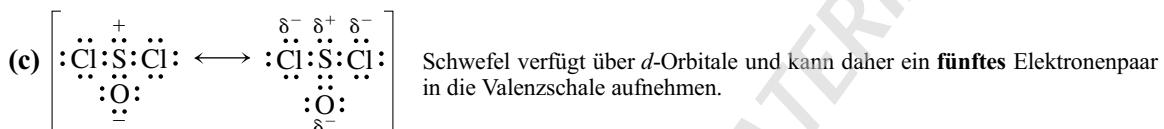
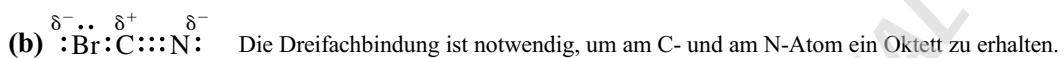
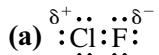


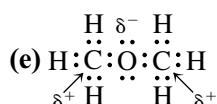
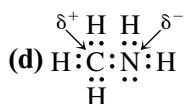
7

Struktur und Bindung organischer Moleküle

25. (sowie 26 und 30, siehe unten)



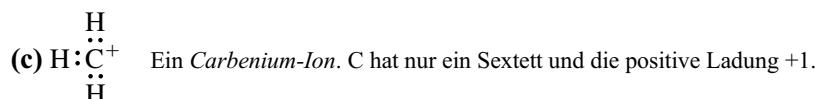
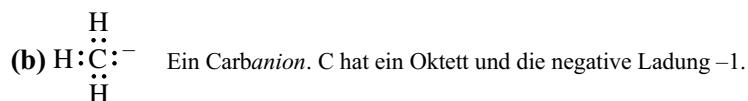
Hauptbeitrag (Oktetts)

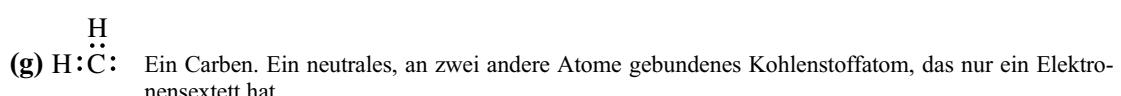
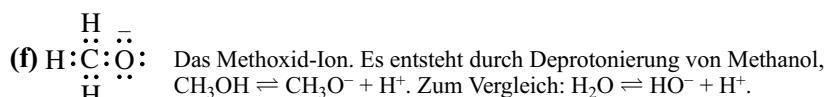
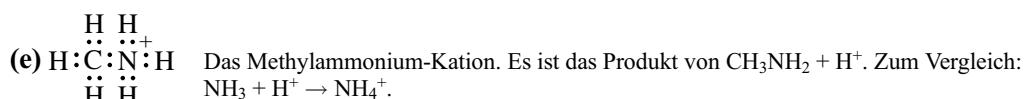
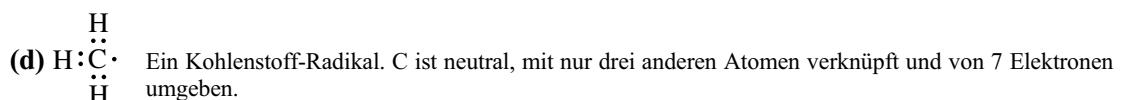


Hauptbeitrag
(O ist elektronegativer als N)

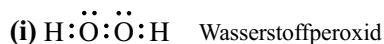
26. Die Bezeichnungen δ^+ und δ^- sind in den Lösungen zu Aufgabe 25 über oder unter den betreffenden Atomen angegeben. Ausgehend von den Elektronegativitäten im Periodensystem wird in jeder polaren Bindung das elektropositivere Atom mit δ^+ und das elektronegativere Atom mit δ^- bezeichnet.

27. (a) H:⁻ Hydrid-Ion. Im Gegensatz dazu H⁺ (ein Proton) und H· (H-Atom).





Carbanionen [(b) und (h)], Carbenium-Ionen (c), freie Radikale (d) und Carbene (g) sind reaktive, energiereiche Spezies, die jedoch „Zwischenstufen“ von Reaktionen sein können.



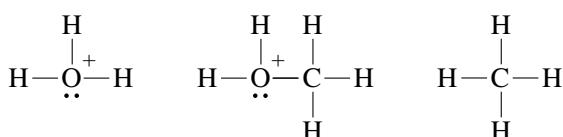
28. Wie fängt man an? Schauen Sie sich jedes Atom an, und vergleichen Sie das Bindungsmuster mit einfacheren Strukturen, die Ihnen vertrauter sind. Zählen Sie die Bindungen. Zählen Sie die Elektronen. Diese Übung erleichtert Ihnen später das Erkennen ähnlicher Situationen (z. B. in Prüfungen). Ordnen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

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

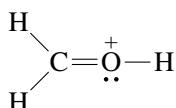
$$6 \text{ (Gruppe von O)} - [3 \text{ (Hälfte gemeinsamer } e^- \text{ in Bindungen)} + 2 \text{ (freie } e^-)] = +1$$

Das Sauerstoffatom in der Verbindung dieser Aufgabe ist analog.

Das Kohlenstoffatom hat vier Bindungen, genau wie in Methan, einer „normalen“ neutralen Verbindung. Daher gelangen wir, ausgehend von den Modellverbindungen rechts und links, zu der in der Mitte gezeigten Lösung.



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

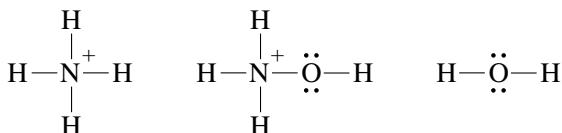


(c) Ein neues System, aber kein kompliziertes. Da Sie keine einfachere Verbindung zum Vergleich haben, müssen Sie nur rechnen:

$$4 \text{ (Gruppe von C)} - [3 \text{ (Hälfte gemeinsamer } e^- \text{ in Bindungen)} + 2 \text{ (freie } e^-)] = -1$$

Es ist ein Kohlenstoff-Anion oder Carbanion. Es ist isoelektronisch, d. h., es hat die gleiche Anzahl von Valenzelektronen (5), mit neutralem Ammoniak und dem positiv geladenen Hydronium-Ion.

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

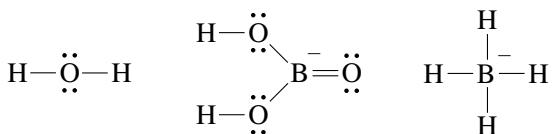


Die Verbindung ist das Hydroxylammonium-Ion.

