

Vielfältigkeit der Bindungen in Organischen Molekülen

FUNKTIONELLE GRUPPEN sind Atomgruppen in organischen Molekülen, die die chemischen Eigenschaften und das Reaktionsverhalten maßgeblich bestimmen. Stoffe mit gleichen Funktionellen Gruppen werden zu **STOFFKLASSEN** zusammengefasst.

Beispiel: Alle Stoffe mit der funktionellen Gruppe -COOH verhalten sich wie Säuren und werden in der Stoffklasse der Carbonsäuren zusammengefasst.

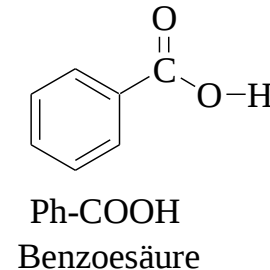
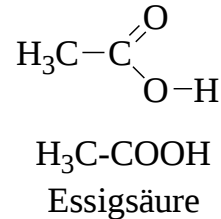
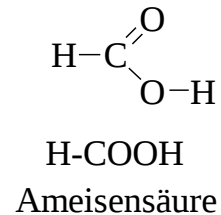


Tabelle: Funktionelle Gruppen

Stoffklasse	Konstitutionsformel	Charakteristisches Strukturelement Der funktionellen Gruppe	
A. Kohlenwasserstoffe			
Alkane (Paraffine)			Einfachbindung
Alkene (Olefine)			Doppelbindung
Alkine (Acetylene)	$R-C\equiv C-R$	$-C\equiv C-$	Dreifachbindung
Cycloalkane			Ringstruktur
Aromaten			aromatischer Ring
B. Sauerstoffhaltige Verbindungen			
Alkohole (Alkanole)	$R-CH_2-O-H$	$-O-H$	Hydroxygruppe
Phenole		$-O-H$	Hydroxygruppe anaromatischem Ring
Ether	$R-O-R$		Ethergruppe RO- wird als Alkoxygruppe bezeichnet
Aldehyde (Alkanale)			Formylgruppe
Ketone (Alkanone)			Keto- oder Carbonyl- gruppe
Acetale, Ketale			Acetalgruppe
Carbonsäuren (Alkansäuren)			Carboxygruppe

Säureanhydride			Carboxylaxycarbonyl- gruppe
Ester			Alkoxy-carbonylgruppe
Lactone			Estergruppe im Ring
Hydroxycarbonsäuren			Hydroxy- und Carboxy- gruppe im Molekül
Ketocarbonsäuren			Carbonyl- und Carboxy- gruppe im Molekül
C. Halogenverbindungen			
Halogenalkane (Alkylhalogenide)	$R-X$		$X = -F, -Cl, -Br, -I$
Halogen-carbonsäuren			Halogen und Carboxyl- gruppe im Molekül
Säurehalogenide (Alkanoylhalogenide, Acyhalogenide)			Halogen-carbonylgruppe
D. Stickstoffverbindungen			
primäre Amine	$R-NH_2$	$-NH_2$	Aminogruppe
sekundäre Amine	$R-NH-R$		
tertiäre Amine	$R-N(R)-R$		
quartäre Ammonium- salze			
Säureamide			Aminocarbonylgruppe (Carbamoylgruppe)
Urethane	$R-O-C(=O)-NH-R$		Alkoxy-carbamoylgruppe

Aminosäuren	$\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}-\text{H}}{\text{C}}}$		Amino- und Carboxy- gruppe im Molekül
Nitroalkane	$\text{R}-\text{NO}_2$	$-\text{NO}_2$	Nitrogruppe
Nitrosoalkane	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{N}=\text{O}$	$-\text{N}=\text{O}$	Nitrosogruppe
Aldimine	$\text{R}-\overset{\text{NH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{C}$	$-\overset{\text{NH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{C}$	Iminogruppe
Diazoniumsalze	$\text{Ar}-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\text{N} \quad \text{X}^\ominus$	$-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\text{N}$	Diazoniumgruppe Ar = Arylgruppe
Azoverbindungen	$\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$	$-\text{N}=\text{N}-$	Azogruppe
Nitrile, Cyanide	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	Nitril-, Cyanogruppe
Isonitrile	$\text{R}-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\overset{\ominus}{\text{C}}$	$-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\overset{\ominus}{\text{C}}$	Isonitrilgruppe
E- Schwefelverbindungen			
Mercaptane (Thiole)	$\text{R}-\text{S}-\text{H}$	$-\text{S}-\text{H}$	Mercaptogruppe
Disulfide	$\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$	$-\text{S}-\text{S}-$	Disulfidgruppe
Thioether	$\text{R}-\text{S}-\text{R}$	$-\text{S}-\text{R}$	Alkylthiogruppe
Sulfone	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{R}$	$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-$	Sulfonylgruppe
Sulfensäuren	$\text{R}-\text{S}-\text{OH}$	$\text{R}-\text{S}-\text{OH}$	Sulfengruppe
Sulfinsäuren	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{OH}$	$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{OH}$	Sulfingruppe
Sulfonsäuren	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{OH}$	$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{OH}$	Sulfogruppe

Alkane (Nomenklatur, Eigenschaften, Synthese, Reaktionen)

Homologe Reihe

Eine **HOMOLOGE REIHE** ist eine Reihe von Stoffen mit einer allgemeinen Summenformel, bei der sich ein Stoff der Reihe (höheres Homolog) durch „Hinzufügen“ eines „Kettengliedes“ zum vorherigen Stoff (niederes Homolog) der Reihe ergibt.

z.B.	Alkane: C_nH_{2n+2}	Kettenglied: CH_2
	Phosphane: P_nH_{n+2}	Kettenglied: PH

Kohlenwasserstoffe / Alkane

KOHLWASSERSTOFFE sind Stoffe, die nur C und H enthalten.

ALKANE sind gesättigte Kohlenwasserstoffe, die nur CC-Einfachbindungen enthalten.

Homologe Reihe der Alkane

Die **NOMENKLATUR** chemischer Stoffe wird durch die **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry) festgelegt (siehe auch: Seminarstunde).

