

## Wegweiser

### ► Vorwissen

- Realistisches Zeichnen von Molekülen **Kapitel 2**
- Spektroskopische Bestimmung von Molekülstrukturen **Kapitel 3**
- Was bestimmt Form und Struktur von Molekülen? **Kapitel 4**

### ► Schwerpunkte

- Warum Moleküle im Allgemeinen nicht miteinander reagieren
- Warum Moleküle manchmal doch miteinander reagieren
- Wie Form und Struktur von Molekülen ihre Reaktivität beeinflussen
- Bei chemische Reaktionen bewegen sich Elektronen von besetzten in freie Orbitale.
- Erkennen von Nucleophilen und Elektrophilen
- Darstellung der Bewegung von Elektronen in Molekülen mithilfe gebogener Pfeile

### ► Ausblick

- Reaktionen der Carbonylgruppe **Kapitel 6**
- Der Rest dieses Buches



Dieses Icon am Rand weist auf ein zusätzliches interaktives Online-Angebot (auf Englisch) hin. Geben Sie lediglich [www.chemtube3d.com/clayden/123](http://www.chemtube3d.com/clayden/123) als Internetadresse an und ersetzen Sie 123 durch die jeweils in eckigen Klammern angeführte Zahl.

## Chemische Reaktionen

Die meisten Moleküle sind beständig. Flaschen mit Schwefelsäure, Natriumhydroxid, Wasser oder Aceton können in Laborschränken über Jahre hinweg gelagert werden, ohne dass sich an der Zusammensetzung der Moleküle in ihrem Inneren etwas ändert. Mischt man diese Verbindungen jedoch, kommt es zu – gelegentlich heftigen – Reaktionen. Dieses Kapitel ist eine Einführung in das Verhalten organischer Moleküle: Warum manche miteinander reagieren und andere nicht, und wie Reaktivität auf der Ebene von Ladungen, Orbitalen und der Bewegung von Elektronen zu verstehen ist. Wir werden auch ein Hilfsmittel zur Darstellung der genauen Bewegung von Elektronen einführen – den *gebogenen Pfeil*.

Um die organische Chemie zu verstehen, müssen Sie zwei Sprachen fließend beherrschen. Die erste ist die Sprache der **Struktur** von Atomen, Bindungen und Orbitalen. Diese Sprache war Thema der letzten drei Kapitel: In **Kapitel 2** betrachteten wir, wie man Strukturen zeichnet, in **Kapitel 3**, wie man diese Strukturen aufklärt, und in **Kapitel 4**, wie man die Struktur mithilfe von Elektronen in Orbitalen erklärt.

Doch nun müssen wir eine zweite Sprache erlernen: die der **Reaktivität**. Chemie dreht sich zuallererst um die *dynamischen* Eigenschaften von Molekülen – zum Beispiel wie man neue Moleküle aus alten macht. Um dies zu verstehen, benötigen wir eine neue Terminologie und Werkzeuge, um Reaktionen zu erklären, vorherzusagen und zu beschreiben.

Moleküle reagieren, weil sie sich bewegen. Atome in Molekülen haben (begrenzte) Bewegungsmöglichkeiten – Sie haben in **Kapitel 3** gesehen, wie die Dehnung und Biegung

Marcellin Berthelot (1827–1907) führte 1860 aus, dass „die schöpferische Kraft der Chemie, die derjenigen der Kunst selbst nahe kommt, sie von den Natur- und Geschichtswissenschaften unterscheidet“.

von Bindungen mithilfe der Infrarotspektroskopie nachgewiesen werden können, und wir erklärten in [Kapitel 4](#), wie sich die  $\sigma$ -Bindungen von Alkanen (aber nicht die  $\pi$ -Bindungen von Alkenen) frei drehen. Darüber hinaus bewegen sich in einer Flüssigkeit oder in einem Gas ständig ganze Moleküle. Sie stoßen miteinander zusammen, kollidieren mit den Wänden des Behälters, in Lösung möglicherweise mit Molekülen des Lösungsmittels. Es ist diese nicht endende Bewegung, die Reaktionen antreibt, und wir müssen zunächst betrachten, was passiert, wenn Moleküle zusammenstoßen.

## Nicht alle Zusammenstöße zwischen Molekülen bewirken chemische Veränderungen

► Wir werden dies in [Kapitel 12](#) vertiefen.

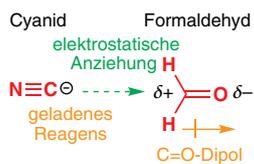
Moleküle sind von einer Schicht von Elektronen umgeben, die bindende – und gegebenenfalls nichtbindende – Orbitale besetzen. Daher ist die Oberfläche jedes Moleküls negativ geladen, und im Großen und Ganzen stoßen sich Moleküle gegenseitig ab. Reaktionen können nur eintreten, wenn zwei Moleküle genügend Energie besitzen, um diese Abstoßung ihrer Oberflächen zu überwinden. Wenn nicht, werden sie einfach wie zwei Billardkugeln voneinander abprallen, Energie austauschen und sich mit neuen Geschwindigkeiten auseinanderbewegen, aber chemisch unverändert bleiben. Diese für eine Reaktion minimal erforderliche Energie – eine Barriere, die Moleküle überwinden müssen, wenn sie reagieren sollen – wird **Aktivierungsenergie** genannt. In jeder Probe einer Verbindung haben die Moleküle unterschiedliche Energien, aber zumindest einige von ihnen müssen mehr als die Aktivierungsenergie haben, wenn eine Reaktion eintreten soll.

