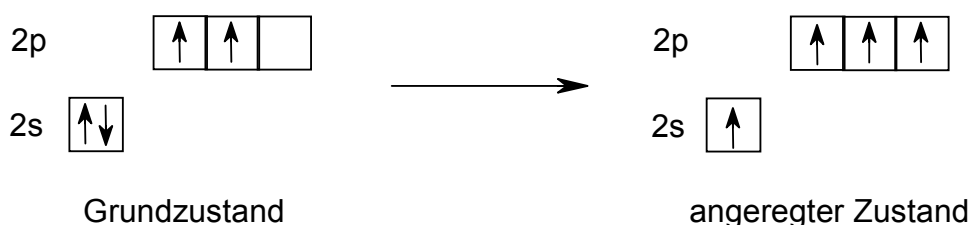


2. BINDUNGSKONZEPTE – KOHLENSTOFFVERBINDUNGEN (ELEMENTE DER 2. PERIODE)

Alkane – Alkene - Alkine

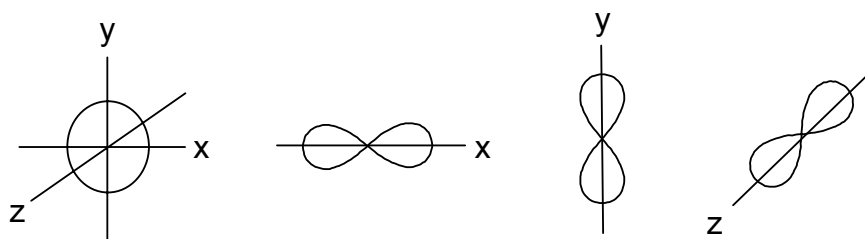
Der Kohlenstoff besitzt in der zweiten Schale vier Elektronen ($2s + 2p$). Nach dem VB-Modell (Abschnitt 1) kann seine Elektronenkonfiguration ($2s^2, 2p^2$) in eine energetisch höhere mit ($2s, 2p^3$) umgewandelt werden:



Daraus ergibt sich seine Fähigkeit, bis zu vier Atome zu binden.

Die Energiezustände der Elektronen werden durch Wellengleichungen beschrieben, denen eine räumliche Ausdehnung zukommt (Orbitale).

Demnach sind s-Orbitale kugelförmig, während p-Orbitale hantelförmig sind und eine Knotenebene (Physik: stehende Wellen) haben. Die drei p-Orbitale weisen in die drei Raumrichtungen:

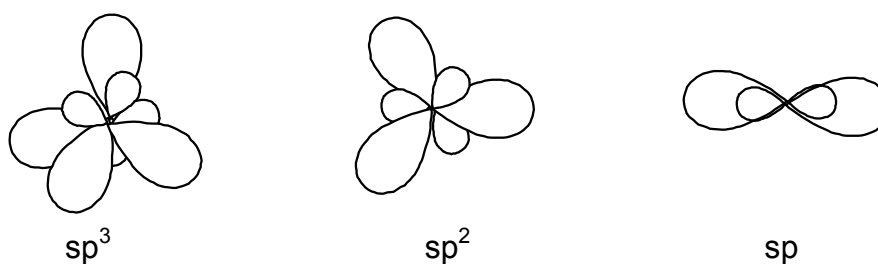


Hybridisierung

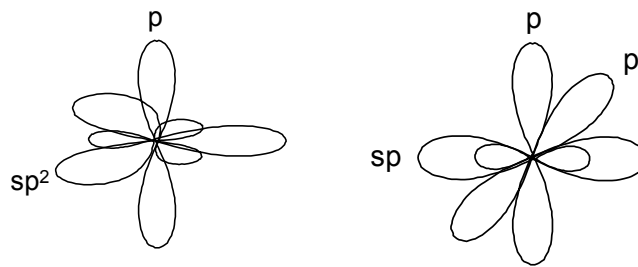
Im Grundzustand ist die Elektronenkonfiguration von Kohlenstoff also $2s + 2p$, wobei das s-Orbital doppelt und die beiden p-Orbitale jeweils einfach besetzt sind. Es gibt aber auch den energetisch angeregten Zustand, in dem eins der beiden s-Elektronen in das dritte noch unbesetzte p-Orbital angehoben wird, sodass nun alle 4 Elektronen ungepaart sind (s.o.).

Die Erfahrung zeigt, dass alle vier Elektronen gleichwertige Bindungen eingehen können, z.B. in Methan, CH_4 (s.u.). Man formuliert daher eine Linearkombination der vier Wellenfunktionen, bei der vier neue, gleichwertige Atomorbitale entstehen, die alle den gleichen Anteil an s und p haben. Eine solche „Mischung“ nennt man **Hybridisierung**.

