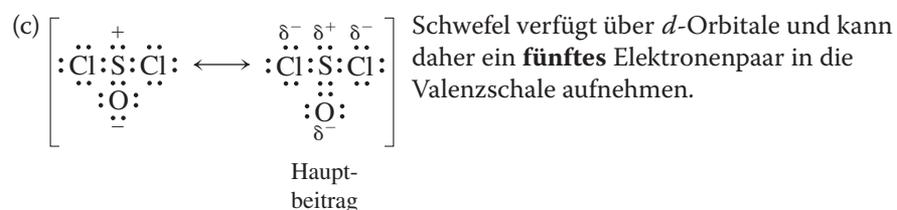
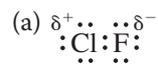


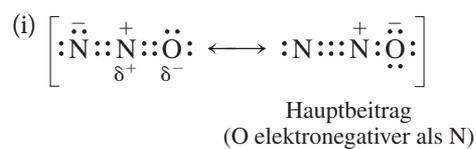
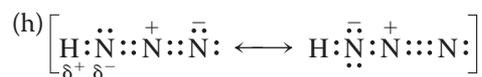
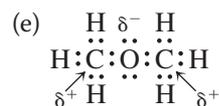
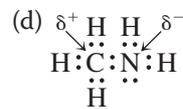
1

Struktur und Bindung organischer Moleküle

1.25 (und 1.26, siehe unten)



Gegeben sind die Längen der S–O-Einfachbindung (in CH₃SOH) mit 166 pm und der S=O-Doppelbindung (in SO₂) mit 143 pm. Die Länge der S–O-Bindung in SOCl₂ entspricht der in SO₂, was nahelegt, dass die Lewis-Formel mit der S=O-Doppelbindung und einem erweiterten Oktett am Schwefelatom die beste ist. Daraus können Sie schlussfolgern, dass bei Elementen der dritten Reihe des Periodensystems und darunter erweiterte Oktetts mit fünf oder mehr Elektronenpaaren in einigen Fällen den Hauptbeitrag zum Resonanzhybrid liefern.



2 | 1 Struktur und Bindung organischer Moleküle

1.26

Die Angaben δ^+ und δ^- stehen in den Lösungen zu Übung 1.25 über oder unter den zugehörigen Atomen. Auf der Basis der Elektronegativitäten im Periodensystem wird in jeder polaren Bindung das elektropositivere Atom mit δ^+ und das elektronegativere Atom mit δ^- bezeichnet.

1.27

- (a) H^- Hydrid-Ion. Im Unterschied dazu H^+ (ein Proton) und H^\cdot (H-Atom).
- (b) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{C}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}^-$ Ein Carbanion. C hat ein Oktett und die Ladung -1 .
- (c) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{C} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}^+$ Ein Carbenium-Ion. C hat nur ein Sextett und die Ladung $+1$.
- (d) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{C} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}^\cdot$ Ein Kohlenstoff-Radikal. C ist neutral, an nur drei andere Atome gebunden und von 7 Elektronen umgeben.
- (e) $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{H}:\text{C}:\text{N}^+:\text{H} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ Das Methylammonium-Kation ist das Produkt von $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}^+$. Zum Vergleich: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$.
- (f) $\begin{array}{c} \text{H} \quad \cdot \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{H}:\text{C}:\text{O} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{H} \end{array}$ Das Methoxid-Ion entsteht durch Deprotonierung von Methanol, $\text{CH}_3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}^- + \text{H}^+$. Zum Vergleich: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}^+$.
- (g) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{C} \end{array}$ Ein Carben ist ein neutrales, an zwei andere Atome gebundenes Kohlenstoffatom und hat nur ein Elektronensextett.
- (h) $\text{H}:\text{C}:::\text{C}^-$ Ein weiteres Carbanion.
Carbanionen [(b) und (h)], Carbenium-Ionen (c), freie Radikale (d) und Carbene (g) sind reaktive, energiereiche Spezies. Sie können aber als „Zwischenstufen“ einer Reaktion entstehen und rasch zu anderen, stabileren Verbindungen weiterreagieren.
- (i) $\begin{array}{c} \cdot \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \\ \cdot \end{array}$ Wasserstoffperoxid

1.28

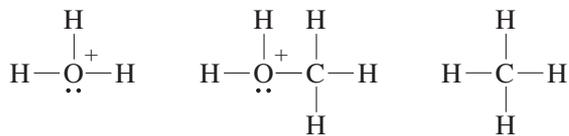
Wie fängt man an? Schauen Sie sich jedes Atom an, und vergleichen Sie das Bindungsmuster mit einfacheren Strukturen, die Ihnen vertrauter sind. Zählen Sie die Bindungen. Zählen Sie die Elektronen. Diese Übung erleichtert Ihnen später, ähnliche Situationen zu erkennen (z. B. in Prüfungen). Ordnen Sie dann wie im Buch beschrieben die formalen Ladungen zu.

- (a) Das Sauerstoffatom hat drei Bindungen und ein freies Elektronenpaar. Kennen Sie eine einfachere, ähnliche Spezies? Die vermutlich einfachste ist das Hydronium-Ion. Wir haben die Bestimmung der formalen Ladung $+1$ für das Sauerstoffatom im Hydronium-Ion schon besprochen. Sie basiert auf der Rechnung

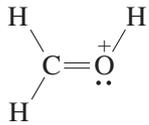
$$\begin{aligned} \text{Valenz-}e^- \text{ an O} &= [(\text{Hälfte der gemeinsamen } e^- \text{ in Bindungen}) + (\text{freie } e^-)] \\ &= 6 - [3 + 2] = +1 \end{aligned}$$

Das Sauerstoffatom der Verbindung in dieser Übung ist analog.

Das Kohlenstoffatom hat vier Bindungen genau wie in Methan – eine „normale“ neutrale Anordnung. Damit erhalten wir, ausgehend von den Modellverbindungen rechts und links, die in der Mitte gezeigte Lösung.



- (b) Die Doppelbindung zwischen C und O ändert nichts. Das Ergebnis ist das gleiche: Das Kohlenstoffatom hat vier Bindungen und ist neutral wie in Methan; das Sauerstoffatom hat drei Bindungen und ein freies Elektronenpaar wie im Hydronium-Ion, es trägt daher die formale Ladung +1:

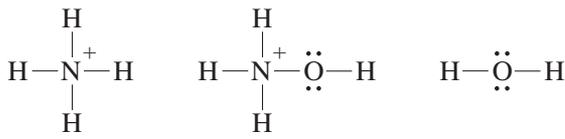


- (c) Ein neues System, aber nicht schwierig. Da Sie keine einfachere Einheit zum Vergleich haben, müssen Sie nur rechnen:

$$\begin{aligned}
 \text{Valenz-}e^- \text{ an C} &= [(\text{Hälfte der gemeinsamen } e^- \text{ in Bindungen}) + (\text{freie } e^-)] \\
 &= 4 - [3 + 2] = -1
 \end{aligned}$$

Das ist ein Kohlenstoff-Anion oder Carbanion. Es ist isoelektronisch mit neutralem Ammoniak und dem positiv geladenen Hydronium-Ion, d. h., alle haben die gleiche Zahl von Elektronen um das Zentralatom (fünf, zur formalen Ladungsbestimmung).

- (d) Gehen Sie vor wie bei (a), indem Sie einfachere, analoge Strukturen betrachten. Geeignete Beispiele sind das Ammonium-Ion für ein Stickstoffatom mit vier Bindungen und Wasser für ein Sauerstoffatom mit zwei Bindungen und zwei freien Elektronenpaaren. Damit erhalten wir die Antwort (unten, Mitte):

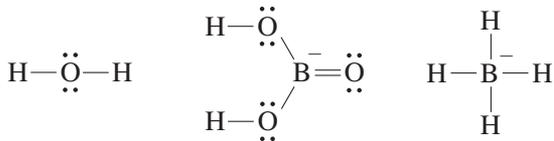


Die Verbindung ist das Hydroxylammonium-Ion.

