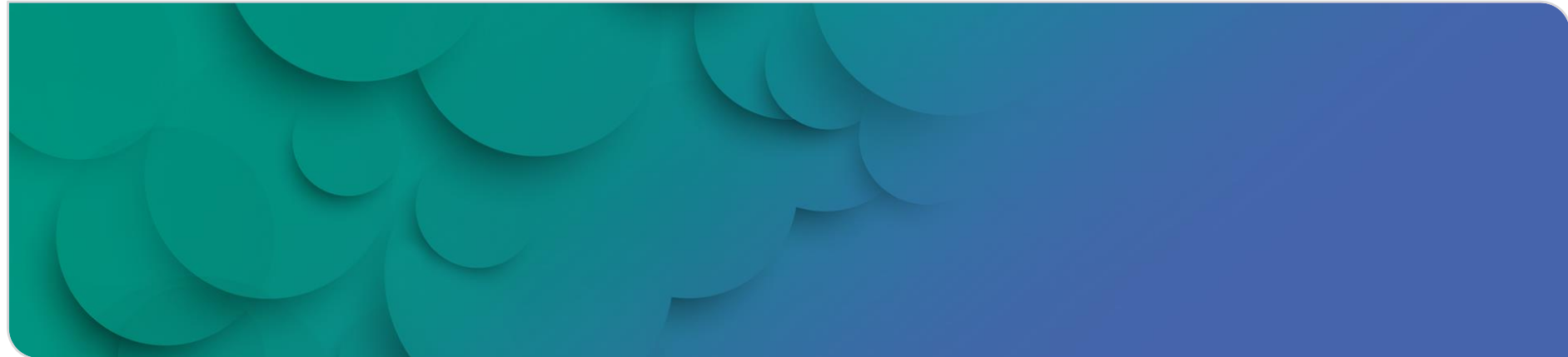


Organische Chemie I – Teil 2

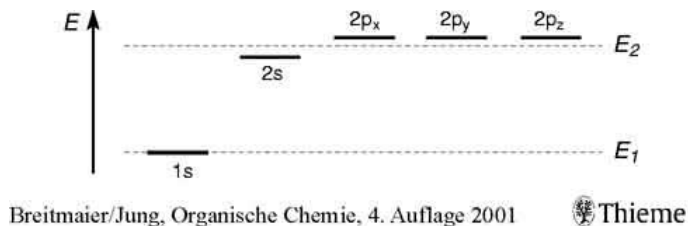
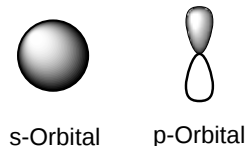
Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme



sp^3 -Hybridisierung I

- Räumlicher Aufbau organischer Verbindungen
 - Bewirkt Eigenschaften der chemischen Verbindungen
- Orbitale:
 - Kohlenstoff: 6 e⁻
 - Zwei in einer inneren (nicht-chemischen, inerten) Schale: $(1s)^2 (2s)^2 2p^2$



- Wasserstoff: 1 e⁻: $(1s)^1$

sp^3 -Hybridisierung II

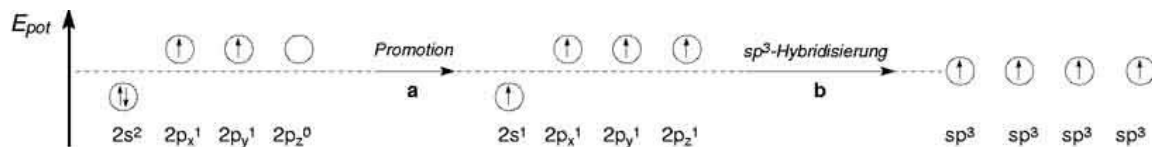
- Diese Elektronen werden für Bindungen gemeinsam verwendet
 - Ein Kohlenstoff und vier Wasserstoffe: acht Elektronen -> vier Bindungen
 - Naive Valenzstrichformel:



Wie aber sieht diese Verbindung räumlich aus?
Quadratisch, pyramidal ...?