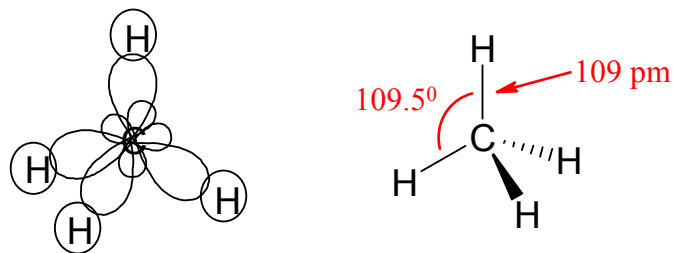
Sind alle p-Orbitale an der Hybridisierung beteiligt, entsteht ein tetraedrischer sp^3 -Hybrid, bei nur zweien ein trigonaler sp^2 -Hybrid und bei nur einem ein linearer sp -Hybrid.



Bei den letzteren verbleiben noch ein bzw. zwei unveränderte p-Orbitale:

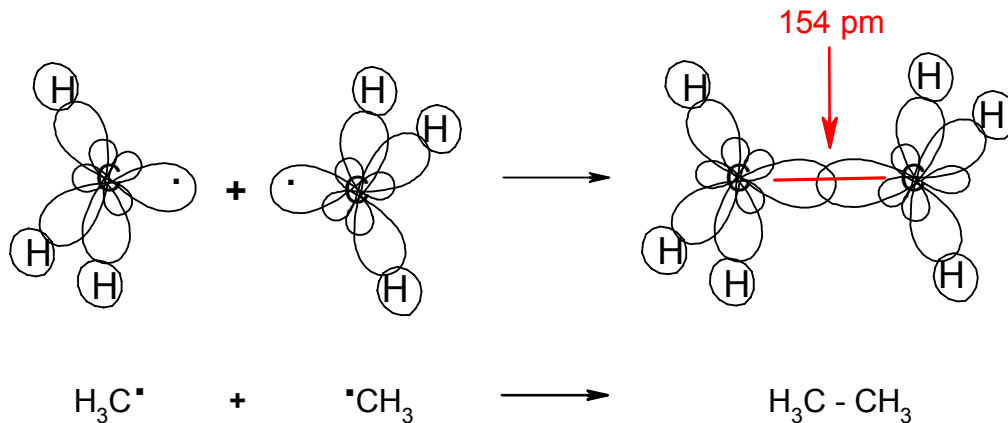


Bei sp^3 -Hybridisierung ist der Kohlenstoff ein vierfaches Radikal, das z.B. mit 4 H-Atomen zum tetraederförmigen Methan reagieren kann:



Man nennt eine solche Bindung, bei der die Orbitale im Regelfall entlang der C-H-Bindungen angeordnet sind, eine σ -Bindung. Der Bindungswinkel H-C-H ist 109.5° ; der Tetraederwinkel.

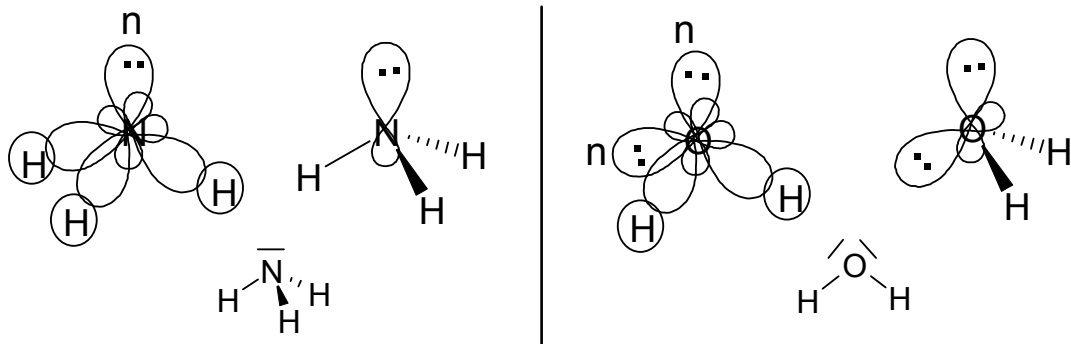
Bei der sp^3 -Hybridisierung können sich aber auch zwei Methylradikale zu einem neuem Molekül, den Ethan, C_2H_6 , verbinden (siehe rote Bindung):



Entsprechend können auch andere H-Atome durch C-Radikale ersetzt werden, sodass man zu längeren, auch zu verzweigten, gesättigten Kohlenstoffwasserstoffketten mit der allgemeinen Summenformel C_nH_{2n+2} gelangt (**Alkane**).