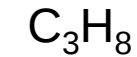
Merke:	Alkan (D)	Alkane (GB)
	Methan (D)	Methane (GB)

<i>n</i> Name	<i>n</i> Name
1 Methan	22 Docosan
2 Ethan	23 Tricosan
3 Propan	24 Tetracosan
4 Butan	25 Pentacosan
5 Pentan	26 Hexacosan
6 Hexan	27 Heptacosan
7 Heptan	28 Octacosan
8 Octan	29 Nonacosan
9 Nonan	30 Triacontan
10 Decan	31 Hentriacontan
11 Undecan	32 Dotriacontan
12 Dodecan	33 Tritriacontan
13 Tridecan	40 Tetracontan
14 Tetradecan	50 Pentacontan
15 Pentadecan	60 Hexacontan
16 Hexadecan	70 Heptacontan
17 Heptadecan	80 Octacontan
18 Octadecan	90 Nonacontan
19 Nonadecan	100 Hectan
20 Icosan	132 Dotriacontahectan
21 Henicosan	

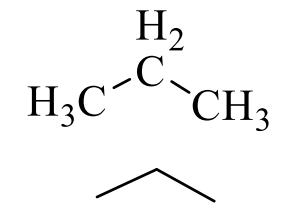
Formelschreibweise

Summenformel

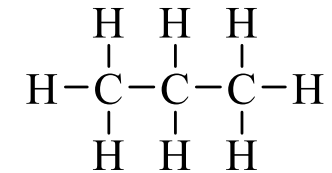
z.B. Propan



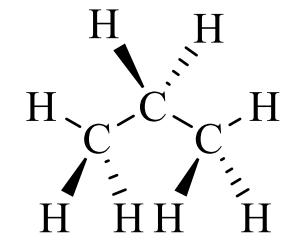
Komprimierte Schreibweise

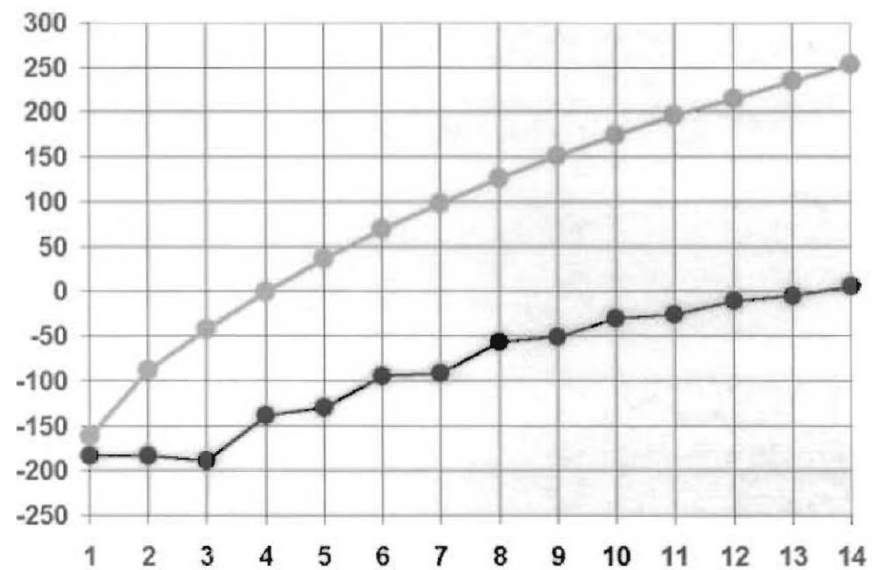


Valenzstrich Schreibweise



Keilstrich Schreibweise





London-Kräfte in festem Pentan



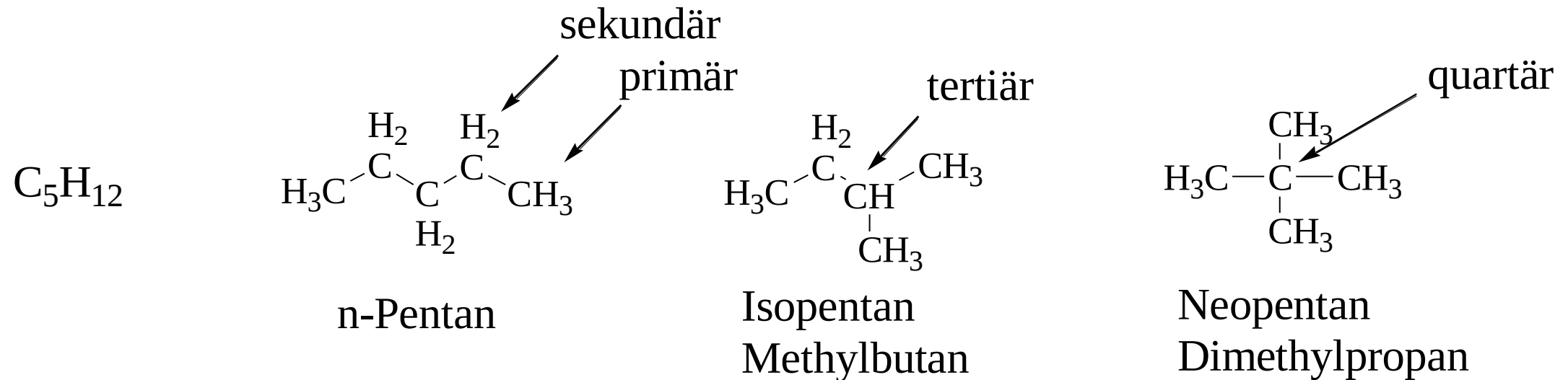
Number of possible alkane isomers	
molecular formula	number of constitutional isomers
C_3H_8	1
C_4H_{10}	2
C_5H_{12}	3
C_6H_{14}	5
C_7H_{16}	9
C_8H_{18}	18
C_9H_{20}	35
$C_{10}H_{22}$	75
$C_{15}H_{32}$	4,347
$C_{20}H_{42}$	366,319
$C_{30}H_{62}$	4,111,846,763

Isomere

ISOMERE sind Stoffe mit gleicher Summenformel aber unterschiedlicher Struktur. Es gibt verschiedene Typen von Isomere.

