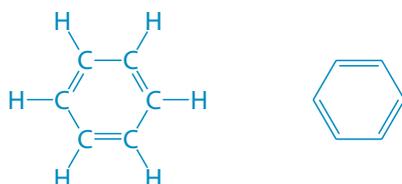


## 18.6 Exkurs: Elektronenwolken dehnen sich aus – aromatische Kohlenwasserstoffe

### Ein überraschendes Ergebnis

1825 entdeckte Michael Faraday (1791–1867) im Leuchtgas (eine Mischung aus 51 % Wasserstoff, 21 % Stickstoff und 15 % Kohlenstoffmonooxid mit Spuren anderer Gase) einen Kohlenwasserstoff, dem er den Namen Benzol gab. Es handelt sich um eine farblose, leicht bewegliche, giftige und cancerogene Flüssigkeit ( $t_m = 5.5\text{ °C}$ ,  $t_b = 80.1\text{ °C}$ ). Die Analyse und die Bestimmung der molaren Masse führten zur Summenformel von Benzol:  $C_6H_6$ . Friedrich A. Kekulé von Stradonitz (1829–1896) erkannte 1865, dass die sechs C-Atome einen Ring bilden:



Nach der Lewis-Formel enthält das Benzol drei Doppelbindungen und müsste demnach z. B. Brom rasch addieren, also Bromwasser entfärben (vgl. Abschnitt 18.4). Dies ist jedoch nicht der Fall. Mit elementarem Brom reagiert Benzol erst, wenn man dem Gemisch einige Eisenspäne oder etwas Aluminiumchlorid ( $AlCl_3$ ) zusetzt. Dabei entweicht Hydrogenbromid  $HBr(g)$ , das sich mit  $NH_3(g)$  nachweisen lässt (Bildung des Salzes Ammoniumbromid als «weisser Rauch»; Abschnitt 14.1). Es handelt sich also bei dieser Reaktion nicht um eine Addition, sondern um eine Substitution: Ein H-Atom wird durch ein Brom-Atom ersetzt.



### Delokalisierte Elektronen

Die Lewis-Formel mit drei Doppelbindungen beschreibt also das Verhalten des Benzol-Moleküls nicht korrekt. Dass tatsächlich weder C–C-Einfach- noch C=C-Doppelbindungen vorliegen, wird durch die experimentell bestimmten Bindungslängen zwischen den sechs C-Atomen bestätigt, die alle gleich lang sind (Tabelle 18.2)

**Tabelle 18.2** Bindungslängen zwischen zwei C-Atomen

Einfachbindung	Doppelbindung	im Benzol-Molekül
0.154 nm	0.134 nm	0.139 nm

Messungen der Aufenthaltsräume der Elektronen in einem Benzol-Molekül zeigen ausserdem: Sechs Elektronen haben eine vergrösserte Aufenthaltswahrscheinlichkeit oberhalb und unterhalb des Kohlenstoffrings. Je zwei dieser Elektronen bilden eine Elektronenwolke (Pauli-Prinzip). Die Summe der drei Wolken wird oft als eine einzige, ringförmige Wolke dargestellt (Abb. 18.13).

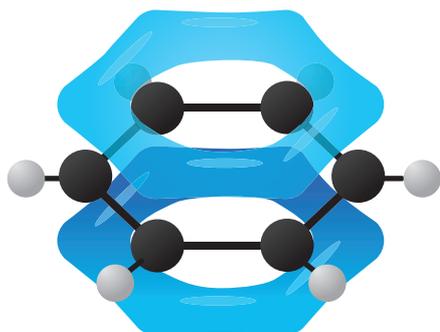
Die sechs Elektronen gehören nicht zu einem bestimmten Atom; sie sind über alle sechs Kohlenstoff-Atome delokalisiert. Man spricht von «delokalisierten Elektronen». Ein «gewöhnliches» Bindungselektronenpaar ist dagegen lokalisiert. Es hält sich mit grösster Wahrscheinlichkeit zwischen zwei Atomrümpfen auf. Durch den grösseren Aufenthaltsraum sind die abstossenden Kräfte zwischen den Elektronen kleiner. Dies führt zu einer niedrigeren potenziellen Energie. Zur Erinnerung: Stossen sich zwei Teilchen ab, wie z. B. zwei Elektronen, ist die potenzielle Energie umso geringer, je grösser der Teilchenabstand ist. Das Benzol-Molekül mit den sechs delokalisierten Elektronen ist also energieärmer (stabiler) als ein Molekül mit drei Doppel- und drei Einfachbindungen.