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

$$3 \text{ (Gruppe von B)} - 4 \text{ (Hälfte gemeinsamer } e^- \text{ in Bindungen)} = -1$$

Damit gelangen wir zu der Lösung (unten, Mitte)

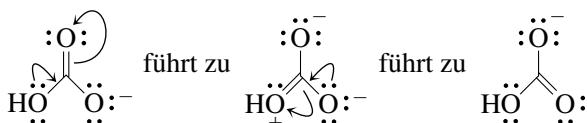


(f) Die Sauerstoffatome sind die gleichen wie in Wasser, das ist nicht schwierig. Das Stickstoffatom ist ungewöhnlich: Mit zwei Bindungen und einem freien Elektronenpaar hat es keine vertrauten Analoga. Wir müssen also rechnen:

$$5 \text{ (Gruppe von N)} - 2 \text{ (Hälfte gemeinsamer } e^- \text{ in Bindungen)} + 2 \text{ (freie } e^-) = +1$$

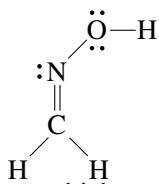
Die Antwort lautet $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\overset{+}{\text{N}}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$.

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:



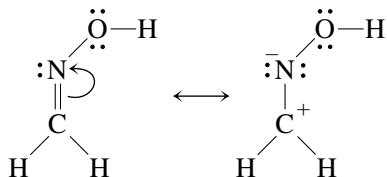
(iii) Alle drei Lewis-Formeln haben an jedem großen Atom ein Oktett. Die mittlere Formel hat aber drei geladene Atome sowie zweimal eine Plus-Minus-Ladungstrennung, daher dürfte sie kaum zum Resonanzhybrid beitragen. Die erste und die dritte Formel haben nur ein geladenes Atom und liefern den größten Beitrag.

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



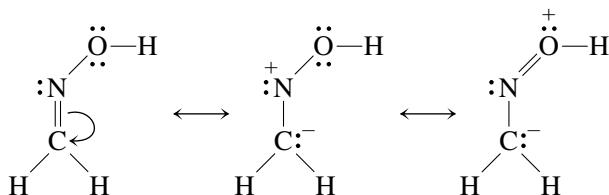
. Alle Atome sind neutral, wir

können daher die Elektronenpaare auf mehrere Arten verschieben und uns das Ergebnis ansehen. Wir beginnen damit, ein Elektronenpaar der Doppelbindung zu verschieben. In welche Richtung? Das spielt keine Rolle – *verschieben Sie einfach die Elektronen und sehen Sie sich das Ergebnis an!* Wenn es vernünftig ist, gut. Wenn nicht, dann eben nicht. Verschieben Sie also das Elektronenpaar zum Stickstoffatom:



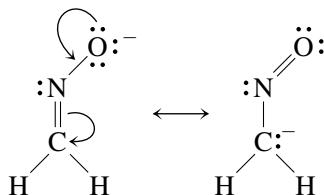
Nun, zumindest befindet sich die negative Ladung am elektronegativeren Atom (N). Wir haben aber entgegengesetzte Ladungen getrennt und das Oktett am Kohlenstoffatom aufgegeben, daher ist ein wesentlicher Beitrag dieser neuen Resonanzformel eher unwahrscheinlich.

Und 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 sein Oktett zurückerhält:



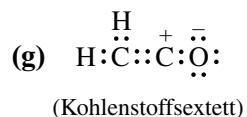
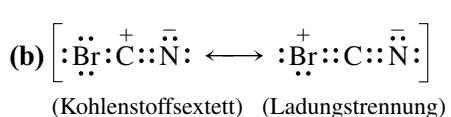
Wir haben kein wirklich nennenswertes Ergebnis. Resonanzformeln zeichnen zu können, die nicht die Bindungsregeln verletzen (z. B. Überschreiten der Oktettregel) bedeutet nicht, dass dabei etwas Vernünftiges herauskommt. Die ursprüngliche Lewis-Formel, in der alle Atome neutral sind, ist die beste Darstellung für diese Verbindung. Der Beitrag der übrigen Resonanzformeln ist unbedeutend.

(c) Hier haben wir ein negativ geladenes Atom. Verschieben Sie die Elektronen von diesem weg:

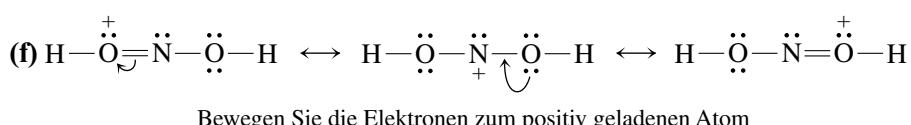
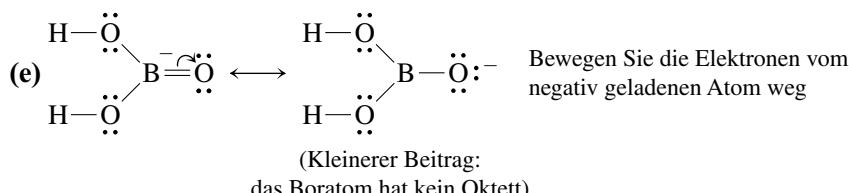
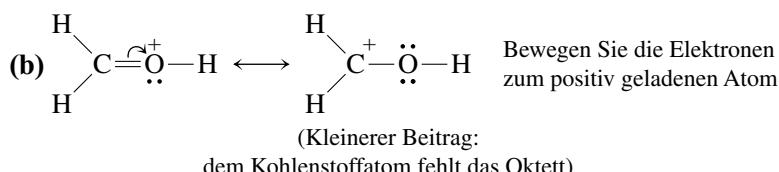


Beachten Sie, dass ein Elektronenpaar von der C=N-Doppelbindung auf das C-Atom verschoben werden muss, damit das Oktett am Stickstoffatom nicht überschritten wird. In beiden Formeln haben alle Atome (außer H) Oktette, sie unterscheiden sich nur in der Position der negativen Ladung: Diese ist mehr am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

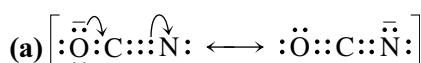
30. Für die Aufgaben 25 (c), (h) und (i) sind bereits Resonanzformeln angegeben. Zwei weitere Verbindungen haben die nachstehend gezeigten zusätzlichen Resonanzformeln. Diese sind aber aus den genannten Gründen nicht annähernd so gut wie die in der Lösung zu Aufgabe 25 gezeigten.



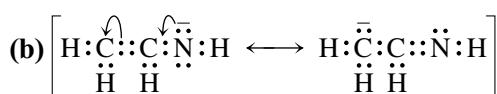
Resonanzformeln lassen sich für die Teile (b) und (e) der Aufgabe 28 zeichnen -- die Strukturen mit Doppelbindungen. (Es ist *immer* möglich, für eine Struktur mit Mehrfachbindung eine Resonanzformel zu zeichnen, auch wenn diese nicht unbedingt einen Hauptbeitrag liefert.)



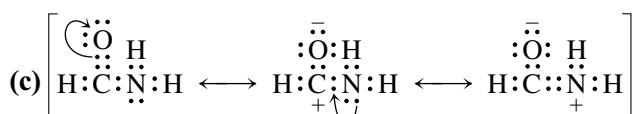
31. Bei einigen Antworten sind zum Vergleich weitere, ungünstigere Resonanzformeln angegeben. Gebogene Pfeile zeigen, wie eine Formel in die rechts neben ihr stehende überführt wird.



