

Vorlesung 6. Rotation um Einfachbindungen: Konformationen

(Vollhardt, 3. Aufl., S. 59-66, 4. Aufl., S. 82-90; Hart, S. 58-61; Buddrus, S. 69-71)

Molekülmodelle des Ethans zeigen, dass sich die beiden Methylgruppen leicht gegeneinander verdrehen lassen. Die sehr vielen unterschiedlichen Anordnungen, die sich durch Rotation um Einfachbindungen ineinander überführen lassen, nennt man Konformationsisomere oder Konformere oder Rotamere.

Unter den sehr vielen Konformeren des Ethans sind zwei aufgrund ihrer Symmetrie besonders ausgezeichnet.

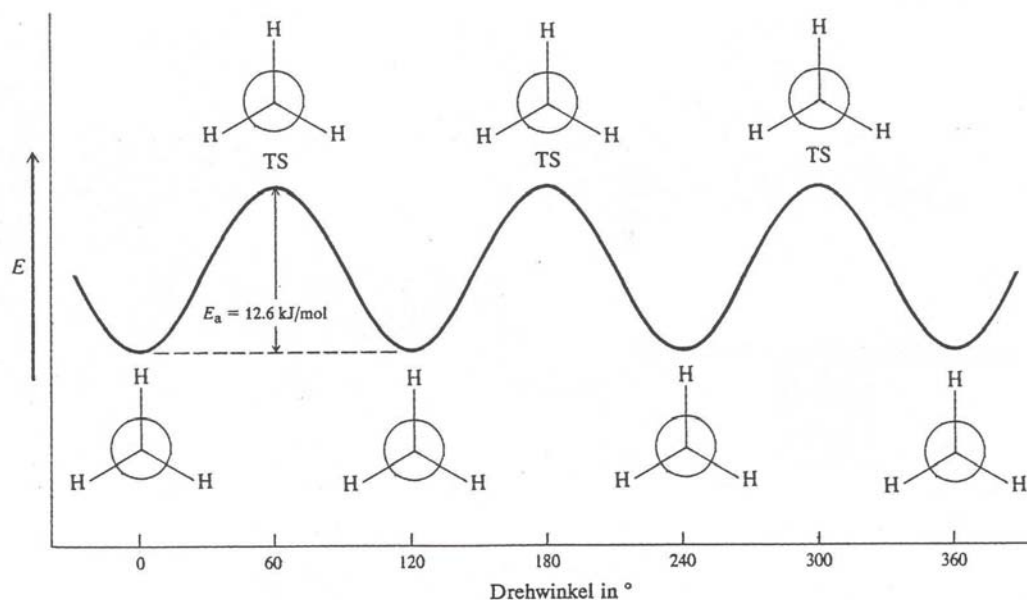
Sägebock-Darstellung
Gestaffelte Konformation (auf Lücke)

Newman-Projektion

Sägebock-Darstellung
Ekliptische Konformation (auf Deckung)

Newman-Projektion

Diskussion von Vollhardt (3. Aufl., Abb. 2-8, 4. Aufl., Abb. 2-10) zeigt, dass die ekliptische Konformation einen Übergangszustand darstellt, über den eine gestaffelte Konformation in die andere übergeht.

