

IN DIESEM KAPITEL

Lewis-Schreibweise

Bindungsdipole und Dipolmomente

Hybridisierungszustände und Atomgeometrien

Orbitaldiagramme

Kapitel 1

Mit Modellen und Molekülen arbeiten

Chemiker, die sich mit der Organischen Chemie befassen, beschreiben Moleküle mithilfe von Modellen. Die Molekülcharakterisierung über die einzelnen Atome ist oft ziemlich schwierig, da diese winzigen Kreaturen meist ein recht ungewöhnliches Verhalten an den Tag legen. Ein Modell fasst auf bequeme Weise zusammen, wie die einzelnen Atome in einem Molekül miteinander verbunden sind. Modelle sind sehr nützlich, wenn Sie verstehen wollen, wie und warum chemische Reaktionen ablaufen.

In diesem Kapitel lernen Sie die Lewis-Schreibweise kennen, das am häufigsten verwendete Modell in der Organischen Chemie. Sie werden außerdem üben, das Konzept der Atomhybridisierung anzuwenden, um Orbitaldiagramme von Molekülen zu erstellen und somit die Elektronenverteilungen in einfachen organischen Strukturen zu erklären. In diesem Zusammenhang werden Sie auch erfahren, wie Sie Dipole für Bindungen und Moleküle bestimmen können – ein extrem nützliches Werkzeug zur Einschätzung von Löslichkeit und Reaktionsfreudigkeit organischer Moleküle.

Lewis-Strukturen entwerfen

Die *Lewis-Schreibweise* ist ein Grundwerkzeug für jeden, der sich mit Organischer Chemie beschäftigen will. Lewis-Strukturen beschreiben die Bindungen der einzelnen Atome in einem Molekül und zeigen außerdem, wie viele Elektronen an jeder Bindung beteiligt sind. Der Umgang mit diesen Strukturen muss Ihnen in Fleisch und Blut übergehen, damit Sie die Sprache der Organischen Chemie problemlos verstehen können.



Gehen Sie wie folgt vor, um eine Lewis-Struktur in vier einfachen Schritten zu zeichnen:

1. Bestimmen Sie die Lage der Atome in einem Molekül zueinander.

Finden Sie heraus, wie die Atome miteinander verbunden sind. Hier ein paar Richtlinien:

- ✓ Im Allgemeinen besitzt das Zentralatom eines Moleküls die geringste Elektronegativität. (Die Elektronegativität der Elemente wird umso geringer, je weiter unten und je weiter links sie im Periodensystem der Elemente zu finden sind.)
- ✓ Wasserstoffatome und Halogenide wie F, Cl, Br und I liegen meistens an der Peripherie (Außenseite) eines Moleküls, da diese Atome für gewöhnlich nur eine einzige Bindung eingehen können.

2. Bestimmen Sie die Anzahl der Valenzelektronen (die Elektronen in der äußersten Schale)

Addieren Sie die Valenzelektronen jedes einzelnen Atoms, um die Gesamtanzahl der Valenzelektronen des ganzen Moleküls zu erhalten. Ist das Molekül geladen, rechnen Sie ein Elektron pro Negativladung hinzu beziehungsweise ziehen Sie ein Elektron pro Positivladung wieder ab.

3. Fügen Sie die Valenzelektronen wieder in das Molekül ein.

Gehen Sie wie folgt vor:

- ✓ Beginnen Sie damit, Bindungen vom Zentralatom zu den peripheren Atomen zu ziehen; ziehen Sie pro Bindung zwei Valenzelektronen von Ihrer Gesamtvalenzelektronenzahl ab.
- ✓ Teilen Sie dann die übrig gebliebenen Elektronen auf freie Elektronenpaare der peripheren Atome auf, sodass jedes periphere Atom ein komplett gefülltes Elektronenoktett besitzt.
- ✓ Sollten nun noch Elektronen übrig sein, dann gehören diese zum Zentralatom.