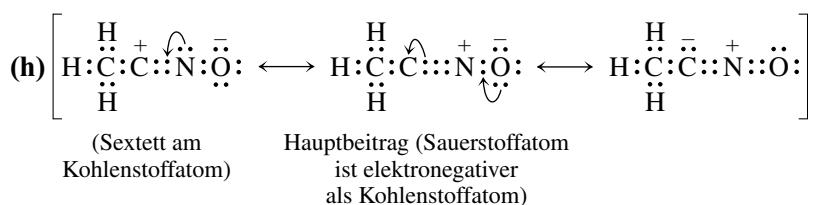
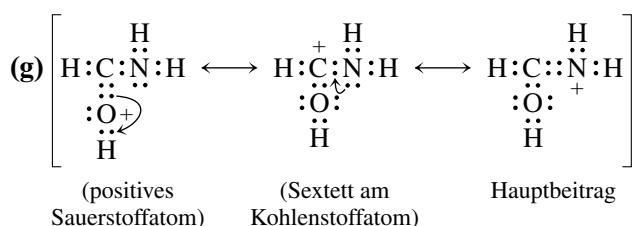
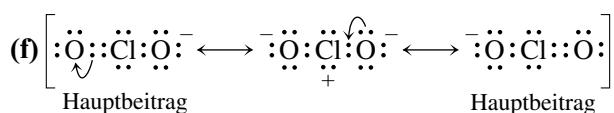
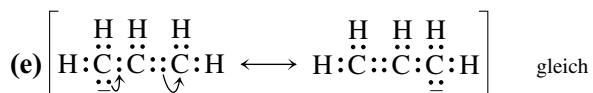
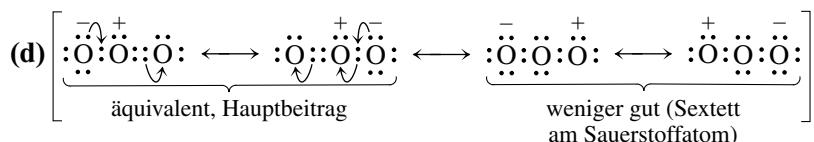
Hauptbeitrag (negative Ladung bevorzugt am elektronegativeren Atom: Sauerstoff)



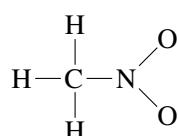
Hauptbeitrag (negative Ladung bevorzugt am elektronegativeren Atom: Stickstoff)



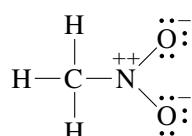
Hauptbeitrag (keine Ladungstrennung)



32. Beachten Sie vor Beginn, dass aus der Aufgabenstellung die Verknüpfung der Atome hervorgeht: Beide Verbindungen haben zwei N—O-Bindungen, daher steht das N-Atom bei Nitromethan in der Mitte. Wir beginnen mit den σ -Bindungen:

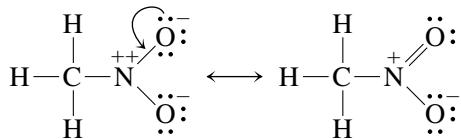


Die Valenzschalen des Kohlenstoffatoms und der Wasserstoffatome sind damit besetzt, aber dem Stickstoffatom und den Sauerstoffatomen fehlen Elektronen. Wir haben aber 24 Elektronen zur Verfügung (3 von den H-Atomen + 4 von C + 5 von N + 12 von den O-Atomen), wovon erst 12 in den 6 Bindungen verbraucht sind. Wir können die übrigen 12 verwenden, um jedes O-Atom mit drei freien Elektronenpaaren zu versehen. Nachdem wir das getan haben, bezeichnen wir die Ladungen an den Atomen:

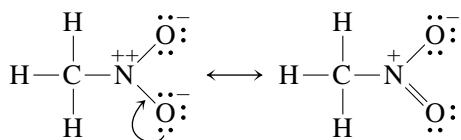


Das ist eine „erlaubte“ Lewis-Formel, wir haben keine Regeln verletzt und die O-Atome haben Oktette erhalten, allerdings hat das N-Atom nur ein Sextett und die Ladung $2+$. Lässt sich das ver-

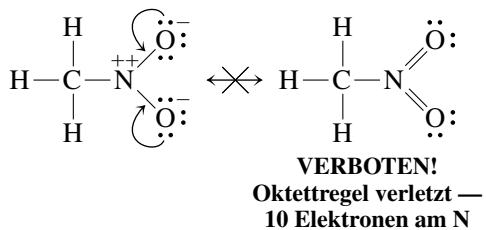
bessern? Wir verschieben ein Elektronenpaar von einem negativen zum positiven Atom und sehen uns das Ergebnis an.



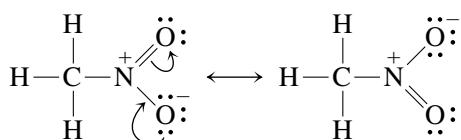
Das sieht schon besser aus: N hat nun ebenfalls ein Oktett. Wir hätten natürlich auch ein Elektronenpaar von dem anderen Sauerstoffatom verschieben können. Das Ergebnis ist das gleiche wie eben, nur die N—O-Einfachbindung und die N=O-Doppelbindung sind zusammen mit der negativen Ladung vertauscht:



Könnte man *zwei* Elektronenpaare zum N verschieben, eins von jedem O-Atom? Nein: Das würde die Oktettregel am N verletzen und eine verbotene Lewis-Struktur ergeben:

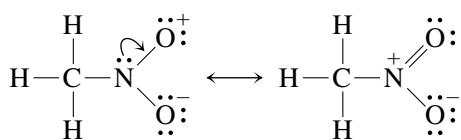


Die beiden besten Strukturen sind demnach die oben erhaltenen mit Oktetts an allen Nichtwasserstoffatomen und einem Ladungspaar. Die Pfeile darunter kennzeichnen, wie sich die Elektronenpaare beim Übergang von einer Struktur zur anderen verschieben:



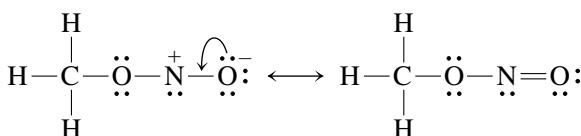
Da diese beiden Formeln identisch sind, ist ihr Beitrag zum Resonanzhybrid gleich groß. Die N—O-Bindungen sind polar, wobei N die positive Gesamtladung trägt, während sich die negative Ladung je zur Hälfte auf den beiden O-Atomen befindet.

