Vorwort

Die Idee für dieses Buch entstand in einem Chemie Leistungskurs der Klasse 12, an der Max-Beckmann-Schule, einem Oberstufengymnasium in Frankfurt am Main, in dem das Thema Reaktionsmechanismen in der Kohlenstoffchemie eine zentrale Rolle spielte. In diesem Kurs wurden die auch für das „Zentralabitur“ relevanten Themen wie auch Aufgabenstellungen der vergangenen Abiturprüfungen in Hessen erarbeitet und zusammen mit den Schülerinnen und Schülern zu Papier gebracht. Moderne Aspekte der organischen Chemie wurden durch die Verwendung von moderner Fachliteratur eingebracht, besonders bei der Einbindung eines einfachen anschaulichen wellenmechanischen Atommodells zur Erklärung von Reaktionsmechanismen.

Ich danke den Schülerinnen und Schülern für die wertvollen Diskussionen, auch meiner Frau und meinem Sohn danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

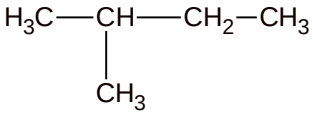
Reaktionsmechanismen in der Schule

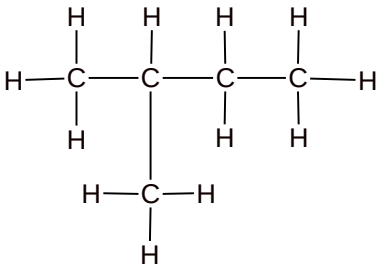
1. Reaktionen von Kohlenwasserstoffen (Alkane, Alkene, Alkine, Benzol (Benzen) und Derivate)

Kasten 1

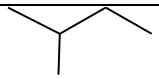
Alternativ zu den meist in der Schule gebräuchlichen Formelschreibweisen: Lewisformeln, Halbstrukturformeln kann die Kurzschreibweise, welche heute in der Wissenschaft praktisch nur noch gebräuchlich ist, angewendet werden. Hier Beispiele aus aktuellen Abituraufgaben von Hessen.

Die Enden der Bindungsstriche markieren jeweils ein C-Atom in einer Kette. Ist der Bindungsstrich endständig, so bedeutet er eine CH_3-Gruppe (primäres C-Atom), ist er mittig eine CH_2-Gruppe(sekundäres C-Atom), mittig verzweigt, eine CH-Gruppe (tertiäres C-Atom), quartäre C-Atome werde als rechtwinkliges Kreuz gezeichnet, z. B. 2.2-Dimethylpropan. Alle nicht Kohlenstoff- oder Wasserstoffsubstituenten werden mit dem Elementsymbol ergänzt, auch funktionelle Gruppen, wie z. B. die Hydroxyd- oder Aminogruppe.

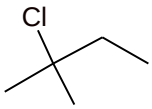




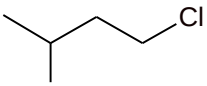
Halbstrukturformel Strukturformel nach Lewis



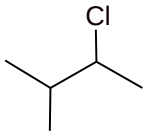
2-Methylbutan



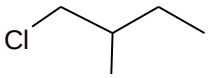
2-Chlor-2-methylbutan



1-Chlor-3-methylbutan

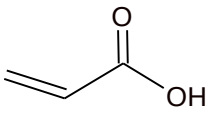


2-Chlor-3-methylbutan

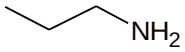


1-Chlor-2-methylbutan

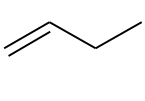
Kurzschreibweisen aller Isomere, die bei der Chlorierung von 2-Methylbutan entstehen. (Abiturprüfung Hessen Leistungskurs, Vorschlag A, 2010).
Weitere Beispiele:



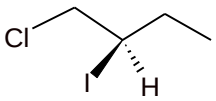
Propensäure (Acrylsäure)



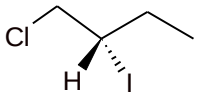
1-Aminopropan

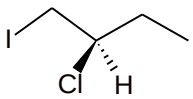


But-1-en



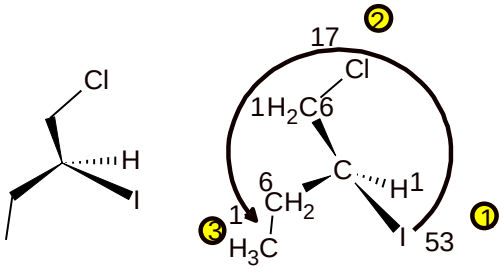
1-Chlor-2-iodbutan





2-Chlor-1-iodbutan

Auch Stereoisomerie kann so dargestellt werden. Das Iodatom in 1-Chlor-2-iodbutan steht oben nach vorn aus der Papierebene, es kann aber auch nach hinten stehen. Es entstehen Enantinomere, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten.
(Kurzschreibweisen der Strukturen in Abituraufgaben Hessen)



Die Überführung in die Fischer-Projektion ist hier nicht sinnvoll. Anstelle kann die RS-Nomenklatur verwendet werden. Es wird für alle Substituenten eine Rangordnung erstellt, welche sich nach den Substituenten um das chirale C-Atom richtet. Je höher

deren Ordnungszahl, desto höher ist ihr Rang (Priorität). In unserem Beispiel ist es das Iodatom mit der höchsten Priorität, dann kommt die CH_2Cl-Gruppe, dann die Ethylgruppe, schließlich das H-Atom. Jetzt wird das Molekül so gedreht, dass der Substituent mit der niedrigsten Priorität – hier der Wasserstoff - nach hinten weist, die drei übrigen Substituenten zeigen dann nach vorn. Man dreht nun vom Substituenten mit der höchsten Priorität zu dem mit der niedrigsten. Geht das im Uhrzeigersinn, so ist das die R- (rectus), ansonsten die S-Konfiguration (sinister).

Mit dieser Kurzschreibweise kann viel Zeit beim Zeichnen gespart werden. Es gibt ein Programm Chemsketch 12 als Freeware unter www.acdlabs.com .

Die radikalische Substitution (S_R)

Eine Möglichkeit zur Synthese von Halogenalkanen ist Alkane mit Halogenen unter Lichteinfluss (kurzwelliges sichtbares oder langwelliges UV-Licht) zur Reaktion gebracht. Halogenalkane werden als Lösungsmittel verwendet und sind Ausgangsstoffe für organische Synthesen. In der Regel wird in der Schule mit Brom gearbeitet.

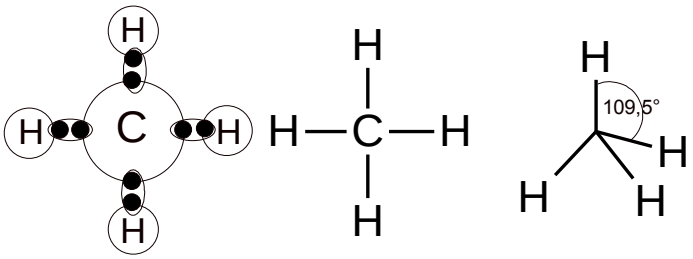
Die Reaktion:

Dabei wird nicht nur endständig bromiert, sondern statistisch können alle Monobromsubstitutionsprodukte entstehen. Je nach Verhältnis Kohlenwasserstoff zu Brom können auch mehrfach substituierte Bromkohlenwasserstoffe vermehrt entstehen.
Der Bromwasserstoff entweicht bei der Reaktion gasförmig und kann mit feuchtem Indikatorpapier nachgewiesen werden.

Kasten 2
Die VSEPR („Valence Shell Electronic Pair Repulsion“ Theory)
Valenz-Elektronenpaar-Abstoßungs-Modell

Wenn man von einem einfachen Schalenmodell eines Atoms ausgeht, hat z. B. das Kohlenstoffatom auf der 2. Schale (Valenzschale) 4 einzelne Elektronen. Diese können Elektronenpaarbindungen mit Atomen bilden, die ebenfalls einzelne ungepaarte Elektronen besitzen. So die einfache Bindungstheorie, die Auskunft darüber gibt, warum überhaupt Moleküle aus verschiedenen oder gleichen Atomen gebildet werden. Durch das Paaren von Elektronen werden diese beiden Bindungspartnern zugeordnet und es wird in der Regel damit die Schale des nächstfolgenden Edelgases (bei Kohlenstoffatomen die des Neonatoms) erreicht („Edelgasschale“, „Oktettregel“), was einen günstigeren Zustand als den atomaren bedingt.

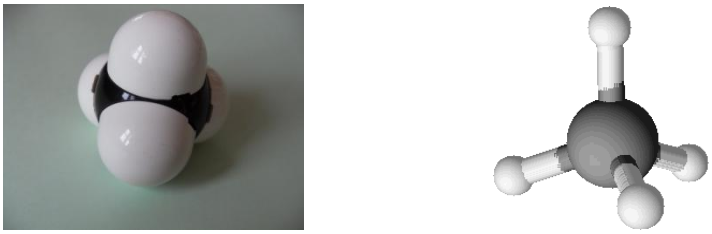
Durch eine einfache Annahme, dass sich Valenz-Elektronenpaare in einem Molekül möglichst so abstoßen, dass in allen Fällen ein möglichst kleiner Abstand (Bindungswinkel) dieser entsteht, erhält im Fall von z. B. Kohlenwasserstoffmolekülen das Tetraedermodell mit Bindungswinkeln von 109,5 °.



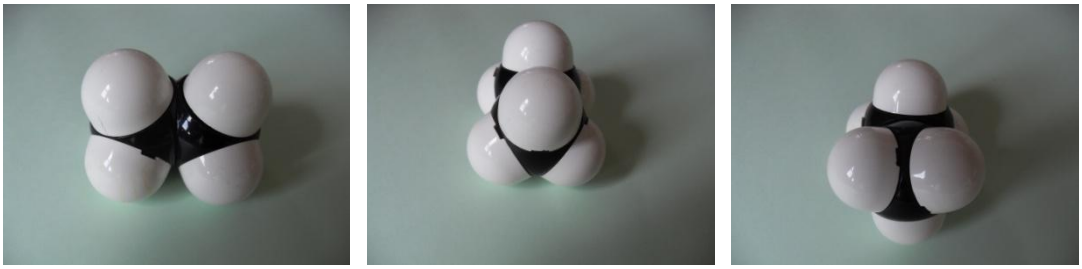
„Lewisformel“ „Tetraedermodell“

Auch andere Moleküle, wie z. B. das Wassermolekül, lassen sich so räumlich darstellen, allerdings wird das Tetraeder verzerrt, da die nichtbindenden („freien“) Elektronenpaare einen größeren Platzbedarf am zentralen Atom haben als die zwischen zwei Atomen lokalisierten bindenden.

Da die OH-Bindungen polar sind, erhält man hier auch eine Erklärung der Dipol-Eigenschaften des Wassermoleküls.



„ spacefill“ und „balls and sticks“- Modell des Methanmoleküls

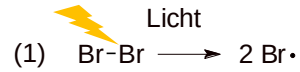


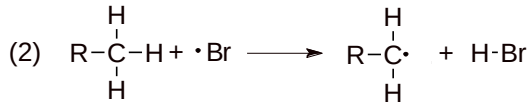
A A B

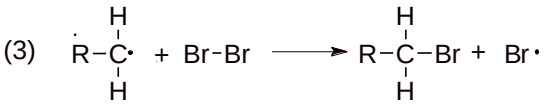
Ethan A in der verdeckten („eclipsed”) oder B gestaffelten Konfiguration („staggered”)

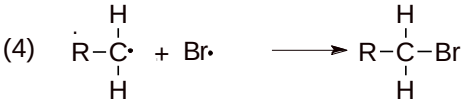
Der Reaktionsmechanismus:
Bei der Reaktion handelt es sich um eine radikalische Substitution (S_R), welche durch Licht induziert wird. Kohlenwasserstoffe sind sehr reaktionsträge, weil das C-Atom durch Wasserstoffatome abgeschirmt ist. Das bedeutet, es bedarf einer hohen

Aktivierungsenergie, die von kurzwelligem Licht durch Bildung von Bromradikalen aufgebracht wird, um eine deutliche Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen (Foto-Katalyse).



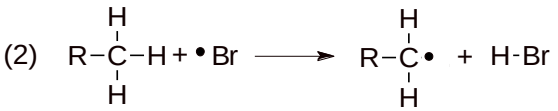


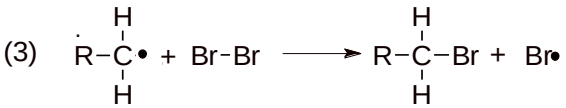




Bei der Formulierung bezeichnet man zunächst den Teil des Moleküls, der nicht reagiert, mit R= Rest. Reaktion (1) ist die Spaltung des Brommoleküls mit Hilfe von z. B. Sonnenlicht. Es entstehen zwei Bromradikale mit ungepaarten Elektronen (homolytische Spaltung der Bindung). Diese greifen die C-H-Bindung an und bilden mit dem Wasserstoffatom Bromwasserstoff (2). Es entsteht ein Alkylradikal, welches unabhängig von Licht wieder Brommoleküle homolytisch spalten kann (3). Dadurch wird ein Bromalkan und ein neues Bromradikal gebildet. Diese Reaktionsfolge bezeichnet man als Kettenreaktion. Treffen zwei Radikale aufeinander, so erfolgt ein Kettenabbruch (Rekombination)(4). Dies können sowohl ein Alkyl- und Bromradikal, zwei Brom-, als auch zwei Alkyl-Radikale sein, die rekombinieren.

Im Prinzip könnte man meinen, dass sich ein Kohlenwasserstoff mit allen Halogenen nach dem gleichen Mechanismus umsetzen lässt. Ist dies möglich? In der Literatur wird beschrieben, dass nur Chlor und Brom radikalisch nach diesem Mechanismus Wasserstoffatome in Alkanen substituieren, Iod jedoch nicht. Fluor als das reaktivste Halogen liefert neben Substitutions- auch Zersetzungsprodukte von Alkanen mit Spaltung der C-C-Bindung.
Eine Erklärung darüber, dass Iodatome nicht Wasserstoffatome in Alkanen radikalisch substituieren können, liefert die Energiebilanz der Reaktion. Dazu werden für die Kettenfortpflanzungsreaktionen (2 und 3), welche ja die lichtunabhängige Reaktionen sind, die Energiebilanz ($\Delta_R H^0$) aus den mittleren Bindungsenergien (ΔH^0_{Diss}) berechnet.





Spaltung der C-H Bindung: ΔH^0_{Diss} = 440 kJ/mol; Bildung der H-Br-Bindung: ΔH^0_{Diss} = 364 kJ/mol
Spaltung der Br-Br Bindung: ΔH^0_{Diss} = 193 kJ/mol; Bildung der C-Br-Bindung: ΔH^0_{Diss} = 297 kJ/mol
Für die Bilanz werden nun die Energien der Bindungsbildungen von denen der Bindungsbrüche substrahiert:

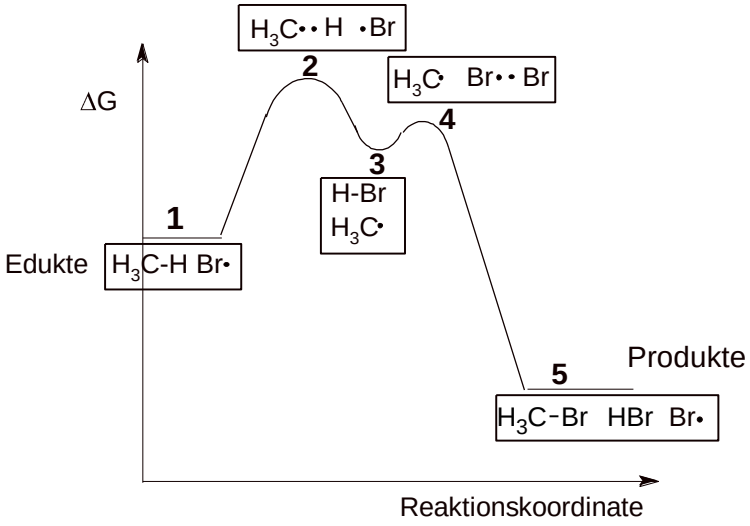
$\Delta_R H^0$ = ΔH^0_{Diss} (Bindungsbrüche) - ΔH^0_{Diss} (Bindungsbildung) = (440 kJ/mol +193 kJ/mol) – (364 kJ/mol + 297 kJ/mol) = **-28 kJ/mol**

Für die Iodierung ergibt sich:
Spaltung der C-H Bindung: ΔH^0_{Diss} = 440 kJ/mol; Bildung der H-I-Bindung: ΔH^0_{Diss} = 297 kJ/mol
Spaltung der I-I Bindung: ΔH^0_{Diss} = 151 kJ/mol; Bildung der C-I-Bindung: ΔH^0_{Diss} = 239 kJ/mol
$\Delta_R H^0$ = ΔH^0_{Diss} (Bindungsbrüche) - ΔH^0_{Diss} (Bindungsbildung) = (440 kJ/mol +151 kJ/mol) – (239 kJ/mol + 297 kJ/mol) = **+55 kJ/mol**
Aus dieser Bilanzierung kann geschlossen werden, dass die Iodierung eine endotherme, die Bromierung eine exotherme Reaktion ist.
Streng genommen sagt die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^0$ allein nichts über den freiwilligen Verlauf der Reaktion aus sondern nur die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^0$ ($\Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T\,\Delta_R S^0$). Allerdings ist bei dieser Reaktion die Entropieänderung $\Delta_R S^0$ nicht maßgeblich.

Allgemein kann man voraussagen, dass in der Regel die meisten Reaktionen so ablaufen, dass aus weniger polaren Strukturen stärker polare Strukturen entstehen.

Zur Abschätzung kann die obige Energiebetrachtung dienen oder einfacher die Betrachtung der Elektronegativitätsdifferenzen der an der Bindungsspaltung und Bildung beteiligten Atome.
Für obiges Beispiel gilt: Br-Br: ΔEN = **0**; C-H: ΔEN = 2,55-2,2 = **0,37**; C-Br: ΔEN = 2,96-2,55 = **0,41**; H-Br: ΔEN = 2,96-2,2 = **0,74**
Für die Iodierung ergeben sich weitaus weniger polare Strukturen nach diesen Elektronegativitätswerten: I-I: ΔEN = **0**; C-H: ΔEN = 2,55-2,2 = **0,37**; C-I: ΔEN = 2,66-2,55 = **0,11**; H-I: ΔEN = 2,66-2,2 = **0,46**
(Elektronegativitätswerte nach Pauling)

Energiediagramm des Reaktionsverlaufs:
Jede Reaktion muss aktiviert werden, um eine Aktivierungsbarriere zu überwinden, es muss Energie zunächst zugeführt werden. Das gilt auch für die beiden postulierten Teilreaktionen. Zuerst muss ein Bromradikal gebildet werden (1), dann die C-H-Bindung unter Bildung des Alkylradikals gespalten werden. Diese Schritte erfordern Energie (Aktivierungsenergie). Die Reaktion läuft über einen Übergangszustand (2), bei dem die eine Bindung noch nicht gespalten, die andere noch nicht geknüpft wurde. Das Alkylradikal ist energiereicher als das Alkan (3). Dann kommt der zweite Schritt der Kettenfortpflanzung (4). Wieder geht es über einen Übergangszustand, der aktiviert werden muss, allerdings entsteht eine etwas niedrigere Aktivierungsbarriere. Dann geht es unter Freisetzung von Energie zu den Produkten (5). Die Gesamtreaktion ist exotherm.
Die Reaktion von Alkanen mit Iod ist insgesamt endotherm. Also liegt das letzte Teilstück im Diagramm, die Energiewerte der Produkte höher als die der Edukte.

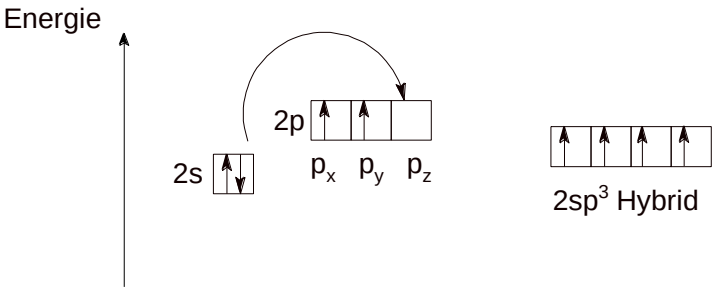


Die elektrophile Addition (A_E)

Völlig anders verläuft die Reaktion von Brom mit Alkenen. Versetzt man eine wässrige Bromlösung mit einem Alken, wird die rotbraune Lösung sofort entfärbt, das auf eine sehr schnelle Reaktion des Broms mit dem Alken hinweist, obwohl die Reaktion nur an der Grenzfläche Alken/Bromlösung stattfindet. Auch Iod, gelöst als „Anlagerungsverbindung“ (Lugolsche Lösung) mit Iodidionen (I_3^- bzw. I_5^-), reagiert - allerdings sehr langsam - unter Entfärbung. Wie ist dies zu erklären?

Ein vereinfachtes „Molecular Orbital“ Modell (MO Modell)

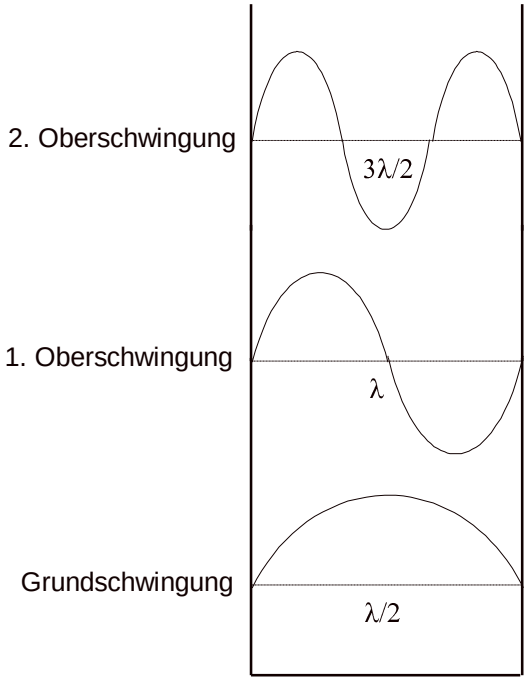
Zunächst müssen wir uns mit dem Atom- und Bindungsmodell in der Kohlenstoffchemie beschäftigen. Kohlenstoffatome sind vierbindig, d. h. sie betätigen vier Elektronenpaarbindungen. Nach der Elektronenkonfiguration ist dies nicht möglich. Die vier Elektronenpaarbindungen sind tetraedrisch verteilt mit Bindungswinkeln von 109,5°, wie aus dem „Valenz-Elektronenpaar-Abstoßungsmodell“ hervorgeht.
Das 2s-Niveau und die 2p-Niveaus liegen energetisch nicht weit auseinander. Ein Elektron des 2s-Niveaus wird in das leere 2p-Niveau überführt, das entstehende Hybridniveau befindet sich energetisch zwischen den beiden Niveaus. Die hier aufgewendete Energie bezeichnet man als Promotionsenergie. Nun sind vier einfach besetzte Niveaus entstanden, die 4 gleichwertige Elektronenpaar-Bindungen bilden können. Die Promotionsenergie wird durch die Bindungsenergie wieder mehr als kompensiert.



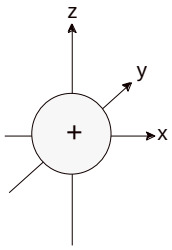
Beschreibung mit dem „Kästchenmodell“

Zu einer weitergehenden Erklärung ist es sinnvoll, eine einfache Darstellung des Orbitalmodells aus Erkenntnissen des wellenmechanischen Atommodells heranzuziehen.

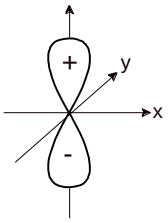
Das Elektron wird hier als stehende Welle mit zwei festen Enden als ψ- Funktion dargestellt. Der Schwingungszustand der stehenden Welle beginnend mit der niedrigsten Energie (unterster Energiezustand) wird als Grundschwingung bezeichnet. Elektronen mit höherer Energie stellen die 1., 2. ...usw. Oberschwingung dar. Betrachtet man diese möglichen Schwingungszustände des Elektrons, so erhält man für die Grundschwingung keinen, die 1., 2.,.....Oberschwingung einen bzw. drei Knoten.



Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons wird mit ψ^2 bezeichnet und beschreibt das Orbital als Raum, in dem sich das jeweilige Elektron befindet. Da Atome dreidimensional sind, werden in einer dreidimensionalen Darstellung die Knoten zu Knotenflächen, in denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der stehenden Welle Elektron null ist.
Die untersten (energieärmsten) Niveaus sind kugelsymmetrisch (s-Orbital, keine Knotenfläche), die höheren p-Orbitale im kartesischen Koordinatensystem achsensymmertisch (eine Knotenfläche) angeordnet.
Neben der Knotenfläche wird einem Orbital ein Vorzeichen zugeordnet, die sich auf das Vorzeichen der Wellenfunktion in diesem Bereich bezieht:

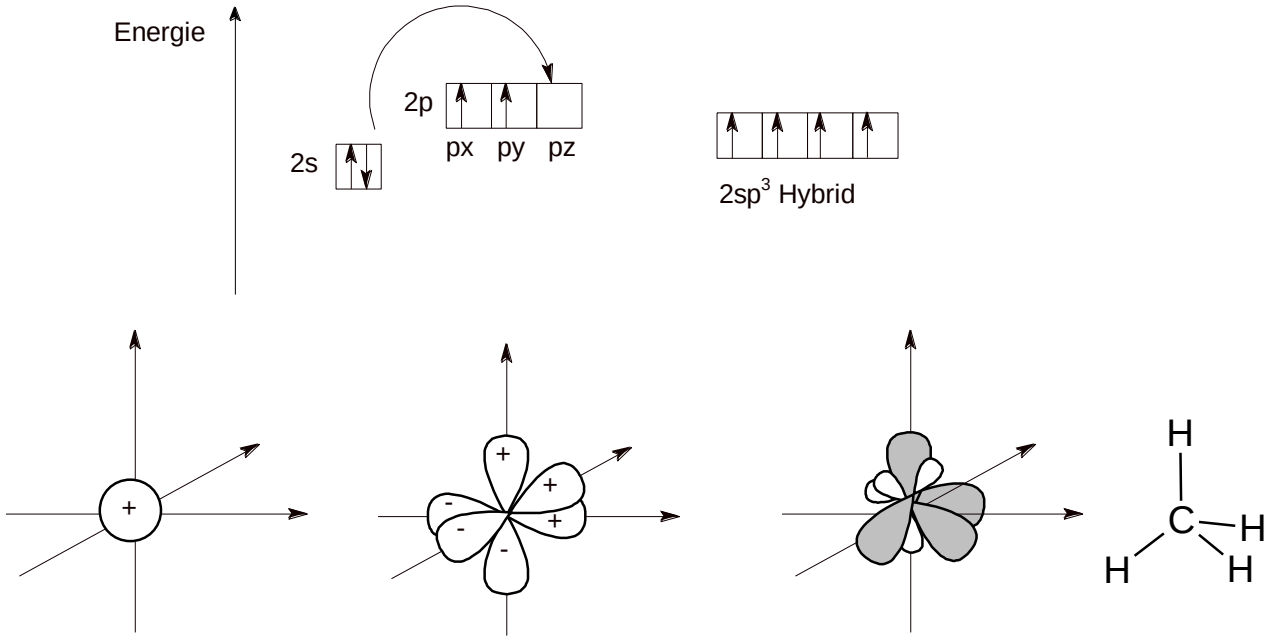


s-Orbital



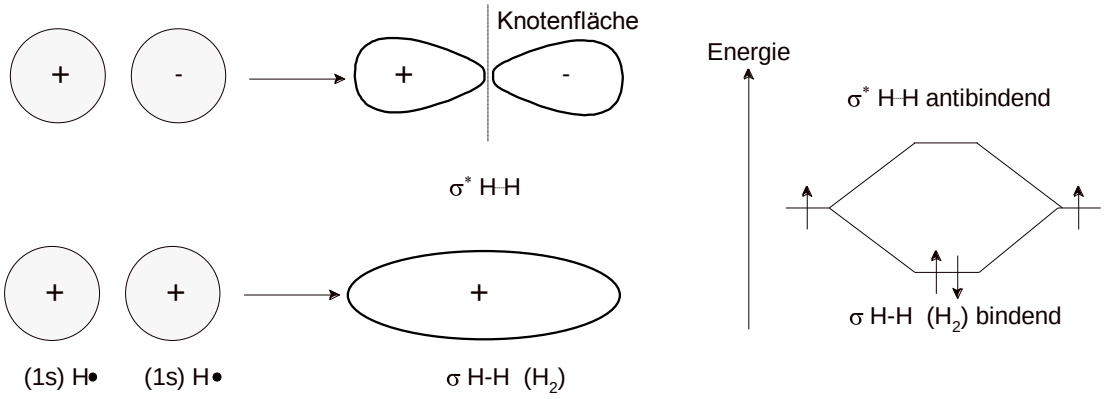
p-Orbital

Die Hybridisierung im wellenmechanischen Atommodell stellt sich vereinfacht so dar:

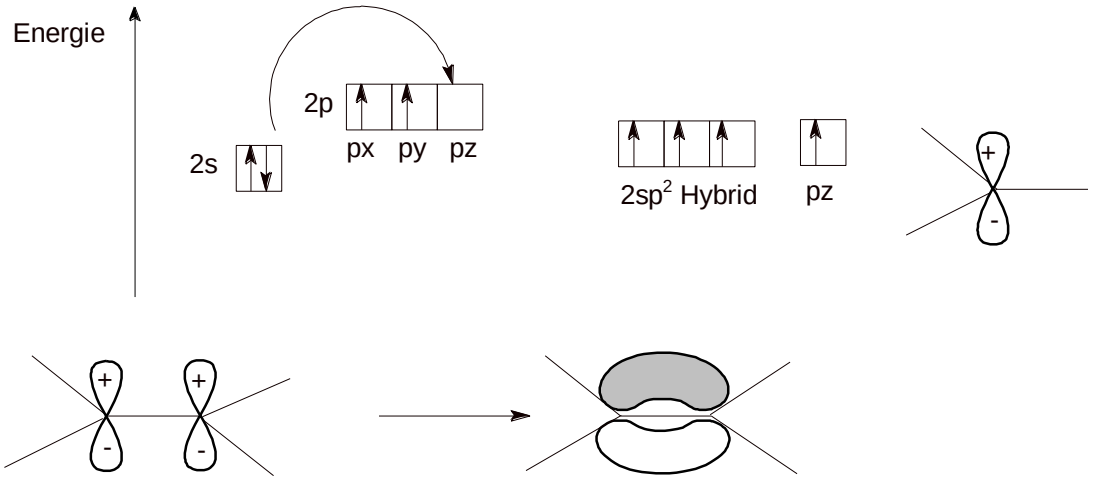


Aus den s- mit den p-Orbitalen werden vier energetisch gleichwertige Hybridorbitale gebildet, die tetraedrisch im Raum angeordnet sind . Eine optimale Bindungsmöglichkeit zu vier anderen Atomen ist dadurch gegeben.
Kohlenwasserstoffe sind durch dieses Tetraedermodell charakterisiert, sie sind zum Beispiel reaktionsträge, weil das C-Atom durch die H-Atome abgeschirmt ist und damit einer Reaktion entzogen ist, wie auch schon vorher anhand der VSEPR-Theorie dargestellt wurde.