- (e) Alle drei Sauerstoffatome sind „normal“: Sie haben zwei Bindungen und zwei freie Elektronenpaare und sind demnach alle drei neutral. Wie sieht es mit Bor aus? Wir kennen zwei relevante Beispiele: Boran, BH_3 , hat ein neutrales Boratom mit drei Bindungen; Borhydrid, BH_4^- , hat ein Boratom mit vier Bindungen und einer negativen Ladung, die auf folgender Rechnung basiert:

$$\begin{aligned}
 \text{Valenz-}e^- \text{ an B} &= [(\text{Hälfte der gemeinsamen } e^- \text{ in Bindungen}) + (\text{freie } e^-)] \\
 &= 3 - [4 + 0] = -1
 \end{aligned}$$

Damit erhalten wir die Lösung (unten, Mitte)



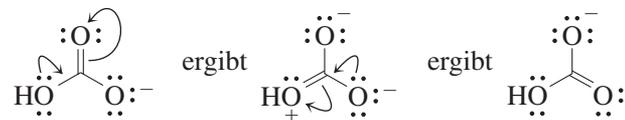
- (f) Die Sauerstoffatome sind die gleichen wie in Wasser, das ist nicht schwierig. Das Stickstoffatom ist ungewöhnlich: Mit zwei Bindungen und einem freien Elektronenpaar hat es keine vertrauten Analoga. Wir müssen also rechnen:

$$\begin{aligned}
 \text{Valenz-}e^- \text{ an N} &= [(\text{Hälfte der gemeinsamen } e^- \text{ in Bindungen}) + (\text{freie } e^-)] \\
 &= 5 - [2 + 2] = +1
 \end{aligned}$$

Die Antwort lautet $\text{H}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\overset{+}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\text{H}$

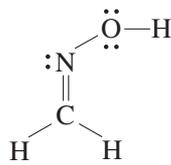
1.29

- (a) (i) und (ii) Verschieben Sie keine Atome! Resonanzformeln unterscheiden sich nur in der Anordnung der Elektronen. In den gezeigten Formeln tragen zwei der Sauerstoffatome die negative Ladung. Fahren Sie mit einer Lewis-Struktur fort, in der das dritte Sauerstoffatom negativ geladen ist:

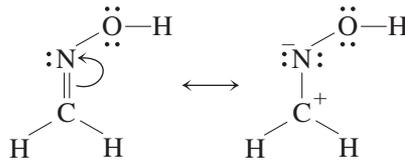


- (iii) In allen drei Lewis-Formeln hat jedes große Atom ein Oktett. In der mittleren Formel gibt es aber drei geladene Atome und zwei Fälle von Plus-Minus-Ladungstrennung, sie dürfte daher kaum zum Resonanzhybrid beitragen. Die erste und die dritte Formel haben nur ein geladenes Atom und liefern die Hauptbeiträge.

- (b) Zeichnen Sie zuerst eine plausible Lewis-Formel:

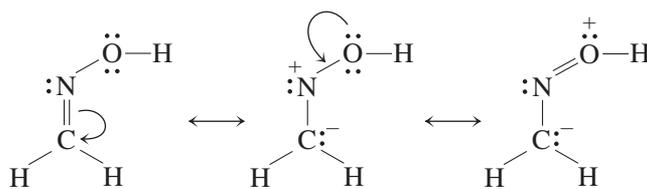


Alle Atome sind neutral, wir können daher die Elektronenpaare auf mehrere Arten verschieben und uns das Ergebnis ansehen. Wir beginnen damit, ein Elektronenpaar der Doppelbindung zu verschieben. Wohin? Egal – *verschieben Sie es einfach und schauen Sie sich das Ergebnis an!* Wenn es vernünftig ist, gut. Wenn nicht, dann eben nicht. Verschieben Sie also das Elektronenpaar zum Stickstoffatom:



Nun, zumindest befindet sich die negative Ladung am elektronegativeren Atom (N). Wir haben aber entgegengesetzte Ladungen getrennt und das Oktett am Kohlenstoffatom aufgegeben, sodass ein wesentlicher Beitrag dieser neuen Resonanzformel eher unwahrscheinlich ist.

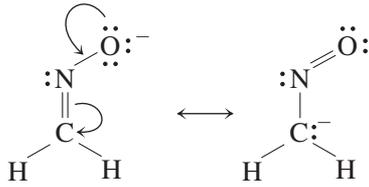
Was, wenn wir die Elektronen in die andere Richtung verschieben? Das Ergebnis ist wirklich unmöglich: Das Stickstoffatom hat sein Oktett verloren und eine positive Ladung erhalten. Wir können aber ein freies Elektronenpaar vom Sauerstoffatom für eine Doppelbindung zum Stickstoffatom verwenden, das damit wieder sein Oktett erhält:



Bisher haben wir nichts Brauchbares. Resonanzformeln zeichnen zu können, die nicht die Bindungsregeln verletzen (wie das Überschreiten der Oktettregel), bedeutet nicht, dass dabei etwas Vernünftiges herauskommt. Die ursprüngliche

Lewis-Formel, in der alle Atome neutral sind, gibt diese Verbindung am besten wieder. Der Beitrag der übrigen Resonanzformeln ist nur marginal.

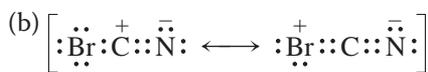
- (c) Nun haben wir ein negativ geladenes Atom. Schieben Sie die Elektronen von ihm weg:



Beachten Sie, dass auch ein Elektronenpaar von der C=N-Doppelbindung auf das C-Atom verschoben werden muss, damit das Oktett am Stickstoffatom nicht überschritten wird. In beiden Formeln haben alle Atome (außer H) Oktetts, sie unterscheiden sich nur in der Position der negativen Ladung: Diese ist eher am O-Atom lokalisiert (elektronegativer als das C-Atom), daher ist die erste Lewis-Formel die bessere.

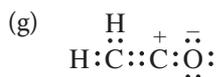
1.30

Zu den Übungen 1.25(c), (h) und (i) sind bereits Resonanzformeln angegeben. Zwei andere Verbindungen haben weitere Resonanzformeln (siehe unten), die aber aus den genannten Gründen weniger gut sind als die in der Lösung zu Übung 1.25 angegebenen.



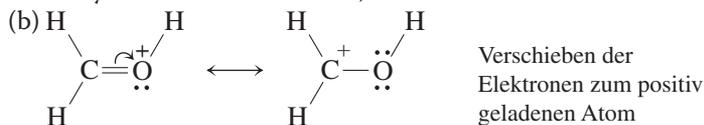
(Kohlenstoffsextett)

(Ladungstrennung)

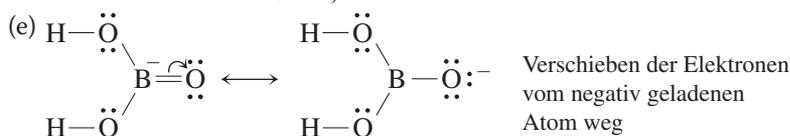


(Kohlenstoffsextett)

Resonanzformeln lassen sich für die Unteraufgaben 1.28(b), (e) und (f) zeichnen. Bedenken Sie bei (b) und (e), dass sich für eine Struktur mit Mehrfachbindung immer eine Resonanzformel zeichnen lässt, auch wenn diese nicht unbedingt einen Hauptbeitrag liefert. Für (f) können Sie eine Resonanzformel zeichnen, indem ein benachbartes freies Elektronenpaar zum positiv geladenen Atom verschoben wird, solange dessen Valenzbeschränkungen das erlauben. (Warum geht das beim Tetramethoxyammonium-Ion nicht?)

