

Struktur und Bindung organischer Moleküle



Wie funktioniert der menschliche Körper? Warum haben Sie nach sportlichen Anstrengungen Muskelkater? Was ist in der Tablette, die Sie eingenommen haben, um die Kopfschmerzen loszuwerden, die Sie nach nächtelangem Lernen bekamen? Was passiert mit dem Benzin, das Sie in den Tank Ihres Autos füllen? Was ist die molekulare Zusammensetzung Ihrer Kleidung? Was ist der Unterschied zwischen einem Baumwollhemd und einem aus Seide? Woher kommt der Geruch von Knoblauch? Sie werden in diesem Buch Antworten auf alle diese Fragen und viele andere finden, die Sie sich wohl selbst schon gestellt haben.

Die Chemie ist die Lehre von der Struktur der Moleküle und von den Gesetzen, nach denen Wechselwirkungen zwischen Molekülen ablaufen. Als solche hat sie viele Berührungspunkte mit den Gebieten der Biologie, der Physik und der Mathematik. Was versteht man nun unter organischer Chemie, und wie kann man sie von anderen Gebieten der Chemie, wie physikalischer, anorganischer oder Kernchemie, unterscheiden? Die übliche Definition gibt eine Teilantwort: *Organische Chemie ist die Chemie des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen*. Die Moleküle, aus denen diese Verbindungen aufgebaut sind, bezeichnet man als **organische Moleküle**.

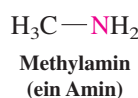
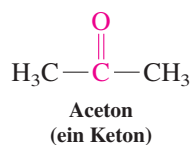
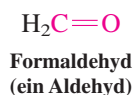
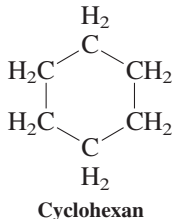
Alle lebende Materie ist aus organischen Molekülen aufgebaut. Die Fette, die Zucker, die Proteine und die Nucleinsäuren sind Verbindungen, deren Hauptbestandteil Kohlenstoff ist. Dies gilt auch für viele der Substanzen, die für unser tägliches Leben selbstverständlich geworden sind. Die Bestandteile fast aller Kleidungsstücke, die wir tragen, sind organische Moleküle – einige Kleidungsstücke bestehen aus natürlichen Fasern wie Baumwolle oder Seide, andere aus synthetisierten wie Polyesterfasern. Zahnbürsten, Zahnpasta, Seifen, Shampoos, Deos oder Parfum – alle enthalten organische Verbindungen, ebenso wie Möbel, Teppiche, die Kunststoffe in Lichtschaltern und Küchengeräten, Bilder, Nahrungsmittel und unzählige andere Dinge.

Organische Stoffe wie Benzin, Arzneimittel, Pestizide und Polymere haben unsere Lebensqualität verbessert. Andererseits hat die unkontrollierte Beseitigung organischer Chemikalien die Umwelt verschmutzt, was zu der Zerstörung tierischen und pflanzlichen Lebens sowie Verletzungen und Erkrankungen von Menschen geführt hat. Wenn unser Ziel ist, Verbindungen mit guten und nützlichen Eigenschaften zu synthetisieren und ihre Wirkungen zu beeinflussen, müssen wir die Eigenschaften der Verbindungen kennen und ihr Verhalten verstehen. Dies bedeutet, dass wir die Prinzipien der organischen Chemie anwenden müssen. In diesem Kapitel erfahren wir, wie wir die grundlegenden Vorstellungen der chemischen Struktur und der chemischen Bindung auf organische Moleküle übertragen können. Der größte Teil davon fasst Themen zusammen, die Sie in Modulen zur allgemeinen Chemie bereits kennen gelernt haben: Chemische Bindungen, Lewis-Formeln und Resonanz, Atom- und Molekülorbitale sowie Bindungsgeometrie.

1.1 Das Gebiet der organischen Chemie: Ein Überblick



Praktisch alles, was Sie auf diesem Bild sehen, besteht aus organischen Verbindungen.



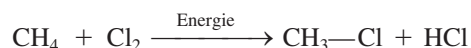
Ein Ziel der organischen Chemie ist es, aus der Struktur eines organischen Moleküls die Reaktionen abzuleiten, die es eingehen kann. Wir können dann die einzelnen Schritte untersuchen, nach denen ein bestimmter Reaktionstyp abläuft, und sind in der Lage, neue Moleküle herzustellen, indem wir diese Reaktionen einsetzen.

Es ist daher vernünftig, organische Moleküle anhand der in ihnen enthaltenen Unterstrukturen und Bindungen, die ihre chemische Reaktivität bestimmen, einzuteilen. Dabei handelt es sich um Atomgruppierungen, die man als **funktionelle Gruppen** bezeichnet. Die Betrachtung der verschiedenen funktionellen Gruppen und ihrer Reaktionen bildet das Aufbauprinzip dieses Lehrbuchs.

Funktionelle Gruppen bestimmen die Reaktivität organischer Moleküle

Wir beginnen unsere Betrachtung mit den **Alkanen**. Dabei handelt es sich um einfache **Kohlenwasserstoffe**, d. h. organische Verbindungen, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Genau wie bei den anderen Klassen von Molekülen diskutieren wir die systematischen Regeln zu ihrer Benennung, beschreiben ihre Strukturen und untersuchen ihre physikalischen Eigenschaften (Kapitel 3). Ein Beispiel für ein Alkan ist das Ethan. Seine strukturelle Beweglichkeit bildet den Ausgangspunkt für eine Zusammenfassung von Thermodynamik und Kinetik. Dem folgt eine Diskussion über die Stärke der Bindungen in Alkanen. Diese Bindungen lassen sich durch Wärme, Licht oder chemische Reagentien spalten. Als Beispiel für diese Prozesse betrachten wir die Chlorierung von Alkanen (Kapitel 3).

Eine Chlorierungsreaktion



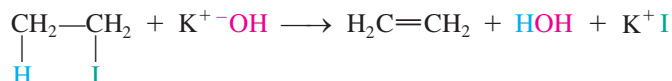
Als nächstes beschäftigen wir uns mit den cyclischen Alkanen (Kapitel 4), in denen die Kohlenstoffatome in einem Ring angeordnet sind. Diese ringförmige Struktur führt zu neuen Eigenschaften und Änderungen in der Reaktivität. Ringförmige Kohlenwasserstoffe mit zwei oder mehr Substituenten – entweder auf der gleichen oder auf entgegengesetzten Seiten – bilden die Basis für eine allgemeine Diskussion der **Stereoisomerie**. Stereoisomerie tritt bei Molekülen gleicher Konnektivität, jedoch unterschiedlicher räumlicher Anordnung ihrer Atome auf (Kapitel 5).

Danach untersuchen wir die Halogenalkane, unser erstes Beispiel für Moleküle mit einer funktionellen Gruppe – der Kohlenstoff-Halogen-Bindung. Die Halogenalkane gehen zwei Typen von organischen Reaktionen ein: Substitutionen und Eliminierungen (Kapitel 6 und 7). Bei einer **Substitutionsreaktion** kann ein Halogenatom durch ein anderes ersetzt werden, bei einer **Eliminierung** können benachbarte Atome unter Bildung einer Doppelbindung aus dem Molekül abgespalten werden.

Eine Substitutionsreaktion



Eine Eliminierungsreaktion



Ebenso wie die Halogenalkane sind alle Hauptklassen organischer Verbindungen durch eine bestimmte funktionelle Gruppe charakterisiert. So ist beispielsweise die Kohlen-

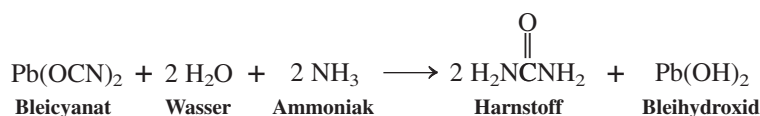
stoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung die funktionelle Gruppe der Alkine (Kapitel 13): Das kleinste Alkin, das Ethin, wird beim autogenen Schweißen verbrannt. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung ist charakteristisch für Aldehyde und Ketone (Kapitel 17), Formaldehyd und Aceton sind wichtige Industriechemikalien. Die Gruppe der Amine, zu denen Arzneimittel wie schleimhautabschwellende Substanzen und Amphetamine gehören, enthalten Stickstoff in ihrer funktionellen Gruppe (Kapitel 21). Methylamin ist ein Ausgangsmaterial in vielen Synthesen medizinisch wichtiger Verbindungen. Wir werden eine Reihe von Methoden zur Identifizierung dieser molekularen Untereinheiten kennenlernen, einschließlich spektroskopischer Methoden (Kapitel 10, 11 und 14).

Schließlich beschäftigen wir uns mit einigen wichtigen Klassen organischer Moleküle, die von besonderer Bedeutung in der Biologie und Industrie sind. Viele von ihnen, wie die Kohlenhydrate (Kapitel 24) und Aminosäuren (Kapitel 26), enthalten mehrere funktionelle Gruppen. Für jede Klasse organischer Moleküle gilt jedoch dasselbe Prinzip: *Die Struktur eines Moleküls bestimmt die Reaktionen, die es eingehen kann.*

Synthese: Die Herstellung neuer Verbindungen

Die Bezeichnung „organisch“ für Kohlenstoffverbindungen rührt daher, dass man ursprünglich annahm, dass sie nur von lebenden Organismen synthetisiert werden konnten. Im Jahre 1828 bewies Friedrich Wöhler¹⁾, dass diese Vorstellung falsch war, indem er das anorganische Salz Bleicyanat in Harnstoff, ein Produkt des Proteinmetabolismus der Säugetiere, überführte.

Die Wöhlersche Harnstoffsynthese



Synthese, oder die Herstellung von Verbindungen, ist ein sehr wichtiges Gebiet der organischen Chemie (Kapitel 8). Seit Wöhlers Zeiten sind viele Millionen organische Substanzen aus einfacheren Ausgangsverbindungen, sowohl organischen wie anorganischen, synthetisiert worden.²⁾ Unter diesen Substanzen befinden sich Naturstoffe wie die Penicilline – Antibiotica und völlig neue, nicht in der Natur vorkommende Verbindungen. Einige, wie das Cuban, erlauben es dem Chemiker besondere Typen von Bindungen und ungewöhnliche Reaktivität zu studieren. Andere, wie der künstliche Süßstoff Saccharin, sind zu einem Bestandteil des täglichen Lebens geworden.

Das Ziel der Synthese ist normalerweise der Aufbau komplexer organischer Moleküle aus einfacheren und leichter zugänglichen Ausgangsstoffen. Damit sie ein Molekül in ein anderes umwandeln können, müssen Chemiker mit den organischen Reaktionen vertraut sein. Sie müssen auch die Beeinflussung dieser Prozesse durch physikalische Parameter, wie Temperatur, Druck, Lösungsmittel und Molekülstruktur, abschätzen können. Dieses Wissen ist bei der Analyse von Reaktionen in lebenden Systemen gleichfalls wertvoll.

Wenn wir die Chemie der einzelnen funktionellen Gruppen kennenlernen, werden wir auch die Methoden entwickeln, mit denen man effiziente Synthesen planen und die

1) Friedrich Wöhler (1800–1882), Professor an der Universität Göttingen (Deutschland). In dieser und den folgenden biographischen Anmerkungen geben wir nur den letzten bekannten Wirkungsort einer Person an, auch wenn er oder sie

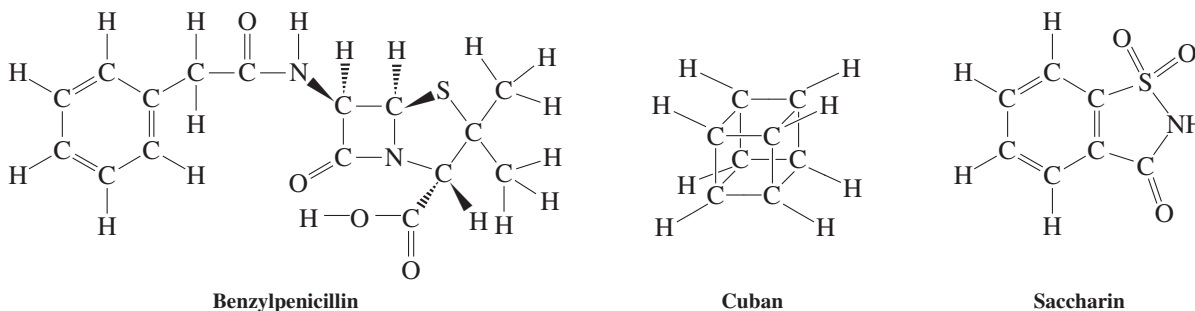
vielleicht große Teile seiner oder ihrer Laufbahn an anderen Stätten verbracht hat.

2) Im September 2009 hatte der Chemical Abstracts Service mehr als 50 Millionen chemische Verbindungen und mehr als 61 Gensequenzen registriert.



Ein Architekt organischer Moleküle bei der Arbeit.

Prozesse vorhersagen kann, die in der Natur ablaufen. Aber wie? Um die Antwort zu finden, müssen wir uns die Reaktionen Schritt für Schritt ansehen.



Benzylpenicillin

Cuban

Saccharin

Reaktionen sind das Vokabular und Mechanismen die Grammatik der organischen Chemie

In einer gewöhnlichen Reaktionsgleichung erscheinen die Ausgangsverbindungen oder **Reaktanten** (auch **Substrate** genannt) und die **Produkte**. Bei der Chlorierungsreaktion die wir oben erwähnt haben, können die Substrate – Methan, CH_4 , und Chlor, Cl_2 – miteinander zu Chlormethan, CH_3Cl , und Chlorwasserstoff, HCl , reagieren. Die gesamte Umsetzung haben wir als $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ formuliert. Allerdings kann auch eine so einfache Reaktion wie diese über eine komplizierte Folge von Schritten verlaufen. Die Reaktanten könnten zunächst eine oder mehrere nicht beobachtete Substanzen – nennen wir sie X – gebildet haben, die sich schnell in die beobachteten Produkte umwandeln. Diese Einzelvorgänge, nach denen die Reaktion abläuft, bilden den **Reaktionsmechanismus**. In unserem Beispiel besteht der Mechanismus aus zwei wesentlichen Schritten: $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{X}$ gefolgt von $\text{X} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$. Jeder Schritt ist entscheidend dafür, ob die Reaktion abläuft oder nicht.

Die oben erwähnte Substanz X ist das Beispiel eines **Zwischenproduktes** oder **Intermediates**, einer Spezies, die sich auf dem Reaktionsweg von den Reaktanten zu den Produkten bildet. Den Mechanismus dieser Chlorierung und die wahre Natur des Zwischenproduktes lernen wir in Kapitel 3 kennen.

Wie lassen sich Reaktionsmechanismen bestimmen? Die strenge Antwort auf diese Frage ist, dass wir das nicht können. Alles was wir tun können, ist das Sammeln von Befunden, die mit einer bestimmten Abfolge molekularer Vorgänge in Einklang stehen oder darauf hindeuten. Um das zu tun, machen wir uns die Tatsache zu Nutze, dass organische Moleküle nichts anderes sind als Anordnungen miteinander verbundener Atome. Wir werden daher untersuchen, wann und wie schnell sich Bindungen spalten und bilden, wie man sich dies im dreidimensionalen Raum vorzustellen hat, und wie Änderungen in der Struktur des Substrates das Ergebnis einer Reaktion beeinflussen. Obwohl wir einen Reaktionsmechanismus nicht streng beweisen können, können wir auf diese Weise viele (oder sogar alle) vernünftigen Alternativen ausschließen und den wahrscheinlichsten Mechanismus vorschlagen.

Auf seine Art ist das „Lernen“ und „Benutzen“ der organischen Chemie dem Erlernen und Benutzen einer Sprache sehr ähnlich. Man braucht das Vokabular (d. h. die Reaktionen) um die richtigen Worte verwenden zu können, aber man braucht auch die Grammatik (d. h. die Mechanismen), um einen vernünftigen und verständlichen Satz zustande zu bringen. Keins von beiden führt allein zu vollständigem Wissen und Verständnis, aber zusammen bilden sie ein wirksames Mittel zur Kommunikation, Erklärung und voraussagenden Analyse.

Bevor wir mit unserer Betrachtung der organischen Chemie beginnen, wollen wir einige der Grundlagen der chemischen Bindung wiederholen. Diese Konzepte werden uns beim Verstehen und dem Vorhersagen der chemischen Reaktivität und der physikalischen Eigenschaften von organischen Molekülen hilfreich sein.

Exkurs 1-1 Harnstoff: Vom Urin über die Wöhlersche Synthese bis zum Kunstdünger

Der menschliche Körper scheidet Stickstoff hauptsächlich mit dem Urin aus. Der Harn wird von den Nieren produziert und gelangt dann in die Blase, die sich ab einem Volumen von etwa 200 mL zusammenzieht. Der Mensch scheidet im Durchschnitt etwa 1.5 L Urin täglich aus, und Harnstoff gehört mit etwa 20 g pro Liter zu den Hauptbestandteilen. Als Chemiker (Alchemisten) im 18. Jahrhundert die Ursachen von Nierensteinen untersuchen wollten, versuchten sie, die Bestandteile von Urin durch Kristallisation zu isolieren, scheiterten aber daran, dass das ebenfalls vorhandene Natriumchlorid mit auskristallisierte. William Prout¹⁾, einem englischen Chemiker und Arzt, gelang es 1817, reinen Harnstoff herzustellen und dessen exakte Zusammensetzung als $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ zu bestimmen. Prout war ein eifriger Befürworter der damals revolutionären Ansicht, wonach Krankheit eine molekulare Ursache hat und so verstanden werden kann. Diese Sichtweise stand im Widerspruch zu der der so genannten Vitalisten, die glaubten, dass die Funktionen eines lebenden Organismus von einer „Lebenskraft“ gesteuert werden und nicht mit Chemie (oder Physik) erklärbar sind.

An diesem Disput beteiligte sich Wöhler, ein Anorganiker, der im Jahr 1828 aus Bleicyanat und Ammoniak Ammoniumcyanat, $\text{NH}_4^+\text{OCN}^-$ (ebenfalls $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) herstellen wollte, aber die gleiche Verbindung erhielt, die Prout als Harnstoff charakterisiert hatte. Wöhler schrieb an einen seiner Mentoren: „Ich kann Harnstoff machen, ohne dazu Nieren oder überhaupt ein Lebewesen nötig zu haben.“ In seiner wegweisenden Arbeit „Über die künstliche Bildung des Harnstoffs“ kommentierte er seine Synthese als bemerkenswert, „als sie ein Beispiel von der künstlichen Erzeugung eines organischen, und zwar sogenannten animalischen, Stoffes aus unorganischen Stoffen darbietet“. Sein weiterer Hinweis auf die Bedeutung des Ergebnisses, wonach eine Verbindung mit der gleichen Elementzusammensetzung wie Ammoniumcyanat völlig andere chemische Eigenschaften haben kann, ist ein Vorläufer der Erkennung von isomeren Verbindungen.

1) Dr. William Prout (1785–1850), Royal College of Physicians, London (England).

Wöhlers Synthese von Harnstoff zwang die Vitalisten der damaligen Zeit, die Auffassung zu akzeptieren, dass sich einfache organische Verbindungen im Laboratorium herstellen lassen. Wie Sie in diesem Buch lernen sollen, hat die Synthese in den darauf folgenden Jahrzehnten weit komplexere Moleküle als Harnstoff hervorgebracht, wovon einige mit selbstreproduzierenden, andere mit „lebensähnlichen“ Eigenschaften ausgestattet sind, so dass sich die Grenzen zwischen Leblosem und Lebendem allmählich auflösen.

Abgesehen von seiner Wirkung im Körper ist Harnstoff wegen seines hohen Stickstoffgehalts ein ideales Düngemittel. Er ist außerdem ein Ausgangsmaterial zur Herstellung von Kunst- und Klebstoffen, Bestandteil mancher Körperpflegemittel und Feuerlöcher sowie eine Alternative zu Steinsalz zum Enteisen von Straßen. Industriell werden jährlich etwa 100 Millionen Tonnen Harnstoff aus Ammoniak und Kohlendioxid hergestellt.



Die Wirkung von Stickstoffdünger auf das Wachstum von Weizen: links behandeltes, rechts unbehandeltes Getreide. (Photo: Keckl, LSKN, Hannover)

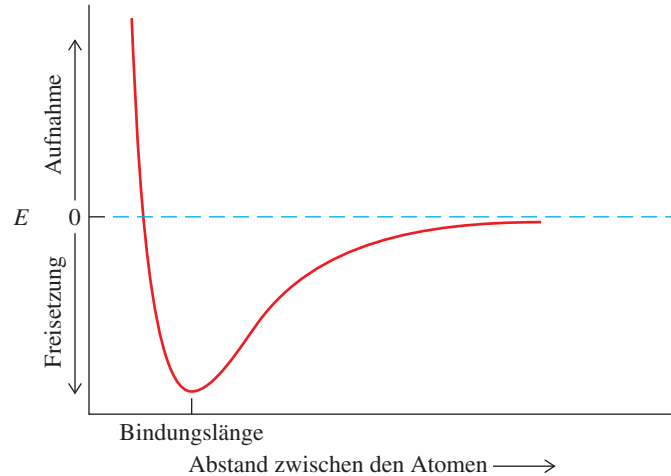
1.2 Coulomb-Kräfte: Eine vereinfachte Betrachtung der Bindung

Die Bindungen zwischen Atomen halten ein Molekül zusammen. Aber was verursacht Bindungen? Eine Bindung bilden zwei Atome nur aus, wenn ihre Wechselwirkung energetisch günstig ist, also, wenn Energie – zum Beispiel Wärme – bei der Bildung der Bindung frei wird. Im Gegenzug muss dieselbe Energiemenge aufgebracht werden, um die Bindung wieder zu brechen.

Die zwei Hauptgründe für das Freiwerden der Energie verbunden mit der Bindungsknüpfung basieren auf dem Coulombischen Gesetz

1. Entgegengesetzte Ladungen ziehen sich an (Elektronen werden von Protonen angezogen).
2. Gleichnamige Ladungen stoßen sich ab (Elektronen bewegen sich im Raum).

Abb. 1-1 Die Änderungen der Energie, E , die beim Zusammenbringen zweier Atome bis auf dichteste Nähe entstehen. Bei der Entfernung, die als Bindungslänge definiert ist, erreicht die Bindung ihre maximale Stärke.



Bindungen werden bei gleichzeitiger Coulombscher Anziehung und einem Austausch von Elektronen gebildet

Jedes Atom besteht aus einem Atomkern, der elektrisch neutrale Teilchen, die Neutronen, und positiv geladene Protonen enthält. Den Atomkern umgeben negativ geladene Elektronen in gleicher Anzahl wie die Protonen, so dass die Ladung insgesamt null ist. Nähern sich zwei Atome an, zieht der positiv geladene Kern des ersten die Elektronen des zweiten Atoms an; genauso zieht der Kern des zweiten Atoms die Elektronen des ersten Atoms an. Diese Art der Bindung wird im **Coulombschen³⁾ Gesetz** beschrieben: Entgegengesetzte Ladungen ziehen sich mit einer Kraft an, die umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstands der Ladungszentren ist.

Das Coulombsche Gesetz

$$\text{Anziehende Kraft} = \text{Konstante} \times \frac{\text{positive Ladung} \times \text{negative Ladung}}{\text{Abstand}^2}$$

Diese Anziehungskraft bewirkt die Freisetzung von Energie, wenn neutrale Atome zusammengebracht werden. Diese Energie ist die **Bindungsstärke**.

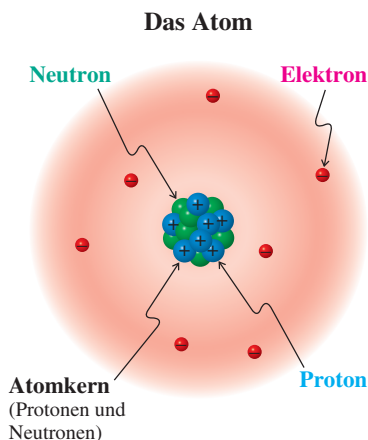
Erreichen die Atome eine bestimmte Nähe, wird keine weitere Energie mehr freigesetzt. Die Distanz der beiden Atomkerne an diesem Punkt nennt man **Bindungslänge** (Abbildung 1-1). Bringt man die beiden Kerne noch dichter zusammen, kommt es zu einem starken **Anstieg** der aufzuwendenden Energie. Wie kommt es dazu? Wie oben festgestellt, ziehen sich nur entgegengesetzte Ladungen an, gleichnamige Ladungen stoßen sich ab. Kommen sich die Atome zu nahe, werden die Elektron-Elektron- sowie die Kern-Kern-Abstoßung stärker als die Anziehungskräfte. Sind die Kerne in der richtigen Bindungslänge voneinander entfernt, verteilen sich die Elektronen um beide Kerne herum, so dass anziehende und abstoßende Kräfte sich bei maximaler Bindungsstärke ausbalancieren. Die Energie des zwei-Atom-Systems ist dann im Minimum, der stabilsten Situation (Abbildung 1-2).

Eine Alternative zu dieser Art der Bindung ist die vollständige Übertragung eines Elektrons von einem Atom auf das andere. Das Ergebnis sind zwei geladene **Ionen**: ein positiv geladenes, das **Kation**, und ein negativ geladenes, das **Anion** (Abbildung 1-3). Auch hier basiert die Bindung auf der Coulombschen Anziehung, in diesem Fall zwischen zwei Ionen.

Die Coulombschen Bindungsmodelle der anziehenden und abstoßenden Ladungen, wie in den Abbildungen 1-2 und 1-3 zu sehen, sind eine sehr vereinfachte Sicht der



Ein beeindruckendes Schauspiel von Ladungsausgleich nach dem Coulombschen Gesetz – mitten im Herzen von Paris.



3) Oberstleutnant Charles Augustin de Coulomb (1736–1806), Generalinspekteur an der Universi-

tät von Paris (Frankreich).

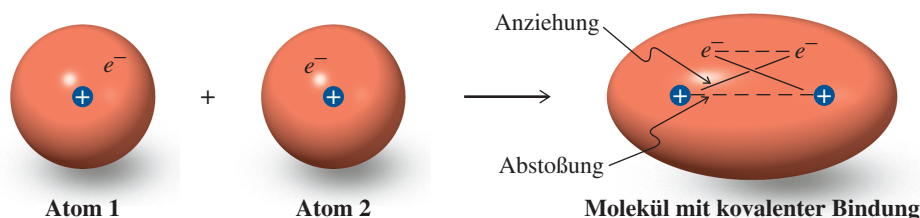


Abb. 1-2 Kovalente Bindung. Anziehende (durchgezogene Linie) und abstoßende (gestrichelte Linie) Kräfte in der Bindung zwischen zwei Atomen. Die großen Sphären zeigen den Raum an, den die Elektronen um den Kern herum einnehmen. Die kleinen Kreise mit dem Pluszeichen deuten den Kern an.

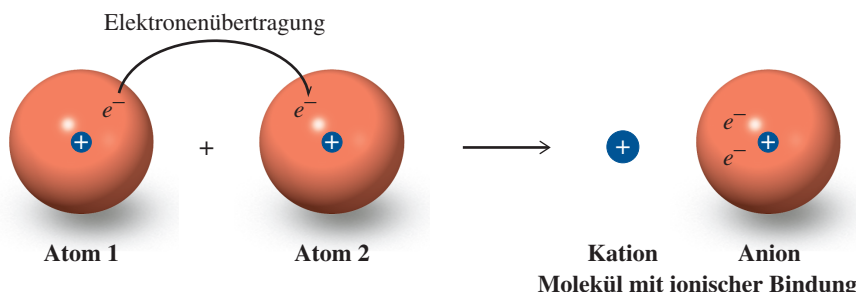


Abb. 1-3 Ionische Bindung. Eine alternative Form der Bindung folgt aus der vollständigen Übertragung eines Elektrons von Atom 1 auf Atom 2; dabei entstehen zwei Ionen, deren entgegengesetzte Ladungen sich anziehen.

Wechselwirkungen beim Entstehen einer Bindung von Atomen. Dennoch erklären sogar diese einfachen Modelle viele Eigenschaften organischer Moleküle. In den nächsten Abschnitten werden wir zunehmend verfeinerte Betrachtungen der Bindungen vornehmen.

1.3 Ionische und kovalente Bindungen: Die Oktettregel

Wie wir wissen, beruht die Bindung auf der Anziehung zwischen negativ und positiv geladenen Teilchen. Aber wie funktioniert dieses Konzept in realen Molekülen? Zwei gegensätzliche Bindungsarten erklären die Wechselwirkungen zwischen den Atomen in organischen Molekülen:

1. Eine **kovalente Bindung** entsteht durch gemeinsam verwendete Elektronen (wie in Abbildung 1-2 gezeigt).
2. Eine **Ionenbindung** beruht auf der elektrostatischen Anziehung von zwei Ionen mit entgegengesetzten Ladungen (wie in Abbildung 1-3 gezeigt).

Wir werden sehen, dass viele Atome an Kohlenstoff in einer Weise binden, die zwischen diesen beiden Extremen liegt: Manche Ionenbindungen haben kovalenten Charakter, und manche kovalente Bindungen sind teilweise ionisch (polarisiert).