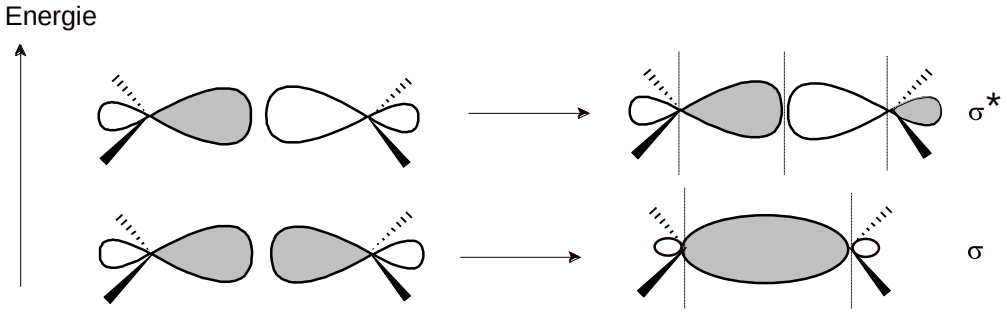
Bindungen zwischen Atomen entstehen in diesem Modell durch Überlappung der Atomorbitale zu Molekülorbitalen. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten, die Orbitale haben gleiches oder aber verschiedenes Vorzeichen. Im ersten Fall entsteht eine konstruktive Überlappung im zweiten eine destruktive mit einer Knotenfläche. Den ersten Fall nennt man bindend (energieärmer als der atomare Zustand), den zweiten antibindend (energiereicher als der atomare Zustand). So bleibt die Zahl der Orbitale auch im Molekül erhalten.



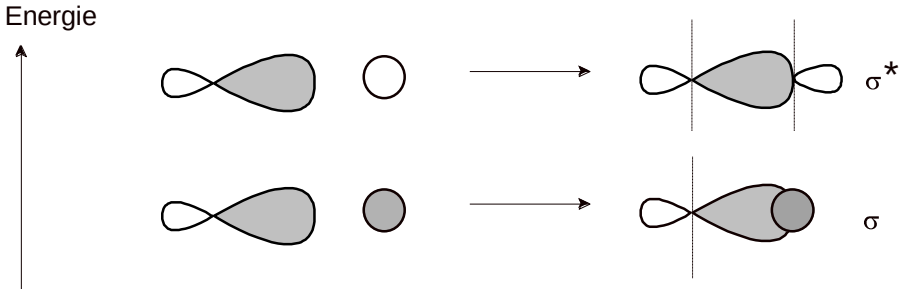
Im Ethenmolekül müssen nun zwei Bindungen zwischen den C-Atomen betätigt werden. Daraus folgt eine andere Hybridisierung (sp^2) mit einem nichthybridisierten pz-Orbital, das oberhalb und unterhalb der C-C-Bindung eine weitere Bindung betätigen kann.



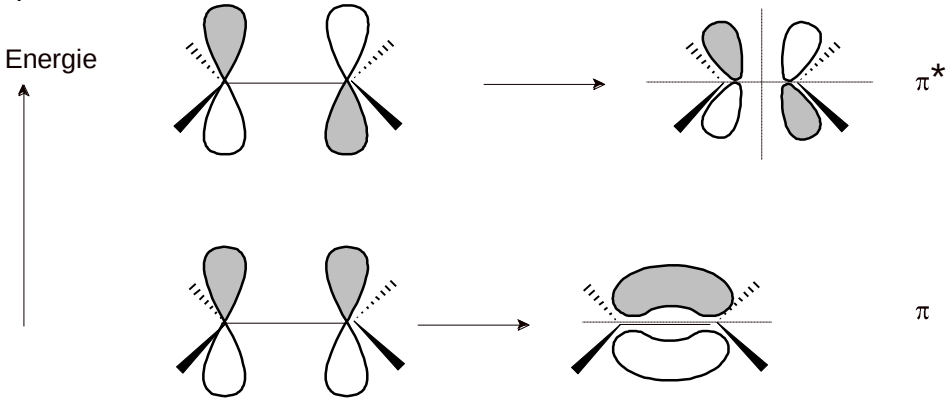
Entwicklung des MO Modells des Ethen



Die C-C σ-Bindung entsteht durch konstruktive Überlagerung der sp^2 Hybridorbitale der Kohlenstoffatome. Orbitale mit gleichem Vorzeichen der Wellenfunktion bilden ein bindendes Elektronenpaar, solche mit verschiedenem ein höherenergetisches nichtbindendes. Letzteres hat eine Knotenebene mehr.



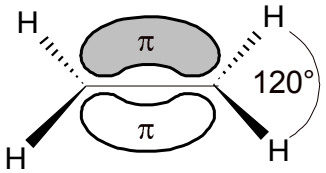
Die C-H σ-Bindung entsteht durch konstruktive Überlagerung eines Kohlenstoff-sp^2-Hybridorbitals mit einem 1s Orbital des H-Atoms.

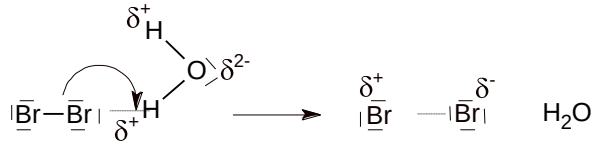


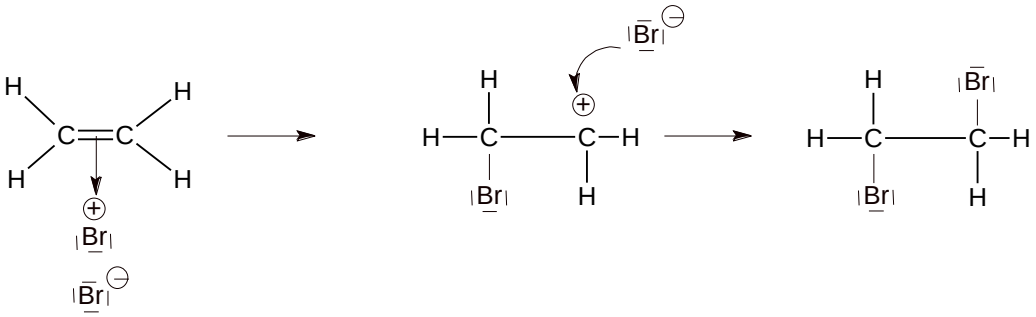
Das sp^2-hybridisierte C-Atom bildet drei Bindungen in einer Ebene mit Bindungswinkeln von 120°, senkrecht dazu stehen die pz-Orbitale und überlappen oberhalb und unterhalb der σ-Bindung. Diese wird als π-Bindung bezeichnet.

Schaut man sich dieses Modell an, so erklärt dieses, dass die C-Atome weniger abgeschirmt sind, die π-Elektronen ragen weit heraus und können leicht mit einem positiven Teilchen (Elektrophil) reagieren, ohne dass weitere Bindungen getrennt werden müssen. Dies erklärt die schnellere Reaktion, da die Aktivierungsschwelle stark herabgesetzt wird.

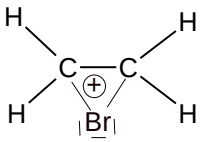
Ethen („ Spacefill“)





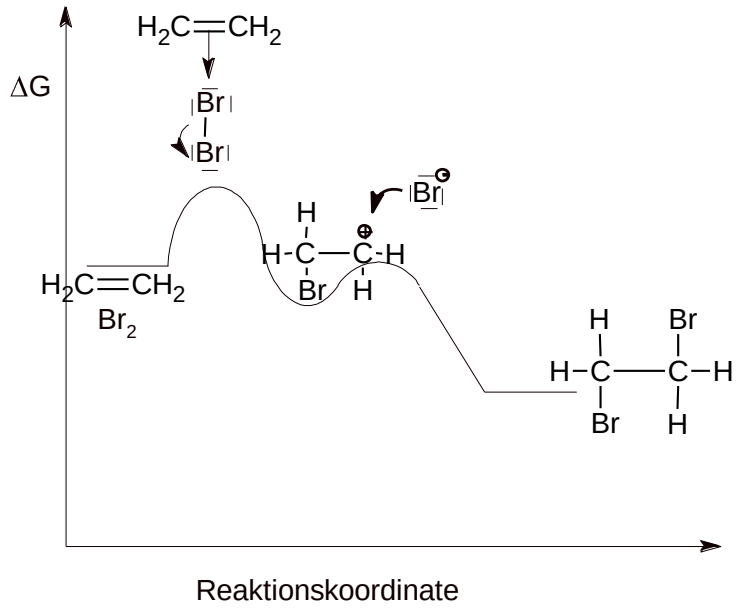


π–Komplex σ-Komplex



Bromoniumion

Zunächst wird das Brommolekül durch die polare Struktur des Wassermoleküls und Anlagerung an die Doppelbindung polarisert schließlich heterolytisch gespalten. Das gebildete Brom-Kation ist das Elektrophil, das Alken mit seinen herausragenden Doppelbindungselektronen das Nukleophil und bildet den π–Komplex, im zweiten Schritt greift das Bromidion das positive C-Atom nukleophil von der Rückseite an und bindet sich. Es entsteht ausschließlich 1,2-Dibromethan.
Das Bromoniumion ist ein reales Zwischenprodukt beim Übergang vom π–Komplex zum σ-Komplex und eigentlich für die Stereoselektivität der Reaktion verantwortlich, da hier nur der nukleophile Angriff des Bromidions „von der Gegenseite“ erfolgen kann.



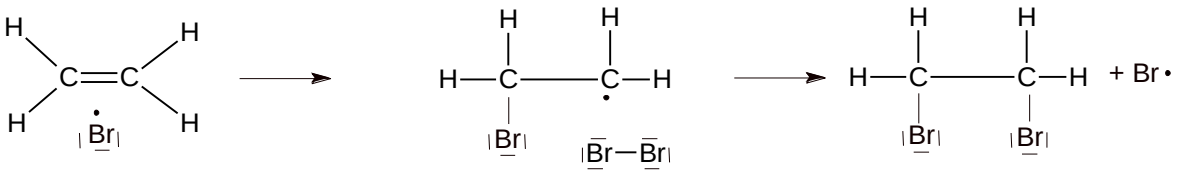
Energiediagramm der elektrophilen Addition

Der erste Übergangszustand ist die Bildung des π–Komplexes mit der heterolytischen Spaltung des Brommoleküls. Das stabilisierte Produkt ist das Carbokation (σ-Komplex), die letzte Barriere, der nukleophile Angriff des Bromidions, ist niedrig.

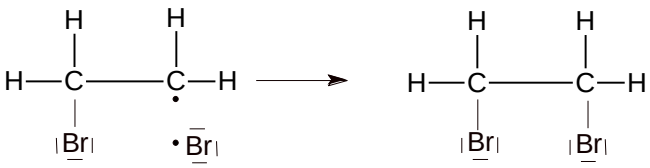
Die radikalische Addition (A_R)

Die obige Reaktion wurde mit wässrigen Lösungen der Halogene Brom und Iod (I_3^-) durchgeführt. Wassermoleküle sind an der Polarisierung des Halogenmoleküls beteiligt. Was passiert nun in nichtwässriger Lösung. Löst man Iod in Heptan so bildet sich eine rotviolette Lösung, die sich auch an Licht nicht verändert. Gibt man nun ein Alken zu dieser Lösung, so findet am Licht eine langsame Entfärbung statt, welche im Dunklen aber ausbleibt. Dies deutet auf eine Radikalreaktion hin. Auch mit Brom findet an Licht eine sehr schnelle Entfärbung statt: Iod und Bromradikale können die Doppelbindung angreifen, die Folge ist eine radikalische Addition (A_E).

Homolytische Spaltung der Bindung unter Lichteinfluss



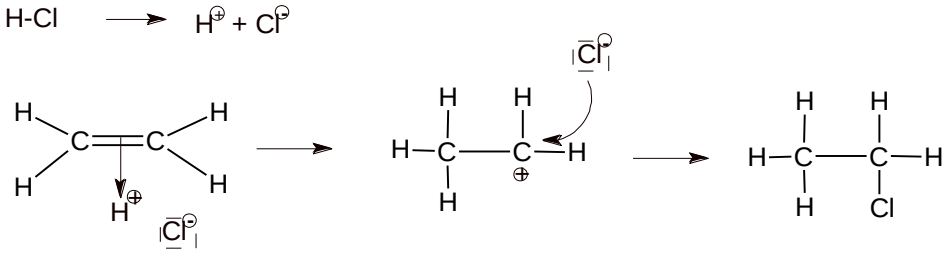
Kettenreaktion (Verlängerung)



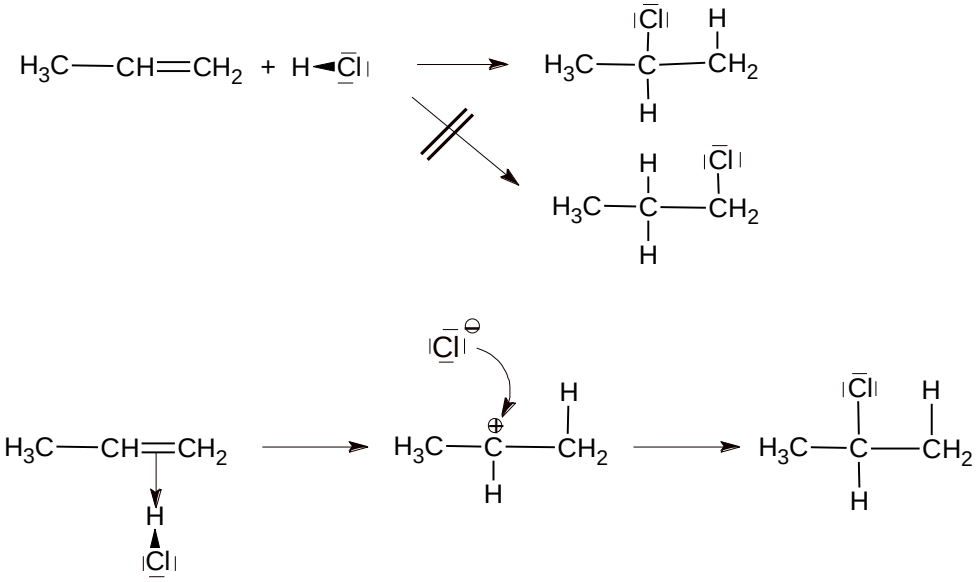
Eine der möglichen Kettenabbruchreaktionen

Weitere Abbruchreaktionen sind, die Rekombination zweier Bromalkylradikale.

Im Gegensatz zur radikalischen Substitution an Alkanen funktioniert - wenn auch langsam - die Iodierung von Alkenen. Verfährt man wie vorher und bilanziert die mittleren Bindungsenergien, so erhält man dafür eine Erklärung.
Die mittlere Bindungsenergie der C=C-Doppelbindung ist H^0 = 595 kJ/mol, die mittlere Bindungsenergie der C-C Einfachbindung H^0 = 348 kJ/mol, folglich müssen zur Spaltung der π–Bindung die Differenz der Bindungsenergien H^0_{diss} = 267 kJ/mol aufgewendet werden. Die C-I Bindung hat eine Bindungsenergie von 240 kJ/mol. Diese Energie wird zwei Mal erhalten, so dass die Reaktion exotherm ist. Außerdem ist die Aktivierungsenergie zur Spaltung der π–Bindung wesentlich geringer als die der σ-Bindung.
Nach dem Mechanismus der elektrophilen Addition verläuft auch die Reaktion von z.B. Chlorwasserstoff an Alkene. Im Chlorwasserstoff ist die heterolytische Spaltung des Moleküls in ein H^+-Ion und ein Cl^-- Ion durch die starke Polarität der Bindung vorgegeben.

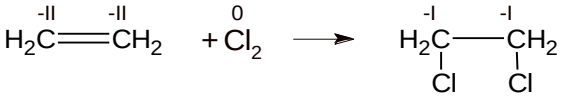


Die Markownikow-Regel
Bei einem unsymmetrisch substituierten Alken wie z. B. Propen könnten theoretisch zwei Isomere entstehen. Tatsächlich entsteht jedoch nur das symmetrische Produkt 2-Chlorpropan. Die Markownikow-Regel besagt, dass das Proton (Elektrophil) an das am wenigsten substituierte C-Atom bindet, bzw. an den kürzesten Seitenrest mit den meisten Wasserstoffatomen.
Wie ist dies zu erklären? Betrachten wir den σ-Komplex, so erkennt man, dass dieser auf beiden Seiten Methylgruppen trägt. Diese scheinen ihn zu stabilisieren, so dass dieser Zustand wahrscheinlicher ist. Solche Reaktionen streben meistens den energieärmsten und wahrscheinlichsten Endzustand an. (Siehe auch + I-Effekt, Kasten 5, Seite 28) Diese Reaktion ist **regioselektiv.**



Markownikow-Regel mit Markownikow-Produkt 2-Chlorpropan

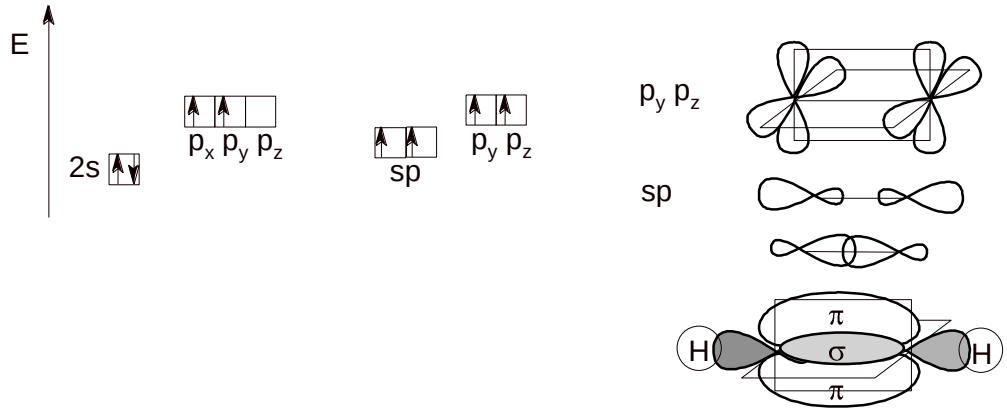
Die obige Reaktion von Halogenen mit Alkenen kann auch als Redoxreaktion beschrieben werden, z. B. im Ethen ändern die C-Atome die Oxidationszahl von –II nach –I, die Halogenatome von 0 nach –I.



Die Entfärbung einer Bromlösung ist ein Nachweis auf Doppelbindungen und damit auf einen ungesättigten Kohlenwasserstoff.

Elektrophile Addition an Alkine

In Alkinen besteht eine C-C- Dreifachbindung. Die C-Atome sind sp-hybridisiert. Neben der σ–Bindung gibt es zwei π–Bindungen aus p_y und p_z-Orbitalen gebildet.

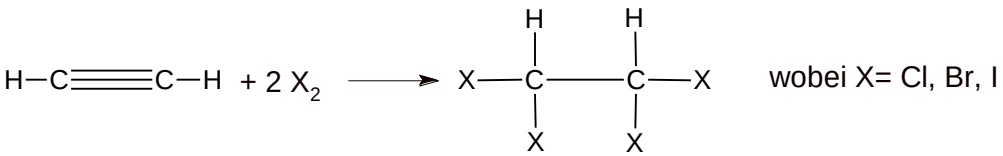


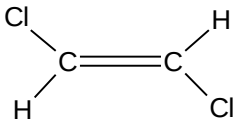
Die π-Bindungen aus den p_y-Orbitalen wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen.

Das Molekül ist linear gebaut. Die C-C-Bindungslänge ist gegenüber der Doppelbindung nochmals verkürzt. Ethin ist eine sehr schwache Säure, mit pKs = 22, um einiges schwächer als Wasser mit pKs = 15,76.

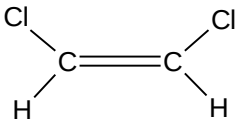
Die Reaktion mit Halogenen verläuft nach dem Mechanismus der elektrophilen Addition. Es können maximal zwei Halogenmoleküle pro Ethinmolekül addiert werden. Allerdings ist nur die Reaktion mit Chlor schnell, Brom reagiert sehr langsam, Iod kaum.

Ethin ist sehr reaktiv. Die H-Atome können gegen Metallatome ausgetauscht werden. Es entsteht z. B. das Silberacetylit (Knallsilber), ein Explosivstoff.





E-Dichlorethen

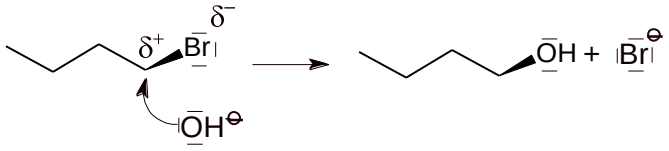


Z-Dichlorethen

Die Reaktion verläuft über ein Ethenderivat, wobei zwei Isomere entstehen könnten, es wird aber nur das e-Isomere aufgrund der sterischen Hinderung gebildet. E steht für entgegen, Z für zusammen (früher cis/trans-Isomerie!).

Die nukleophile Substitution am gesättigten C-Atom (S_N)

Halogenalkane sind wichtige Ausgangsverbindungen zur Einführung vielfältiger funktioneller Gruppen, wie z. B. der alkoholischen Gruppe (R-OH).



Z. B. reagiert 1-Brombutan mit Hydroxidionen. In einer heterogenen Reaktion wird dabei 1-Brombutan in Natronlauge suspendiert. Das Hydroxidion ist das Nukleophil („Kernsuchendes" Teilchen, sucht positive oder positiv polarisiertes Teilchen, entweder Ion oder Atom)), das Bromidion die Abgangsgruppe. Das 1-Brombutan ist das Elektrophil (Gegenteil von Nukleophil). Im 1-Brombutan hat C1 eine positive Partialladung, das Nukleophil greift dieses C-Atom an und substituiert das dort gebundene Bromatom durch eine OH-Gruppe. (Siehe Kasten!)

Verwendet man statt Lauge Wasser, so findet langsam eine Substitution statt. Mit Silberionen kann eine Bildung von Silberbromid nachgewiesen werden. Umgekehrt kann auch die OH-Gruppe wieder vom Bromidion angegriffen werden. Die Kinetik der Reaktion ist also vom Nukleophil, Elektrophil und der Abgangsgruppe abhängig.

Die Nukleophilie (nukleophile Kraft) nimmt dabei in folgender Reihenfolge der Substituenten zu:

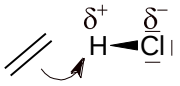
$F^- > H_2O > Cl^- > Br^- > OH^- > I^- > CN^-$

Halogene können als Abgangsgruppe in der Reihenfolge vom Iodid zum Bromid, Chlorid bis zum Fluorid, das am schlechtesten abgeht, eingestuft werden. Schwache Basen und starke Säuren sind gute Abgangsgruppen.

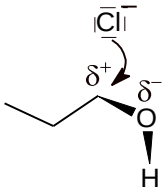
Kasten 3

Wer greift wen an?

Bei allen Reaktionmechanismen wird vereinbart, dass stets das Nukleophil als elektronenreiches Agens ein Elektrophil als elektronensuchendes Teilchen angreift, d. h. in die Richtung, in die die Elektronen bei der Reaktion übergehen bzw. sich verschieben.



Bildung des π–Komplexes (E_A)



nukleophile Substitution(S_N)

Der S_N1 und S_N2- Mechanismus der nukleophilen Substitution

Die Kinetik der nukleophilen Substitution ist bei Alkylhalogeniden unterschiedlich. Bei 1-Brombutan mit Hydroxidionen als Nukleophil stellt man fest, dass es eine Reaktion 2. Ordnung ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Nukleophils als auch des 1-Brombutans abhängt. Bei der Reaktion des tertiären Butanbromids (2-Brom-2-methylpropan) mit Hydroxidionen ist es eine Reaktion 1. Ordnung, d. h., die Reaktionsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Konzentration des Nukleophils, nur abhängig von der Konzentration des 2-Brom-2-methylpropans.

Wie ist dies zu erklären? Diese Messungen können nur mit der Annahme unterschiedlicher Reaktionsmechanismen erklärt werden.

Misst man die Kinetik einer Reaktion, so stellt man verschiedene Abhängigkeiten von den Konzentrationen der reagierenden Moleküle fest.

Kasten 4

Exkurs Reaktionsordnung und Molekularität

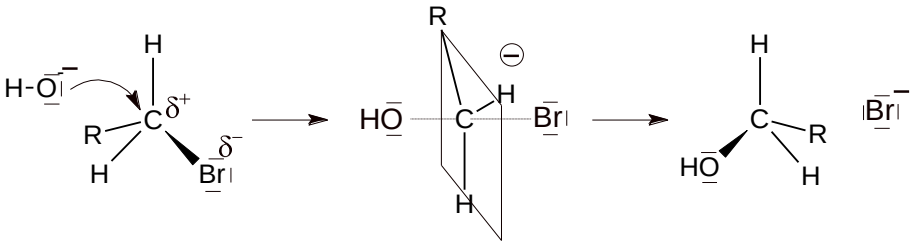
Der zeitliche Ablauf einer Reaktion kann durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit (v) verfolgt werden. Dies erfolgt durch Messung z. B. der Stoffmenge (n) oder der Konzentration (c), die sich zeitlich im Laufe der Reaktion verändert.

Für eine Reaktion A → B kann die Reaktionsgeschwindigkeit somit formuliert werden: $v = -\frac{\Delta c(A)}{\Delta t}$ für den Zerfall von A und $v = \frac{\Delta c(B)}{\Delta t}$ für die Bildung von B. Mathematisch exakt muss anstelle des Differenzenquotienten der Differentialquotient geschrieben werden $v = -\frac{dc(A)}{dt}$. Die Lösung der Differentialgleichung ist die Geschwindigkeitsgleichung $v = k(T)\ c(A)^{\mathbf{1}}$, d. h. sie ist in erster Potenz nur von der Konzentration c(A) abhängig. k(T) ist die reaktionsspezifische Geschwindigkeitskonstante, welche von der Temperatur abhängig ist. Hat man eine Reaktion A + B → C, die von den Konzentrationen zweier Stoffe c(A) und c(B) abhängig ist, so ergibt sich eine Lösung $v = k(T)\ c(A)^{\mathbf{1}} \cdot c(B)^{\mathbf{1}}$. Die Reaktionsordnung ergibt sich aus der Summe der Exponenten in dieser Gleichung.