Sie fragen sich vielleicht, was geschehen wäre, wenn man zu Beginn dieser Aufgabe zunächst eins der übrigen Elektronenpaare am N-Atom angebracht hätte, anstatt sie alle auf die Sauerstoffatome zu verteilen? Unsere Ausgangsstruktur (unten, links) hätte dann am N-Atom und an einem der O-Atome ein Oktett, an dem anderen O-Atom aber ein Sextett. Durch Verschieben des freien Elektronenpaares vom N- zum elektronenarmen O-Atom gelangen wir zu den gleichen Endstrukturen wie oben:



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

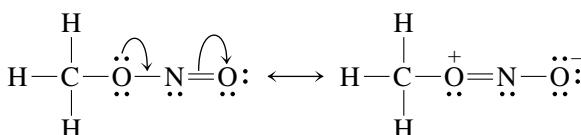
Wir betrachten nun Methylnitrit. Nach dem gleichen Verfahren beginnen wir nur mit Einfachbindungen und fügen anschließend die übrigen Elektronen beliebig als freie Elektronenpaare hinzu, wobei wir darauf achten, die Oktettregel nicht zu verletzen. Ein Resultat ist die nachstehende linke Struktur, sie enthält ein stark elektronenarmes N-Atom, wie wir es zunächst auch bei Nitromethan erhalten haben. Wir „stabilisieren“ es auch auf die gleiche Weise, indem wir ein Elektronenpaar vom negativ geladenen endständigen O-Atom nach „innen“ verschieben:



Das sieht gut aus: Alle Nichtwasserstoffatome haben Oktette und sind ungeladen. Lassen sich noch andere vernünftige Resonanzformeln finden? Im Lehrbuch ist allgemeines Muster für Verbindungen beschrieben, in denen ein Atom mit mindestens einem freien Elektronenpaar an eins der beiden durch eine Mehrfachbindung verknüpfte Atome gebunden ist. Man verschiebt das freie Elektronenpaar nach „innen“ und eine π -Bindung nach „außen“:



Die Anwendung dieser Vorgehensweise auf Methylnitrit führt zu

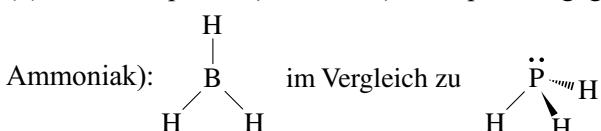


Das Ergebnis ist die zweitbeste Resonanzformel, sie ist bezüglich der Oktette in Ordnung, aber die Ladungen sind getrennt, daher ist ihr Resonanzbeitrag geringer als der der linken Lewis-Struktur. Das Resonanzhybrid wird eher der linken Struktur mit zwei nichtäquivalenten N—O-Bindungen gleichen. Der Beitrag der rechten Struktur ist zwar klein, macht aber die endständige N—O-Bindung zur polarsten des Moleküls, wobei O das negative Ende bildet.

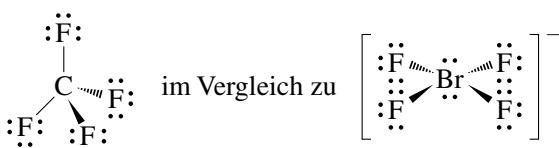
33. (a) Chlor-Atom : $\ddot{\text{Cl}}$: (sieben Valenzelektronen, neutral)

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

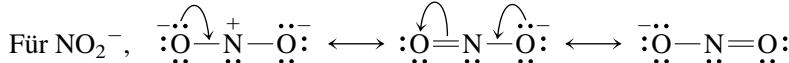
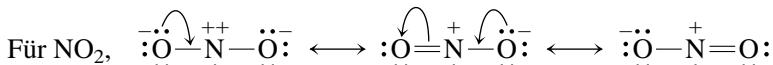


(c) CF_4 ist tetraedrisch, dagegen hat BrF_4^- sechs Elektronenpaaren um das Br-Atom und ist planar mit Elektronenpaaren ober- und unterhalb der Molekülebene. Für diese Antwort brauchen wir nur das Elektronenabstoßungsmodell VSEPR. Es ist *nicht notwendig*, zuerst die Hybridisierung herauszufinden.



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

Stickstoffdioxid enthält 17 Valenzelektronen (6 von jedem O- und 5 vom N-Atom), das Nitrit-Ion enthält 18 (das zusätzliche Elektron liefert die Ladung -1). Das N-Atom steht in der Mitte, so dass wir von O—N—O ausgehen (4 Elektronen in σ -Bindungen). In beiden Verbindungen können wir den Sauerstoffatomen 12 der übrigen Elektronen als freie Elektronenpaare hinzufügen. Das letzte Elektron (für NO_2) bzw. die letzten beiden (für NO_2^-) lassen sich am N-Atom unterbringen, so dass man $:\ddot{\text{O}}\text{—}\overset{++}{\text{N}}\text{—}\ddot{\text{O}}:$ für NO_2 und $:\ddot{\text{O}}\text{—}\overset{+}{\text{N}}\text{—}\ddot{\text{O}}:$ für NO_2^- erhält. Beiden Lewis-Formeln fehlt das Oktett am Stickstoffatom, aber sie lassen sich durch Resonanzdelokalisierung eines Elektronenpaares vom Sauerstoff- zum Stickstoffatom verbessern:



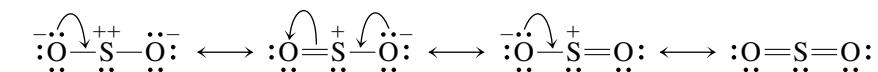
Das Stickstoffatom hat nun 7 Valenzelektronen in NO_2 und 8 in NO_2^- .

Wie sieht es mit der Geometrie aus? Beginnen wir mit NO_2^- , weil alle seine Elektronen gepaart sind und sich das Elektronenpaarabstoßungsmodell 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 ergeben eine gekrümmte 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, eine größere Abstoßung ausübt als die bindenden Paare, so dass der Bindungswinkel etwas kleiner wird.

Wir betrachten nun Stickstoffdioxid. Das N-Atom trägt jetzt ein einzelnes nichtbindendes Elektron anstelle eines freien Elektronenpaares. 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. Sie verfügen aber nicht über genügend Informationen, um anzugeben, wie viel größer der Winkel sein wird. Tatsächlich beträgt er 134° . Dass er größer als 120° ist, bedeutet, dass die Abstoßung durch die beiden bindenden Elektronenpaare größer ist als durch das einzelne nichtbindende Elektron.

Es wird Sie zweifellos interessieren, dass Stickstoffdioxid ein wesentlicher Bestandteil großstädtischen Smogs ist. Dieses giftige, übel riechende bräunliche Gas ist zum großen Teil verantwortlich 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:



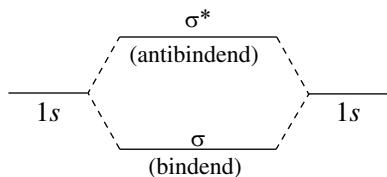
Die beiden Strukturen ganz rechts haben erweiterte Valenzschalen (größer als Oktetts), was bei Atomen der dritten Reihe in Ordnung ist.

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

116° , der Unterschied beruht auf der zusätzlichen Abstoßung durch das dritte nichtbindende Elektron am Cl-Atom.