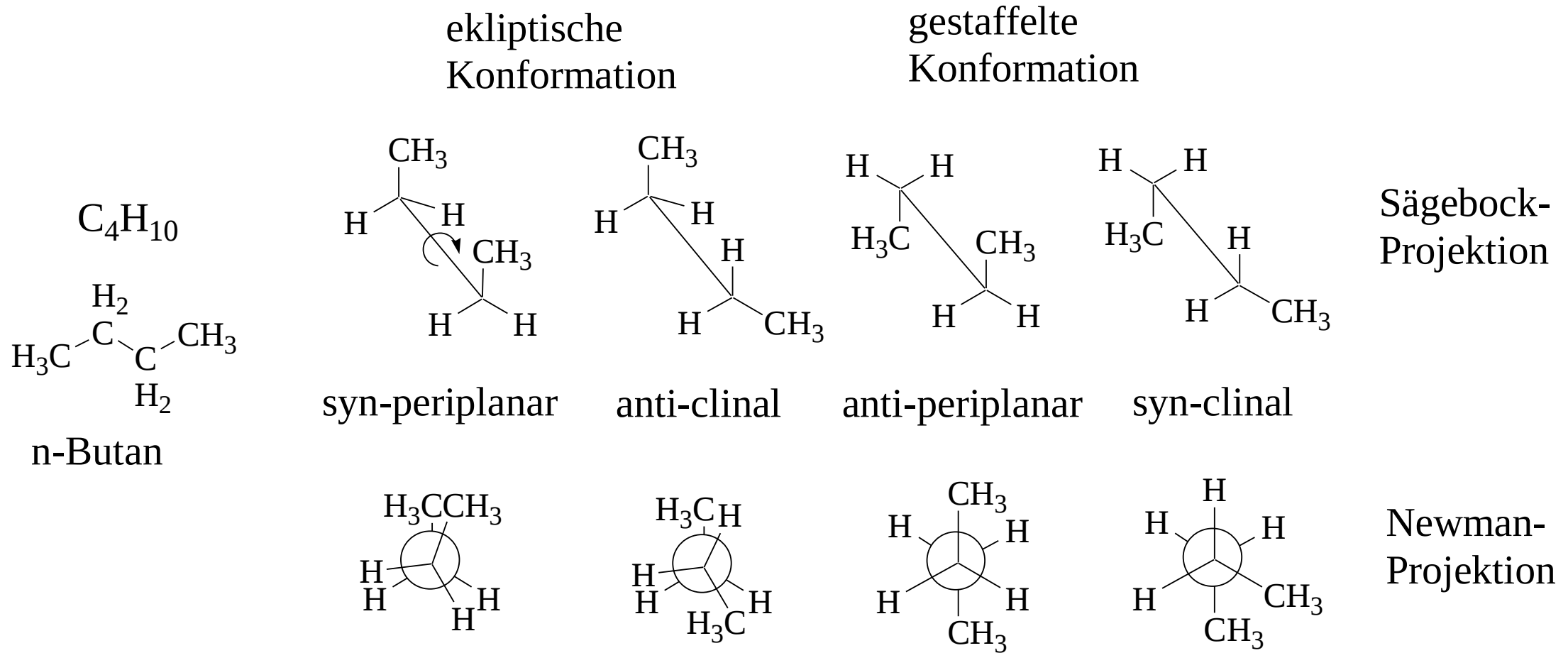
Konstitutionsisomere (unterschiedliche Topologie)

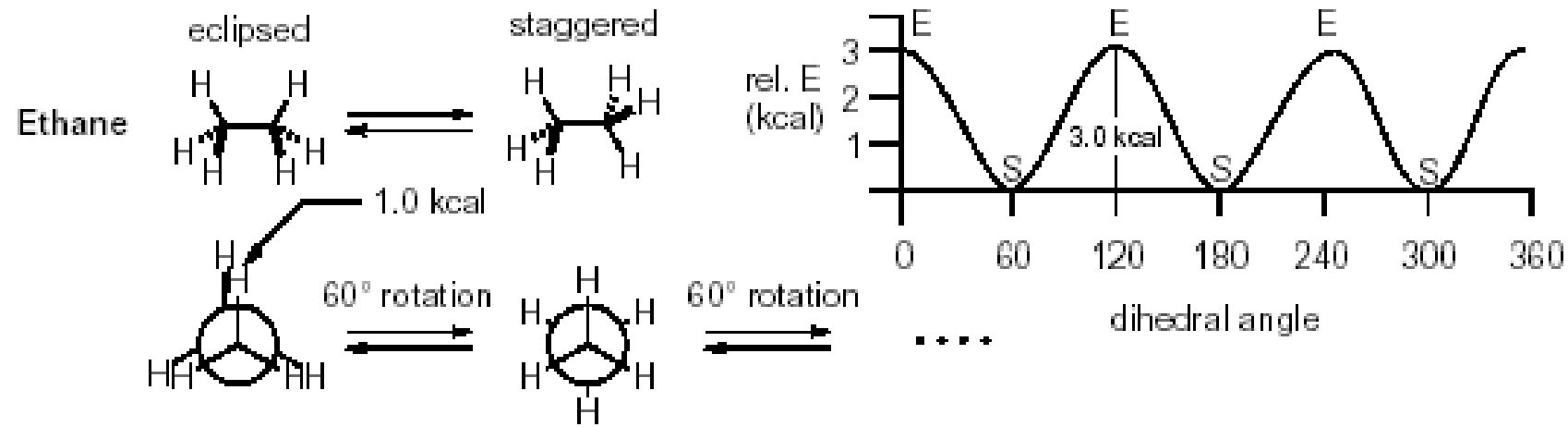
KONSTITUTIONSISOMERE sind Isomere, die sich in der Art und Abfolge der Atome (Atomverknüpfung) unterscheiden. Bei Alkanen sind dies *unverzweigte* und *verzweigte* Alkane.



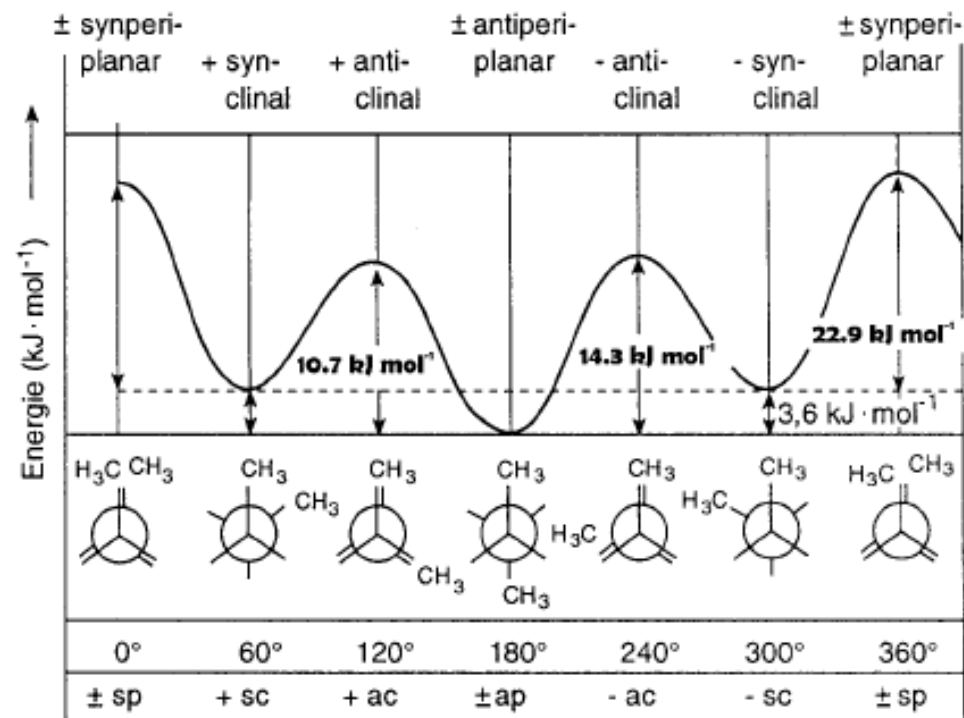
Konformationsisomere (unterschiedliche Geometrie)

KONFORMATIONISOMERE sind Isomere, die durch Rotation um eine σ -Bindung entstehen





- Two extreme conformations, barrier to rotation is 3.0 kcal/mol.



