Übergangszustände zeichnen sich durch partiell gebildete Bindungen aus, während in Zwischenprodukten voll ausgebildete chemische Bindungen vorliegen.*

Wir können aus dem Reaktionskoordinatendiagramm (Abbildung 3.7) ablesen, dass die freie Aktivierungsenthalpie des ersten Reaktionsschrittes höher ist als die freie Aktivierungsenthalpie des zweiten Teilschrittes. Anders ausgedrückt bedeutet das, dass die Geschwindigkeitskonstante des ersten Teilschrittes kleiner als die Geschwindigkeitskonstante für den Folgeschritt ist. Dies ist das, was man erwarten würde, weil die Moleküle im ersten Schritt der Reaktion mit ausreichender Energie zusammenstoßen müssen, um kovalente Bindungen zu lösen, wohingegen im zweiten Teilschritt keine Bindungen zu lösen sind.

Der Reaktionsschritt, dessen Übergangszustand das absolute Maximum (den höchsten Punkt) der Reaktionskoordinate darstellt, heißt **geschwindigkeitsbestimmender Schritt** oder **geschwindigkeitsbegrenzender Schritt**. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt kontrolliert die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion, da die Gesamtgeschwindigkeit nicht höher als die Geschwindigkeit des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes (der Bildungsgeschwindigkeit des Übergangszustandes) liegen kann. In der Reaktion von Abbildung 3.7 ist der erste Schritt – die Addition des Elektrophils (eines Protons) an das Alken – der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Reaktionskoordinatendiagramme können außerdem dazu verwendet werden zu erklären, warum eine bestimmte Reaktion zu einem bestimmten Produkt führt und nicht zu einem anderen. Wir werden ein erstes Beispiel dafür in Abschnitt 4.3 kennenlernen.

Zusammenfassung

Alkene sind Kohlenwasserstoffe, die Doppelbindungen enthalten. Die Doppelbindung ist die **funktionelle Gruppe** oder das Reaktivitätszentrum der Alkene. Die Namen der Alkene enden auf „-en“. Die allgemeine Summenformel für einen gesättigten Kohlenwasserstoff lautet C_nH_{2n+2} ; für jede π -Bindung oder jeden Ring in der Molekülstruktur werden zwei Wasserstoffatome abgezogen. Die Zahl der π -Bindungen und Ringe wird **Sättigungsgrad** der Verbindung genannt. Da Alkene weniger als die maximal mögliche Zahl von Wasserstoffatomen aufweisen, werden sie als **ungesättigte Kohlenwasserstoffe** bezeichnet.

Aufgrund der eingeschränkten Rotation um die Doppelbindung existieren Alkene in Form von **cis/trans-Isomeren**. Bei **cis-Isomeren** stehen die Wasserstoffatome auf derselben Seite der Doppelbindung; bei **trans-Isomeren** stehen die Wasserstoffatome auf gegenüberliegenden Seiten der Doppelbindung. Bei **Z-Isomeren** befinden sich die Gruppen mit höherer Priorität auf derselben Seite der Doppelbindung; bei **E-Isomeren** befinden sich die Gruppen mit höherer Priorität auf gegenüberliegenden Seiten der Doppelbindung.

Die relativen Prioritäten hängen von der Ordnungszahl der Atome, die unmittelbar an das sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatom gebunden sind, ab.

Alle Verbindungen mit einer bestimmten **funktionellen Gruppe** reagieren ähnlich. Aufgrund der Elektronenwolke zu beiden Seiten der π -Bindung ist ein Alken ein elektronenreiches Molekül oder ein **Nucleophil**. Nucleophile werden von elektronenarmen Atomen oder Molekülen (**Elektrophilen**) angezogen. Alkene gehen **elektrophile Additionsreaktionen** ein. Die Beschreibung der einzelnen Schritte des Prozesses, durch den Reaktanten (Ausgangsstoffe oder Edukte) in Reaktionsprodukte umgewandelt werden, wird als **Reaktionsmechanismus** bezeichnet. **Gekrümmte Pfeile** zeigen an, welche Bindungen gebildet und welche aufgelöst werden, sowie die Richtung der Elektronenverschiebung, die diese molekularen Änderungen begleiten.