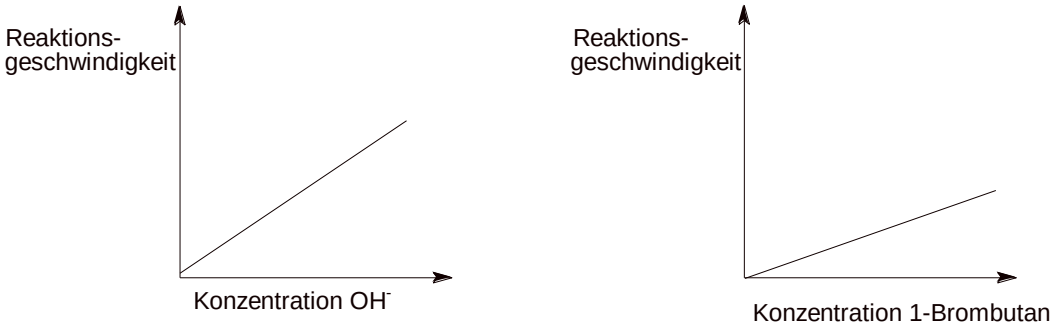
Im ersten Fall A → B (S_N1) handelt es sich um eine Reaktion 1. Ordnung, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nur von der Konzentration von A ab, im zweiten Fall A + B → C (S_N2) hängt sie von beiden Konzentrationen A und B abist. Es eine Reaktion 2. Ordnung.

Die Molekularität einer Reaktion bezieht sich auf den molekularen Ablauf der Reaktion, wieviele Moleküle in einer Elementarreaktion zusammenstoßen und eine neues Molekül oder einen Übergangskomplex (Zwischenstufe) bilden. Er wird in der Formulierung des Reaktionsmechanismus sichtbar.

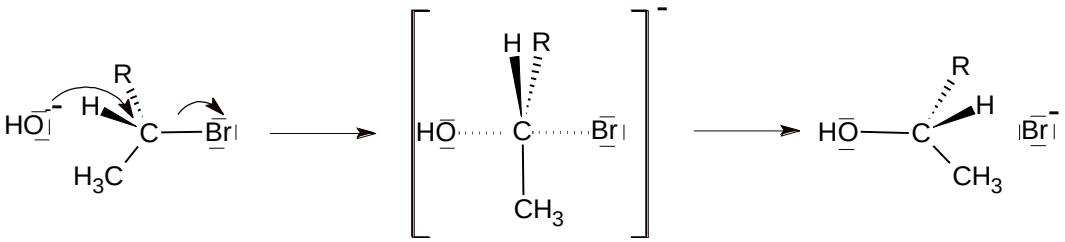
Reaktionsmechanismus der bimolekularen nukleophilen Substitution



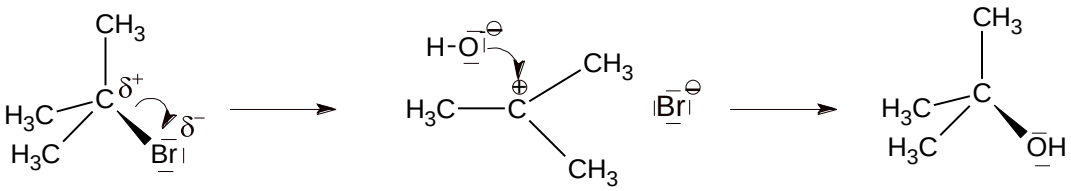
Nukleophiler Angriff .....Übergangszustand .....Abgangsgruppe löst sich.
Die S_N2-Substitution verläuft über die Ausbildung eines planaren sp^2- Übergangszustands, für dessen Bildung die Anwesenheit sowohl des Nukleophils als auch des Alkylhalogenids notwendig ist. Die Bildung des Übergangszustands ist der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt der Gesamtreaktion. Dies ist das Kriterium für eine bimolekulare Reaktion. Für beide Edukte gibt es eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von deren Konzentration.



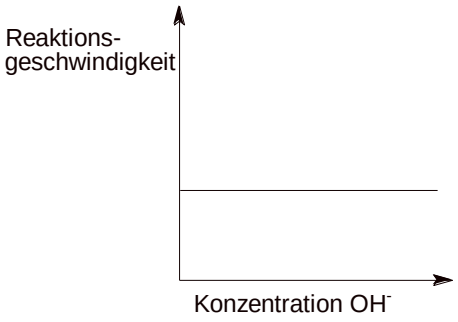
Man beobachtet auch in obiger Skizze, dass sich die Konfiguration ändert, die Substituenten im Tetraeder nach rechts wechseln ihre Plätze nach links und umgekehrt. Wie ein Schirm durch eine starke Windböe nach der anderen Seite umklappt, lagern sich die Bindungen um. Dies macht sich bei chiralen Molekülen durch eine Änderung des Drehwinkels für linear polarisiertes Licht bemerkbar. Es kommt zu einer Inversion der Konfiguration. Die Reaktion ist stereoselektiv.

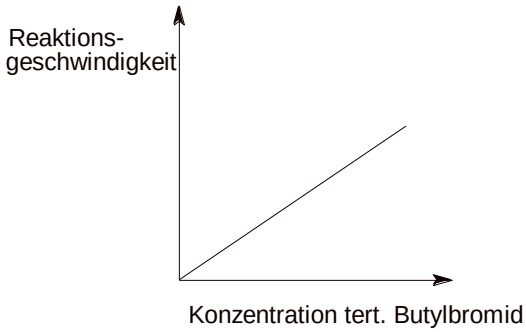


Bei der S_N1-Reaktion am Beispiel des tert. Butylbromids ist die Bildung eines solchen Übergangskomplexes aufgrund der sterischen Hinderung durch die Methylguppen erschwert, auch andere Reste am reagierenden C-Atom erschweren einen S_N2-Mechanismus. Die Bildung eines Carbokations ist der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt. Außerdem wird das Carbokation durch den Einfluss der drei Methylgruppen stabilisiert.



Langsame Bildung des planaren Carbokations.....schneller Angriff des Nukleophils

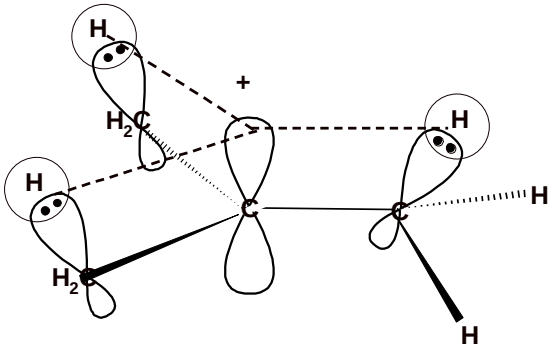




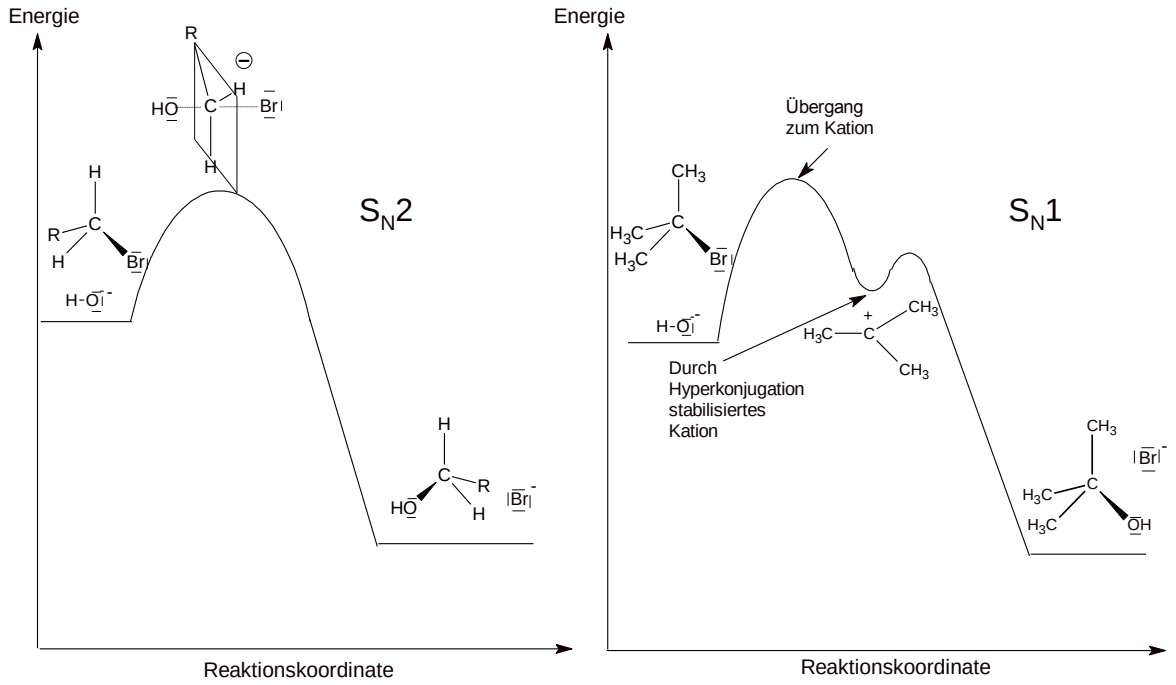
Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nur von der Konzentration des tert. Butylbromids ab, die Konzentration der Lauge spielt keine Rolle für die Reaktionsgeschwindigkeit.
Wie ist die Stabilisierung des Carbokations durch die drei Methylgruppen zu erklären?

Die Hyperkonjugation, der induktive Effekt, (+) I- bzw. (-) I-Effekt

Die Methylgruppen vermögen aufgrund ihrer Struktur und Größe das gebildete planare Carbokation zu stabilisieren. Dieses Phänomen wird Hyperkonjugation genannt. C-H-Bindungen aber auch C-C-Bindungen von Alkylgruppen können mit dem leeren p-Orbital wechselwirken und die Elektronendichte erhöhen. Eine Konsequenz der Hyperkonjugation ist eine Verkürzung der Bindungslängen der C-C- Bindungen, die „Doppelbindungscharakter“ erhalten. Dieses Modell erklärt auch den sogenannten (+) I-Effekt der Methylgruppen, wodurch die Elektronendichte an den Methylgruppen benachbarter C-Atome erhöht wird. Der (–) I-Effekt beschreibt das Gegenteil. Von bestimmten elektronenabziehenden Gruppen wie der OH-Gruppe wird die Elektronendichte erniedrigt.



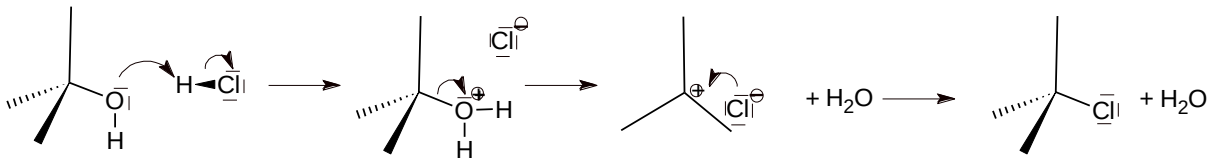
Energieprofile der S_N1 bzw. S_N2-Substitution



Das Energieprofil der S_N2-Reaktion ist durch nur eine Aktivierungsbarriere gekennzeichnet. Die Aktivierungsenergie wird für die Bildung des sp^2-hybridisierten Übergangszustands benötigt. Die Bildung dieses Komplexes ist der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt der Gesamtreaktion. Im Gegensatz dazu ist die der S_N1-Reaktion durch zwei Aktivierungsbarrieren gekennzeichnet, wobei die Bildung des Carbokations der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt ist. Ist es gebildet, wird es durch Hyperkonjugation stabilisiert, was durch die Ausprägung eines Energieminimums im Reaktionsverlauf sichtbar wird. Dann erfolgt eine erneute Aktivierung durch die Reaktion mit dem Nukleophil.

Nukleophilie und Abgangsgruppe

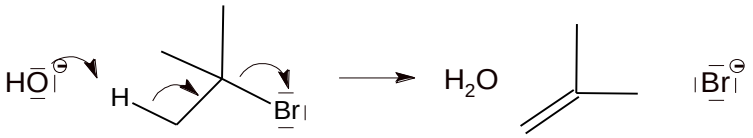
Versetzt man tert. Butanol mit einer Natriumchloridlösung, wird keine Substitution erfolgen. Die nukleophilen Eigenschaften des Chloridions sind schwach, das Hydroxidion eine schlechte Abgangsgruppe. Verwendet man jedoch konzentrierte Salzsäure, findet eine schnelle Reaktion statt. Dies ist mit der Protonierung der OH-Gruppe zu erklären, wodurch das Wassermolekül als gute Abgangsgruppe abgegeben wird. Für die Geschwindigkeit der Reaktion ist das Verhältnis der Eigenschaften des Nukleophils zu der Abgangsgruppe entscheidend.



Eliminierungen

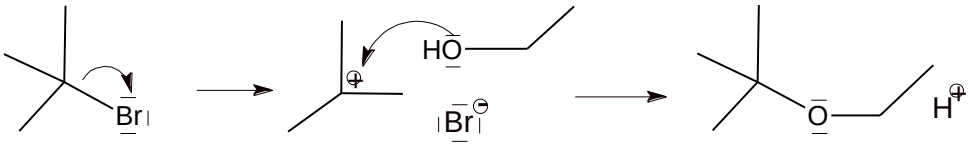
Im vorigen Kapitel hatten wir gesehen, dass die Reaktion von tert. Butylbromid mit Wasser oder Lauge eine S_N1-Reaktion ist. Im Prinzip findet die Reaktion schon in der Kälte statt und die Konzentration des Nukleophils spielt keine Rolle. Was nun, wenn wir eine starke Base, z. B. konzentrierte Natronlauge verwenden. Jetzt greift diese Base nicht mehr das C-Atom

sondern das H-Atom an. Folge ist eine Eliminierung anstelle der Substitution unter Bildung eines Alkens.

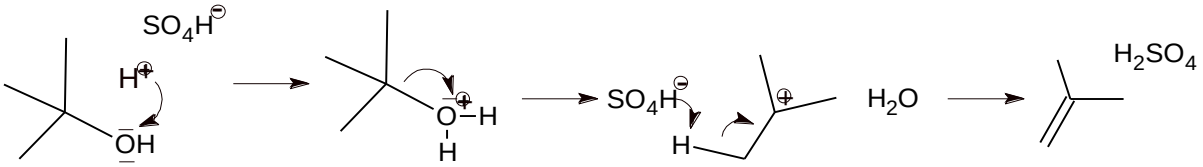


Da sowohl die Konzentration der OH^--Ionen, als auch die des tert. Butylbromids entscheidend an dem die Geschwindigkeit bestimmenden Schritt ist, ist es eine bimolekulare Reaktion (E2).

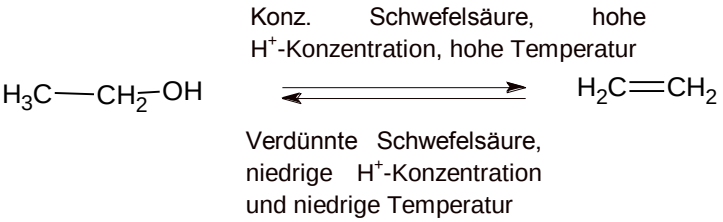
Im Gegensatz dazu findet weitgehend eine nukleophile Reaktion (S_N1) bei einem schwachen Nukleophil wie Ethanol statt. Das Produkt ist ein Ether.



Lassen wir tert. Butanol mit Schwefelsäure oder einem stark sauren Ionenaustauscher (Polysulfonsäure) reagieren, so stellen wir fest, dass die Reaktion unabhängig von der Konzentration der Säure ist. Der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt ist die Bildung des Kations.



Es handelt sich hier um einen E1- Eliminierungsmechanismus. Das Sulfation ist eine schwache Base, Schwefelsäure erzeugt nur das Proton für die Abspaltung des Wassermoleküls.
Solche Dehydratisierungs-Reaktionen nach E1 laufen bei tertiären besser als bei sekundären und primären Alkoholen ab. Als Zwischenstufe entsteht ein Carbeniumion, das zu verschiedenen Nebenprodukten, wie z. B. Etherbildung, führen kann. Diese Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion. Je nach Wahl der Bedingungen lässt sich das Gleichgewicht in die eine oder andere Richtung verschieben. Auf diese Weise kann z. B. Ethanol aus Ethen, das durch den Crack-Prozess gewonnen wurde, hergestellt werden.



Die Temperatur hat einen großen Einfluss auf die Eliminierungsreaktion. Hohe Temperaturen favorisieren die Eliminierung gegenüber einer Substitution. Wie ist das zu erklären? Bei

Substitutionsreaktionen bleibt die Zahl der Moleküle/Ionen konstant, bei Eliminierungen werden aus zwei Molekülen drei. Eine Zunahme der Teilchenmenge in einer Reaktion ist verbunden mit einer Entropiezunahme. Der Einfluss der Entropie ist nach der Gibbs/Helmholtz-Gleichung ($\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$) direkt von der Temperatur abhängig. Folglich steigt der Einfluss der Temperatur auf ΔG bei Erhöhung der Reaktionstemperatur.

Konkurrenz zwischen Substitution und Eliminierung

Es haben mehrere Faktoren einen Einfluß:

1. Nukleophilie des angreifenden Teilchens

Basen sind allgemein Nukleophile, wobei die Basenstärke des Nukleophils (pK_B-Wert) entscheidend ist: Schwache Basen tendieren zur Substitution, starke Basen zur Eliminierung.
Beispiele für starke Basen: OH^-, RO^- (Alkoholation)
Beispiele für schwache Basen: H_2O, ROH (Alkohole), Halogenide**,** $RCOO^-$ (Carboxylation)

2. Räumliche (sterische) Hinderung um das Reaktionszentrum

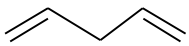
Primäre Halogenalkane neigen zur Substitution nach S_N2
In der Reihenfolge ist vom primären über den sekundären zum tertiären Halogenalkan die Eliminierung immer wahrscheinlicher als die Substitution.

3. Sterische Hinderung im Nucleophil

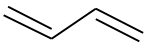
Bei den Nukleophilen OH^-, CH_3O^-, $CH_3CH_2O^-$ (Ethanolation) liegt keine Hinderung vor, daher ist die Substitution bevorzugt.
Umgekehrt bei Alkoholaten von tertiären Alkoholen wie $(CH_3)_3CO^-$ tritt eine sterische Hinderung des Nukleophils auf. Daher ist die Eliminierung wahrscheinlicher als die Substitution.

Moleküle mit mehreren Doppelbindungen

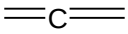
Bei Molekülen mit mehreren Doppelbindungen unterscheidet man zwischen isolierten, konjugierten und kumulierten Doppelbindungen. Bei zwei Doppelbindungen ergeben sich folgende Möglichkeiten:



Isolierte
Penta-1,4-dien

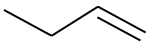


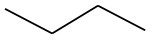
konjugierte
Buta-1,3-dien



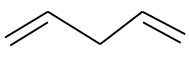
kumulierte Doppelbindungen (Allene)
Propadien

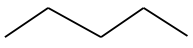
Für die Hydrierungsreaktion wird Platin als Katalysator verwendet.



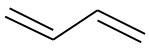


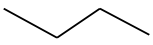
ΔH_o = -126,8 kJ mol-1





ΔH_o = -254,4 kJ mol-1

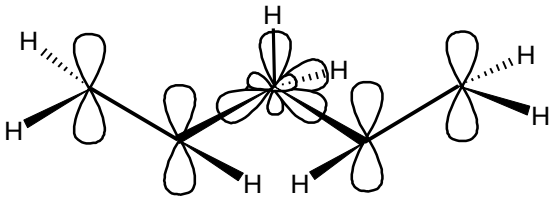




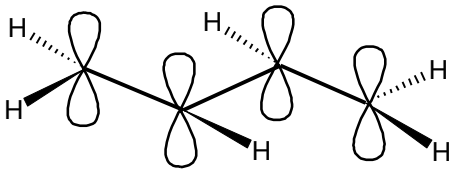
ΔH_o = -238,9 kJ mol-1

Betrachtet man die Hydrierungs-Enthalpien, so erkennt man, dass sich diese beim Penta-1,4-dien wie bei einem Molekül mit einzelnen isolierten Doppelbindungen ergeben. Buta-1-en

ergibt -126,8 kJ mol^{-1}, Penta-1,4-dien hat etwa das Doppelte von -253,6 kJ mol^{-1}, bei Buta-1,3-dien jedoch ist mit -238,9 kJ mol^{-1} ein deutlicher Unterschied zu sehen. Es wird weniger Energie frei (-14,7 kJ mol^{-1}), d.h., da gleiche C-H-Bindungen entstehen, dass die C-C-Einfachbindung energieärmer sein muss. Betrachten wir das Orbitalmodell, so erkennen wir, dass im Penta-1,4-dien die beiden Doppelbindungen durch ein tetraedrisches C-Atom getrennt sind. Das Buta-1,3-dien ist planar gebaut, die pz-Orbitale liegen alle in einer Ebene. Unter „Konjugation“ versteht man die Wechselwirkung von π- Bindungen über einen ganzen Molekülbereich. Die π-Orbitale überlappen, dadurch sind die Elektronen in diesen Orbitalen delokalisiert. Die entsprechenden Bindungen sind energieärmer, was sich auch in einer kleineren Bindungslänge bemerkbar macht (147 statt 154 pm). Außerdem ist die Rotation um die Einfachbindung erschwert.

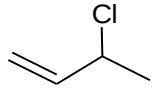


Modell des Penta-1,4-dien (Das mittlere C-Atom ist sp^3-hybridisiert und trennt daher die beiden Doppelbindungen)

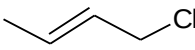


Modell des Buta-1,3-dien (Die pz-Orbitale liegen alle in einer Ebene und sind sp^2-hybridisiert, dadurch hat die mittlere Bindung „Doppelbindungscharakter“.)

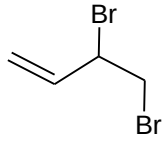
Die Frage tritt nun auf, ob diese konjugierten Doppelbindungen Einfluss auf die vorherrschende Reaktion, der elektrophilen Addition, haben. Tatsächlich entstehen bei Reaktionen mit Chlorwasserstoff bzw. Brom mehrere Produkte in verschiedenen Verhältnissen. Buta-1,3-dien reagiert rasch mit einem Mol gasförmigem Chlorwasserstoff (HCl) bei Raumtemperatur, wobei zwei isomere Produkte entstehen: 3-Chlorbuta-1-en und 1-Chlorbuta-2-en. Mit Brom (1:1Gemisch mit Buta-1,3-dien) entstehen 3,4-Dibrombuta-1-en und 1,4-Dibrombuta-2-en.



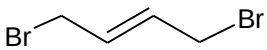
3-Chlorbuta-1-en (80%)



1-Chlorbuta-2-en (20%)



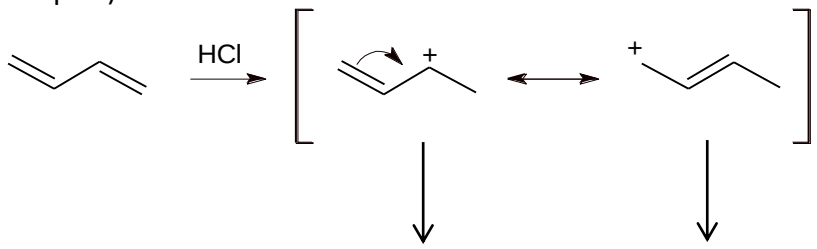
3,4-Dibrombuta-1-en (55%)



1,4-Dibrombuta-2-en (45%)

Bei der Addition von Chorwasserstoff ist das erste Produkt das Markownikow, das zweite das „Anti-Markownikow“ –Produkt.

Grund für dieses Verhalten ist die „Resonanzstabilisierung“ des gebildeten Kations (σ-Komplex).

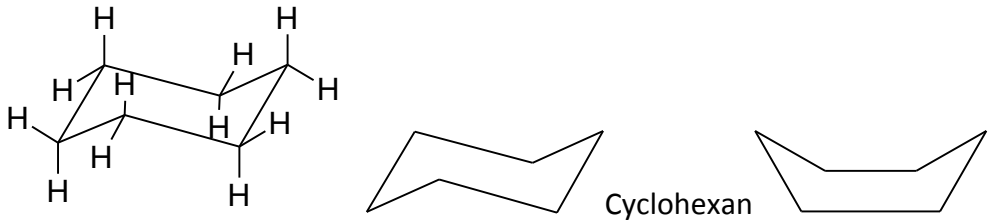


3-Chlorbuta-1-en 1-Chlorbuta-2-en

Bei der Reaktion mit Brom findet eine 1,2- bzw. 1,4-Addition statt. Für die Bildung des 1,2-Additionproduktes ist dies kinetisch bedingt (Carbokation sitzt an sekundärem C-Atom!), das 1,4-Additionsprodukt ist thermodynamisch stabiler.

Das aromatische System

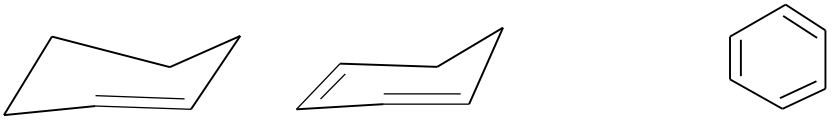
Schaut man sich zyklische Kohlenwasserstoffmoleküle an, so erkennt man, dass Sechsringe und Fünfringe stabil gebildet werden.



(Sesselform) (Wannenform)

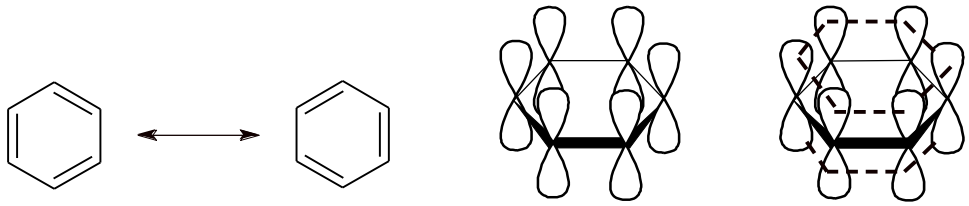
Die H-Atome im Cyclohexan stehen mehr in Ringebene (equatorial) oder senkrecht dazu (axial). Alle C-Atome sind sp^3-hybridisiert. Durch die tetraedrische Struktur der Bindungen ergibt sich eine gefaltete Konfiguration, die sogenannte Sesselform. Daneben gibt es auch eine energiereichere Wannenform.

Führt man nun eine Doppelbindung ein, indem man z. B. Cyclohexanol dehydratisiert, so wird der Ring an der Stelle der Doppelbindung planar verzerrt. Eine zweite Doppelbindung, konjugiert zur ersten, würde den Ring weiter planar verändern. Vier C-Atome wären jetzt sp^2-, nur noch zwei sp^3-hybridisiert. Im Cyclohexa-1,3,5-trien hätten wir eine planare Struktur (Alle C-Atome sind sp^2 hybridisiert!), allerdings eine verzerrte hexagonale Anordnung der C-Atome, da die Bindungslänge einer isolierten C-Einfachbindung (1,54 pm) gegenüber einer C-C-Doppelbindung (1,32 pm) wesentlich kürzer ist.

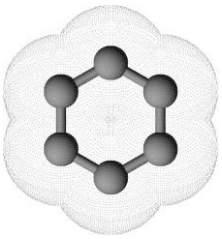


Cyclohexen Cyclohexa-1,3-dien hypothetische Struktur des Cyclohexa-1,3,5-trien

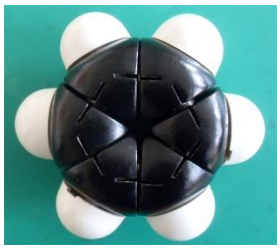
Das Benzolmolekül (Benzen) ist jedoch symmetrisch gebaut, alle C-C-Bindungslängen sind gleich und liegen bei 139 pm, die C-H Bindungslängen sind ebenfalls gleich und betragen 109 pm.



Die Struktur liegt zwischen diesen beiden Grenzstrukturen, alle pz Orbitale der C-Atome im Ring sind gleichwertig und können π–Bindungen bilden. Das Phänomen wird als Mesomerie bezeichnet. Benzol besitzt identische C-C- bzw.- C-H-Bindungsabstände und ist planar gebaut, alle C-Atome sind sp^2-hybridisiert. Die delokalisierten pz-Elektronen bilden ein ringförmiges Molekül-Orbital ober- und unterhalb der Molekülebene, welches aus der Überlappung von 6 pz-Orbitalen entsteht.

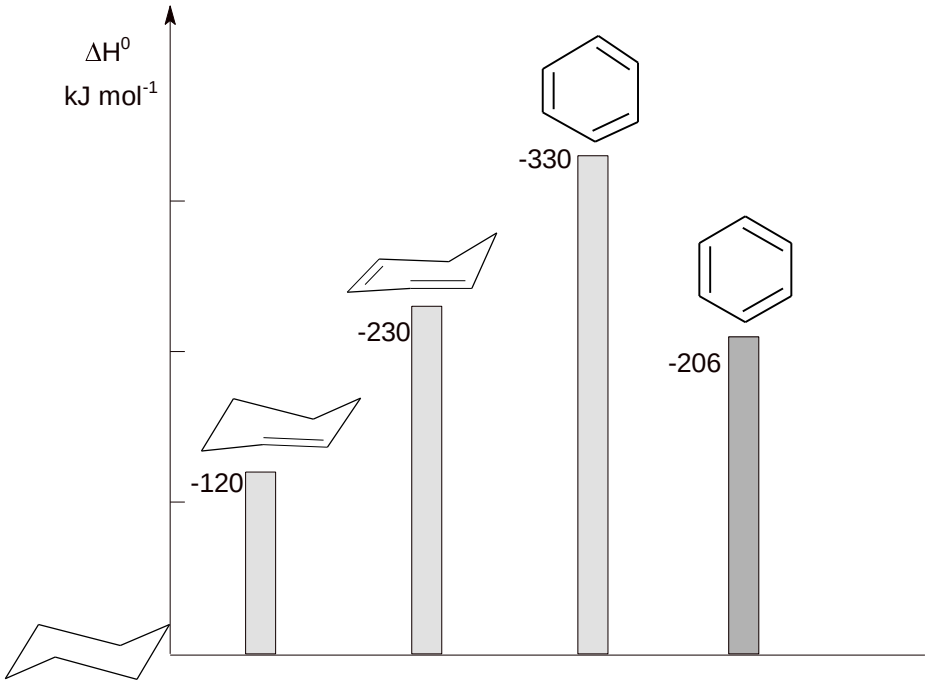


Kugel/Stabmodell



Kalottenmodell des Benzols

In den Hydrierungsenthalpien kommt zum Ausdruck, dass die mesomere Struktur des Benzols eine geringeren Energieinhalt, einen energieärmeren Zustand bedeutet, als der des hypothetischen Cyclohexa-1,3,5-triens. Der Energiegewinn beträgt -124 kJ mol^{-1}.