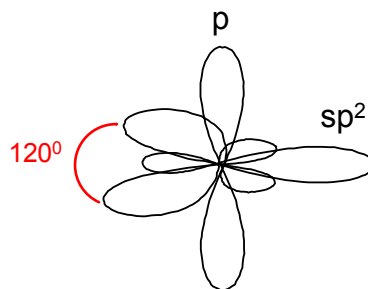
Ringgerüste (**Cycloalkane**, allgemeine Summenformen C_nH_{2n}) sind – mit Ausnahme des Dreirings – nicht planar (eben), da die Kohlenstoffatome tetraedrisch sind.

Dem Methan entsprechenden Moleküle mit zentralen Heteroatomen sind Ammoniak, NH_3 , und Wasser, H_2O . Sie sehen so aus:



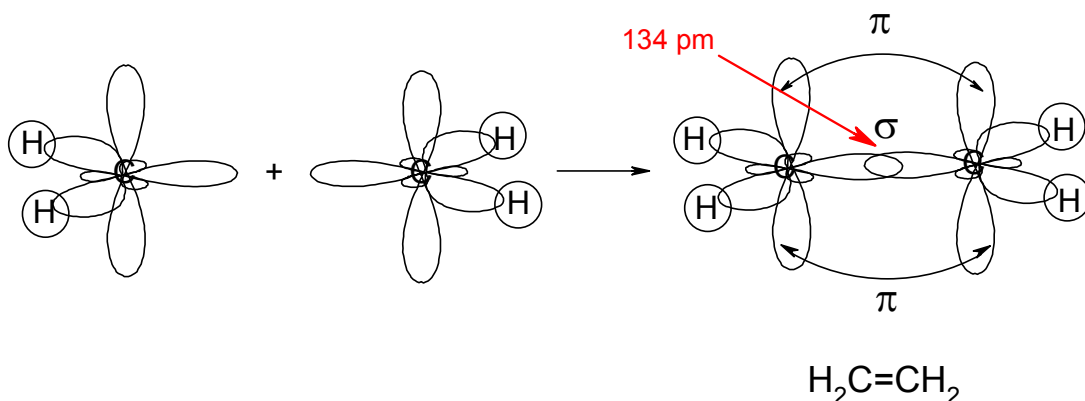
Hier sind ein bzw. zwei Hybridorbitale doppelt besetzt (freie Elektronenpaare, n), bilden also keine Bindung mit einem H-Atom aus. Das Zentralatom, N bzw. O, trägt hier bei eine negative Partialladung. Hier haben wir eine Erklärung, warum das Wassermolekül gewinkelt ist. Freie Elektronenpaare werden in Formeln oft durch einen Strich (statt zwei Punkten) symbolisiert.

Alkene (Olefine) leiten sich aus den entsprechenden Alkanen durch Einführung einer Doppelbindung ab. Dies entsteht formal durch Entfernen zweier Wasserstoffe an benachbarten C's (ungesättigte Kohlenwasserstoffe). Damit ist die allgemeine Summenformel C_nH_{2n} . Ihre Nomenklatur ist der der Alkane analog, nur dass die Endung "-en" verwendet wird.



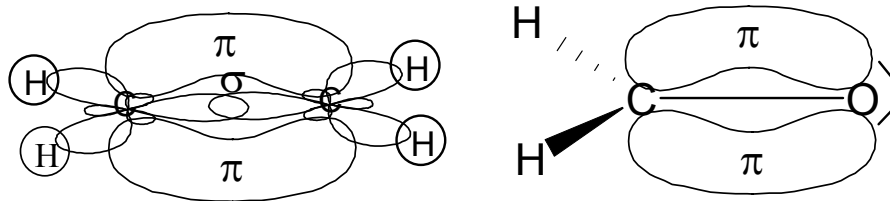
Doppelbindungen bilden sich aus sp^2 -Hybriden, bei denen nur zwei p-Orbitale mit dem einen s-Orbital mischen. Diese bilden ein planares dreieckiges System. Dabei bleibt dann ein p-Orbital unbeteiligt, das auf dem sp^2 -Hybridsystem senkrecht steht.

Dabei bildet sich wieder eine σ -Bindung zwischen zwei sp^2 -Hybridorbitalen aus. Zusätzlich entsteht aber auch eine zweite sog. π -Bindung durch die laterale Überlappung der beiden nicht an der Hybridisierung beteiligten p-Orbitale. Diese Bindung ist wegen der geringeren Orbitalüberlappung aber deutlich schwächer, d.h. sie kann leichter gebrochen werden.