## Elektrostatische Anziehung führt Moleküle zusammen

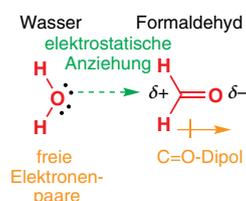
Wenn Sie eine Lösung von Natriumchlorid mit einer Silbernitratlösung mischen, reicht die elektrostatische Anziehung zwischen  $\text{Ag}^+$ -Kationen und  $\text{Cl}^-$ -Anionen aus, um sie in einem stabilen kristallinen Silberchlorid-Ionengitter zusammenzubringen, das aus der Lösung ausfällt. Natürlich besitzen beide Ionen eine Elektronenhülle, aber das Defizit an negativer Ladung im  $\text{Ag}^+$ -Kation (ein Elektron weniger als 47, die volle Anzahl bei Ag) reicht aus, um die Abstoßung zwischen den restlichen Elektronen zu überwinden.

■ Stabile organische Anionen tragen ihre negative Ladung gewöhnlich eher an einem Atom, das kein Kohlenstoff ist – zum Beispiel am Sauerstoffatom wie im Acetat-Ion,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ .

Die direkte Reaktion zwischen einem Kation und einem Anion ist bei organischen Molekülen selten, da es nur relativ wenige stabile organische Anionen und sogar noch weniger stabile organische Kationen gibt. Eine häufigere Ursache organischer Reaktionen ist die Anziehung zwischen einem geladenen Reagens (einem Kation oder Anion) und einer organischen Verbindung, die beide ein *Dipolmoment* aufweisen. Ein Beispiel, das wir in diesem Kapitel untersuchen werden, ist die Reaktion zwischen einer Carbonylverbindung wie Formaldehyd (Methanal) und einem jener wenigen stabilen organischen Anionen, Cyanid ( $^-\text{CN}$ , in Form seines Salzes  $\text{NaCN}$ ). Die Carbonylgruppe von Formaldehyd ist polarisiert, da Sauerstoff elektronegativer ist als Kohlenstoff (S. 115). Das negativ geladene Cyanid-Ion wird vom positiven Ende des Dipols Carbonylgruppe angezogen.



Tatsächlich ist es gar nicht nötig, dass überhaupt eines der Reagenzien geladen ist. Wasser reagiert ebenfalls mit Formaldehyd, und hier ist es das *freie Elektronenpaar* – das nichtbindende Paar Elektronen, das am Sauerstoffatom des ungeladenen Wassermoleküls lokalisiert ist –, das von der positiven Seite des Carbonyl-Dipols angezogen wird.

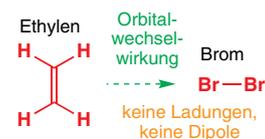


## Orbitalüberlappung führt Moleküle zusammen

Ladungen und Dipole können dabei helfen, Moleküle für Reaktionen zusammenzuführen, indem sie die gegenseitige elektrostatische Abstoßung und die Aktivierungsenergie vermindern. Trotzdem können auch völlig ungeladene Moleküle ohne Dipolmoment miteinander reagieren, vorausgesetzt, dass ihre Molekülorbitale wechselwirken können. Einer der althergebrachten „Nachweise“ für ungesättigte Verbindungen ist die Behandlung ei-

ner Verbindung mit Bromwasser. Verschwand die braune Farbe, war das Molekül ungesättigt (d. h. es enthielt Doppelbindungen). Heute sind wir dank der Spektroskopie nur noch selten auf derartige Tests angewiesen, aber die Reaktion ist nach wie vor wichtig. Ein Alken reagiert mit Brom, obwohl weder das Alken- noch das Brommolekül geladen oder Dipole sind. Die Anziehung zwischen diesen Molekülen ist nicht elektrostatischer Natur; vielmehr wird die elektrostatische Abstoßung überwunden, weil das Brommolekül ein unbesetztes Orbital besitzt – das  $\sigma^*$ -Orbital der Br–Br-Bindung –, das Elektronen des Alkens aufnehmen kann. Im Gegensatz zur Abstoßung zwischen besetzten Orbitalen kann die Wechselwirkung zwischen einem besetzten und einem unbesetzten Orbital zu Anziehung und einer Reaktion führen.

Tatsächlich sind auch an den anderen beiden Reaktionen auf dieser Seite Wechselwirkungen zwischen Orbitalen beteiligt, aber in diesen Fällen wird die Orbitalwechselwirkung durch elektrostatische Anziehung verstärkt.



#### • Zusammenfassung

- Im Allgemeinen stoßen sich Moleküle gegenseitig ab und müssen eine Barriere mit einem Mindestbetrag an Aktivierungsenergie überwinden, um zu reagieren.
- An den meisten organischen Reaktionen sind Wechselwirkungen zwischen vollen und freien Orbitalen beteiligt.
- An vielen, aber nicht allen Reaktionen sind Ladungswechselwirkungen beteiligt, die dabei helfen, die elektrostatische Abstoßung zu überwinden.
- Bei einigen Reaktionen von Ionen spielt nur elektrostatische Anziehung eine Rolle.

Wir müssen nicht untersuchen, ob Ladungs- oder Orbitalwechselwirkungen der wichtigste Faktor bei der Zusammenführung von Molekülen sind, aber Sie müssen sich darüber im Klaren sein, dass beide in unterschiedlichem Ausmaß beteiligt sein können.

## Reaktionen finden statt, wenn zwischen Molekülen Elektronen fließen

Wenn sich aufgrund dieser Wechselwirkungen zwei Moleküle eng beieinander befinden, kann eine Reaktion stattfinden, vorausgesetzt, dass sich Elektronen von einem Molekül auf das andere zu bewegen. Dies bezeichnen wir als **Reaktionsmechanismus** – die detaillierte Beschreibung des Weges, den die Elektronen nehmen. Bei den meisten organischen Reaktionen starten die Elektronen in einem Molekül und bewegen sich zu einem anderen. Es liegt auf der Hand, dass wir das Molekül, das die Elektronen aufnimmt, als **Elektrophil** (Elektronen liebend) bezeichnen. Das Molekül, das die Elektronen zur Verfügung stellt, wird als **Nucleophil** bezeichnet.