Die **Thermodynamik** beschreibt eine Reaktion im Gleichgewicht; die **Kinetik** beschreibt, wie schnell eine Reaktion abläuft. Ein **Reaktionskoordinatendiagramm** beschreibt graphisch den energetischen Verlauf einer chemischen Reaktion. Je stabiler ein Stoff ist, desto niedriger ist seine Energie. In dem Maße, in dem Edukte in Produkte überführt werden, durchschreitet eine Reaktion ein Energiemaximum, das als **Übergangszustand** bezeichnet wird. Eine **Reaktionszwischenstufe (Intermediat)** ist das Produkt eines Reaktionsschrittes und Ausgangsstoff für den nächsten Reaktionsschritt. Übergangszustände besitzen teilweise gebildete Bindungen; Intermediate besitzen

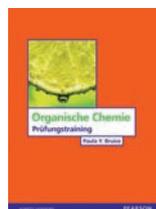
voll ausgebildete Bindungen. Der Übergangszustand des **geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes** ist der höchste Punkt (absolutes Maximum) der Reaktionskoordinate.

Die relativen Konzentrationen der Reaktanten (Edukte) und Produkte im Gleichgewichtszustand werden durch die Gleichgewichtskonstante K_{eq} ausgedrückt. Je stabiler eine Verbindung ist, desto höher ist ihre Konzentration im Gleichgewicht. Falls die Reaktionsprodukte stabiler als die Ausgangsstoffe sind, gilt: $K_{eq} > 1$. ΔG° ist dann negativ, und die Reaktion ist **exergonisch**. Falls die Ausgangsstoffe stabiler als die Reaktionsprodukte sind, gilt: $K_{eq} < 1$. ΔG° ist dann positiv, und die Reaktion ist **endergonisch**. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Diese Beziehung wird als Gibbs-Helmholtz-Gleichung bezeichnet; sie ist eine mögliche Formulierung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik. ΔG° ist die Änderung der freien Enthalpie. ΔH° ist die Änderung der (Reaktions)Enthalpie – der im Verlauf der Reaktion als Folge der Bindungsbildung und -auflösung abgegebenen oder aufgenommenen Wärmemenge zuzüglich der geleisteten Volumenarbeit des Systems. Eine **exotherme Reaktion** besitzt einen negativen ΔH° -Wert; eine **endotherme Reaktion** besitzt einen positiven ΔH° -Wert. ΔS° ist die Änderung der **Entropie** – die Änderung des Ordnungsgrades des betrachteten Systems. Eine Reaktion mit einem negativen ΔG° -Wert besitzt eine **günstige Gleichgewichtskonstante**: Die Bildung von Produkten mit stärkeren Bindungen und größerer Bewegungsfreiheit führt dazu, dass ΔG° negativ wird. ΔG° und K_{eq} sind durch die Beziehung $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$ miteinander verknüpft. Die Wechselwirkung zwischen einem Lösungsmittel und einem Stoff in Lösung wird als **Solvatation** oder Solvatisierung bezeichnet.

Die **freie Aktivierungsenthalpie** ΔG^\ddagger ist die energetische Schwelle einer chemischen Reaktion. Sie ist die Differenz zwischen der freien Enthalpie der Ausgangsstoffen und der freien Enthalpie des Übergangszustandes. Je kleiner ΔG^\ddagger ist, desto rascher verläuft die Reaktion. Alles, was die Edukte destabilisiert oder den Übergangszustand stabilisiert, erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit. Die **kinetische Stabilität** wird durch ΔG^\ddagger ausgedrückt, die thermodynamische Stabilität durch ΔG° . Die **Reaktionsgeschwindigkeit** hängt von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer, der Temperatur und der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion ab. Die **Geschwindigkeitskonstante**, die konzentrationsunabhängig ist, gibt an, wie leicht der Übergangszustand erreicht wird. Eine **Reaktion 1. Ordnung** ist abhängig von der Konzentration eines Reaktanten, eine **Reaktion 2. Ordnung** ist abhängig von der Konzentration zweier Reaktanten (oder vom Quadrat der Konzentration eines Reaktionsteilnehmers).