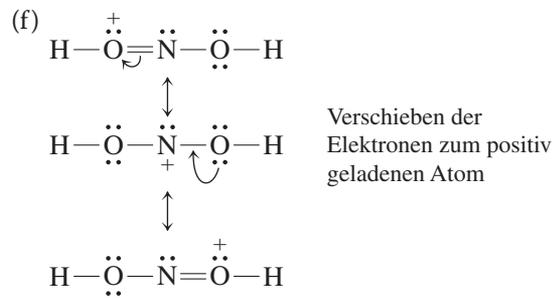


(Kleiner Beitrag: C-Atom fehlt das Oktett)



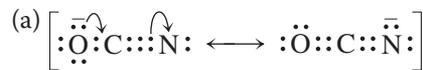
(Kleiner Beitrag: B-Atom fehlt das Oktett)

6 | 1 Struktur und Bindung organischer Moleküle

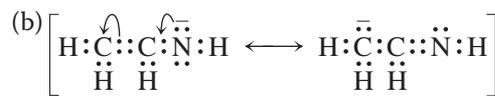


1.31

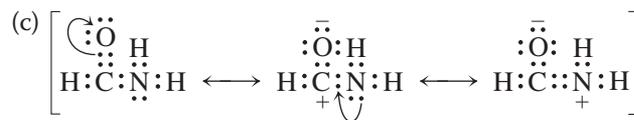
Bei einigen Antworten sind zum Vergleich weitere, ungünstigere Resonanzformeln angegeben. Gebogene Pfeile zeigen, wie eine Formel in die rechts daneben stehende überführt wird.



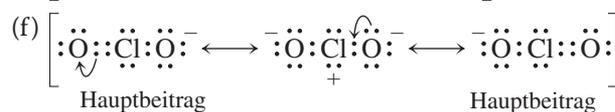
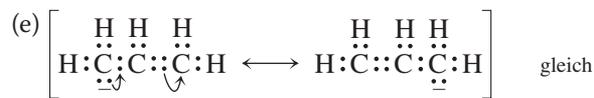
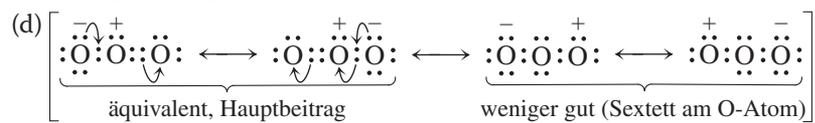
Hauptbeitrag
(negative Ladung
bevorzugt am
elektronegativeren
Atom: Sauerstoff)



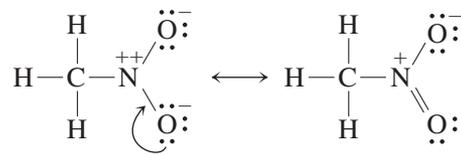
Hauptbeitrag
(negative Ladung
bevorzugt am
elektronegativeren
Atom: Stickstoff)



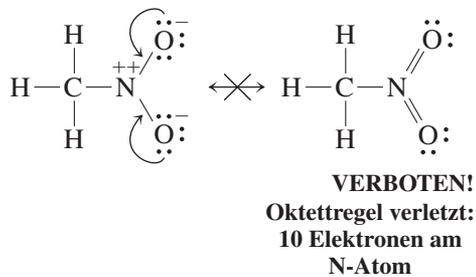
Hauptbeitrag (keine
Ladungstrennung)



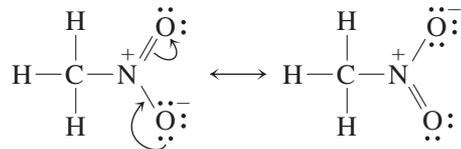
Die bevorzugten Resonanzformeln haben weniger geladene Atome und implizieren, dass die Art der C–O-Bindung zwischen der einer Einfach- und der einer Doppelbindung liegt. Hierfür sprechen auch die angegebenen Bindungslängen. Genau wie bei SOCl_2 (Übung 1.25) haben die bevorzugten Lewis-Strukturen erweiterte Oktetts am Zentralatom.



Könnte man *zwei* Elektronenpaare zum N verschieben, eins von jedem O-Atom?
Nein: Das würde die Oktettregel am N verletzen und zu einer verbotenen Lewis-Struktur führen:

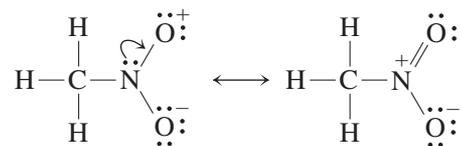


Die beiden besten Strukturen sind demnach die oben erhaltenen mit Oktetts an allen Nichtwasserstoffatomen und einem Ladungspaar. Die Pfeile darunter kennzeichnen die Verschiebung der Elektronenpaare beim Übergang von einer Struktur zur anderen:



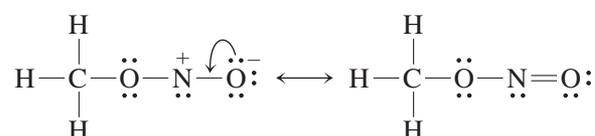
Da die beiden Formeln gleich sind, ist ihr Beitrag zum Resonanzhybrid gleich groß. Die N–O-Bindungen sind polar, wobei N die positive Gesamtladung trägt und die negative Ladung je zur Hälfte auf die beiden O-Atome verteilt ist.

Sie fragen sich vielleicht, was geschehen wäre, wenn man zu Beginn dieser Übung zunächst eins der übrigen Elektronenpaare am N-Atom platziert hätte, anstatt alle auf die Sauerstoffatome zu verteilen? Gute Frage! In unserer Ausgangsstruktur (unten, links) hätten dann das N-Atom und eins der O-Atome ein Oktett, aber das andere O-Atom hätte ein Sextett. Durch Verschieben des freien Elektronenpaares vom N- zum elektronenarmen O-Atom gelangen wir zur gleichen Endstrukturen wie oben:



Demzufolge gilt: Solange alle σ -Elektronen an Ort und Stelle bleiben und wir mit den übrigen die Oktettregel nicht verletzen, führt jede Ausgangsstruktur letztlich zu der/den besten Lösung(en).

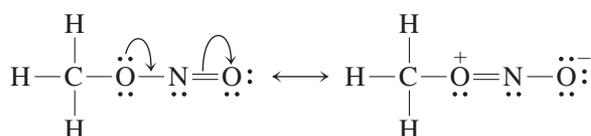
Betrachten wir nun Methylnitrit. Wir gehen genauso vor und beginnen nur mit Einfachbindungen, danach fügen wir die übrigen Elektronen als freie Elektronenpaare beliebig an, wobei wir nur darauf achten, die Oktettregel nicht zu verletzen. Ein Ergebnis ist die Struktur unten links, sie enthält ein stark elektronenarmes N-Atom, wie wir es zunächst auch bei Nitromethan erhalten haben. Wir „stabilisieren“ es auf die gleiche Weise, indem wir ein Elektronenpaar vom negativ geladenen endständigen O-Atom nach „innen“ verschieben:



Das sieht gut aus: Alle Nichtwasserstoffatome haben Oktetts und sind ungeladen. Gibt es noch andere vernünftige Resonanzformeln? Im Lehrbuch gibt es ein allgemeines Muster für Verbindungen, in denen ein Atom mit mindestens einem freien Elektronenpaar an eins von zwei Atomen gebunden ist, die über eine Mehrfachbindung verknüpfte sind. Man verschiebt das freie Elektronenpaar nach „innen“ und eine π -Bindung nach „außen“:



Durch Anwenden dieser Vorgehensweise auf Methylnitrit erhalten wir



Das Ergebnis ist die zweitbeste Resonanzformel und bezüglich der Oktetts in Ordnung. Da aber die Ladungen getrennt sind, ist ihr Resonanzbeitrag kleiner als der der linken Lewis-Formel. Das Resonanzhybrid wird eher der linken Struktur mit zwei nicht äquivalenten N–O-Bindungen gleichen. Der Beitrag der rechten Struktur ist zwar klein, macht aber die endständige N–O-Bindung zur polarsten des Moleküls, wobei O das negative Ende bildet.