Wenn die pz Orbitale verschiedene Vorzeichen haben, so kann keine Bindung erfolgen (Siehe MO-Modell!), es entsteht ein antibindender Zustand. Dadurch entsteht eine Knotenfläche.

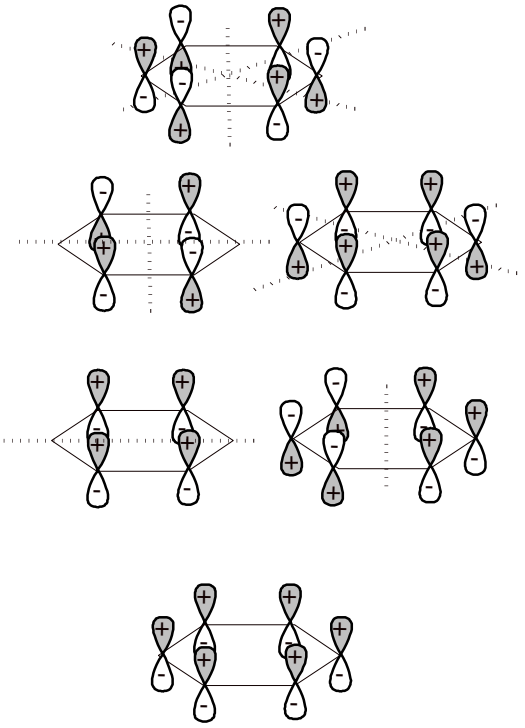
bindende nichtbindende Molekülorbitale (MO)

Kombiniert man die Orbitale in einem Molekül nach bindenden und antibindenden pz-Orbitalen, so erkennt man, dass im Benzol insgesamt weniger Knotenflächen vorhanden sind

als im Hexa-1,3,5-trien. Benzol hat je zwei energetisch gleiche (entartete) Zustände mit je einer oder zwei Knotenflächen. Die Zahl der Knotenflächen (antibindenden Zuständen) korreliert mit der Energie eines Moleküls. Demnach ist Benzol weitaus energieärmer als Hexa-1,3,5-trien.

Anzahl der Knotenflächen im:

Benzen



Hexa-1,3,5 - trien

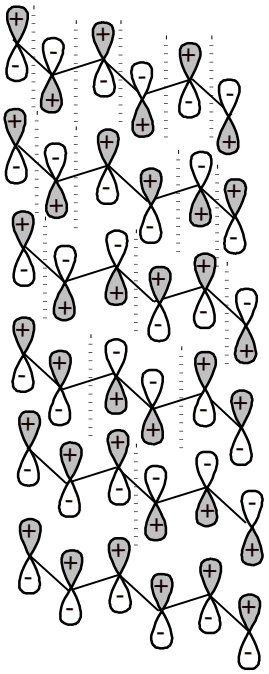
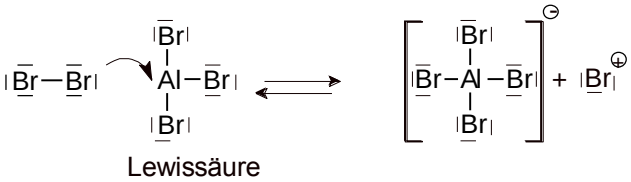
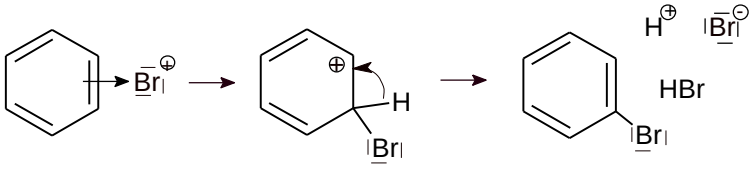


Abb. nach Vollhardt, Organische Chemie, 2006. Wiley-VCH, Weinheim

Was bedeutet diese Struktur für die Reaktionen des Benzols und anderer mesomeriestabilisierter Moleküle? Zunächst könnte man annehmen, dass der vorherrschende Mechanismus der der elektrophilen Addition ist. Schnell stellt man aber fest, dass selbst so reaktive Halogene wie Chlor und Brom oder andere Elektrophile wie Chlorwasserstoff nicht schnell reagieren. Gibt man aber zu einem Ansatz mit Chlor oder Brom eine Lewissäure, wie z. B. Aluminiumtrichlorid (wasserfrei) oder Aluminiumtribromid hinzu, so entweicht Chlor- bzw. Bromwasserstoff. Diese Tatsache legt nahe, dass keine Addition sondern eine Substitution stattgefunden hat.

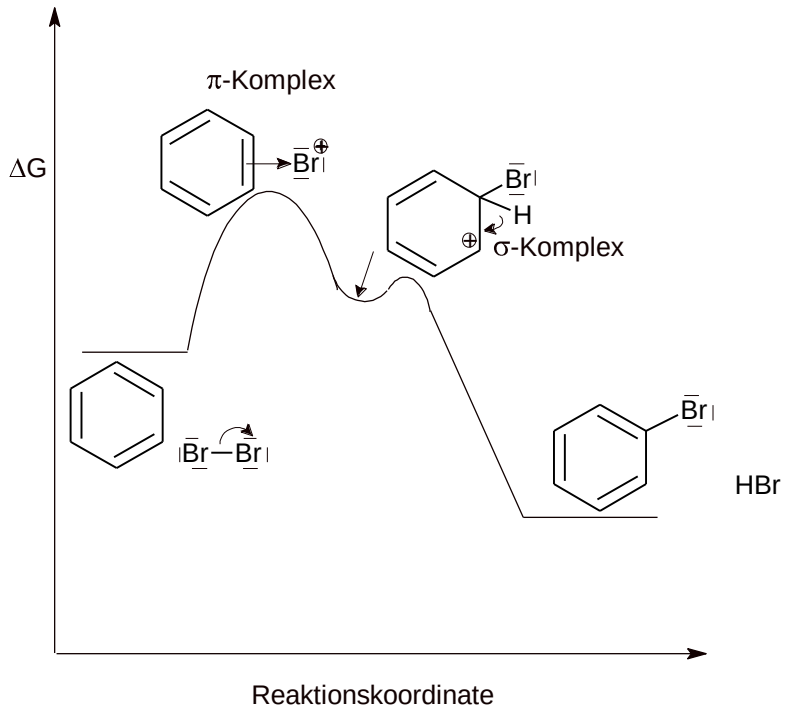


Lewissäure

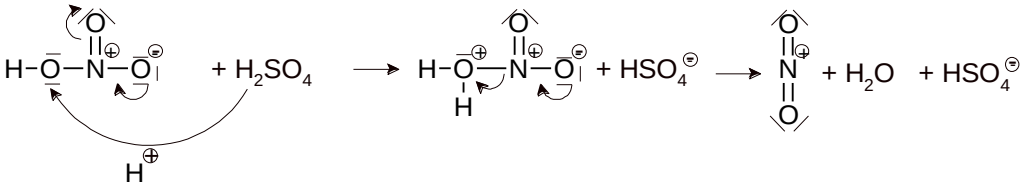


π-Komplex σ-Komplex Rearomatisierung

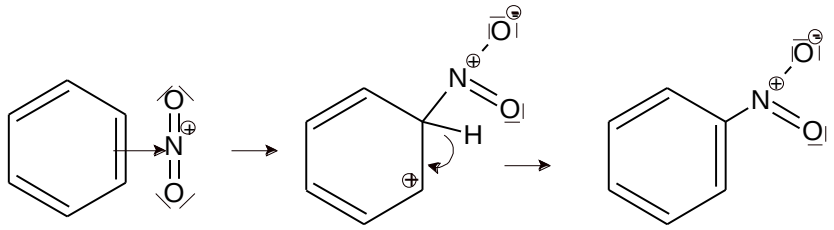
Zuerst wird Brom heterolytisch gespalten, wobei die Lewissäure als Elektronenpaarakzeptor dient. Dann erfolgt ein elektrophiler Angriff unter Ausbildung des π-Komplexes. I m Gegensatz zur Addition erfolgt jetzt eine Rearomatisierung und Abspaltung eines Protons und Bildung von Bromwasserstoff. Der Reaktionsmechanismus ist eine elektrophile Substitution (S_E).



Auch die Nitrierung verläuft nach dem gleichen Muster. Zunächst wird ein elektrophiles Teilchen, das Nitronium-Kation, gebildet. Das Gemisch aus konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure wird auch als Nitriersäure bezeichnet.

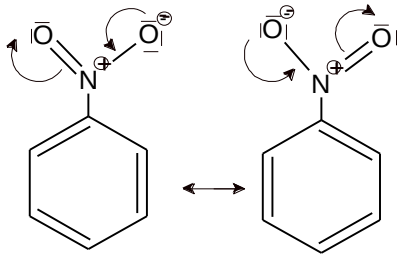


Das gebildete Nitroniumion reagiert wie bei der Bromierung gezeigt, bildet zunächst den π-Komplex, dann den σ-Komplex, gefolgt von der Rearomatisierung.



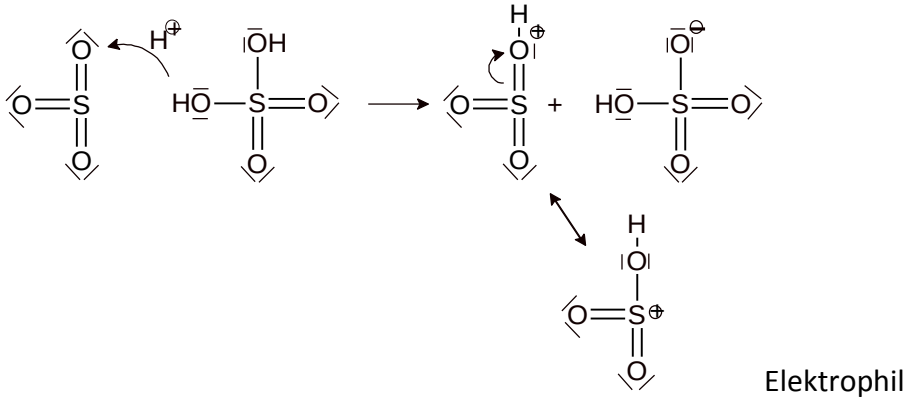
Mechanismus der Synthese von Nitrobenzol

Die Nitrogruppe hat zwei mesomere Grenzstrukturen, in beiden ist das Stickstoffatom positiv geladen.



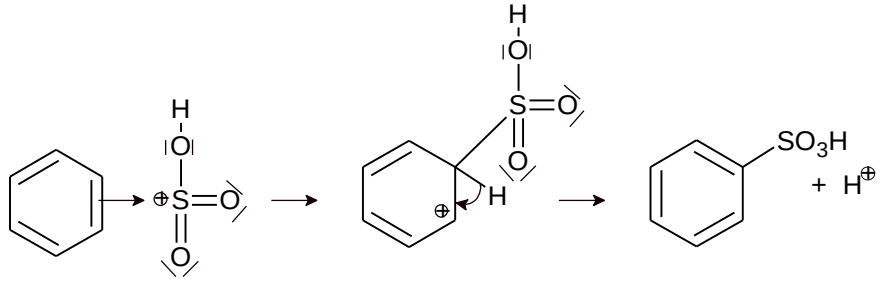
Weitere wichtige elektrophile Substitutionen, welche in der Schule behandelt werden, sind in der Regel die Halogenierung (Ausnahme Fluor, Iod), Nitrierung, Sulfonierung, Acylierung und Alkylierung. Die Bromierung von Benzol (krebserregend) ist als Lehrerexperiment möglich.

Auch bei der Sulfonierung wird zunächst ein Elektrophil gebildet, dieses entsteht in rauchender Schwefelsäure (konz. Schwefelsäure mit Schwefeltrioxid) :



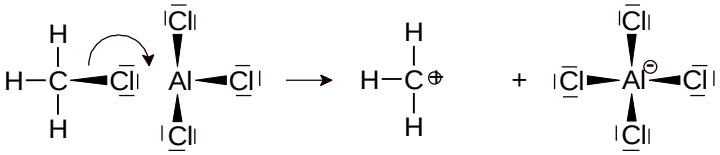
Elektrophil

Synthese von Benzolsulfonsäure:



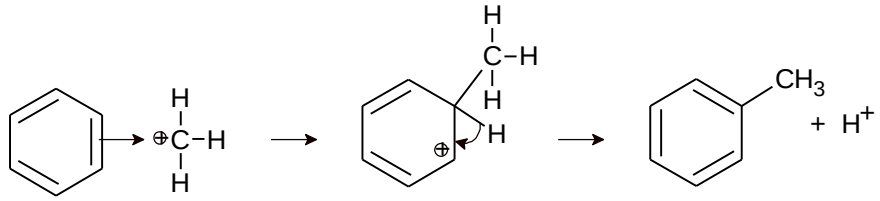
π-Komplex σ-Komplex Rearomatisierung

Die Friedel Crafts Alkylierung des Benzols erfolgt z. B. durch Katalyse mit der Lewissäure $AlCl_3$:



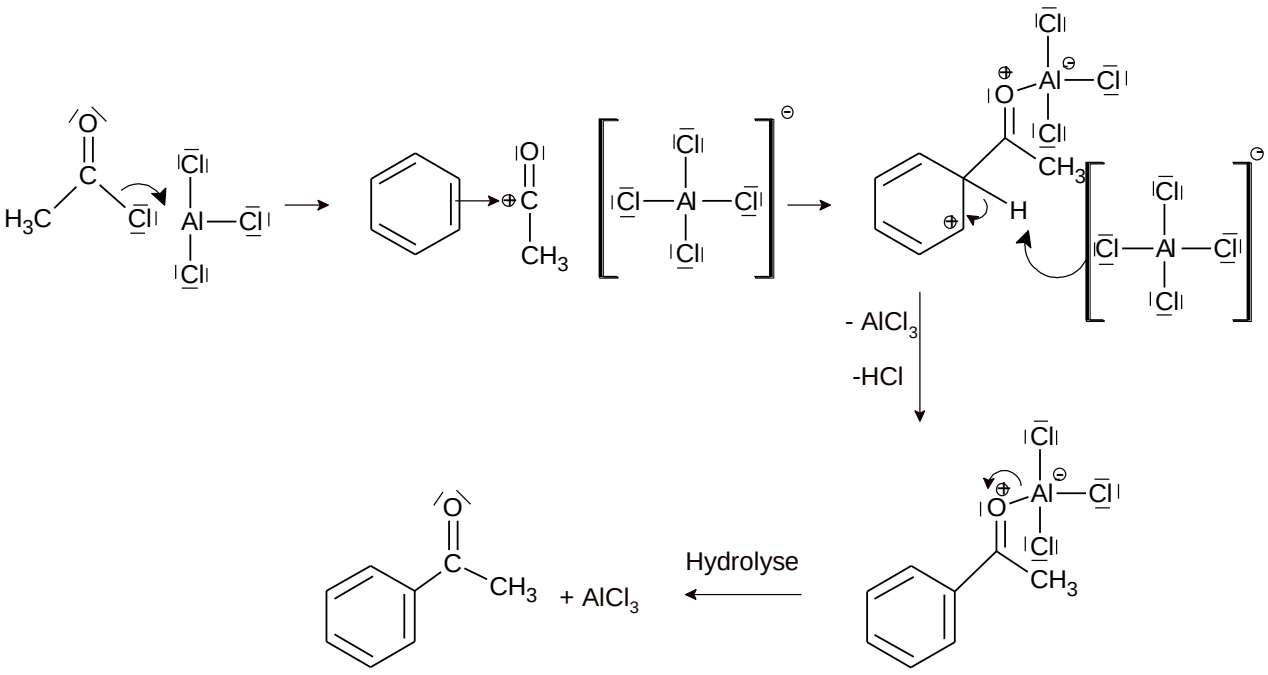
Das Elektrophil ist das Methylkation.

Synthese von Methyl- bzw. Alkyl-substituierten Benzolen:



Die Reaktion bleibt nicht beim monosubstituierten Produkt stehen, da die Elektronendichte durch den (+)M-Effekt der Methyl-(Alkyl)-gruppe erhöht wird. Es werden je nach Reaktionsbedingungen (stöchiometrisches Verhältnis der Reaktanten) verschiedene mehrfach substituierte Benzole gebildet, da bereits substituierte Produkte bevorzugt weiter reagieren. Außerdem ist die Reaktion reversibel und die Lewissäuren katalysieren auch Umlagerungen an primären Alkylhalogeniden. An Aromaten mit elektronenabziehenden Substituenten [(-)M-Effekt] wie Nitrobenzol gelingt diese elektrophile Substitution nur erschwert.

Die Friedel Crafts Acylierung mit Carbonsäuren bzw. deren Säurechloriden und Estern läuft dagegen spezifisch zum monosubstituierten Produkt, da die Elektronendichte nach Substitution im Ring verringert wird. Das elektrophile Teilchen ist das Acyliumion. Da der entstehende Acylaromat ebenfalls von der Lewissäure gebunden (komplexiert) wird, muss die Lewissäure im stöchiometrischen Verhältnis zum Reaktionsansatz zugegeben werden. Erst durch Hydrolyse wird das Acetophenon (1-Phenylethanon) freigesetzt.



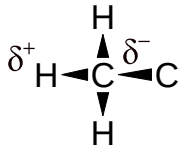
Kasten 5

Induktiver Effekt (I-Effekt) und **mesomerer (M-Effekt)**

In vielen Beispielen ist vorab gezeigt worden, dass die Polarität in Kohlenwasserstoff-Molekülen durch Substituenten der C-Atome bedingt und damit auch ihre Reaktivität beeinflusst wird. Elektronegative Substituenten wie z. B. Chlor (Elektronegativität 3,16) gegenüber Kohlenstoff (2,55) polarisiert die Bindung, indem vom Kohlenstoffatom

Bindungselektronen abgezogen werden. Das C-Atom wird dadurch positiv polarisiert. Wasserstoffatome (2,2) in Methylgruppen geben Elektronen auf ein benachbartes C-Atom, so dass dieses negativ polarisiert wird.

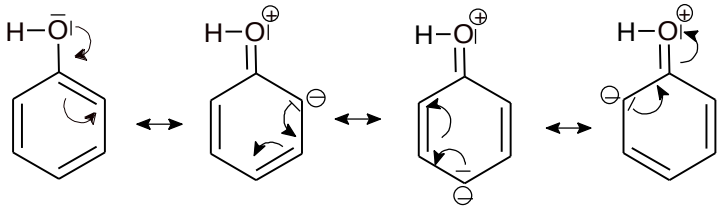
(-I)-Effekt des Chlor- bzw. Sauerstoffatoms auf das C-Atom



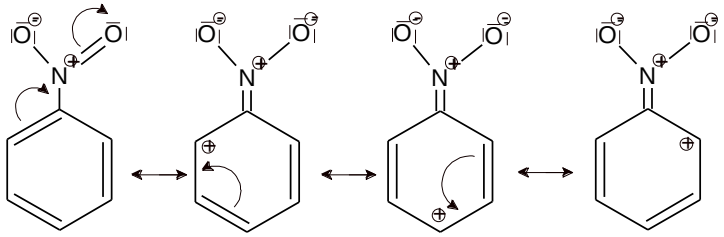
(+I)-Effekt der Methylgruppe

Chlor-, Brom-, Sauerstoff-, Stickstoffatome mit einer Elektronegativität, die größer als die des Kohlenstoffatoms ist, ziehen in Bindungen Elektronen von diesem ab. Dies wird als **(-I)-Effekt** bezeichnet. Die Wasserstoffatome in einer Alkylgruppe geben aufgrund ihrer geringeren Elektronegativität Elektronen an das Kohlenstoffatom. Alkylgruppen üben also einen **(+I)-Effekt** aus. Dieser wirkt wesentlich nur auf die Polarität einer Bindung und schwächt sich von Bindung zu Bindung stark ab.

Anders verhält es sich bei Substituenten in Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen oder Aromaten. Substituenten mit nichtbindenden Elektronenpaaren geben , obwohl sie einen (-)I-Effekt ausüben, Elektronen in konjugierte oder aromatische Systeme und erhöhen damit die Elektronendichte, so dass diese leichter elektrophil zu substituieren sind.



(+)M-Effekt am Beispiel des Phenols: Besonders die 2- und 4-Stellung wird elektronenreich. Hier wird bevorzugt aufgrund der Grenzstrukturen elektrophil substituiert.



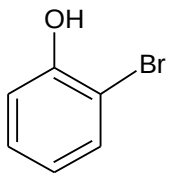
(-)M-Effekt am Beispiel des Nitrobenzols: Besonders die 2- und 4-Stellung wird hier aufgrund der Grenzstrukturen elektronenarm. Daher wird hier nicht elektrophil substituiert. Der Ring wird elektronenärmer und damit schwieriger elektrophil zu reagieren.

In der Schule sinnvolle und technisch wichtige elektrophile Substitutionen an Aromaten

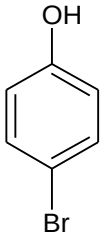
In der Regel ist der Umgang mit anderen reaktiveren Aromaten als Benzol sinnvoller. Hier ist als erste Option das Phenol zu nennen.

Die Bromierung von Phenol

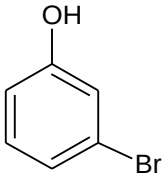
Die Bromierung gelingt mit einer wässrigen Bromlösung. Es entstehen 2- und 4- mono-substituierte Bromphenole, oder mehrfach substituierte in 2-,4- und 6- Position des Benzolrings. Eine direkte Bromsubstitution in Position 3 (meta-Stellung) ist nicht möglich.



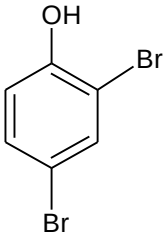
ortho
2-Brom-



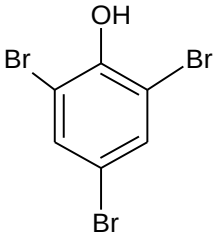
para
4-Brom-



meta
3-Bromphenol

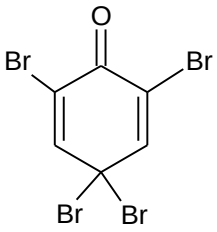


2,4-Dibromphenol



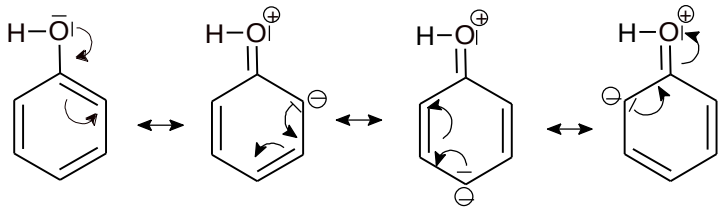
2,4,6-Tribromphenol

Warum gelingt im Vergleich zu Benzol die Substitution so leicht und warum werden nicht alle möglichen Isomeren in allen Positionen des Benzolrings gebildet? Es wird sogar ein instabiles Produkt 2,4,4,6-Tetrabromcyclohexa-2,5-dienon bei hohen Bromkonzentrationen erhalten, das als elektrophiles Bromierungsmittel (Bildung von Bromkationen) dient. Der aromatische Charakter ist in diesem Molekül verloren gegangen.



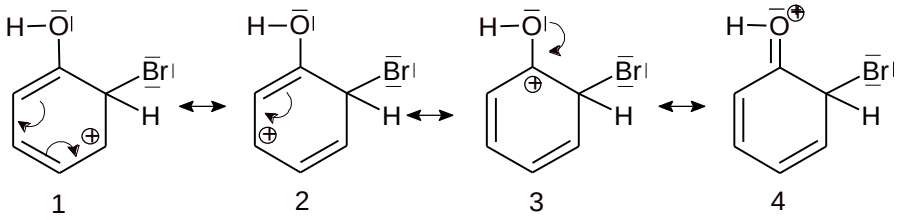
Die OH-Gruppe mit ihren nichtbindenden Elektronenpaaren gibt Elektronen in den Benzolring, macht ihn also elektronenreicher und damit nukleophiler, dies besonders in ortho- und para-Stellung. Da die vorherrschende Reaktion die elektrophile Substitution ist, wirkt eine solche Elektronenanreicherung im Ring aktivierend. Phenol lässt sich daher leichter elektrophil substituieren als Benzol, obwohl aufgrund des (–)I-Effekts des Sauerstoffatoms Elektronen in C1 des Benzolrings abgezogen werden. Der Effekt ist aber nur lokal im Wesentlichen auf eine Bindung begrenzt, der hier beschriebene mesomere Effekt wirkt durch die Delokalisation der Ladung auf den ganzen Ring (Siehe Kasten zum I- und M-Effekt).

Beim(+)M-Effekt, wie an obigen Beispiel des Phenols gezeigt, werden Elektronen in den Ring gegeben, oder den (-)M-Effekt (Siehe unten bei der Nitrierung.), hier passiert das Umgekehrte, es werden Elektronen dem Ring entzogen.

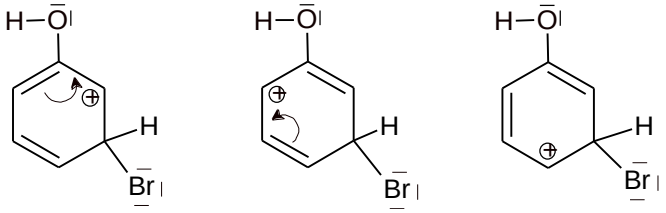


Grenzstrukturen des Phenols mit Delokalisation der negativen Ladung im Ring.

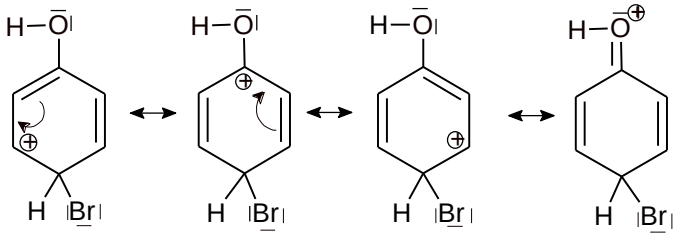
Betrachtet man die mesomeren Grenzstrukturen des σ-Komplexes bei ortho-Substitution, so wird ersichtlich, warum in ortho- und para-Stellung im Phenol substituiert wird. Die positive Ladung des σ-Komplexes wird im Ring delokalisiert, besonders an der 3. Grenzstruktur sieht man, dass diese Struktur durch die Elektronendonator-Eigenschaften der OH-Gruppe stabilisiert, die OH-Gruppe in die Mesomerie einbezogen wird. Dies macht diese Reaktion wahrscheinlicher, da dieser stabilisierte Zustand häufiger auftritt.



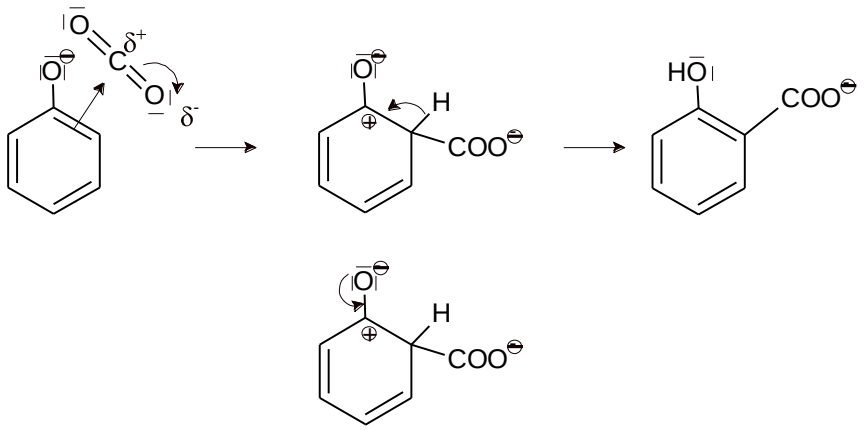
Bei einer hypothetischen meta-Substitution gibt es nur drei mesomeren Grenzstrukturen, die die OH-Gruppe nicht mit einbeziehen, das macht diese Reaktion unwahrscheinlicher.



Für die Substitution in para-Stellung können ebenfalls die gleichen mesomeren Grenzstrukturen formuliert werden.