sp³-Hybridisierung III

- Um eine Bindung möglich zu machen, müssen mit den Elektronen im Kohlenstoff Umorganisationen stattfinden:
 - Verteilung auf die vier leeren Atomorbitale 2s, 2p_x, 2p_y und 2p_z
 - Promotion
 - Energiegehalte s- und p-Orbitale unterschiedlich
 - Vier Orbitale werden vermischt → vier gleichwertige Orbitale
 - Hybridisierung
 - 75% p-Charakter und 25% s-Charakter



Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001

 Thieme

Jedes Orbital enthält Bestandteile eines s und dreier p-Orbitale
→ sp³-Orbitale

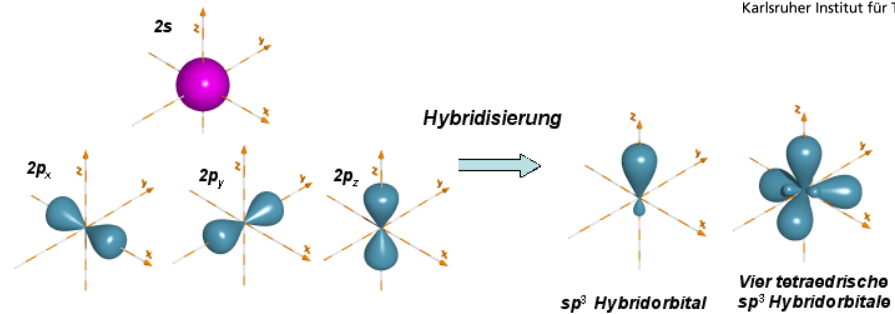
sp³-Hybridisierung IV

■ sp³-Orbitale

- Keulenförmig
- Tetraeder
- Winkel zwischen zwei Orbitalen: 109.5°

Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001

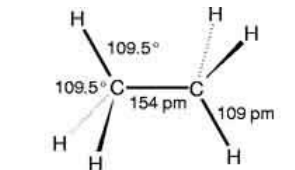
Thieme



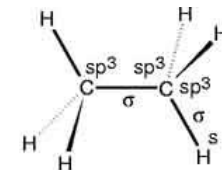
- Jedes Orbital: einfach besetzt → Bindung mit dem einfach besetzten s-Orbital des Wasserstoffes (oder dem einfach besetzten sp³-Orbital eines anderen Kohlenstoffs)

➢ Einfach- bzw. σ-Bindung

- Typische Bindungslängen und Winkel:



Bindungslängen, Bindungswinkel

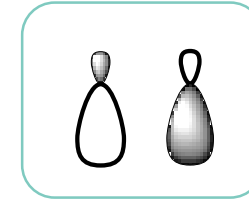


überlappende Orbitale, σ-Bindungen

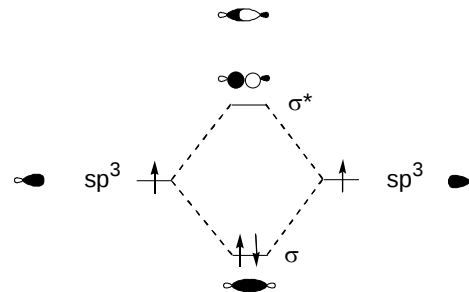
Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001

Thieme

MO-Theorie



- Elektron mit 95%iger Wahrscheinlichkeit innerhalb der Keulenform
- Knotenebene am C → Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron ist hier null
- Rechts und links der Knotenebene haben die Orbitallappen unterschiedliche Vorzeichen, angedeutet durch unterschiedliche Einfärbungen.
- Treten zwei Orbitale in Wechselwirkung, so ist eine Addition oder eine Subtraktion der entsprechenden Funktionen (Orbital = Funktion) möglich
 - Konstruktive Wechselwirkung: Bindung – bindendes Orbital (energiearm)
 - Destruktive Wechselwirkung: Bildung einer Knotenebene – antibindendes Orbital (energiereich)



sp²-Hybridisierung

■ Hybridisierung von s-, p_x- und p_y-Orbitalen

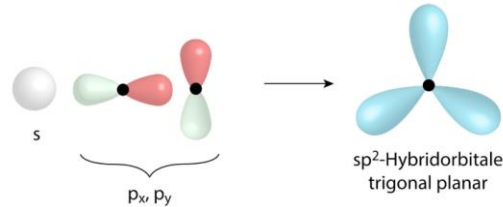
- drei sp²-Orbitale
- p_z-Orbital unverändert
- 67% p-Charakter und 33% s-Charakter