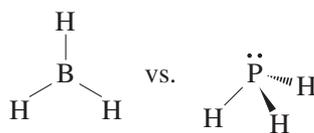
Für die Lewis-Strukturen und die Resonanzformeln, die wir erhalten haben, spricht auch, dass die N–O-Bindungen in CH_3ONO unterschiedlich lang sind: 142 pm für die $\text{CH}_3\text{O}-\text{NO}$ -Bindung und 117 pm für die $\text{CH}_3\text{ON}=\text{O}$ -Bindung. In CH_3NO_2 sind sie dagegen mit 122 pm gleich lang. Der Wert liegt zwischen den Werten für Einfach- und Doppelbindung, entspricht aber mehr einer Doppel- als einer Einfachbindung. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die zusätzliche Coulomb-Anziehung zwischen dem positiven Stickstoffatom und den partiell negativen Sauerstoffatomen.

1.34

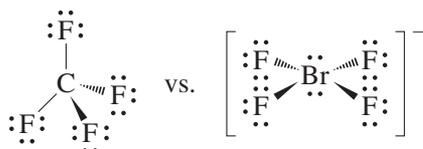
(a) Chlor-Atom: $\ddot{\text{Cl}}\cdot$ (sieben Valenzelektronen, neutral)

Chlorid-Ion: $\ddot{\text{Cl}}^-$ (acht Elektronen, negativ geladen)

(b) Boran ist planar ($6 e^-$ um B), Phosphan dagegen pyramidal ($8 e^-$ um P wie beim N-Atom in Ammoniak):

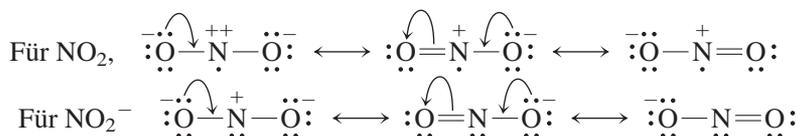


(c) CF_4 ist tetraedrisch, dagegen ist BrF_4^- mit *acht* Elektronenpaaren um das Br-Atom und freien Elektronenpaaren über und unter dem Br-Atom quadratisch-planar. Für diese Antwort brauchen wir nur das Elektronenabstoßungsmodell VSEPR. Es ist *nicht notwendig*, zuerst die Hybridisierung herauszufinden.



- (d) Wir gehen nach der gleichen Methode vor: Zeichnen Sie die Lewis-Formeln und verwenden Sie dann das Elektronenabstoßungsmodell VSEPR, um die geometrische Anordnung anzugeben. Lassen Sie die Hybridisierung zunächst außer Acht.

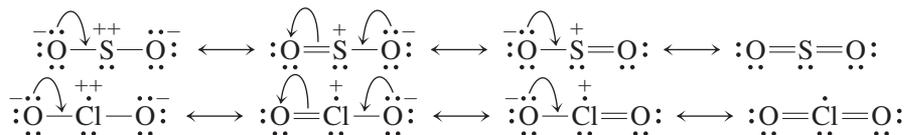
Stickstoffdioxid enthält 17 Valenzelektronen (6 von jedem O- und 5 vom N-Atom), im Nitrit-Ion sind es 18 (das zusätzliche Elektron ergibt die Ladung -1). Das N-Atom steht in der Mitte, damit haben wir O–N–O (4 Elektronen in σ -Bindungen). In beiden Verbindungen können wir an die Sauerstoffatome 12 der übrigen Elektronen als freie Elektronenpaare anfügen. Das letzte Elektron (für NO_2) bzw. die letzten beiden Elektronen (für NO_2^-) lassen sich am N-Atom unterbringen, sodass man $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\overset{+}{\text{N}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$ für NO_2 und $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\overset{+}{\text{N}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$ für NO_2^- erhält. Beiden Lewis-Formeln fehlt das Oktett am Stickstoffatom, sie können aber durch Resonanzdelokalisierung eines Elektronenpaars vom Sauerstoff- zum Stickstoffatom verbessert werden:



Damit hat das Stickstoffatom nun 7 Valenzelektronen in NO_2 und 8 in NO_2^- . Wie sieht es mit der Geometrie aus? Beginnen wir mit NO_2^- , weil alle seine Elektronen gepaart sind und sich das Elektronenpaarabstoßungsmodell VSEPR direkt anwenden lässt. Das mittlere N-Atom ist von zwei σ -Bindungspaaren und einem freien Elektronenpaar umgeben (π -Elektronen werden im Elektronenabstoßungsmodell nicht berücksichtigt), und drei Paare führen zu einer gebogenen Geometrie (die sich durch sp^2 -Hybridisierung erklären lässt, wenn man will). Tatsächlich beträgt der O–N–O-Bindungswinkel in Nitrit 115° . Er ist etwas kleiner als der Sollwinkel von 120° für eine trigonal-planare Struktur, weil das freie Elektronenpaar, das sich nur an einem Atom befindet, größere Abstoßung ausübt als die bindenden Paare, sodass der Bindungswinkel etwas kleiner wird. Wir betrachten nun Stickstoffdioxid. Das N-Atom trägt jetzt ein einzelnes nichtbindendes Elektron anstelle eines freien Elektronenpaars. Da ein Elektron weniger Abstoßung ausübt als zwei, können wir vorhersagen, dass der O–N–O-Bindungswinkel in Stickstoffdioxid größer sein sollte als in Nitrit. Ihre Informationen reichen aber nicht aus, um anzugeben, wie viel größer der Winkel sein wird. Tatsächlich beträgt er 134° . Dass er größer ist als 120° , bedeutet, dass die beiden bindenden Elektronenpaare eine stärkere Abstoßung ausüben als das einzelne nichtbindende Elektron.

Es wird Sie zweifellos interessieren, dass Stickstoffdioxid ein wesentlicher Bestandteil im Smog von Großstädten ist. Das giftige, übel riechende bräunliche Gas ist zum großen Teil ursächlich für den unverwechselbaren Charakter smoghaltiger Luft.

- (e) Vergleichen wir nun die beiden neuen Dioxide SO_2 und ClO_2 mit dem schon betrachteten NO_2 . Zuerst die Lewis-Strukturen und Resonanzformeln:



Die beiden Strukturen ganz rechts haben erweiterte Valenzschalen (größer als Oktetts), was bei Atomen der dritten Reihe in Ordnung ist.

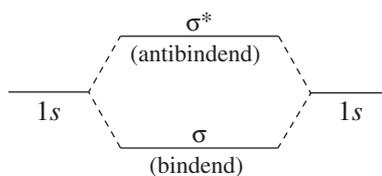
Auf der Basis des Elektronenabstoßungsmodells hätten SO_2 und ClO_2 wegen des freien Elektronenpaars am S-Atom bzw. des freien Elektronenpaars + des einzelnen ungepaarten Elektrons am Cl-Atom gebogene Strukturen. Der tatsächliche Bindungswinkel beträgt in SO_2 129° und in ClO_2 116° , der Unter-

schied ist auf die zusätzliche Abstoßung durch das dritte nichtbindende Elektron am Cl-Atom zurückzuführen.

Ungeachtet der Tatsache, dass ClO_2 übel riechend und giftig ist und zur Explosion neigt, wird es als wichtige Industriechemikalie in der Papierherstellung zum Bleichen von Zellstoff verwendet. Sicherheitshalber wird es direkt vor der Verwendung hergestellt und muss nicht gelagert werden.

1.35

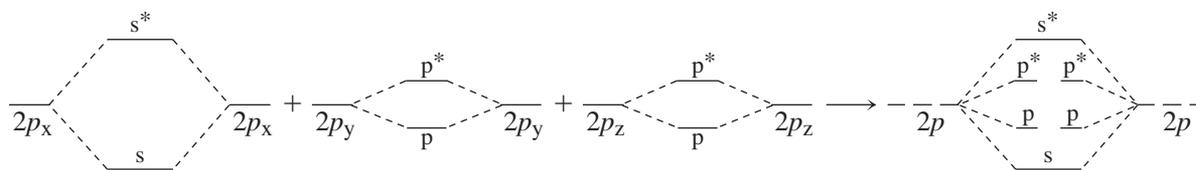
- (a) Die Molekülorbitale erhält man wie folgt:



Daraus resultieren Elektronenkonfigurationen für H_2 (σ)² mit zwei bindenden Elektronen und für H_2^+ (σ)¹ mit einem bindenden Elektron. Folglich hat H_2 die stärkere Bindung.