Konfigurationsisomere (unterschiedliche Geometrie und/oder Topographie)

siehe später

KONFIGURATIONISISOMERE sind Isomere, die sich in ihrer Geometrie oder Topographie unterscheiden

CHIRALITÄT: Verbindungen deren Bild und Spiegelbild nicht deckungsgleich sind unterscheiden sich in ihrer Topographie und heißen **CHIRAL**

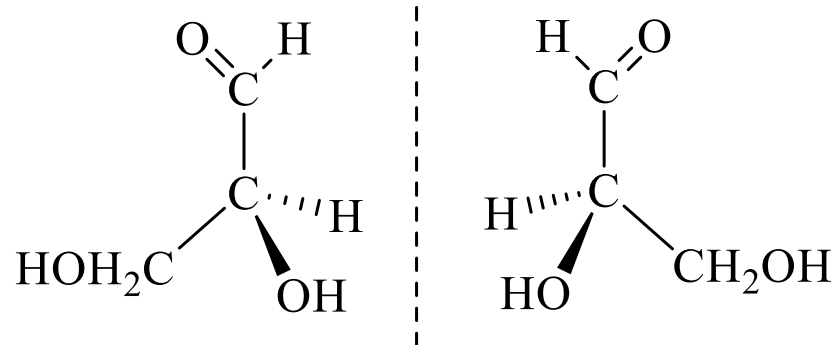
Ein Stoff mit einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom, das 4 unterschiedliche Substituenten trägt ist chiral. Dieses C-Atom heißt **CHIRALITÄTSZENTRUM**

ENANTIOMERE heißen die beiden Isomere, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten

Ein **RACEMAT** ist eine 1:1 Mischung der beiden Enantiomeren

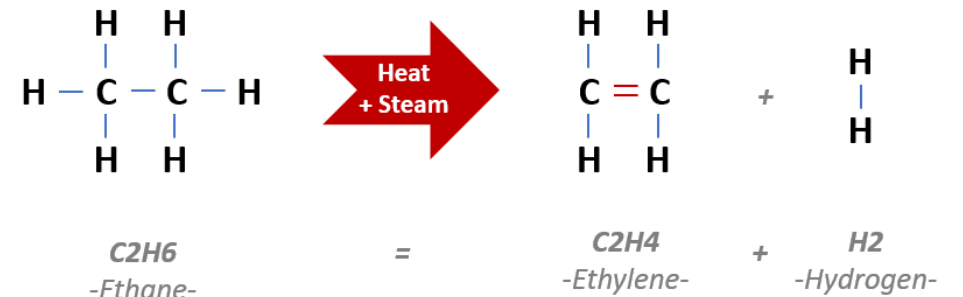
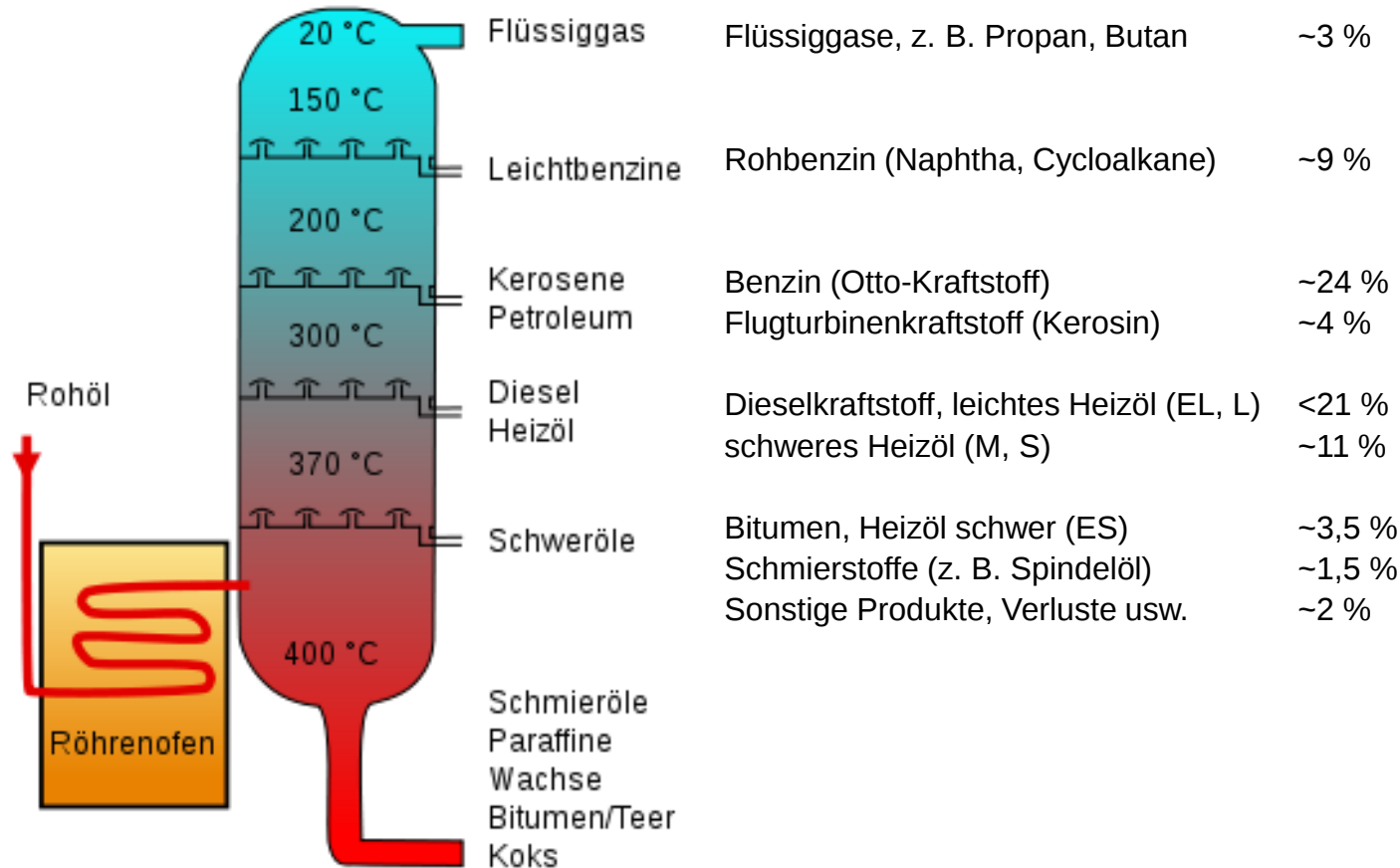
OPTISCHE AKTIVITÄT: Enantiomere unterscheiden sich nur in ihrer Fähigkeit, die Polarisationssebene von polarisiertem Licht zu drehen (Cotton Effekt). Alle anderen physikalischen Eigenschaften sind identisch.