Welche Faktoren sind für die beiden Bindungsarten verantwortlich? Um diese Frage zu beantworten, kehren wir zu den Atomen und ihrem Aufbau zurück. Wir beginnen mit einem Blick auf das Periodensystem und darauf, wie sich der elektronische Aufbau der Elemente mit zunehmender Ordnungszahl ändert.

Das Periodensystem beruht auf der Oktettregel

Das in Tabelle 1-1 gezeigte, unvollständige Periodensystem enthält die in organischen Molekülen am häufigsten auftretenden Elemente: Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Sauerstoff (O), Stickstoff (N), Schwefel (S), Chlor (Cl), Brom (Br) und Iod (I). Bestimmte, in der Synthese unverzichtbare und häufig verwendete Reagentien enthalten Elemente wie Lithium (Li), Magnesium (Mg), Bor (B) und Phosphor (P). (Wenn Sie mit diesen Elementen nicht vertraut sind, sehen Sie sich Tabelle 1-1 oder das Periodensystem auf der Umschlaginnenseite an.)

Tabelle 1-1 Partielles Periodensystem

Periode							Halogene	Edelgase	
Erste	H ¹								He ²
Zweite	Li ^{2,1}	Be ^{2,2}	B ^{2,3}	C ^{2,4}	N ^{2,5}	O ^{2,6}	F ^{2,7}	Ne ^{2,8}	
Dritte	Na ^{2,8,1}	Mg ^{2,8,2}	Al ^{2,8,3}	Si ^{2,8,4}	P ^{2,8,5}	S ^{2,8,6}	Cl ^{2,8,7}	Ar ^{2,8,8}	
Vierte	K ^{2,8,8,1}							Br ^{2,8,18,7}	Kr ^{2,8,18,8}
Fünfte							I ^{2,8,18,18,7}	Xe ^{2,8,18,18,8}	

Anmerkung: Die Hochstellungen bezeichnen die Anzahl der Elektronen in jeder Hauptschale des Atoms.

Kohlenstoffatom

vollständig besetzte 1. Schale



unvollständig besetzte
2. Schale:
vier Valenzelektronen

Im Periodensystem sind die Elemente nach ihrer Kernladung (Zahl der Protonen), die der Anzahl der Elektronen entspricht, geordnet. Die Kernladung nimmt mit jedem aufgeführten Element um eins zu. Die Elektronen besetzen Energieniveaus oder „Schalen“, die ein bestimmtes Aufnahmevermögen haben. Beispielsweise hat die erste Schale Platz für zwei Elektronen, die zweite für acht und die dritte für 18. Helium mit zwei Elektronen in seiner Schale sowie die anderen Edelgase mit acht Elektronen (**Oktetts** genannt) in ihren äußersten Schalen sind besonders stabil. Die chemische Reaktivität dieser Elemente ist sehr gering. Alle anderen Elemente (darunter Kohlenstoff, siehe Rand) haben kein Oktett in ihrer äußersten Elektronenschale. *Atome neigen dazu, Moleküle so zu bilden, dass sie ein Oktett in der äußeren Elektronenschale erhalten und damit Edelgaskonfiguration erreichen.* Die beiden nächsten Abschnitte behandeln die beiden extremen Möglichkeiten, dieses Ziel zu erreichen: die Bildung rein ionischer oder rein kovalenter Bindungen.

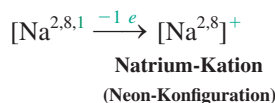
Übung 1-1

- (a) Zeichnen Sie Abbildung 1-1 neu für eine schwächere Bindung als die dort dargestellte. (b) Schreiben Sie die Elemente der Tabelle 1-1 aus dem Gedächtnis auf.

In reinen Ionenbindungen werden Elektronenoktets durch Übertragung von Elektronen gebildet

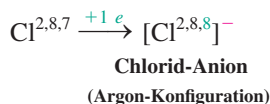
Zwischen Natrium (Na), einem reaktiven Metall, und Chlor (Cl), einem reaktiven Gas, findet eine heftige Reaktion statt, bei der eine stabile Substanz entsteht: Natriumchlorid. In ähnlicher Weise reagiert Natrium mit Fluor (F), Brom oder Iod zu den entsprechenden Salzen. Andere Alkalimetalle wie Lithium und Kalium (K) gehen die gleichen Reaktionen ein. Diese Umsetzungen verlaufen erfolgreich, weil beide Reaktionspartner durch die *Übertragung von Außenelektronen*, **Valenzelektronen** genannt, von den Alkalimetallen auf der linken Seite des Periodensystems zu den Halogenen auf der rechten Seite Edelgascharakter erhalten.

Wir wollen betrachten, wie das bei der Ionenbindung in Natriumchlorid geschieht. Warum ist diese Wechselwirkung energetisch günstig? Zuerst wird Energie verbraucht, um ein Elektron aus einem Atom zu entfernen. Diese Energie ist das **Ionisierungspotenzial (IP)** des Atoms. Für gasförmiges Natrium beträgt die Ionisierungsenergie 498 kJ/mol. Umgekehrt kann Energie frei werden, wenn sich ein Elektron an ein Atom anlagert. Für Chlor beträgt diese Energie, die **Elektronenaffinität (EA)**, -347 kJ/mol. Diese beiden Vorgänge führen zur Übertragung eines Elektrons von Natrium auf Chlor. Insgesamt erfordern sie einen Nettoenergieaufwand von $498 - 347 = 151$ kJ/mol.



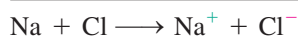
$$\text{IP} = 498 \text{ kJ/mol}$$

benötigter Energieaufwand



$$\text{EA} = -347 \text{ kJ/mol}$$

freiwerdende Energie



$$\text{Summe} = 498 - 347 = 151 \text{ kJ/mol}$$

Warum bilden die Atome dann so leicht NaCl? Der Grund ist ihre elektrostatische Anziehung, die sie in einer ionischen Bindung zusammenhält. Bei dem günstigsten Atomabstand (etwa 280 pm in der Gasphase) setzt diese Anziehung (Abbildung 1-1) etwa 502 kJ/mol frei. Diese freiwerdende Energie reicht aus, um die Reaktion von Natrium mit Chlor energetisch äußerst günstig zu machen (+ 151 – 502 = – 351 kJ/mol).

Bildung von Ionenbindungen durch Elektronenübertragung

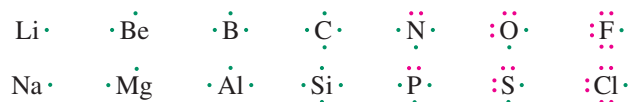


Um elektronische Edelgaskonfigurationen zu erreichen, kann mehr als ein Elektron abgegeben (oder aufgenommen) werden. Magnesium hat beispielsweise zwei Valenzelektronen. Durch Abgabe an einen geeigneten Akzeptor entsteht das zugehörige doppelt geladene Kation mit der Elektronenkonfiguration von Neon. Auf diese Weise werden die Ionenbindungen typischer Salze gebildet.

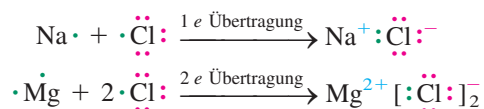
Darstellungen elektrostatischer Potenziale veranschaulichen, wie sich die Ladung in Molekülen (neu) verteilt. Diese computergenerierten Darstellungen zeigen nicht nur die Form der „Elektronenwolke“ des Moleküls, sondern stellen auch Abweichungen von der Ladungsneutralität farblich dar. Ein Überschuss an Elektronendichte, beispielsweise eine negative Ladung, wird in Rottönen dargestellt; umgekehrt erscheint eine Verringerung der Elektronendichte, letztlich eine positive Ladung, in Blauschattierungen. Ladungsneutrale Regionen werden grün wiedergegeben. Dementsprechend ist am Rand die Reaktion eines Natriumatoms mit einem Chloratom zu Na^+Cl^- dargestellt. Im Produkt erscheint Na^+ blau, Cl^- rot.

Eine zweckmäßigere Art, Valenzelektronen darzustellen, ist die Verwendung von Punkten rund um das Elementsymbol. Dabei stehen die Buchstaben für den Atomkern einschließlich aller Elektronen in den inneren Schalen, die zusammen **Schalenkonfiguration** genannt werden.

Valenzelektronen als Elektronenpunkte



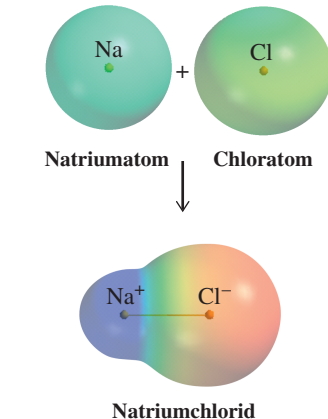
Elektronen-Punkt-Darstellung von Salzen



Das Wasserstoffatom ist ein Sonderfall, denn es kann entweder ein Elektron abgeben und zum nackten Atomkern, dem **Proton**, werden, oder unter Aufnahme eines Elektrons ein **Hydrid-Ion**, $[\text{H}, \text{d.h.}, \text{H}]^-$ mit Helium-Konfiguration bilden. Tatsächlich sind die Hydride von Lithium, Natrium und Kalium (Li^+H^- , Na^+H^- und K^+H^-) häufig verwendete Reagentien.



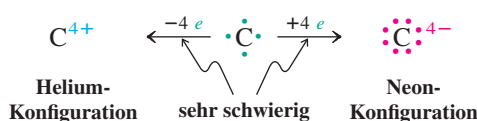
Zeichnen Sie Elektronen-Punkt-Darstellungen für die ionischen Verbindungen LiBr, Na_2O , BeF_2 und MgS .



Übung 1-2

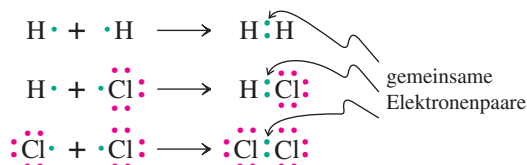
In kovalenten Bindungen werden Elektronen gemeinsam genutzt, um Oktettkonfigurationen zu erreichen

Die Bildung von Ionenbindungen zwischen zwei gleichen Elementen ist schwierig, weil die Übertragung von Elektronen im Allgemeinen sehr ungünstig ist. Für H_2 würde beispielsweise die Bildung von H^+H^- einen Energieaufwand von etwa 1255 kJ/mol erfordern. Aus dem gleichen Grund haben auch die Halogene F_2 , Cl_2 , Br_2 und I_2 keine Ionenbindung. Das hohe IP von Wasserstoff verhindert auch, dass die Bindungen in den Halogenwasserstoffen ionisch sind. Bei Elementen, die näher an der Mitte des Periodensystems stehen, ist die Bildung von Ionenbindungen unmöglich, weil es zunehmend schwieriger wird, genügend viele Elektronen abzugeben oder aufzunehmen, um die Edelgaskonfiguration zu erreichen. Das ist beim Kohlenstoffatom der Fall, das vier Elektronen abgeben müsste, um die Elektronenstruktur von Helium zu erreichen, oder durch Aufnahme von vier Elektronen eine ähnliche Anordnung wie Neon erhalten würde. Die hohe Ladung, die dabei entstehen würde, macht diese Prozesse energetisch äußerst ungünstig.



Stattdessen wird eine **kovalente Bindung** gebildet: Die Elemente *teilen* Elektronen miteinander, so dass jedes Atom eine Edelgaskonfiguration erhält. Typische Produkte eines solchen Teilens sind H_2 und HCl . In HCl erhält das Chloratom eine Oktettstruktur, indem es eins seiner Valenzelektronen mit dem von Wasserstoff gemeinsam nutzt. Auf ähnliche Weise ist das Chlormolekül, Cl_2 , zweiatomig, weil beide Atome Oktetts erhalten, indem sie zwei Elektronen gemeinsam verwenden. Solche Bindungen werden als **kovalente Einfachbindungen** bezeichnet.

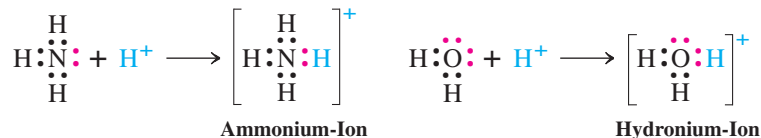
Elektronen-Punkt-Darstellung kovalenter Einfachbindungen



Da das Kohlenstoffatom vier Valenzelektronen hat, muss es vier Elektronen teilen, um die Neon-Konfiguration wie in Methan zu erreichen. Stickstoff besitzt fünf Valenzelektronen und benötigt drei zur gemeinsamen Nutzung, z. B. in Ammoniak, und Sauerstoff mit sechs Valenzelektronen muss nur zwei teilen, wie im Wassermolekül.

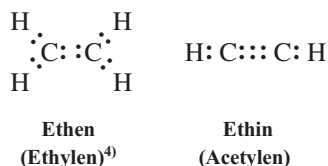


Es ist auch möglich, dass nur ein Atom die beiden für eine kovalente Bindung benötigten Elektronen zur Verfügung stellt. Das ist beispielsweise der Fall, wenn sich ein Proton an Ammoniak unter Bildung von NH_4^+ anlagert oder mit Wasser H_3O^+ bildet.



Zum Erreichen einer Edelgaskonfiguration können Atome nicht nur Zweielektronen-(Einfach-)Bindungen, sondern auch Vierelektronen-(Doppel-) und Sechselektronen-

(Dreifach-)Bindungen bilden. Atome mit mehr als einem gemeinsamen Elektronenpaar finden sich z. B. in Ethen und Ethin.



Die obigen Zeichnungen, in denen Bindungen durch Paare von Elektronen-Punkten dargestellt werden, bezeichnet man als **Lewis⁵⁾-Formeln**. In Abschnitt 1.4 werden wir allgemeine Regeln für solche Formeln entwickeln.

Zeichnen Sie Elektronen-Punkt-Formeln für F_2 , CF_4 , CH_2Cl_2 , PH_3 , BrI , HO^- , H_2N^- und H_3C^- . (Soweit anwendbar, steht das erste Element im Zentrum des Moleküls). Achten Sie darauf, dass alle Atome Elektronenkonfigurationen von Edelgasen haben.

Übung 1-3

In den meisten organischen Bindungen sind die Elektronen nicht gleichmäßig verteilt: Polare kovalente Bindungen

In den beiden vorherigen Abschnitten wurden zwei extreme Bindungsarten vorgestellt, über die Atome eine Edelgaskonfiguration erreichen: die rein ionische und die rein kovalente Bindung. In Wirklichkeit liegt die Art der meisten Bindungen zwischen diesen beiden Extremen: Sie sind **polar kovalent**. So haben die Ionenbindungen in den meisten Salzen etwas kovalenten Charakter, und umgekehrt besitzen die kovalenten Bindungen zu Kohlenstoff einen teilweise polaren Charakter. Bedenken Sie (Abschnitt 1.2), dass gemeinsame Elektronen *und* die Coulomb-Anziehung zur Stabilität einer Bindung beitragen. Wie polar sind polare kovalente Bindungen und welche Richtung hat die Polarität?

Diese Fragen können wir beantworten, indem wir auf das Periodensystem zurückgreifen und berücksichtigen, dass die positive Kernladung der Elemente von links nach rechts zunimmt. So werden die Elemente auf der linken Seite des Periodensystems oft als **elektropositiv**, Elektronen abgebend oder „Elektronen schiebend“ bezeichnet, weil ihre Elektronen durch den Kern nicht so fest gehalten werden wie die Elektronen der Elemente auf der rechten Seite. Die Elemente auf der rechten Seite des Periodensystems

Tabelle 1-2 Elektronenaffinitäten einiger ausgewählter Elemente

steigende Elektronegativität						
			H 2.2			
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.6	2.0	2.6	3.0	3.4	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.3	1.6	1.9	2.2	2.6	3.2
K						Br
0.8						3.0
						I
						2.7

Anmerkung: Von L. Pauling aufgestellte und von A. L. Allred aktualisierte Werte (s. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1961**, 17, 215).

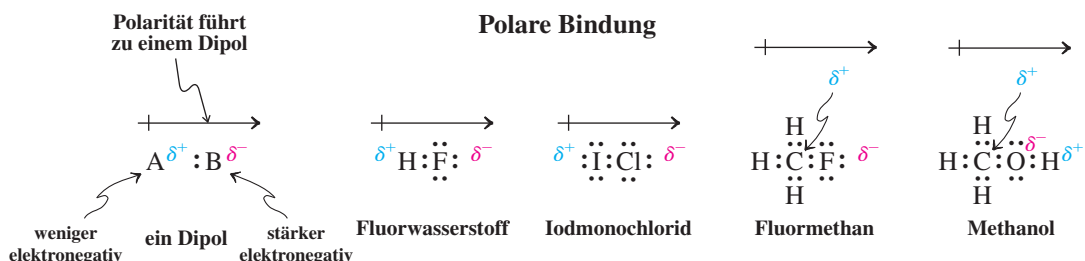
4) Bei der Benennung von Molekülen werden zuerst die systematischen Namen (in Abschnitt 2.5 eingeführt) angegeben, dann folgen in Klammern die so genannten Trivialnamen, die immer noch häufig verwendet werden.

5) Professor Gilbert N. Lewis (1875–1946), University of California, Berkeley (USA).

werden als **elektronegativer**, Elektronen aufnehmend oder „Elektronen ziehend“ bezeichnet. In Tabelle 1-2 sind die relativen Elektronegativitäten einiger Elemente aufgeführt. Auf dieser Skala ist Fluor das elektronegativste Element von allen, es hat den Wert 4 erhalten.

Bei Betrachtung der Tabelle 1-2 wird rasch klar, warum die am stärksten ionischen (am wenigsten kovalenten) Bindungen zwischen den am weitesten außen stehenden Elementen auftreten (z. B. bei Alkalimetallsalzen wie Natriumchlorid). Dagegen werden die reinsten kovalenten Bindungen zwischen Atomen gleicher Elektronegativität (d. h. identischen Elementen wie in H_2 , N_2 , O_2 , F_2 usw.) sowie in Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen gebildet. Die meisten kovalenten Bindungen gibt es aber zwischen Atomen unterschiedlicher Elektronegativität, woraus ihre **Polarität** resultiert. Die Polarität einer Bindung beruht auf einer Verschiebung des Elektronendichtezentrums in der Bindung in Richtung des elektronegativeren Atoms. Sie wird nur qualitativ angegeben (mit dem griechischen Buchstaben Delta, δ), indem das weniger elektronegative Atom mit einer positiven Partialladung, δ^+ , und das elektronegativeren Atom mit einer negativen Partialladung, δ^- , gekennzeichnet werden. Je mehr sich die Elektronegativitäten unterscheiden, desto größer ist die Ladungstrennung. Als grobe Regel gilt, dass Elektronegativitätsdifferenzen von 0.3 bis 2.0 Einheiten polare kovalente Bindungen anzeigen, kleinere Werte sind dagegen typisch für im Wesentlichen „rein“ kovalente Bindungen und größere Werte für „rein“ ionische Bindungen.

Die Trennung entgegengesetzter Ladungen bezeichnet man als elektrischen **Dipol**. Er wird durch einen Pfeil mit einem Querstrich am Ende symbolisiert, der von der positiven zur negativen Ladung zeigt. Eine polarisierte Bindung kann einem Molekül als Ganzem Polarität verleihen wie in HF, ICl und CH_3F .

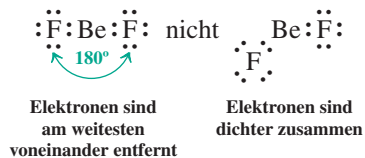


In symmetrischen Strukturen können sich die Polaritäten der einzelnen Bindungen aufheben und so zu Molekülen ohne Gesamtpolarität führen, z. B. CO_2 und CCl_4 (S. 13, Rand). Um zu entscheiden, ob ein Molekül polar ist, müssen wir seine geometrische Gestalt kennen, weil die Gesamtpolarität die Vektorsumme der Bindungsdipole ist. Die Darstellungen der elektrostatischen Potentiale zeigen deutlich die Polarisierung in CO_2 und CCl_4 , indem die jeweiligen Kohlenstoffatome mehr blau und die daran gebundenen, elektronegativeren Atome mehr rot gefärbt sind. Zudem ist zu erkennen, wie die Form jedes Moleküls es insgesamt unpolar macht. Bei der Betrachtung von Darstellungen elektrostatischer Potentiale sind zwei Punkte zu beachten: (1) Die Skala, auf der die Farbunterschiede dargestellt werden, kann variieren. Beispielsweise wird für die am Rand gezeigten Moleküle, die nur Partialladungen haben, eine wesentlich empfindlichere Skala verwendet als für die Darstellung von NaCl weiter oben in diesem Abschnitt, dessen Atome ganze Ladungen tragen. Es kann also irreführend sein, die Darstellungen der elektrostatischen Potentiale einer Gruppe von Molekülen mit denen einer elektronisch ganz anderen Gruppe zu vergleichen. Wenn nichts anderes erwähnt ist, werden die meisten organischen Strukturen in diesem Buch auf einer relativen Skala dargestellt. (2) Aufgrund der Art und Weise, mit der das Potenzial an jedem Punkt berechnet wird, enthält es Beiträge aus allen Kernen und Elektronen in der Umgebung. Daher ist die Farbe der räumlichen Bereiche um einzelne Kerne nicht einheitlich.

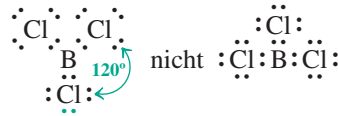
Die geometrische Gestalt von Molekülen beruht auf der Abstoßung der Valenzelektronen

Moleküle nehmen Formen an, in denen die Abstoßung der Elektronen (zu denen sowohl bindende als auch nichtbindende Elektronen gehören) minimiert ist. In zweiatomigen Verbindungen wie H_2 oder LiH gibt es nur ein bindendes Elektronenpaar und daher nur eine mögliche Anordnung der beiden Atome. Berylliumfluorid, BeF_2 , ist dagegen dreiatomig. Ist es gebogen oder linear? In einer **linearen** Struktur ist die Elektronenabstoßung am geringsten, weil die bindenden und nichtbindenden Elektronen bei einem Winkel von 180° soweit wie möglich voneinander entfernt sind.⁶⁾ Auch für andere Derivate des Berylliums sowie für andere Elemente in der gleichen Gruppe des Periodensystems ist Linearität zu erwarten.

BeF_2 ist linear

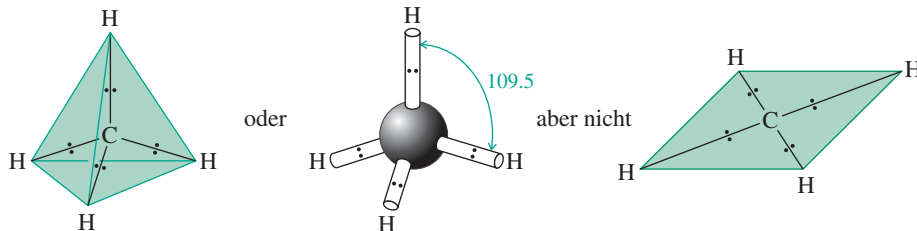


BCl_3 ist trigonal



In Bortrichlorid ermöglichen die drei Valenzelektronen des Bors die Bildung kovalenter Bindungen mit drei Chloratomen. Die Elektronenabstoßung erzwingt eine regelmäßige **trigonale** Anordnung, das heißt, die drei Halogenatome befinden sich in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks mit dem Boratom im Zentrum, so dass die bindenden (und nichtbindenden) Elektronenpaare der jeweiligen Chloratome bei einem Winkel von 120° maximalen Abstand voneinander haben. Auch von anderen Borderivaten und analogen Verbindungen mit anderen Elementen in der gleichen Spalte des Periodensystems sind trigonale Strukturen zu erwarten.

Bei der Anwendung dieses Prinzips auf das Kohlenstoffatom wird deutlich, dass Methan, CH_4 , **tetraedrisch** sein muss. Platziert man die vier Wasserstoffatome in die Spitzen eines Tetraeders, wird die Elektronenabstoßung der zugehörigen bindenden Elektronenpaare minimiert.



Diese Methode zur Bestimmung der Molekülgestalt durch Minimierung der Elektronenabstoßung wird als VSEPR-Modell (engl.: valence-shell electron-pair repulsion, Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung) bezeichnet. Beachten Sie, dass wir Moleküle wie BCl_3 oder CH_4 oft so zeichnen, als wären sie eben und hätten 90° -Winkel. *Diese Darstellung dient ausschließlich dem einfacheren Zeichnen.* Verwechseln sie diese zweidimensionalen Zeichnungen *nicht* mit den wahren dreidimensionalen Molekülgeometrien (trigonal für BCl_3 und tetraedrisch für CH_4).

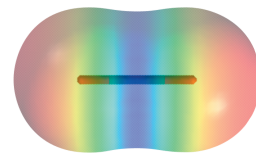
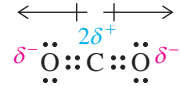
Zeigen Sie die Bindungspolaritäten in H_2O , SCO , SO , IBr , CH_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 und CH_3Cl , indem Sie die Ladungstrennung mit Dipol-Pfeilen kennzeichnen. (Setzen Sie bei den letzten vier Beispielen das Kohlenstoffatom in das Molekülzentrum.)

6) Das gilt nur in der Gasphase. Bei Raumtemperatur ist BeF_2 ein (in Kernreaktoren verwendeter) Feststoff, der als komplexes Netzwerk aus mit-

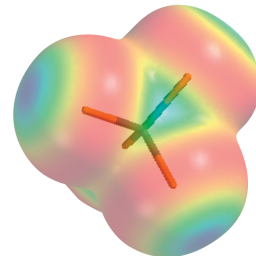
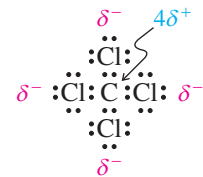
einander verknüpften Be- und F-Atomen und nicht als eindeutig lineare dreiatomige Struktur vorliegt.

Moleküle können polare Bindungen enthalten und trotzdem kein Dipolmoment haben

Dipole heben sich auf



Kohlendioxid



Tetrachlormethan

Übung 1-4

Übung 1-5

Ammoniak, :NH_3 , ist nicht trigonal, sondern pyramidal mit Bindungswinkeln von 107.3° . Wasser, $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$, ist nicht linear, sondern gebogen (104.5°). Warum? (**Hinweis:** Berücksichtigen Sie die Wirkung der nichtbindenden Elektronenpaare.)

Wir fassen zusammen: Es gibt zwei extreme Arten der Bindung, die ionische und die kovalente. Bei beiden erfolgt der Energiegewinn aus Coulomb-Kräften und dem Erreichen von Edelgaskonfigurationen. Die meisten Bindungen lassen sich besser als zwischen diesen beiden Extremen liegend beschreiben: die polar kovalenten (oder kovalent ionischen) Bindungen. Polarität von Bindungen kann zu polaren Molekülen führen. Das Ergebnis hängt von der Geometrie des Moleküls ab. Sie wird die auf einfache Weise dadurch bestimmt, dass die Anordnung von Bindungen und nichtbindenden Elektronen die Elektronenabstoßung minimiert.

1.4 Elektronen-Punkt-Darstellung von Bindungen: Lewis-Formeln

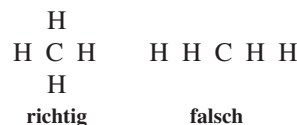
Lewis-Formeln sind wichtig, um die Geometrie und die Polarität (damit auch die Reaktivität) organischer Verbindungen vorherzusagen. Für diesen Zweck werden wir sie im Buch auch immer wieder heranziehen. In diesem Abschnitt geht es um die Regeln, nach denen die Formeln korrekt geschrieben werden und wie die Valenzelektronen berücksichtigt werden.

Lewis-Formeln lassen sich mit Hilfe einfacher Regeln zeichnen

Das Zeichnen korrekter Lewis-Formeln ist einfach, wenn man die folgenden Regeln befolgt:

Regel 1

Zeichnen Sie das Molekülgerüst. Nehmen wir als Beispiel Methan. Das Molekül weist vier Wasserstoffatome und ein zentrales Kohlenstoffatom auf.



Regel 2

Ermitteln Sie die Anzahl verfügbarer Valenzelektronen! Addieren Sie die Anzahl der Valenzelektronen der beteiligten Atome. Bei geladenen Atomen (Anionen oder Kationen) muss man aufpassen, denn die der Ladung entsprechende Anzahl von Elektronen muss addiert oder subtrahiert werden.