4. Versuchen Sie, das Elektronenoktett jedes Atoms zu füllen.

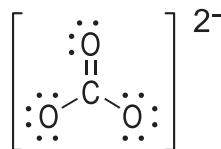
Wenn Sie mit Schritt 3 fertig sind und das Zentralatom noch kein komplett gefülltes Elektronenoktett besitzt, können Sie die Elektronen eines oder mehrerer Peripherieatome benutzen. Ziehen Sie dazu eine Doppelbindung zwischen Zentral- und Peripherieatom, wenn ein Elektron geteilt werden soll, oder eine Dreifachbindung, wenn zwei Elektronen geteilt werden sollen.



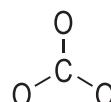
Sie dürfen die Oktettregel auch bei untergeordneten Atomen nicht außer Acht lassen; mit anderen Worten, die Summe der Bindungen inklusive freier Elektronenpaare um ein Atom herum darf den Wert vier nicht überschreiten.



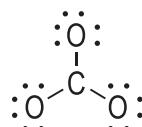
F: Zeichnen Sie die Lewis-Struktur von CO_3^{2-} .



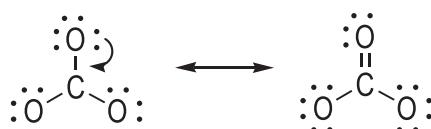
A: Meist besitzt das Zentralatom die niedrigste Elektronegativität. In diesem Fall ist Kohlenstoff (C) weniger elektronegativ als Sauerstoff (O), sodass Kohlenstoff das Zentralatom ist und die Bindungsverhältnisse wie folgt aussehen:



Der Kohlenstoff besitzt vier Valenzelektronen, da er im Periodensystem der Elemente in der vierten Spalte steht. Sauerstoff hat sechs Valenzelektronen, da er in der sechsten Spalte zu finden ist. Daher beträgt die Gesamtanzahl der Valenzelektronen dieses Moleküls $4 + (3 \times 6) + 2 = 24$ Valenzelektronen. Zwei weitere Elektronen wurden noch hinzugaddiert, da das Molekül eine zweifach negative (2^-) Ladung besitzt (bei einer dreifach negativen Ladung hätte man drei Elektronen hinzugaddiert, bei einer vierfach negativen Ladung vier Elektronen und so weiter). Zeichnen Sie zuerst je eine Bindung zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom und jedem der drei umliegenden Sauerstoffatome ein. Dadurch haben Sie sechs Elektronen (zwei pro Bindung) eingesetzt. Dann geben Sie den drei Sauerstoffatomen so viele freie Elektronenpaare, bis diese komplette Elektronenoktette besitzen. Dadurch erhalten Sie folgende Konfiguration:



Das Ergebnis des vorangehenden Schritts macht alle drei Sauerstoffatome glücklich, da alle komplett gefüllte Valenzschalen besitzen. Lediglich das Kohlenstoffatom sieht noch etwas unzufrieden aus, da ihm immer noch zwei Elektronen zu seiner gefüllten Valenzschale fehlen. Um diese Situation aufzulösen, schicken Sie ein freies Elektronenpaar von einem der Sauerstoffatome zu dem Kohlenstoffatom, um eine Doppelbindung zu schaffen. Es ist egal, welches Sauerstoffatom Sie dazu wählen. In der Endstruktur wird dann die so entstandene Negativladung angegeben:



1. Zeichnen Sie die Lewis-Struktur von BF_4^- . 2. Zeichnen Sie die Lewis-Struktur von H_2CO .

Ihre Lösung

Ihre Lösung

3. Zeichnen Sie die Lewis-Struktur von NO_2^- .

Ihre Lösung

Bindungstypen bestimmen

Bindungen können zwischen einer Vielzahl verschiedener Atome in organischen Molekülen gebildet werden. Chemiker lieben es, diese Bindungen zu klassifizieren, weil sie so die Reaktivität einer einzelnen Bindung besser einschätzen können. Diese Bindungstypen stellen immer Extreme dar.

In der Chemie wird eine Bindung immer einem von drei Typen zugeordnet:

- ✓ **Rein kovalente Bindung:** Die Bindungselektronen werden gleichmäßig zwischen den beiden an der Bindung beteiligten Atomen aufgeteilt.
- ✓ **Polar kovalente Bindung:** Die Bindungselektronen werden hier ungleichmäßig zwischen beiden Atomen aufgeteilt, wobei das elektronegativere der beiden Elemente mehr Elektronen an sich ziehen kann.
- ✓ **Ionenbindung:** Die Elektronen werden hier nicht aufgeteilt, sondern das elektronegativere der beiden Atome schnappt sich gleich alle beiden Elektronen, wodurch es eine negative Ladung erwirbt und beim anderen Atom eine positive Ladung hinterlässt. Die Verknüpfung in der Ionenbindung wird durch eben diese entgegengesetzten Ladungen gebildet.