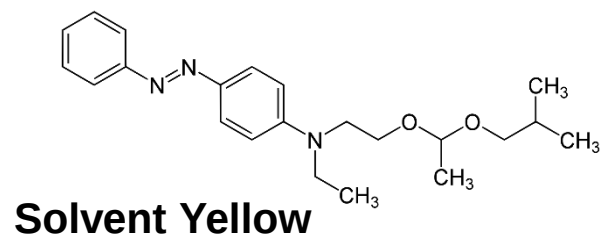
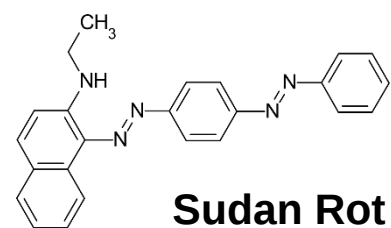
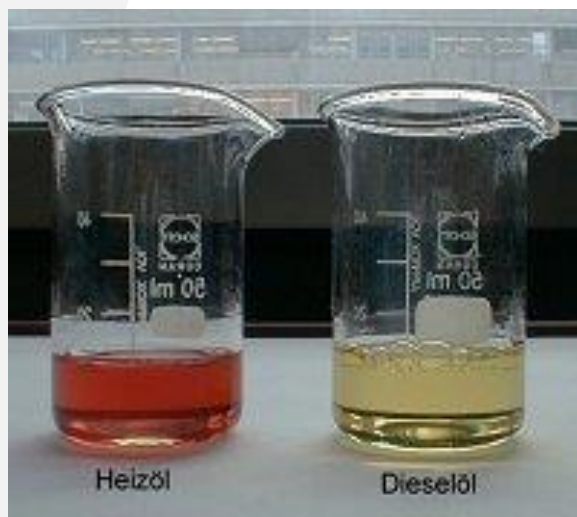
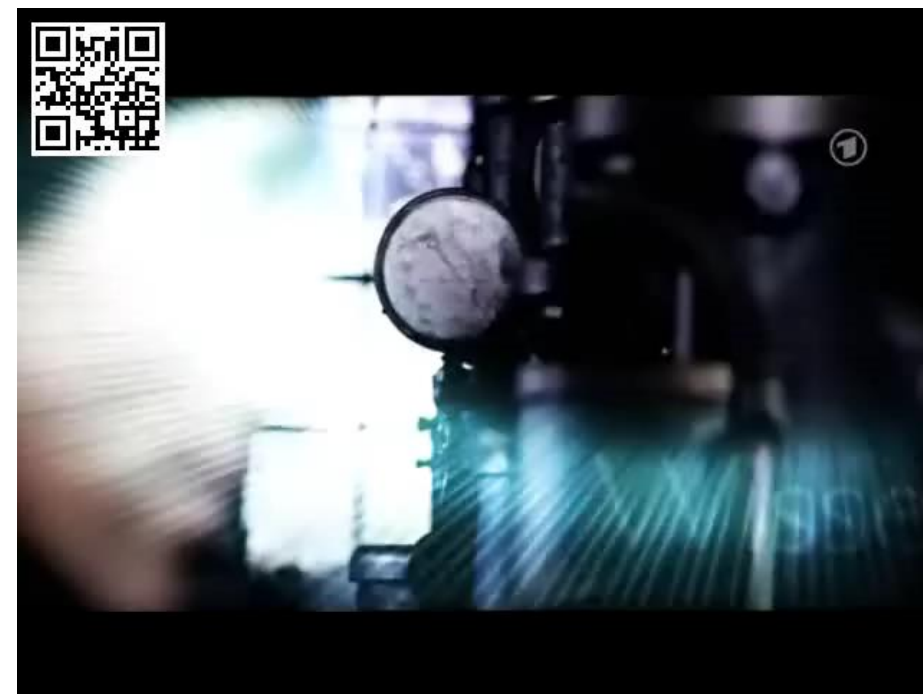
Beispiel: Glycerinaldehyd



Gewinnung / Darstellung

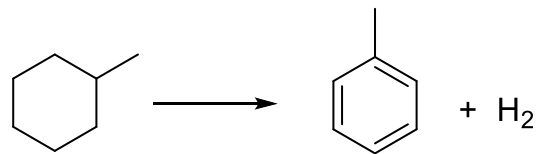
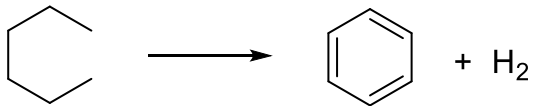
GEWINNUNG der Alkane durch Raffinierung von Erdöl und **CRACKEN** und katalytische Hydrierung oder durch **PLATFORMING** (catalytic reforming) und **KOHLEVERFLÜSSIGUNG** (Fischer-Tropsch-Verfahren)



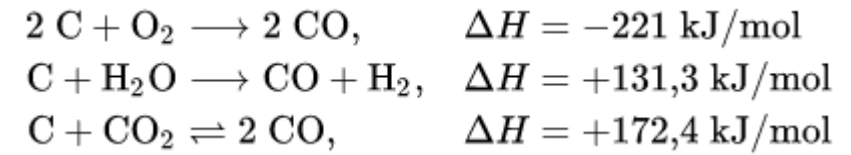


Benzin für Kfz (KW-Gemisch)	Kp: 70 ... 210°C	FP: < -20°C
Diesel für Kfz (KW-Gemisch)	KP: 150 ... 390°C	FP: > 55°C