- Eine Bindung entsteht, wenn sich Elektronen von einem Nucleophil zu einem Elektrophil bewegen:



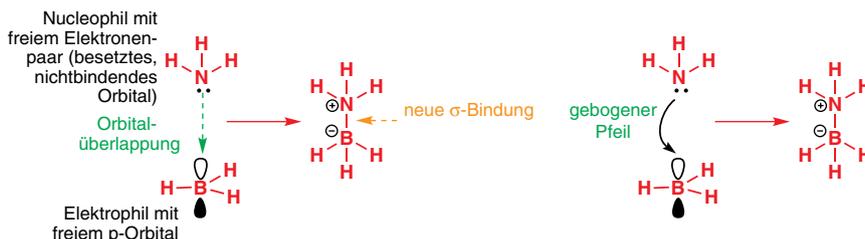
- Das **Nucleophil** stellt Elektronen zur Verfügung.
- Das **Elektrophil** nimmt Elektronen auf.

Betrachten wir ein sehr einfaches Beispiel, in dem das Nucleophil ein Anion ( $\text{Cl}^-$ ) und das Elektrophil ein Kation ist ( $\text{H}^+$ ). Die beiden werden durch elektrostatische Anziehung zusammengeführt, und die neue Bindung wird durch Elektronen gebildet, die das Nucleophil zur Verfügung stellt. Da wir die Knüpfung einer neuen Bindung als Bewegung von Elektronen darstellen, bietet sich die Verwendung eines Pfeils an, um den Weg zu zeigen, auf dem die Elektronen fließen. Pfeile zur Darstellung eines Elektronenflusses sind immer gebogen: Wir nennen sie „gebogene Pfeile“; die Bezeichnung „Elektronenschiebepfeile“ ist auch gebräuchlich. Der Pfeil, der die eigentliche Reaktion anzeigt, ist gerade.



► Die Bindungsverhältnisse in  $\text{BH}_3$  und  $\text{NH}_3$  wurden auf Seite 114 erörtert.

Im nächsten Beispiel sind weder das Nucleophil (Ammoniak,  $\text{NH}_3$ ) noch das Elektrophil (Boran,  $\text{BH}_3$ ) geladen, sie werden aber durch die Wechselwirkung des nichtbindenden freien Elektronenpaares am Stickstoffatom mit dem freien p-Orbital am Boratom zusammengeführt. Elektronen fließen vom Nucleophil ( $\text{NH}_3$ ) zum Elektrophil ( $\text{BH}_3$ ), und es entsteht eine neue Bindung.

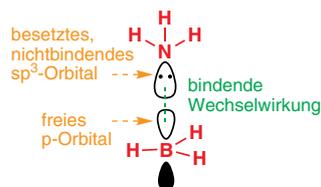


Bei einer „dativen kovalenten Bindung“ handelt es sich einfach um eine  $\sigma$ -Bindung, deren Elektronen beide vom selben Atom stammen. Die meisten Bindungen entstehen, indem ein Atom einem anderen gegenüber als Elektronendonator auftritt, und eine Klassifizierung wie diese, für die man die Entstehungsgeschichte des Moleküls kennen muss, ist nicht sinnvoll. Der einzige wichtige Unterschied, den Sie bei kovalenten Bindungen machen müssen, ist der zwischen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen.

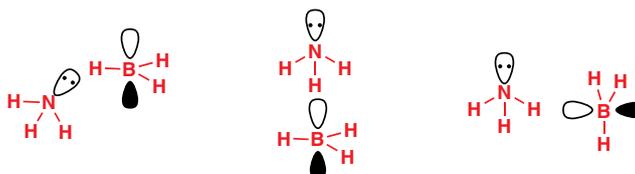
Die Ladungen am Bor- und am Stickstoffatom sind nötig, um die Elektronen korrekt abzurechnen. Normalerweise stellen wir uns vor, dass je eines der Elektronen in einem bindenden Elektronenpaar von einem der beteiligten Atome stammt. Da aber hier das Stickstoffatom beide Elektronen zur Verfügung stellt (solche „dativen“ Bindungen werden als Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe bezeichnet), müssen wir berücksichtigen, dass das Boratom ein zusätzliches Elektron und das Stickstoffatom eines zu wenig trägt. Die geknüpfte Bindung ist eine gewöhnliche  $\sigma$ -Bindung.

## Orbitalüberlappung ist wesentlich für eine erfolgreiche Reaktion

Bei der Reaktion von Ammoniak mit Boran müssen die Moleküle nicht nur mit genügend Energie zusammenstoßen, um zu reagieren. Sie müssen auch so kollidieren, dass die Orbitale richtig zueinander ausgerichtet sind, damit sie wechselwirken können. Wie Sie in Kapitel 3 gesehen haben, besetzt das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms ein besetztes, nichtbindendes  $\text{sp}^3$ -Orbital. Dieses Orbital muss mit dem unbesetzten p-Orbital an B überlappen, um eine Bindung zu knüpfen. Daher wird eine Kollision wie diese

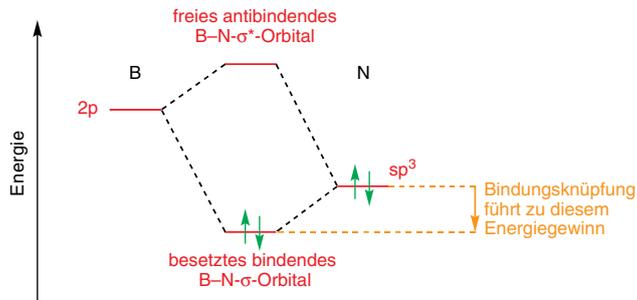


glatt zur Bindungsbildung führen, während Kollisionen wie diese



überhaupt nichts bewirken.