Die beiden planaren CH_2 -Fragmente bilden ein Ethen-Molekül, das ebenfalls planar ist. Die zu der Ebene der σ -Bindungen senkrecht stehende π -Bindung sorgt dafür, dass die σ -Ebene planar bleibt. Die Bindungswinkel sind ca. 120° ; die Bindungslänge ist gegenüber der Einfachbindung verkürzt: ca. 134 pm.

Eine andere Schreibweise, die die π -Bindung hervorhebt ist:

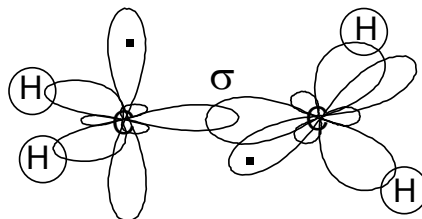


Die π -Bindung bildet also oberhalb und unterhalb der σ -Ebene eine geschlossene Elektronenwolke, die Ladungsdichte der π -Bindung innerhalb der σ -Ebene ist Null. (Zur Stereochemie an Doppelbindungen siehe Kapitel 3).

Heteroatomare Doppelbindungen sind ebenso möglich, z.B. die wichtige $\text{C}=\text{O}$ -Bindung (Carbonyl, z.B. in $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, Formaldehyd). Die Elektronenkonfiguration ist ganz analog, allerdings befinden sich am O keine Wasserstoffatome mehr, weil bereits beide ungepaarten Elektronen in der Doppelbindung engagiert sind.

Aus der Art der Orientierung der beiden Bindungsarten ergibt sich eine unterschiedliche Drehbarkeit um die zentrale Bindung:

Bei der σ -Bindung ist eine weitgehend freie Drehbarkeit gegeben, der Widerstand bei einer Drehung ist nur gering (siehe oben). Die Drehung um eine π -Bindung dagegen erfordert die Aufhebung dieser Orbital-Wechselwirkung, weil auf halbem Weg die beiden an der π -Bindung beteiligten p-Orbitale orthogonal (senkrecht zueinander) angeordnet sind. Dabei ist aber keine Überlappung möglich; das Molekül ist also ein Diradikal:



Diese Bindungsöffnung erfordert eine hohe Energie (Diradikal), sodass eine Drehung um eine Doppelbindung stark behindert ist, d.h. – wie schon erwähnt – die Doppelbindung versucht, die σ -Ebene zu erhalten.

Cycloalkene haben die allgemeine Summenformeln $\text{C}_2\text{H}_{2n-2}$ und können prinzipiell auch als *cis*- und *trans*-Isomere vorliegen. Allerdings sind kleine Cycloalkene sehr stark gespannt. Sie liegen fast immer in der *cis*-Form vor, weil die *trans*-Form bei kleineren Ringen sehr stark gespannt ist. So ist erst das *trans*-Cycloocten stabil genug, um es als Substanz zu isolieren.

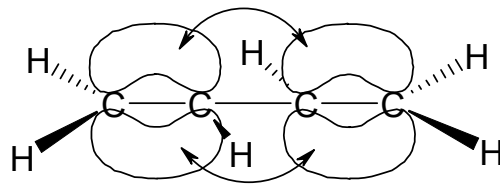
Existieren in einem Molekül **zwei Doppelbindungen**, gibt es drei Möglichkeiten:

(a) Isolierte Doppelbindungen

Die beiden π -Bindungen sind durch mindestens zwei Einfachbindungen voneinander entfernt. Dann spricht man von isolierten Doppelbindungen, die in ihren Eigenschaften und chemischen Reaktionsweisen weitgehend unabhängig sind.

(b) Konjugierte Doppelbindungen

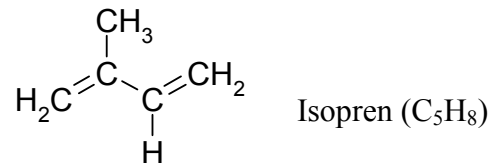
Die beiden π -Bindungen sind durch nur eine Einfachbindung getrennt. In diesem Fall kommt es zur Wechselwirkung der π -Bindungen über die Einfachbindung hinweg. Man spricht von konjugierten Doppelbindungen und von partiellem Doppelbindungscharakter der Einfachbindung:



Die Konjugation führt alles in allem zu einer Energieerniedrigung, ist also günstig. Das Molekül ist insgesamt planar; allerdings kann das Molekül um die σ -Bindung rotieren, wenn auch eine gewisse Behinderung zu verzeichnen ist.

Das oben gezeigte einfachste konjugierte Dien ist Butadien, C_4H_6 (allgemein C_nH_{2n-2}), ein wichtiger Grundstoff für die Polymerchemie.