ClO_2 ist zwar übel riechend und giftig ist und neigt zu Explosion, es ist aber auch eine wichtige Industriechemikalie, die in der Papierherstellung zum Bleichen von Zellstoff verwendet wird. Es wird sicherheitshalber direkt vor der Verwendung hergestellt und muss nicht gelagert werden.

34. (a) Die Molekülorbitale erhält man wie folgt:

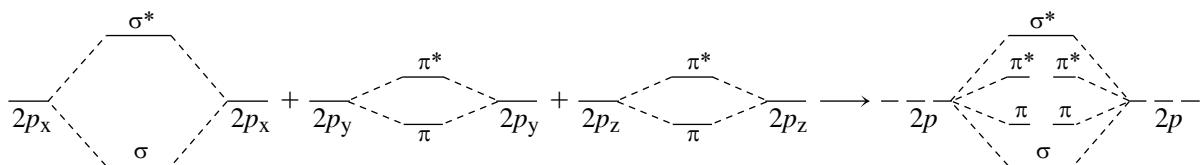


Daher resultieren Elektronenkonfigurationen für H_2 (σ)² mit zwei bindenden Elektronen und für H_2^+ (σ)¹ mit einem bindenden Elektron. Folglich hat H_2 die stärkere Bindung.

(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 (Abbildung 1-21, Lehrbuch S. 39), müssen wir Hybridorbitale heranziehen, weil wir sie zur Klärung der geometrischen Anordnung brauchen. Da es bei *zweiatomigen* Molekülen wie O_2 und N_2 aber keine „Geometrie“ zu klären gibt, erfüllt die Orbitalhybridisierung keinen Zweck und wir können von den 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 insgesamt zu keiner Bindung 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 Abbildung 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 Sätze von Orbitalwechselwirkungen, die nachstehend getrennt und -- ganz rechts -- kombiniert dargestellt sind. Zuerst ist die endständige (σ)-Überlappung der p_x -Orbitale gezeigt, die zu (bindenden und antibindenden) σ - und σ^* -Orbitalen führt. Danach folgen die π -Überlappungen der beiden Paare von p_y - und p_z -Orbitalen, die zwei Sätze von π - bzw. π^* -Orbitalen ergeben. Da die σ -Überlappung im Allgemeinen besser ist als die π -Überlappung, ist in den hier gezeigten Diagrammen der Energieabstand zwischen σ - und σ^* -Orbital größer als zwischen π - und π^* -Orbital -- nach Abbildung 1-12 hängt der Energieunterschied zwischen Atom- und Molekülorbitalen mit der Stärke der Bindung zusammen -- und entspricht der Energieänderung beim Übergang von den Atomen zum Molekül. (Weitergehende theoretische Analysen lassen erkennen, dass die Ordnung der Orbitalenergien in Wirklichkeit nicht 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; demgegenüber O_2^+ , $(\sigma)^2(\pi)^2(\pi^*)^1$, 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.

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

(a) Die vier mit dem markierten Kohlenstoffatom verknüpften Atome sind über vier Einfachbindungen gebunden und annähernd tetraedrisch angeordnet, was durch die sp^3 -Hybridisierung erklärt wird. Die Anordnung ist nicht genau tetraedrisch, weil die vier Atome nicht gleich sind (zwei Wasserstoffatome, ein Kohlenstoff- und ein Br-Atom).

(b) Machen Sie sich keine Gedanken über Mehrfachbindungen! Das betreffende Kohlenstoffatom ist mit drei anderen Atomen verbunden und daher annähernd trigonal-planar mit sp^2 -Hybridisierung.

(c) Dieses Kohlenstoffatom ist mit drei anderen Atomen verknüpft. Also wie in (b): trigonal-planar, sp^2 -Hybridisierung.

(d) 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 tetraedrisch. Wenn wir einen Ausdruck wählen, um die geometrische Anordnung um ein Atom zu beschreiben, betrachten wir im Allgemeinen nur die Atome, an die es gebunden ist und nicht die freien Elektronenpaare. Demnach lässt sich das Stickstoffatom in CH_3NH_2 am besten als *pyramidal* beschreiben -- so wie das Stickstoffatom in Ammoniak, NH_3 .

(e) Das Kohlenstoffatom befindet sich zwischen zwei anderen Atomen. Auch hier lässt das VSEPR-Modell Mehrfachbindungen außer Acht. Die geometrische Anordnung ist linear, das Kohlenstoffatom ist sp -hybridisiert.

(f) Das Stickstoffatom ist an drei andere Atome gebunden, trigonal-planar und sp^2 -hybridisiert.

36. (a) Das Kohlenstoffatom nutzt sp^3 -Hybridorbitale für seine vier σ -Bindungen. Das gilt auch für das andere Kohlenstoffatom des Moleküls, daher wird die Bindung zwischen den beiden C-Atomen durch Überlappung zwischen zwei sp^3 -Hybridorbitalen gebildet. Die C—H-Bindungen entstehen durch Überlappung zwischen dem sp^3 -Hybridorbital am Kohlenstoffatom und einem s -Atomorbital des Wasserstoffatoms. Die C—Br-Bindung bildet sich durch 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, so dass die C—O- σ -Bindung eine sp^2 — sp^2 -Überlappung wäre. Wie in Übung 1-17 besprochen ist, hybridisieren die Orbitale des Sauerstoffatoms aber aus energetischen Gründen nur zögernd, daher ist es genauer, für diese C—O- σ -Bindung eine $\text{C}(sp^2)$ — $\text{O}(p)$ -Überlappung anzunehmen. Eins der übrigen p -Orbitale am Sauerstoffatom und das p -Orbital des Kohlenstoffatoms sind parallel (Seite an Seite) ausgerichtet und ergeben so die zweite (π)-Bindung zwischen den beiden Atomen.

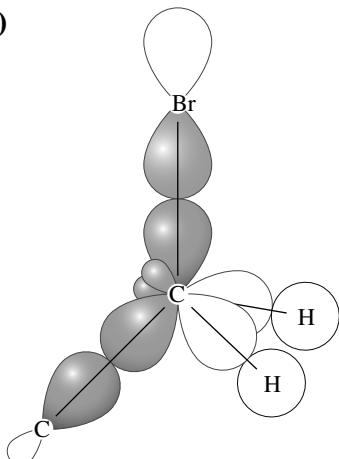
(c) Jedes der drei für σ -Bindungen zum markierten Kohlenstoffatom verwendeten sp^2 -Orbitale führt zu einem anderen Atom. Eins geht zu dem anderen Kohlenstoffatom, das ebenfalls trigonal-planar ist, damit folgt eine sp^2 — sp^2 -Überlappung. Jedes dieser Kohlenstoffatome hat ein p -Orbital übrig. Ihre seitliche Überlappung ergibt eine p — p - π -Bindung. 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 aber nicht wahrscheinlich. Die C—O- σ -Bindung ist eine $\text{C}(sp^2)$ — $\text{O}(p)$ -Bindung. Die C—H-Bindung entsteht durch $\text{C}(sp^2)$ — $\text{H}(s)$ -Überlappung.