---

Elektronen mit einer erhöhten Aufenthaltswahrscheinlichkeit bezeichnet man als delokalisierte Elektronen oder  $\pi$ -Elektronen.

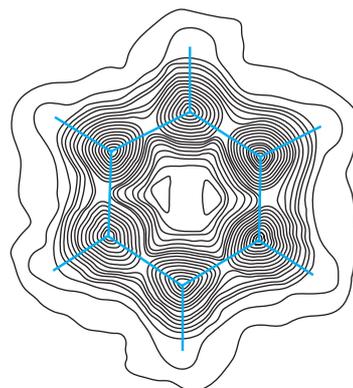
---

Berücksichtigt man die Welleneigenschaften von Elektronen (Abschnitt 4.5), so bedeutet dieser Befund, dass sich sechs Elektronen bevorzugt oberhalb und unterhalb des gesamten Rings aufhalten. Man spricht in diesem Zusammenhang von dreidimensionalen stehenden Wellen mit einer Knotenfläche in der Ringebene.



**Abb. 18.13**

Benzol-Molekül mit ringförmig delocalisierter Elektronenwolke, die aus drei doppelt besetzten Wolken besteht



**Abb. 18.14**

Elektronendichte-Verteilung im Benzol-Molekül; anhand der Röntgenstrukturanalyse berechnet

Erfahrungen zeigen, dass Elektronen immer dann einen grösseren Aufenthaltsbereich haben, wenn sich in Lewis- oder Skelett-Formeln Einfach- und Doppelbindungen abwechseln. Eine solche Abfolge nennt man «konjugierte Doppelbindungen». Dies gilt nicht nur für Kohlenstoffverbindungen, sondern auch für Moleküle und Ionen anorganischer Verbindungen.

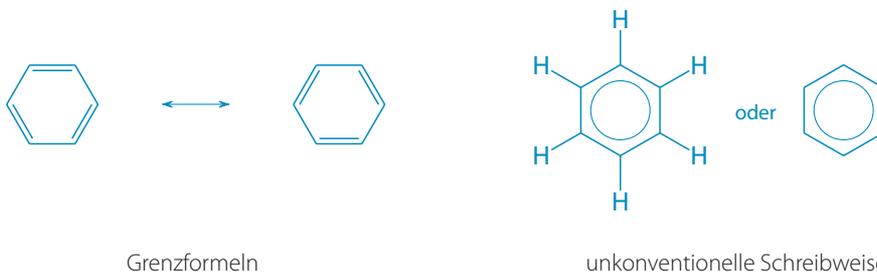
- Delokalisierte Elektronen haben einen Aufenthaltsbereich, der grösser ist als der Raum zwischen zwei Atomrümpfen.
- Delokalisierte Elektronen führen zu einem energieärmeren Zustand, da der grössere Abstand zwischen den Elektronen geringere abstossende Kräfte bewirkt (minimale potenzielle Energie).
- Systeme konjugierter Doppelbindungen, einer Abfolge von Einfach- und Doppelbindungen, deuten auf delokalisierte Elektronen und damit auf einen energiearmen Zustand hin.
- Im Benzol-Molekül haben sechs Elektronen eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit oberhalb und unterhalb des Ringmoleküls.
- Auch die Moleküle und Ionen anorganischer Verbindungen wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  enthalten delokalisierte Elektronen.

Bei einer Additionsreaktion muss das System delocalisierter Elektronen des Benzol-Moleküls aufgebrochen werden. Dies erfordert einen so hohen Energiebetrag, dass die Substitution – bei der das System delocalisierter Elektronen erhalten bleibt – energetisch begünstigt ist, d. h. viel leichter erfolgt.

### Das Ende der Lewis-Formeln?

Moleküle mit delokalisierten Elektronen lassen sich nicht mit den bisher benutzten Lewis-Formeln (Konstitutionsformeln) beschreiben, denn ein Strich zwischen zwei Atomrümpfen symbolisiert ein lokalisiertes Elektronenpaar. Damit ist man an die Grenzen der Darstellung von Molekülen durch Lewis-Formeln gelangt. Um die vielfach bewährten Formeln trotzdem verwenden zu können, zeichnet man zwei (eventuell auch mehr) «normale» Lewis-Formeln (Grenzformeln) und verbindet sie mit einem Doppelpfeil  $\longleftrightarrow$ . Dies drückt aus, dass man das Molekül als einen Zustand zwischen den beiden Grenzformeln auffasst. Zwischen zwei C-Atomen gibt es weder eine Doppel- noch eine Einfachbindung. Die früher vertretene Vorstellung, dass die Elektronen dauernd hin und her springen, hat sich als falsch erwiesen.