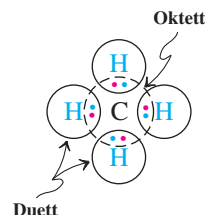
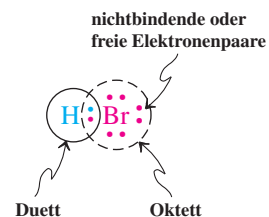
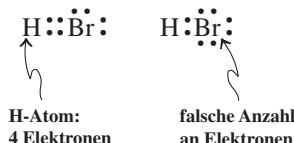
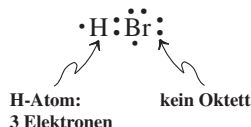
CH_4	4 H	4×1 Elektron	=	4 Elektronen	HBr	1 H	1×1 Elektron	=	1 Elektron
	1 C	1×4 Elektronen	=	4 Elektronen		1 Br	1×7 Elektronen	=	7 Elektronen
	Summe		8 Elektronen			Summe		8 Elektronen	
H_3O^+	3 H	3×1 Elektron	=	3 Elektronen	NH_2^-	2 H	2×1 Elektron	=	2 Elektronen
	1 O	1×6 Elektronen	=	6 Elektronen		1 N	1×5 Elektronen	=	5 Elektronen
	Ladung +1		=	-1 Elektron		Ladung -1		=	1 Elektron
	Summe		8 Elektronen			Summe		8 Elektronen	

Regel 3 (Oktett-Regel)

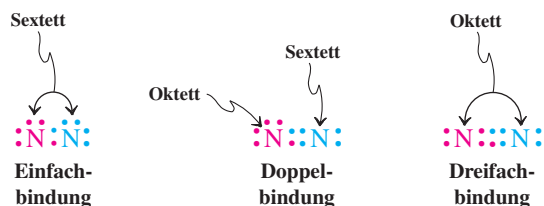
Verteilen Sie auf jede kovalente Bindung zwei Elektronen, so dass sich möglichst viele Atome mit acht Außenelektronen ergeben mit Ausnahme von Wasserstoff, der zwei Außenelektronen

benötigt. Beachten Sie, dass Sie nur die nach Regel 2 bestimmte Anzahl von Elektronen zur Verfügung haben! Elemente aus der rechten Hälfte des Periodensystems der Elemente tragen oft zusätzlich **freie Elektronenpaare**, die nicht an Bindungen beteiligt sind.

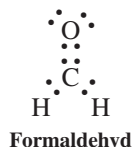
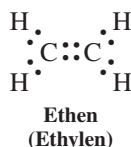
Wir wollen als Beispiel Bromwasserstoff betrachten. Durch das gemeinsame Elektronenpaar hat das Wasserstoffatom zwei Valenzelektronen („Duett“), das Bromatom hat acht Valenzelektronen („Oktett“), denn es verfügt noch über drei freie Elektronenpaare. In ähnlicher Weise verschaffen die vier C-H-Bindungen im Methan den Wasserstoffatomen je zwei Valenzelektronen, und gleichzeitig hat das Kohlenstoffatom ein komplettes Oktett. Im folgenden werden Beispiele für richtige und falsche Lewis-Formeln gegeben.

richtige Lewis-Formel**falsche Lewis-Formel**

Es kommt vor, dass die Oktettregel allein durch die Bildung von Einfachbindungen nicht erfüllt werden kann. In solchen Fällen muss man prüfen, ob man Doppelbindungen (mit zwei gemeinsamen Elektronenpaaren) oder Dreifachbindungen (mit drei gemeinsamen Elektronenpaaren) formulieren kann. So hat beispielsweise das Stickstoffmolekül, N_2 , insgesamt 10 Valenzelektronen. Wären beide Stickstoffatome nur mit einer Einfachbindung $\text{N}-\text{N}$ verbunden, hätten sie beide nur Elektronensextetts. Wenn man eine Doppelbindung formuliert, hätte nur ein Stickstoffatom ein Oktett. Erst mit einer Dreifachbindung haben beide Stickstoffatome Elektronenoktets. Die Gesamtzahl der in einem Molekül benötigten Bindungen, bei der jedes Atom ein Oktett (oder Duett) erhält, lässt sich mit einer einfachen Methode ermitteln: Zählen Sie zunächst den „Bestand“ an verfügbaren Elektronen (Regel 2) und danach den gesamten „Bedarf“ an Elektronen, d. h., zwei Elektronen für jedes Wasserstoffatom und acht Elektronen für jedes andere Element. Subtrahieren Sie dann den „Bestand“ vom „Bedarf“ und dividieren Sie durch 2. Für das N_2 -Molekül ist der Bedarf 16, der Bestand 10 Elektronen, damit ist die Zahl der Bindungen 3.



Hier einige weitere Beispiele für Moleküle mit Doppel- und Dreifachbindungen:

richtige Lewis-Formeln

In der Praxis hat sich das folgende Vorgehen bewährt: Zunächst verbindet man alle aneinander gebundenen Atome durch Einfachbindungen (d. h. gemeinsame Elektronenpaare). Die verbleibenden Elektronen bilden freie Elektronenpaare, so dass die Anzahl an Oktetts maximiert wird. Wenn dann immer noch Atome ohne vollständiges Oktett vorliegen, müssen freie Elektronenpaare in gemeinsame Elektronenpaare zweier Atome – also Mehrfachbindungen – umgeändert werden, bis alle Atome Oktetts aufweisen (siehe Verständnisübungen 1-23 und 1-24).

Übung 1-6

Zeichnen Sie die Lewis-Formeln der folgenden Moleküle: HI, CH₃CH₂CH₃, CH₃OH, HSSH, SiO₂ (OSiO), O₂, CS₂ (SCS).

Regel 4

Weisen Sie die (formalen) Ladungen des Moleküls einzelnen Atomen zu. Jedes freie Elektronenpaar steuert zur Zählung der Elektronen zwei Elektronen bei, jedes gemeinsame Elektronenpaar eines. Wenn die so errechnete Elektronenzahl von der der Außenelektronen des freien Atoms abweicht, ist dieses Atom geladen. Die Ladung berechnet sich folgendermaßen:

$$\text{Formale Ladung} = \left(\begin{array}{c} \text{Anzahl der Außen-} \\ \text{elektronen des freien} \\ \text{neutralen Atoms} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Anzahl der nichtbindenden} \\ \text{Elektronen in freien} \\ \text{Elektronenpaaren im Molekül} \end{array} \right) - 0.5 \left(\begin{array}{c} \text{Anzahl der bindenden} \\ \text{Elektronen in gemeinsamen} \\ \text{Elektronenpaaren im Molekül} \end{array} \right)$$

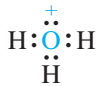
oder einfach

$$\text{Formale Ladung} = \text{Anzahl der Valenzelektronen} - \text{Anzahl der Elektronen in freien Elektronenpaaren} - 0.5 \times (\text{Anzahl der bindenden Elektronen})$$

Der Grund für die Bezeichnung *formal* ist, dass die Ladung in Molekülen nicht auf einem Atom lokalisiert ist, sondern in unterschiedlichem Umfang auf seine Umgebung verteilt ist.

Welches Atom im Hydronium-Ion trägt zum Beispiel die positive Ladung? Jedes Wasserstoffatom hat eine Elektronenzahl von 1 aus dem bindenden, gemeinsamen Elektronenpaar mit dem Sauerstoffatom. Da dies der Elektronenzahl im freien, nicht gebundenen Wasserstoffatom entspricht, ist die (formale) Ladung eines jeden der Wasserstoffatome null. Die Elektronenzahl des Sauerstoffatoms im Hydronium-Ion beträgt 2 (für das freie Elektronenpaar) + 3 (die Hälfte von 6 bindenden Elektronen) = 5. Das ist ein Elektron weniger gegenüber dem freien Sauerstoffatom, das 6 Valenzelektronen hat. Demnach beträgt die Ladung des Sauerstoffatoms im Hydronium-Ion +1. Daher wird die positive Ladung dem Sauerstoffatom zugeordnet.

Ein anderes Beispiel ist das Nitrosyl-Kation, NO⁺: Ein freies Elektronenpaar ist am Stickstoffatom lokalisiert, die beiden Atome werden durch eine Dreifachbindung zusammengehalten. Damit ergibt sich für das Stickstoffatom eine Elektronenzahl von 5, was der Zahl der Valenzelektronen des freien Atoms entspricht. Daher trägt das Stickstoffatom keine Ladung. Auch für das Sauerstoffatom ergibt sich eine Elektronenzahl von 5. Da Sauerstoff als freies Atom jedoch 6 Valenzelektronen aufweist, um neutral zu sein, ist das Sauerstoffatom im NO⁺ einfach positiv (+1) geladen. Hier noch weitere Beispiele:



Hydronium-Ion

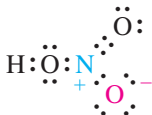


Nitrosyl-Kation

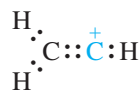
ladungsgetrennte
Lewis-Formeln



Kohlenmonoxid



Salpetersäure



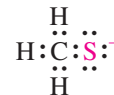
Ethenyl-(Vinyl)-
Kation



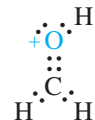
Methyl-Anion



Ammonium-Ion



Methanthiolat-Ion



protonierter
Formaldehyd

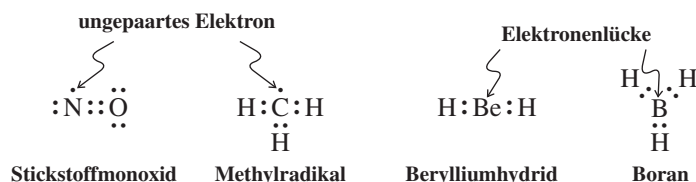
Manchmal führt die Anwendung der Oktettregel sogar in neutralen Molekülen zu Ladungen an einzelnen Atomen; man nennt derartige Lewis-Formeln **ladungsgetrennt**. Bei Kohlenmonoxid, CO, und einigen Molekülen mit Stickstoff-Sauerstoff-Bindungen, beispielsweise Salpetersäure HNO₃, kommt es zu einer solchen Ladungsstreuung.

Die Oktettregel wird nicht immer befolgt

Die Oktettregel gilt streng für die Elemente der zweiten Periode des Periodensystems der Elemente, sofern insgesamt eine ausreichende Zahl von Valenzelektronen vorhanden ist. Daher sind drei Ausnahmen in Betracht zu ziehen:

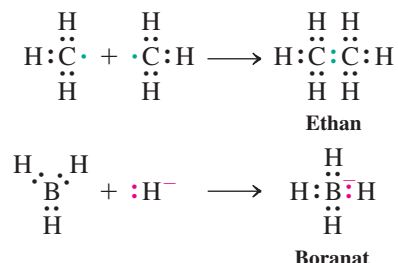
Ausnahme 1

Ihnen wird nicht entgangen sein, dass die Formeln, die als „richtige“ Lewis-Formeln eingestuft wurden, immer eine gerade Anzahl von Elektronen enthielten: Alle Elektronen befanden sich entweder in freien Elektronenpaaren oder in gemeinsamen bindenden Elektronenpaaren. Das ist in Molekülen mit einer ungeraden Elektronenzahl nicht möglich, beispielsweise im Stickstoffmonoxid (NO) oder im neutralen Methyl (Methylradikal, s. Abschn. 3.1).

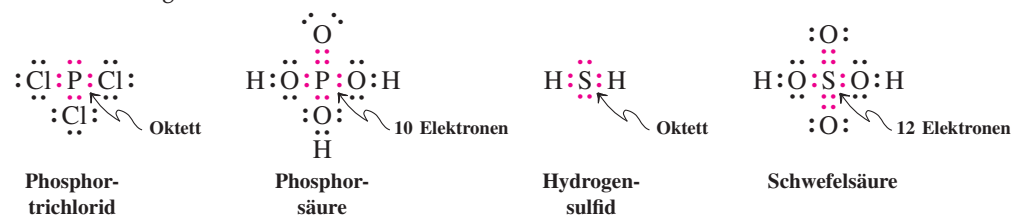
**Ausnahme 2**

Einige Verbindungen sogenannter „früher“ Elemente der zweiten Periode, d. h. die Elemente in der linken Hälfte des Periodensystems wie BeH_2 oder BH_3 , haben zu wenige Valenzelektronen, um der Oktettregel zu genügen.

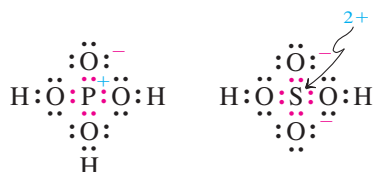
Verbindungen, die unter die Ausnahmen 1 und 2 fallen, zeigen als Konsequenz der fehlenden Oktett-Konfiguration ein besonderes Verhalten: Sie sind besonders reaktiv und reagieren meist zu Verbindungen, die die Oktettregel erfüllen. So dimerisiert das Methylradikal $\cdot\text{CH}_3$ spontan zu Ethan $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, und BH_3 reagiert mit dem Hydrid-Ion H^- unter Bildung von Tetrahydridoborat BH_4^- (Boranat).

**Ausnahme 3**

Jenseits der zweiten Periode des Periodensystems der Elemente gilt das Lewis-Modell nicht streng: Diese Elemente können durchaus mehr als acht Valenzelektronen aufweisen. Man spricht hier von einer **Oktett-Erweiterung**. Phosphor und Schwefel, die höheren Homologen des Stickstoffs bzw. des Sauerstoffs, können nicht nur drei- bzw. zweiwertig mit entsprechenden Oktett-Lewis-Formeln auftreten, sondern sie können auch unter Oktett-Erweiterung höherwertige Verbindungen wie die bekannten Phosphor- und Schwefelsäuren bilden. Hier einige Beispiele von Verbindungen mit Oktett und mit Oktett-Erweiterung:

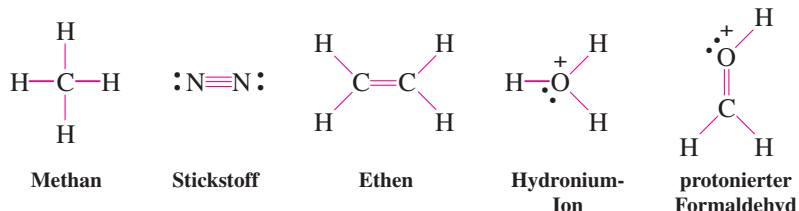


Eine Erklärung dieser Oktett-Erweiterung ist mit Hilfe einer quantenmechanischen Beschreibung des Atombaus möglich (Abschn. 1.6). Man kann dennoch oft bei solchen Verbindungen dipolare Formeln zeichnen, die der Oktettregel folgen (s. Abschn. 1.5).



Kovalente Bindungen werden als gerade Linien gezeichnet

Kovalente Bindungen lassen sich einfacher darstellen, indem die aneinander gebundenen Atome durch gerade Striche verbunden werden. Einfachbindungen werden durch einen Strich, Doppelbindungen durch zwei und Dreifachbindungen durch drei gerade Striche zwischen den Atomen symbolisiert. Freie Elektronenpaare stellt man als Punkte dar oder lässt sie einfach weg. Diese Darstellung wurde zuerst von dem deutschen Chemiker August Kekulé⁷⁾ vorgeschlagen, lange bevor man die Elektronen entdeckte; Formeln dieses Typs werden daher bisweilen als **Kekulé-Formeln** bezeichnet.



Übung 1-7

Arbeiten mit den Konzepten: Das Zeichnen von Lewis-Formeln

Zeichnen Sie die Lewis-Formeln von HClO_2 (HOClO) und weisen Sie den Atomen eventuelle Ladungen zu.

Strategie

Zum Lösen einer solchen Aufgabe folgt man am besten schrittweise den in diesem Abschnitt gegebenen Regeln für das Zeichnen von Lewis-Formeln.

Lösung

Regel 1: Das Molekülgerüst ist als nicht verzweigt angegeben.

Regel 2: Bestimmen Sie die Anzahl der Valenzelektronen:

$$\text{H} = 1, 2 \text{ O} = 12, \text{Cl} = 7, \text{Summe} = 20$$

Regel 3: Wie viele Bindungen (gemeinsame Elektronenpaare) brauchen wir? Es sind 20 Elektronen vorhanden; der Bedarf an Elektronen beträgt 2 für H und $3 \times 8 = 24$ für die anderen drei Atome, insgesamt 26 Elektronen. Wir benötigen daher $(26 - 20)/2 = 3$ Bindungen.

Um alle Valenzelektronen entsprechend der Oktettregel zu verteilen, verknüpfen wir zuerst alle Atome durch Zwei-Elektronen-Bindungen, $\text{H}:\text{O}:\text{Cl}:\text{O}$, wofür 6 Elektronen verbraucht werden. Danach verteilen wir die übrigen 14 Elektronen so, dass alle Nichtwasserstoffatome Oktetts erhalten, wobei wir (willkürlich) bei dem linken Sauerstoffatom beginnen. Hierfür werden nacheinander 4, 4 und 6 Elektronen benötigt, wobei Oktettstrukturen resultieren, ohne dass weitere Elektronen geteilt werden müssen:



Regel 4: Wir bestimmen eventuell vorhandene formale Ladungen, indem wir mögliche Unterschiede zwischen der „effektiven“ Valenzelektronenzahl um jedes Atom in dem von uns ermittelten Molekül und der Zahl seiner Außenelektronen im isolierten Atom feststellen. Für H in HOClO ist die Valenzelektronenzahl 1, also die gleiche wie im H-Atom, damit ist es im Molekül neutral. Für das benachbarte Sauerstoffatom sind die beiden Werte mit 6 ebenfalls gleich. Für Cl beträgt die effektive Elektronenzahl 6, aber das neutrale Atom benötigt 7. Demnach trägt Cl eine positive Ladung. Für das endständige O-Atom betragen die Elektronenzahlen 7 (im Molekül) und 6 (im neutralen Atom), so dass es eine negative Ladung erhält. Das Endergebnis ist somit



7) Professor F. August Kekulé von Stradanitz (1829–1896), Universität Bonn (Deutschland).

Versuchen Sie es selbst

Zeichnen Sie Lewis-Formeln der folgenden Moleküle einschließlich der Ladungen, die einzelne Atome tragen (die Reihenfolge der Verknüpfung ist in Klammern angegeben, wenn sie aus der üblichen Schreibweise nicht eindeutig hervorgeht): SO, F₂O (FOF), BF₃NH₃ (F₃BNH₃), CH₃OH₂⁺ (H₃COH₂⁺), Cl₂C=O, CN⁻, C₂²⁻.

Wir fassen zusammen: In Lewis-Formeln werden Bindungen durch Elektronen-Punkte oder gerade Striche dargestellt. Wenn möglich, werden sie so gezeichnet, dass Wasserstoff ein Elektronenduet und andere Atome ein Elektronenoktett erhalten. Jedem Atom wird durch Bestimmung seiner Elektronenzahl eine Ladung zugewiesen.

Übung 1-8

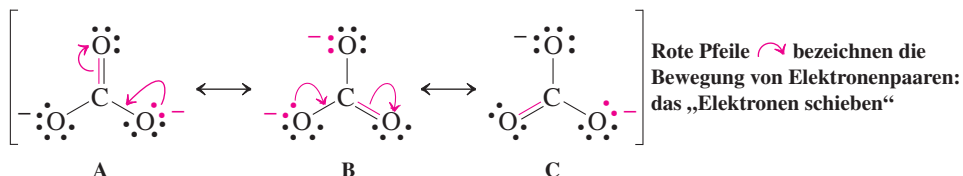
1.5 Resonanzformeln

Als nächstes wollen wir eine Gruppe von Molekülen betrachten, die sich nicht nur durch eine einzige, sondern durch *mehrere* richtige Lewis-Formeln beschreiben lassen.

Das Carbonat-Ion lässt sich durch mehrere richtige Lewis-Formeln beschreiben

Lassen Sie uns das Carbonat-Ion betrachten. Entsprechend unseren Regeln können wir eine Lewis-Formel A zeichnen, in der jedes Atom ein Elektronenoktett besitzt. In dieser Formel befinden sich die beiden negativen Ladungen auf den beiden unteren Sauerstoffatomen. Das dritte Sauerstoffatom an der Spitze ist neutral und durch eine Doppelbindung an das zentrale Kohlenstoffatom gebunden. Aber warum haben wir gerade die beiden unteren Sauerstoffatome als Ladungsträger ausgewählt? Dafür gibt es überhaupt keinen Grund, diese Entscheidung ist völlig willkürlich. Formeln B oder C sind zur Beschreibung des Carbonat-Ions ebenso geeignet. Alle drei Lewis-Formeln sind äquivalent, man bezeichnet sie als **Resonanzformeln** oder als **mesomere Grenzformeln**.

Resonanzformeln des Carbonat-Ions

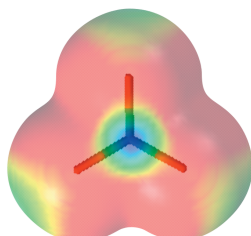
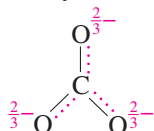


Die einzelnen Resonanzformeln sind durch Pfeile mit zwei Spitzen verbunden und werden als Gruppe in eckige Klammern gesetzt. Charakteristisch für diese Formeln ist, dass sie *nur durch Elektronenpaar-Bewegungen* (mit roten Pfeilen angedeutet) ineinander überführbar sind, während die Positionen der Kerne im Molekül *unverändert* bleiben. Beachten Sie, dass wir bei der Überführung von A in B und danach in C jeweils zwei Elektronenpaare verschieben müssen. Solche Elektronenbewegungen lassen sich durch gebogene Pfeile darstellen, eine Methode, die informell als „Elektronen schieben“ bezeichnet wird.

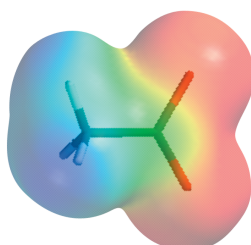
Die Verwendung von gebogenen Pfeilen zur Darstellung von Elektronenpaar-Bewegungen ist ein nützliches Verfahren, das uns vor dem häufig gemachten Fehler bewahrt, beim Zeichnen von Resonanzformeln die Gesamtzahl der Elektronen zu verändern. Es dient außerdem dazu, die Spur der Elektronen bei der Formulierung von Mechanismen zu verfolgen (Abschnitte 2.2 und 6.3).

Wie sieht nun die wahre Struktur des Carbonat-Ions aus?

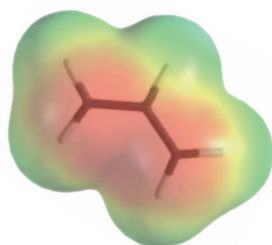
Das Carbonat-Ion lässt sich auch mit Hilfe gepunkteter Linien als Resonanzhybrid zeichnen



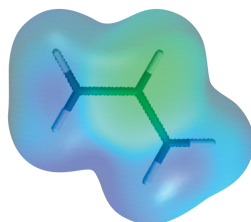
Carbonat-Ion



Acetat-Ion



2-Propenyl-(Allyl)-Anion



2-Propenyl-(Allyl)-Kation

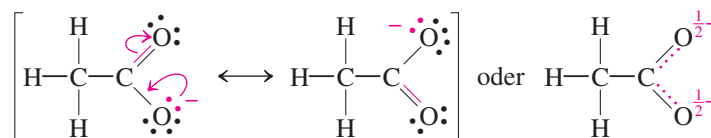
Liegen im Carbonat-Ion nun tatsächlich ein nicht geladenes Sauerstoffatom, das an das Kohlenstoffatom durch eine Doppelbindung gebunden ist, und zwei negativ geladene Sauerstoffatome, die jedes durch eine Einfachbindung gebunden sind, vor, wie es die Lewis-Formel suggeriert? Oder, um es anders auszudrücken, sind A, B und C im Gleichgewicht befindliche Isomere? *Die Antwort ist nein.* Wenn das wahr wäre, würden die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen unterschiedliche Längen aufweisen, da Doppelbindungen normalerweise kürzer sind als Einfachbindungen. Aber das Carbonat-Ion ist vollständig symmetrisch gebaut und enthält ein trigonales zentrales Kohlenstoffatom. Alle C—O-Bindungen haben dieselbe Länge, die zwischen der einer Doppel- und der einer Einfachbindung liegt. Die negative Ladung verteilt sich gleichmäßig über alle drei Sauerstoffatome, sie ist **delokalisiert**, was mit der Tendenz von Elektronen, sich möglichst weit zu verteilen, in Einklang steht (Abschnitt 1.2). Mit anderen Worten stellt keine der Lewis-Formeln allein eine ausreichende Beschreibung des Moleküls dar. Vielmehr wird die wahre Struktur durch die Formeln A, B und C umschrieben. Das daraus resultierende Bild bezeichnet man als **Resonanzhybrid**. Da A, B und C äquivalent sind (d. h. jede Formel besteht aus gleich vielen Atomen, Bindungen und Elektronenpaaren), tragen sie in gleichem Umfang zur wahren Struktur des Moleküls bei, aber keine von ihnen allein beschreibt sie genau.

Die Delokalisation durch Resonanz verringert die Coulomb-Abstoßung und hat daher stabilisierende Wirkung: Das Carbonat-Ion ist wesentlich stabiler als für ein zweifach negativ geladenes organisches Molekül zu erwarten wäre.

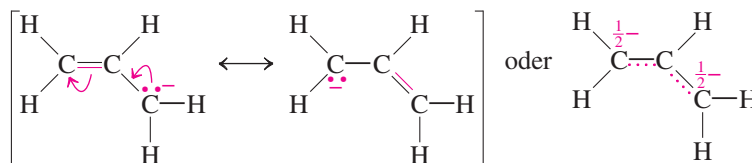
Das Wort Resonanz impliziert, dass das Molekül zwischen den Resonanzformeln hin und her vibriert oder oszilliert. Dies ist aber nicht richtig. Das Molekül hat *nie* die Gestalt einer der Resonanzformeln, es hat nur eine Struktur, den Resonanzhybrid. Im Gegensatz zu Verbindungen in normalen chemischen Gleichgewichten haben Resonanzformeln *keine* reale Bedeutung, obwohl jede ihren Beitrag zur wahren Beschreibung leistet. Die trigonale Struktur des Carbonat-Ions ergibt sich klar aus der Darstellung des elektrostatischen Potentials am Rand.

Die Carbonat-Struktur lässt sich auch mit Hilfe anderer Konventionen beschreiben. So kann man die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung auch als Kombination einer durchgezogenen und einer gestrichelten Linie darstellen. Das $\frac{2}{3}-$ Zeichen zeigt an, dass eine Teilladung ($\frac{2}{3}$ einer negativen Ladung) auf einem jeden der Sauerstoffatome angesiedelt ist (siehe Rand). Die Äquivalenz aller drei Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen und aller drei Sauerstoffatome wird so deutlich.

Weitere Beispiele für Resonanzhybride aus Lewis-Oktett-Formeln sind das Acetat- und das 2-Propenyl-(Allyl)-Anion.

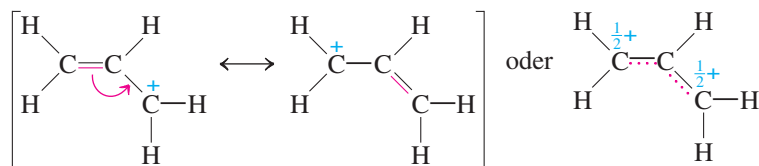


Acetat-Ion



2-Propenyl-(Allyl)-Anion

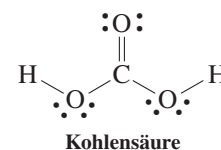
Auch Moleküle ohne Elektronenoktett können durch Resonanzformeln beschrieben werden. Beispielsweise ist das 2-Propenyl-(Allyl-)Kation resonanzstabilisiert.



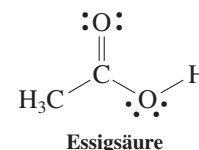
2-Propenyl-(Allyl-)Kation

Für das Zeichnen von Resonanzformeln sei noch einmal darauf hingewiesen, dass (1) das Verschieben eines Elektronenpaares von einem Atom zu einem anderen mit einer Bewegung von Ladung verbunden ist; (2) die relativen Positionen aller Atome unverändert bleiben, es werden nur Elektronen verschoben; (3) äquivalente Resonanzformeln in gleicher Weise zum Resonanzhybrid beitragen und dass (4) zwischen die einzelnen Formeln zweiköpfige Pfeile gezeichnet werden (\leftrightarrow).

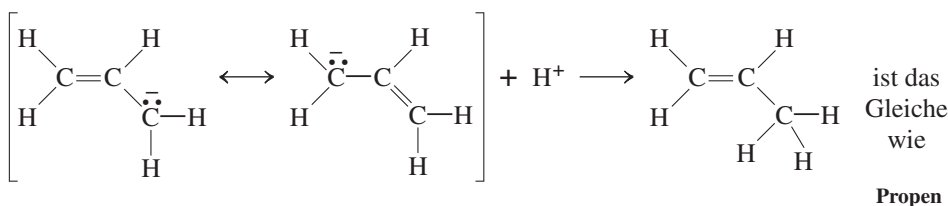
Das Erkennen und Formulieren von Resonanzformeln ist wichtig für die Vorhersage der Reaktivität. Beispielsweise kann die Reaktion von Carbonat mit Säure zu Kohlensäure, H_2CO_3 (die in Wirklichkeit im Gleichgewicht mit CO_2 und H_2O steht), an zwei beliebigen der drei Sauerstoffatome stattfinden. Auf ähnliche Weise wird das Acetat-Ion an jedem Sauerstoffatom unter Bildung von Essigsäure (Rand) protoniert. Analog kann die Protonierung des 2-Propenyl-Anions zu Propen an jeder Endposition erfolgen, und das zugehörige Kation reagiert mit Hydroxid an jeder Endposition zum entsprechenden Alkohol (s. unten).