- (b) Wie in Übung 1.14.
- (c) und (d) Wir erstellen auf analoge Weise ein Orbitaldiagramm. Wie fangen wir an? Zunächst müssen wir feststellen, welche der im Kapitel besprochenen Orbitale wir berücksichtigen müssen und welche nicht. Bei Molekülen mit Mehrfachbindungen und mehreren Atomen, z. B. Ethen und Ethin (siehe Abb. 1.21, Lehrbuch), müssen wir Hybridorbitale heranziehen, weil wir sie zur Klärung der geometrischen Anordnung brauchen. Da bei *zweiatomigen* Molekülen wie O_2 und N_2 aber keine „Geometrie“ zu klären ist, erfüllt die Orbitalhybridisierung keinen Zweck und wir können von einfachen Atomorbitalen ausgehen. Das macht das Ganze leichter! Außerdem stellen wir fest, dass die $1s$ - und $2s$ -Orbitale von N und O vollständig besetzt sind. In solchen Fällen ist es üblich, die s -Orbitale zu ignorieren, weil ihre Überlappung zu keiner Nettobindung führt (genau wie zwischen zwei He-Atomen) – eine weitere willkommene Vereinfachung. Für die Bindung müssen wir nur noch die drei $2p$ -Orbitale jedes Atoms berücksichtigen, weil sie als einzige *teilweise* besetzt sind. Entsprechend Abb. 1.21 kann man sich die endständige Überlappung (σ -Bindung) der einander zugewandten p_x -Orbitale (eins an jedem Atom) und die seitliche Überlappung (π -Bindung) der übrigen p -Orbitale (zwei an jedem Atom, p_y und p_z) vorstellen.

Das vollständige Molekülorbital-Diagramm enthält demzufolge drei Gruppen von Orbitalwechselwirkungen, die nachstehend separat und – ganz rechts – kombiniert dargestellt sind. Zuerst ist die endständige (σ -)Überlappung der p_x -Orbitale gezeigt, die zu σ - und σ^* -Orbitalen (bindend bzw. antibindend) führt. Danach folgen die beiden π -Überlappungen der p_y - und p_z -Orbitalpaare, die zwei Sätze von π - bzw. π^* -Orbitalen ergeben. Da die σ -Überlappung im Allgemeinen besser ist als die π -Überlappung, ist der Energieabstand zwischen σ - und σ^* -Orbital in den hier gezeigten Diagrammen größer als der zwischen π - und π^* -Orbital – nach Abb. 1.12 hängt der Energieunterschied zwischen Atom- und Molekülorbitalen mit der Stärke der Bindung zusammen – und entspricht der Energieänderung beim Übergang der Atome zum Molekül. (Weitergehende theoretische Analysen lassen erkennen, dass die tatsächliche Anordnung der Orbitalenergien nicht bei jedem zweiatomigen Molekül der zweiten Reihe ganz so ist wie hier gezeigt, aber das ist hier nicht von Bedeutung.)



Für (c): O_2 , $(\sigma)^2(\pi)^2(\pi)^2(\pi^*)^1(\pi^*)^1$, insgesamt 4 bindende Elektronen; dagegen O_2^+ , $(\sigma)^2(\pi)^2(\pi)^2(\pi^*)^1$, mit insgesamt 5 bindenden Elektronen. Demnach hat O_2^+ die stärkere Bindung.

Für (d): N_2 , $(\sigma)^2(\pi)^2(\pi)^2$, insgesamt 6 bindende Elektronen; demgegenüber N_2^+ , $(\sigma)^2(\pi)^2(\pi)^1$, mit insgesamt 5 bindenden Elektronen. Demnach ist die Bindung in N_2 stärker.

1.36

Verwenden Sie das VSEPR-Modell (Valenzschalenelektronenpaarabstoßung), um die Geometrie um das jeweilige Kohlenstoff- oder Stickstoffatom anzugeben. Zählen Sie die anderen mit diesem Atom verknüpften Atome und addieren Sie die Zahl der freien Elektronenpaare hinzu, die das betreffende Atom möglicherweise enthält. 2 = linear und sp -hybridisiert; 3 = trigonal-planar und sp^2 -hybridisiert; 4 = tetraedisch und sp^3 -hybridisiert. Das ist nicht schwer.

- Die vier mit dem markierten Kohlenstoffatom verknüpften Atome sind über vier Einfachbindungen gebunden und haben annähernd tetraedrische Geometrie, was durch die sp^3 -Hybridisierung erklärt wird. Die Anordnung ist nicht exakt tetraedisch, weil die vier Atome nicht gleich sind (zwei Wasserstoffatome, ein Kohlenstoff- und ein Br-Atom).
- Machen Sie sich keine Gedanken über Mehrfachbindungen! Das betreffende Kohlenstoffatom ist mit drei anderen Atomen verknüpft und daher annähernd trigonal-planar mit sp^2 -Hybridisierung.
- Dieses Kohlenstoffatom ist mit drei anderen Atomen verknüpft. Also wie in (b): trigonal-planar, sp^2 -Hybridisierung.
- Das Stickstoffatom ist mit drei anderen Atomen verknüpft und hat ein freies Elektronenpaar, demnach ist es sp^3 -hybridisiert. Wir bezeichnen es aber nicht als tetraedisch. Wenn wir für die geometrische Anordnung um ein Atom einen Ausdruck wählen, betrachten wir im Allgemeinen nur die Atome, an die es gebunden ist, und nicht die freien Elektronenpaare. Damit lässt sich das Stickstoffatom in CH_3NH_2 am besten als *pyramidal* beschreiben – so wie das Stickstoffatom in Ammoniak, NH_3 .
- Das Kohlenstoffatom befindet sich zwischen zwei anderen Atomen. Auch hier lässt das VSEPR-Modell Mehrfachbindungen außer Acht. Die geometrische Anordnung ist linear, das Kohlenstoffatom sp -hybridisiert.
- Das Stickstoffatom ist an drei andere Atome gebunden, daher trigonal-planar und sp^2 -hybridisiert.

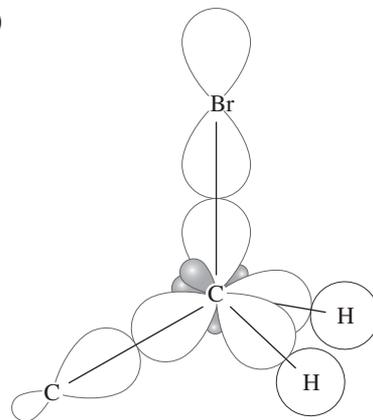
1.37

- Das Kohlenstoffatom nutzt sp^3 -Hybridorbitale für seine vier σ -Bindungen. Das gilt auch für das andere Kohlenstoffatom im Molekül, daher erfolgt die Bindungsbildung zwischen den beiden C-Atomen durch Überlappung der beiden sp^3 -Hybridorbitale. Die C–H-Bindungen entstehen durch Überlappung zwischen dem sp^3 -Hybridorbital am Kohlenstoffatom und einem s -Atomorbital des Wasserstoffatoms. Die C–Br-Bindung resultiert aus der Überlappung des sp^3 -Hybridorbitals am Kohlenstoffatom mit einem p -Atomorbital des Bromatoms.