(d) Die C—N-Bindung wird durch sp^3 — sp^3 - und die N—H-Bindung durch sp^3 —s-Überlappung gebildet.

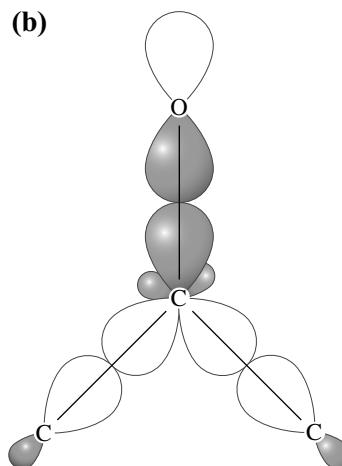
(e) Die beiden an der Dreifachbindung beteiligten Kohlenstoffatome sind sp -hybridisiert. Demnach entsteht die σ -Bindung zwischen ihnen durch sp — sp -Überlappung. Es gibt zwei π -Bindungen zwischen beiden Atomen, jede wird durch seitliche p — p -Überlappung gebildet. Die Bindung zu dem anderen (tetraedrischen) Kohlenstoffatom ist eine sp — sp^3 -Überlappung.

(f) Die C—N- σ -Bindung wird durch sp^2 — sp^2 -Überlappung gebildet, 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.

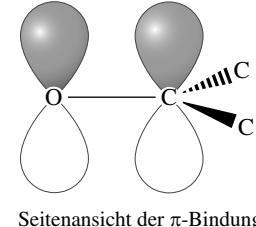
37. (a)



(b)

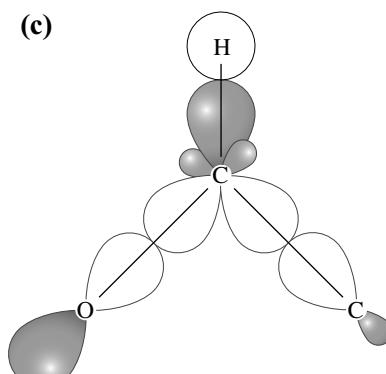


Ansicht von oben

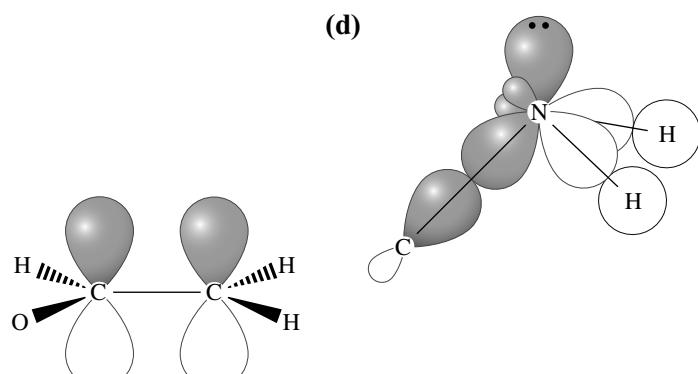


Seitenansicht der π -Bindung

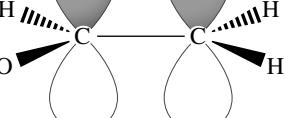
(c)



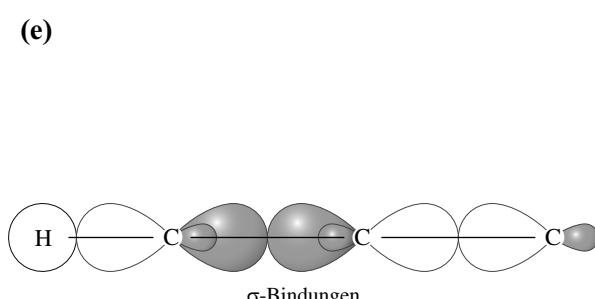
(d)



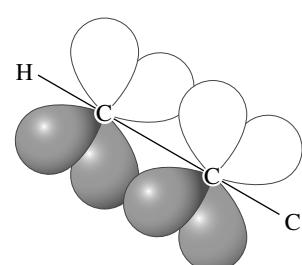
Ansicht von oben



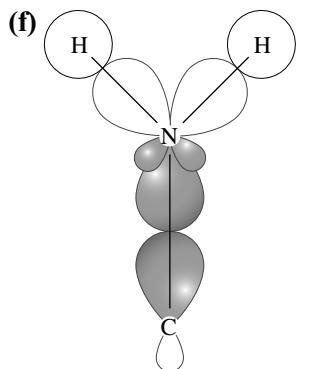
(e)



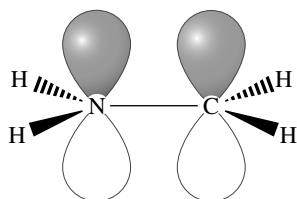
σ -Bindungen



π -Bindungen
(zwei, senkrecht zueinander)



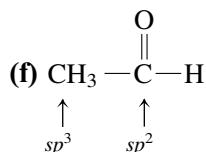
Ansicht von oben

Seitenansicht der π -Bindung

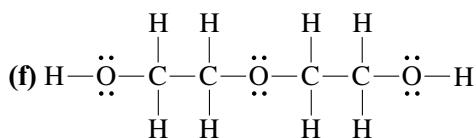
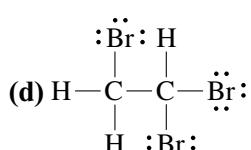
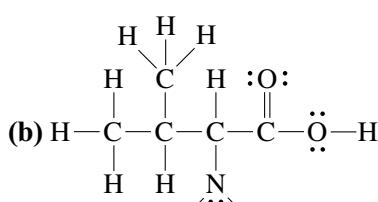
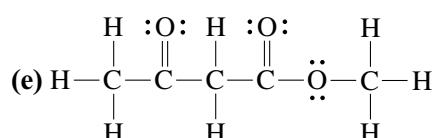
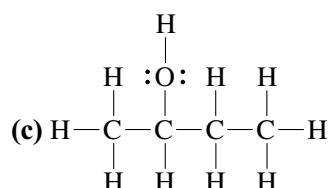
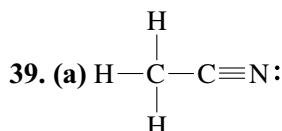
38. (a), (b) und (c). Jedes Kohlenstoffatom ist mit vier weiteren Atomen verbunden und daher annähernd tetraedrisch. Jedes Kohlenstoffatom in diesen Molekülen ist sp^3 -hybridisiert.