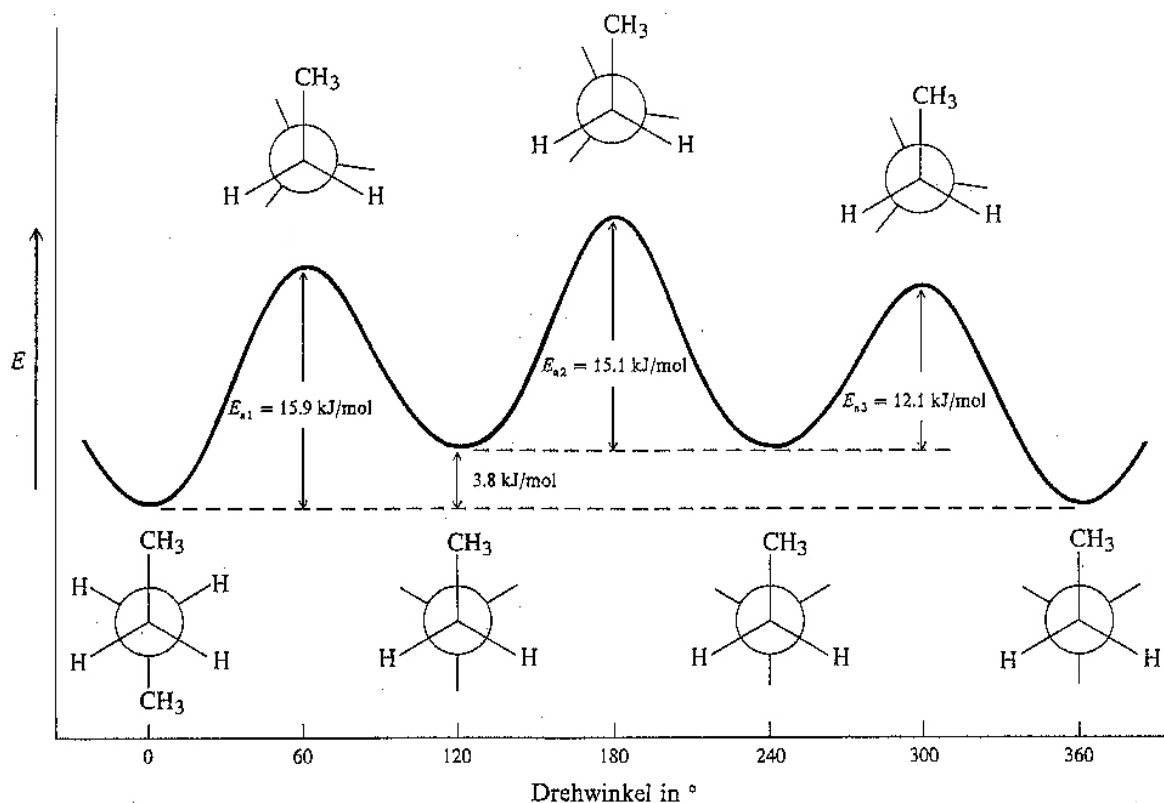


Die Energie, die benötigt wird, um die Wasserstoffatome aneinander vorbeizubewegen (= Aktivierungsenergie) beträgt nur 12.6 kJ mol^{-1} . Die Rotation um die C-C-Bindung erfolgt bei Zimmertemperatur so rasch, dass man von freier Drehbarkeit spricht.

Vollhardt (3. Aufl., Abb. 2-10, 4. Aufl., Abb. 2-11) zeigt, dass die Rotationsbarriere beim Propan mit 14.2 kJ mol^{-1} etwas höher ist, weil die Abstoßung zwischen den ekliptischen CC- und CH-Bindungen etwas größer ist als zwischen den ekliptischen CH-Bindungen im Ethan.

Konformationsanalyse des n-Butans.

Energieprofil der Rotation um die C2-C3-Bindung des n-Butans. Die 0°- und 360°-Konformation bezeichnet man als *anti*-, die 120°- und 240°-Konformation als *gauche*.



Die *anti*-Konformation ist um 3.8 kJ mol^{-1} günstiger als die *gauche*-Konformation. Bei Zimmertemperatur liegen 72 % des *anti*- und 28 % des *gauche*-Konformeren vor. Aus der Bevorzugung der *anti*-Konformation ergibt sich die zick-zack-Form der *n*-Alkane.

Energiebeträge für Wechselwirkungen in Alkan-Konformeren

H-H	ekliptisch	4 kJ mol^{-1}
H-CH ₃	ekliptisch	6 kJ mol^{-1}
CH ₃ -CH ₃	ekliptisch	11 kJ mol^{-1}
CH ₃ -CH ₃	<i>gauche</i>	3.8 kJ mol^{-1}

Übungen A6-1. Betrachten Sie eine CC-Bindung des Isobutans (2-Methylpropan)

- Zeichnen Sie eine Newman-Projektion der stabilsten Konformation!
- Zeichnen Sie eine Newman-Projektion der am wenigsten stabilen Konformation!
- Zeichnen Sie das Energieprofil für die Rotation um eine C-C-Bindung und kennzeichnen Sie die jeweiligen Maxima und Minima!

Übung B6-1. Zeichnen Sie das Energieprofil für die Rotation um die C2-C3-Bindung des 2,3-Dimethylbutans!

Reaktionen der Alkane

Die wichtigste Reaktion der Alkane ist ihre Verbrennung.

Versuch: Zurückschlagen einer Methanflamme beim Abstellen des Gasstroms

Versuch: Explosion eines Methan-Sauerstoff-Gemisches (1:2)



Versuch: Schlagende Wetter

Versuch zur Davyschen Grubenlampe

Versuche zur Brennbarkeit von Benzin, Paraffinöl, Kerzenwachs:

Der **Flammpunkt** (auch Flammtemperatur) ist die Temperatur, bei der soviel Brennstoff verdunstet, dass sich mit Luft durch Fremdzündung entflammbare Gemische bilden können.