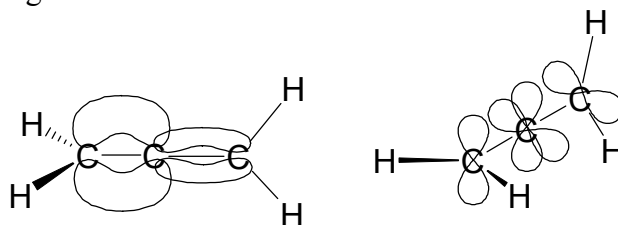
Weiteres Beispiel:



Isopren (2-Methylbutadien) ist ein wichtiger Grundbaustein der Naturstoffchemie. Substanzklassen wie Steroide und Terpene setzen sich aus Isopreneinheiten zusammen (Isoprenregel). Isopren ist auch Grundbaustein den natürlichen Kautschuks.

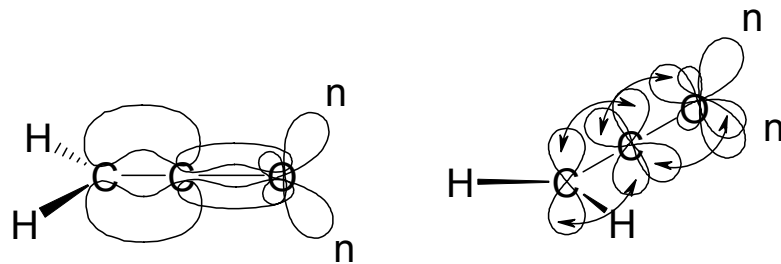
(c) Kumulierte Doppelbindungen

Es ist auch möglich, dass ein einziges Kohlenstoffatom zwei Doppelbindungen trägt, weil es ja vier Valenzen hat. Es muss dann aber sp -hybridisiert (siehe unten: Alkine) sein, damit es noch zwei freie p -Orbitale, je eines für jede Doppelbindung, zur Verfügung hat. Man spricht dann von kumulierten Doppelbindungen:



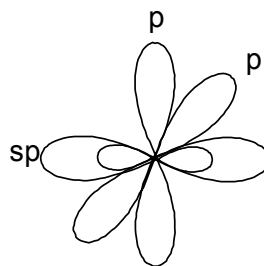
Da die beiden p-Orbitale senkrecht aufeinander stehen, sind auch die beiden Doppelbindungen und auch die terminalen CH₂-Fragmente jeweils senkrecht zueinander.

Es gibt auch kumulierte Doppelbindungen mit Heteroatomen, z.B. Keten.

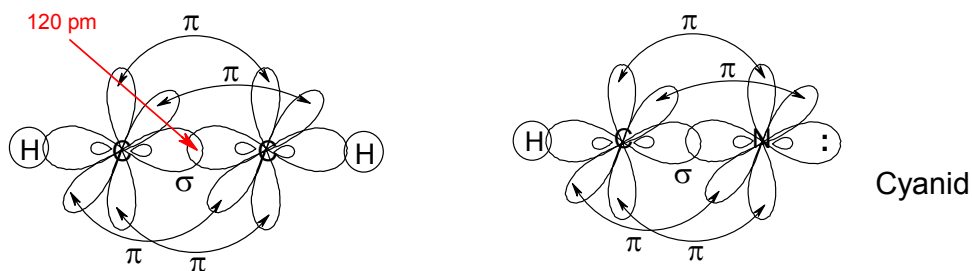


Die freien Elektronenpaare am Sauerstoff nehmen hier die gleiche Orientierung an wie die CH-Bindungen vorher.

Alkine enthalten eine Dreifachbindung. Ihre Namen enden alle mit "-in", engl. "yne". Die allgemeine Summenformel ist C_nH_{2n-2}.



Schließlich ist noch die Kombination von sp-Hybriden zu erwähnen, bei denen zwei Hybride aus dem s- und nur einem p-Orbital gebildet wird. Dieses ist linear (wie das p-Orbital), und die beiden verbliebenen p-Orbitale stehen dazu und jeweils zueinander senkrecht.



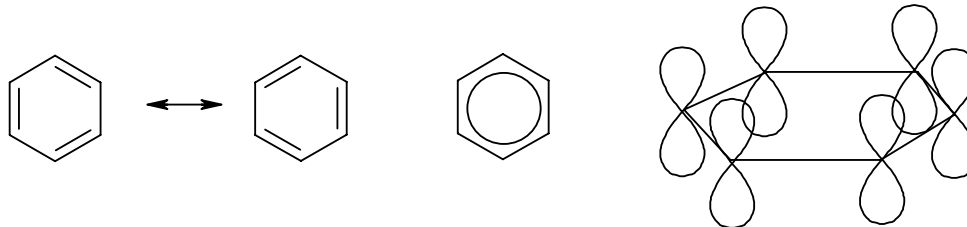
Es werden neben der σ -Bindung zwei π -Bindungen erzeugt, deren Ebenen senkrecht aufeinander stehen. Damit erhalten wir eine Dreifachbindung, und das Molekül, C₂H₂, Ethin oder Acetylen, ist linear; Bindungswinkel 180°.