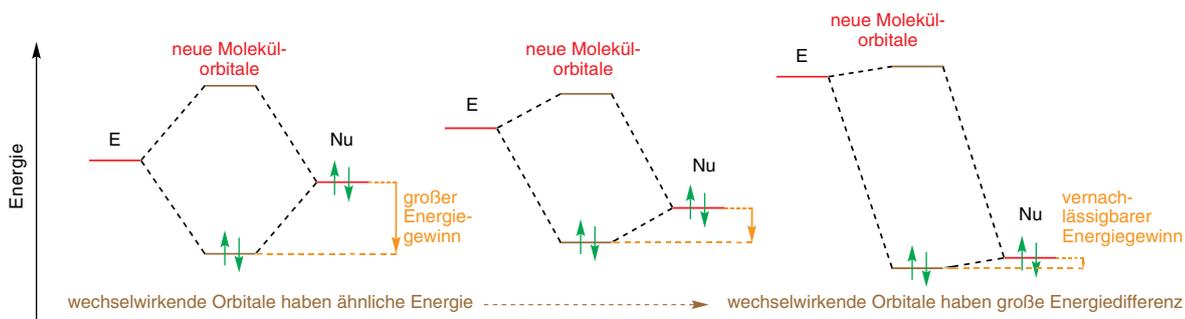
Natürlich können wir auch ein Molekülorbital-Energieniveaudiagramm für die konstruktive endständige Überlappung zeichnen: Schauen Sie sich in [Kapitel 4](#) an, wie das gemacht wird. Hier muss das doppelt besetzte  $sp^3$ -Orbital von N mit dem freien p-Orbital von B wechselwirken, damit ein neues bindendes  $\sigma$ -Orbital und ein freies antibindendes  $\sigma^*$ -Orbital entstehen. Besetzt man die Molekülorbitale nun mit den beiden Elektronen aus dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms, ergibt sich das komplette Bild der neuen B–N-Bindung.



■ Wir haben die N–H- und B–H-Bindungen ignoriert, da sie nicht an der Reaktion beteiligt sind. Das  $sp^3$ -Orbital an N hat aus zwei Gründen eine niedrigere Energie als das p-Orbital an B – erstens hat es mehr s-Charakter und zweitens ist N elektronegativer als B.

Das Energieniveaudiagramm verdeutlicht auch, warum die Bindungsbildung begünstigt ist: Die Elektronen sind aus dem nichtbindenden  $sp^3$ -Orbital in das neue, energieärmere bindende  $\sigma$ -Orbital abgestiegen. Wir müssen nicht betrachten, was mit der Energie der unbesetzten Orbitale geschieht, da sie frei sind und nichts zur Energie des Moleküls als Ganzem beitragen.

Wir können diese Vorstellung verallgemeinern, um herauszufinden, was ein gutes Nucleophil ausmacht. Wir verwenden ein imaginäres, allgemeines Nucleophil Nu mit einem Elektronenpaar in einem besetzten Orbital (es ist gleichgültig, was für ein Orbital dies ist), das es dem freien Orbital eines allgemeinen Elektrophils E zur Verfügung stellen kann. Hier sind drei Versionen des Molekülorbital-Energieniveaudiagramms:



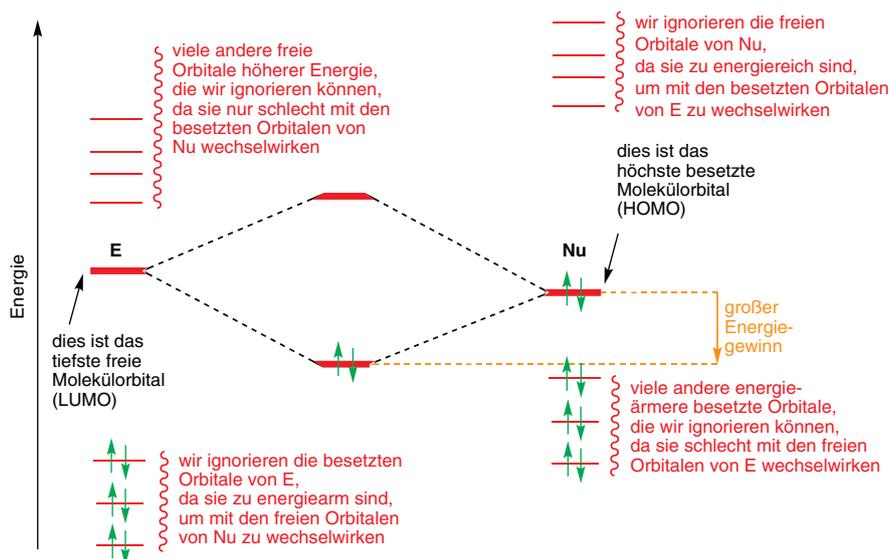
Links sind die Energie des besetzten Nu-Orbitals und des freien E-Orbitals fast gleich. Es gibt einen beträchtlichen Energiegewinn, wenn sich die neue Bindung zwischen ihnen bildet. Rechts gibt es eine große Differenz zwischen der Energie des besetzten Nu-Orbitals und der des freien E-Orbitals, und der Energiegewinn ist vernachlässigbar. Dies sagt uns Folgendes: *Die besten Reaktionen sind solche, in denen sich die Energie der wechselwirkenden Orbitale ähnelt.*

● **Damit eine Reaktion ablaufen kann, müssen Moleküle:**

- ihre elektrostatische Abstoßung durch elektrostatische Anziehung und/oder Orbitalüberlappung überwinden,
- Orbitale geeigneter Energie haben, die miteinander wechselwirken können – ein besetztes Orbital am Nucleophil und ein freies Orbital am Elektrophil,
- sich so aneinander annähern, dass diese Orbitale überlappen und eine bindende Wechselwirkung eingehen können.

## Nucleophile und Elektrophile

Was bedeutet dies für Nucleophile und Elektrophile? Nun, im Allgemeinen ist die Energie besetzter Orbitale niedrig – das ist schließlich der Grund, warum sie besetzt sind! Dagegen ist die Energie freier Orbitale gewöhnlich hoch. Daher ist die beste Wechselwirkung (bei der das neue Molekül die meiste Energie gewinnt) wahrscheinlich die zwischen dem energiereichsten aller besetzten Orbitale – ein Orbital, das wir als HOMO (von engl. *highest occupied molecular orbital*) bezeichnen können – und dem energieärmsten aller freien Orbitale – LUMO (von engl. *lowest unoccupied molecular orbital*). Das folgende Diagramm soll diese Vorstellung verdeutlichen – es ist eine Wiederholung der oben links gezeigten günstigsten Wechselwirkung, allerdings sind noch weitere Orbitale eingezeichnet.