■ sp²-Orbitale in einer Ebene – p_z-Orbital senkrecht dazu

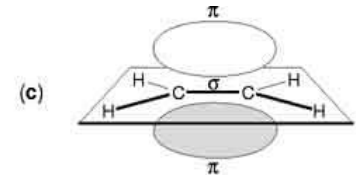
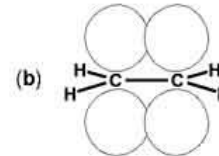
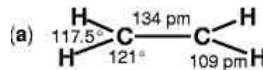
■ Trigonale Bipyramide: 120°

■ Können Bindungen mit Wasserstoff-Atomen, sp³- oder sp²-hybridisierten Kohlenstoff-Atomen eingehen

■ π-Bindung: Überlappung zweier p-Orbitale mit je einem Elektron – Doppelbindung



- Freie Drehbarkeit aufgehoben



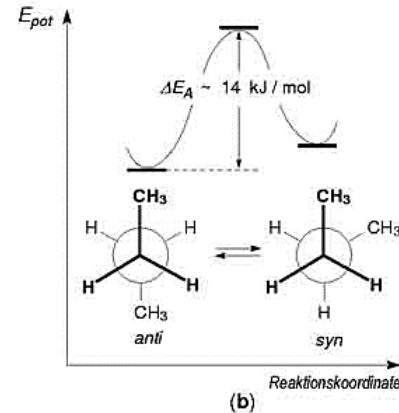
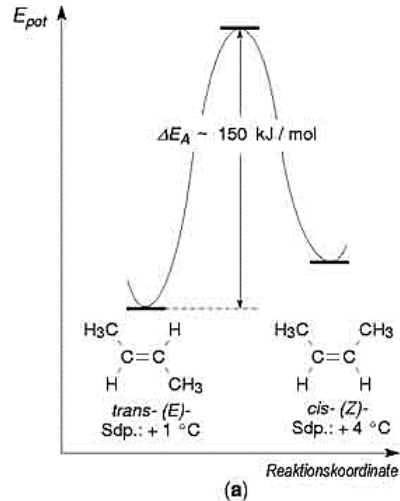
Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001

Thieme

Einschub

■ Cis-/trans-Isomerie

- Cis: Z = zusammen → höherer Siedepunkt
- Trans: E = entgegen → niedrigerer Sdp.



Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001

Thieme



■ Welche Orbitale sind größer: sp^2 oder sp^3 ?



$$sp^2 < sp^3$$

Grund: sp^3 mehr p-Anteil im Vergleich zu s

→ s-Orbitale haben kleinere Oberfläche, denn im s-Orbital ist das Elektron näher am Kern



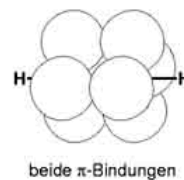
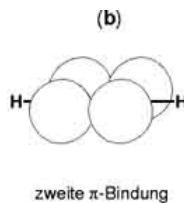
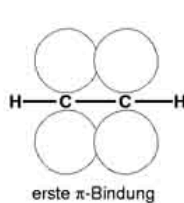
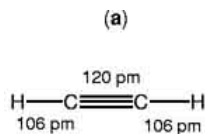
■ Wann tritt eine sp^2 -Hybridisierung auf?