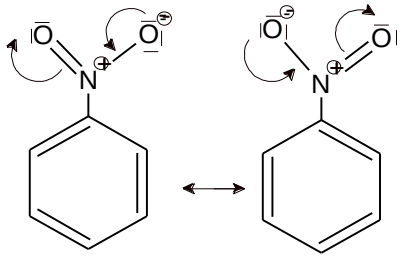


Eine sehr große Erhöhung der Elektronendichte im Benzolring verursacht das Phenolatanion, so dass sogar sehr schwache Elektrophile, wie z. B. das Kohlenstoffdioxid, elektrophil substituieren können. Die Reaktion ist als Kolbe-Synthese der Salicylsäure (2-Hydroxybenzoesäure) bekannt.

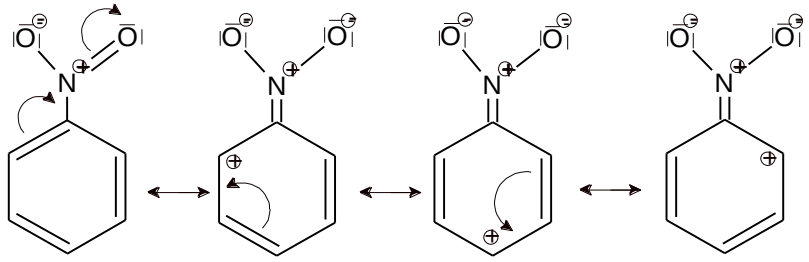


Durch den starken (+) M-Effekt des Anions wird die obige Grenzstruktur sehr stark stabilisiert und damit das Produkt vorherrschend gebildet.

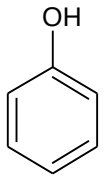
Die Nitrogruppe hat zwei mesomere Grenzstrukturen, in beiden ist das Stickstoffatom positiv geladen.

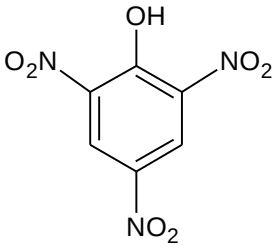


Diese positive Ladung wird im Benzolring delokalisiert, wodurch der Ring elektronenärmer wird, eine Zweit- oder gar Drittsubstituion wird dadurch erschwert, bzw. fast unmöglich. Wir sehen in den mesomeren Grenzstrukturen, dass die positive Ladung nicht in meta-Stellung delokalisiert wird, d. h., wenn überhaupt, dann kann eine weitere Substitution nur in der meta-Stellung (3- und 5-Positionen) zur Nitrogruppe stattfinden.



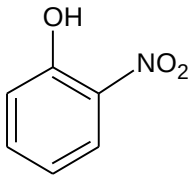
Durch einen (+)M–Effekt gekennzeichnete elektronenreiche Aromaten wie Phenol lassen sich auch bis zu drei Mal nitrieren. Es entsteht dann 2,4,6-Trinitrophenol, auch Pikrinsäure genannt, in trockenem Zustand explosiv. Es ist eine wesentlich stärkere Säure als Phenol, da die Ablösung des Protons durch den Elektronenabzug des (-)M-Effekts der Nitrogruppen aus dem Ring stark erleichtert wird. Auch die o- bzw. p-Mononitrophenole und das 2,4-Dinitrophenol haben wesentlich kleinere pK_SWerte.

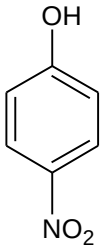


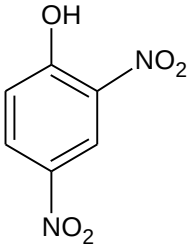


pK_S =9,9

pK_S= 0,29 für 2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure).





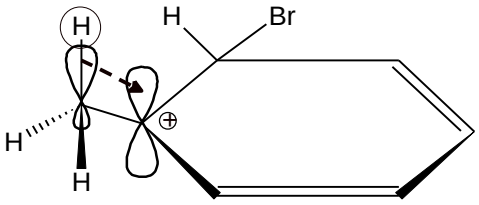


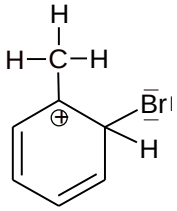
pK_S =7,21 pK_S =7,16 pK_S = 4,09

Substituenten mit (+)M-Effekt: -OH (bzw. $-O^-$), $-NH_2$, $-CH_3$, - Alkyl, -Phenyl Substituenten mit (-)M-Effekt: $-NO_2$, -COOH, -CHO, -CN Bei Halogenen wirkt sowohl der induktive Effekt (-) I-Effekt, als auch der (+) M-Effekt, wobei bei Chor und Brom der (+)M-Effekt überwiegt, d.h., es wird in o- und p-Stellung bei der Zweitsubstitution dirigiert.

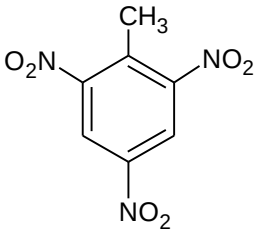
Schaut man sich die Substituenten mit (+)M-Effekt an, so erkennt man, dass es im Wesentlichen Gruppen mit freien Elektronenpaaren sind. Substituenten mit (-)M-Effekt sind Gruppen mit positiv polarisierten Atomen. Ausnahme ist die Methylgruppe oder sind auch Alkylgruppen. Wie ist das zu erklären?
Erinnern wir uns an den (+)I-Effekt und die Hyperkonjugation der Methylgruppe, die wesentlich zur Stabilisierung des Carbokations bei der nukleophilen Substitution (S_N1) beitrug.

Auch im σ-Komplex bei der elektrophilen Zweitsubstitution trägt die Methylgruppe (Alkylgruppe) mit den α-ständigen σ-C-H-Bindungen zu dessen Stabilität bei, indem diese als Elektronendonatoren wirken. Dieser σ-Komplex wird nur bei ortho- und para-Substitution gebildet. Daher dirigiert die Methyl-bzw. Alkylgruppe bei der Zweitsubstitution in ortho- und para-Stellung.

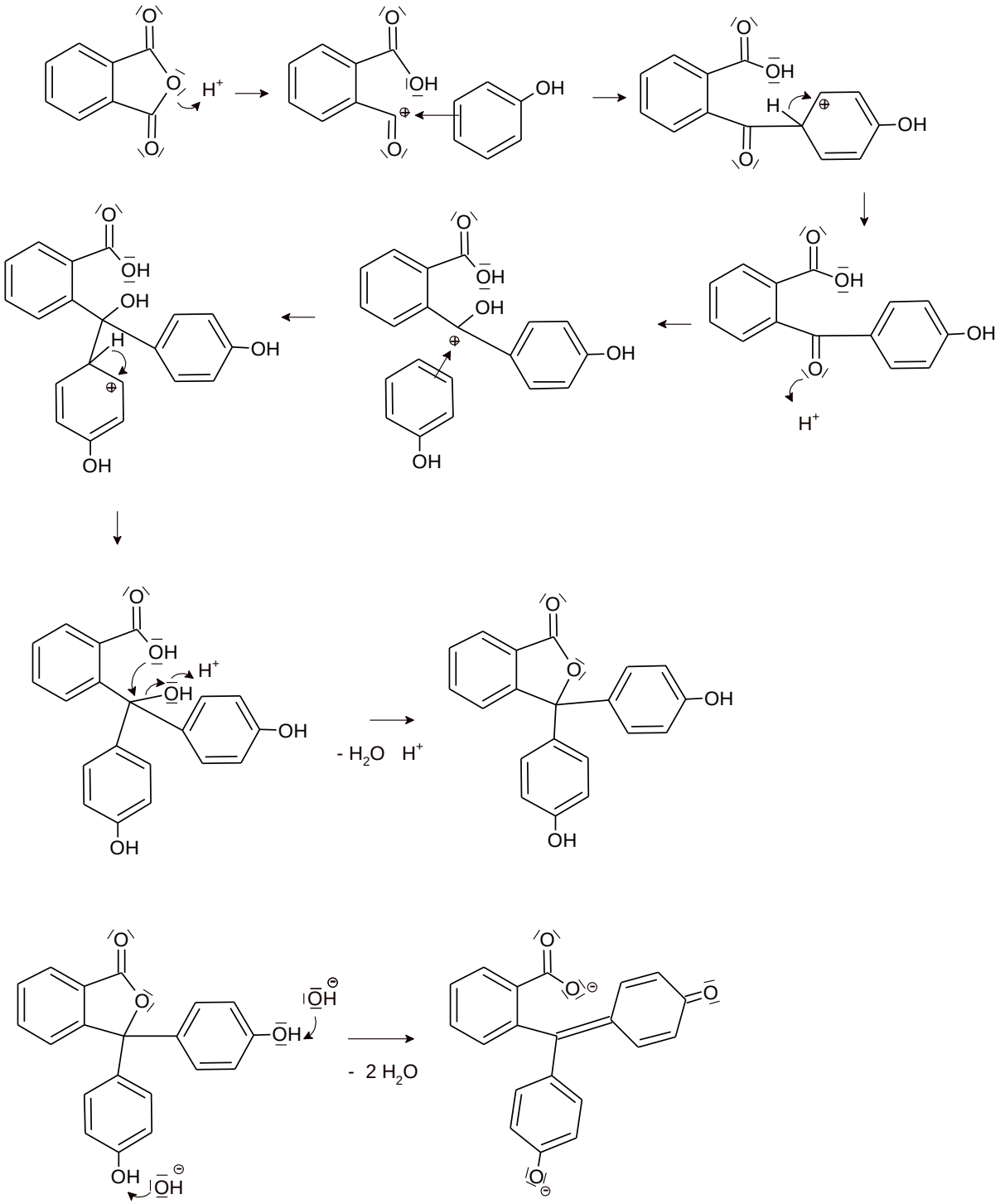




Aufgrund dieses (+)M-Effekts der Methylguppe wird die dreimaligen Substitution durch Nitrogruppen bei Methylbenzol (Toluol) zu dem Sprengstoff TNT = 2,4,6-Trinitrotoluol möglich.



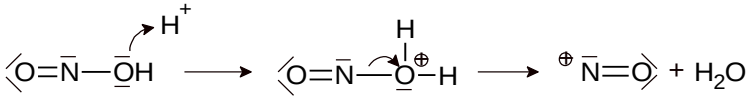
Auch die Synthesen von Farbstoffen sind oft elektrophile Substitutionen. An zwei Beispielen soll dies gezeigt werden. Zunächst wird die in der Schule leicht durchzuführende Synthese des Phenolphthaleins besprochen. Es handelt sich um eine Acylierung nach Friedel-Crafts. Phthalsäureanhydrid und Phenol sind die Edukte. Werden diese zusammen mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure geschmolzen, entsteht der Indikatorfarbstoff. Unter Anlagerung eines Protons wird der Anhydridring geöffnet und ein elektrophiles Teilchen entsteht. Dieses reagiert in Para-Stellung mit dem Phenol. Wieder durch Säurekatalyse entsteht ein weiteres elektrophiles Teilchen, welches ein weiteres Phenolmolekül elektrophil bindet. Unter Abspaltung eines Wassermoleküls bildet sich das Anhydrid zurück. Im Alkalischen bildet sich durch eine Säure/Basereaktion mit der Phenol-OH-Gruppe die chinoide farbige Form des Moleküls, deren Rückbildung zur lactoiden farblosen Form reversibel ist. Phenolphthalein ist also wie alle Säure/Basen-Indikatoren eine Säure. Ihr pK_S-Wert liegt bei 9,4 liegt. Daher ist der Umschlagbereich verbunden mit einer Farbänderung zwischen pH 8,4 und 10,4 ($pK_S \pm 1$).



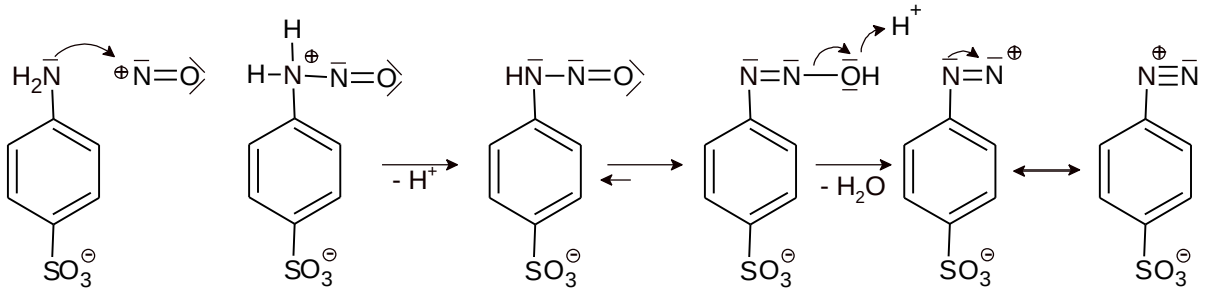
lactoide Form (farblos) chinoide Form (rotviolett)

Eine zweite Farbstoffsynthese als elektrophile Substitutionen an Aromaten ist die der Herstellung eines Azofarbstoffs

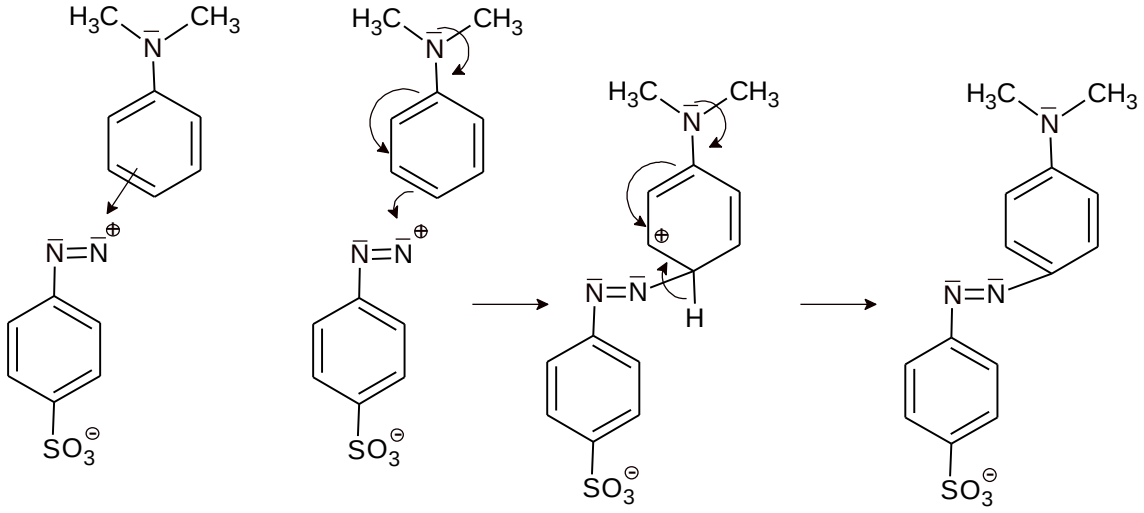
Zunächst wird aus Natriumnitrit im sauren Milieu das Nitrosylkation oder Nitrosoniumion als Elektrophil gebildet.



Die Diazotierung läuft unter Eiskühlung über mehrere Stufen. Als aromatisches Amin wird hier Sulfanilsäure (4-Aminobenzolsulfonsäure) verwendet:

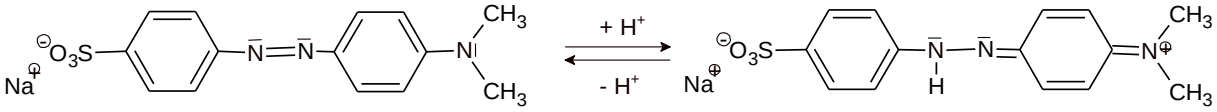


Das letztere resonanzstabilisierte Diazoniumion ist bei der Folgereaktion das eigentliche Elektrophil. Diese Reaktion wird als Azokupplung bezeichnet. Substituenten mit (+)M- Effekt in der Kupplungskomponente (hier Dimethylaminobenzol) und solche mit (-) M-Effekt in der Diazokomponente (Sulfanilsäure) erhöhen die Kupplungsfähigkeit.



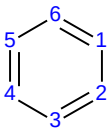
π–Komplex σ-Komplex Rearomatisierung

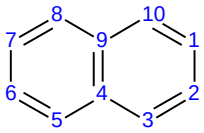
Das Molekül wird mit dem Trivialnamen Methylorange bezeichnet und hat Säure Basen – Indikatoreigenschaften. Er schlägt bei etwa pH 3,5 von gelb-orange (λ_{max}= 460 nm) nach rot (λ_{max}= 510 nm) um.

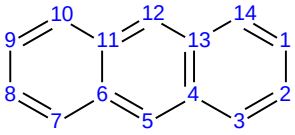


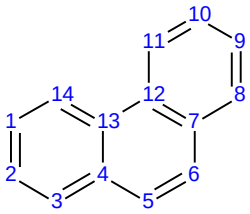
Andere aromatische Moleküle

Ringförmige Moleküle, deren Gerüst-Kohlenstoffatome sp^2-hybridisiert sind, welche (4n+2) π-Elektronen (n= 1,2,3.....) beitragen, sowie planar angeordnet sind, zeigen eine besondere thermodynamische Stabilität durch ihren energiearmen Zustand. Solche Moleküle werden als Aromaten bezeichnet. Dies wird auch als Hückel-Regel bezeichnet. Der gemeinsame Reaktionsmechanismus ist hauptsächlich die elektrophile Substitution (S_E), durch die der aromatische Charakter erhalten bleibt.



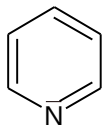




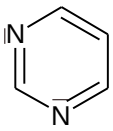


Benzol (Benzen) (6 π) Naphthalin (Naphtalen) (10 π) Antracen (14 π) Phenantren (14 π)

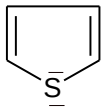
Es können auch andere Atome im Ring enthalten sein, wie z. B. Stickstoff-, Schwefelatome, auch Fünfringe sind möglich, welche das Hückel-Kriterium erfüllen. Die Pyrimidin- und Purinringe sind die „Basen“ in der DNA (Deoxynucleicacid, deutsch. Desoxyribonukleinsäure), in der Evolution wurden hierfür sehr stabile Molekülstrukturen zur Codierung eingebaut.



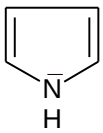
Pyridin



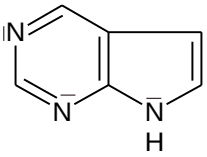
Pyrimidin



Thiophen



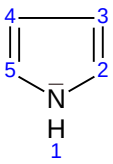
Pyrrol



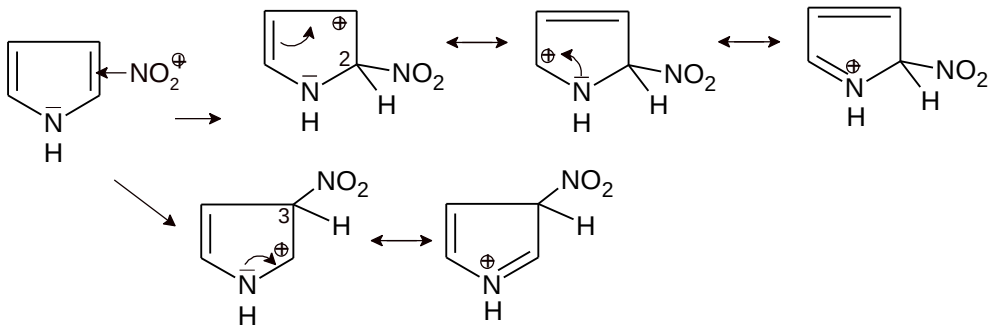
Purin

Bei den Sechsringen mit Heteroatomen werden die nichtbindenden Elektronenpaare nicht so in die Mesomerie einbezogen, dass die Elektronendichte erhöht wird, sondern das Stickstoffatom zieht aufgrund seiner höheren Elektronegativität Elektronen ab. Bei den Fünfringen werden die nichtgebundenen Elektronenpaare in das aromatische System einbezogen. Sie sind sehr viel elektronenreicher, da sich die π-Elektronen auf nur 5 C-Atome verteilen und damit leichter elektrophil zu substituieren.

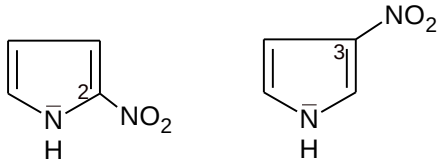
An einem Beispiel, der Nitrierung von Pyrrol, soll eine elektrophile Substitution an einem Heteroaromaten gezeigt werden, da dies die vorgenannten Modelle des aromatischen Systems und der Erklärung der Resonanz über die Bildung von Grenzstrukturen und deren Stabilität bestätigt.



Pyrrol kann im Prinzip nur an C2 oder C3 elektrophil substituiert werden. Die Stabilisierung des σ-Komlexes erfolgt jedoch bei der Substitution in 2-Position durch drei Grenzstrukturen, im Falle in 3-Position nur durch zwei. Daher kann vorausgesagt werden, dass die Substitution an der Position in größerem Maße erfolgt, welche den σ-Komplex mehr stabilisiert. Das ist in Position 2 der Fall.



Diese Voraussage wird bestätigt durch das prozentuale Verhältnis der gebildeten Produkte:



80% 20% Die Reaktion ist weitgehend regioselektiv.

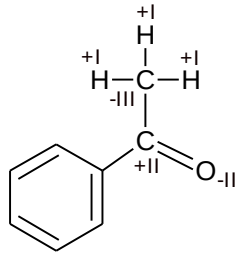
Redoxreaktionen von Kohlenstoffverbindungen

Redoxreaktionen in der Kohlenstoffchemie werden in der Regel durch die Änderung der Oxidationszahlen als Elektronenübergänge beschrieben. Das C-Atom, welches oxidiert wird, ist Elektronendonor (-spender), das reduzierte Elektronenakzeptor (-fänger).

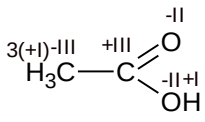
Bestimmung der Oxidationszahl

Die Oxidationszahl ist die Summe der elektrischen Ladungen eines C-Atoms, die entstünden, wenn alle von diesem C-Atom ausgehenden Bindungen entsprechend der Elektronegativitäten der verbundenen Atome gänzlich polarisiert wären, d.h. als Ionen vorlägen. C-C-Bindungen sind unpolarisiert und gehen mit der Oxidationszahl 0 ein. Die Oxidationszahlen werden in römischen Zahlen zur Unterscheidung von Ionenladungen geschrieben.

Beispiele:



1-Phenylethanon



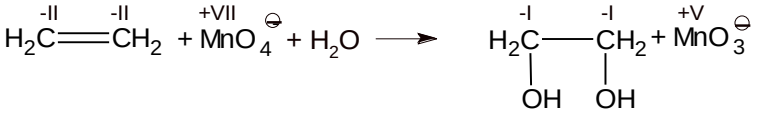
Ethansäure (Essigsäure)

Die C-Atome im Ring haben die Oxidationszahl –I.

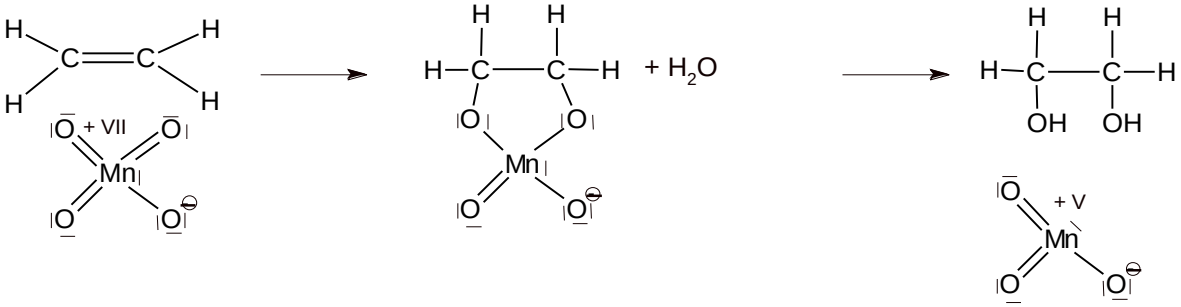
Reaktionen in der Kohlenstoffchemie können auch als Redoxreaktionen aufgefasst werden. Der Nachweis von Doppelbindungen z. B. (Baeyer-Probe) mit einer wässrigen Kaliumpermanganatlösung (syn-Addition), die Halogenierungen von Alkenen und Aromaten. Schüttelt man eine Kaliumpermanganatlösung mit einem Alken so färbt sich die Lösung braun. Dies ist die sogenannte Baeyer-Probe.

Es ist eine Redoxreaktion, wobei das Alken zum Diol oxidiert, das Permanganation (MnO_4^-) um zwei Stufen zum MnO_3^- reduziert wird.

Z. B.:

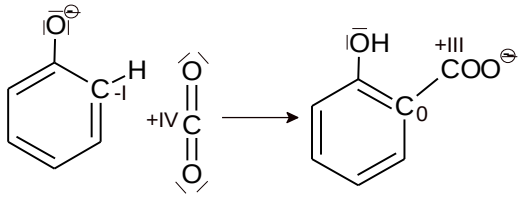


MnO_3^- reagiert weiter zu MnO_2 und MnO_4^{2-} (Disproportionierung). Die entstehende braune Farbe resultiert vom MnO_2, dem Braunstein.



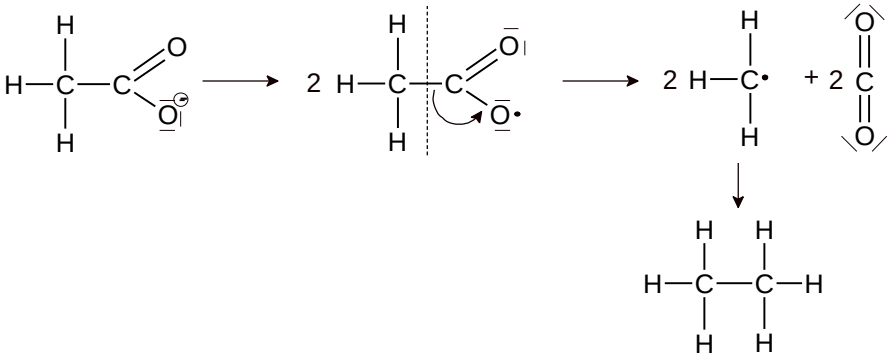
Im Gegensatz zur Addition von Brom ist diese Addition eine syn-Addition, d. h., die Substituenten werden von einer Seite eingeführt. Bei der Bromaddition ist es eine anti-Addition von verschiedenen Seiten her.

Auch die Salicylsäuresynthese nach Kolbe- Schmitt ist eine solche, wobei das Kohlenstoffatom im CO_2 reduziert, das im Benzolring jeweils um eine Stufe oxidiert wird.



Bei dieser Reaktion handelt es sich sicher um den Mechanismus der elektrophilen Substitution an Aromaten (S_E).

Anders ist es bei der Kolbe-Synthese von Alkanen aus den Salzen von Alkansäuren durch anodische Oxidation mit anschließender Abspaltung von Kohlenstoffdioxid. Elektronenfänger ist eine Platin- Anode einer Elektrolyseapparatur. Es entstehen Radikale durch Einelektronenübergänge. Bei hohen Stromdichten und verhältnismäßig hohen Spannungen findet in einer Natriumacetatlösung eine Unterdrückung der Sauerstoffentwicklung an der Anode statt. Eine Platin-Anode wird durch einen Belag an Acetationen passiviert und



Acetatradikale gebildet, die unter Abspaltung von CO_2 Kohlenwasserstoffradikale bilden, welche dann zum Ethan (bzw. gradzahligen Kohlenwasserstoffen) rekombinieren. An der Kathode findet die normale Wasserstoff- und Laugenbildung statt.

Die meisten Oxidationsmittel in der Schulchemie sind hochoxidierte Verbindungen der Übergangsmetalle, vornehmlich Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) (+VII), Kaliumdichromat (+VI) oder aber wie bei der Trommer- und Fehling'sche Probe um Silber(I)- bzw. Kupfer(II)komplexe.
Toluol (Methylbenzol) kann mit einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat ($K^+ + MnO_4^-$) zur Benzoesäure oxidiert werden. Der Aromat kann unter diesen Bedingungen nicht oxidiert werden sondern nur die Methylgruppe. Das Manganatom im Kaliumpermanganat mit der Oxidationszahl +VII wird dabei zu +IV (Braunstein ,MnO_2) reduziert.
Oxidation = Elektronenabgabe: Methyl-C-Atom: -III; Carboxylat-C-Atom +III;
Reduktion = Elektronenaufnahme: Mn-Atom im Permanganat +VII; Mn-Atom im Braunstein +IV.