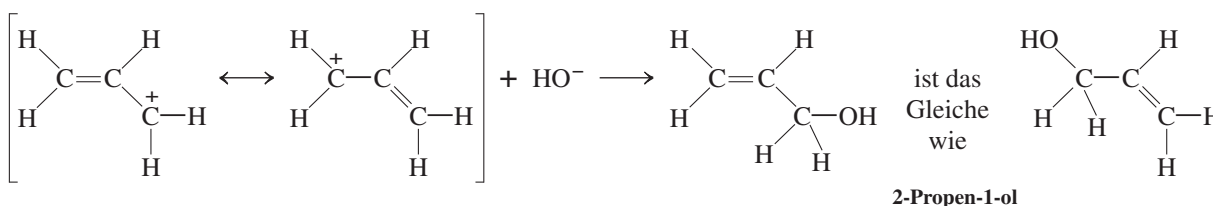
Kohlensäure



Essigsäure



Propen



2-Propen-1-ol

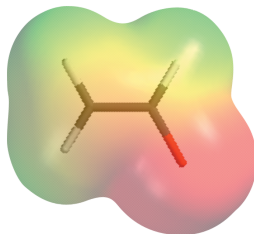
(a) Zeichnen Sie zwei Resonanzformeln für das Nitrit-Ion, NO_2^- . Was lässt sich über die Geometrie des Moleküls sagen (linear oder gewinkelt)? (Hinweis: Berücksichtigen Sie die Wirkung der Elektronenabstoßung durch das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom.) (b) Die Möglichkeit einer Erweiterung der Valenzschale erhöht die Anzahl der möglichen Resonanzformeln, und oft fällt es schwer zu entscheiden, welche „die beste“ ist. Ein Kriterium hierfür ist, ob die Lewis-Formel Bindungslängen und Bindungswinkel mit hinreichender Genauigkeit vorhersagt. Zeichnen Sie Lewis-Oktett- und Valenzschalen-erweiterte Resonanzformeln für SO_2 (OSO). Geben Sie unter Berücksichtigung der Lewis-Formel für SO (Übung 1-8), dessen experimentell bestimmte Bindungslänge 148 pm beträgt, sowie des gemessenen S—O-Abstands von 143 pm in SO_2 an, welche der verschiedenen Formeln Sie für „die beste“ halten.

Übung 1-9

Nicht alle Resonanzformeln sind äquivalent

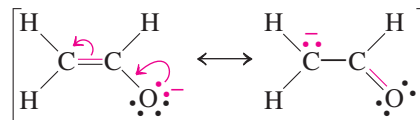
Alle oben beschriebenen Moleküle haben äquivalente Resonanzformeln. Viele Moleküle werden jedoch durch Resonanzformeln beschrieben, die nicht äquivalent sind. Ein Bei-

spiel hierfür ist das Enolat-Ion. Die beiden Resonanzformeln unterscheiden sich durch die Positionen der Doppelbindung und der Ladung.



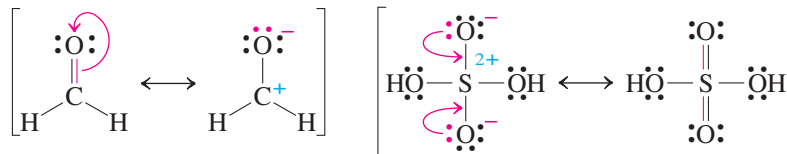
Enolat-Ion

Die beiden nichtäquivalenten Resonanzformeln des Enolat-Ions



Beide Formeln tragen zwar zur wahren Struktur des Ions bei, wir werden aber sehen, dass die eine einen größeren Beitrag leistet als die andere. Aber welche? Wir erweitern unsere Betrachtung von nichtäquivalenten Resonanzformeln und berücksichtigen auch solche, die Atome ohne Elektronenoktets enthalten, so dass die Frage allgemeiner wird.

[Oktett ↔ Nichtoktett]-Resonanzformeln



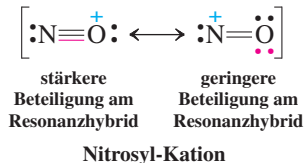
Formaldehyd

Schwefelsäure

Eine derartige Erweiterung erfordert, dass wir unsere Begriffe „wahrer“ und „falscher“ Strukturformeln weiter fassen und alle denkbaren Resonanzformeln als Beiträge zur zutreffenden Beschreibung eines Moleküls mit einbeziehen. Die eigentliche Aufgabe besteht nun darin zu erkennen, welche Resonanzformel die wichtigste ist, d. h. den größten Anteil an der wahren Struktur des Moleküls hat. Dieses Problem können wir durch Beachtung einiger Regeln lösen.

Regel 1

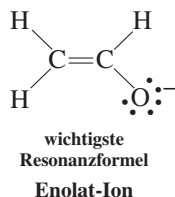
Resonanzformeln mit der größtmöglichen Anzahl von Elektronenoktets sind am wichtigsten. Im Enolat-Ion sind alle Atome in beiden möglichen Resonanzformeln von einem Oktett von Elektronen umgeben. Betrachten wir jedoch die Resonanzformeln des Nitrosyl-Kations, NO^+ : In der Formel mit der positiven Ladung am Sauerstoffatom haben beide Atome ein Elektronenoktett, während in derjenigen mit der positiven Ladung am Stickstoffatom nur das Sauerstoffatom ein Oktett erhält.



Wegen der Oktettregel trägt die zweite Formel weniger zum Hybrid bei. Daher ist die N—O-Bindung eher eine Dreifach- als eine Doppelbindung, und die positive Ladung befindet sich mehr am Sauerstoff- als am Stickstoffatom. Auf ähnliche Weise führt die dipolare Resonanzformel von Formaldehyd (s. oben) zu einem Elektronensextett um das Kohlenstoffatom, wodurch ihr Beitrag kleiner ist. Aufgrund der bei Elementen der dritten Reihe möglichen Valenzschalenerweiterung (Abschnitt 1.4) ist die nicht ladungsgrenzte Darstellung von Schwefelsäure mit 12 Elektronen um das Schwefelatom eine plausible Resonanzformel, allerdings ist die dipolare Oktettstruktur besser.

Regel 2

Ladungen sollten bevorzugt an Atomen mit passender Elektronegativität lokalisiert sein. Wir betrachten wieder das Enolat-Ion. Welche Resonanzformel leistet den Hauptbeitrag? Gemäß Regel 2 ist es die erste, in der sich die negative Ladung am elektronegativeren Sauerstoffatom befindet. Diese Erwartung wird tatsächlich durch die Darstellung des elektrostatischen Potentials bestätigt.

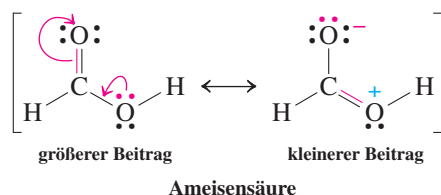


Wenn Sie nun wieder NO^+ betrachten, könnte Regel 2 verwirrend erscheinen. In der Resonanzformel mit dem Hauptbeitrag zu NO^+ befindet sich die positive Ladung am elektronegativeren Sauerstoffatom. In Fällen wie diesem hat die Oktettregel Vorrang vor dem Elektronegativitätskriterium, d. h., Regel 1 gilt vor Regel 2.

Regel 3

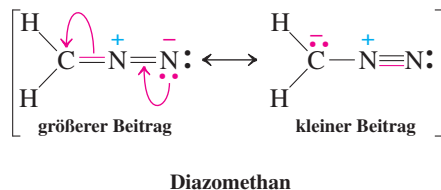
Resonanzformeln mit geringerer Ladungstrennung sind gegenüber solchen mit größerer Ladungstrennung bevorzugt. Diese Regel ergibt sich aus dem Coulombschen Gesetz. Das

Trennen von Ladungen erfordert Energie, daher sind neutrale Resonanzformeln gegenüber dipolaren begünstigt.



In einigen Fällen erfordert das Zeichnen von Lewis-Oktettformeln eine Ladungstrennung, d. h., Regel 1 hat Vorrang vor Regel 3. Ein Beispiel dafür ist Kohlenmonoxid. Weitere Beispiele sind Phosphor- und Schwefelsäure, auch wenn die Erweiterung der Valenzschale die Formulierung erweiterter Oktettstrukturen erlaubt (s. auch Abschnitt 1.4 und Regel 1).

Wenn es mehrere ladungstrennte Resonanzformeln gibt, die der Oktettregel genügen, dann ist diejenige die günstigste, in der die Ladungsverteilung am besten zu den relativen Elektronegativitäten der beteiligten Atome passt (Regel 2). Beispielsweise ist in Diazomethan das Stickstoffatom elektronegativer als das Kohlenstoffatom, so dass die Wahl zwischen den beiden Resonanzbeiträgen eindeutig ist (s. auch die Darstellung der elektrostatischen Potenziale am Rand).



Arbeiten mit den Konzepten: Das Zeichnen von Resonanzformeln

Zeichnen Sie zwei Resonanzformeln für Nitrosylchlorid, ONCl, die nur Oktetts enthalten. Welche ist die bessere?

Strategie

Zum Aufstellen einer Oktettformel folgen wir den Regeln in Abschnitt 1.4 für das Zeichnen von Lewis-Formeln. Danach können wir die Methoden und Regeln aus diesem Abschnitt anwenden, um die Resonanzformeln zu erhalten und ihre relativen Beiträge zu beurteilen.

Lösung

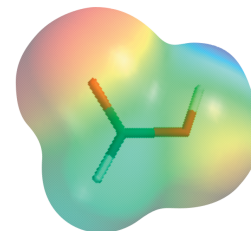
Regel 1: Das Molekülgerüst liegt vor wie angegeben.

Regel 2: Bestimmen Sie die Anzahl der Valenzelektronen:

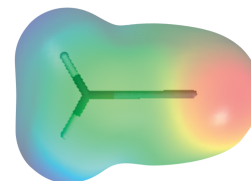
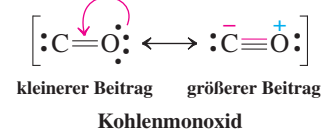
$$\text{N} = 5, \text{O} = 6, \text{Cl} = 7, \text{Summe} = 18$$

Regel 3: Wie viele Bindungen (gemeinsame Elektronenpaare) brauchen wir? Es sind 18 Elektronen vorhanden, der Elektronenbedarf beträgt $3 \times 8 = 24$ Elektronen für die drei Atome. Wir brauchen also $(24-18)/2 = 3$ Bindungen. Da es nur drei Atome gibt, muss eine Doppelbindung vorliegen.

Um alle Valenzelektronen entsprechend der Oktettregel zu verteilen, verknüpfen wir zuerst alle Atome durch Zwei-Elektronen-Bindungen, O:N:Cl, wofür 4 Elektronen verbraucht werden. Danach verwenden wir 2 Elektronen für eine Doppelbindung, die wir willkürlich im linken Teil hinzufügen, so dass wir O::N:Cl erhalten. Anschließend verteilen wir die übrigen 12 Elektronen, um alle Atome mit Oktetts zu versehen, wobei wir (wieder willkürlich) links beim Sauerstoffatom beginnen. Dieses Vorgehen erfordert nacheinander 4, 2, und 6 Elektronen und führt zu der Oktettformel $\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{N}}:\ddot{\text{Cl}}:$, die wir mit A bezeichnen.



Ameisensäure

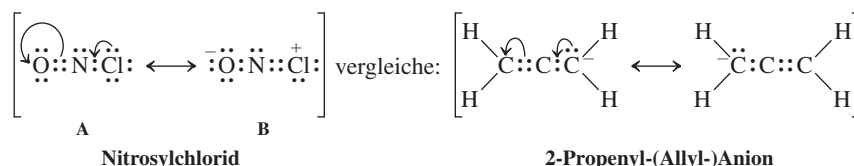


Diazomethan

Übung 1-10

Regel 4: Wir bestimmen eventuell vorhandene formale Ladungen, indem wir mögliche Unterschiede zwischen der „effektiven“ Zahl der Valenzelektronen um jedes Atom in A und der Zahl seiner Außenelektronen im entsprechenden isolierten Atom feststellen. Für O ergeben die beiden freien Elektronenpaare und die Doppelbindung eine Valenzelektronenzahl von 6, wie in einem O-Atom; bei N beträgt die Zahl 5 und bei Cl 7, wieder wie bei den entsprechenden neutralen Atomen. Demzufolge hat A keine formale Ladung.

Nun können wir die Resonanzformeln von A formulieren, indem wir Elektronenpaare verschieben. Sie sollten dies für alle Elektronen versuchen, werden aber bald feststellen, dass nur eine Art der Elektronenbewegung eine Formel liefert, die nur Oktetts aufweist, nämlich die links gezeigte, die zu B führt:



Diese Bewegung gleicht der im 2-Propenyl-(Allyl-)Anion (oben rechts gezeigt) und in ähnlichen allylischen Resonanzsystemen, die in diesem Abschnitt beschrieben sind. Da wir von einer ladungsneutralen Formel ausgegangen sind, erzeugt die Elektronenbewegung zu ihren Resonanzformeln Ladungen: eine positive am Ausgangspunkt der Elektronenbewegung und eine negative an ihrem Ende.

Welche der beiden Resonanzformeln von ONCl ist besser? Die Überprüfung der drei Regeln in diesem Abschnitt verhilft uns zu der Antwort: Regel 3 besagt, dass weniger Ladungstrennung besser ist als mehr Ladungstrennung. Demzufolge beschreibt das ladungsneutrale A Nitrosylchlorid besser als das ladungstrennte B.

Übung 1-11

Versuchen Sie es selbst

Zeichnen Sie die Resonanzformeln der folgenden zwei Moleküle. Geben Sie in jedem Fall die Formel mit der größeren Beteiligung am Resonanzhybrid an (a) CNO^- ; (b) NO^- .

In welchem Umfang ermöglicht die Bestimmung der wichtigsten Resonanzformel eine Vorhersage der Reaktivität? Die Antwort ist nicht leicht, denn sie hängt von dem Reagenz, der Stabilität des Produkts und anderen Faktoren ab. So werden wir erfahren, dass das Enolat-Ion mit positiv geladenen (oder polarisierten) Verbindungen *entweder* am Sauerstoff- *oder* am Kohlenstoffatom reagiert (Abschnitt 18.1), obwohl, wie bereits gezeigt wurde, das Sauerstoffatom den größeren Anteil der negativen Ladung trägt. Ein weiteres wichtiges Beispiel sind die Carbonylverbindungen: Auch wenn die nicht ladungstrennte Form überwiegt, ist der schon für Formaldehyd gezeigte, kleinere dipolare Beitrag die Ursache für die Reaktivität der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung: Elektronenreiche Spezies greifen das Kohlenstoffatom an, elektronenarme das Sauerstoffatom (Kapitel 17).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es Moleküle gibt, die sich durch eine einzige Strukturformel nicht hinreichend beschreiben lassen, sondern als Hybride mehrerer Resonanzformeln dargestellt werden müssen. Um die Formel mit der größten Beteiligung am Resonanzhybrid zu finden, prüft man zunächst, ob die Oktettregel erfüllt ist, danach, ob die Ladungstrennung möglichst klein ist und schließlich, ob die elektronegativeren Atome so viel negative und so wenig positive Ladung wie möglich tragen.

1.6 Atomorbitale: Das quantenmechanische Atommodell

Bisher haben wir Bindungen in Form von Elektronenpaaren betrachtet, die um die beteiligten Atome so angeordnet sind, dass möglichst Edelgaskonfigurationen (z. B. Lewis-Oktetts) erreicht und die Elektronenabstoßung minimiert wird. Dieser Ansatz dient der

Beschreibung und Vorhersage in Bezug auf die Anzahl und die Lokalisierung von Elektronen in Molekülen. Er kann aber einige einfache Fragen nicht beantworten, die Sie sich bei der Bearbeitung des Stoffs vielleicht selbst gestellt haben. Warum, beispielsweise, sind manche Lewis-Formeln „falsch“ oder schließlich, warum sind Edelgase relativ stabil? Warum sind manche Bindungen stärker als andere, und wie können wir das erkennen? Was ist so gut an der Zwei-Elektronen-Bindung, und wie sehen Mehrfachbindungen aus? Um darauf einige Antworten zu erhalten, müssen wir zunächst mehr darüber wissen, wie die Elektronen räumlich und energetisch um den Kern verteilt sind. Die hier vorgestellte vereinfachte Betrachtung beruht auf der Theorie der Quantenmechanik, die Heisenberg, Schrödinger und Dirac⁸⁾ in den 1920er Jahren unabhängig voneinander entwickelten. Diese Theorie stellt die Bewegung eines Elektrons um einen Kern in Form von Gleichungen dar, die den für Wellen typischen Gleichungen sehr ähnlich sind. Mit den Lösungen dieser Gleichungen, die man als **Atomorbitale** bezeichnet, lässt sich die Wahrscheinlichkeit beschreiben, mit der sich das Elektron in einer bestimmten räumlichen Region aufhält. Die Formen dieser Regionen hängen von der Energie des Elektrons ab.

Das Elektron wird durch Wellengleichungen beschrieben

Die klassische Beschreibung des Atoms (Bohrsche⁹⁾ Theorie) ging davon aus, dass sich Elektronen auf Bahnen um den Kern bewegen, wobei die Energie jedes Elektrons seinem Abstand vom Kern entsprechen sollte. Diese Anschauung ist intuitiv ansprechend, weil sie mit unserem physikalischen Verständnis der klassischen Mechanik übereinstimmt. Dennoch ist sie aus mehreren Gründen unrichtig.

Erstens würde ein Elektron, das sich auf einer Bahn bewegt, zur Emission von elektromagnetischer Strahlung führen, die für jede sich bewegende Ladung typisch ist. Der dadurch entstehende Energieverlust des Systems würde zu einer Spiralbewegung des Elektrons in Richtung des Kerns führen, eine Vorhersage, die mit der Realität völlig unvereinbar ist.

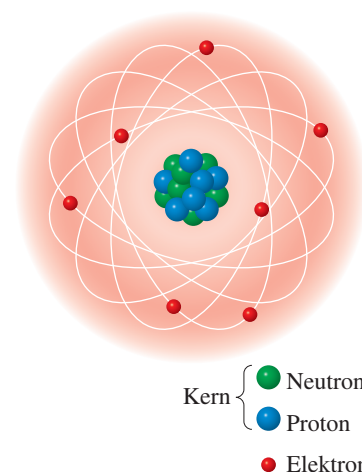
Zweitens verletzt die Bohrsche Theorie die Heisenbergsche Unschärferelation, weil sie gleichzeitig die genaue Position und den Impuls eines Elektrons definiert.

Ein besseres Modell erhält man durch Berücksichtigung der Wellennatur sich bewegendem Teilchen. Nach der de-Broglie¹⁰⁾-Beziehung hat ein Teilchen der Masse m , das sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, eine Wellenlänge λ ,

de-Broglie-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

in der h die Plancksche¹¹⁾ Konstante ist. Demnach kann ein kreisendes Elektron mit den gleichen Gleichungen beschrieben werden, die in der klassischen Mechanik zur Beschreibung von Wellen dienen (Abbildung 1-4). Diese „Materiewellen“ haben Amplituden mit abwechselnd positiven und negativen Vorzeichen. Punkte, an denen sich das Vorzeichen ändert, werden **Knoten** genannt. Wellen, die in Phase miteinander wechselwirken, verstärken sich gegenseitig (Abbildung 1-4B). Erfolgt die Wechselwirkung dagegen nicht in Phase, entstehen kleinere Wellen (die sich sogar auslöschen können), wie Abbildung 1-4C zeigt.



Das klassische Atom:
Elektronen auf „Bahnen“ um den Kern

8) Professor Werner Heisenberg (1901–1976), Universität München (Deutschland), Nobelpreis für Physik 1932; Professor Erwin Schrödinger (1887–1961), Universität Dublin (Irland), Nobelpreis für Physik 1933; Professor Paul Dirac (1902–1984), Florida State University, Tallahassee (USA), Nobelpreis für Physik 1933.

9) Professor Niels Bohr (1885–1962), Universität

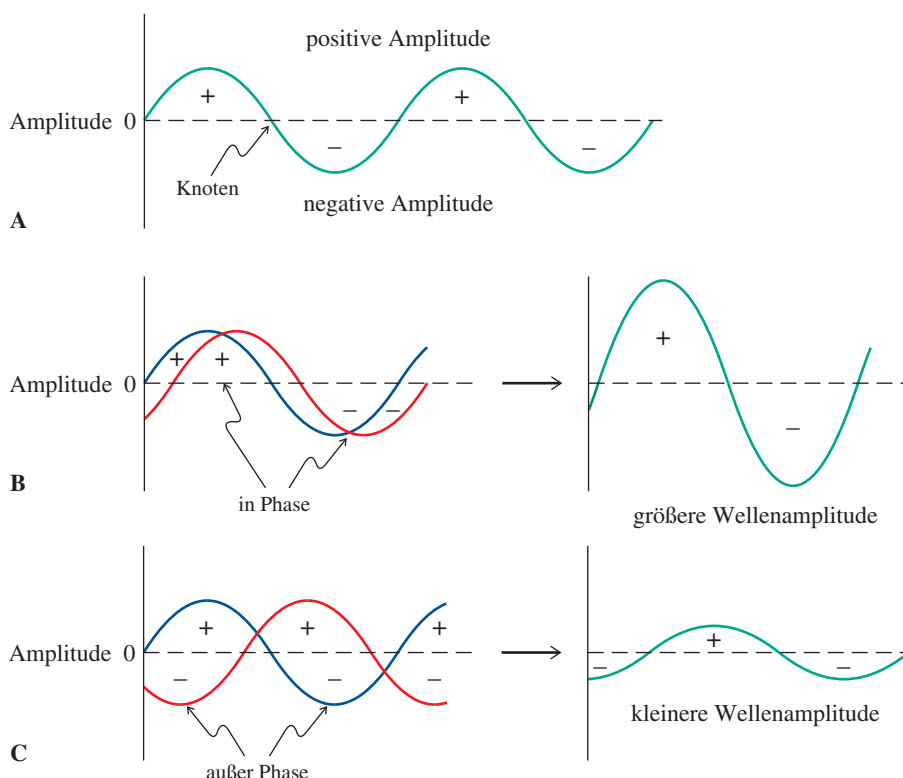
Kopenhagen (Dänemark), Nobelpreis für Physik 1922.

10) Prinz Louis-Victor de Broglie (1892–1987) Universität Sorbonne Paris (Frankreich), Nobelpreis für Physik 1929.

11) Professor Max K. E. L. Planck (1858–1947), Universität Berlin (Deutschland), Nobelpreis für Physik 1918.

Abb. 1-4 (A) Eine Welle. Die Vorzeichen der Amplitude sind willkürlich gewählt. An Punkten mit der Amplitude Null, den Knoten, ändert sich das Vorzeichen der Welle. (B) Wellen mit Amplituden gleichen Vorzeichens (in Phase) verstärken einander zu einer größeren Welle. (C) Wellen, die außer Phase schwingen, schwächen sich gegenseitig zu einer kleineren Welle.

Anmerkung: Die Vorzeichen + und - in Abbildung 1-4 beziehen sich auf die Vorzeichen der mathematischen Funktionen zur Beschreibung der Wellenamplituden und haben nichts mit elektrischen Ladungen zu tun.



Diese Theorie der Elektronenbewegung wird als **Quantenmechanik** bezeichnet. Die in ihr entwickelten Gleichungen, die **Wellengleichungen**, haben eine Reihe von Lösungen, die so genannten **Wellenfunktionen**, die üblicherweise mit dem griechischen Buchstaben psi, ψ , beschrieben werden. Ihre Werte um den Atomkern können durch keine messbare Eigenschaft des Atoms direkt bestimmt werden. Aber *die Quadrate (ψ^2) ihrer Werte an jedem Punkt im Raum beschreiben die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron an diesem Punkt anzutreffen ist*. Aufgrund der physikalischen Gegebenheiten des Atoms sind Lösungen der Wellengleichungen nur für bestimmte *spezifische Energien* erhältlich. Man sagt, das System ist **gequantelt**.

Übung 1-12

Zeichnen Sie ein Bild wie in Abbildung 1-4 von zwei Wellen, die sich so überlagern, dass sich ihre Amplituden gegenseitig auslöschen.

Atomorbitale haben eine charakteristische Gestalt

Dreidimensionale graphische Darstellungen von Wellenfunktionen haben normalerweise das Aussehen von Kugeln oder Hanteln mit abgeflachten oder tränenförmigen Lappen. Der Einfachheit halber können wir die graphische Wiedergabe von Atomorbitalen als Abbildung der räumlichen Bereiche betrachten, in denen das Elektron wahrscheinlich zu finden ist. Knoten trennen Teile der Wellenfunktion mit entgegengesetzten mathematischen Vorzeichen. Der Wert der Wellenfunktion an einem Knoten ist null; folglich ist die Wahrscheinlichkeit, dort Elektronendichte zu finden, null. Energiereichere Wellenfunktionen haben mehr Knoten als solche mit niedriger Energie.

Wir wollen nun die Gestalt der Atomorbitale für das einfachste Atom, das Wasserstoffatom, betrachten, das aus einem Proton besteht, welches von einem Elektron umkreist wird. Die Lösung der Wellenfunktion mit der niedrigsten Energie ist das 1s-Orbital, wobei die Zahl 1 das erste (niedrigste) Energieniveau anzeigt. Die Bezeichnung eines Orbitals bestimmt auch die Form und die Zahl seiner Knotenebenen.

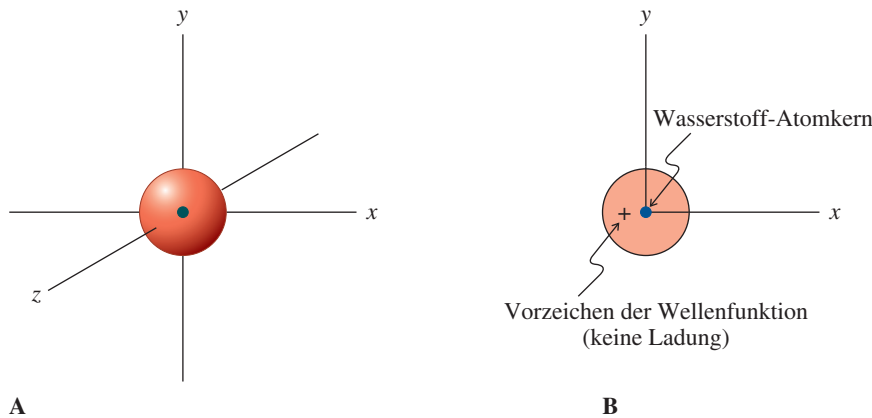


Abb. 1-5 Darstellung eines $1s$ -Orbitals: A. die kugelsymmetrische dreidimensionale Gestalt eines Orbitals; B. vereinfachte zweidimensionale Abbildung. Das Pluszeichen gibt das Vorzeichen der Wellenfunktion und *nicht* eine Ladung an.



Das $1s$ -Orbital ist kugelsymmetrisch (Abbildung 1-5) und hat keine Knotenebenen. Dieses Orbital lässt sich graphisch als diffuse Wolke, wie in Abbildung 1-5A, oder einfach als Kreis, wie in Abbildung 1-5B, darstellen.

Da das Quadrat des Zahlenwerts der Wellenfunktion an einem bestimmten Punkt im Raum ein Maß für die Wahrscheinlichkeit ist, das Elektron an diesem Punkt zu finden, wird in den Zeichnungen von Atomorbitalen der Bereich angegeben, in dem sich das Elektron mit hoher (z. B. 90 %) Wahrscheinlichkeit befindet. Außerhalb dieses Bereichs nimmt die Elektronendichte sehr schnell ab.

Für das nächsthöhere Energieniveau gibt es wiederum nur eine Lösung der Wellengleichung, das ebenfalls kugelsymmetrische $2s$ -Orbital. Das $2s$ -Orbital ist größer als das $1s$ -Orbital; das energiereichere $2s$ -Elektron ist im Durchschnitt weiter vom positiven Kern entfernt. Außerdem hat das $2s$ -Orbital einen Knoten, eine kugelförmige Fläche mit der Elektronendichte null, die Bereiche der Wellenfunktion mit entgegengesetzten Vorzeichen voneinander trennt (Abbildung 1-6). Wie bei den klassischen Wellen ist das Vorzeichen der Wellenfunktion auf beiden Seiten des Knotens willkürlich gewählt, es muss sich aber am Knoten ändern. Beachten Sie, dass das Vorzeichen der Wellenfunktion nichts darüber sagt, „wo das Elektron ist“. Wie bereits erwähnt wurde, gibt das Quadrat des Werts der Wellenfunktion die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Elektron einen beliebigen Punkt des Orbitals besetzt. Zudem stellt der Knoten keinerlei Barriere für das Elektron dar, das in dieser Beschreibung nicht als Teilchen, sondern als Welle betrachtet wird.

Für das nächsthöhere Energieniveau ergeben sich für das Elektron des Wasserstoffatoms drei energetisch äquivalente Lösungen, das $2p_x$ -, das $2p_y$ - und das $2p_z$ -Orbital. Diese bezeichnet man aufgrund ihrer identischen Energie als **entartet**. In der graphischen Darstellung besteht ein p -Orbital aus 2 Orbitallappen, die wie eine räumliche Acht aussehen (siehe Abbildung 1-7). Jedes p -Orbital hat eine charakteristische räumliche Orientierung. Die Symmetrieachse der Orbitale liegt auf einer der drei Achsen (x -, y - oder z -Achse, daher die Bezeichnungen p_x , p_y und p_z) eines Koordinatensystems, der Kern befindet sich dann im Ursprung. Die beiden Orbitallappen mit unterschiedlichem Vorzeichen sind durch eine Knotenebene getrennt, die senkrecht auf der Orbitalachse steht.