(d) Jedes Kohlenstoffatom ist mit drei weiteren Atomen verbunden (zwei Wasserstoffatomen und dem anderen Kohlenstoffatom). Die Bindungen zu Wasserstoff sind σ -Bindungen. Eine der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ist eine σ -Bindung, die andere eine π -Bindung. Für jedes Kohlenstoffatom ergibt sich eine annähernd trigonal-planare Anordnung (wie bei Bor in BH_3) mit sp^2 -Hybridisierung. 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 mit zwei weiteren Atomen verbunden (einem Wasserstoffatom und dem anderen Kohlenstoffatom). Die C—H-Bindungen sind ebenso σ -Bindungen wie eine der C—C-Bindungen. Die anderen beiden C—C-Bindungen (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.

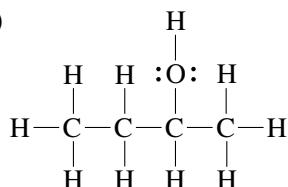


(g) Die Hybridisierung muss beiden Kohlenstoffatomen die Doppelbindung ermöglichen (rechte Resonanzstruktur). Daher sind beide sp^2 -hybridisiert.

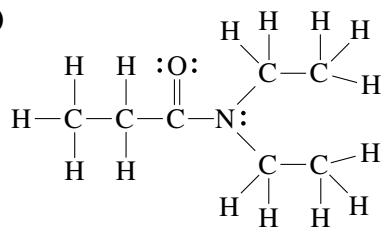


Strichformeln geben in der Regel **nicht** die wahren Bindungswinkel wieder.

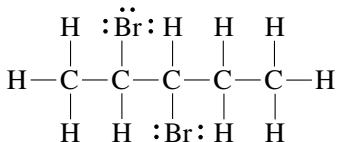
40. (a)



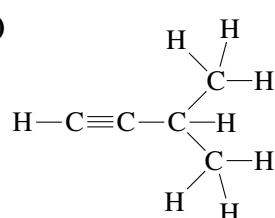
(b)



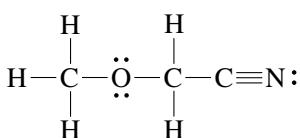
(c)



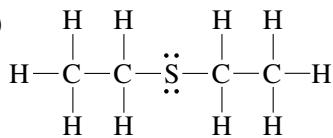
(d)



(e)



(f)

41. (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

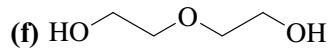
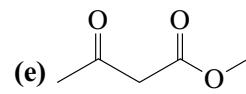
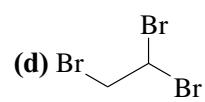
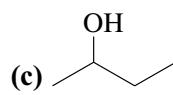
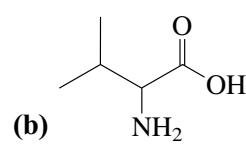
In Kurzstrukturformeln stehen die Wasserstoffatome normalerweise **direkt hinter** den Atomen, an die sie gebunden sind. Diese Regel wird gelegentlich für das *erste*, in einer Kurzstrukturformel *links* stehende Atom umgekehrt, beispielsweise in der Formel (a), die mit H_2N anstatt mit NH_2 beginnt, oder bei einem Methylsubstituenten, der an dieser Position als H_3C anstatt als CH_3 geschrieben sein kann. Achten Sie darauf, Wasserstoffatome *niemals* von den Atomen, an die sie gebunden sind, durch ein anderes Elementsymbol abzutrennen.

42. (a) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (b) $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_3$ (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) $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{CH}_3$

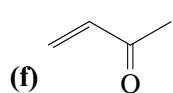
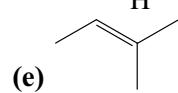
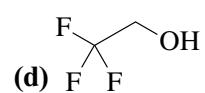
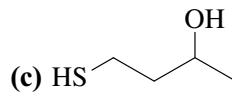
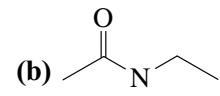
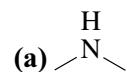
Für einige Strukturen der Aufgaben 41 und 42 gibt es mehrere richtige Antworten.

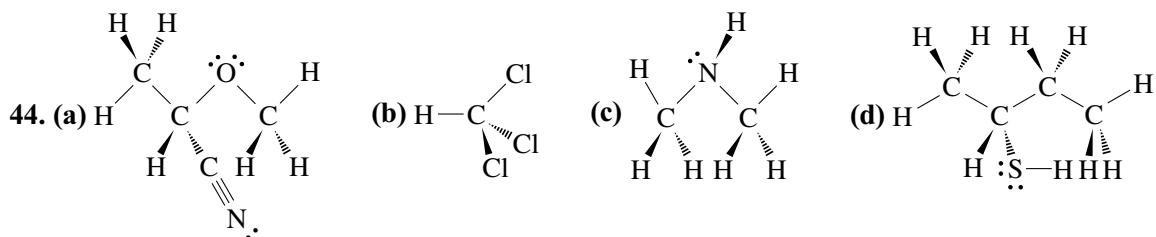
43. Aus Aufgabe 39:

(a) —CN



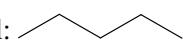
Aus Aufgabe 42:





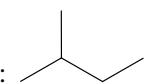
45. (a) C_5H_{12} . Beginnen Sie mit dem Isomer, in dem alle Kohlenstoffatome geradkettig verknüpft sind. Verkürzen Sie dann die Kette um jeweils ein Kohlenstoffatom und knüpfen Sie es als Substituenten an innere Positionen der verbliebenen Kette, bis jede Möglichkeit gezeichnet ist. Es gibt drei Isomere:

- (1) $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$ oder $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ oder $CH_3(CH_2)_3CH_3$. Alle sind häufig verwendete Formen von Kurzstrukturformeln derselben Verbindung.

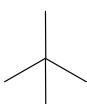
Strichformel: 

- (2) $CH_3—CH—CH_2—CH_3$ $CH_3—CH_2—CH—CH_3$ ist das gleiche Molekül, aber gedreht.

Außerdem $CH_3CHCH_2CH_3$ und $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$.

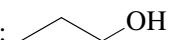
Strichformel: 

- (3) $CH_3—C—CH_3$ ist das Gleiche wie $(CH_3)_4C$.

Strichformel: 

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

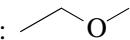
- (1) $CH_3—CH_2—CH_2—OH$ ist das Gleiche wie $CH_3CH_2CH_2OH$

Strichformel: 

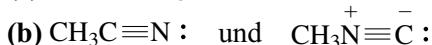
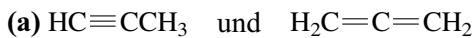
- (2) $CH_3—CH—CH_3$ ist das Gleiche wie $CH_3—CH—OH$ oder CH_3CHCH_3 , $(CH_3)_2CHOH$.

Strichformel: 

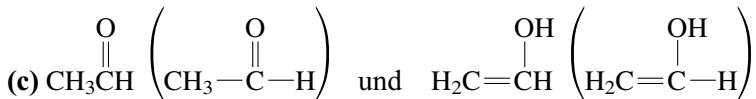
- (3) $CH_3—CH_2—O—CH_3$ ist das Gleiche wie $CH_3—O—CH_2—CH_3$ oder $CH_3CH_2OCH_3$.