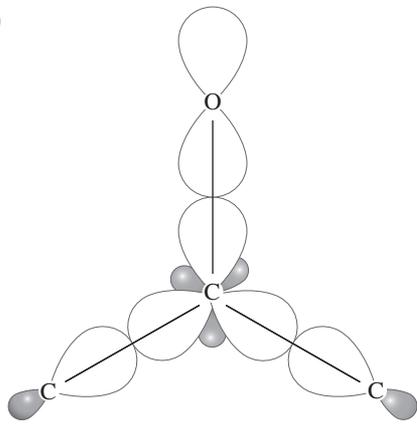
- (b) Zwei der drei sp^2 -Orbitale am markierten Kohlenstoffatom führen zu normalen tetraedrischen Kohlenstoffatomen. Diese σ -Bindungen beinhalten demnach eine sp^2 - sp^3 -Überlappung. Das Sauerstoffatom ist an ein anderes Atom gebunden (das markierte Kohlenstoffatom) und hat zwei freie Elektronenpaare. $1+2 = 3$. Es könnte als sp^2 -hybridisiert betrachtet werden, sodass die C–O- σ -Bindung eine sp^2 - sp^2 -Überlappung wäre. Wie in Übung 1.17 besprochen wurde, erfolgt die Orbitalhybridisierung am Sauerstoffatom aus energetischen Gründen aber nur zögernd, daher ist es genauer, für diese C–O- σ -Bindung eine $C(sp^2)$ -O(p)-Überlappung anzunehmen. Eins der übrigen p -Orbitale am Sauerstoffatom und das p -Orbital am Kohlenstoffatom sind seitlich parallel ausgerichtet und ergeben so die zweite (π -)Bindung zwischen den beiden Atomen.
- (c) Jedes der drei in σ -Bindungen zum markierten Kohlenstoffatom verwendeten sp^2 -Orbitale führt zu einem anderen Atom. Eins geht zu dem anderen, ebenfalls trigonal-planaren Kohlenstoffatom, also eine sp^2 - sp^2 -Überlappung. Beide Kohlenstoffatome haben ein p -Orbital übrig, deren seitliche Überlappung eine p - p - π -Bindung ergibt. Das Sauerstoffatom ist an zwei Atome gebunden und hat zwei freie Elektronenpaare; wir könnten es als sp^3 -hybridisiert betrachten. Wie wir aber gerade festgestellt haben, ist das für ein Sauerstoffatom nicht wahrscheinlich. Die C–O- σ -Bindung ist eine $C(sp^2)$ -O(p)-Bindung. Die C–H-Bindung entsteht durch $C(sp^2)$ -H(s)-Überlappung.
- (d) Die C–N-Bindung ist eine sp^3 - sp^3 -Überlappung, die N–H-Bindungen sind sp^3 - s -Überlappungen.
- (e) Die beiden an der Dreifachbindung beteiligten Kohlenstoffatome sind sp -hybridisiert. Demnach ist die σ -Bindung zwischen ihnen eine sp - sp -Überlappung. Es gibt zwei π -Bindungen zwischen beiden Atomen, beide entstehen durch seitliche p - p -Überlappung. Die Bindung zum anderen (tetraedrischen) Kohlenstoffatom ist eine sp - sp^3 -Überlappung.
- (f) Die C–N- σ -Bindung ist eine sp^2 - sp^2 -Überlappung, weil das Kohlenstoffatom ebenfalls trigonal-planar und sp^2 -hybridisiert ist. Die übrigen (p -)Orbitale am Stickstoff- und Kohlenstoffatom ergeben durch seitliche Überlappung eine p - p - π -Bindung. Die N–H-Bindungen sind sp^2 - s -Überlappungen.

1.38

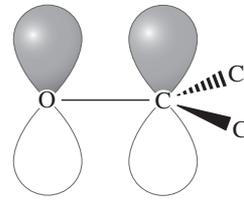
(a)



(b)

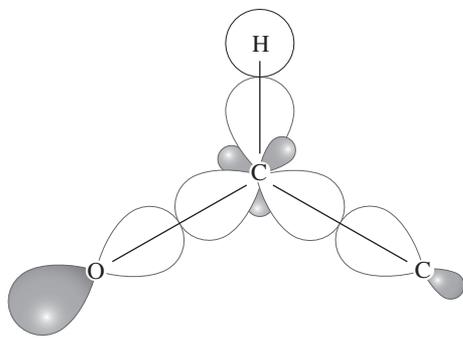


Ansicht von oben

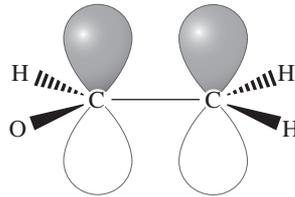


Seitenansicht der π -Bindung

(c)

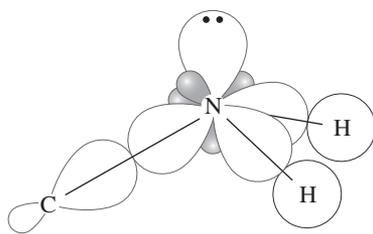


Ansicht von oben

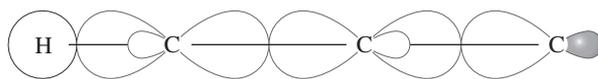


Seitenansicht der π -Bindung

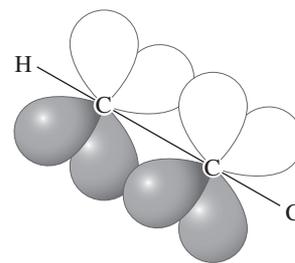
(d)



(e)

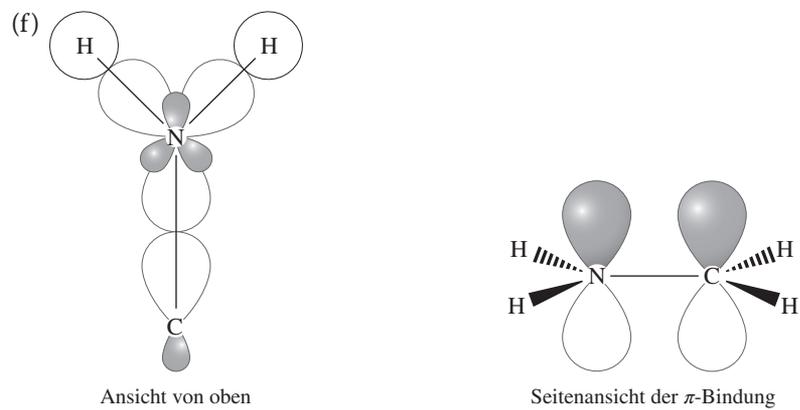


σ -Bindungen



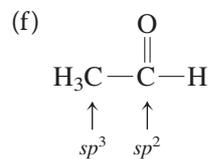
zwei π -Bindungen
(senkrecht zueinander)

16 | 1 Struktur und Bindung organischer Moleküle



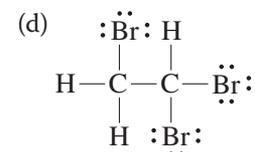
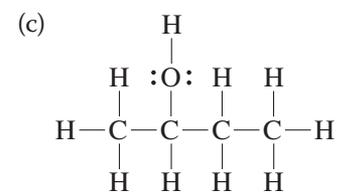
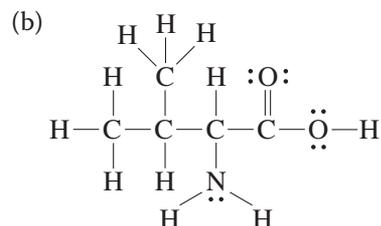
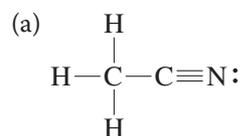
1.39

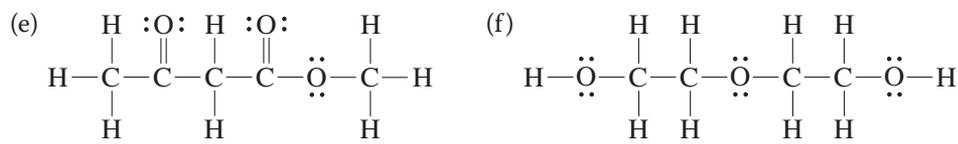
- (a), (b) und (c) Jedes Kohlenstoffatom ist an vier weitere Atome gebunden und hat daher annähernd tetraedrische Anordnung. Jedes Kohlenstoffatom in diesen Molekülen ist sp^3 -hybridisiert.
- (d) Jedes Kohlenstoffatom ist an drei weitere Atome gebunden (zwei Wasserstoffatome und das andere Kohlenstoffatom). Die Bindungen zu den Wasserstoffatomen sind σ -Bindungen. Eine der C–C-Bindungen ist eine σ -Bindung, die andere eine π -Bindung. Demzufolge hat jedes Kohlenstoffatom annähernd trigonale Anordnung (wie das Boratom in BH_3) und ist sp^2 -hybridisiert. Oder anders gesagt: Jedes Kohlenstoffatom nutzt sp^2 -Orbitale in den drei σ -Bindungen und das übrige p -Orbital in einer π -Bindung.
- (e) Jedes Kohlenstoffatom ist an zwei weitere Atome gebunden (ein Wasserstoff- und das andere Kohlenstoffatom). Die C–H-Bindungen sind ebenso σ -Bindungen wie eine der C–C-Bindungen. Die anderen beiden C–C-Bindungen (in der Dreifachbindung) sind π -Bindungen. Die Anordnung ist linear (wie bei Beryllium in BeH_2). Jedes Kohlenstoffatom ist sp -hybridisiert und nutzt zwei sp -Orbitale für σ -Bindungen und zwei p -Orbitale für π -Bindungen.