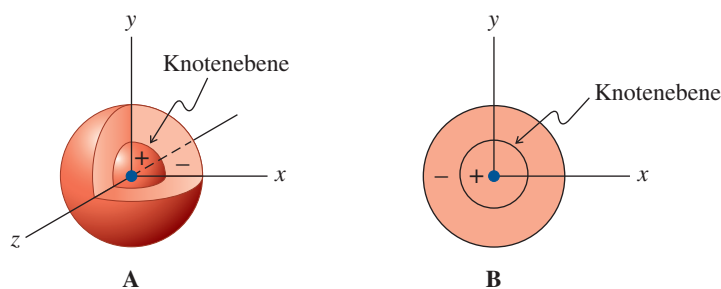


Abb. 1-6 Darstellung eines $2s$ -Orbitals. Es ist größer als das $1s$ -Orbital und hat eine Knotenebene. Das + und das - geben das Vorzeichen der Wellenfunktion an. A: dreidimensionale Abbildung, in der ein Sektor herausgenommen ist, um die Knotenebene sichtbar zu machen. B: Die gebräuchlichere zweidimensionale Darstellung.

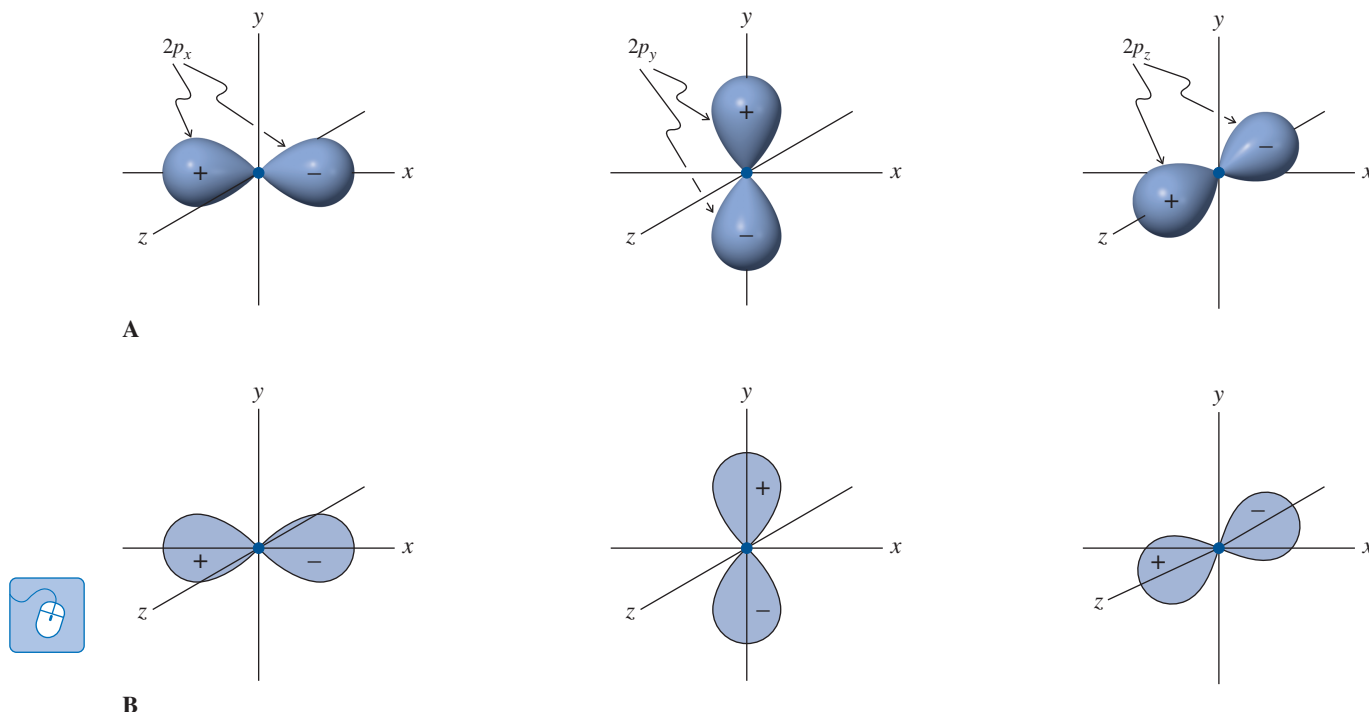
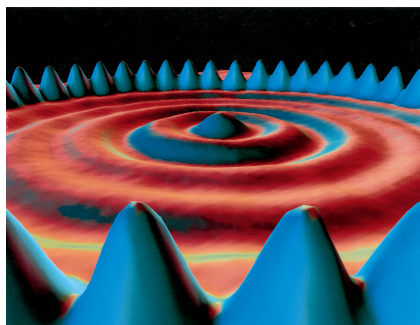


Abb. 1-7 Darstellungen von $2p$ -Orbitalen (A) dreidimensional und (B) zweidimensional. Beachten Sie, dass die Zeichen + und – zu Wellenfunktionen und *nicht* zu elektrischen Ladungen gehören. Lappen mit entgegengesetzten Vorzeichen sind durch eine Knotenebene voneinander getrennt, die senkrecht zur Orbitalachse steht. Z. B. wird das p_x -Orbital durch eine yz -Knotenebene geteilt.



Dass die Beschreibung der Elektronen als Wellen nicht nur eine mathematische Konstruktion sondern „real sichtbar“ ist, konnten Wissenschaftler von IBM 1993 beweisen. Sie verwendeten ein Rastertunnelmikroskop, um Bilder auf atomarer Ebene aufzunehmen. Sie erzeugten dieses Computer-gestützt vergrößerte Bild eines Rings von Eisen-Atomen auf einer Kupfer-Oberfläche. Das Bild erhielt den Namen „Quanten-Pferch“ und zeigt, wie sich die Elektronen in Wellen über die Oberfläche bewegen. Dabei legen die Maxima den Pferch fest, indem sie über den einzelnen Eisen-Atomen schweben. (Abdruck mit freundlicher Genehmigung von Dr. Donald Eigler, IBM, San Jose, Kalifornien, USA.)

Die nächsten Energieniveaus sind das $3s$ - und die $3p$ -Orbitale. Diese sind von ähnlicher, aber diffuserer Gestalt als die entsprechenden Orbitale mit niedrigerer Energie und haben zwei Knotenebenen. Noch energiereichere Orbitale ($3d$, $4s$, $4p$ etc.) zeigen eine größere Anzahl von Knotenebenen und vielfältigere Formen. Sie sind für die organische Chemie weit weniger wichtig als die energieärmeren Orbitale. In erster Näherung ähneln die Formen und Knotenebenen der Atomorbitale solcher Elemente stark denen des Wasserstoffs. Daher können wir s - und p -Orbitale zur Beschreibung der Elektronenkonfigurationen von Helium, Lithium usw. benutzen.

Die Verteilung der Elektronen auf die Atomorbitale: Das Aufbauprinzip

Mittels Energieniveauschemata, wie sie Abbildung 1-8 bis zum $5s$ -Niveau wiedergibt, können wir die Elektronenkonfiguration eines jeden Elements im Periodensystem angeben. Dabei müssen wir die folgenden drei Regeln für die Verteilung der Elektronen auf die Atomorbitale beachten:

1. Orbitale mit niedriger Energie werden vor denen mit höherer Energie aufgefüllt.
2. Eine Konsequenz des **Pauli-Prinzips**¹²⁾ ist, dass jedes Orbital nur mit maximal zwei Elektronen besetzt werden kann, die sich in der Orientierung ihres Drehimpulses, dem **Spin**, unterscheiden müssen. Es gibt zwei mögliche Orientierungsrichtungen dieses Spins, die normalerweise durch senkrechte Pfeile, entgegengesetzter Richtung, symbolisiert werden. Ein Orbital ist aufgefüllt, wenn es mit zwei Elektronen

12) Professor Wolfgang Pauli (1900–1958), Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) Zü-

rich (Schweiz), Nobelpreis für Physik 1945.

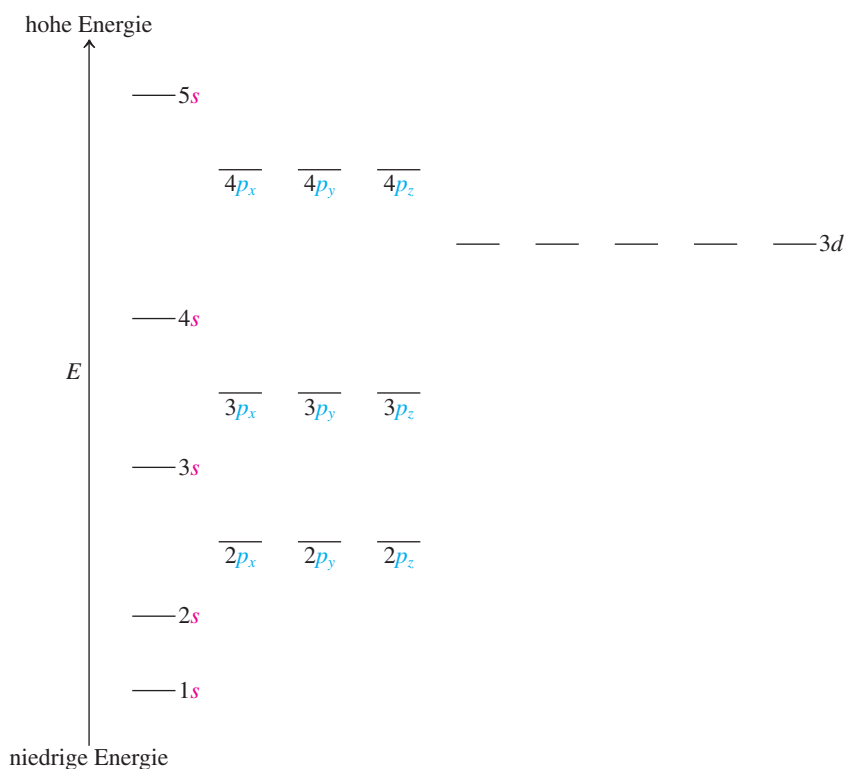


Abb. 1-8 Ungefähre relative Energien von Atomorbitalen, die in etwa der Reihenfolge entsprechen, mit der sie in den Atomen besetzt werden. Die energieärmsten Orbitale werden zuerst besetzt; die Besetzung entarteter Orbitale erfolgt nach der Hundschen Regel.

mit entgegengesetztem Spin besetzt ist. Man bezeichnet diese häufig als **gepaarte Elektronen**.

- Die **Hundsche Regel**¹³⁾ sagt aus, in welcher Weise entartete Orbitale, wie die p -Orbitale, gefüllt werden. Zunächst wird jedes mit einem Elektron besetzt, wobei alle Spins in dieselbe Richtung weisen. Sind alle Orbitale einfach besetzt, beginnt die Auffüllung mit einem zweiten Elektron entgegengesetzten Spins.

Mit Hilfe dieser Regeln ist die Bestimmung der Elektronenkonfigurationen sehr einfach. Helium hat zwei Elektronen im $1s$ -Orbital, seine Elektronenstruktur lautet abgekürzt $(1s)^2$. Lithium $[(1s)^2 (2s)^1]$ hat ein und Beryllium $[(1s)^2 (2s)^2]$ zwei weitere Elektronen im $2s$ -Orbital. Bei Bor $[(1s)^2 (2s)^2 (2p)^1]$ beginnt die Auffüllung der entarteten $2p$ -Orbitale mit einem Elektron, weitere ungepaarte Elektronen kommen bei Kohlenstoff $[(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2]$ und Stickstoff $[(1s)^2 (2s)^2 (2p)^3]$ hinzu. Bei Sauerstoff beginnt die Paarung der $2p$ -Elektronen, die dann bei Neon abgeschlossen ist. Die Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffs, Stickstoffs, Sauerstoffs und des Fluors sind in Abbildung 1-9 dargestellt.

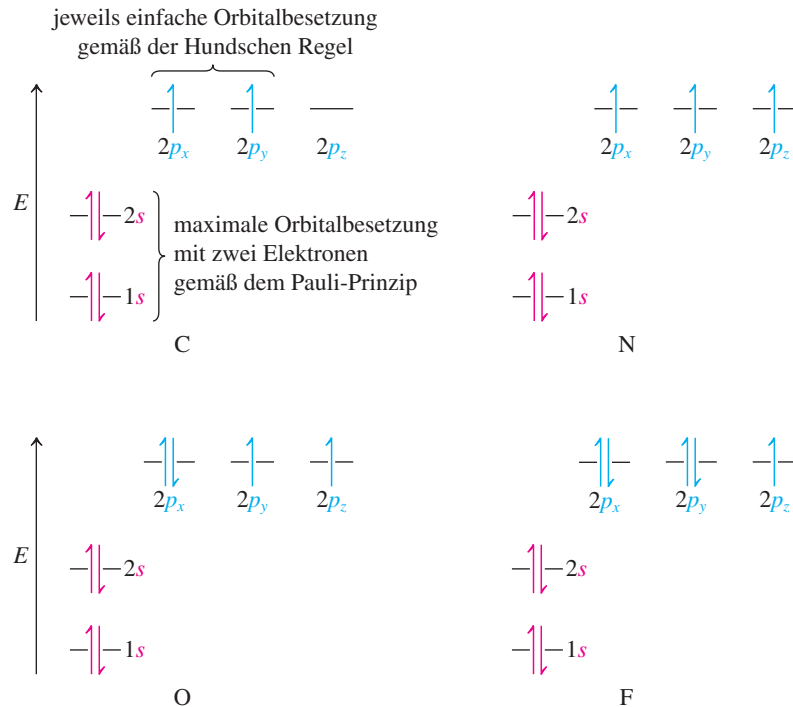
Den Vorgang der Auffüllung der für das Wasserstoffatom berechneten Atomorbitale (siehe Abbildung 1-8) mit Elektronen bezeichnet man als **Aufbauprinzip**. Aus dem Aufbauprinzip ist leicht zu erkennen, warum Elektronenoktets und -duetts besonders stabile Konfigurationen darstellen. Diese Anzahlen von Elektronen ergeben vollständig besetzte Orbitale. Beim Helium ist das $1s$ -Orbital mit zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin aufgefüllt, im Neon sind die $2s$ - und $2p$ -Orbitale durch weitere acht Elektronen besetzt, die vollständige Besetzung der $3s$ - und $3p$ -Niveaus im Argon erfordert wiederum acht Elektronen (Abbildung 1-10).

Formulieren Sie mit Hilfe von Abbildung 1-8 die Elektronenkonfigurationen des Schwefels und des Phosphors.

Übung 1-13

13) Professor Friedrich Hund (1896–1997), Universität Göttingen (Deutschland).

Abb. 1-9 Die stabilste Elektronenkonfigurationen von atomarem Kohlenstoff, $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$, Stickstoff $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^3$, Sauerstoff $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$ und Fluor $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^5$. Die einfache Besetzung von zwei p -Orbitalen ist in Übereinstimmung mit der Hundischen Regel, die gepaarten Spins der Elektronen im aufgefüllten $1s$ - und $2s$ -Orbital in Übereinstimmung mit dem Pauli-Prinzip und der Hundischen Regel. Die beiden Elektronen im Schema für Kohlenstoff sind willkürlich in die p_x, p_y -Orbitale gezeichnet worden. Jede andere Kombination von zwei $2p$ -Orbitalen wäre ebenso richtig.



Die relative Anordnung der in den Abbildungen 1-8 bis 1-10 gezeigten Orbitalenergieniveaus lässt sich experimentell verifizieren und quantifizieren, indem man die Ionisierungspotenziale der entsprechenden Elektronen misst, d. h. die Energien, die zur Entfernung dieser Elektronen aus ihren jeweiligen Orbitalen notwendig sind. Dies erfordert bei einem $1s$ -Orbital mehr Energie als bei einem $2s$ -Orbital; auch ist das Entfernen eines Elektrons aus einem $2s$ -Niveau schwieriger als aus einem $2p$ -Orbital usw. Das leuchtet unmittelbar ein: Je höher die Orbitale liegen, desto diffuser werden sie, und die zugehörigen Elektronen sind (im Durchschnitt) zunehmend weiter vom positiv geladenen Kern entfernt. Nach dem Coulombschen Gesetz werden diese Elektronen durch den Kern immer weniger „festgehalten“.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Bewegung von Elektronen um den Kern durch Wellengleichungen beschrieben wird. Die Lösungen der Wellenfunktionen, die Atomorbitale, lassen sich anschaulich als Bereiche im Raum um den Kern darstellen, wobei jedem Punkt ein positiver oder negativer Zahlenwert (bzw. im Falle einer Knotenebene der Wert null) zugeordnet werden kann. Das Quadrat dieser Zahlenwerte gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Elektron an diesem Punkt zu finden. Mit dem Aufbauprinzip sind wir in der Lage, die Elektronenkonfigurationen aller Atome aufzustellen.

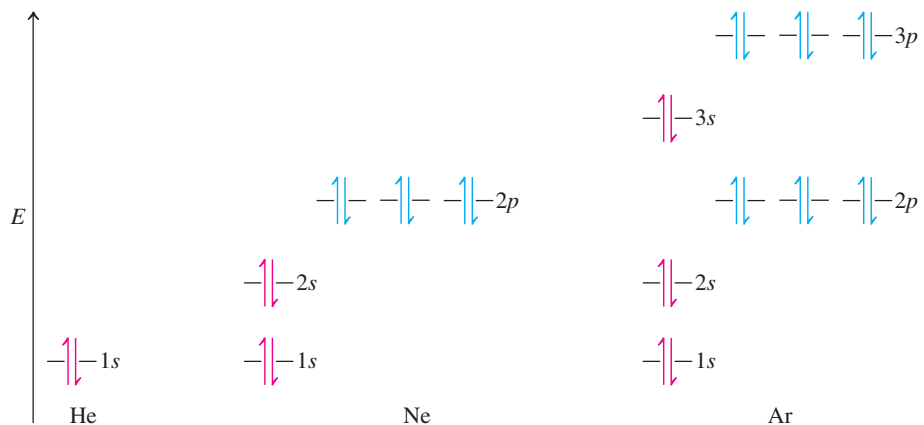


Abb. 1-10 Abgeschlossene Elektronenkonfiguration der Edelgase Helium, Neon und Argon.

1.7 Molekülorbitale und kovalente Bindung

Als nächstes wollen wir sehen, wie sich kovalente Bindungen durch In-Phase-Überlappung von Atomorbitalen darstellen lassen.

Die Bindung im Wasserstoffmolekül entsteht durch die Überlappung der 1s-Atomorbitale

Lassen Sie uns mit dem einfachsten Fall anfangen, der Bindung zwischen den beiden Wasserstoffatomen in H_2 . In einer Lewis-Darstellung dieses Moleküls würden wir die Bindung als ein von beiden Atomen geteiltes Elektronenpaar darstellen, wodurch jedes eine Helium-Konfiguration erlangt. Wie können wir nun das H_2 -Molekül unter Benutzung von Atomorbitalen konstruieren? Pauling¹⁴⁾ hat eine Antwort auf diese Frage gefunden: *Bindungen entstehen durch In-Phase-Überlappung von Atomorbitalen*. Was ist damit gemeint? Erinnern Sie sich, dass Atomorbitale Lösungen der Wellengleichung sind. Genau wie Wellen können sie sich gegenseitig verstärken (Abbildung 1-4B), wenn die Überlappung zwischen Gebieten der Wellenfunktion mit gleichem Vorzeichen (*In-Phase*) stattfindet. Findet die Überlappung zwischen Bereichen mit entgegengesetzten Vorzeichen (*Außer-Phase*) statt, erfolgt eine gegenseitige Schwächung oder Auslöschung (Abbildung 1-4C).

Durch In-Phase-Überlappung der beiden 1s-Orbitale entsteht ein neues Orbital mit niedrigerer Energie als die beiden ursprünglichen Atomorbitale, das **bindende Molekülorbital** (Abbildung 1-11). In der bindenden Kombination wird die Wellenfunktion im Raum zwischen den Kernen erheblich verstärkt. Daher ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass sich die Elektronen in diesem Bereich aufhalten und das Molekülorbital besetzen: eine Bedingung für die Bindung zwischen den beiden Atomen. Diese Abbildung erinnert stark an die Darstellung in Abbildung 1-2. Die Verwendung von zwei Wellenfunktionen mit *positiven* Vorzeichen zur Darstellung der In-Phase-Kombination der beiden s-Orbitale in Abbildung 1-11 ist willkürlich. Die Überlappung von zwei *negativen* Orbitalen würde zum gleichen Ergebnis führen. Mit anderen Worten: Durch Überlappung von Orbitallappen mit *gleichem* Vorzeichen entsteht eine Bindung – unabhängig vom Vorzeichen der Wellenfunktion.

Auf der anderen Seite ergibt die Außer-Phase-Überlappung zwischen beiden Orbitalen eine destabilisierende Wechselwirkung, es entsteht ein **antibindendes Molekülorbital**

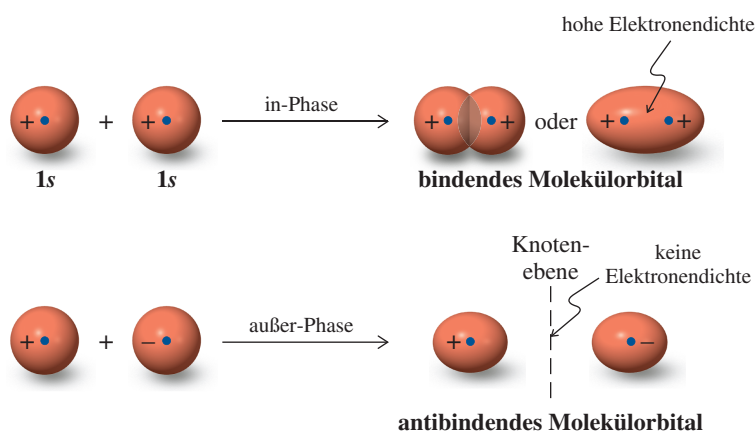
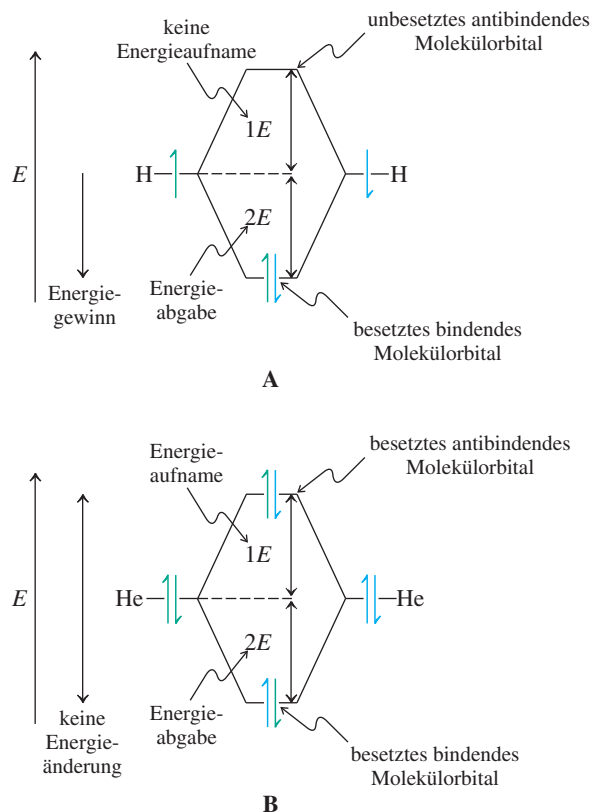


Abb. 1-11 In-Phase- (bindende) und Außer-Phase- (antibindende) Kombination von 1s-Atomorbitalen. + und – sind die *Vorzeichen* der Wellenfunktion, keine Ladungen. Bei Elektronen in bindenden Molekülorbitalen ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass sie den Raum *zwischen* den Atomkernen besetzen, wie es eine gute Bindung verlangt (vgl. Abbildung 1-1). Das antibindende Molekülorbital hat eine Knotenebene, wo die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen null ist. Elektronen in antibindenden Molekülorbitalen sind höchstwahrscheinlich *außerhalb* des Raums zwischen den Kernen anzutreffen und tragen daher nicht zur Bindung bei.

14) Professor Linus Pauling (1901–1994), Stanford University, Kalifornien (USA); Nobelpreis für

Chemie 1954 und Friedensnobelpreis 1963.

Abb. 1-12 Schematische Darstellung der Kombination von zwei A. einfach (wie im H_2) besetzten und B. doppelt (wie im He_2) besetzten Atomorbitalen zu zwei Molekülorbitalen (MOs). (Nicht maßstabsgetreu.) Die Bildung einer H—H-Bindung ist energetisch begünstigt, da sich zwei Elektronen in einem energieärmeren Molekülorbital befinden. Bei Bildung einer He—He-Bindung wirken zwei Elektronen stabilisierend, während zwei andere im antibindenden Molekülorbital destabilisierend wirken, weswegen die He—He-Bindung insgesamt nicht energetisch begünstigt ist. Daher liegt Helium monoatomar vor.



Im antibindenden Molekülorbital löschen sich die Amplituden der Wellenfunktion im Raum zwischen den Atomen gegenseitig aus, es bildet sich eine Knotenebene (Abbildung 1-11).

Die Wechselwirkung der beiden $1s$ -Atomorbitale des Wasserstoffs ergibt also insgesamt zwei Molekülorbitale. Eines ist bindend und von niedrigerer Energie als die Ausgangsorbitale, das andere antibindend und von höherer Energie. Da das System insgesamt nur zwei Elektronen enthält, besetzen beide das Molekülorbital mit der geringeren Energie: die zwei-Elektronenbindung. Hieraus ergibt sich im Vergleich mit zwei isolierten Wasserstoffatomen ein Energiegewinn. Die Energiedifferenz entspricht der Bindungsstärke der H—H-Bindung. Dieses lässt sich schematisch durch ein Energiediagramm darstellen (Abbildung 1-12A).

Leicht ist auch zu verstehen, warum Wasserstoff als H_2 -Molekül, Helium jedoch in monoatomarer Form auftritt. Die Überlappung zweier vollständig gefüllter Atomorbitale, wie im He_2 mit insgesamt vier Elektronen, ergibt keinen Energiegewinn, da sowohl das bindende wie das antibindende Molekülorbital vollständig besetzt sind (Abbildung 1-12 B). Daher führt die Ausbildung einer He—He-Bindung nicht zu einer Verringerung der Gesamtenergie.

Bindungen entstehen durch Überlappung von Atomorbitalen: σ - und π -Bindungen

Die Aufspaltung der Energieniveaus bei der Wechselwirkung von Atomorbitalen ist ein allgemeines Phänomen, das sich nicht nur auf die $1s$ -Orbitale des Wasserstoffs, sondern auch auf andere Atomorbitale anwenden lässt. Normalerweise führt die Überlappung von n Atomorbitalen zu n Molekülorbitalen. Für eine einfache Zwei-Elektronen-Bindung ist $n = 2$, und die beiden Molekülorbitale sind bindend bzw. antibindend. Den Energie-

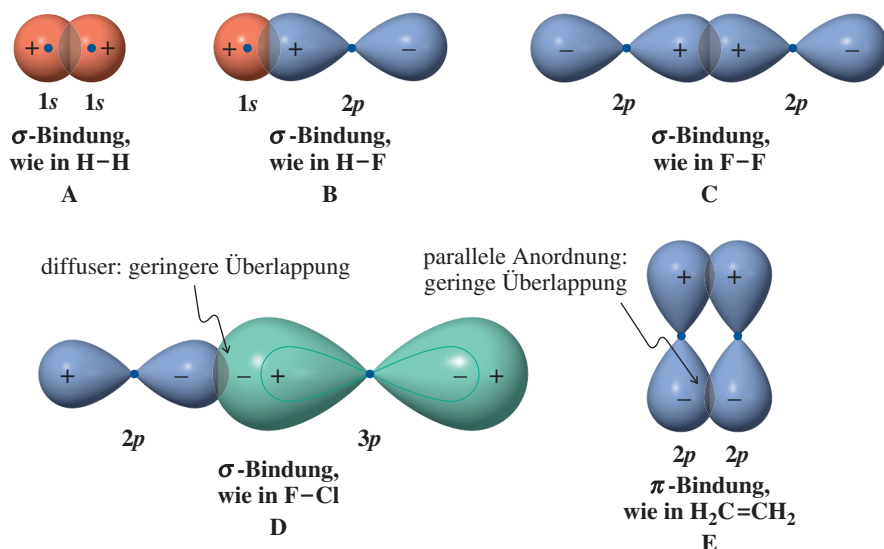


Abb. 1-13 Bindungen zwischen Atomorbitalen. (A) 1s und 1s (z. B. H₂), (B) 1s und 2p (z. B. HF), (C) 2p und 2p (z. B. F₂), (D) 2p und 3p (z. B. FCl) entlang der Kernverbindungsachse angeordnet, σ -Bindungen; (E) 2p und 2p senkrecht zur Kernverbindungsachse (z. B. H₂C=CH₂), eine π -Bindung. Die Verwendung von + und - zur Bezeichnung der In-Phase-Wechselwirkungen der Wellenfunktionen ist willkürlich. Beachten Sie in (D) die „Acht innerhalb der Acht“ der einen Hantelform und das diffusere Aussehen des 3p-Orbitals im Vergleich zum 2p-Orbital.

betrag, um den das bindende Niveau sinkt und das antibindende steigt, bezeichnet man als **Energieaufspaltung**. Sie ist ein Hinweis auf die Stärke der gebildeten Bindung und hängt von verschiedenen Faktoren ab. So ist die *Überlappung zwischen Orbitalen ähnlicher Größe und Energie am besten*. Demnach ist die Wechselwirkung zwischen zwei 1s-Orbitalen effektiver als zwischen einem 1s- und einem 3s-Orbital.