Bindungsbildung zu 3 Bindungspartnern

sp-Hybridisierung

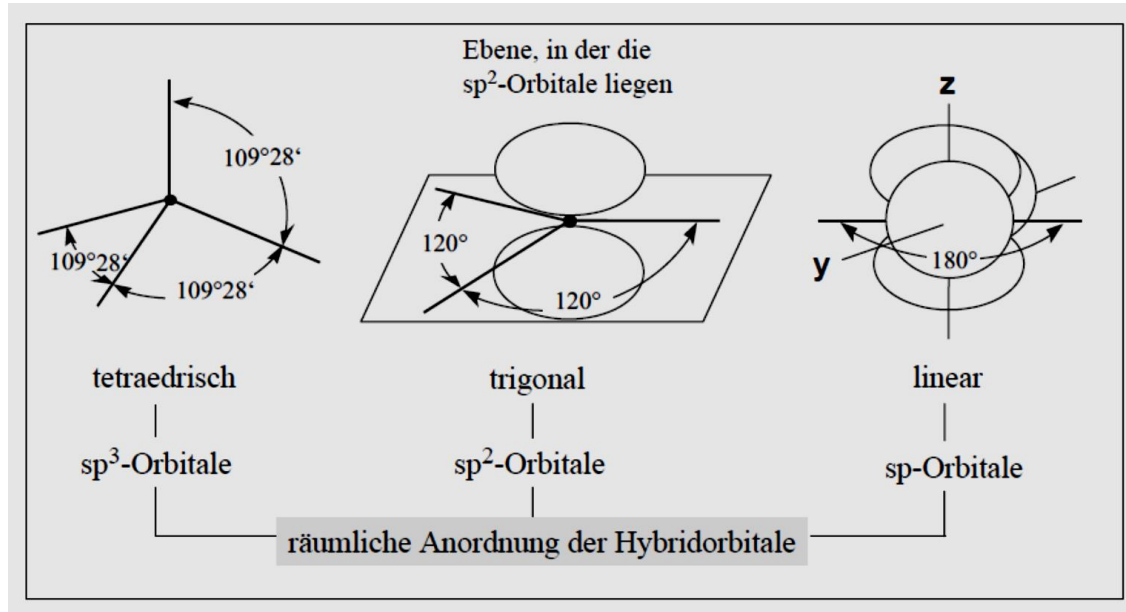
- Hybridisierung von s- und p_x -Orbitalen
 - zwei sp-Orbitale
 - p_y - und p_z -Orbital unverändert
 - 50% p-Charakter und 50% s-Charakter
- sp-Orbitale in einer Ebene: 180°
- p_y und p_z -Orbital senkrecht dazu
 - stehen senkrecht aufeinander und können mit benachbarten p-Orbitalen jeweils eine, also insgesamt zwei π -Bindungen ausbilden
 - auch die sp-Orbitale bilden eine Bindung aus, eine σ -Bindung, insgesamt ergibt sich also eine Dreifachbindung



Bindungsenergien:

C—C	348 kJ/mol
C=C	611 kJ/mol = 348 kJ/mol (σ) + 263 kJ/mol (π)
C $\equiv$ C	837 kJ/mol = 348 kJ/mol (σ) + 2 · 245 kJ/mol (π)

Räumliche Anordnung der Hybridorbitale



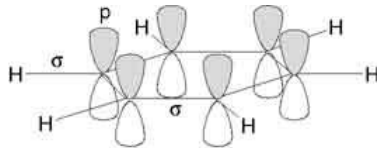
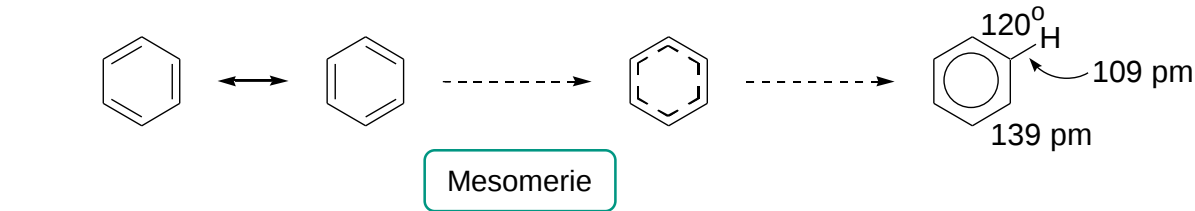
Wollrab, 2014

Benzol

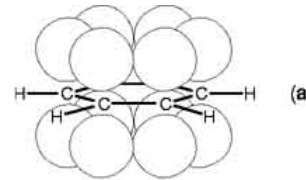


■ 6 sp^2 -konfigurierte C

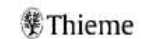
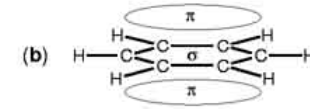
- 2 sp^2 -Orbitale Bindung zu benachbarten C
- 1 sp^2 -Orbital Bindung zu H
- planare cyclische Struktur
- p-Orbitale stehen senkrecht auf der Ringebene ($6 e^-$)



Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001



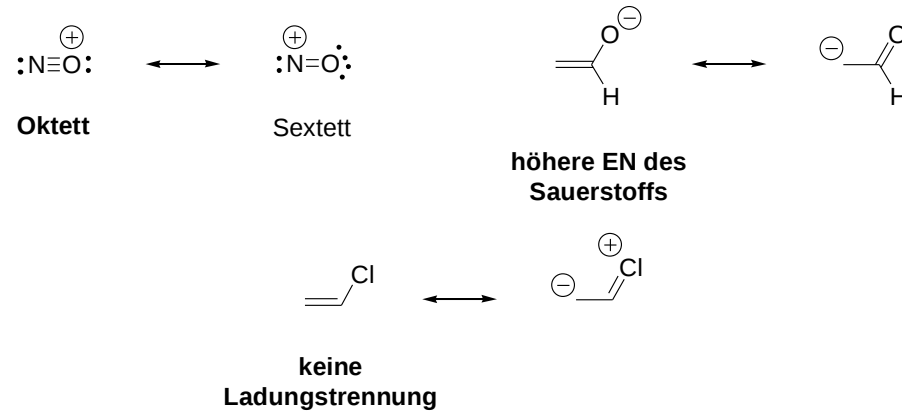
Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001



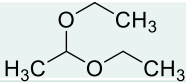
Mesomere Grenzformeln I

- Das Bindungssystem konjugierter und aromatischer π -Elektronensysteme lässt sich nicht korrekt mit Bindestrichen wiedergeben → Grenzformeln
 - Die Summe der Grenzformeln vermittelt ein Bild der Elektronenverteilung.
- Fiktiv, d.h. die Elektronenverteilung oszilliert nicht zwischen denen der Grenzformeln, sondern ist statisch
- Mesomere Grenzformeln symbolisieren bestimmte Reaktivität
- Unterscheidung nur in der Verteilung der Bindungselektronen
- Je größer die berechnete Bindungsenergie, desto mehr an der Elektronenverteilung des Grundzustandes
- Mesomerie-Energie größer, je ähnlicher die berechnete oder geschätzte Bindungsenergie der Grenzformeln (Maximum bei energieglichen Grenzformeln)
- Faustregel: Grenzformeln energetisch ungünstig, wenn
 - sie weniger Bindungen enthalten als andere Grenzformeln
 - Ladungstrennung (zwitterionischen Grenzformeln) neben ladungsfreien
 - Elektronensextett neben All-Oktett-Grenzformeln
- Dürfen sich nicht in der "Multiplizität", d. h. in der Zahl der ungepaarten Elektronen, unterscheiden

Mesomere Grenzformeln II



Stoffklassen I

Stoffklasse	einfacher Vertreter	
Alkane	Propan	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Alkene	Propen (Propylen)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Alkine	Propin	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$
Aromaten	Benzol	
Halogenalkane	Chlorethan (Ethylchlorid)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl}$
Alkohole	Ethanol	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$
Ether	Diethylether	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Acetale	Ethanal-diethylacetal	
Aldehyde	Ethanal (Acetaldehyd)	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$

Stoffklassen II

Stoffklasse	einfacher Vertreter	
Imine	Ethanimin	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{NH}$
Ketone	Propan-2-on (Aceton)	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$
Carbonsäuren	Ethansäure (Essigsäure)	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$
(Carbonsäure)ester	Ethansäureethylester (Essigsäureethylester)	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$
(Carbonsäure)amide	Ethansäureamid (Essigsäureamid)	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$
Carbonsäureanhydride	Ethansäureanhydrid (Essigsäureanhydrid)	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$
Nitrile	Ethansäurenitril (Acetonitril)	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$
Kohlensäure-Derivate	Phosgen	$\text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$
Thiole	Ethanthiol (Thioethanol)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{SH}$

Stoffklassen III

Stoffklasse	einfacher Vertreter	
Thioether	Dimethylsulfid (Dimethylsulfan)	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$
Sulfoxide	Dimethylsulfoxid	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}(=\text{O})-\text{CH}_3$
Sulfone	Dimethylsulfon	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{CH}_3$
Sulfonsäuren	Toluolsulfonsäure	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$
Amine	Dimethylamin	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_3$
Nitro-Verbindungen	Nitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$
Phosphate	Triethylphosphat (Phosphorsäuretriethylester)	$\text{O}=\text{P}(\text{OEt})_3$
Metallorganische Verbindungen	Ethylmagnesiumbromid	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{MgBr}$