Teilgleichung Ox.: $\overset{-III}{C_6H_5}\text{-}\overset{}{CH_3} + 7\ OH^- \rightarrow \overset{+III}{C_6H_5}\text{-}COO^- + 6\ e^- + 5\ H_2O$

Teilgleichung Red.: $(\overset{+VII}{MnO_4^-} + 3\ e^- \rightarrow \overset{+IV}{MnO_2}) \cdot 2$

$2\ MnO_4^- + 6\ e^- + 4\ H_2O \rightarrow 2\ MnO_2 + 8\ OH^-$

Addition der Teilgleichungen :

$C_6H_5\text{-}CH_3 + 2\ MnO_4^- \rightarrow C_6H_5\text{-}COO^- + 2\ MnO_2 + OH^- + H_2O$

Die Entwicklung der Redoxgleichung zeigt, dass das Kohlenstoffatom in der Methylgruppe oxidiert wird und als Elektronendonor wirkt. Es gibt 6 Elektronen ab, welche vom Elektronenakzeptor, dem Permangantion, aufgenommen werden. Die Zahl der abgegebenen und aufgenommenen Elektronen muss gleich sein, folglich muss die doppelte Menge an Permanganationen eingesetzt werden. Auch die Ionenladungen werden in den Teilgleichungen durch Zugabe hier von Hydroxydionen ausgeglichen, da parallel zu den Redoxreaktionen Protolysen ablaufen.
Ein weiteres Beispiel ist die Fehling-Reaktion mit Ethanal, Oxdidation zur Ethansäure:

Teilgleichung Ox.: $\overset{+I}{CH_3}\text{-}\overset{}{CHO} + 3\ OH^- \rightarrow \overset{+III}{CH_3}\text{-}COO^- + 2\ e^- + 2\ H_2O$

Teilgleichung Red.: $2\ \overset{+II}{Cu^{2+}}\ (tart.)^* + 2\ OH^- + 2\ e^- \rightarrow \overset{+I}{Cu_2O} + H_2O$

Addition der Teilgleichungen:

$CH_3CHO + 2\ Cu^{2+}\ (tart.) + 5\ OH^- \rightarrow Cu_2O + CH_3\text{-}COO^- + 3\ H_2O$

*(Die Kupfer-Ionen sind mit dem Salz der Weinsäure = Tartrat komplexiert, damit kein schwer lösliches Kupferhydroxid entsteht.)
Bei diesen Reaktionen laufen also parallel zur Redoxreaktion noch Protolysen ab.
Werden, wie allgemein üblich, mit der Fehling- Reaktion reduzierende Zucker nachgewiesen, so wird der entsprechende innere Ester, das Gluconolacton, gebildet.
Analog verläuft der Tollens –Nachweis (Silberspiegelprobe) auf reduzierende Zucker oder auch Aldehyde. (Silberionen werden mit Ammoniakmolekülen komplexiert.)

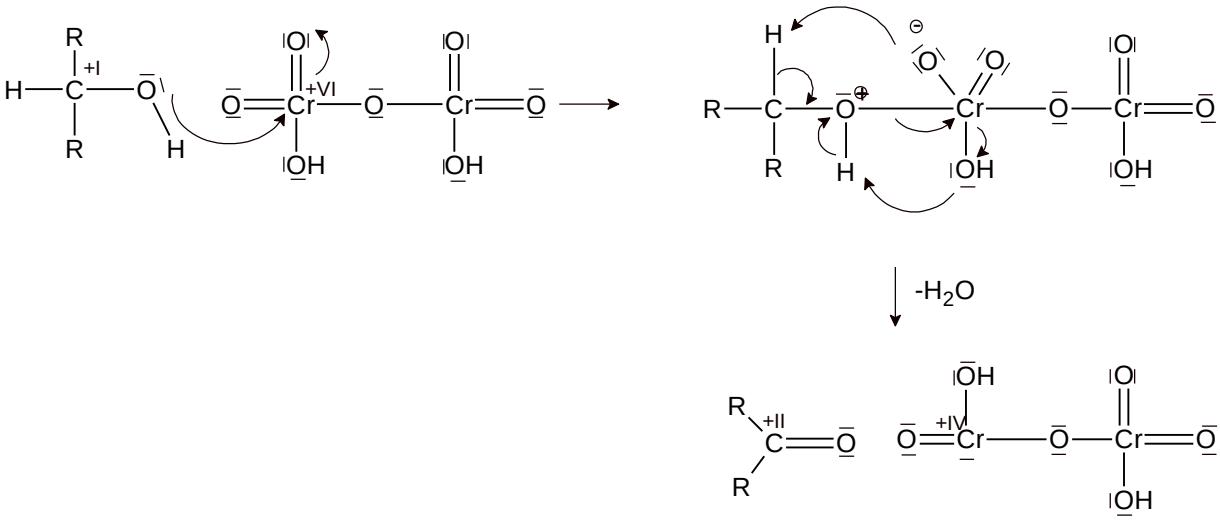
$R\text{-}CHO + 2\ [Ag(NH_3)_2]^+ + 2\ OH^- \rightarrow 2\ Ag + 4\ NH_3 + R\text{-}COOH + H_2O$

Ein Beispiel mit Kaliumdichromat als Oxidationsmittel, Benzaldehyd wird zur Benzoesäure im sauren Milieu oxidiert:

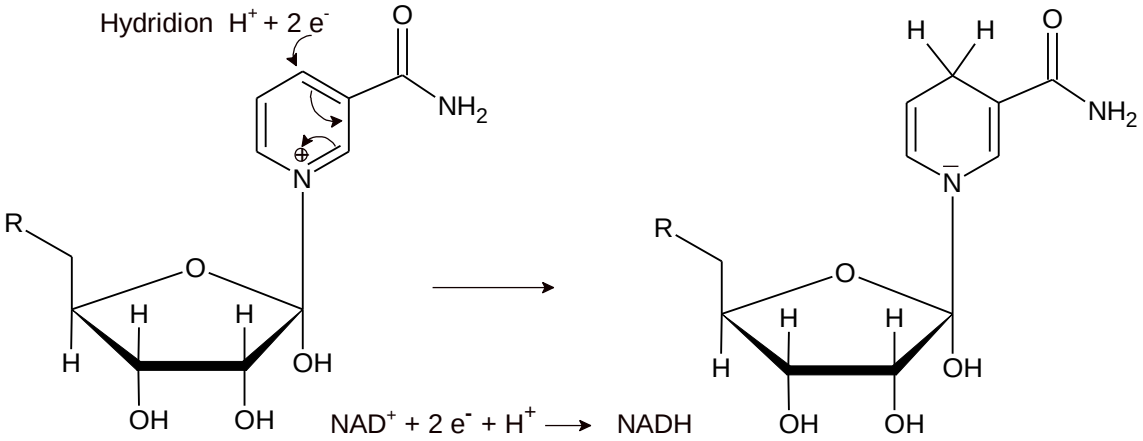
$3\ \overset{+I}{C_6H_5CHO} + \overset{+VI}{Cr_2O_7^{2-}} + 8\ H^+ \rightarrow 3\ \overset{+III}{C_6H_5COOH} + 2\ \overset{+III}{Cr^{3+}} + 4\ H_2O$

Mit einer sauren Dichromatlösung können auch primäre Alkohole zu Aldehyden oder sekundäre zu Ketonen oxidiert werden, wobei allerdings primäre Alkohole meist nicht auf der Stufe des Aldehyds stehen bleiben, sondern weiter zur Carbonsäure reagieren.

Die Reaktionen läuft wahrscheinlich über einen nukleophilen Angriff des Alkohol-O-Atoms , dann über einen zyklischen Übergangszustand zum Chromat (IV). Dieses ist instabil und disproportioniert in wässriger Lösung zu Chrom(III)- und Chromat(VI).



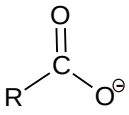
Ein Beispiel einer wichtigen Redoxreaktion aus der Biochemie
Nicotinamidadenindinukleotid (NAD^+) ist ein Coenzym von Dehydrogenasen, Enzyme, die beim Energiestoffwechsel eine wichtige Funktion besitzen. Das gebildete NADH überträgt formal ein „Hydridion“ bei der Zellatmung auf die Enzyme der Atmungskette und schließlich auf Sauerstoff zur Bildung von Wasser und ATP. Dieses „Hydridion“ ($2e^- + H^+$) haben sie zuvor im Zitronensäurezyklus durch Oxidation von Acetyl-CoA (aktive Essigsäure) gebildet, die dabei zu CO_2 oxidiert wird. Der positiv geladene Pyridiniumring im NAD^+ ist Elektronen- und Protonenfänger und wird in 4-Stellung zu einer chinoiden Struktur reduziert.



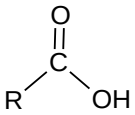
In der Struktur ist nur der funktionelle Teil des Coenzyms dargestellt, der nichtfunktionelle besteht aus einem Adeninribosid, das mit dem funktionellen Teil über einen Diphosphatbrücke als Ester verbunden ist .
Die aromatische Struktur mit der delokalisierten positiven Ladung ist die treibende Kraft für die guten reduzierenden Eigenschaften (Redoxpotenzial E_0= -0,32 V bei pH 7).

Reaktionen von Carbonylverbindungen

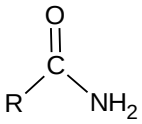
Carbonylverbindungen sind gekennzeichnet durch eine C=O Doppelbindung, wodurch das C-Atom sp^2-hybridisiert und damit trigonal-planar ist. Carbonsäuren und seine Derivate sind eine wichtige Klasse von Verbindungen:



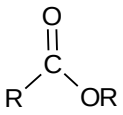
Carbonsäureanion



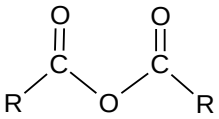
-säure



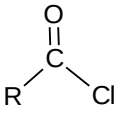
-amid



-ester

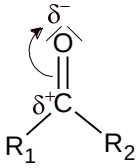


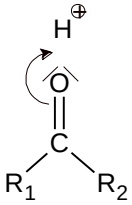
-anhyhdrid



-chlorid

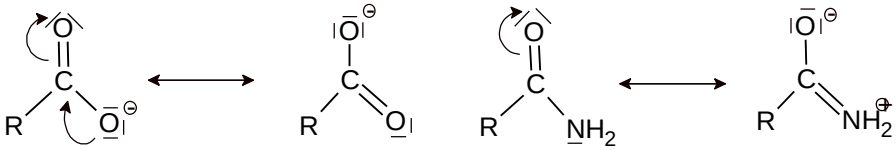
Das Carbonyl-Sauerstoffatom hat nukleophile Eigenschaften.



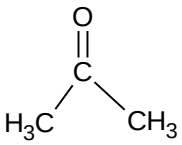


Durch Protononierung wird die Elektrophilie des C-Atoms erhöht. Dies ist die Ursache der Säurekatalyse z. B. bei der sauren Veresterung. Werden Substituenten mit (-)I- bzw. (-)M-Effekt am α-C-Atom eingeführt erhöht sich die Elektrophilie des Carbonyl-C-Atoms. Umgekehrt verhält es sich bei Substituenten mit (+)I- bzw. (+)-M-Effekt.

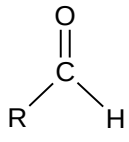
Im Carboxylation (Carbonsäureanion) ist durch Mesomerie seine negative Ladung delokalisiert. Dadurch ist die Elektrophilie des C-Atoms und seine Reaktivität stark vermindert. Vermindert gilt dies auch für die Carbonsäure und das Säureamid. Ansonsten nimmt in der oberen Reihe somit die Elektrophilie von der Carbonsäure über den Ester zum Säurechlorid zu.



Weitere Carbonylverbindungen sind Ketone und Aldehyde, wobei letzteres reaktiver ist.



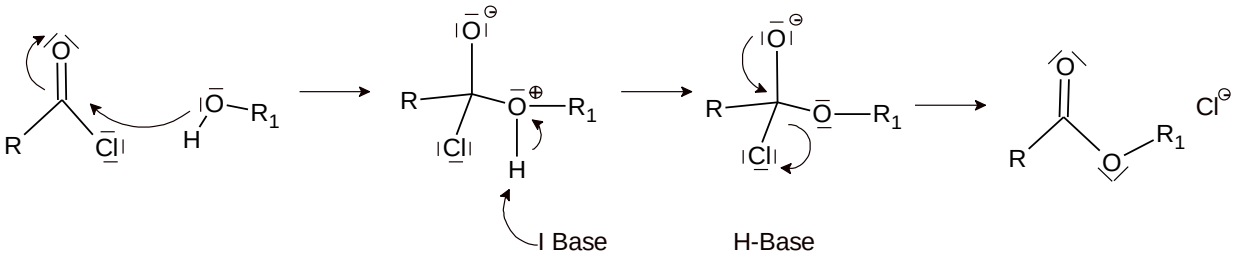
Keton



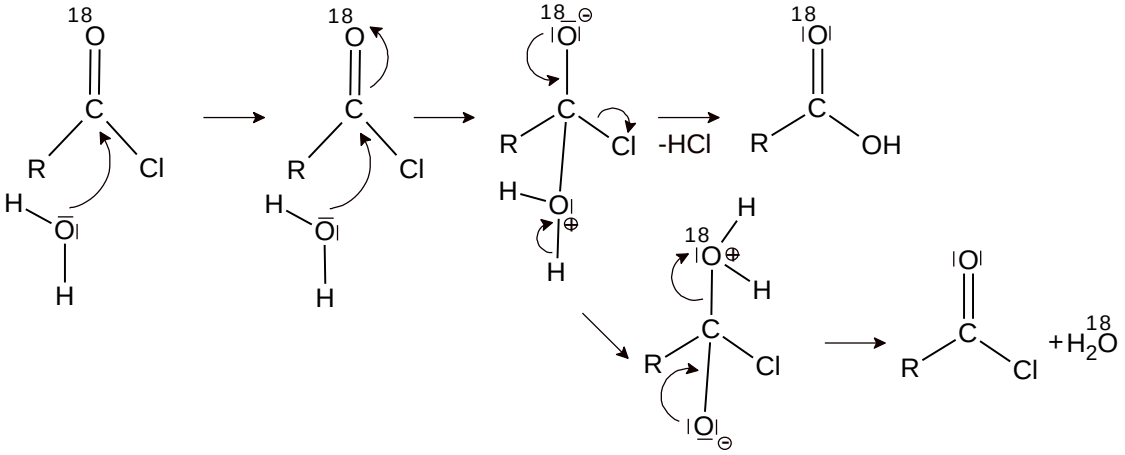
Aldehyd

Reaktionen von Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten

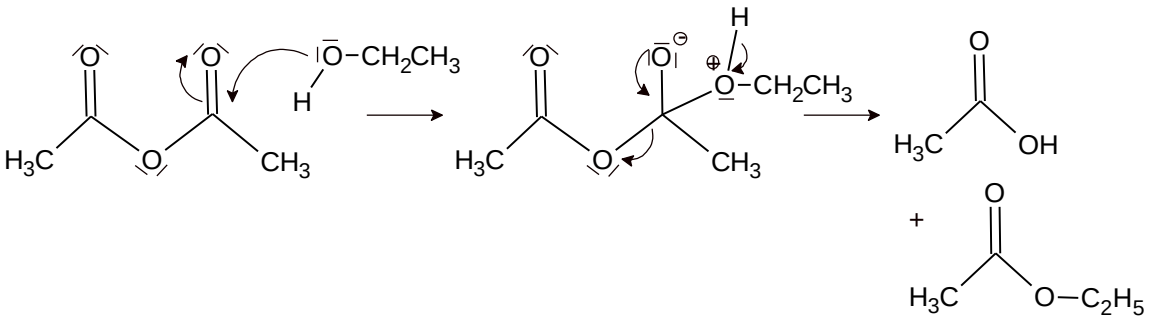
Der vorherrschende Mechanismus der Carbonsäuren und Derivaten ist bestimmt durch den elektrophilen Charakter des Carbonyl-C-Atoms , der Reaktiontyp ist die Substitution.



Zunächst wird z. B. ein Alkoholmolekül nukleophil an die Carbonylgruppe addiert, wobei die sp^2 - zur sp^3 -Hybridisierung unter Bildung eines tetraederischen Übergangszustands wechselt. Eine Base nimmt das Proton auf. Das Zwischenprodukt ist instabil, die trigonal-planare Struktur mit sp^2 -Hybridisierung bildet sich wieder zurück mit einem Chloridion als Abgangsgruppe. Das Produkt ist ein Carbonsäureester.
Die Existenz eines solchen Übergangszustands wurde durch Isotopenmarkierung mit ^{18}O Sauerstoffisotopen bewiesen. Als Nukleophile wurden Wassermoleküle verwendet.



Neben der ^{18}O-markierten Carbonsäure wurde auch nicht markiertes Edukt und markiertes Wasser erhalten. Dies kann nur durch Protonenwanderung im Übergangszustand erklärt werden.
Säurechloride sind gegenüber anderen Derivaten der Carbonsäuren gut nukleophil zu substituieren. Ein Maß dafür ist der pK_S-Wert der Abgangsgruppe.
Der pK_S-Wert von Chlorwasserstoff ist -6, d.h., dass die nukleophilen Eigenschaften (basischen Eigenschaften) des Choridions sehr gering sind. Eine Rückreaktion ist damit unwahrscheinlich. Hingegen sind die nukleophilen Eigenschaften des Alkoxid-Anions wesentlich größer, da der pK_S-Wert der Alkanole um 16 liegt. Auch der pK_S-Wert von Wasser ist 15,7, so dass im Säurechlorid das Chloridion anstelle des Hydroxid-Ions die Abgangsgruppe ist.
Bei der Estersynthese mit Acetanhydrid ist der pK_S-Wert der Abgangsgruppe pK_S= 4,8 der von Ethanol pK_S= 16, somit wird der Ester gebildet.

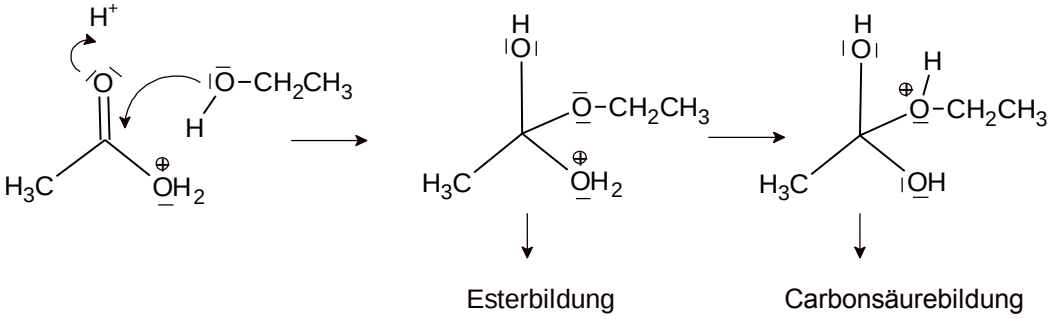


Allgemein gilt, dass die nukleophilen Eigenschaften durch die pK_S-Werte der Abgangsgruppe (bzw. deren korrespondierende Basen) bestimmt werden.

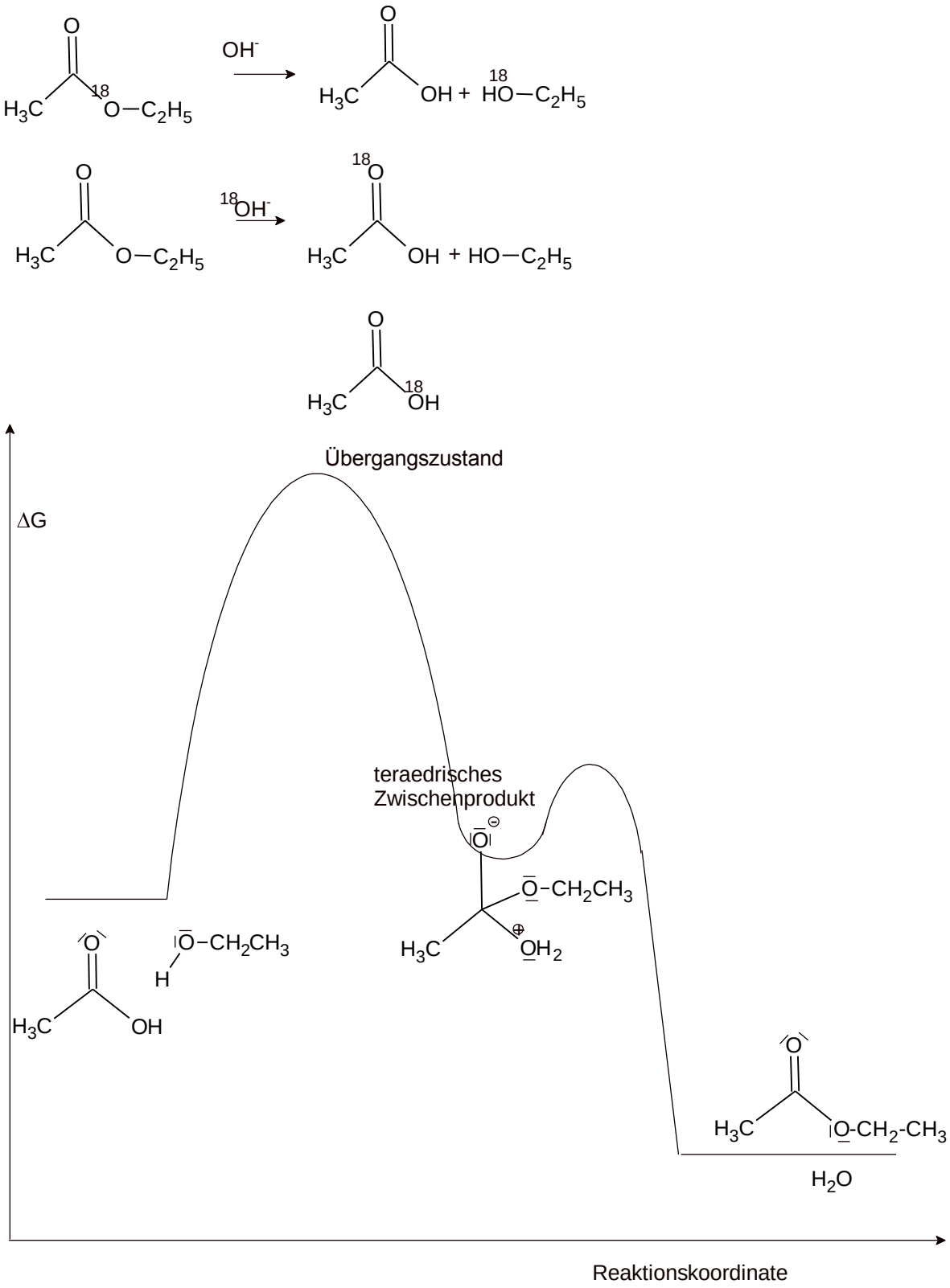
Korresponierende Base	Säure	pK_S
RO^-	ROH	16
NH_3	NH_4^+	9
$RCOO^-$	RCOOH	5
ROH	ROH_2^+	-5
Cl^-	HCl	-6

Säurekatalyse der Estersynthese und -spaltung

Durch Zugabe von Säure (H_3O^+) wird die Estersynthese als auch Hydrolyse beschleunigt. Wie ist dies zu klären? Es ist eine Gleichgewichtsreaktion mit einer Gleichgewichts-konstanten für die Essigsäureethylesterbildung K= 4 bei 25°C. Das Gleichgewicht liegt damit leicht auf der Seite der Esterbildung. Schauen wir auf die pK_S-Werte, so sehen wir, dass diese fast identisch sind. K(Ethanol) = 16; K(H_2O) = 15,7. Beide sind ähnlich gute Abgangsgruppen. Durch Anlagerung von Protonen an das Carbonyl-Sauerstoffatom wird die Elektrophilie des Carbonyl-C-Atoms erhöht, außerdem wird die Abgangsgruppe durch Protonierung verändert. Aus der schlechten Abgangsgruppe OH^- wird durch Protonierung die gute H_2O, aus $AlkO^-$ die Abgangsgruppe AlkOH.



Bewiesen wurde dieser Reaktionsmechanismus einer nukleophilen Substitution wie auch die Existenz des Übergangszustands durch Isotopenmarkierung mit ^{18}O-Atomen.
Hydrolyse mit ^{18}O markierten OH^-/H_2O ergab keinen markierten Alkohol. Mit ^{18}O markiertem Ester wurde hingegen markierter Alkohol bei der Hydrolyse erhalten.

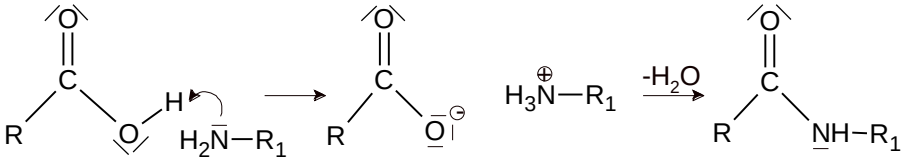


Ein anderer Einfluss neben den bereits erwähnten I- und M-Effekte des α-C-Atoms ist die Mesomerie besonders im Carboxylatanion und im Säureamid, welche die elektrophilen Eigenschaften des Carbonyl-C-Atoms verändern.
Bei der alkalischen Esterspaltung haben wir es für die Rückreaktion nicht mehr mir der Carbonsäure, sondern mit dem Carboxylation zu tun. Ein nukleophiler Angriff des Alkanols ist

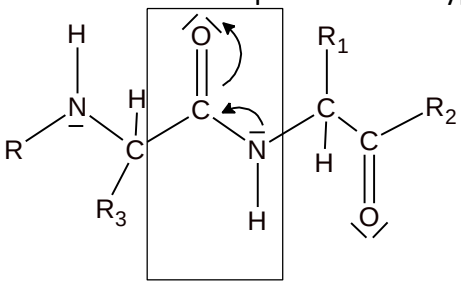
hier aufgrund der Delokalisation der negativen Ladung nicht mehr möglich. Somit ist die Reaktion irreversibel.

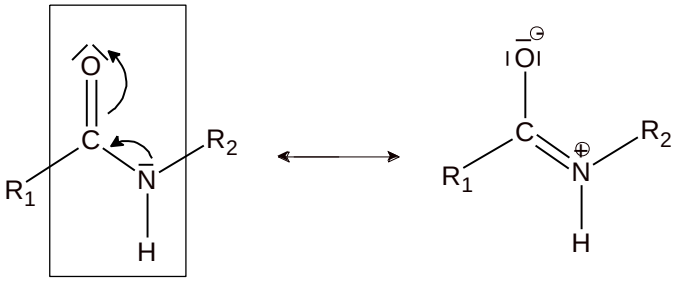
Die Carbonsäureamidbildung

Diese Reaktion geht nicht so einfach in wässriger Lösung, da sich hier zunächst das kinetisch bevorzugte Ammoniumsalz nur bildet (schnellere Reaktion).

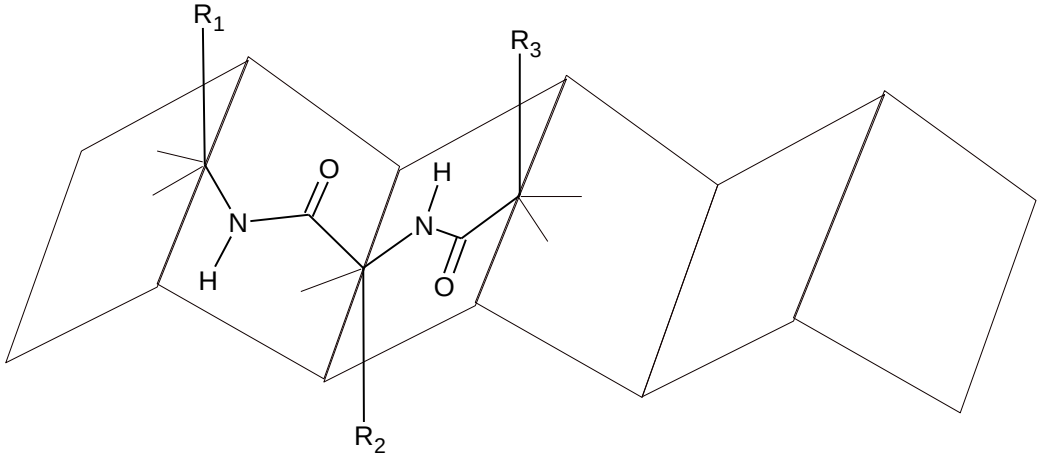


Erhitzt man dieses Salz bzw. setzt man wasserbindende Stoffe zu, so bildet sich unter Abspaltung von Wasser das thermodynamisch stabilere Säureamid. Eine direkte Synthese ist z. B. über die Reaktion eines Amins mit einem Säurechlorid unter Abspaltung von Chlorwasserstoff möglich.
Die Carbonsäureamidbindung wird auch als Peptidbindung bezeichnet und verbindet Aminosäuren zu Peptiden und Polypeptiden (Proteinen).



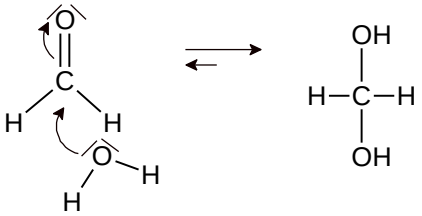


Aufgrund der Mesomerie liegt die Peptidbindung in einer Ebene, die C-N-Bindung hat Doppelbindungscharakter und ist kürzer als eine Einfachbindung. So entsteht die □-Faltblattstruktur, eine der möglichen Sekundärstrukturen in Proteinen.