Auch *geometrische Faktoren* können den Grad der Überlappung beeinflussen. Dieser Punkt hat Bedeutung bei Orbitalen mit einer räumlichen Richtung, beispielsweise *p*-Orbitalen. Diese Orbitale können zwei Arten von Bindungen bilden: Eine, in der die Atomorbitale entlang der Kernverbindungsachse ausgerichtet sind (Teile A, B, C und D in Abbildung 1-13) und eine andere, in der sie senkrecht zu ihr stehen (Teil E). Die erste wird **sigma(σ)-Bindung**, die zweite **pi(π)-Bindung** genannt. Alle Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen sind σ -Bindungen, dagegen haben Doppel- und Dreifachbindungen auch π -Anteile, wie wir in Abschnitt 1.8 sehen werden.

Arbeiten mit den Konzepten: Orbitalaufspaltungsdiagramme

Erstellen Sie ein Molekülorbital- und Energieaufspaltungsdiagramm für die Bindung in He₂⁺. Ergibt sich eine bindende Wechselwirkung?

Strategie

Um die Molekülorbitale der Helium-Helium-Bindung zu erhalten, müssen wir zuerst die für die Überlappung geeigneten Atomorbitale herausfinden. Das Periodensystem (Tabelle 1-1) und das Aufbauprinzip sagen uns, dass das 1s-Orbital zu verwenden ist. Demnach entsteht eine Bindung zwischen zwei Heliumatomen auf die gleiche Weise wie zwischen zwei H-Atomen (Abbildung 1-11), nämlich durch Überlappung von zwei 1s-Atomorbitalen.

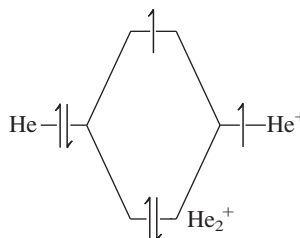
Lösung

Die In-Phase-Wechselwirkung führt zu einem (relativ zum ursprünglichen 1s-Orbital) energieärmeren bindenden Molekülorbital. Durch die Außer-Phase-Wechselwirkung entsteht ein energiereicheres antibindendes Molekülorbital. Das resultierende Energie-diagramm entspricht im Wesentlichen dem in Abbildung 1-12A und B, außer dass He₂⁺ nur drei Elektronen enthält.

Das Aufbauprinzip schreibt vor, „von unten aufzufüllen“. Folglich werden das niedrigere Energieniveau mit zwei (bindenden) Elektronen und das höhere Energieniveau

Übung 1-14

mit einem (antibindenden) Elektron besetzt.



Insgesamt ergibt sich eine bindende Wechselwirkung (im Gegensatz zu neutralem He₂, Abbildung 1-12B). Das zeigt sich auch daran, dass He₂⁺ tatsächlich durch elektrische Entladung von He⁺ mit He hergestellt werden kann.

Übung 1-15

Versuchen Sie es selbst

Erstellen Sie ein Molekülorbital- und Energieaufspaltungsdiagramm für die Bindung in LiH. Ergibt sich eine bindende Wechselwirkung? (**Achtung:** Die Energien der überlappenden Orbitale sind in diesem Fall nicht gleich. **Hinweis:** Schlagen Sie Abschnitt 1.6 nach, speziell den Teil über das Aufbauprinzip. Welche Elektronenkonfigurationen haben Li und H? Die Energieaufspaltung zwischen Orbitalen verschiedener Energien erfolgt so, dass das höher liegende Niveau nach oben, das niedrigere nach unten verschoben wird.)

Bei unserer Beschreibung der chemischen Bindung haben wir schon einen weiten Weg zurückgelegt. Wir haben mit einer Beschreibung der ionischen Bindung auf der Basis von Coulomb-Kräften begonnen, haben dann den Begriff der Kovalenz und des gemeinsamen Elektronenpaars eingeführt und sind schließlich zu einem quantenmechanischen Modell gelangt. Bindungen entstehen in diesem Modell durch Überlappung von Atomorbitalen. Die beiden bindenden Elektronen besetzen das bindende Molekülorbital. Da dieses eine geringere Energie als die beiden Ausgangsorbitale besitzt, wird Energie bei der Entstehung einer chemischen Bindung frei. Die so freigesetzte Energiemenge steht in engem Zusammenhang zur Stärke der chemischen Bindung.

1.8 Hybridorbitale: Bindungen in komplizierten Molekülen

Als nächstes wollen wir Bindungsschemata komplexere Moleküle mit Hilfe von quantenmechanischen Überlegungen zeichnen. Wie lassen sich lineare (wie in BeH₂), trigonale (wie in BH₃) und tetraedrische Moleküle (wie in CH₄) mit Hilfe von Atomorbitalen konstruieren?

Wir betrachten das Molekül Berylliumhydrid, BeH₂. Beryllium hat zwei Elektronen im 1s-Orbital und zwei Elektronen im 2s-Orbital. Diese Anordnung ohne ungepaarte Elektronen scheint keine Bindung zu ermöglichen. Es genügt jedoch ein relativ kleiner Energieaufwand, um ein Elektron vom 2s-Orbital in eines der 2p-Niveaus anzuheben (Abbildung 1-14) – Energie, die durch eine spätere Bindungsbildung leicht kompensiert wird. Die 1s²2s¹2p¹-Konfiguration enthält nun zwei einfach besetzte Atomorbitale, die für eine bindende Überlappung zur Verfügung stehen.

Man könnte annehmen, dass die Bindungsbildung in BeH₂ durch Überlappung des Be-2s-Orbitals mit dem 1s-Orbital des einen H-Atoms und des Be-2p-Orbitals mit dem zweiten H-Atom erfolgt (Abbildung 1-15). Dadurch sind zwei verschiedene Bindungen mit unterschiedlicher Länge zu erwarten, und das Molekül wäre wohl gewinkelt. Aufgrund der Elektronenabstoßung sollten Verbindungen wie BeH₂ jedoch *lineare* Struktur

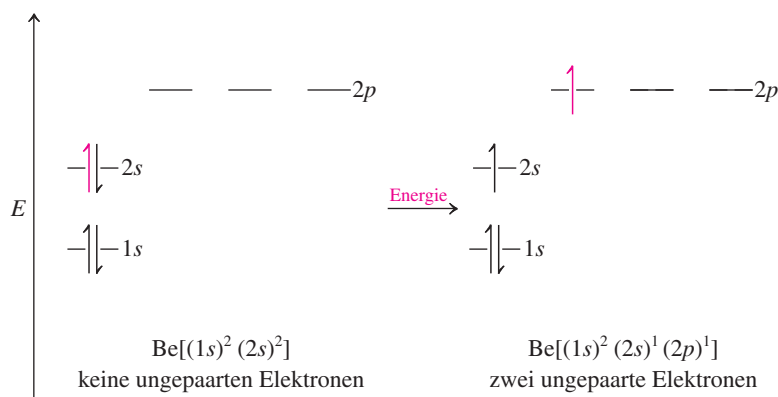


Abb. 1-14 Anhebung (Promotion) eines Elektrons des Berylliums zur Verwendung von zwei Valenzelektronen zur Bindungsbildung.

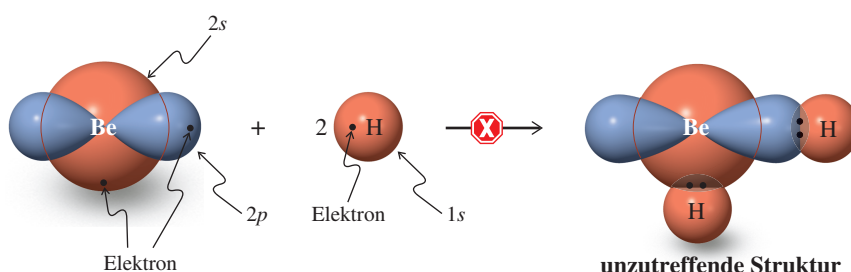


Abb. 1-15 Mögliche, jedoch unzutreffende Beschreibung der Bindung im BeH_2 über ein $2s$ und ein $2p$ -Orbital des Berylliums. Die Knotenebene im $2s$ -Orbital ist nicht eingezeichnet, die beiden anderen leeren p -Orbitale und das gefüllte $1s$ -Orbital mit niedrigerer Energie sind der Deutlichkeit wegen fortgelassen. Die Valenzelektronen sind durch Punkte eingezeichnet.

haben (Abschnitt 1.3). Untersuchungen an ähnlichen Verbindungen bestätigen diese Annahme und zeigen zudem, dass die Bindungen zu Beryllium *gleich* lang sind.¹⁵⁾

***sp*-Hybridisierung führt zu linearen Strukturen**

Wie lässt sich diese Geometrie mit Hilfe von s - und p -Orbitalen erklären? Zur Beantwortung dieser Frage benutzen wir einen quantenmechanischen Ansatz, der als **Hybridisierung von Orbitalen** bezeichnet wird.

Ebenso wie sich Atomorbitale verschiedener Atome mathematisch durch Linearkombination in Molekülorbitale überführen lassen, kann man auch Atomorbitale *desselben* Atoms durch mathematische Operationen in **Hybridorbitale** überführen. Beim Beryllium entstehen durch geeignete Kombination oder Mischung der $2s$ - und einer $2p$ -Funktion zwei neue Hybride, die sogenannten sp -Orbitale, die 50% s - und 50% p -Charakter haben. Durch diese Mischung erfolgt eine räumliche Umorientierung der Orbitallappen, wie in Abbildung 1-16 gezeigt.

Die größeren Orbitallappen, die sogenannten Vorderlappen, bilden miteinander einen Winkel von 180° . Daneben entstehen noch zwei kleinere Hinterlappen (jeweils einer für jeden sp -Hybrid) mit entgegengesetztem Vorzeichen. Die beiden übrigen p -Orbitale bleiben unverändert.

Durch Überlappung der sp -Hybridorbitale mit den beiden Wasserstoff- $1s$ -Orbitalen entsteht dann das lineare BeH_2 . Der Bindungswinkel von 180° , der aus dieser Hybridisierung resultiert, minimiert die gegenseitige Abstoßung der Elektronen. Die vergrößerten Vorderlappen der Hybridorbitale überlappen auch besser als die Lappen nicht hybridisierter Orbitale; das Ergebnis ist eine Energieverminderung aufgrund besserer Orbitalüberlappung.

Man beachte: Durch die Hybridisierung ändert sich die Gesamtzahl der für die Bindung zur Verfügung stehenden Orbitale nicht. Die Hybridisierung der vier Orbitale von

15) Diese Annahmen lassen sich für BeH_2 selbst nicht prüfen, da es als komplexes Netzwerk aus Be- und H-Atomen vorliegt. Dagegen existieren

BeF_2 und $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ in der Gasphase als direkte Moleküle und haben die angenommenen Strukturen.

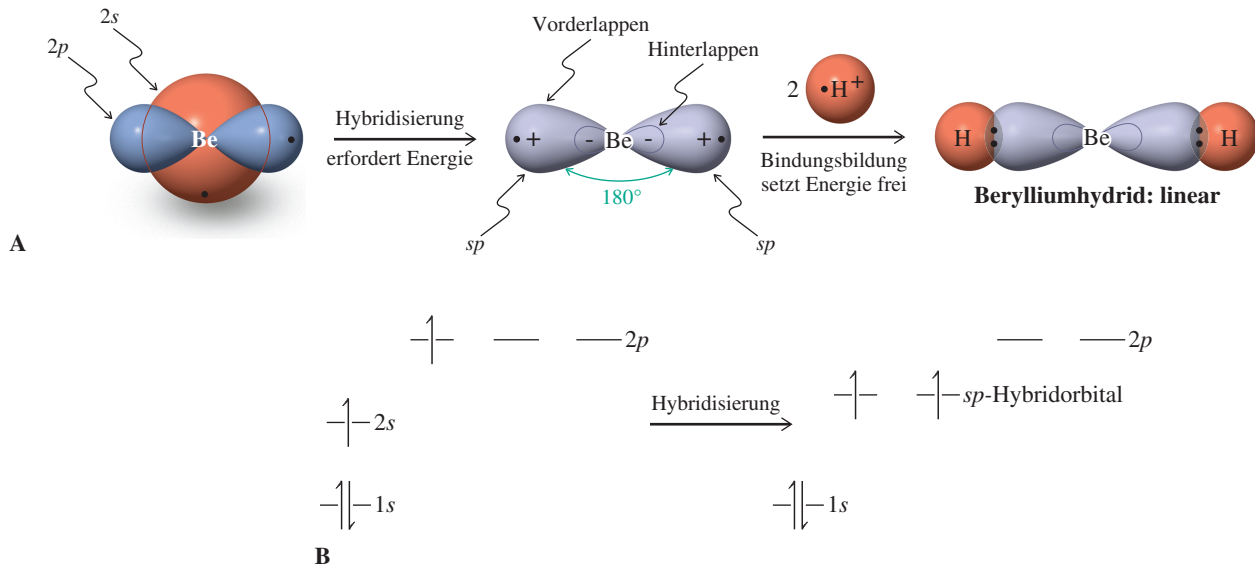


Abb. 1-16 Modell der Hybridisierung in Beryllium mit zwei sp -Hybridorbitalen. (A) Die entstehende Bindung verleiht BeH_2 eine lineare Struktur. Die zwei verbleibenden p -Orbitale und das s -Orbital wurden für einen besseren Überblick weggelassen. Das Vorzeichen der Wellenfunktion für die großen sp -Orbital-Lappen ist dem für die kleinen Lappen entgegengesetzt. (B) Die Orbitalbesetzung ändert sich im Zuge der Hybridisierung. Das $2s$ -Orbital und ein $2p$ -Orbital verschmelzen zu zwei sp -Hybrid-Orbitalen mit dazwischen liegender Energie. Die Energien des $1s$ -Orbitals und des verbleibenden $2p$ -Orbitals bleiben gleich.

Beryllium liefert einen neuen Satz aus vier Orbitalen: zwei sp -Hybridorbitale und zwei im Wesentlichen unveränderte $2p$ -Orbitale. Wir werden bald sehen, dass Kohlenstoff sp -Hybridorbitale zur Bildung von Dreifachbindungen nutzt.

sp^2 -Hybridorbitale bilden trigonale Strukturen

Als nächstes wollen wir ein Element im Periodensystem mit drei Valenzelektronen betrachten. Welches Bindungsschema können wir für Boran, BH_3 , ableiten?

Die Anhebung eines $2s$ -Elektrons im Boratom in eines der $2p$ -Niveaus führt zu drei einfach besetzten Atomorbitalen (ein $2s$, zwei $2p$), die für die Bildung von drei Bindun-

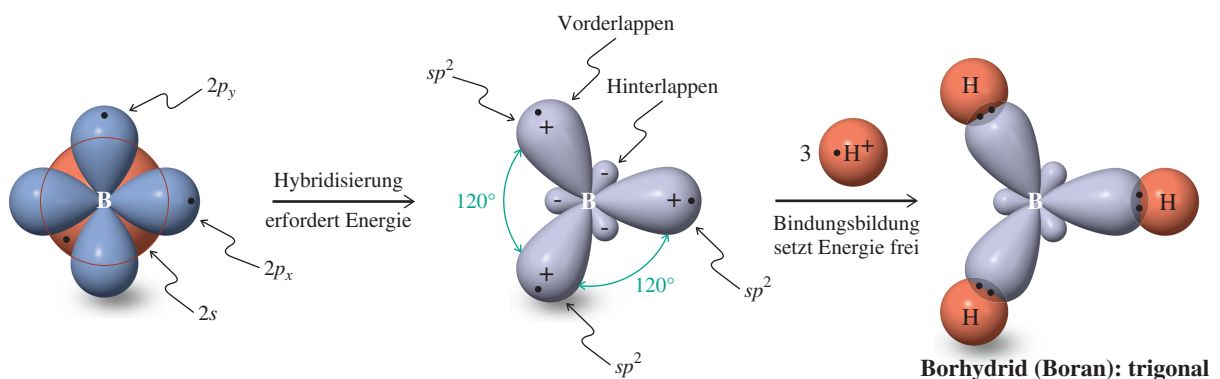


Abb. 1-17 Durch Hybridisierung im Boratom entstehen drei sp^2 -Hybridorbitale. Die daraus resultierende Bindung verleiht BH_3 eine trigonal-planare Struktur. Die drei Vorderlappen haben das gleiche Vorzeichen, das der Hinterlappen ist umgekehrt. Das verbleibende p -Orbital (p_z) steht senkrecht zur Molekülebene (d. h. zur Papierebene; ein p_z -Lappen befindet sich über, der andere unter dieser Ebene) und wurde hier weggelassen. Analog zu Abbildung 1-16B enthält das Energiediagramm des hybridisierten Boratoms neben dem vollständig besetzten $1s$ -Orbital drei einfach besetzte, energiegleiche sp^2 -Niveaus sowie ein unbesetztes $2p$ -Niveau.

gen benötigt werden. Durch Mischen dieser Atomorbitale entstehen *drei* neue Hybridorbitale, die man als sp^2 bezeichnet, um so ihre Zusammensetzung aus Atomorbitalen anzugeben: 67 % p und 33 % s (Abbildung 1-17). Das dritte p -Orbital bleibt unverändert, so dass die Gesamtzahl der Orbitale gleich bleibt – nämlich vier.

Die Vorderlappen der drei sp^2 -Orbitale des Boratoms überlappen mit den jeweiligen $1s$ -Orbitalen der Wasserstoffatome zu trigonal-planarem BH_3 . Auch hier verringert die Hybridisierung die Elektronenabstoßung und verbessert die Überlappung, was zu stärkeren Bindungen führt. Das übrige, unveränderte p -Orbital steht senkrecht zur Ebene der sp^2 -Hybridorbitale. Es ist unbesetzt und nicht signifikant an der Bindung beteiligt.

Das BH_3 -Molekül ist mit dem Methyl-Kation, CH_3^+ , **isoelektronisch**, das bedeutet, dass es dieselbe Anzahl von Elektronen hat. Die Bindung im CH_3^+ erfolgt ebenfalls über drei sp^2 -Hybridorbitale, und wie wir bald sehen werden, lassen sich Doppelbindungen am Kohlenstoffatom ebenfalls unter Benutzung von sp^2 -Hybriden beschreiben.

sp^3 -Hybridisierung in gesättigten Kohlenstoffverbindungen: Methan hat eine tetraedrische Struktur

Nun wollen wir das Element betrachten, an dessen Bindungen wir am meisten interessiert sind, den Kohlenstoff. Kohlenstoff hat die Elektronenkonfiguration $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$, mit zwei ungepaarten $2p$ -Elektronen. Die Anhebung eines Elektrons vom $2s$ - auf das unbesetzte $2p$ -Niveau ergibt vier einfach besetzte Orbitale, die für eine Bindung zur Verfügung stehen. Wir wissen, dass die tetraedrische Raumanordnung der vier C—H-Bindungen von Methan die Elektronenabstoßung minimiert (Abschnitt 1.3). Um diese Geometrie zu erreichen, ist das $2s$ -Orbital des Kohlenstoffatoms mit *allen drei* $2p$ -Orbitalen hybridisiert, so dass *vier* äquivalente sp^3 -Orbitale mit Tetraedersymmetrie entstehen, wo-

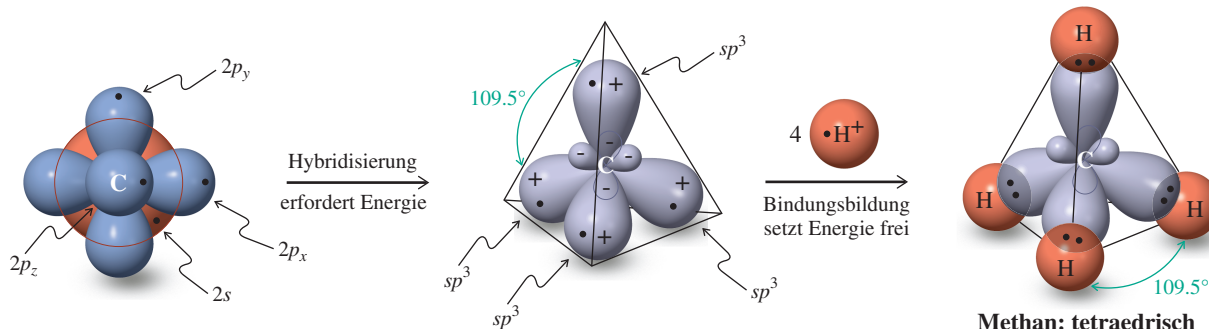


Abb. 1-18 Die Hybridisierung im Kohlenstoffatom führt zu vier sp^3 -Hybriden, deren Bindung CH_4 und andere Kohlenstoffverbindungen mit Tetraederstruktur ergeben. Das Vorzeichen der kleinen Hinterlappen der sp^3 -Hybride ist dem der Vorderlappen entgegengesetzt. Analog zu Abbildung 1-16B enthält das Energiediagramm des sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms außer dem vollständig besetzten $1s$ -Orbital vier einfach besetzte, energiegeliche sp^3 -Niveaus.

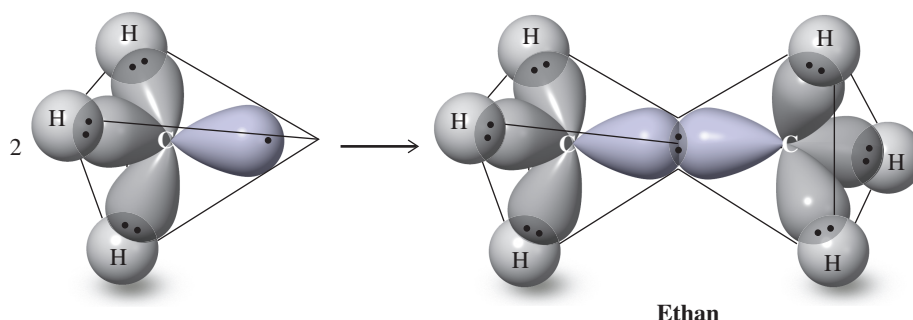


Abb. 1-19 Ausbildung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung im Ethan durch Überlappung zweier sp^3 -Orbitale.

von jedes 75 % p - und 25 % s -Charakter hat und mit einem Elektron besetzt ist. Durch Überlappung mit vier $1s$ -Orbitalen von Wasserstoffatomen entsteht Methan, das vier gleiche C—H-Bindungen und den für einen Tetraeder typischen HCH-Bindungswinkel von 109.5° aufweist (Abbildung 1-18).

Jede Kombination aus Atom- und Hybridorbitalen kann durch Überlappung Bindungen bilden. Beispielsweise können sich die vier sp^3 -Orbitale des Kohlenstoffatoms mit den $3p$ -Orbitalen von vier Chloratomen zu Tetrachlormethan, CCl_4 , verbinden. Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen entstehen durch Überlappung von Hybridorbitalen. In Ethan, CH_3-CH_3 (Abbildung 1-19) wird diese Bindung von zwei sp^3 -Hybriden (einer von jeder CH_3 -Einheit) gebildet. Jedes Wasserstoffatom in Methan und Ethan kann durch eine CH_3 - oder eine andere Gruppe ersetzt werden, so dass sich neue Kombinationen ergeben.

Hybridorbitale können freie Elektronenpaare enthalten: Ammoniak und Wasser

Mit welchen Typen von Orbitalen lässt sich nun die Bindung im Ammoniak- und im Wassermolekül beschreiben (vgl. Übung 1-5)? Lassen Sie uns mit dem Ammoniak beginnen. Aus der Elektronenkonfiguration des Stickstoffs, $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^3$, ergibt sich dessen Dreibindigkeit, drei kovalente Bindungen sind zur Erreichung eines Elektronenoktetts nötig. Wir könnten für die Überlappung p -Orbitale nutzen, wobei das nichtbindende Elektronenpaar im $2s$ -Niveau verbliebe. Allerdings würde die Elektronenabstoßung bei dieser Anordnung nicht minimiert. Die beste Lösung ist wieder eine sp^3 -Hybridisierung. Drei der sp^3 -Orbitale werden für Bindungen zu den Wasserstoffatomen verwendet, das vierte enthält das freie Elektronenpaar. Die HNH-Bindungswinkel (107.3°) in Ammoniak sind fast tetraedrisch (Abbildung 1-20). Dabei bewirkt das freie Elektronenpaar, dass der Bindungswinkel in NH_3 etwas kleiner ist als der ideale Tetraederwinkel von 109.5° . Da es nicht gemeinsam genutzt wird, befindet es sich relativ nahe am Stickstoffatom und übt eine stärkere Abstoßung auf die Elektronen in den Bindungen zu Wasserstoff aus, so dass die beobachtete Winkelverkleinerung resultiert.

Die Bindung in Wasser lässt sich prinzipiell ebenfalls mit einer formalen sp^3 -Hybridisierung des Sauerstoffatoms beschreiben. Allerdings ist der Energieaufwand in diesem Fall zu groß (s. Übung 1-17). Dennoch können wir der Einfachheit halber das Bild von Ammoniak wie in Abbildung 1-20 auf Wasser mit einem HOH-Bindungswinkel von 104.5° übertragen.

Im Ethen (Ethylen) und im Ethin (Acetylen) liegen π -Bindungen vor

Die Doppelbindung in Alkenen wie dem Ethen (Ethylen) sowie die Dreifachbindung in Alkinen wie dem Ethin (Acetylen) sind auf die sp^2 - bzw. die sp -Hybridisierung von Kohlenstoffatomen zurückzuführen. Alle σ -Bindungen im Ethen werden von sp^2 -Hybridorbi-

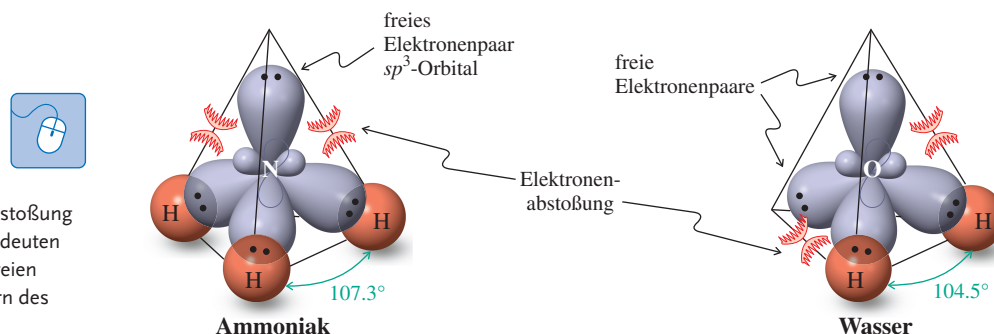


Abb. 1-20 Bindung und Elektronenabstoßung in Ammoniak und Wasser. Die Bögen deuten eine verstärkte Abstoßung durch die freien Elektronenpaare, die sich dicht am Kern des Zentralatoms befinden, an.

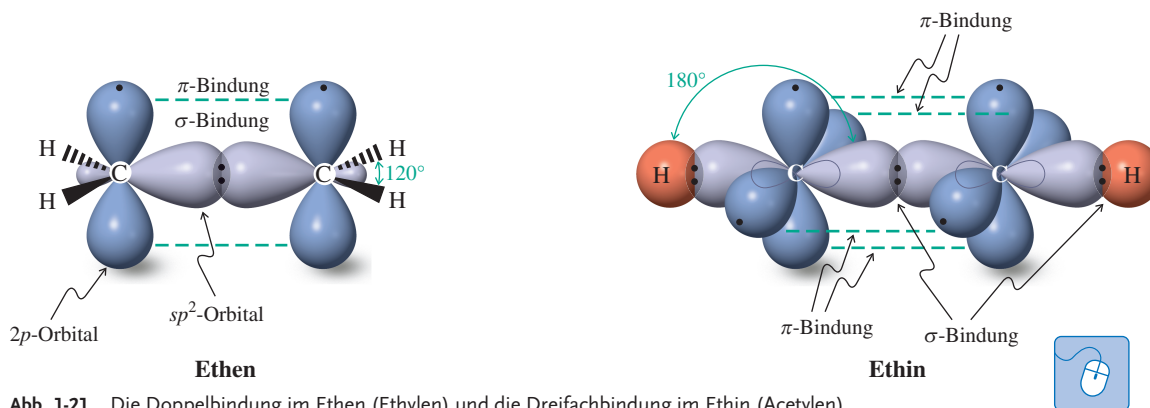


Abb. 1-21 Die Doppelbindung im Ethen (Ethylen) und die Dreifachbindung im Ethin (Acetylen).

talen aufgebaut: Csp^2-Csp^2 für die C-C-Bindung und Csp^2-H1s zur Bindung der vier Wasserstoffatome (Abbildung 1-21). Im Gegensatz zu BH_3 , das ein leeres p -Orbital aufweist, sind die beiden verbleibenden p -Orbitale im Ethen jeweils einfach besetzt, so dass sie unter Bildung einer π -Bindung überlappen (vgl. Abbildung 1-13E). Im Ethin wird das σ -Gerüst durch Bindungen aus Csp -Hybridorbitalen aufgebaut. Es verbleiben an beiden Kohlenstoffatomen je zwei zueinander senkrecht stehende einfach besetzte p -Orbitale, die zu zwei π -Bindungen überlappen (Abbildung 1-21).

Zeichnen Sie ein Schema für die Hybridisierung und Bindung im Methyl-Kation, CH_3^+ , und im Methyl-Anion, CH_3^- .