Schlüsselbegriffe

- Additionsreaktion (S. 137)
 Alken (S. 122)
 Allylgruppe (S. 126)
 Allylkohlenstoff(atom) (S. 126)
 Arrhenius'sche Gleichung (S. 147)
 azyklisch (S. 123)
cis-Isomer (S. 128)
cis/trans-Isomerie (S. 127)
E-Isomer (S. 131)
 Elektrophil (S. 134)
 elektrophile Addition (S. 137)
 endergonische Reaktion (S. 139)
 endotherme Reaktion (S. 141)
 Enthalpieänderung (S. 141)
 Entropie (S. 141)
 exergonische Reaktion (S. 139)
 exotherme Reaktion (S. 141)
 experimentelle Aktivierungsenergie (S. 148)
 freie Aktivierungsenthalpie (S. 144)
 freie Enthalpie (S. 139)
 funktionelle Gruppe (S. 133)
 geometrische Isomere (S. 128)
 gesättigter Kohlenwasserstoff (S. 123)
 geschwindigkeitsbegrenzender Schritt (S. 150)
 geschwindigkeitsbestimmender Schritt (S. 150)
 Geschwindigkeitskonstante (S. 146)
 Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung (S. 146)
 Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung (S. 147)
 Gibbs'sche Energie (S. 139)
 Intermediat (S. 149)
 Kinetik (S. 144)
 kinetische Stabilität (S. 145)
 Nucleophil (S. 134)
 Prinzip von Le Châtelier (S. 141)
 Reaktion 1. Ordnung (S. 146)
 Reaktion 2. Ordnung (S. 146)
 Reaktionskoordinatendiagramm (S. 138)
 Sättigungsgrad (S. 123)
 Solvation (S. 144)
 Thermodynamik (S. 137)
 thermodynamische Stabilität (S. 145)
trans-Isomer (S. 128)
 Übergangszustand (S. 138)
 ungesättigter Kohlenwasserstoff (S. 123)
 Vinylgruppe (S. 126)
 Vinylkohlenstoff(atom) (S. 126)
 Z-Isomer (S. 131)



Übungsaufgaben
 mit ausführlichen Lösungshinweisen



Multiple Choice-Aufgaben
 Lösungen zu den Übungsaufgaben
 im Kapitel

Copyright

Daten, Texte, Design und Grafiken dieses eBooks, sowie die eventuell angebotenen eBook-Zusatzdaten sind urheberrechtlich geschützt. Dieses eBook stellen wir lediglich als **persönliche Einzelplatz-Lizenz** zur Verfügung!

Jede andere Verwendung dieses eBooks oder zugehöriger Materialien und Informationen, einschließlich

- der Reproduktion,
- der Weitergabe,
- des Weitervertriebs,
- der Platzierung im Internet, in Intranets, in Extranets,
- der Veränderung,
- des Weiterverkaufs und
- der Veröffentlichung

bedarf der **schriftlichen Genehmigung** des Verlags. Insbesondere ist die Entfernung oder Änderung des vom Verlag vergebenen Passwortschutzes ausdrücklich untersagt!

Bei Fragen zu diesem Thema wenden Sie sich bitte an: info@pearson.de

Zusatzdaten

Möglicherweise liegt dem gedruckten Buch eine CD-ROM mit Zusatzdaten bei. Die Zurverfügungstellung dieser Daten auf unseren Websites ist eine freiwillige Leistung des Verlags. **Der Rechtsweg ist ausgeschlossen.**

Hinweis

Dieses und viele weitere eBooks können Sie rund um die Uhr und legal auf unserer Website herunterladen:

<http://ebooks.pearson.de>