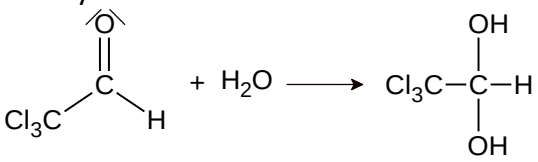


Reaktionen von Aldehyden und Ketonen

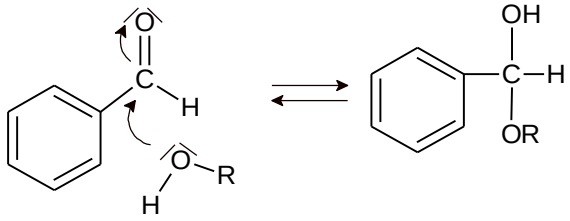
Aldehyde bilden in wässriger Lösung Hydrate. Die Reaktion ist eine nukleophile Addition (A_N). Im Fall des Methanals (Formaldehyd) ist das Gleichgewicht der Reaktion ganz auf der Seite des Hydrats. Bei höheren Alkanalen wie Ethanal, Propanal usw. verschiebt sich das Gleichgewicht mehr oder weniger zu der Aldehydform. Die Hydrate lassen sich nicht isolieren. Beim Entfernen des Wassers zersetzen sie sich in die Ausgangsstoffe.



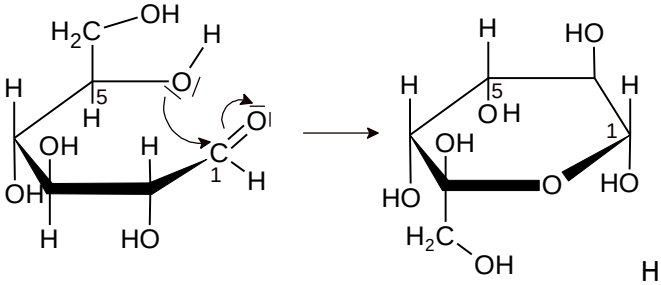
Ein sehr stabiles Aldehydhydrat ist das Chloralhydrat (2,2,2-Trichlor-1,1-ethandiol), da die Chloratome durch ihren (-)I-Effekt die Nukleophilie des Carbonylatoms erhöhen und damit das Hydrat stabilisieren.



Statt Wasser können auch Alkohole mit Aldehyden (hier Benzaldehyd) in einer nukleophilen Addition zu Halbacetalen reagieren.



Ketone geben die gleichen Reaktionen, sie bilden Hydrate und Halbketale, die ähnliche Eigenschaften wie die Halbacetale besitzen und auch durch nukleophile Addition entstehen. Alle Halbacetale und -ketale sind in der Regel nicht stabil. Stabil sind jedoch zyklische Halbacetale. In der Schule werden hier Hexosen, z. B. Glucose, als Halbacetal eingeführt, welche zwischen C5 und C1 einen Halbacetal-Sechsring bilden. Dabei kann die OH-Gruppe an C1 oberhalb oder unterhalb der Ringebene stehen, erstere ist die ?-?, letztere die??-Form?

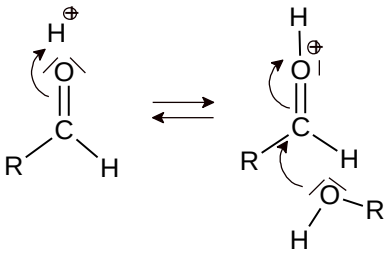


Hayworth-Projektion der ?-D-Glucose

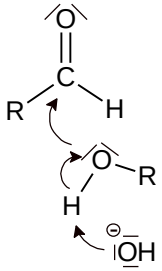
In wässriger Lösung stellt sich ein Gleichgewicht ein, bei welchem nur 0,1 % der offenkettigen Form (Aldehyd), 36 % der ?-Form und 63,9 % der ?-Form (Halbacetal) gebildet werden.

Die Einstellung des Gleichgewichts der Halbacetalbildung kann durch Säure als auch durch Basen beschleunigt werden. Bei der Säurekatalyse wird das Carbonyl-C-Atom durch

Protonierung elektrophiler unter Bildung eines Oxoniumions, bei der Basenkatalyse wird das Alkoholmolekül nukleophiler.

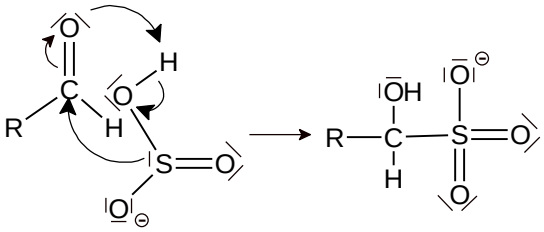


Säurekatalyse unter Bildung eines Oxoniumions

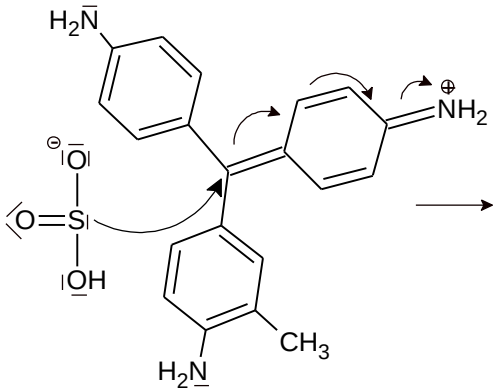


Basenkatalyse der Halbacetalbildung

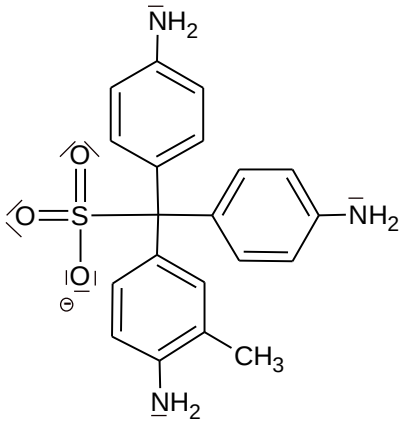
Warum sind cyclische Halbacetale bzw. -ketale stabil? Erklärung bietet der Einfluss der Entropie, da der Halbacetalbildung aus zwei Molekülen ein Molekül entsteht, nimmt die Entropie ab. Nach der Gibbs-Gleichung $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ wird ΔG positiv. Im Falle der innermolekularen Halbacetalbildung ist dies nicht so. Deren Bildung ist durch die innermolekulare Nähe zwischen der Aldehyd- und OH-Gruppe wahrscheinlicher.
Andere nukleophile Additionsreaktionen, welche zu stabilen Produkten führen, sind die Addition von Hydrogensulfit zu einem Sulfitaddukt (Feststoff), das zur Reinigung von Aldehyden oder Ketonen dient, da es mit Säuren wieder reversibel in die Aldehyd- oder Ketoform überführt werden kann.



Der Nachweis von freien Aldehydgruppen mit dem Schiff‘schen Reagenz („fuchsinschwefeliger Säure“) beruht auch auf der Bildung des Sulfitadduktes. Das Schiff‘sche Reagenz besteht aus dem roten Farbstoff Fuchsin, der durch Reaktion mit Hydrogensulfit in die farblose Leukoform überführt wird. Wird nun ein Aldehyd zugegeben, so wird das Sulfit dem Farbstoff entzogen und reagiert mit dem Aldehyd. Das Hydrogensulfit wird dabei wieder in den roten Farbstoff überführt.

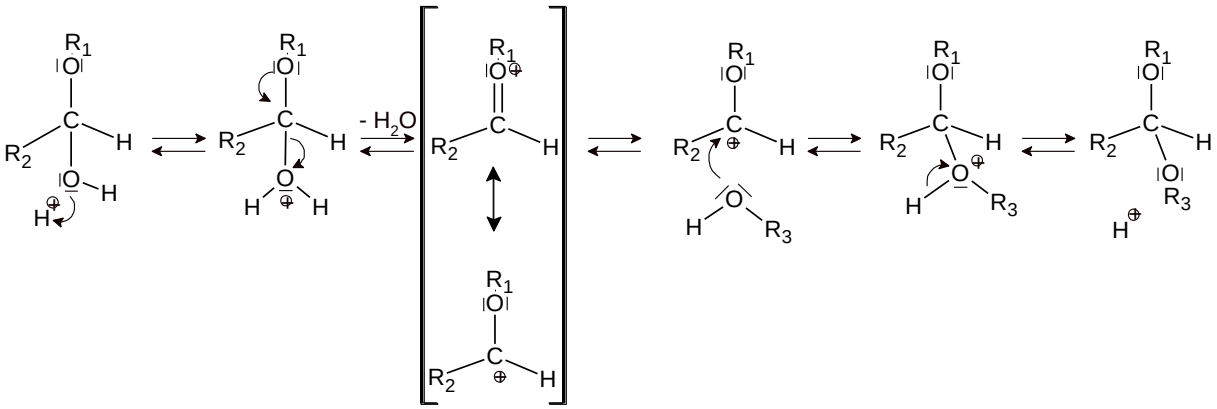


Roter Farbstoff Fuchsin



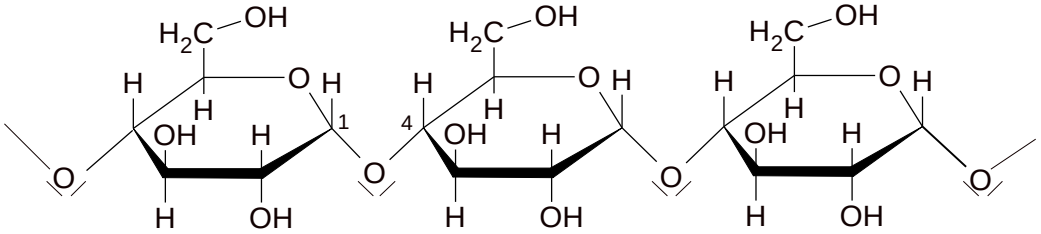
Fuchsinsulfitaddukt (Leukoform)

Glucose oder andere Zuckermoleküle reagieren nicht mit dem Schiff'schen Reagenz, da es ja in der Halbacetalform vorliegt. Dies ist ein Beweis für den Ringschluss.
Die Bildung von Halbacetalen ist reversibel. Unter Säurekatalyse kann mit weiteren Alkoholmolekülen eine nukleophile Substitution unter einer ebenfalls reversiblen Bildung von Acetalen stattfinden.

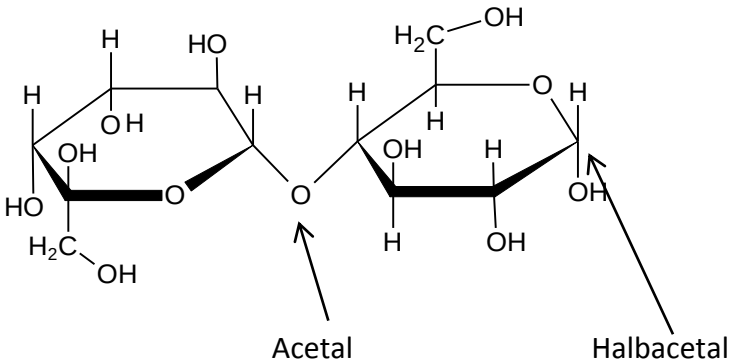


Reversible Acetalbildung aus Halbacetalen

Viele natürliche Moleküle sind Acetale, so z. B. Amylose (Stärke). Die Glucosemoleküle sind in dem Polymer α-1,4-verknüpft. Hier ein Ausschnitt in der Haworth-Projektion:



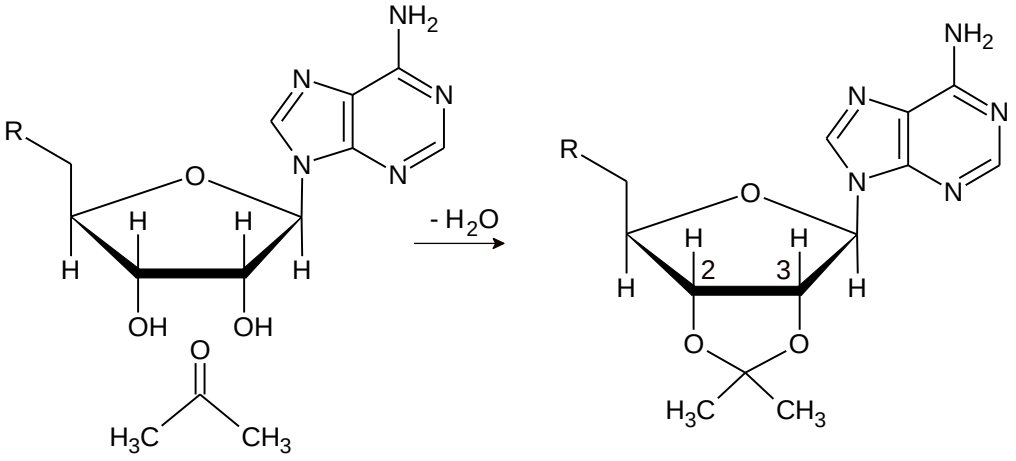
Auch Disaccharide wie Laktose ist ein Acetal, wobei die beiden Moleküle Galaktose und Glucose diesmal □-1,4 verknüpft sind:



Acetale als Schutzgruppen

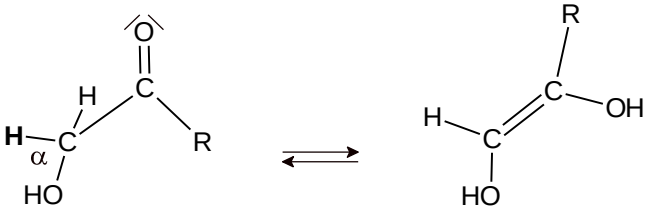
Oft müssen bei Synthesen einzelne Gruppen geschützt werden, um selektiv an anderen Teilen eines Moleküls eine Reaktion durchzuführen. Diese Schutzgruppen müssen nach der Reaktion wieder leicht abspaltbar sein. So z. B. in der Nukleosid/Nukleotid-chemie müssen oft die OH-Gruppen an Position 2' und 3' in der Ribose geschützt werden. Die geschieht z. B.

mit einem zyklischen Ketal durch Reaktion mit Propanon (Aceton) unter Bildung eines 2‘,3‘ Isopropylidenribosids (2‘,3‘-Isopropylidenadenosin).

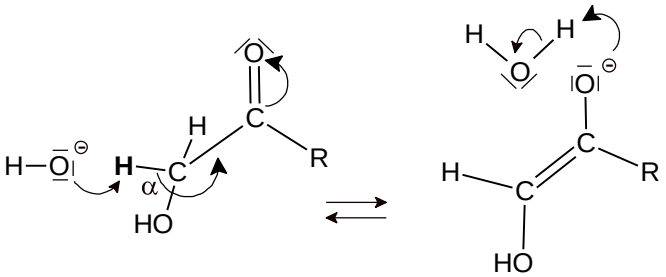


CH –Acidität bei Carbonylverbindungen

Ketone sind im Gegensatz zu Aldehyden nicht oxidierbar. Die Aldehydgruppe einer Aldohexose kann, wie wir wissen, z. B. mit der Fehlingreaktion zur Carbonsäure oxidiert werden. Warum aber ist eine Ketohexose wie Fructose dann Fehling positiv? Gibt es die Möglichkeit, dass Fructose im Alkalischen zur Aldohexose isomerisiert?
Das □-ständige H-Atom der Fructose ist acide und kann im Alkalischen ein Endiol bilden, welches dann weiter zum Aldehyd reagiert.

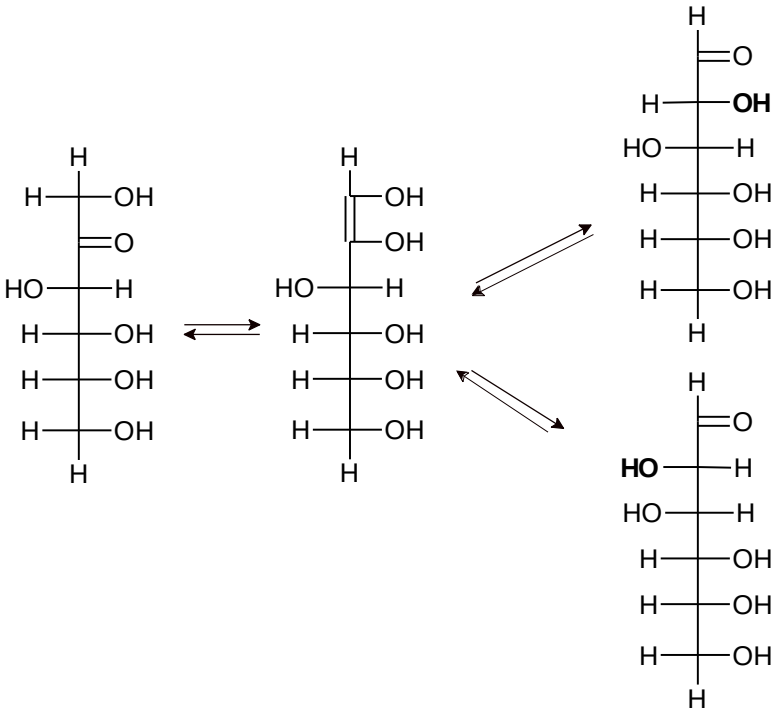


Endiol-Bildung aus dem 1-Hydroxyketon

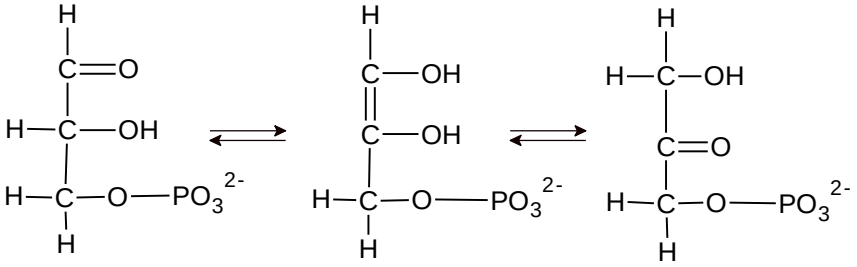


Mechanismus der reversiblen Endiolbildung

Bei der Umwandlung entsteht nicht nur Glucose, sondern es entsteht auch die zur Glucose anomere Mannose, da aus dem Endiol das chirale C-Atom an Position 2 sich neu bildet und die OH-Gruppe sowohl rechts als auch links in der Fischerprojektion stehen kann.

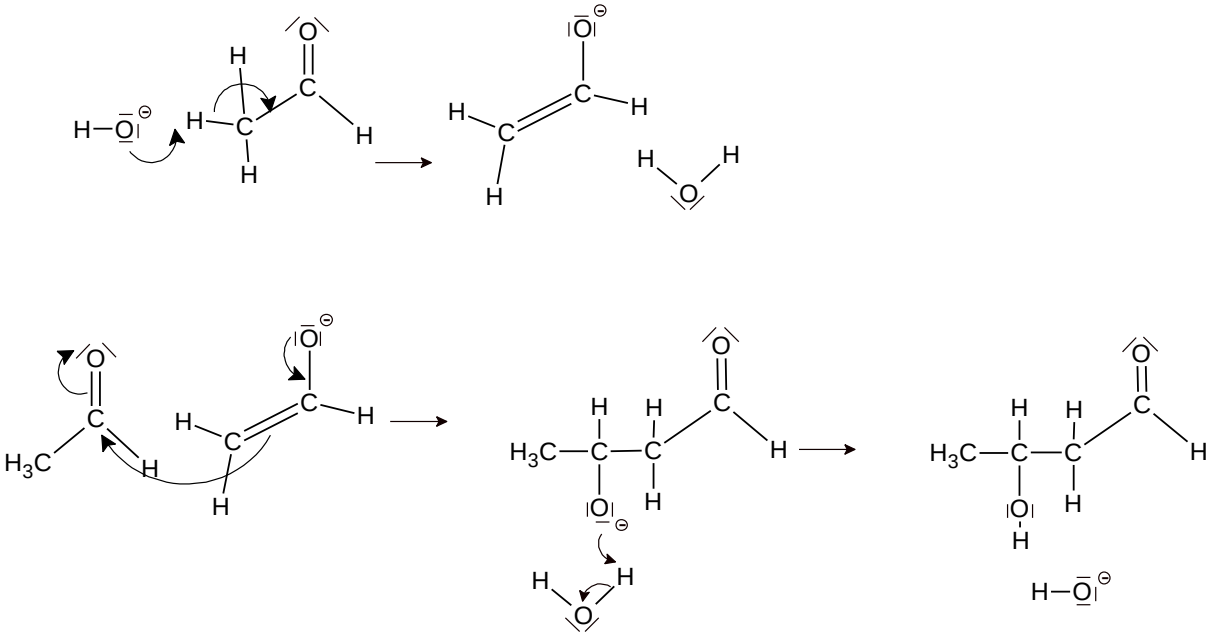


In der Glykolyse spielt diese Umlagerung ebenfalls eine zentrale Rolle beim Gleichgewicht zwischen Glycerinaldehyd-3-phosphat und (GAP) Dihydroxyacetonphosphat (DHAP).



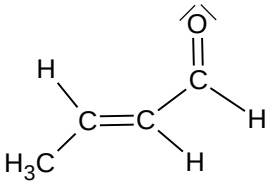
Aldolreaktion

Die CH-Acidität von Aldehyden führt auch zur Bildung von Aldolen, der Verknüpfung von zwei Aldehyd- oder Ketonmolekülen im Alkalischen.



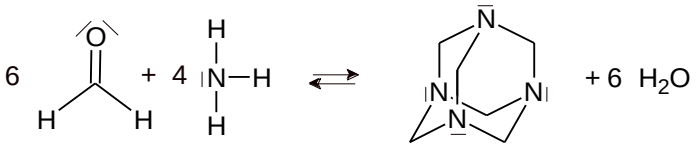
Bildung eines Aldols

Dieses reagiert leicht unter Abspaltung eines Wassermoleküls zu einem ungesättigten Aldehyd.

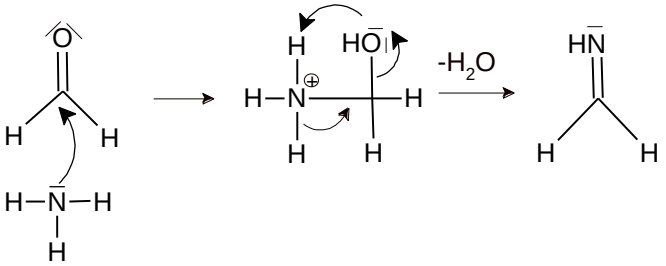


Reaktionen von Carbonylverbindungen mit Aminen

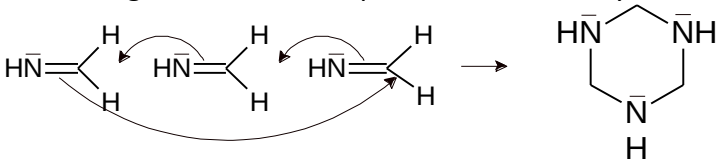
Bildung von Urotropin (Hexamethylentetramin)



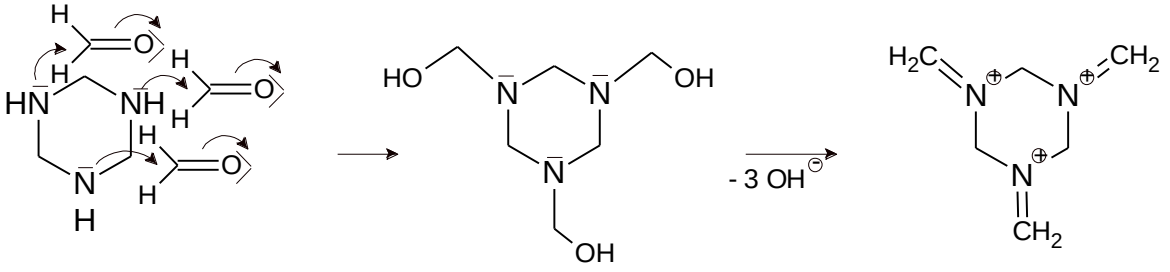
Die Reaktion verläuft zunächst über eine nukleophile Addition eines Ammoniakmoleküls an das positiv polarisierte Carbonyl-C-Atom.



Unter Abspaltung eines Wassermoleküls entsteht ein Imin. Dabei handelt es sich letztlich um eine nukleophile Substitution. Die Carbonylgruppe C=O wird durch das Imin C=N ersetzt. Das Imin-C-Atom verhält sich ähnlich wie das Carbonyl-C-Atom hinsichtlich eines Elektrophils. Nun erfolgt auch als nukleophile Addition die Cyclisierung dreier Imin-Moleküle.

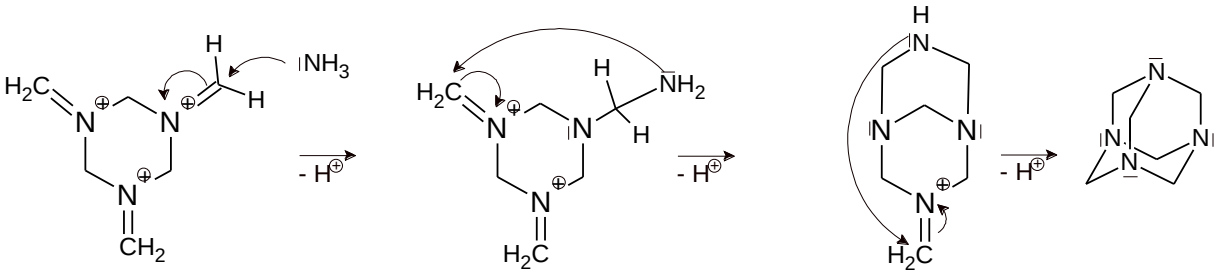


Die Reaktion dieser stark basischen sekundären Amingruppen mit Methanalmolekülen führt zur Bildung eines Aminols, welches weiter zu einem Iminium-Ion reagiert.



Aminol Iminium-Ion

Die Reaktion mit einem weiteren Ammoniakmolekül führt zur weiteren zweifachen Ringbildung.

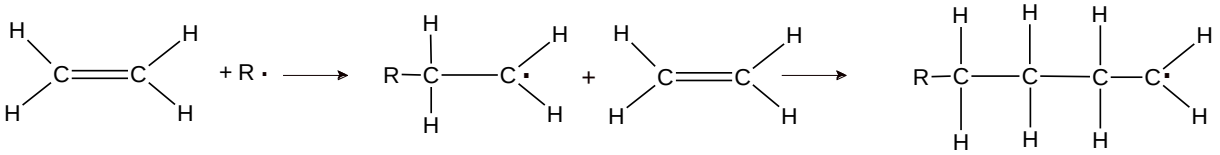


Reaktionsmechanismen bei der Synthese von Polymeren

Polymere oder auch Makromoleküle sind aus vielen Monomeren, gleichen oder ähnlichen Molekülen, aufgebaut. Alle zuvor behandelten Reaktionsmechanismen kommen bei der Synthese solcher Polymere vor. Von ihrer Struktur her müssen zur Synthese eines Polymers die Ausbildung einer Molekülkette möglich sein, d. h., die Monomeren müssen bifunktionell sein, sie müssen Reaktionen nach beiden Seiten eingehen können. Bei der Nomenklatur wird den Monomeren die Silbe Poly... vorgesetzt.

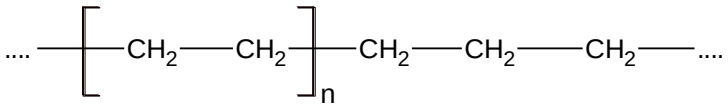
Es gibt eine Vielzahl von **synthetischen Polymeren** (Polyeth(yl)en, Polyamid, Polyester, Polyurethan....), die oft ähnliche Strukturen und Eigenschaften wie **natürliche Polymere** (Amylose, Cellulose, Polypetide (Proteine), Poly(desoxy)nukleotide (DNA, RNA)....)aufweisen.

Ein einfaches Beispiel für ein synthetisches Polymer ist Polyethen (Polyethylen). Hier werden Ethenmoleküle z. B. radikalisch zu einer Polymerkette verknüpft:



Monomer (Ethen) Startradikal radikalische Kettenreaktion (radikalische **Polymerisation**)

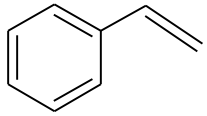
Dabei entsteht ein sogenanntes LDPE („Low Density Polyethylen“), welches in einer unkontrollierte Reaktion in der Gasphase abläuft. Eine katalytische Polymerisation mit „Ziegler-Natta“ –Katalysatoren, z.B. bestehend aus $TiCl_4$ + $Al(C_2H_5)_3$, führt zu LDPE („High Density Polyethylen“), welches eine geordnete Struktur hat. Propen kann mit Hilfe von solchen Katalysatoren stereospezifisch polymerisiert werden.



Ein Abbruch der Kettenreaktion findet statt, wenn zwei Radikale aufeinander treffen.

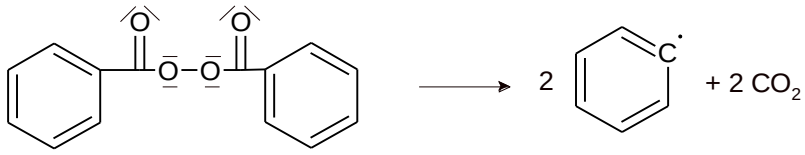
Je nach Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Katalysator) erhält man mehr oder wenigen lange Polymerketten.