Übung 1-16

Arbeiten mit den Konzepten: Die Orbitalüberlappung in Wasser

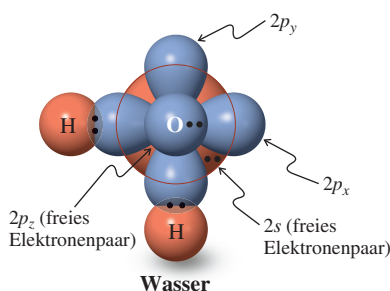
Es war zwar praktisch, Wasser mit einem sp^3 -hybridisierten Sauerstoffatom zu beschreiben, aber die Hybridisierung ist ungünstiger als die des C-Atoms in Methan und des N-Atoms in Ammoniak. Der Grund dafür ist, dass der Energieunterschied zwischen dem $2s$ -Orbital und den p -Orbitalen des O-Atoms nun so groß ist, dass der Energieaufwand für die Hybridisierung nicht mehr durch die kleinere Zahl von Bindungen zu H-Atomen (zwei statt vier bzw. drei) ausgeglichen werden kann. Stattdessen nutzt das Sauerstoffatom (im Wesentlichen) nicht hybridisierte Orbitale. Warum ist der Energieabstand zwischen dem $2s$ -Orbital und den p -Orbitalen im O-Atom größer? (**Hinweis:** Wenn Sie im Periodensystem waagrecht von C zu F übergehen, nimmt die positive Kernladung stetig zu. Welchen Einfluss dies auf die Energien der Orbitale hat, können Sie am Ende von Abschnitt 1.6 nachlesen.)

Warum sollte sich dieser Effekt nachteilig auf die Hybridisierung auswirken? Denken Sie über diese Fragen nach und zeichnen Sie anschließend eine Darstellung der Orbitale eines nicht hybridisierten O-Atoms und ihrer Bindung in Wasser. Erklären Sie den HOH-Bindungswinkel von 104.5° anhand der Elektronenabstoßung.

Strategie

Für die intraatomare Überlappung von Orbitalen bei einer Hybridisierung gelten die gleichen Einflüsse wie für die Qualität einer Bindung, die durch interatomare Orbitalüberlappung gebildet wird: Die Überlappung ist zwischen Orbitalen ähnlicher Größe und Energie am besten. Zudem unterliegt die Bindung geometrischen Zwängen bedingt durch das Molekül mit dem hybridisierten Atom (s. auch Aufgabe 48). In der Reihe Methan, Ammoniak, Wasser und Fluorwasserstoff werden die kugelsymmetrischen $2s$ -Orbitale wegen der steigenden Kernladung verglichen mit den entsprechenden p -Orbitalen immer energieärmer. Diese Tendenz lässt sich verstehen, wenn man sich die Elektronen in ihren jeweiligen Orbitalen vorstellt: Elektronen, die sich relativ nahe am Kern befinden ($2s$), werden zunehmend fester gehalten als solche, die weiter entfernt sind ($2p$). Bei den Atomen rechts von N im Periodensystem macht dieser Energieunterschied eine Hybridisierung der Orbitale schwierig, weil dadurch die $2s$ -Elektronen weiter vom

Übung 1-17



Übung 1-18

Kern entfernt werden. Die Verringerung der Elektronenabstoßung durch Hybridisierung wird so durch den Aufwand an Coulomb-Energie aufgehoben. Dennoch können wir ein vernünftiges Überlappungsbild zeichnen.

Lösung

Wir verwenden die beiden einfach besetzten p -Orbitale des Sauerstoffatoms für eine Überlappung mit den $1s$ -Orbitalen der beiden Wasserstoffatome (s. Rand). In dieser Darstellung besetzen die beiden freien Elektronenpaare ein p - und das $2s$ -Orbital.

Warum beträgt der Bindungswinkel in Wasser dann nicht 90° ? Nun, das Coulomb-Gesetz (Elektronenabstoßung) gilt weiter – mit oder ohne Hybridisierung. Die beiden bindenden Elektronenpaare vergrößern demzufolge ihren Abstand durch Aufweitung des Bindungswinkels bis zu dem gemessenen Wert.

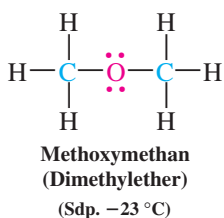
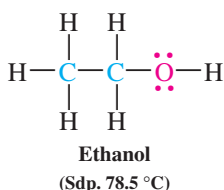
Versuchen Sie es selbst

Übertragen Sie die Darstellung für Wasser in der vorherigen Übung auf die Bindung in HF, die ebenfalls nicht hybridisierte Orbitale nutzt.

Wir fassen zusammen: Um in dreiatomigen und größeren Molekülen die Elektronenabstoßung zu minimieren und die Bindung zu stärken, wenden wir das Konzept der Hybridisierung von Atomorbitalen an und gelangen zu Orbitalen mit geeigneter Form. Kombinationen aus s - und p -Orbitalen ergeben Hybridorbitale. So entstehen durch Mischen eines $2s$ - und eines $2p$ -Orbitals zwei lineare sp -Hybridorbitale, die beiden übrigen p -Orbitale bleiben unverändert. Die Kombination von einem $2s$ -Orbital mit zwei p -Orbitalen ergibt drei sp^2 -Hybridorbitale, die in trigonalen Molekülen genutzt werden. Schließlich führt das Mischen des $2s$ -Orbitals mit allen drei p -Orbitalen zu den vier sp^3 -Hybridorbitalen, die für die Geometrie um ein tetraedrisches Kohlenstoffatom ursächlich sind.

1.9 Strukturen und Formeln organischer Moleküle

Ethanol und Methoxymethan: Zwei Isomere



Mit einem guten Wissen über die Natur der Bindung können wir lernen, wie Chemiker die Identität von organischen Verbindungen bestimmen und ihre Strukturen darstellen. Unterschätzen Sie nicht die Bedeutung, die dem Zeichnen von Strukturen zukommt! Nachlässigkeit beim Zeichnen von Molekülformeln ist die Ursache vieler Fehler in der chemischen Literatur und – vielleicht noch aktueller – bei Prüfungen in organischer Chemie.

Die Identität einer Verbindung wird durch Bestimmung ihrer Struktur ermittelt

Zur Bestimmung der Molekülstruktur steht Chemikern in der organischen Chemie eine Reihe von Methoden zur Verfügung. Die **Elementaranalyse** liefert **empirische Formeln (Summenformeln)**, die Arten und Verhältnisse der Elemente in einem Molekül angeben. Im Allgemeinen müssen aber weitere Methoden angewendet werden, um die Molekülformel zu bestimmen und zwischen Strukturalternativen zu unterscheiden. Beispielsweise entspricht die Summenformel $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ *zwei* bekannten Substanzen: Ethanol und Methoxymethan (Dimethylether). Sie lassen sich anhand ihrer physikalischen Eigenschaften unterscheiden, z. B. ihrer Schmelz- und Siedepunkte (Sdp.), Brechungsindizes, Dichten usw. Ethanol ist bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit (Sdp. 78.5°C), die im Labor und in der Industrie häufig als Lösungsmittel verwendet wird und auch ein Bestandteil alkoholischer Getränke ist. Methoxymethan ist dagegen ein Gas (Sdp. -23°C), das als Kühlmittel Verwendung findet. Beide Verbindungen unterscheiden sich auch in anderen physikalischen und in chemischen Eigenschaften. Verbindungen wie diese mit

der gleichen Summenformel, aber unterschiedlicher Reihenfolge (**Konnektivität**) bei der Verknüpfung der Atome werden als **Konstitutions-** oder **Strukturisomere** bezeichnet (s. auch Exkurs 1-1).

Zeichnen Sie die beiden Konstitutionsisomere der Summenformel C_4H_{10} mit allen Atomen und ihren Bindungen.

Zwei natürlich vorkommende Substanzen veranschaulichen die biologischen Folgen solcher Strukturunterschiede: Prostacyclin I_2 verhindert, dass das Blut innerhalb des Kreislaufsystems gerinnt. Thromboxan A_2 wird bei einer Blutung freigesetzt und *induziert* die Aggregation der Blutplättchen, so dass sich die Verletzung durch Blutpfropfen schließt. Es erscheint kaum glaublich, dass diese Verbindungen Konstitutionsisomere sind (beide haben die Summenformel $C_{20}H_{32}O_5$) und nur relativ kleine Konnektivitätsunterschiede haben. Tatsächlich sind sie so nahe verwandt, dass sie im Körper aus einer gemeinsamen Vorstufe synthetisiert werden (Näheres in Abschnitt 19.13).

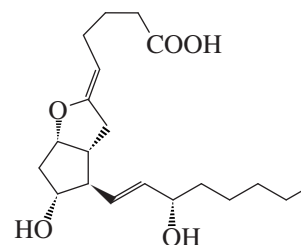
Nachdem eine natürlich vorkommende oder durch eine Reaktion synthetisierte Verbindung isoliert wurde, kann der Chemiker versuchen, sie zu identifizieren, indem er ihre Eigenschaften mit denen bekannter Stoffe vergleicht. Wenn die zu untersuchende Substanz aber neu ist, verlangt die Strukturaufklärung andere Methoden, bei denen es sich meistens um verschiedene Arten der Spektroskopie handelt. Auf diese Methoden wird in späteren Kapiteln näher eingegangen.

Die umfassendsten Methoden zur Strukturbestimmung sind die Röntgenbeugung von Einkristallen und die Elektronenbeugung sowie die Mikrowellenspektroskopie von Gasen. Diese Verfahren lassen die genaue Position jedes Atoms erkennen, als würde man es unter sehr starker Vergrößerung betrachten. Die strukturellen Einzelheiten der Isomere Ethanol und Methoxymethan, die auf diese Weise erkennbar werden, sind in Abbildung 1-22A und B als Kugel-Stab-Modelle dargestellt. Beachten Sie die tetraedrische Bindung um die Kohlenstoffatome und die gewinkelte Anordnung der Bindungen zum Sauerstoffatom, die der in Wasser ähnelt. Ein genaueres Bild von der relativen Größe der einzelnen Atome in Methoxymethan gibt das Kalottenmodell in Abbildung 1-22C.

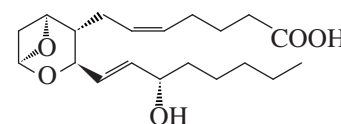
Die dreidimensionale Darstellung von organischen Molekülen ist zum Verständnis ihrer Strukturen und oft auch ihrer Reaktivitäten unerlässlich. Vielleicht finden Sie es schwierig, sich die räumlichen Anordnungen der Atome selbst in sehr einfachen Systemen vorzustellen. Dann kann ein Molekülbaukasten eine gute Hilfe sein.

Bauen Sie mit einem Molekülbaukasten Modelle der beiden Isomere mit der Summenformel C_4H_{10} .

Übung 1-19



Prostacyclin I_2



Thromboxan A_2

Übung 1-20

Molekülstrukturen werden durch verschiedene Arten von Formeln dargestellt

Die Darstellung von Molekülstrukturen wurde zuerst in Abschnitt 1.4 angesprochen, der Regeln zum Zeichnen von Lewis-Formeln behandelte. Wir haben gelernt, dass bin-

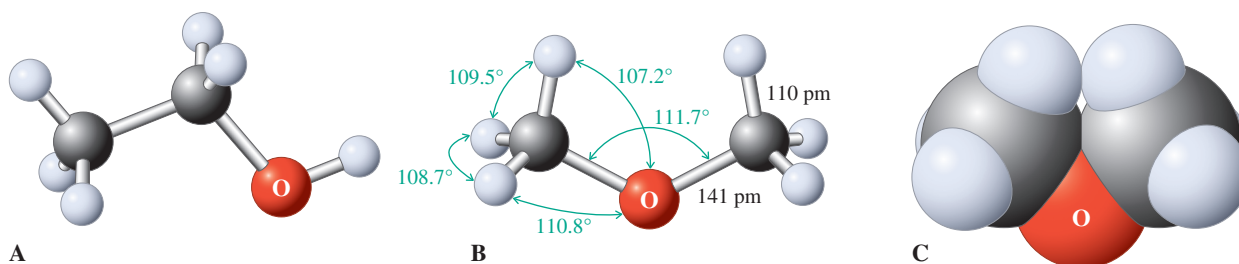
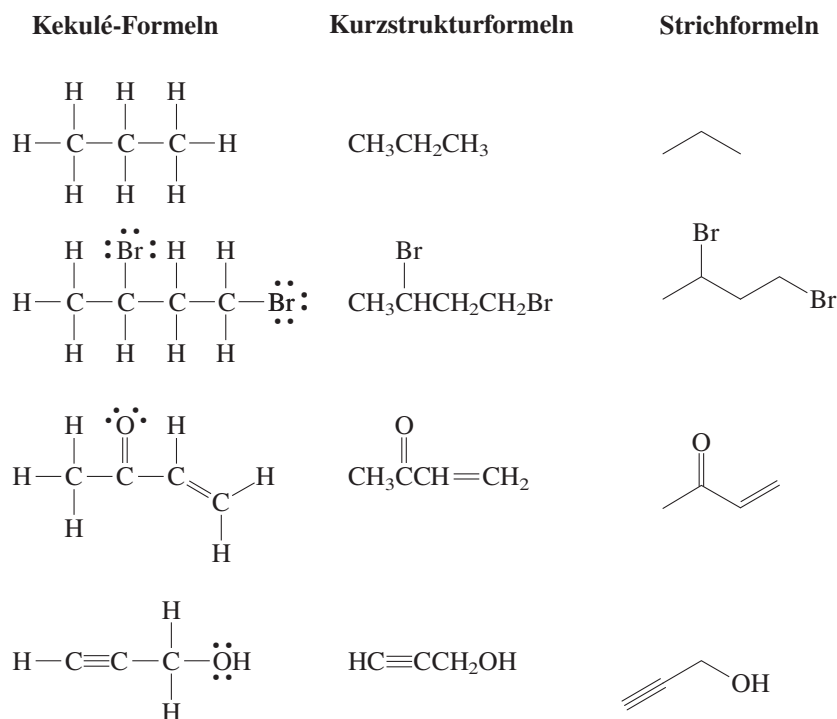


Abb. 1-22 Dreidimensionale Darstellungen von (A) Ethanol und (B) Methoxymethan als Kugel-Stab-Modelle. Bindungslängen sind in pm, Bindungswinkel in Grad angegeben. (C) Kalottenmodell von Methoxymethan, das die effektive Größe der „Elektronenwolken“ um die einzelnen Atomkerne berücksichtigt.

dende und nichtbindende Elektronen als Punkte dargestellt werden. Eine Vereinfachung ist die Strichdarstellung (Kekulé-Struktur), bei der freie Elektronenpaare (wenn vorhanden) wieder als Punkte angefügt werden. Um das noch weiter zu vereinfachen, benutzen Chemiker **Kurzstrukturformeln**, in denen die meisten Einfachbindungen und freien Elektronenpaare weggelassen werden. Dabei wird die Hauptkohlenstoffkette waagrecht gezeichnet, die daran gebundenen Wasserstoffatome stehen gewöhnlich rechts vom zugehörigen Kohlenstoffatom. Weitere Gruppen (die **Substituenten** an der Hauptkette) werden durch senkrechte Striche angefügt.

Die rationellste Darstellung ist die **Strichformel**. Sie stellt das Kohlenstoffgerüst durch Zickzacklinien dar, wobei alle Wasserstoffatome weggelassen werden. Jede unsubstituierte Endposition ist eine Methylgruppe, jede Spitze ein Kohlenstoffatom und alle nicht näher bezeichneten Valenzen werden als gesättigt durch Einfachbindungen zu Wasserstoff betrachtet.



Übung 1-21

Zeichnen Sie Kurzstruktur- und Strichformeln für jedes C_4H_{10} -Isomer.

Abbildung 1-22 macht auf eine Schwierigkeit aufmerksam: Wie können wir die dreidimensionalen Strukturen von organischen Molekülen genau, effizient und in Übereinstimmung mit allgemein akzeptierten Regeln zeichnen? Für tetraedrische Kohlenstoffatome wird das Problem durch die Verwendung von **Keilstrichformeln** gelöst. Bei dieser Darstellung wird die Hauptkohlenstoffkette zickzackförmig gezeichnet und nun als *in der Papierebene* liegend definiert. Jede Spitze (Kohlenstoffatom) wird dann mit zwei weiteren Linien verbunden, einem gestrichelten Keil und einem Vollkeil, die von der Kette wegzeigen. Diese Keile stehen für die beiden übrigen Bindungen an das Kohlenstoffatom: Der gestrichelte Keil entspricht der Bindung, die *unter der Papierebene* liegt, der Vollkeil steht für die Bindung, die *über der Papierebene* liegt (Abbildung 1-23). Substituenten werden an die entsprechenden Endpositionen gesetzt. Diese Darstellung wird auf Moleküle jeder Größe angewendet, sogar auf Methan (s. Abbildung 1-23B–E). Der Einfachheit halber bezeichnen wir die beiden Bindungsarten als „gestrichelt-keilförmig“ (statt „gestrichelt-keilförmig“) und „keilförmig“ (statt „vollkeilförmig“).

Übung 1-22

Zeichnen Sie Keilstrichformeln für jedes C_4H_{10} -Isomer.

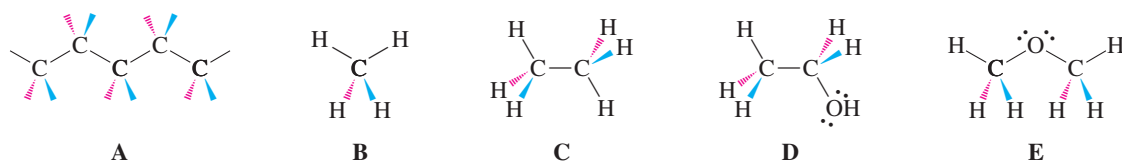


Abb. 1-23 Keilstrichformeln (gestrichelte Keile rot, Vollkeile blau) für (A) eine Kohlenstoffkette, (B) Methan, (C) Ethan, (D) Ethanol und (E) Methoxymethan. Durch einfache Striche verknüpfte Atome liegen in der Papierebene, Gruppen am Ende der gestrichelten Keile liegen unter dieser Ebene, Gruppen am Ende ausgefüllter Keile darüber.

Wir fassen zusammen: Die Bestimmung organischer Strukturen beruht auf der Anwendung mehrerer experimenteller Methoden, darunter der Elementaranalyse und verschiedener Arten der Spektroskopie. Molekülmodelle dienen der Veranschaulichung räumlicher Anordnungen der Atome in den Strukturen. Kurzstruktur- und Strichformeln sind hilfreich zum Zeichnen zweidimensionaler Moleküldarstellungen, mit Keilstrichformeln lassen sich Atome und Bindungen dagegen dreidimensional darstellen.

Im Überblick

Was haben wir bis hierher gelernt und wie geht es weiter?

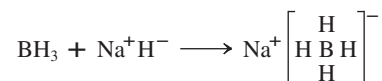
Vieles von dem Wissen aus diesem einleitenden Kapitel ist Ihnen vermutlich schon bekannt aus den Grundlagen der Chemie oder sogar aus der Oberstufe, vielleicht auch aus einem anderen Kontext. Es ging hier darum, dieses Wissen zu wiederholen und den Bezug zu Struktur und Reaktivität organischer Moleküle zu verdeutlichen. Die fundamentalen Konzepte für die organische Chemie sind folgende:

1. Das Coulombsche Gesetz (Abschnitt 1.2) ist zum Beispiel wichtig für die Anziehung zwischen Atomen (Abschnitt 1.3), die relative Elektronegativität (Tabelle 1-2), das Elektronenabstoßungsmodell für die Gestalt von Molekülen (Abschnitt 1.3) und für die Wahl des wichtigsten Beitrags zu Resonanzformeln (Abschnitt 1.5).
2. Elektronen haben die Tendenz sich auszubreiten, zu delokalisieren, wie an Resonanzformeln (Abschnitt 1.5) oder Bindungsüberlappungen (Abschnitt 1.7) gezeigt wurde.
3. Bei der Bildung einer Bindung korreliert die Zahl der Valenzelektronen (Abschnitt 1.3 und 1.4) mit dem Aufbauprinzip (Abschnitt 1.6), einhergehend mit einer hohen Stabilität der entstehenden Verbindung, wenn die Besetzung der Orbitale der Edelgas-Oktett-Konfiguration entspricht (Abschnitte 1.3, 1.4 und 1.7).
4. Atom- und Molekülorbitale haben charakteristische Gestalten (Abschnitt 1.6). Daraus lässt sich die Wahrscheinlichkeit ableiten, wo sich die „reaktiven“ Elektronen um den Kern herum aufhalten.
5. Das Überlappungsmodell der Bindung (Abschnitt 1.7) erlaubt uns die Energien, die Richtung und die generelle Durchführbarkeit einer Reaktion zu beurteilen.

Mit all diesen Informationen haben wir nun die Werkzeuge, um die strukturelle und dynamische Vielfalt der organischen Moleküle und ihrer reaktiven Positionen zu untersuchen.

Verständnisübungen

■ 1.23. Natriumborhydrid (Natriumtetrahydridoborat, Natriumboranat), Na^+BH_4^- , wird als Reagens bei der Umwandlung von Aldehyden und Ketonen zu Alkoholen (Abschnitt 8.6) genutzt. Hergestellt wird es durch die Behandlung von BH_3 mit Na^+H^- :



■ a) Zeichnen Sie die Lewis-Formel von BH_4^-

Lösung

Wir folgen den Regeln des Abschnitts 1.4.

Schritt 1 Das Molekülgerüst (*Regel 1*) ist in der Gleichung in eckigen Klammern angedeutet: Ein Boratom ist von vier Wasserstoffatomen umgeben.

Schritt 2 Wie viele Valenzelektronen gibt es? Antwort (*Regel 2*):

4 H	=	4 × 1 Elektron	=	4 Elektronen
1 B			=	3 Elektronen
Ladung = -1			=	1 Elektron
Summe				8 Elektronen

Schritt 3 Wie sieht die Lewis-Formel aus? Antwort (*Regel 3*): Das ist nun einfach: Zeichnen Sie zwischen dem Boratom und den vier daran gebundenen Wasserstoffatomen jeweils zwei Elektronen-Punkte, das verbraucht alle Valenzelektronen in unserem Beispiel:



Schritt 4 Wo ist die Ladung? Antwort (*Regel 4*): Da jedes Wasserstoffatom ein Valenzelektron hat, und zwar als neutrales Atom, muss die Ladung am Boratom sein. Diese Schlussfolgerung lässt sich durch Zählen der Valenzelektronen am Boratom überprüfen: Vier, eines mehr als am ungeladenen Atom. Die richtige Lewis-Formel ist also



■ b) Welche Molekülgeometrie hat das Tetrahydridoborat-Ion?

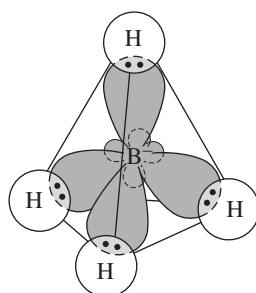
Lösung

Bei der Antwort müssen wir beachten, dass die Elektronenabstoßung die Form eines einfacher Moleküle bestimmt (Abschnitt 1.3). Die beste Anordnung für BH_4^- ist daher die gleiche wie für CH_4 : tetraedisch und damit sp^3 hybridisiert.

■ c) Zeichnen Sie den Angriff des Hydrid-Ions H^- auf BH_3 . Welche Orbitale, sind an der Bindungsbildung beteiligt?

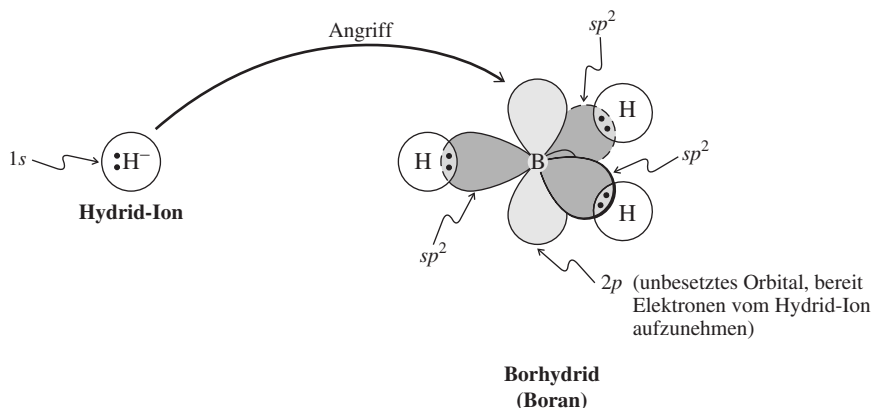
Lösung

Um diese Frage zu beantworten, zeichnen wir die Orbitale der beteiligten Moleküle und Ionen ein (Abschnitt 1.6 und 1.8). Beim Hydrid H^- handelt es sich um ein zweifach besetztes $1s$ -Orbital. Bei BH_3 ist Bor sp^2 hybridisiert, also trigonal, mit den charakteristi-



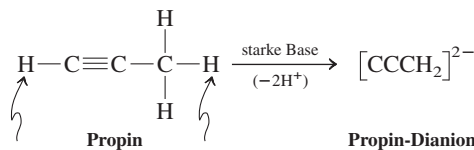
Tetrahydridoborat-Ion
(Boranat-Ion)

schen drei Bindungen zum Wasserstoff und einem freien $2p$ -Orbital, das senkrecht zur Molekülebene steht (Abbildung 1-17).



Wo wird das Hydrid-Ion BH_3 angreifen? Das Coulombsche Gesetz liefert die Antwort: Das unbesetzte p -Orbital. Man kann sich schon fast vorstellen wie das Boratom während der Reaktion von sp^2 zu sp^3 umhybridisiert. Überlappt anfangs das $1s$ -Orbital des Hydrid-Ions mit dem freien $2p$ -Orbital, wechselt die Überlappung des $1s$ -Orbitals zu der endgültigen mit dem sp^3 -Hybridorbital des Bors.

■ **1.24.** Propin kann mit einer starken Base unter Bildung eines Dianions zweifach deprotoniert werden (d. h. die Base entfernt die zwei durch Pfeile markierten Protonen).



Man kann zwei Resonanzformeln schreiben, die der Oktettregel genügen.

■ **a)** Zeichnen Sie beide Formeln und kennzeichnen Sie die wichtigere!

Lösung

Wir wollen das Problem Schritt für Schritt analysieren:

Schritt 1 Welche strukturelle Information enthält die angegebene Formel des Propin-Dianions? *Antwort (Abschnitt 1.4, Regel 1):* Die Abbildung zeigt die Konnektivität der Atome, und zwar eine Kette aus drei Kohlenstoffatomen, von denen ein terminales zwei Wasserstoffatome trägt.

Schritt 2 Wieviele Valenzelektronen stehen zur Verfügung? *Antwort (Abschnitt 1.4, Regel 2):*

2 H	=	2 × 1 Elektron	=	2 Elektronen
3 C	=	3 × 4 Elektronen	=	12 Elektronen
Ladung = -2			=	2 Elektronen
Summe				16 Elektronen

Schritt 3 Wie können wir eine der Oktettregel entsprechende Lewis-Formel für dieses Ion erhalten? *Antwort (Abschnitt 1.4, Regel 3):* Wenn wir von der durch die Struktur des Propin-Dianions gegebenen Konnektivität ausgehen, können wir sofort acht der zur Verfügung stehenden Elektronen unterbringen:

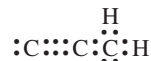


Nun benutzen wir die verbleibenden acht Elektronen, um so viele Kohlenstoffatome wie möglich mit vollständigen Oktetts auszustatten, indem wir freie Elektronenpaare

hinzufügen. Wir beginnen rechts, denn dieses Kohlenstoffatom benötigt dazu nur noch zwei weitere Elektronen. Das mittlere Kohlenstoffatom erhält dementsprechend zwei Elektronenpaare und das letzte Elektronenpaar wird zunächst dem linken Kohlenstoffatom zugeteilt.



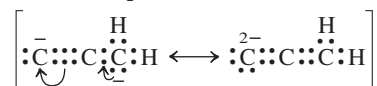
Auf diese Weise hat das linke Kohlenstoffatom nur vier Außenelektronen. Daher machen wir aus den zwei freien Elektronenpaaren des mittleren Kohlenstoffatoms zwei gemeinsame Elektronenpaare zwischen dem linken und dem mittleren Kohlenstoffatom. So erhalten wir die folgende Formel:



Schritt 4 Nun hat jedes Atom ein vollständiges Oktett bzw. Duett. Wir müssen uns jedoch noch mit den Ladungen befassen. Welche Ladung befindet sich an welchem Atom? *Antwort (Abschnitt 1.4, Regel 4):* Wir beginnen wieder rechts und erkennen schnell, dass die Wasserstoffatome elektroneutral sind. Jedes von ihnen ist durch ein gemeinsames Elektronenpaar mit seinem Kohlenstoffatom verbunden. Da jedes gemeinsame Elektronenpaar nur halb, also als ein Elektron zu zählen ist, entspricht die Elektronenzahl der des freien Wasserstoffatoms. Demgegenüber trägt das rechte Kohlenstoffatom drei gemeinsame und ein freies Elektronenpaar, also insgesamt 5 Elektronen, eines mehr als im freien Kohlenstoffatom. Daher ist eine negative Ladung am rechten Kohlenstoffatom lokalisiert. Das zentrale Kohlenstoffatom trägt vier gemeinsame Elektronenpaare und ist demnach nicht geladen. Schließlich ist das linke Kohlenstoffatom durch drei gemeinsame Elektronenpaare mit dem zentralen verbunden und hat zusätzlich ein freies Elektronenpaar, wodurch es eine negative Ladung trägt. Das Resultat ist demnach



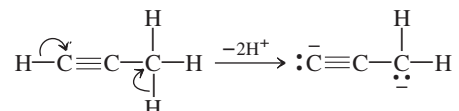
Schritt 5 Wir wenden uns nun der Frage nach den Resonanzformeln zu. Kann man Elektronenpaare so verschieben, dass sich andere, der Oktettregel entsprechende Lewis-Formeln ergeben? *Antwort (Abschnitt 1.5):* Ja, indem wir vom rechten Kohlenstoffatom das freie Elektronenpaar in die Position eines gemeinsamen Elektronenpaares zwischen dem rechten und dem zentralen Kohlenstoffatom verschieben und gleichzeitig eines der gemeinsamen Elektronenpaare zwischen dem zentralen und dem linken Kohlenstoffatom in die Position eines freien Elektronenpaares am linken Kohlenstoffatom verschieben:



Eine Konsequenz ist die Verschiebung der negativen Ladung des rechten Kohlenstoffatoms auf das linke, das nun zweifach negativ geladen ist.