Erinnern Sie sich daran, dass wir alle Wechselwirkungen zwischen zwei besetzten Orbitalen (bindende und antibindende heben sich auf, S. 105) und zwei freien Orbitalen (sie enthalten keine Elektronen und tragen daher nichts zur Stabilität des Moleküls bei) ignorieren können. Von den restlichen Wechselwirkungen bringt die zwischen dem LUMO des Elektrophils und dem HOMO des Nucleophils den höchsten Energiegewinn für das Molekül. Damit diese Orbitale energetisch möglichst nahe beieinander liegen, ist es wünschenswert, dass das Nucleophil ein energiereiches HOMO und das Elektrophil ein energiearmes LUMO besitzt.

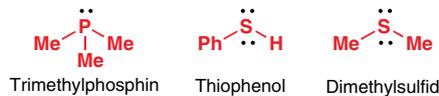
- Die besten Nucleophile haben energiereiche besetzte Molekülorbitale (HOMOs).
- Die besten Elektrophile haben energiearme unbesetzte Molekülorbitale (LUMOs).

Der allererste Schritt zum Verständnis einer Reaktion besteht darin herauszufinden, welches der reagierenden Moleküle das Nucleophil und welches das Elektrophil ist. Man kann gar nicht genug betonen, wie wichtig die korrekte Identifizierung von Elektrophilen und Nucleophilen ist. Aus diesem Grund werden wir eine Gegenüberstellung der beiden Klassen durchführen. Wir werden einige der besten und stärksten Nucleophile und Elektrophile zeigen und kurz darauf eingehen, warum sie so gut sind, bevor wir sie in Aktion sehen werden.

## Erkennen eines Nucleophils

Nucleophile sind entweder negativ geladene oder neutrale Spezies mit einem Elektronenpaar in einem energiereichen Orbital (dem HOMO). Der häufigste Typ von Nucleophilen besitzt ein nichtbindendes *freies Elektronenpaar*. Nichtbindende Elektronen haben gewöhnlich eine hohe Energie, da sie nicht von der Stabilisierung profitieren, die bindende Elektronen erhalten, indem sie zu zwei Atomkernen gehören. Typische neutrale Nucleophile mit freien Elektronenpaaren sind Ammoniak, Amine, Wasser und Alkohole, die alle freie Elektronenpaare in  $sp^3$ -Orbitalen besitzen (eines bei N, zwei gleicher Energie im Fall von O).

Andere Atome mit höherer Ordnungszahl und freien Elektronenpaaren – zum Beispiel P in Phosphinen oder S in Thiolen und Sulfiden – sind ebenfalls gute Nucleophile, insbesondere weil ihre freien Elektronenpaare Orbitale noch höherer Energie besetzen, die durch Hybridisierung von 3s- und 3p-Atomorbitalen entstehen.



*Anionen mit freien Elektronenpaaren* sind häufig ebenfalls gute Nucleophile, zum Teil weil sie elektrostatisch von positiv geladenen Elektrophilen angezogen werden können. Das anionische Zentrum ist gewöhnlich O, S oder ein Halogen, die alle mehrere identische freie Elektronenpaare besitzen können. Zum Beispiel hat das Hydroxid-Ion drei freie Elektronenpaare – die negative Ladung lässt sich keinem davon eindeutig zuordnen. Aus praktischen Gründen wird gewöhnlich nur die negative Ladung gezeichnet, aber nicht auch die freien Elektronenpaare. Tatsächlich stehen diese negativen Ladungen für ein Elektronenpaar – das „Extra-Elektron“ und seinen Partner im freien Elektronenpaar –, sodass der Pfeil bei der Darstellung von Reaktionsmechanismen gewöhnlich an dieser negativen Ladung beginnt.

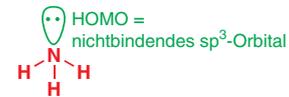
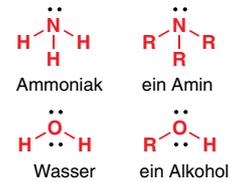
Das wichtigste *Kohlenstoffnucleophil* mit einem freien Elektronenpaar ist das Cyanid-Ion. Obwohl das lineare Cyanid-Ion (das isoelektronisch mit  $N_2$  ist) sowohl am Stickstoffatom als auch am Kohlenstoffatom ein freies Elektronenpaar besitzt, ist das nucleophile Atom gewöhnlich das anionische Kohlenstoffatom und nicht das neutrale Stickstoffatom, da das  $sp$ -Orbital am Kohlenstoffatom höhere Energie besitzt als das am elektronegativeren Stickstoffatom und daher das HOMO darstellt.

Moleküle können auch ohne nichtbindende freie Elektronenpaare Nucleophile sein. Der nächsthöchste Satz Orbitale sind *bindende  $\pi$ -Orbitale*, insbesondere *C=C-Doppelbindungen*, da ihre Energie höher ist als die von  $\sigma$ -Orbitalen (S. 104). Einfache Alkene sind schwach nucleophil und reagieren mit starken Elektrophilen wie Brom. Beachten Sie jedoch, dass Moleküle mit  $\pi$ -Bindungen auch Elektrophile sein können, insbesondere wenn an der  $\pi$ -Bindung ein elektronegatives Atom beteiligt ist. Die einzigen häufigen  $\pi$ -Nucleophile sind Alkene und aromatische Ringe.