Strichformel: 

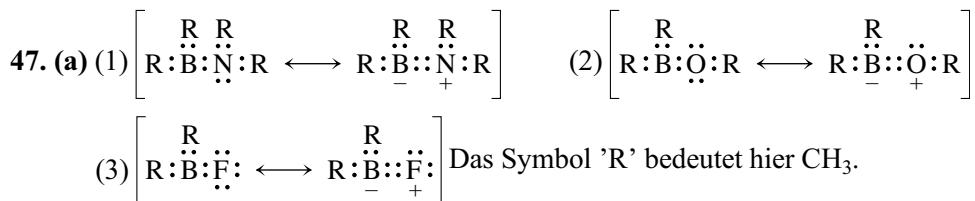
46. Zur Erinnerung: Am wichtigsten ist, dass so viele Atome wie möglich Elektronenoktette haben (natürlich mit Ausnahme von H). In den folgenden Strukturen haben alle C-, N- und O-Atome Oktetts.



Ladungen in CH_3NC : für N (5 Valenzelektronen im Atom) $-\frac{1}{2}(8 e^- \text{ in Bindungen}) = +1$; für C (4 Valenzelektronen im Atom) $-\frac{1}{2}(6 e^- \text{ in Bindungen}) - (2 e^- \text{ im freien Elektronenpaar}) = -1$.



Bei keinem der obigen Molekülpaare handelt es sich um Resonanzformeln: In beiden Fällen unterscheiden sich die Strukturen durch die relativen Positionen der **Atome**. Resonanzformeln unterscheiden sich nur in Anordnung der **Elektronen**.

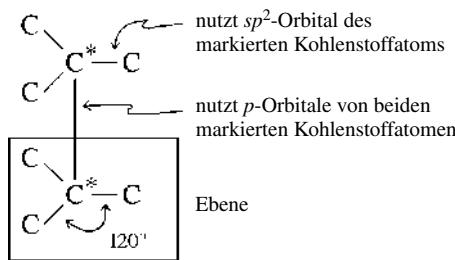


(b) Die Oktettregel hat Priorität vor der Ladungstrennungsregel, daher sind bei allen drei Verbindungen die Strukturen mit Doppelbindung bevorzugt.

(c) In jeder Doppelbindungsstruktur trägt ein elektronegatives Atom (F, O oder N) eine positive Ladung. Da die Elektronegativitätsreihenfolge $\text{F} > \text{O} > \text{N}$ lautet, kann F die positive Ladung am schlechtesten aufnehmen. Daher ist die Resonanzform mit getrennten Ladungen 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 $\text{F} < \text{O} < \text{N}$ zunimmt.

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

48. Jedes markierte Kohlenstoffatom ist mit seinen drei nicht markierten Nachbaratomen in einer *trigonally-planaren* Anordnung 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 Ebenen, die durch die sp^2 -Hybride gebildet werden, und resultiert aus der Überlappung der an jedem C^* verbliebenen reinen p -Orbitale:



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

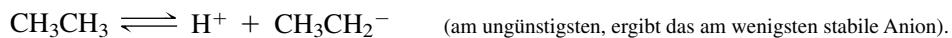
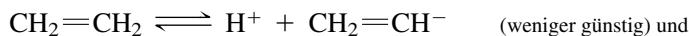
49. (a) (1) Das negativ geladene Kohlenstoffatom ist mit drei weiteren Atomen verbunden und hat ein freies Elektronenpaar ähnlich wie N in NH_3 : sp^3 .

(2) Vergleichen Sie mit 38(d): Das Kohlenstoffatom ist sp^2 -hybridisiert (die Doppelbindung erfordert ein p -Orbital).

(3) Vergleichen Sie mit 38(e): Das Kohlenstoffatom ist *sp*-hybridisiert (die Dreifachbindung erfordert zwei *p*-Orbitale).

(b) Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Orbitalenergie und der Fähigkeit zur Unterbringung der negativen Ladung? 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: $\text{HC}\equiv\text{C}^-$ (Ladung in einem *sp*-Orbital) $> \text{CH}_2=\text{CH}^-$ (sp^2) $> \text{CH}_3\text{CH}_2^-$ (sp^3).

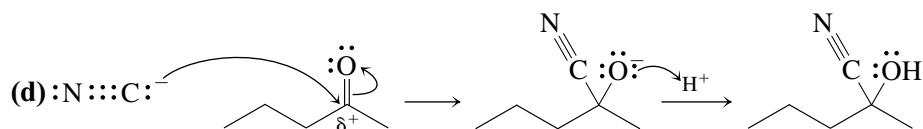
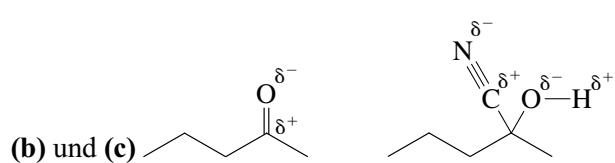
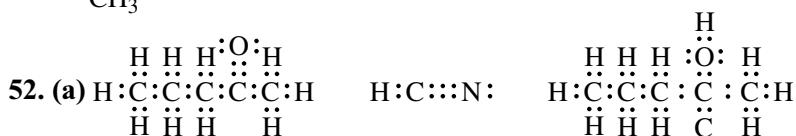
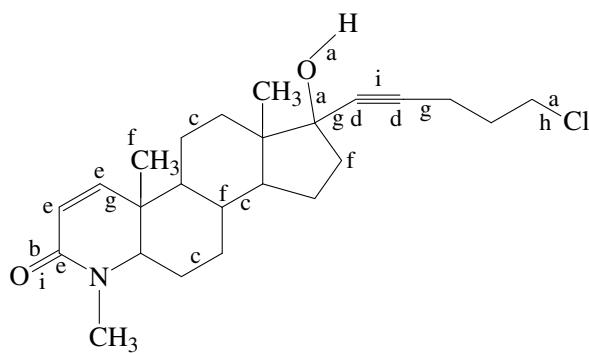
(c) Aus (b) ergibt sich, dass $\text{HC}\equiv\text{C}^-$ stabiler ist als $\text{CH}_2=\text{CH}^-$ und dieses stabiler als CH_3CH_2^- ist. Diese Anionen werden gebildet durch die Gleichgewichte



Damit ergibt sich für die Säurestärke die Reihenfolge $\text{HC}\equiv\text{CH} > \text{CH}_2=\text{CH}_2 > \text{CH}_3\text{CH}_3$.

50. $e > c > d > a > b$. Für das Kation ist die Situation eindeutig; bei den anderen Verbindungen hängt der positive Charakter des Kohlenstoffatoms von der Anzahl der (polarisierten) Bindungen zu elektronegativen Atomen ab.

51. Die Buchstaben in der nachstehenden Strukturformel entsprechen den Buchstaben in der Aufgabe. In einigen Fällen sind nur repräsentative Bindungen oder Atome bezeichnet.



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