Eine Dreifachbindung mit Sauerstoff ist in einem Neutalmolekül nicht möglich, da O nur zwei Valenzen hat. Dagegen kann Stickstoff mit seinen drei Valenzen eine C≡N-Dreifachbindung ausbilden. Das einfachste Molekül ist dann H–CN mit einem freien Elektronenpaar am N.

Um trotz der Vielfalt von Atomen, die in einem Molekül vorhanden sein können, noch übersichtliche Strukturformeln zu schreiben, bedient man sich einer Vereinfachung. Man verzichtet auf das Elementsymbol „C“, wenn es sich um Kohlenstoff handelt. Dann bedeutet in einer Formel jeder Eckpunkt, an dem sich zwei oder mehr Bindungen treffen, ein solches C-Atom. Außerdem verzichtet man auf die explizite Notierung der Wasserstoffatome; es sei denn, man will speziell auf ein solches H-Atom hinweisen. Die jeweilige Zahl der H-Atome an einem C ergibt sich dann zu (4 – n), wenn n die Zahl der an diesem C befindlichen Bindungen ist.

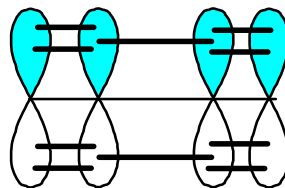
Aromatizität

Aromaten sind ungesättigte cyclische Verbindungen, bei denen sich die π -Elektronen zu einem Ring zusammenschließen. Dadurch entsteht eine π -Elektronen-Delokalisation, die alle Bindungen im Ring gleichwertig macht. Der Prototyp eines Aromaten ist Benzol (Benzen):



Hückel-Regel

Der Zustand der Aromatizität ist ein Sonderfall von Konjugation von Doppelbindungen. Unter konjugierten Systemen versteht man Verbindungen mit π -Bindungen, die jeweils nur durch eine σ -Bindungen (Einfachbindung) von einander getrennt sind (s.o.). In solchen Fällen ist eine Wechselwirkung der π -Orbitale über die dazwischen liegende Einfachbindung möglich (Delokalisation), was zu einer Erniedrigung der Gesamtenergie (günstig) führt. Dies lässt sich wie folgt symbolisieren:

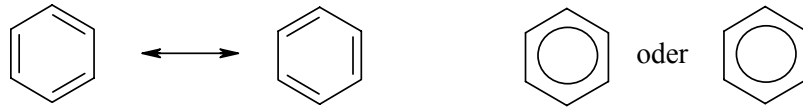


Diese stabilisierende Wechselwirkung äußert sich u.a. darin, dass die dazwischen liegende Einfachbindung signifikant verkürzt ist.

Der durch Konjugation erzielbare Energiegewinn kann unter besonderen strukturellen Bedingungen noch weiter vergrößert werden. Diese Bedingungen sind in **aromatischen Molekülsystemen** erfüllt; sie müssen aber der **Hückel-Regel** gehorchen:

- Es muss sich um **cyclisch-konjugierte** Systeme handeln, d. h. die konjugierten π -Elektronensysteme müssen einen in sich geschlossenen Ring bilden.
Notabene: Es geht hier um die π -Elektronen, nicht um die Atome selbst (siehe unten)!
- Die Zahl der π -Elektronen muss der allgemeinen Formel " **$4n + 2$** " entsprechen, wobei n eine laufende ganze Zahl ist ($n = 0, 1, 2 \dots$) ist.
Notabene: n ist eine Laufzahl, nicht die Anzahl der Ringe, aus dem sich das aromatische System zusammensetzt! Diese beiden Zahlen sind zwar meist gleich, können aber auch unterschiedlich sein (siehe unten).
- Das gesamte aromatische System muss **planar** (eben) sein. (Diese Bedingung ergibt sich aus den beiden ersten von selbst.)