Die Grenzformeln entsprechen keinen wirklich existierenden Elektronenzuständen; es sind lediglich Schreibhilfen. Als Symbol für das Benzol benutzt man auch heute noch die Kekulé-Formel oder ein Sechseck mit eingeschriebenem Kreis.

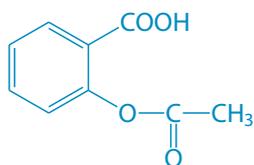


- Elektronensysteme mit delokalisierten Elektronen werden durch Grenzformeln (Lewis- oder Skelettformeln) dargestellt, die nicht existierende Elektronenzustände beschreiben. Auch unkonventionelle Schreibweisen sind möglich.
- Die Vorstellung von stehenden Elektronenwellen hilft, Elektronendichte und Aufenthaltswahrscheinlichkeit der delokalisierten Elektronen in einem Benzol-Molekül zu verstehen.
- Aufgrund der delokalisierten Elektronen und des damit verbundenen energiearmen Zustands findet bei der Reaktion Benzol + Brom eine Substitutionsreaktion statt. Wegen der hohen Elektronendichte im Benzol-Molekül handelt es sich um eine elektrophile Substitution.<sup>1</sup>
- Die Darstellung von Molekülen mit delokalisierten Elektronen durch mehrere Lewis-Formeln nennt man Mesomerie.

### Aromaten

Das Benzol ist der Grundkörper zahlreicher Verbindungen, die man wegen ihres angenehmen Geruchs in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts «aromatische Verbindungen» («Aromaten») nannte: Vanillin, Cumarin (aus Waldmeister), Zimtaldehyd, Benzaldehyd (Bittermandelöl), Wintergrünöl usw. Heute werden alle Verbindungen, die sich vom Benzol ableiten oder benzolähnliches Verhalten zeigen, als Aromaten bezeichnet. Sehr viele Verbindungen von praktischer Bedeutung sind Aromaten: Kunst- und Farbstoffe, Lösemittel, Sprengstoffe, Pharmaka usw.

Ein Beispiel eines Aromaten, der als Medikament verwendet wird, ist der Wirkstoff von Aspirin: Acetylsalicylsäure. Aspirin ist seit 1899 als fiebersenkendes und schmerzstillendes Mittel im Handel und dürfte auch heute noch das meistverwendete Medikament sein (geschätzte Jahresproduktion weltweit 50 000 Tonnen). In den letzten Jahrzehnten wurden weitere bemerkenswerte Wirkungen von Aspirin entdeckt: Man setzt es zur Bekämpfung von Thrombosen und zur Prophylaxe von Herz- und Hirninfarkten sowie Schlaganfällen ein (Exkurs 20.5).



Acetylsalicylsäure

<sup>1</sup> Baars, G.: Systeme delocalisierter Elektronen. Ein experimenteller Zugang. PDN-Chi. S64/3. S. 21–26. <http://mehr.hep-verlag.ch/chemie-grundlagenfach>.

## Weitere Beispiele von Systemen delocalisierter Elektronen

Die unkonventionelle Schreibweise zeigt, dass die Bindungen mit gepunkteter Linie alle gleich lang sind: kürzer als Einfach- und länger als Doppelbindungen.

	Grenzformeln	unkonventionelle Schreibweise
SO <sub>2</sub>		
SO <sub>3</sub>		
HNO <sub>3</sub>		
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		

## Zentrale Begriffe zum Exkurs 18.6

- › Benzol
- › elektrophile Substitutionsreaktion
- › delokalisierte Elektronen
- › π-Elektronen
- › stehende Elektronenwelle
- › konjugierte Doppelbindungen
- › Grenzformeln
- › Mesomerie
- › Aromaten

## Aufgabe zum Exkurs 18.6

**18.13** Weshalb sind delokalisierte Elektronen energieärmer als Elektronen von Einfach- und Mehrfachbindungen?

### Lösung zum Exkurs 18.6

**18.13** Die abstossenden Kräfte zwischen Elektronen sind umso kleiner, je grösser ihr Abstand ist. Delokalisierte Elektronen sind deshalb energieärmer, da sie einen grösseren Aufenthaltsbereich als lokalisierte Elektronen haben.