Weitere auch funktionale Polymere werden durch Polymerisation von Styrol bzw. seinen Derivaten gewonnen:

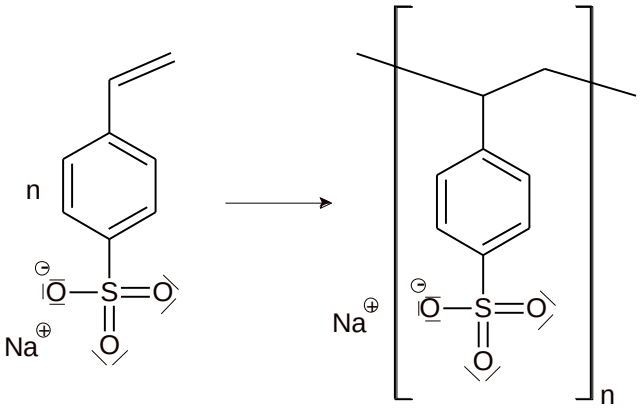


Die Polymerisation von Styrol (Phenylethen) kann radikalisch aber auch kationisch bzw. anionisch eingeleitet werden. In der Schule wird oft die Homopolymerisation von Styrol

durchgeführt. Initiiert wird die Reaktion durch ein Startradikal, welches durch homolytische Spaltung und Abspaltung von CO_2 aus Dibenzoylperoxid gebildet wird.

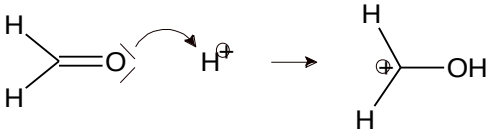


Ein Beispiel neben dem technisch als Dämmmaterial oft verwendeten Polystyrolschaum ist z. B. die Polystyrolsulfonsäure, eine Polysulfonsäure, die als Ionenaustauscher, bzw. ionenselektive Membran in Brennstoffzellen verwendet wird.

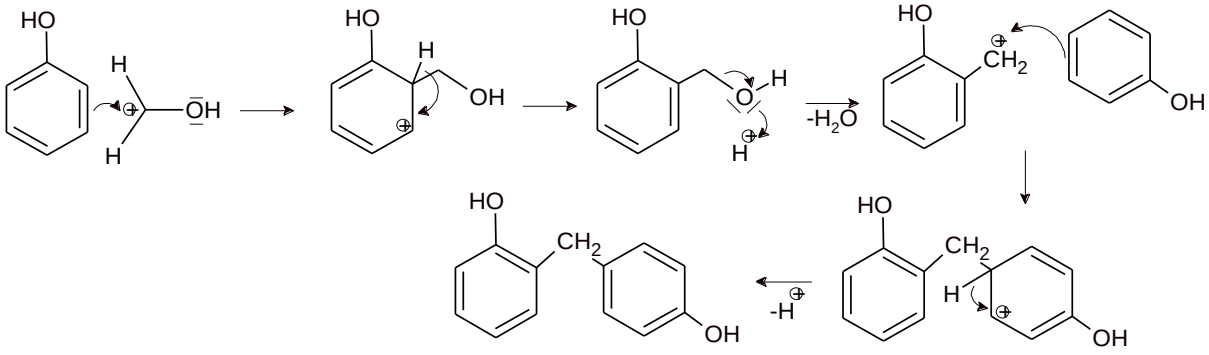


Monomer Polymer

Phenolharze können durch elektrophile Substitution an dem Aromaten Phenol mit Methanal (Formaldehyd) hergestellt werden.
Säurekatalytisch wird zunächst ein Elektrophil aus Methanal erzeugt:



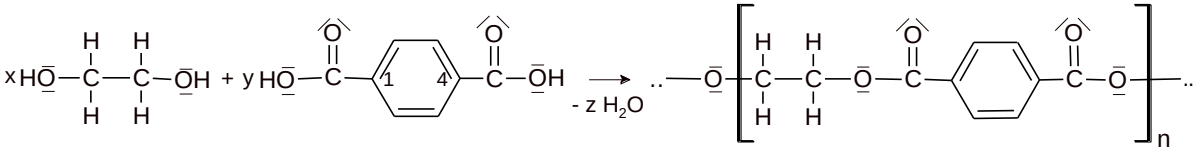
Dieses reagiert nach dem Mechanismus der elektropilen Zweitsubstitution an Aromaten in ortho-Stellung zum Hydroxymethylenderivat, welches dann weiter hier diesmal als Beispiel in para-Stellung mit einem weiteren Phenolmolekül reagiert.



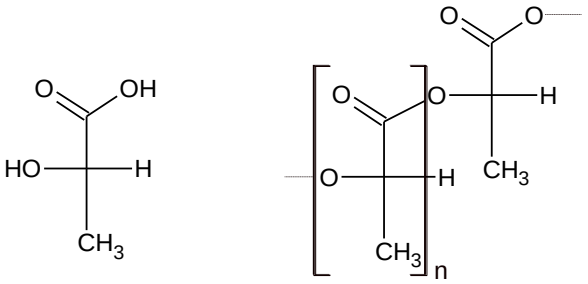
Je nach Bedingungen können o-und p-substituierte Verbindungen entstehen, so dass sich ein Molekülkette bildet. Da Wassermoleküle abgespalten werden, handelt es sich um eine **Polykondensation**. Es bilden sich vernetzte Thermoplaste.

Weitere Vernetzungen zu Duroplasten entstehen durch Zugabe von Urotropin, welches beim Erhitzen Methanal und Ammoniak zur Reaktion freisetzt. Der entstehende Ammoniak als Base überführt Phenol teilweise in sein Anion, welches leichter elektrophil zu substituieren ist.

Polyester werden auch durch eine z. B. säurekatalysierte Polykondensation gebildet. Nachfolgend die Reaktion von Ethan-1,2-diol (Ethylenglykol) mit Terephthalsäure zu PET (Polyethylenterphthalat).

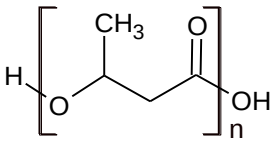


Auch Polymilchsäure, ein biologisch abbaubarer Kunststoff, entsteht durch zwischenmolekulare Esterkondensation der OH- mit der Carboxylgruppe .



Monomer (L-Milchsäure) Polymer

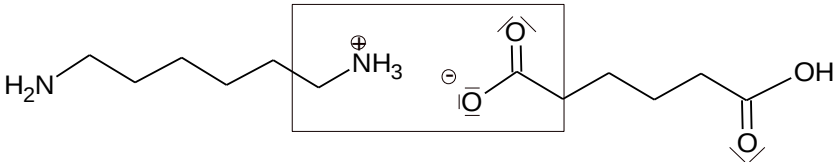
Ein natürlicher Polyester ist Polyhydroxybuttersäure (P3HB), welche von Bakterien synthetisiert wird. Das Monomer ist 3-Hydroxybuttersäure.



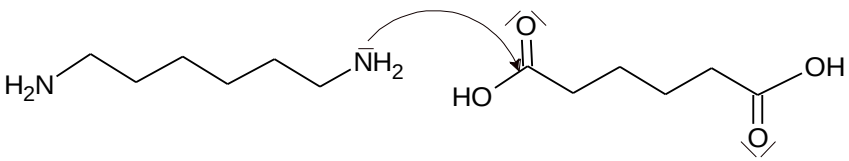
P3HB

Polyamide werden durch eine Polykondensation von Diaminen mit einer Dicarbonsäure oder alternativ mit einem Carbonsäuredichorid synthetisiert.

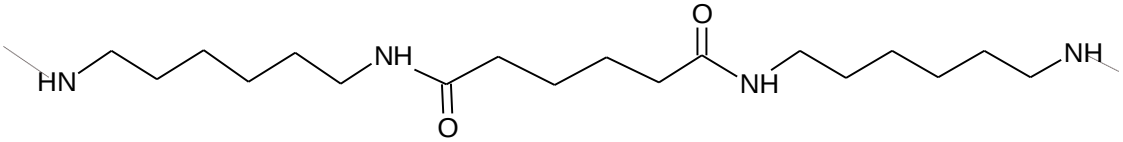
Allerdings bildet sich zunächst bei ersterer Methode aus kinetischen Gründen das Salz, welches sich dann in das thermodynamisch stabilere Säureamid umlagert.



Salz aus Adipinsäure (Hexan-1,6-disäure) und Hexamethylendiamin (Hexan-1,6-diamin), auch AH-Salz genannt, das durch Protolyse in Lösung gebildet wird und auskristallisiert.



Bei hohen Temperaturen erfolgt eine Umlagerung und anschließende Bildung der Säureamidbindung durch Kondensation.

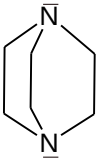


Produkt der Polykondensation zwischen Adipinsäure und Hexamethylendiamin (Ausschnitt)

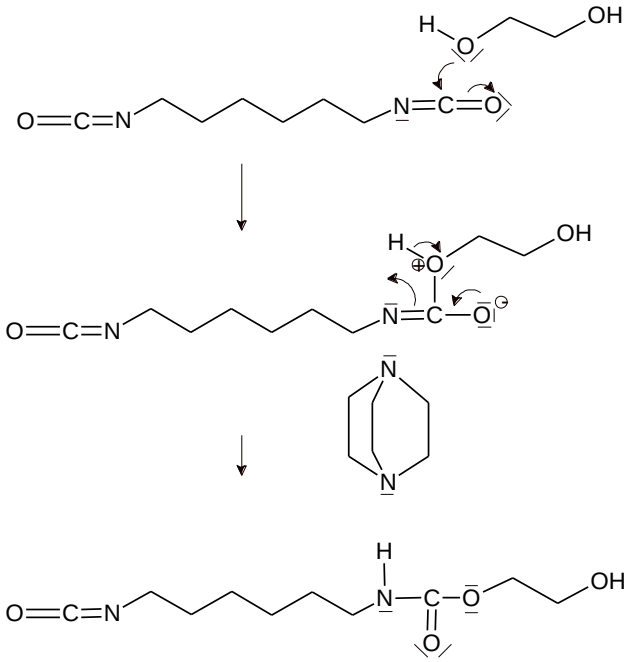
In der Schule ist es sinnvoll diese Reaktion unter Verwendung von in Benzin gelösten 1,6-Hexandisäurechlorid (Adipinsäuredichlorid) mit in alkalischer Lösung gelöstem Hexan -1,6-diamin als Grenzflächenreaktion durchzuführen. Dabei wird Chorwasserstoff abgespalten. Das Produkt heißt mit Trivialnamen Nylon.

Polyurethan

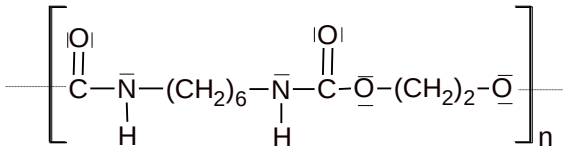
Ein weiterer im Baubereich oft verwendeter Kunststoff ist Polyurethan (PU)**.** Die hier verwendeten Moleküle Ethan-1,2-diol und 1,6-Hexamethylendiisocyanat sind bifunktional, daher entsteht eine lange Kette. Verwendet man z. B. ein Triol erhält man verzweigte Polymere. Es erfolgt ein nukleophiler Angriff der Hydroxygruppe an das Isocyanat-C-Atom, hier an einer der Gruppen gezeigt. Dabei handelt es sich um eine **Polyaddition**. Der Aktivator ist Triethyldiamin, eine trizyklische Verbindung mit stark basischen Eigenschaften. Durch seine Anlagerung wird die Basizität des Stickstoffatoms im Isocyanat erhöht, so dass das Proton der Hydroxylgruppe gebunden wird.



Der Aktivator Triethyldiamin oder 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan.

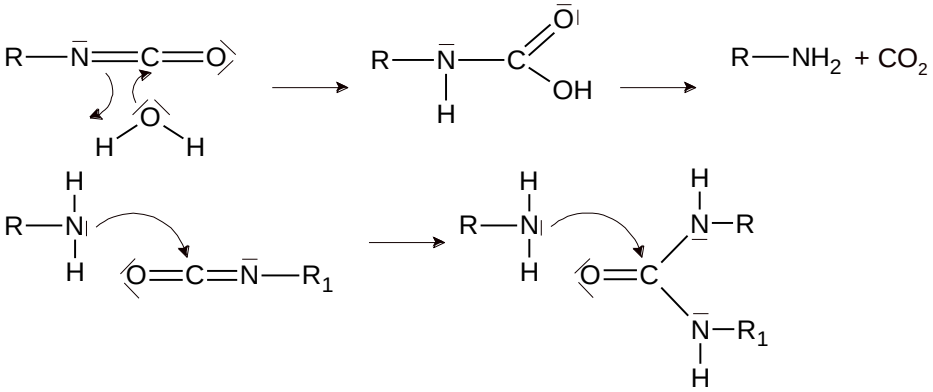


Mechanismus der Urethanbildung an einem funktionellen Gruppenpaar.



Polyurethan

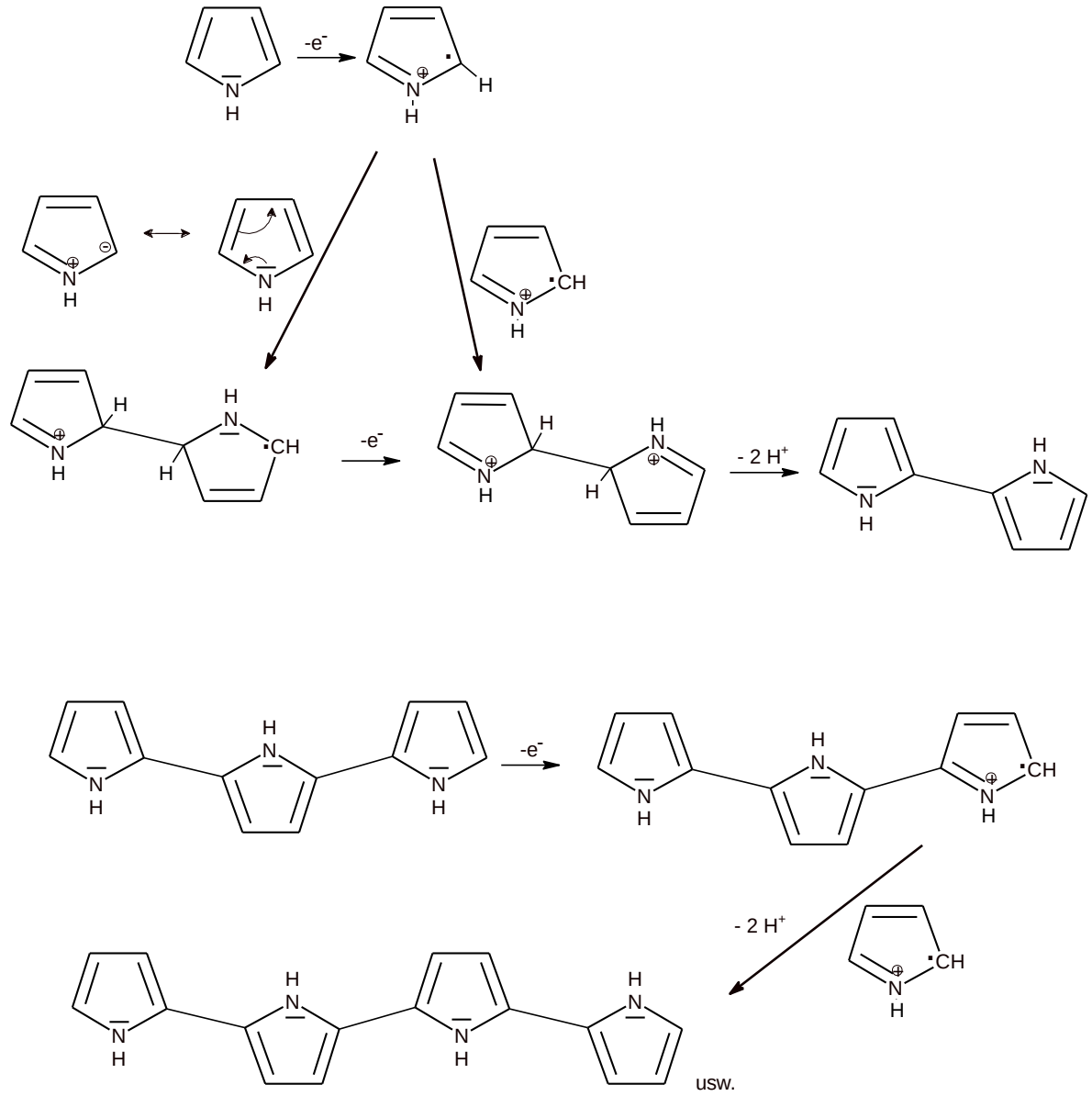
Die Schaumbildung (PU-Schaum) kommt durch eine Reaktion mit Wasser zustande, wobei die sich bildende Carbamidsäure in CO_2 und das Amin zerfällt. Dieses reagiert weiter mit Isocyanatresten zu einem Harnstoffderivat.



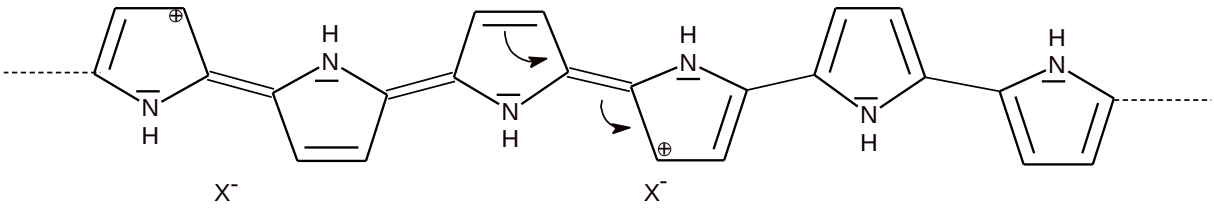
Einige Verknüpfungen in der Kette sind also auch Harnstoffderivate.

Polymere mit konjugierten Doppelbindungen - Leitfähige Polymere

Pyrrol ist ein elektronenreiches aromatisches Molekül und kann leicht in Anwesenheit von Säuren oder deren Salze (Toluolsulfonsäure) zu einem Radikalkation elektrochemisch an der Anode oxidiert werden.



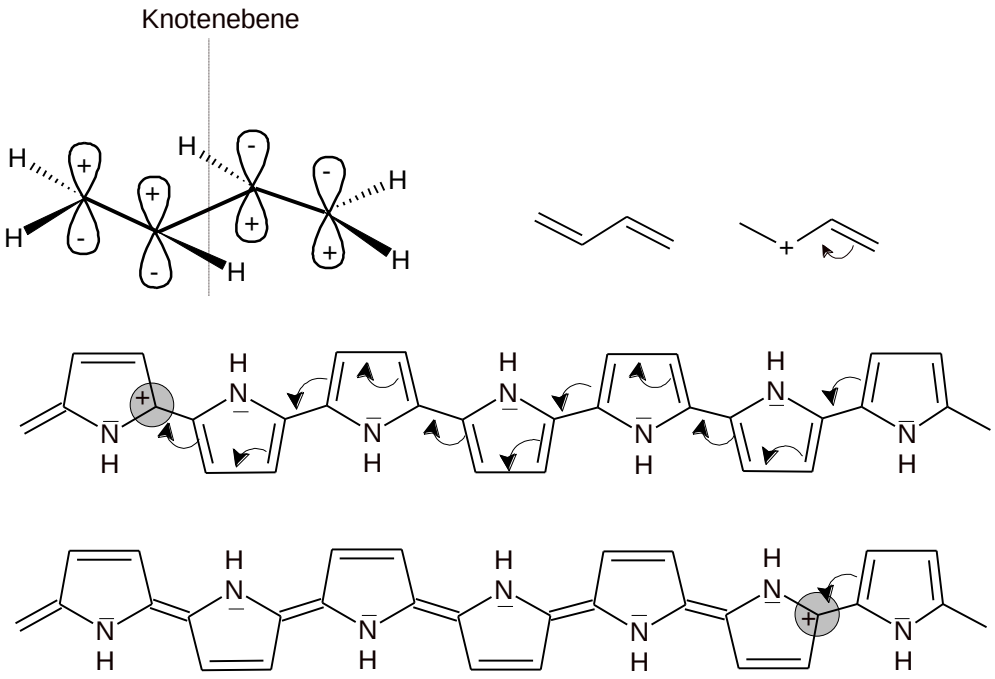
Allerdings wird bei dieser Reaktion die zwischenzeitlich entstehende positive Ladung im Pyrrolmonomer durch das in Lösung vorhandene Anion stabilisiert, so dass ein positiv dotiertes Polymer entsteht, das recht gute elektrische Eigenschaften (elektrische Leitfähigkeit $\sigma = 10^2$ S/ m) besitzt. Die Reaktion kann auch radikalisch mit einem Startradikalbildner z. B. Natriumperoxodisulfat und einem polymeren Anion, z. B. einer Polysulfonsäure, durchgeführt werden.



Ausschnitt aus einer Kette des Polymers Polypyrrol mit Delokalisation der positiven Ladung

Die recht gute elektrische Ladung resultiert aus der Aufhebung der Peierls-Verzerrung bei konjugierten Polymeren durch die Dotierung. Die Einfachbindung zwischen den Ringen ist

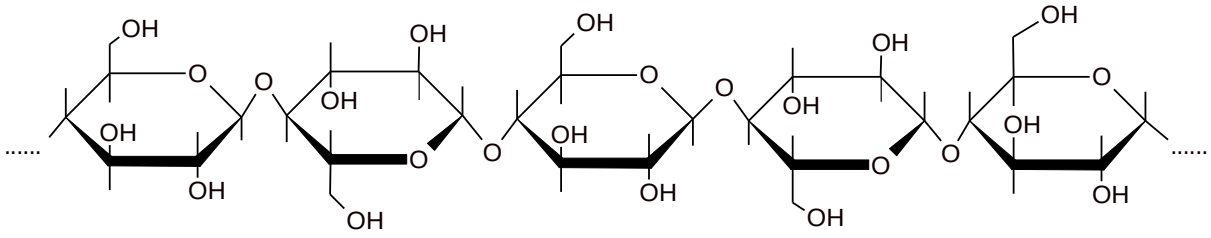
durch die Dotierung stark verkürzt und hat einen starken Doppelbindungscharakter. Dadurch entsteht entsprechend der Anzahl der Dotierungen ein mehr oder weniger guter Lochleiter.



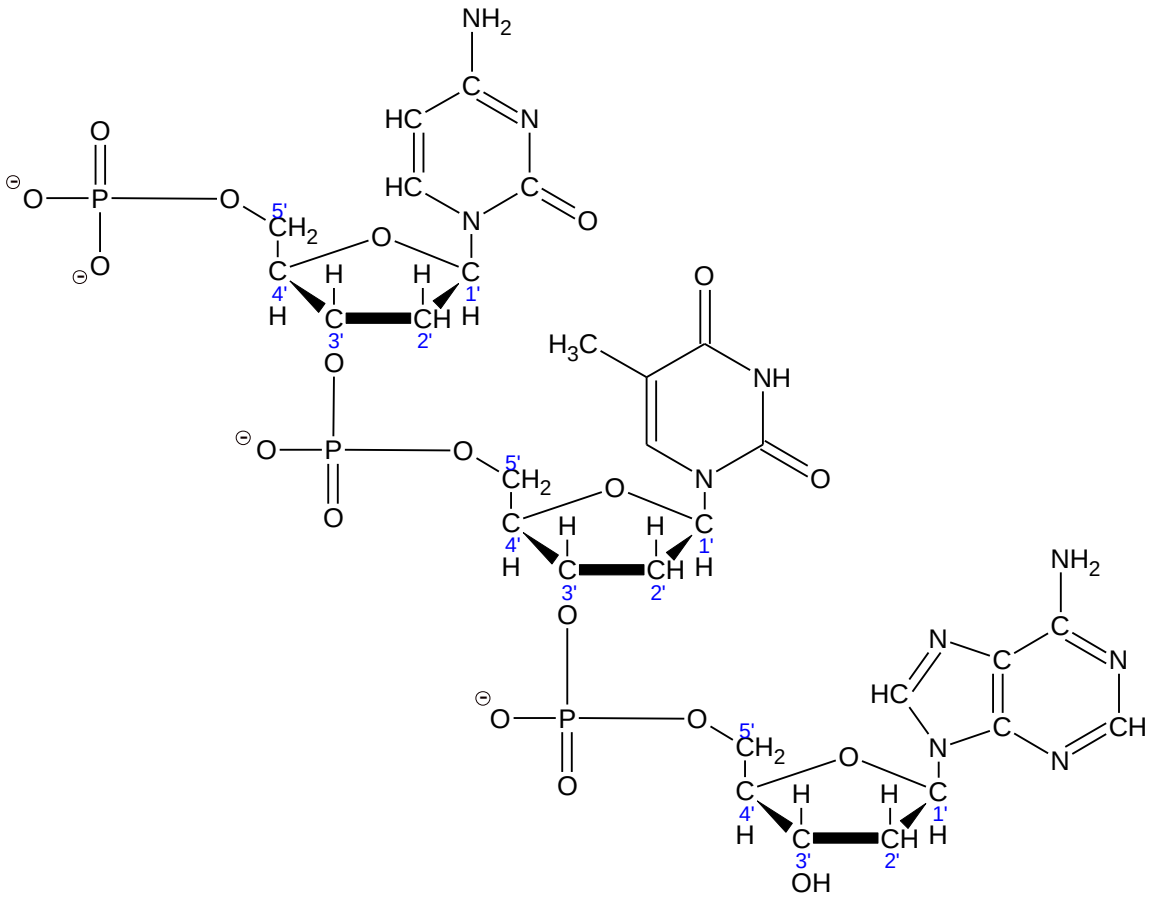
Polypyrrol: Prinzip eines Lochleiters, die Elektronen wandern entgegen den Löchern,

Natürliche Polymere

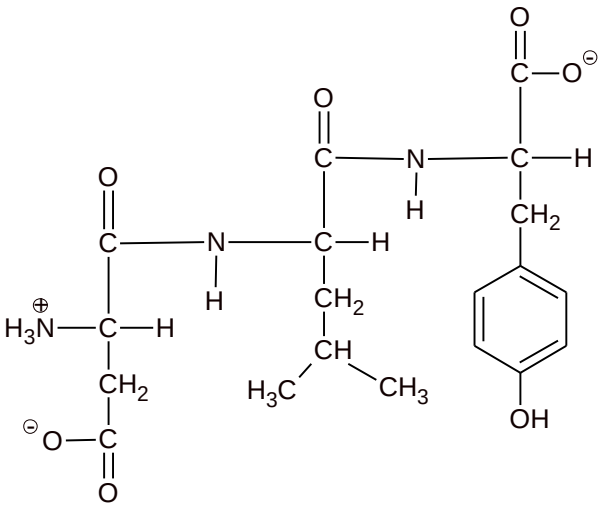
Diese lassen sich vereinfacht in drei Klassen einteilen:
Kohlehydrate: Amylose (lösliche Stärke aus Pflanzen), Amylopektin (verzweigte Stärke aus Pflanzen), Glykogen (tierische Stärke, starkverzweigt), Cellulose.
Es sind im Prinzip Polyacetale, die unterschiedlich verknüpfte Monomere (hier Glucose) enthalten.
Als Beispiel ist unten abgebildet ein Ausschnitt von β-1,4 verknüpften Glucosemolekülen in der Haworthprojektion der Cellulose. In Amylose sind die Glucosemoleküle α-1,4 verknüpft (Siehe Kapitel: Reaktionen von Carbonylverbindungen).



DNA bzw. RNA sind Polyester der Phosphorsäure mit Desoyxribose bzw. Ribose.
Als Beispiel abgebildet ein Ausschnitt einer DNA-Strangs Adenin, Thymin, Cytosin (ATC):



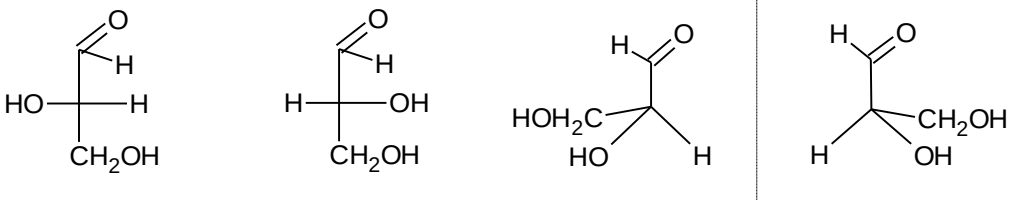
Proteine sind Polyamide aus den 20 natürlichen Aminosäuren:
Als Beispiel abgebildet ein Tripeptid: Asp, Leu,Tyr



Literatur:
Vollhardt, Organische Chemie, 2006. Wiley-VCH, Weinheim, Abbildung Seite 25
Clayden, Greeves, Warren and Wothers, Organic Chemistry, Oxford University Press, 2009

Ergänzung zu Kasten 1: Fischer Projektion

Beispiel: Gycerinaldehyd



Es gibt zwei Stereoisomere, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Solche Moleküle werden Enantiomere genannt, eine besondere Art von Diastereomeren. Sie sind immer chiral, d. h. optisch aktiv. In der Fischer-Projektion wird das Tetraeder mit dem höchst oxidierten C-Atom nach oben gezeichnet, die OH-Gruppe und das H-Atom nach vorn die CH_2OH-Gruppe nach hinten und dann in die Ebene projiziert. Steht jetzt die OH-Gruppe nach links, wird es der L-Konfiguration (L= **L**aevus), nach rechts der D-Konfiguration (D= **D**exter) zugeordnet.