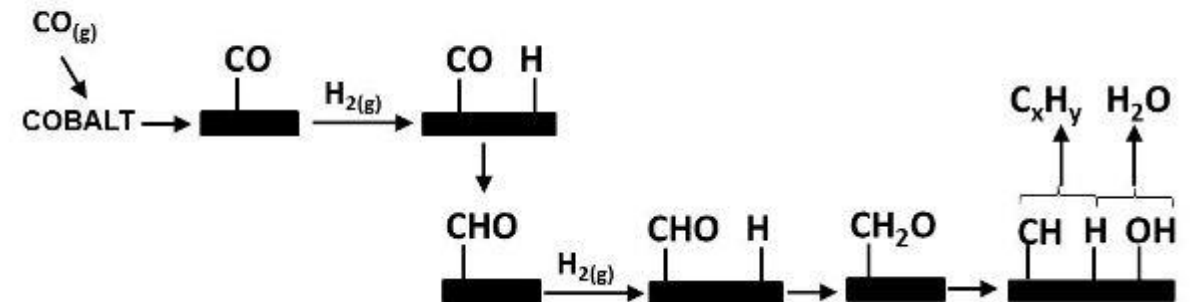
Platforming



Synthesegas und Fischer-Tropsch-Verfahren

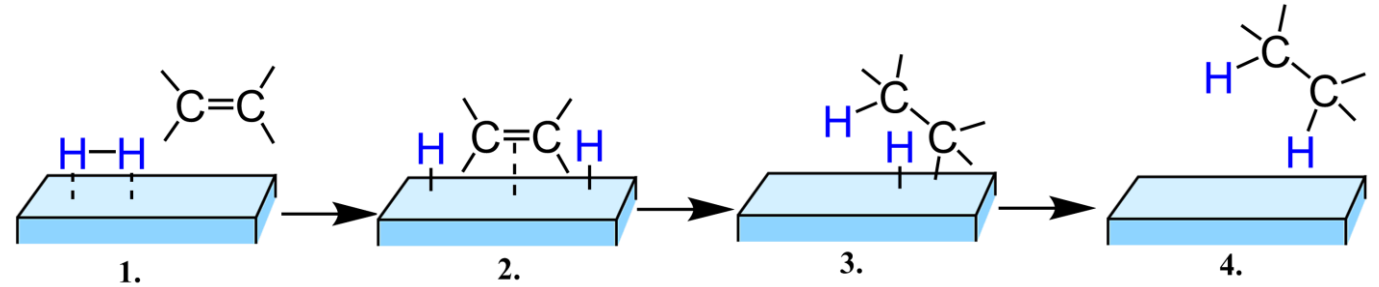
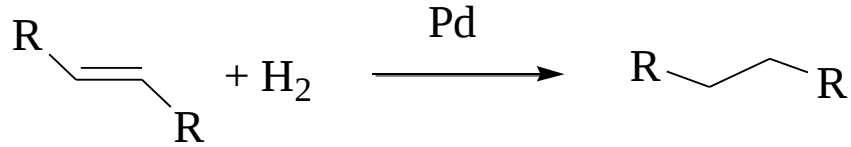


Fischer Tropsch Synthesis on Cobalt and Cobalt-Rhenium Catalyst 210 deg C and 20 bar

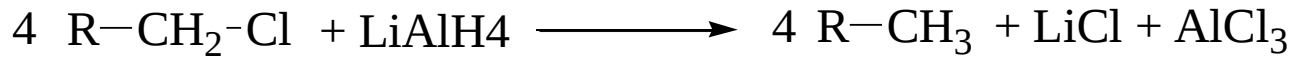


DARSTELLUNG der Alkane durch verschiedene chemische Reaktionen.

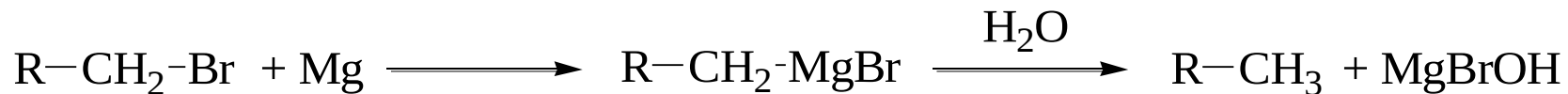
Katalytische Hydrierung von Alkenen



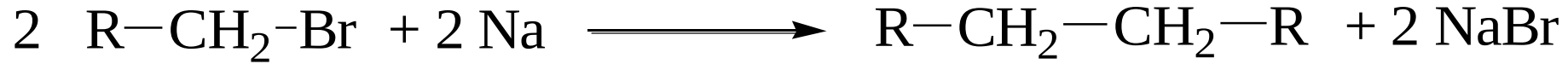
Reduktion von Halogenalkanen



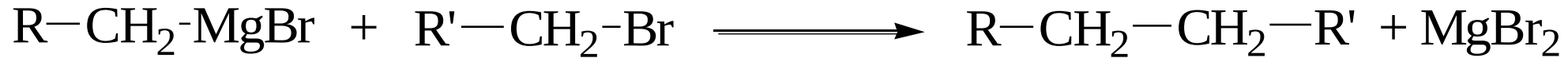
Hydrolyse von Grignardverbindungen



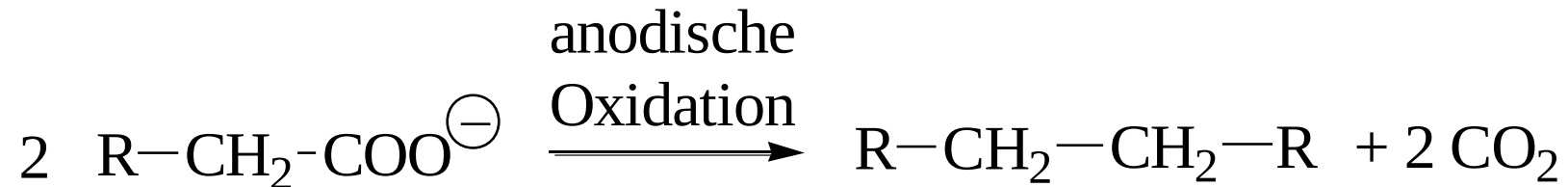
Wurtz-Synthese



Alkylierung von Grignardverbindungen



Kolbe-Elektrolyse

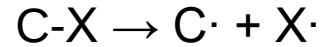


Reaktionen von Alkanen

Allgemein:

CHEMISCHE REAKTIONEN bedingen einen Bruch einer Bindung.
Es sind zwei Arten eines Bindungsbruchs einer kovalenten Bindung möglich.