Das klassische Beispiel für ein aromatisches System ist Benzol (Benzen, C_6H_6):

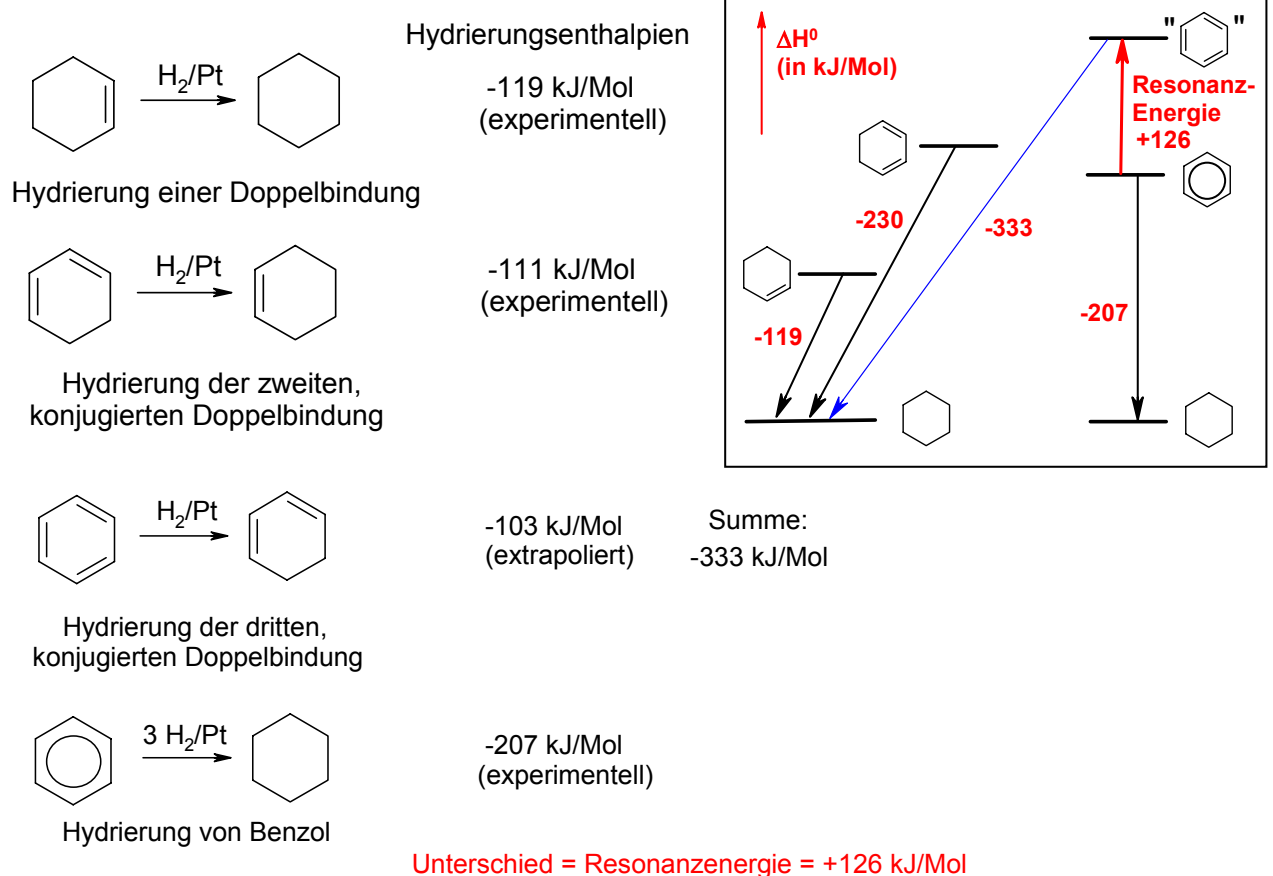


Die Delokalisation geht hier so weit, dass nicht mehr zwischen Einfach- und Doppelbindungen unterschieden werden kann; alle Bindungen sind exakt gleich lang (139 pm). Dieser Zustand kann durch einfache Valenzstrichformeln nicht mehr dargestellt werden. Man weicht auf die Zeichnung mesomerer Grenzstrukturen aus, kann diese Delokalisation aber auch durch einen (gestrichelten) Kreis innerhalb des Sechsrings symbolisieren.

Abschätzung der Resonanzenergie des Benzols:

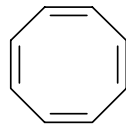
Man kann die Resonanzenergie auf Grund der Aromatisierung des Benzols abschätzen, indem man die Hydrierungsenthalpie (ΔH^0) des Benzols mit dem berechneten Wert für ein hypothetisches Cyclohexatrien (Sechsring mit drei lokalisierten Doppelbindungen; sprich: nicht aromatisch) vergleicht:

Bei der katalytischen Hydrierung (am Platinkontakt) werden die angegebenen Hydrierungswärmen frei; der dritte Wert ist nur extrapoliert, das ein Cyclohexatrien mit isolierten Doppelbindungen nicht existiert.