Bei der **Zündtemperatur** entzündet sich das entflammbare Gemisch ohne äußeren Zündfunken von selbst.

Benzin (Sdp. bis 200°C, bis C₁₂) hat niedrigen Flammpunkt (–45°C bis 10°C und wird durch den ersten Funken gezündet.

Paraffinöl (C₁₅-C₁₈) muss zuerst erwärmt werden, damit der Flammpunkt (> 110°C) erreicht wird. Durch kaltes Paraffinöl wird der Brand gelöscht (Flammpunkt wird unterschritten)

Kerzenwachs können wir nicht einfach entzünden: Funktion des Dochts

Versuch zum Fritteusen-Brand: Chemischer Flammenwerfer

Die Chemische Thermodynamik befasst sich mit Energieänderungen bei chemischen Reaktionen (*Vollhardt, 3. Aufl., S. 66-69, 4. Aufl., S. 51-54. Vorsicht: Druckfehler in der 1. Gleichung mit ΔG° auf S. 67 bzw. S. 52.*)

Die Reaktionsenthalpie gibt an, ob bei einer Reaktion Wärme freigesetzt (ΔH° negativ, exotherme Reaktion) oder Wärme verbraucht wird (ΔH° positiv, endotherme Reaktion)

$$\Delta H^\circ \approx \left(\begin{array}{c} \text{Summe der Bindungsenergien} \\ \text{gebrochener Bindungen} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Summe der Bindungsenergien} \\ \text{neu geknüpfter Bindungen} \end{array} \right)$$

Gleichgewichtszustand einer Reaktion hängt aber nicht nur von der Reaktionsenthalpie ab, sondern auch von der Änderung des Ordnungszustands (Entropie ΔS°).

$$\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D} \quad K = \frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

K ist groß, wenn ΔG° stark negativ ist. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

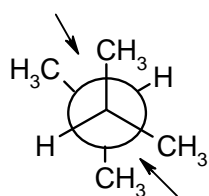
Übung A6-2. Zu Beginn der heutigen Vorlesung haben Sie gelernt, dass die *anti*-Konformation des *n*-Butans um 3.8 kJ mol^{-1} energieärmer ist als die *gauche*-Konformation. Berechnen Sie unter der Annahme $\Delta H^\circ \approx \Delta G^\circ$ die Konformeren-Zusammensetzung bei 25°C und 200°C .

Anmerkung: Aufgrund des Entropie-Beitrags wird tatsächlich ein höherer Anteil an *gauche*-Konformeren beobachtet als Sie berechnen.

Übung B6-2. Vollhardt, 3. Aufl., Übungen 2-8 und 2-9, S. 69, 4. Aufl., Übungen 2-1 und 2-2; S. 54, dort auch Lösungen.

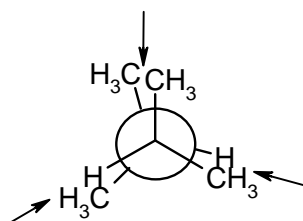
Lösung zu Übung B6-1 (vgl. Vollhardt, 3. Aufl., Übungen 2-6, S. 1342, 4. Aufl., Übungen 2-18, S. 89)

Torsionsspannungen



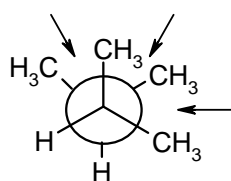
2 x *gauche*

$$2 \times 3.8 = 7.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$



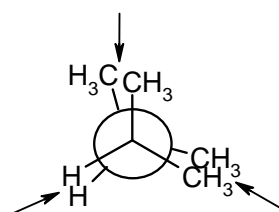
1 x ekliptisch CC/CC
2 x ekliptisch CH/CC

$$\begin{array}{rcl} & 11 \text{ kJ mol}^{-1} & \\ 2 \times 6 = & 12 \text{ kJ mol}^{-1} & \\ \hline & 23 \text{ kJ mol}^{-1} & \end{array}$$



3 x *gauche*

$$3 \times 3.8 = 11.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$



2 x ekliptisch CC/CC
1 x ekliptisch CH/CH

$$\begin{array}{rcl} 2 \times 11 = & 22 \text{ kJ mol}^{-1} & \\ & 4 \text{ kJ mol}^{-1} & \\ \hline & 26 \text{ kJ mol}^{-1} & \end{array}$$

Dies sind nur Orientierungswerte, da die Torsionsspannungen nicht streng additiv sind.