Homolyse

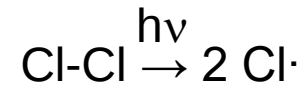


Heterolyse



Beispiele:

Dissoziation von Chlor mit Lichtenergie :

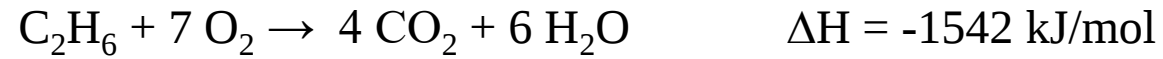
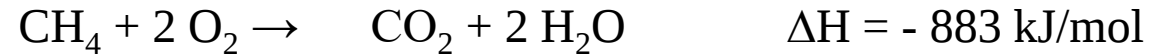


Dissoziation von Essigsäure:

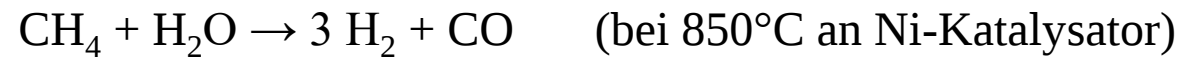
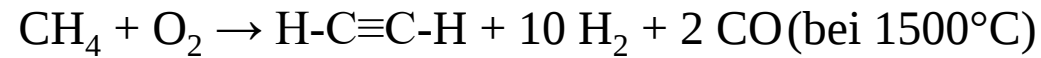


Wichtige Reaktionen von Alkanen

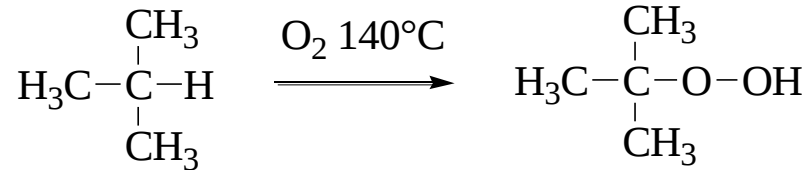
Vollständige Oxidation (Verbrennung)



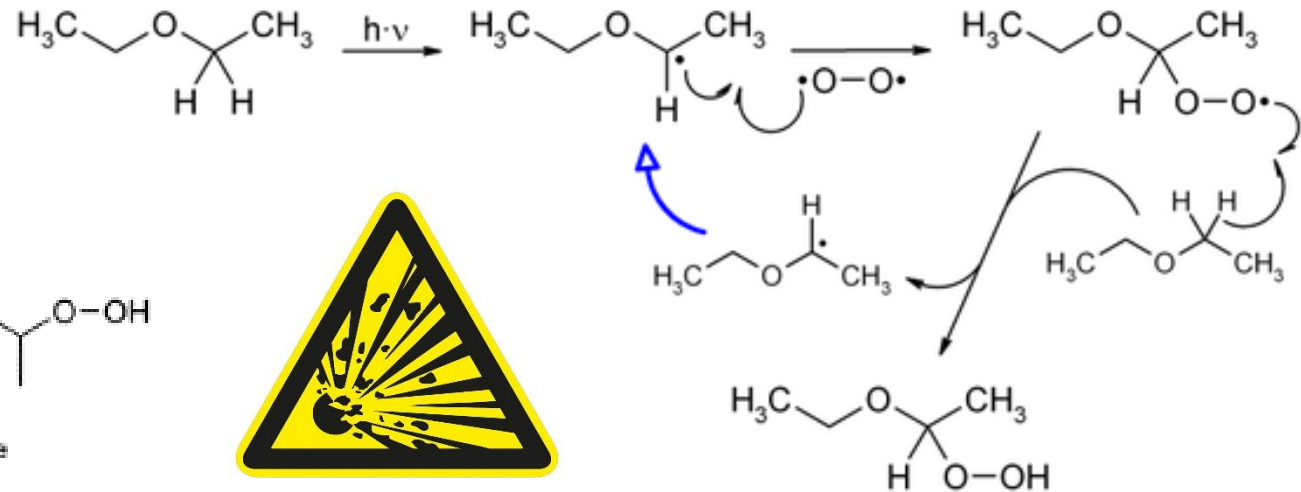
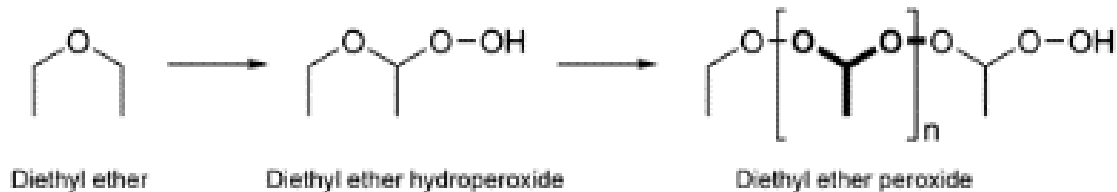
Partielle Oxidation