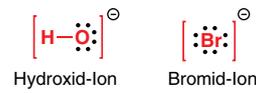
Schließlich kann die  $\sigma$ -Bindung eines Nucleophils Elektronen zur Verfügung stellen, vorausgesetzt, es handelt sich um eine  *$\sigma$ -Bindung zwischen elektropositiven Atomen* wie B, Si oder den Metallen *und C oder H*. Sie haben auf Seite 107 gesehen, dass die schwache Anziehungskraft, die diese Atome auf ihre Elektronen ausüben, für ihre Atomorbitale (und damit die Molekülorbitale, zu denen sie beitragen) bedeutet, dass sie eine hohe Energie besitzen. In Kapitel 4 sind Sie dem Borhydrid-Anion  $BH_4^-$  begegnet. Borhydrid ist ein gutes Nucleophil – es greift elektrophile Carbonylverbindungen an, wie Sie bald sehen werden. Es stellt Elektronen aus seinem HOMO, der B–H- $\sigma$ -Bindung, zur Verfügung. Beachten Sie, dass in diesem Fall die negative Ladung *kein* Elektronenpaar repräsentiert: Sie dürfen daher keinen gebogenen Pfeil an ihr beginnen lassen.

In späteren Kapiteln werden Sie Organometallverbindungen sehen – Stoffe mit Kohlenstoff-Metall-Bindungen, zum Beispiel Methyl lithium –, die als Nucleophile wirken. Sie tun das, weil das  $\sigma$ -Orbital, das aus dem elektropositiven Kohlenstoffatom und dem sogar noch elektropositiveren Lithiumatom erzeugt wird, eine hohe Energie besitzt.

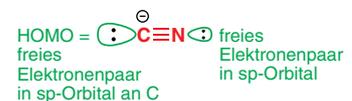
Nucleophile mit einem freien Elektronenpaar



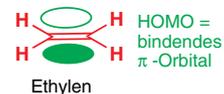
Nucleophile mit einer negativen Ladung



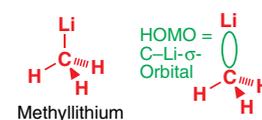
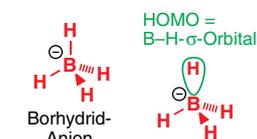
gewöhnlich einfach so gezeichnet:



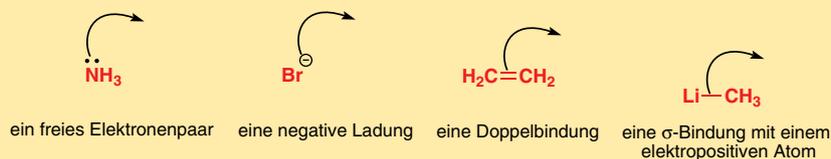
ein Nucleophil mit einer C=C-Doppelbindung



Nucleophile mit einer  $\sigma$ -Bindung zwischen elektropositiven Atomen



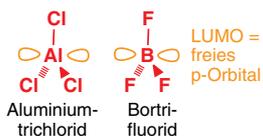
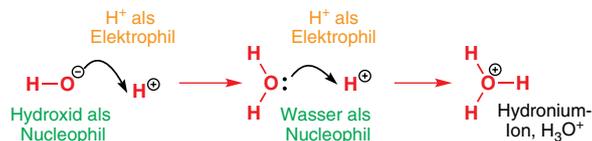
• **Nucleophile stellen Elektronen aus energiereichen Orbitalen zur Verfügung:**



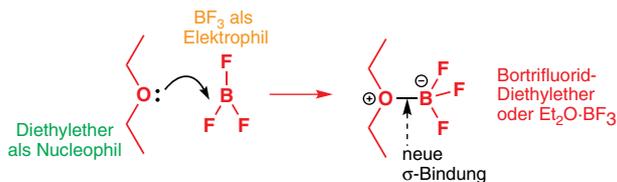
Die gebogenen Pfeile im Kasten stellen die Bewegung der Elektronen weg vom Nucleophil dar. Aber die Elektronen müssen irgendwo hingehen: Sie werden einem *Elektrophil* zur Verfügung gestellt.

## Erkennung eines Elektrophils

Elektrophile sind neutrale oder positiv geladene Spezies mit einem freien Atomorbital (wie das freie p-Orbital von Boran) oder einem energiearmen antibindenden Orbital, die leicht Elektronen aufnehmen können. Das einfachste Elektrophil ist das Wasserstoff-Kation,  $H^+$ , das gewöhnlich als  $H^+$  bezeichnet wird, was es ist, ein Proton.  $H^+$  ist eine Spezies ganz ohne Elektronen und mit einem freien, sehr energiearmen 1s-Orbital. Es ist so reaktiv, dass es kaum je frei nachzuweisen ist und praktisch jedes Nucleophil mit ihm reagiert. Saure,  $H^+$ -haltige Lösungen werden zum Beispiel durch das Nucleophil Hydroxid neutralisiert, und starke Säuren protonieren auch Wasser, wobei Wasser als Nucleophil und das Proton als Elektrophil wirken. Das Produkt ist das Hydronium-Ion,  $H_3O^+$ , die wahre saure Spezies in allen wässrigen Lösungen starker Säuren. Hier folgt die Reaktion zwischen Hydroxid-Ion bzw. Wasser und  $H^+$ , wobei die Elektronenbewegung vom Nucleophil zum Elektrophil durch gebogene Pfeile dargestellt wird. Die Pfeile beginnen an der negativen Ladung des Hydroxid-Ions, die einem der Elektronenpaare des Sauerstoffatoms entspricht:



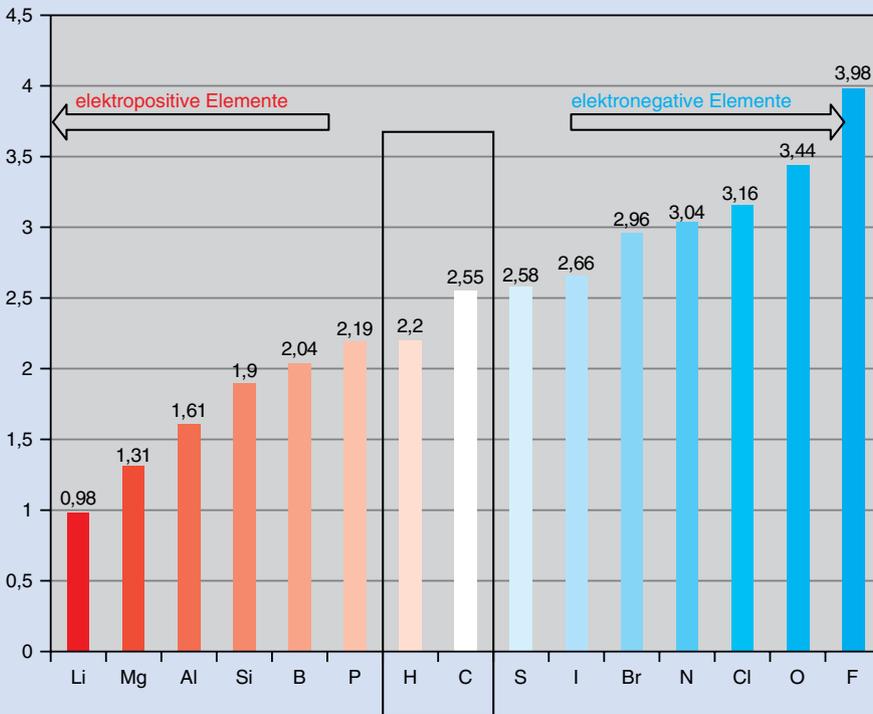
Andere Elektrophile mit *freien Atomorbitalen* sind zum Beispiel Boran, dem Sie auf Seite 114 begegnet sind, und verwandte Verbindungen wie Bortrifluorid und Aluminiumtrichlorid.  $BF_3$  reagiert mit Ethern zu stabilen Komplexen (s. unten). Dieses Mal geht der gebogene Pfeil von einem freien Elektronenpaar aus.



Nur wenige organische Verbindungen besitzen freie Atomorbitale, vielmehr handelt es sich bei den LUMOs der meisten organischen Elektrophile um *energiearme antibindende Orbitale in Verbindung mit elektronegativen Atomen*. Diese antibindenden Orbitale können sowohl  $\pi^*$ - als auch  $\sigma^*$ -Orbitale sein – mit anderen Worten: Moleküle, die gute Elektrophile sind, könnten eine Doppel- oder Einfachbindung mit einem elektronegativen Atom wie O, N, Cl oder Br enthalten. Es ist wichtig, dass ein elektronegatives Atom beteiligt ist, um die Energie des Orbitals zu senken (S. 106) und es für die Aufnahme von Elektronen vorzubereiten.

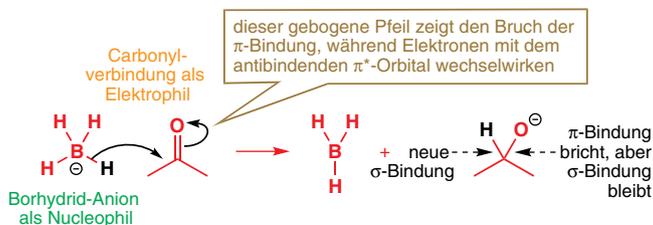
## Die Stellung des Kohlenstoffs in der Elektronegativitätsreihe

Hier ist eine Übersicht der Elektronegativität von Elementen, die häufig an organischen Reaktionen beteiligt sind.



Dieses Säulendiagramm verdeutlicht, warum Kohlenstoff eine derart herausragende Stellung einnimmt: Er kann starke Bindungen mit praktisch allen Elementen eingehen, besonders mit sich selbst. Elemente auf den beiden Seiten der Skala knüpfen nur schwache Bindungen mit ähnlichen Elementen (Metall-Metall-Bindungen sind ebenso schwach wie Halogen-Halogen- oder O-O-Bindungen), aber Elemente in der Mitte können starke Bindungen mit Elementen von beiden Seiten der Skala sowie mit Elementen aus der Mitte eingehen. In der Mitte zu stehen verleiht Kohlenstoff eine vielseitige Reaktivität: Er ist elektrophil, wenn er mit einem elektronegativeren Element verbunden ist, und nucleophil, wenn er mit einem nucleophileren Element verknüpft ist.

Die wichtigsten Moleküle mit einer *Doppelbindung zu einem elektronegativen Atom* sind Carbonylverbindungen. Tatsächlich sind Carbonylgruppen die wichtigsten funktionellen Gruppen in der organischen Chemie. Wir haben ihre Orbitale auf Seite 115 betrachtet und widmen das nächste Kapitel, [Kapitel 6](#), einer ausführlichen Untersuchung ihrer Reaktivität. Das energiearme  $\pi^*$ -Orbital kann Elektronen aufnehmen, und seine Elektrophilie wird durch die positive Partialladung am Kohlenstoffatom infolge des C=O-Dipols weiter erhöht. Hier ist ein Beispiel für die Reaktion einer Carbonylverbindung, Aceton, mit einem anionischen Nucleophil, in diesem Fall Borhydrid. Beachten Sie, dass der Pfeil nicht an der negativen Ladung beginnt, da die negative Ladung in diesem Fall kein Elektronenpaar repräsentiert.



Elektrophile mit einer Doppelbindung zu einem elektronegativen Atom



Carbonylverbindung  
LUMO ist das  $\pi^*$ -Orbital der C=O-Bindung

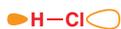


Die Pfeile für Elektronenbewegungen sind hier etwas stärker beteiligt, aber die Erklärung ist einfach. Der erste Pfeil zeigt die Elektronen, die sich vom HOMO des Nucleophils (dem

► Wir werden zu Beginn von [Kapitel 6](#) auf diese sehr wichtige Reaktion zurückkommen.