Bei der Hydrierung werden also etwa 126 kJ/Mol weniger Energie frei als erwartet, um diesen Betrag ist das reale Benzol also stabiler als das hypothetische Cyclohexatrien (Resonanzenergie).

Eine **cyclisch-konjugierte, aber nicht aromatische Verbindung** ist Cyclooctatetraen, C_8H_8 :



Cyclooctatetraen ist nicht aromatisch, weil es nicht der Hückel-Regel entspricht; n ist nicht ganzzahlig:

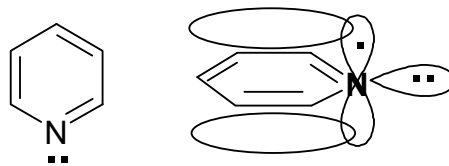
$$4n + 2 = 8 \quad \Rightarrow \quad n = 3/2$$

In der Tat ist Cyclooctatetraen auch nicht planar, sondern nimmt eine Bootkonformation ein:



Aromatische Moleküle unterscheiden sich auch in ihrem chemischen Verhalten von Olefinen.

Da es bei der Aromatizität ausschließlich um die π -Elektronen geht und nicht um die Atome selbst, sind Aromaten keineswegs auf Carbocyclen beschränkt, also solche Ringsysteme, die nur aus Kohlenstoffatomen bestehen. Einzelne oder mehrere Atome können auch Heteroatome sein, wobei meistens N, O und S in Frage kommen. **Wichtig ist nur:** Die beteiligten Atome müssen sp^2 -hybridisiert sein. Die sp^2 -Hybridorbitale bilden dann die σ -Bindungen, und das dazu senkrecht orientierte p-Orbital steht für die π -Bindungen, d. h. für das aromatische System, zur Verfügung.

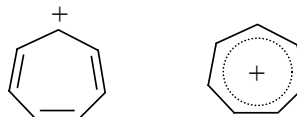


Ein prominentes Beispiel ist Pyridin, C_5H_5N . Hier besetzt das freie Elektronenpaar ein sp^2 -Hybridorbital, liegt also innerhalb der Ringebene, während sich ein einzelnes Elektron im p-Orbital befindet. Damit ergeben sich wie im Benzol sechs π -Elektronen für das aromatische System.

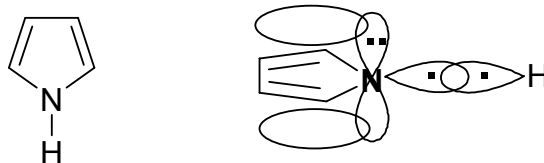
Zusätzliche Erläuterungen zur Definition der Hückel-Regel

Zur Regel (a): Es geht hier um die π -Elektronen, nicht um die Atome selbst (siehe unten)!

Die Zahl der π -Elektronen und der Ringatome kann unterschiedlich sein, z. B. im Cycloheptatrienyl-Kation ($C_7H_6^+$):



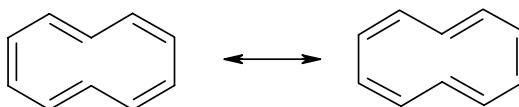
Der Ring ist **sieben**gliedrig, aber das Ion besitzt nur **sechs π -Elektronen**. Am siebten Atom (positiv geladen) ist das π -Orbital unbesetzt!



Ein zweites Beispiel ist der Stickstoff-Heterocyclus Pyrrol, C_4H_5N . Auch hier ist der Stickstoff sp^2 -hybridisiert. Um aber trotz der nur **fünf Ringatome sechs π -Elektronen** für das aromatische System zu erreichen, stellt der Stickstoff sein freies Elektronenpaar im p-Orbital zur Verfügung. Das fünfte Elektron befindet sich nun in einem sp^2 -Hybridorbital und bildet die N-H-Bindung.

Zur Regel (b): n ist eine Laufzahl, nicht die Anzahl der Ringe, aus dem sich das aromatische System zusammensetzt! Diese beiden Zahlen sind zwar meist gleich, können aber auch unterschiedlich sein.

[10]-Annulen ($C_{10}H_{10}$), auch: (Z,Z,E,Z,E)-Cyclodecapentaen, ist eine **monocyclische** Verbindung mit einem zehngliedrigen Ring. Sie besitzt **10 cyclisch-konjugierten π -Elektronen**:



Es ist aromatisch, weil es der Hückel-Regel entspricht, aber $n = 2$!

Es gibt auch Fälle mit $n = 0$, z.B. das Cyclopropenylkation ($C_3H_2^+$) mit **zwei cyclisch-konjugierten π -Elektronen** in drei p-Orbitalen (C^+ ist sp^2 -hybridisiert!).