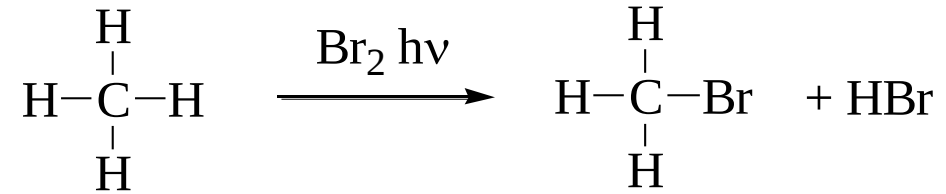
Autoxidation



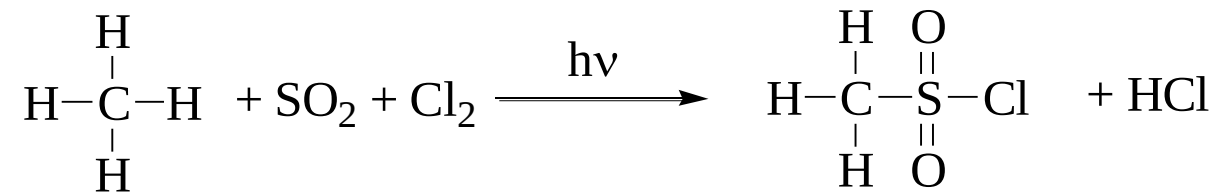
Autoxidation von Diethylether



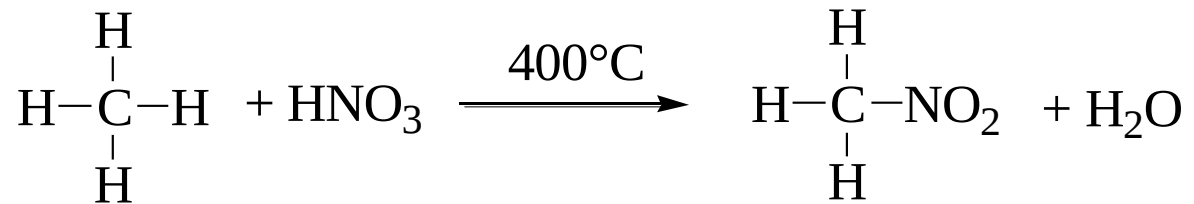
Photohalogenierung



Photosulfochlorierung

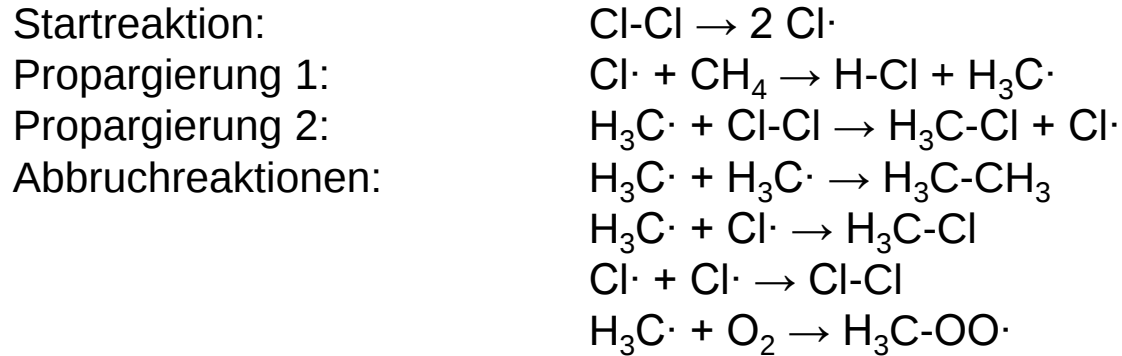


Nitrierung



Radikalische Substitution (Photohalogenierung)

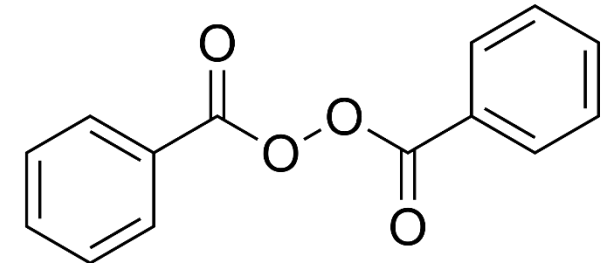
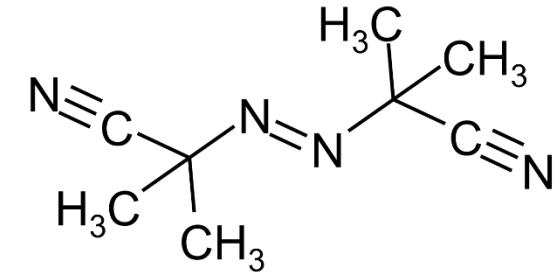
Die **RADIKALISCHE SUBSTITUTION** S_R ist eine **KETTENREAKTION**



Dissotiationsenergien kJ/mol

Element	E-E-Bindung		E-H-Bindung		E-C-Bindung	
H	H-H	435				
Hal	F-F	159	H-F	568	$\text{H}_3\text{C}-\text{F}$	468
	Cl-Cl	247	H-Cl	426	$\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$	326
	Br-Br	192	H-Br	364	$\text{H}_3\text{C}-\text{Br}$	271
	I-I	150	H-I	297	$\text{H}_3\text{C}-\text{I}$	213
O	HO-OH	213	H-OH	497	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	359
	tBuO-OtBu	159				
S	$\text{H}_3\text{CS}-\text{SCH}_3$	251	H-SH	343	$\text{H}_3\text{C}-\text{SH}$	255
C	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	355	H- CH_3	439		
	tBu-tBu	309	H- CH_2CH_3	418		
			H-tBu	389		

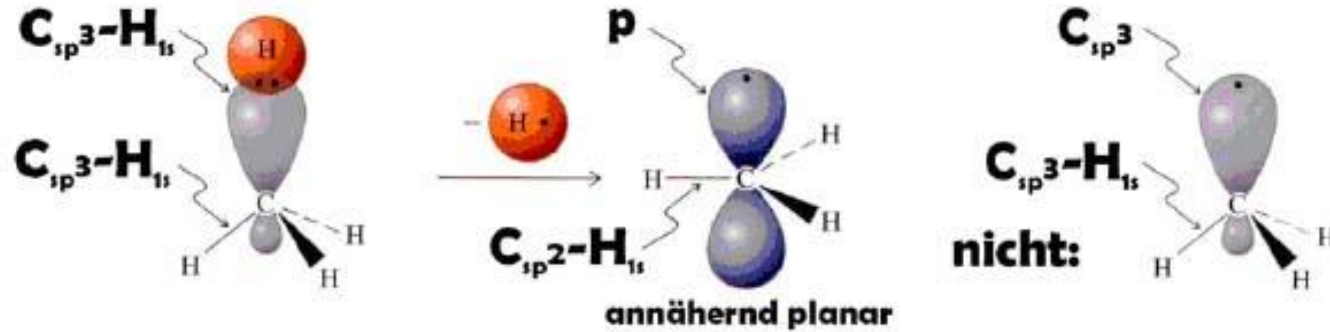
Radikalstarter



Struktur von Radikalen

RADIKALE sind sp^2 hybridisiert

Abbildung: Änderung der Hybridisierung bei der Bildung eines Methylradikals aus Methan



Stabilität von Radikalen

Radikale werden durch **HYPERKONJUGATION**, **HYBRIDISIERUNGSWECHSEL**, **INDUKTIVE** und **MESOMERE EFFEKTE** stabilisiert.

Merke: je höher substituiert desto stabiler ist ein Radikal

Stabilität: $H_3C\cdot < R-H_2C\cdot < H-R_2C\cdot < R_3C\cdot < H_2C=CH-CH_2\cdot \approx C_6H_5-CH_2\cdot$

Methyl	Primär	Sekundär	Tertiär	Allyl	Benzyl
--------	--------	----------	---------	-------	--------

Tabelle 3: Relative Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{rel} für radikalische Halogenierungen an primären, sekundären und tertiären C-Atomen

Halogen	primäres Zentrum	sekundäres Zentrum	tertiäres Zentrum
F ₂ (25°C)	1	1,2	1,4
Cl ₂ (25°C)	1	4	5
Br ₂ (98°C)	1	250	6.300