- (g) Die Hybridisierung muss beiden Kohlenstoffatomen die Doppelbindung ermöglichen (rechte Resonanzstruktur). Daher sind beide sp^2 -hybridisiert.

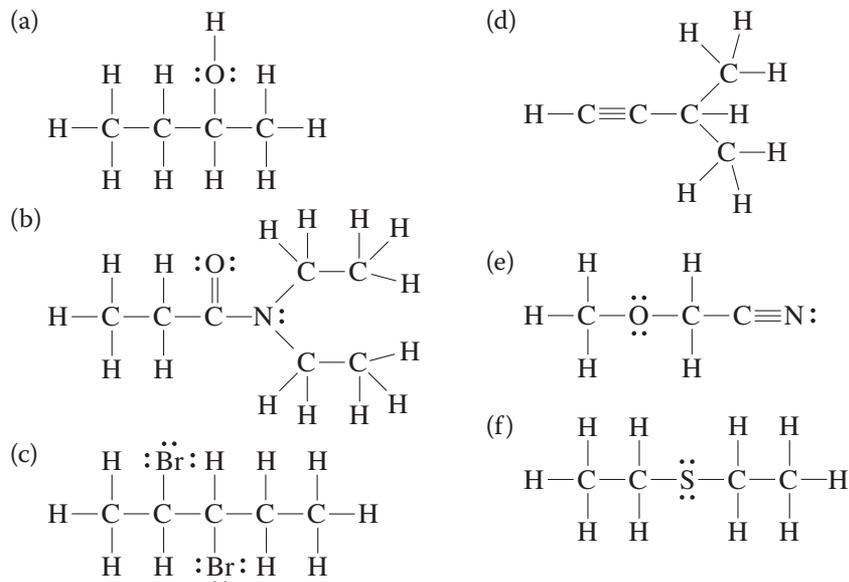
1.40





Strichformeln geben in der Regel **nicht** die wahren Bindungswinkel wieder.

1.41



1.42

- (a) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
 (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CN}$
 (c) CHBr_3

In Kurzstrukturformeln stehen die Wasserstoffatome normalerweise **direkt hinter** den Atomen, an die sie gebunden sind. Diese Vereinbarung wird gelegentlich beim *ersten*, in einer Kurzstrukturformel *links* stehenden Atom umgekehrt, beispielsweise in der Formel (a), die mit H_2N statt mit NH_2 beginnt, oder bei einem Methylsubstituenten, der an dieser Stelle als H_3C statt als CH_3 erscheinen kann. Achten Sie darauf, Wasserstoffatome *niemals* von den Atomen, an die sie gebunden sind, durch ein anderes Elementsymbol zu trennen.

1.43

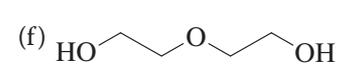
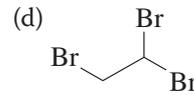
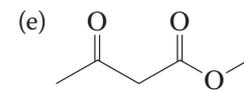
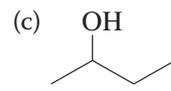
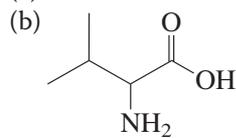
- (a) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$
 (b)
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{CH}_3\text{CNHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$$

 (c) $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
 (d) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$
 (e) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
 (f)
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CHCCH}_3 \\ || \\ \text{O} \end{array}$$

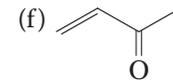
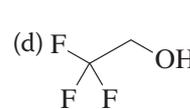
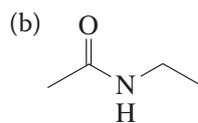
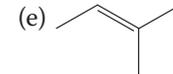
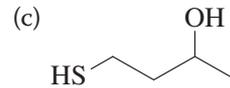
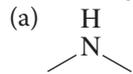
Für einige Strukturen der Übungen 1.42 und 1.43 gibt es mehrere richtige Antworten.

1.44

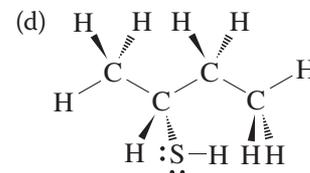
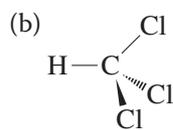
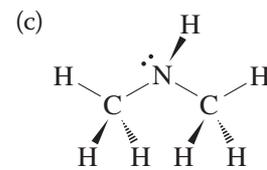
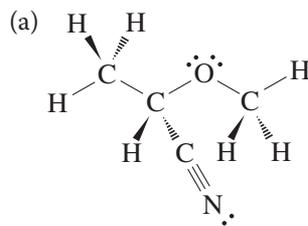
Aus Übung 1.40:

(a) $-\text{CN}$ 

Aus Übung 1.43:



1.45



1.46

(a) C_5H_{12} . Beginnen Sie mit dem Isomer, in dem alle Kohlenstoffatome geradkettig verknüpft sind. Verkürzen Sie dann die Kette um jeweils ein Kohlenstoffatom, das Sie als Substituenten an innere Positionen der verbliebenen Kette knüpfen, bis jede Möglichkeit gezeichnet ist. Es gibt drei Isomere:

(1) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ oder $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ oder $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$. Alle sind häufig verwendete Formen von Kurzstrukturformeln derselben Verbindung.

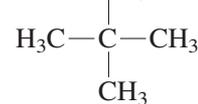
Strichformel:

(2) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$; $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ ist das gleiche Molekül gedreht.

Außerdem $\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$.

Strichformel:

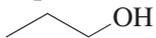
(3) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ ist das Gleiche wie $(\text{CH}_3)_4\text{C}$.



Strichformel: 

(b) C_3H_8O . Auch hier gibt es drei Isomere:

(1) $CH_3-CH_2-CH_2-OH$ ist das Gleiche wie $CH_3CH_2CH_2OH$

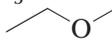
Strichformel: 

(2) $\begin{array}{c} OH \\ | \\ H_3C-CH-CH_3 \end{array}$ ist das Gleiche wie $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H_3C-CH-OH \end{array}$.

oder $\begin{array}{c} OH \\ | \\ CH_3CHCH_3, (CH_3)_2CHOH. \end{array}$

Strichformel: 

(3) $CH_3-CH_2-O-CH_3$ ist das Gleiche wie $CH_3-O-CH_2-CH_3$ oder $CH_3CH_2OCH_3$.

Strichformel: 

1.47

Zur Erinnerung: Am wichtigsten ist das Vorliegen von Elektronenoktets an möglichst vielen Atomen (natürlich mit Ausnahme von H). In den folgenden Strukturen haben alle C-, N- und O-Atome Oktetts.

(a) $HC\equiv CCH_3$ und $H_2C=C=CH_2$

(b) $CH_3C\equiv N:$ und $CH_3N\equiv C:$

Ladungen in CH_3CN : für N (5 Valenzelektronen im Atom) $- \frac{1}{2}(8 e^- \text{ in Bindungen}) = +1$;

für C (4 Valenzelektronen im Atom) $- \frac{1}{2}(6 e^- \text{ in Bindungen}) - (2 e^- \text{ im freien Elektronenpaar}) = -1$.