■ In der Carbonylgruppe bricht die C=O- $\pi$ -Bindung und nicht die  $\sigma$ -Bindung, weil das  $\pi^*$ -Orbital weniger Energie besitzt als das  $\sigma^*$ -Orbital.

Elektrophile mit einer Einfachbindung zu einem elektronegativen Atom

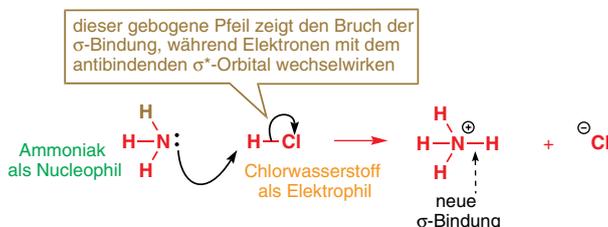


LUMO ist ein  $\sigma^*$ -Orbital

B-H- $\sigma$ -Orbital) zum LUMO des Elektrophils (dem C=O- $\pi^*$ -Orbital) bewegen. Neu an diesem Mechanismus ist ein zweiter Pfeil, der die Elektronen zeigt, die sich von der Doppelbindung zum Sauerstoffatom bewegen. Dies ist leicht zu erklären. Da bei der Reaktion Elektronen ein *antibindendes* Orbital besetzen (das  $\pi^*$ -Orbital), muss eine Bindung gebrochen werden. Die gebrochene Bindung ist die C=O- $\pi$ -Bindung (die  $\sigma$ -Bindung bleibt intakt). Die Elektronen dieser Bindung müssen irgendwo hingehen, sie bilden schließlich ein weiteres freies Elektronenpaar (entsprechend einer negativen Ladung) am Sauerstoffatom. Das Produkt hat eine neue C-H- $\sigma$ -Bindung anstelle der C=O- $\pi$ -Bindung.

Moleküle mit einer Einfachbindung zu einem elektronegativen Atom können ebenfalls gute Elektrophile darstellen. In Verbindungen wie HCl oder CH<sub>3</sub>Br ist das  $\sigma^*$ -Orbital wegen des elektronegativen Cl bzw. Br energiearm (S. 106), und der Dipol zieht die Elektronen des Nucleophils zum H- bzw. C-Atom.

Als Beispiel zeigen wir die Reaktion zwischen Chlorwasserstoff als Elektrophil und Ammoniak als Nucleophil. Wie bei der oben gezeigten Reaktion der Carbonylverbindung schieben wir Elektronen in ein antibindendes Orbital, sodass eine Bindung gelöst werden muss. Diesmal ist das antibindende Orbital das H-Cl- $\sigma^*$ -Orbital, und folglich ist die brechende Bindung die H-Cl- $\sigma$ -Bindung.

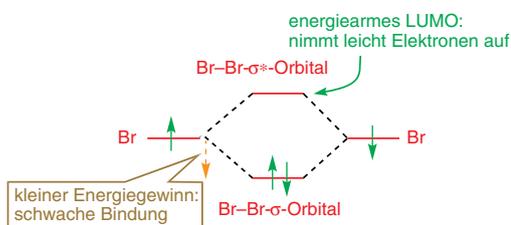


Sie erkennen in dieser Reaktion und der auf Seite 126 die Reaktion zwischen einer Säure und einer Base. Alle Säure-Base-Reaktionen sind Reaktionen zwischen einem Nucleophil (der Base) und einem Elektrophil (der Säure). Wir bezeichnen ein Elektrophil als Säure, wenn es eine X-H-Bindung enthält (X steht für ein beliebiges Atom), die bei ihren Reaktionen H<sup>+</sup> abgibt. Wir bezeichnen ein Nucleophil als Base, wenn es ein freies Elektronenpaar benutzt, um der X-H-Bindung Elektronen zur Verfügung zu stellen.

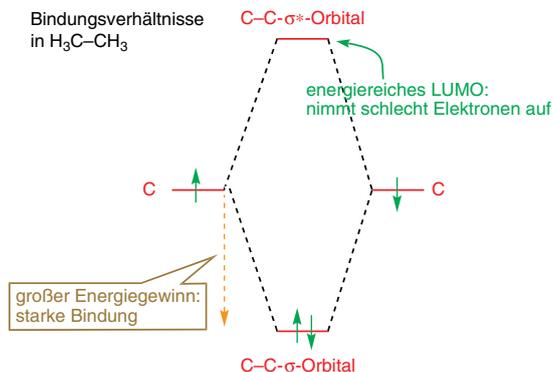
Die Definition einer Säure umfasst noch etwas mehr und wird in Kapitel 8 diskutiert, in dem Sie den Begriff *Lewis-Säure* kennenlernen werden.

Einige  $\sigma$ -Bindungen sind elektrophil, obwohl sie gar keinen Dipolcharakter haben. Die Bindungen der Halogene I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub> gehören hier dazu. So ist zum Beispiel Brom ein starkes Elektrophil, denn es besitzt eine schwache Br-Br-Bindung mit einem energiearmen  $\sigma^*$ -Orbital. Warum hat das  $\sigma^*$ -Orbital eine niedrige Energie? Nun, Brom ist leicht elektronegativ, aber es ist auch groß: Es muss 4s- und 4p-Atomorbitale zur Bindungsbildung verwenden. Diese Orbitale sind jedoch groß und diffus und überlappen nur schlecht, was bedeutet, dass die Energie des  $\sigma^*$ -Molekülorbitals nur wenig erhöht ist. Deshalb kann es leicht Elektronen aufnehmen. Wie unterschiedlich ist dagegen die Situation bei einer C-C-Bindung: C-C-Einfachbindungen sind praktisch nie elektrophil.

Bindungsverhältnisse in Br-Br



Bindungsverhältnisse in H<sub>3</sub>C-CH<sub>3</sub>





<http://www.springer.com/978-3-642-34715-3>

Organische Chemie

Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.

2013, XXIX, 1366 S. 4623 Abb. in Farbe., Hardcover

ISBN: 978-3-642-34715-3