Schritt 6 Welche Resonanzformel ist die wichtigere? *Antwort (Abschnitt 1.5):* Die gegenseitige Abstoßung der Elektronen führt dazu, dass der rechten Resonanzformel ein größerer Anteil zukommt.

Ein weiterer Punkt: Sie hätten die erste Resonanzformel viel schneller entwickeln können, wenn Sie die Informationen in der Reaktionsgleichung zur Bildung des Dianions herangezogen hätten. Die Valenzstrichformel von Propin entspricht seiner Lewis-Formel, und die Entfernung je eines Protons von den beiden terminalen Kohlenstoffatomen führt dort durch die verbleibenden Elektronenpaare zu je einer negativen Ladung:

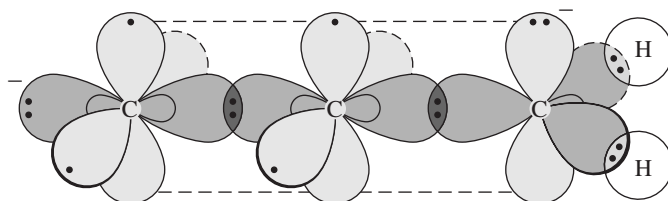


Aus diesem Beispiel können wir etwas Wichtiges lernen: Ist man mit einem Problem konfrontiert, sollte man sich zunächst die nötige Zeit nehmen und zunächst alle gegebenen Informationen sammeln und sich vor Augen führen (am besten: aufzuschreiben).

■ **b)** Im Propin-Dianion liegt folgende Hybridisierung vor: $[CspCspCsp^2H_2]^{2-}$. Dabei ist das endständige CH_2 sp^2 -hybridisiert, dagegen ist das Kohlenstoffatom im Methylanion sp^3 -hybridisiert (Übung 1-6). Zeichnen Sie eine Orbitaldarstellung des Dianions, um die hier bevorzugte Hybridisierung zu erklären.

Lösung

Sie können das Orbital-Bild recht einfach konstruieren, indem Sie die Hälfte der Darstellung des Ethens (eine $=CH_2$ -Gruppe) aus Abbildung 1-17 mit der des Ethins ohne eines seiner Wasserstoffatome kombinieren.



Man kann deutlich erkennen, wie das doppelt besetzte p -Orbital der CH_2 -Gruppe mit einem der π -Orbitale der Alkin-Gruppe überlappt. Dies führt zur Delokalisation der Ladung, wie sie durch die beiden Resonanzformeln beschrieben wird.

Wichtige Konzepte

- 1 Die organische Chemie ist die Chemie des **Kohlenstoffs**.
- 2 Das **Coulombsche Gesetz** beschreibt den Zusammenhang zwischen der Anziehungskraft ungleichnamiger Ladungen und dem Abstand zwischen ihnen.
- 3 **Ionenbindungen** entstehen durch Coulombsche Anziehung zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen. Diese Ionen entstehen durch vollständige Übertragung von Elektronen von einem Atom auf ein anderes. Durch eine solche Elektronenübertragung wird häufig Edelgaskonfiguration erreicht.
- 4 **Kovalente Bindungen** entstehen durch gemeinsame Inanspruchnahme von Elektronen durch zwei Atome. So können die an der Bindung beteiligten Atome Edelgaskonfiguration erhalten.
- 5 Die **Bindungslänge** ist der durchschnittliche Abstand zwischen kovalent gebundenen Atomen. Die Bindungsbildung setzt Energie frei; ein Bindungsbruch erfordert Energie.
- 6 **Polare Bindungen** bilden sich zwischen Atomen mit unterschiedlicher Elektronegativität. Diese ist ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms, Elektronen in einer Bindung anzuziehen.
- 7 Die Gestalt von Molekülen wird stark von der Elektronenabstoßung bestimmt.
- 8 In den **Lewis-Formeln** werden chemische Bindungen durch Punkte, die Elektronen symbolisieren, dargestellt. Man zeichnet sie so, dass Wasserstoff ein Duett, die anderen Atome möglichst ein Oktett von Elektronen erhalten. Ladungstrennungen sollten soweit möglich vermieden werden, können jedoch durch die **Oktettregel** erzwungen werden.
- 9 Lässt sich ein Molekül durch zwei oder mehrere Lewis-Formeln darstellen, die sich nur durch die Positionen von Elektronen unterscheiden, bezeichnet man diese als **Resonanzformeln**. Keine Resonanzformel beschreibt das Molekül hinreichend, der wahre Zustand des Moleküls lässt sich als gewichtetes Mittel (**Hybrid**) aus allen Lewis-Formeln be-

schreiben. Sind die Resonanzformeln zur Beschreibung eines Moleküls nicht äquivalent, leisten die Formeln, die die Regeln für Lewis-Formeln am besten erfüllen und die relativen Elektronegativitäten der Atome berücksichtigen, den größten Beitrag zum Resonanzhybrid.

10 Die Bewegung der Elektronen um den Kern lässt sich durch **Wellengleichungen** beschreiben. Die Lösungen der Wellengleichung sind die Wellenfunktionen (**Atomorbitale**). Das Quadrat der Wellenfunktion an jedem Punkt des Raumes ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron an diesem Punkt zu finden.

11 **s-Orbitale** haben eine kugelsymmetrische Gestalt, **p-Orbitale** sehen wie zwei sich berührende Kugeln oder wie eine „räumliche Acht“ aus. Das Vorzeichen der Orbitale an einem Punkt des Raumes kann positiv, negativ oder null sein (Knotenebene). Mit der Zunahme der Energie des Orbitals steigt auch die Anzahl der Knotenebenen an. Jedes Orbital kann maximal von zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt werden (**Pauli-Prinzip, Hundsche Regel**).

12 Den Vorgang des Auffüllens von einem Orbital nach dem anderen mit Elektronen bezeichnet man als **Aufbauprinzip**.

13 Bei der Überlappung von zwei Atomorbitalen entsteht ein **Molekülorbital**. Hat die Wellenfunktion der miteinander überlappenden Atomorbitale dasselbe Vorzeichen, entsteht ein **bindendes Molekülorbital** niedrigerer Energie. Bei entgegengesetztem Vorzeichen der Wellenfunktion bildet sich ein **antibindendes Molekülorbital** höherer Energie, das eine zusätzliche Knotenebene zwischen den Kernen besitzt. Die Anzahl der Molekülorbitale ist gleich der Zahl der Atomorbitale, aus denen sie entstanden sind.

14 Bindungen, bei denen das Maximum der Elektronendichte auf der Kernverbindungsachse liegt, bezeichnet man als **σ -Bindungen**; Bindungen, bei denen sich die Elektronendichte ober- und unterhalb der Kernverbindungsachse befindet, als **π -Bindungen**.

15 Durch mathematische Kombination von Orbitalen desselben Atoms lassen sich **Hybridorbitale** bilden, deren Gestalt sich von denen der ursprünglichen Orbitale unterscheidet. Durch Kombination eines s- und eines p-Orbitals entstehen zwei **lineare sp-Hybride**, die z. B. in der Bindung des BeH_2 benutzt werden. Aus einem s- und zwei p-Orbitalen ergeben sich drei **trigonale sp²-Hybride**, über die sich die Bindung im BH_3 erklären lässt. Kombination eines s- und dreier p-Orbitale ergibt vier **tetraedrische sp³-Hybride**, wie sie im CH_4 -Molekül vorliegen. Unhybridisierte Atome bleiben unverändert. Hybridorbitale können überlappen. Durch Überlappung der sp³-Hybridorbitale verschiedener Kohlenstoffatome entsteht die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung im Ethan und anderen organischen Molekülen. Hybridorbitale können auch, wie im NH_3 , durch freie Elektronenpaare besetzt sein.

16 Die Zusammensetzung (also der prozentuale Anteil der Elemente) organischer Verbindungen wird durch die **Elementaranalyse** bestimmt. Die **Summenformel** gibt die Anzahl der jeweiligen Atome im Molekül an.

17 Moleküle mit derselben Summenformel, aber einer unterschiedlichen Verknüpfung (Konnektivität) der Atome bezeichnet man als **Konstitutionsisomere (Strukturisomere)**. Sie haben unterschiedliche Eigenschaften.

18 **Kurzstruktur-** und **Strichformeln** sind abgekürzte Darstellungen von Molekülen. **Keilstrichformeln** stellen dreidimensionale Molekülstrukturen dar.

Aufgaben

25 Zeichnen Sie die Lewis-Formeln der folgenden Moleküle und ordnen Sie, falls erforderlich, Ladungen zu. Die Anordnung der Atome im Molekül ist in Klammern angegeben.

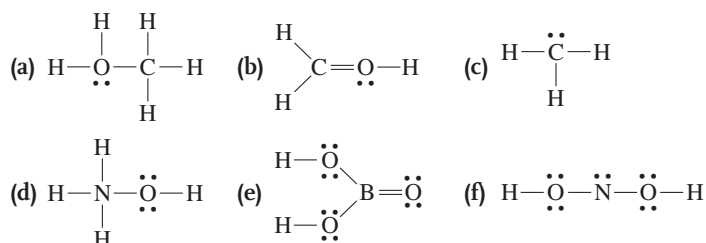
- (a) ClF (b) BrCN (c) $\text{SOCl}_2(\overset{\text{O}}{\parallel}\text{ClSCl})$
 (d) CH_3NH_2 (e) CH_3OCH_3 (f) $\text{N}_2\text{H}_2(\text{HNNH})$
 (g) CH_2CO (h) $\text{HN}_3(\text{HNNN})$ (i) $\text{N}_2\text{O}(\text{NNO})$

26 Stellen Sie mit Hilfe der Elektronegativitätswerte aus Tabelle 1-2 (Abschnitt 1.3) fest, welche der Verbindungen aus Aufgabe 25 polare kovalente Bindungen haben und kennzeichnen Sie die entsprechenden Atome mit δ^+ und δ^- .

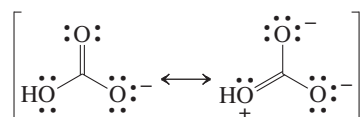
27 Zeichnen Sie für die folgenden Verbindungen die Lewis-Formeln. Weisen Sie entsprechende Ladung zu.

- (a) H^- (b) CH_3^- (c) CH_3^+
 (d) CH_3 (e) CH_3NH_3^+ (f) H_3CO^-
 (g) CH_2 (h) $\text{HC}_2^- (\text{HCC})$ (i) $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{HOOH})$

28 Versehen Sie jede der folgenden Verbindungen, soweit erforderlich, mit Ladungen, so dass vollständige, korrekte Lewis-Formeln entstehen. Alle Bindungen und nichtbindenden Valenzelektronen sind angegeben.



29 (a) Die Struktur des Bicarbonat-Ions (Hydrogencarbonat-Ion), HCO_3^- , wird am besten durch Resonanzformeln beschrieben. Zwei davon sind hier abgebildet.



- (i) Zeichnen Sie mindestens eine weitere Resonanzformel.
 (ii) Zeigen Sie mit gebogenen Pfeilen, die das Verschieben eines Elektronenpaares andeuten, wie die Lewis-Formeln ineinander umgewandelt werden können.
 (iii) Bestimmen Sie welche Resonanzformel oder -formeln den größten Beitrag zur wirklichen Struktur des Bicarbonat-Ions leisten. Begründen Sie Ihre Antwort mit den Kriterien aus Abschnitt 1.5.

(b) Zeichnen Sie zwei Resonanzformeln für Formaldehyd-Oxim, H_2CNOH . Verwenden Sie so wie in Teil (ii) und (iii) von (a) gebogene Pfeile, um die Formeln ineinander zu überführen, und ermitteln Sie die Formel mit dem größten Beitrag zum Resonanzhybrid.

(c) Wiederholen Sie die Übung (b) für das Formaldehyd-Oximat-Anion, $[\text{H}_2\text{CNO}]^-$.

30 Einige der Verbindungen aus den Aufgaben 25 und 28 können Resonanzformeln haben. Identifizieren Sie diese Verbindungen und schreiben Sie für jede eine weitere Lewis-Resonanzformel. Stellen Sie für jede Verbindung mit Elektronen schiebenden Pfeilen dar, wie ihre Resonanzformeln ineinander überführt werden und geben Sie jeweils an, welche den Hauptbeitrag zum Resonanzhybrid liefert.

31 Zeichnen Sie zwei oder drei Resonanzformeln für die folgenden Spezies. Geben Sie die Formel(n) mit der größten Beteiligung am Resonanzhybrid an.

- (a) OCN^- (b) CH_2CHNH^- (c) HCONH_2 (HCNH_2)
 (d) O_3 (OOO) (e) $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^+$ (f) ClO_2^- (OClO)
 (g) HOCHNH_2^- (h) H_3CCNO

32 Vergleichen Sie die Lewis-Formeln von Nitromethan, CH_3NO_2 , und Methylnitrit, CH_3ONO . Zeichnen Sie mindestens zwei Resonanzformeln für jedes Molekül. Was können Sie nach Ihren Übungen zu den Resonanzformeln über die Polarität und Bindungsordnung der beiden NO-Bindungen in den einzelnen Verbindungen sagen?

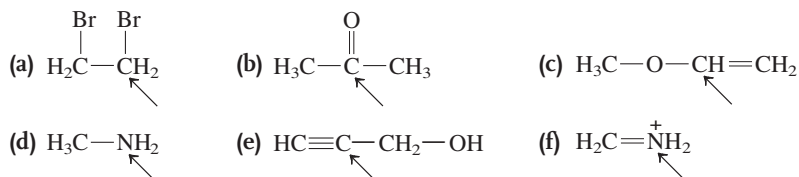
33 Zeichnen Sie eine Lewis-Formeln für folgende Verbindungen. Vergleichen Sie in jeder Gruppe (i) die Zahl der Elektronen, (ii) die Ladungen an Atomen, soweit vorhanden, (iii) die Art der Bindung und (iv) die Geometrie.

- (a) Chloratom, Cl, und Chlorid-Ion, Cl^- ;
 (b) Boran, BH_3 , und Phosphan, PH_3 ;
 (c) CF_4 und BrF_4^- (C und Br sind in der Mitte);
 (d) Stickstoffdioxid, NO_2 , und das Nitrit-Ion, NO_2^- (Stickstoff ist in der Mitte);
 (e) NO_2 , SO_2 und ClO_2 (N, S und Cl sind in der Mitte).

34 Nutzen Sie die Molekülorbital-Analyse um vorherzusagen, welche Verbindung in den folgenden Paaren die stärkeren Bindungen zwischen den Atomen hat. (**Hinweis:** Beachten Sie hierfür Abbildung 1-12.)

- (a) H_2 oder H_2^+ (b) He_2 oder He_2^+ (c) O_2 oder O_2^+ (d) N_2 oder N_2^+

35 Geben Sie für jedes der nachstehend gezeigten Moleküle die ungefähre Geometrie um das markierte Atom an. Mit welcher Hybridisierung lässt sich die jeweilige Geometrie erklären?

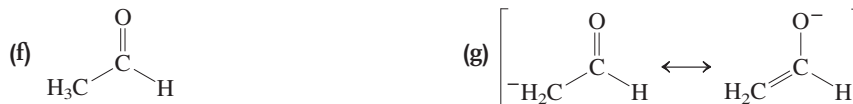


36 Nennen Sie für jedes der Moleküle aus Aufgabe 35 die Orbitale, die für die Bildung aller Bindungen zu den markierten Atomen genutzt werden (Atomorbitale s oder p , Hybridorbitale sp , sp^2 oder sp^3).

37 Zeichnen und veranschaulichen Sie die Überlappung der Orbitale, die an den in Aufgabe 36 genannten Bindungen beteiligt sind.

38 Geben Sie die Hybridisierung eines jeden Kohlenstoffatoms in den folgenden Strukturen an. Begründen Sie ihre Antwort mit Hilfe der Geometrie um die entsprechenden Kohlenstoffatome.

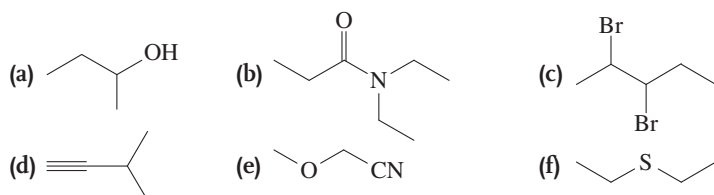
- (a) CH_3Cl (b) CH_3OH (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
 (d) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (trigonale Struktur) (e) $\text{HC}\equiv\text{CH}$ (lineare Struktur)



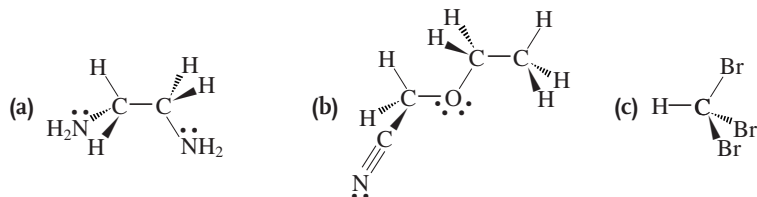
39 Überführen Sie die folgenden Kurzstrukturformeln in Strichformeln

- (a) CH_3CN (b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{COOH})$ (c) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$
 (d) $\text{CH}_2\text{BrCHBr}_2$ (e) $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (f) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

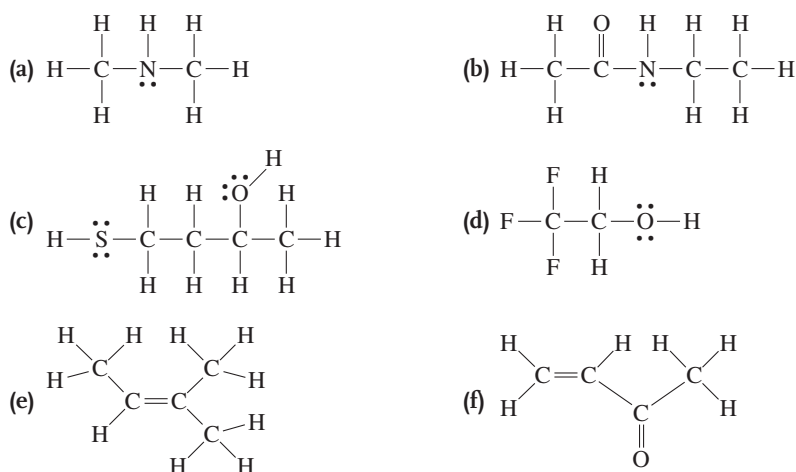
40 Wandeln Sie die folgenden Strichformeln in geradlinige Kekulé-Formeln um.



41 Überführen Sie die folgenden Keilstrichformeln in Kurzstrukturformeln.

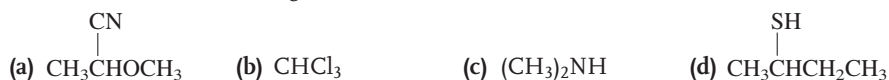


42 Überführen Sie die folgenden Kekulé-Formeln in Kurzstrukturformeln.



43 Zeichnen Sie die Strukturen, die in Aufgabe 39 und 42 gezeichnet wurden, als Strichformeln.

44 Überführen Sie die folgenden Formeln in Keilstrichformeln.



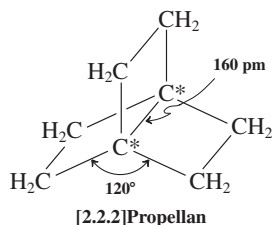
45 Zeichnen Sie möglichst viele Konstitutionsisomere für jede Summenformel (a) C_5H_{12} ; (b) $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. Zeichnen Sie sowohl die Kurzstrukturformeln als auch die Strichformeln für jedes Isomer.

46 Zeichnen Sie Kurzstrukturformeln für jedes Molekül der folgenden Paare konstitutioneller Isomere, die, soweit vorhanden, Mehrfachbindungen, Ladungen und freie Elektronenpaare zeigen. (**Hinweis:** Vergewissern Sie sich zuerst, dass Sie die richtige Lewis-Formel für jedes Molekül zeichnen können.) Existieren für eines dieser Paare Resonanzformeln?



47 Für die Bindung zwischen einem trivalenten Boratom und einem Atom mit einem freien Elektronenpaar können zwei Resonanzformeln geschrieben werden.

- (a) Formulieren Sie diese für (i) $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$; (ii) $(\text{CH}_3)_2\text{BOCH}_3$; (iii) $(\text{CH}_3)_2\text{BF}$.
 (b) Bestimmen Sie anhand der Regeln in Abschnitt 1.5, welche Formel in jedem Paar möglicher Resonanzformeln bedeutender ist.



- (c) Wie beeinflussen die Unterschiede in der Elektronegativität zwischen N, O und F die relative Bedeutung der Resonanzformel in den einzelnen Fällen?
 (d) Welche Hybridisierung von N in (i) und von O in (ii) liegt vor?

48 Das ungewöhnliche Molekül [2.2.2]Propellan ist im folgenden abgebildet, einige geometrische Parameter sind ebenfalls angegeben. Welche Hybridisierung würden Sie aufgrund der Molekülgeometrie für die mit Stern markierten Kohlenstoffatome erwarten? (Bauen Sie sich ein Molekülmodell, um sich dessen Gestalt vor Augen zu führen.) Welche Orbitale werden für die Bindung zwischen den beiden mit Stern markierten Kohlenstoffatomen benutzt? Erwarten Sie, dass diese Bindung stärker oder schwächer als eine gewöhnliche Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung ist? (Im allgemeinen beträgt die Länge einer solchen Bindung 154 pm).

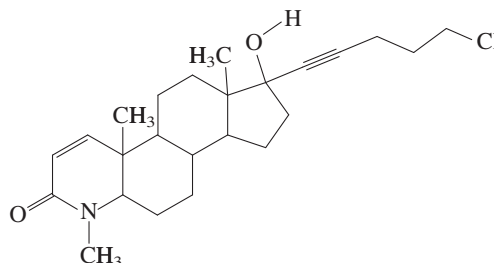
49 (a) Geben Sie aufgrund der Informationen aus Aufgabe 38 an, welche Hybridisierung das Orbital, in dem sich das freie Elektronenpaar der folgenden Anionen befindet, besitzt. (i) CH_3CH_2^- ; (ii) $\text{CH}_2=\text{CH}^-$; (iii) $\text{HC}\equiv\text{C}^-$. (b) Elektronen in sp -, sp^2 - und sp^3 -Orbitalen haben nicht die gleiche Energie. Das $2s$ -Orbital ist energieärmer als ein $2p$ -Orbital, daher ist ein Hybridorbital umso energieärmer, je mehr s -Charakter es hat. Demnach hat das sp^3 -Orbital ($\frac{1}{4} s$ - und $\frac{3}{4} p$ -Charakter) die höchste, das sp -Orbital ($\frac{1}{2} s$, $\frac{1}{2} p$) die niedrigste Energie. Bestimmen Sie anhand dieser Information die relative Fähigkeit der drei Anionen in (a) zur Aufnahme der negativen Ladung. (c) Die Stärke einer Säure HA entspricht der Fähigkeit ihrer konjugierten Base A^- , die negative Ladung aufzunehmen. Anders gesagt, die Ionisierung $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ ist begünstigt, wenn A^- stabiler ist. CH_3CH_3 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ und $\text{CH}\equiv\text{CH}$ sind zwar alle schwache Säuren, aber nicht gleich schwach. Ordnen Sie sie ausgehend von Ihrer Antwort zu (b) nach ihrer Säurestärke.

50 Eine Reihe von Verbindungen, in denen sich Kohlenstoffatome am positiven Ende von polaren Bindungen befinden, sind als potentielle Cancerogene eingestuft. Unter der Annahme, dass das Ausmaß der positiven Polarisierung ein Faktor für die cancerogene Wirkung ist, ordnen Sie die folgenden Substanzen nach steigender Wahrscheinlichkeit, als Cancerogen zu wirken.

- (a) CH_3Cl (b) $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (c) $\text{ClCH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$
 (d) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ (e) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$

Dies ist natürlich nur einer von vielen Faktoren, aufgrund derer, wie vermutet wird, eine cancerogene Wirkung zustandekommt. Außerdem ist noch von keinem der Faktoren allein der Nachweis einer direkten Krebsauslösung erbracht.

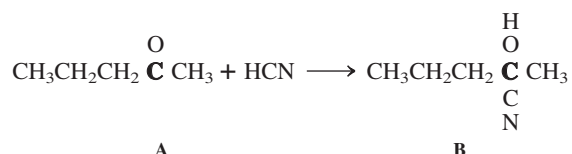
51 Bestimmte Verbindungen, z. B. die unten gezeigte, zeigen starke biologische Wirkung gegen Zellarten, die für Prostatakrebs charakteristisch sind. Suchen Sie in dieser Molekülstruktur für jede der nachfolgend genannten Atom- oder Bindungsarten ein Beispiel: (a) eine stark polarisierte kovalente Einfachbindung; (b) eine stark polarisierte kovalente Doppelbindung; (c) eine nahezu unpolare kovalente Bindung; (d) ein sp -hybridisiertes Kohlenstoffatom; (e) ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom; (f) ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom; (g) eine Bindung zwischen Atomen unterschiedlicher Hybridisierung; (h) die längste Bindung im Molekül; (i) die kürzeste Bindung im Molekül (ausgenommen die Bindungen zu Wasserstoff).



Gruppenübung

Gruppenübungen sollen die Diskussion und das gemeinsame Lernen fördern. Versuchen Sie, diese Übungen mit einem Partner oder einer Übungsgruppe zu bearbeiten. Beachten Sie, dass die Übungen in Einzelaufgaben gegliedert sind. Anstatt jede Einzelaufgabe alleine zu bearbeiten, sollten Sie jede Teilaufgabe in der Gruppe besprechen. Versuchen Sie dabei das Vokabular zu verwenden, das Sie im Kapitel gelernt haben. Je mehr Sie sich der Terminologie des Lernstoffs bedienen, desto vertrauter werden Ihnen die Molekülstrukturen und desto besser können Sie sich die Reaktionen von Verbindungen mit brechenden und sich bildenden Bindungen vorstellen. Sie werden die Regeln der Organischen Chemie verstehen und nicht auf blindes Auswendiglernen angewiesen sein. Das gemeinsame Lernen und Diskutieren der Zusammenhänge mit einem Partner oder in einer Gruppe führt dazu, dass Sie Ihre Vorstellungen artikulieren können. Wenn Sie einen Lösungsvorschlag präsentieren, werden durch die Gruppe zusätzliche Kontrollmechanismen wirksam, die Sie nicht nutzen könnten, wenn Sie das Ergebnis nur in Ihrem eigenen Kopf durchdenken würden. „Ihr wisst schon, was ich meine“ wird Ihnen in der Gruppe niemand abnehmen, vermutlich, weil die anderen doch nicht wissen, was Sie meinen. Indem Sie von anderen lernen und andere von Ihnen festigen Sie Ihr eigenes Verständnis.

52 Betrachten Sie die folgende Reaktion:



- (a) Zeichnen Sie diese Kurzformeln als Lewis-Formeln. Welche Geometrie liegt an den fett gedruckten Kohlenstoffatomen in **A** und **B** vor? Hat sich deren Hybridisierung durch die Reaktion geändert?
- (b) Überführen Sie die Kurzformeln in Strichformeln.
- (c) Betrachten Sie die Verbindungen der Reaktion unter dem Gesichtspunkt der Bindungspolarität. Kennzeichnen Sie in den Strichformeln polare Bindungen durch Verwendung der Symbole δ^+ und δ^- für partielle Ladungstrennung.
- (d) Diese Reaktion ist in Wirklichkeit ein Zweistufenprozess: dem Cyanid-Angriff folgt eine Protonierung. Beschreiben Sie diesen Prozess unter Verwendung der Elektronenverschiebungen, wie wir sie zur Formulierung von Resonanzformeln in Abschnitt 1.5 benutzt haben, jetzt jedoch, um die Elektronenbewegung der beiden Reaktionsschritte darzustellen. Kennzeichnen Sie klar den Anfang Ihres Pfeils (das zu verschiebende Elektronenpaar) und sein Ende (ein positiv polarisiertes oder geladenes Atom).