(c) $\begin{array}{c} :O: \\ || \\ CH_3CH \end{array} \left(\begin{array}{c} :O: \\ || \\ H_3C-C-H \end{array} \right)$ und $\begin{array}{c} :OH \\ | \\ H_2C=CH \end{array} \left(\begin{array}{c} :OH \\ | \\ H_2C=C-H \end{array} \right)$

Keines der obigen Molekülpaare besteht aus Resonanzformeln: In jedem Fall unterscheiden sich die Strukturen durch die relativen Positionen der **Atome**. Resonanzformeln unterscheiden sich nur in Anordnung der **Elektronen**.

1.48

(a) (1) $\left[\begin{array}{c} R \quad R \\ R:\ddot{B}:\ddot{N}:R \longleftrightarrow R:\ddot{B}::\overset{+}{N}:R \end{array} \right]$

(2) $\left[\begin{array}{c} R \\ R:\ddot{B}:\ddot{O}:R \longleftrightarrow R:\ddot{B}::\overset{+}{O}:R \end{array} \right]$

(3) $\left[\begin{array}{c} R \\ R:\ddot{B}:\ddot{F}: \longleftrightarrow R:\ddot{B}::\overset{+}{F}: \end{array} \right]$ Das Symbol R steht hier für CH_3 .

(b) Die Oktettregel hat Priorität vor den Ladungstrennungsregeln, daher sind bei allen drei Verbindungen die Strukturen mit Doppelbindung bevorzugt.

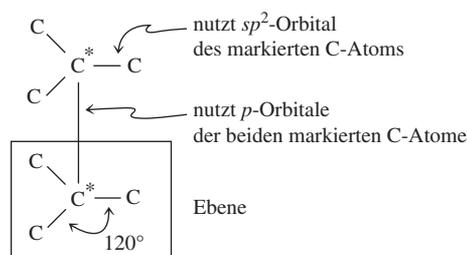
(c) In jeder Doppelbindungsstruktur trägt ein elektronegatives Atom (F, O oder N) eine positive Ladung. Aufgrund der Elektronegativitätsreihenfolge $F > O > N$

kann F die positive Ladung am schlechtesten aufnehmen. Daher ist die Resonanzform mit Ladungstrennung bei R_2BF am ungünstigsten. Diese Resonanzform ist für R_2BOR günstiger und für R_2BNR_2 noch besser, weil die Fähigkeit des elektronegativen Atoms zur Aufnahme der positiven Ladung in der Reihenfolge $F < O < N$ zunimmt.

(d) Die Resonanzformeln mit der Doppelbindung erfordern in beiden Fällen eine sp^2 -Hybridisierung.

1.49

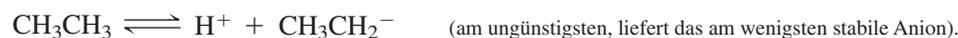
Jedes markierte Kohlenstoffatom ist mit seinen drei nicht markierten Nachbaratomen *trigonal-planar* verknüpft. Diese Anordnung lässt sich am besten mit einer sp^2 -Hybridisierung an C^* erklären, wobei die drei sp^2 -Hybride die Bindungen zwischen jedem C^* und seinen CH_2 -Nachbarn bilden. Die σ -Bindung zwischen den beiden C^* -Atomen steht senkrecht auf den beiden, durch die sp^2 -Hybride gebildeten Ebenen und resultiert aus der Überlappung der übrigen reinen p -Orbitale an jedem C^* :



Die durch Überlappung nicht hybridisierter p -Orbitale gebildete C^*-C^* -Bindung ist länger und wesentlich schwächer als die normale sp^3-sp^3 -Einfachbindung.

1.50

- (a) (1) Das negativ geladene Kohlenstoffatom ist an drei weitere Atome gebunden und hat ein freies Elektronenpaar ähnlich wie N in NH_3 : sp^3 .
 (2) Vergleichen Sie mit 1.39(d): Das Kohlenstoffatom ist sp^2 -hybridisiert (die Doppelbindung benötigt ein p -Orbital).
 (3) Vergleichen Sie mit 1.39(e): Das Kohlenstoffatom ist sp -hybridisiert (die Dreifachbindung benötigt zwei p -Orbitale).
 (b) Wie hängen die Orbitalenergie und die Fähigkeit zur Aufnahme einer negativen Ladung zusammen? Verbindungen mit Elektronen in energiearmen Orbitalen sind stabiler als Verbindungen mit Elektronen in energiereicheren Niveaus. Aus der Reihenfolge der Orbitalenergie $sp < sp^2 < sp^3$ ergibt sich das relative Aufnahmevermögen für eine negative Ladung: $HC\equiv C^-$ (Ladung in einem sp -Orbital) $>$ $CH_2=CH^-$ (sp^2) $>$ $CH_3CH_2^-$ (sp^3).
 (c) Aus (b) ergibt sich, dass $HC\equiv C^-$ stabiler ist als $CH_2=CH^-$ und dieses stabiler als $CH_3CH_2^-$. Die Anionen entstehen in den Gleichgewichten



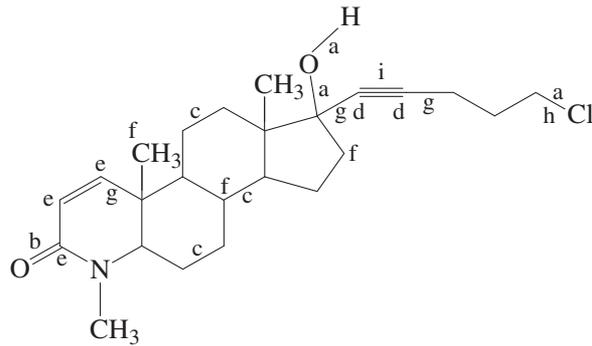
Damit hat die Säurestärke die Reihenfolge $HC\equiv CH > H_2C=CH_2 > CH_3CH_3$.

1.51

$e > c > d > a > b$. Zunächst das Kation; bei den anderen Verbindungen hängt der positive Charakter des Kohlenstoffatoms von der Zahl der (polarisierten) Bindungen zu elektronegativen Atomen ab.

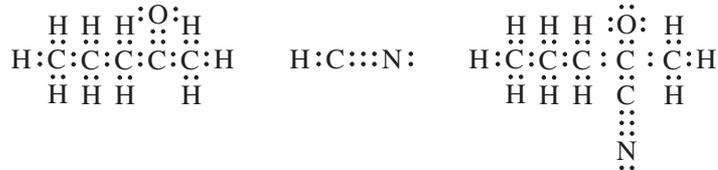
1.52

Die Buchstaben in der folgenden Strukturformel entsprechen den Buchstaben in der Übung. In einigen Fällen sind nur repräsentative Bindungen oder Atome bezeichnet.



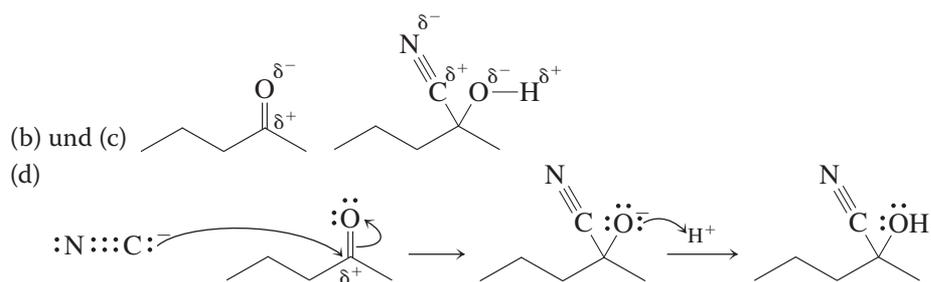
1.53

(a)



Das an O gebundene Kohlenstoffatom ist trigonal-planar und sp^2 -hybridisiert

Das an O gebundene Kohlenstoffatom hat sich geändert: Es ist nun sp^3 -hybridisiert und tetraedrisch



Das δ^+ -Kohlenstoffatom, das vom Cyanid-Ion angegriffen wird, hat bereits ein Oktett. Um die Oktettregel nicht zu verletzen, muss ein Elektronenpaar der Doppelbindung auf das Sauerstoffatom übergehen.