Sie können oft schon die Art einer Bindung einschätzen, wenn Sie nur einen Blick auf die Elektronegativitätswerte der beteiligten Atome werfen. Dabei gilt es folgende Grundregeln zu beachten:

- ✓ Beträgt die Differenz der beiden Elektronegativitäten gleich 0, handelt es sich um eine rein kovalente Bindung.
- ✓ Liegt der Elektronegativitätsunterschied zwischen 0 und 2, wird die Bindung als polar kovalent betrachtet.
- ✓ Ist die Elektronegativitätsdifferenz größer als 2, haben Sie es mit einer Ionenbindung zu tun.

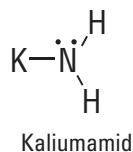
In Abbildung 1.1 sind die Elektronegativitäten der häufigsten Atome dargestellt.



F: Bestimmen Sie, welche Bindungen in der folgenden Abbildung von Kaliumamid rein kovalenter, polar kovalenter oder ionischer Natur sind.

H 2,1				
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1
K 0,8	Ca 1,0			O 3,5
				F 4,0
				Cl 3,0
				Br 2,8
				I 2,5

Abbildung 1.1: Elektronegativitätswerte für häufig vorkommende Elemente



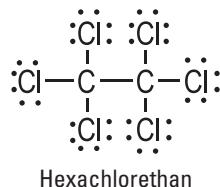
A: Die N–H-Bindung ist polar kovalent, während die Bindung zwischen N und K ionisch ist.

Um den Bindungstyp zu bestimmen, müssen Sie den Elektronegativitätsunterschied zwischen den beiden Bindungsatomen berechnen. Bei der Stickstoff-Kalium-Bindung beträgt die Elektronegativität von Stickstoff 3,0 und die von Kalium 0,8. Dadurch ergibt sich eine Elektronegativitätsdifferenz von 2,2, und die Bindung ist somit ionischer Natur. Bei den beiden N–H-Bindungen besitzt Stickstoff ebenfalls eine Elektronegativität von 3,0, während Wasserstoff mit einer Elektronegativität von 2,2 zu Buche schlägt. Dadurch ergibt sich bei dieser Bindung eine Elektronegativitätsdifferenz von 0,8, und die Bindung wird entsprechend als polar kovalent klassifiziert.

4. Stufen Sie den Bindungstyp in NaF als rein kovalent, polar kovalent oder ionisch ein.

Ihre Lösung

5. Klassifizieren Sie die Bindungen in der folgenden Abbildung von Hexachlorethan als rein kovalent, polar kovalent oder ionisch.



Ihre Lösung

Bindungsdipole bestimmen

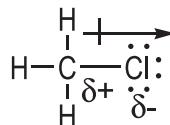
Die meisten Bindungen in organischen Molekülen gehören der polar kovalenten Fraktion an. Entsprechend sind die Elektronen in diesen Bindungen im Durchschnitt häufiger bei dem elektronegativeren der beiden Atome anzutreffen. Diese ungleiche Verteilung der Bindungselektronen führt zu einer Ladungstrennung in der Bindung, die als *Bindungsdipol* bezeichnet wird.



Bindungsdipole werden ständig genutzt, um die Reaktivität organischer Moleküle zu erklären, also müssen Sie verstehen, was sie bedeuten und wie man sie zu Papier bringt. Zur Darstellung der Ladungstrennung nutzen Sie einen lustig aussehenden Pfeil, den *Dipolvektor*. Die Spitze des Dipolvektors zeigt in Richtung des Atoms mit der negativen Teilladung (also das Atom mit der höheren Elektronegativität), während das Hinterteil (das wie ein + aussieht) auf die positive Teilladung des anderen Atoms weist (das Atom mit der geringeren Elektronegativität).



F: Zeigen Sie den Bindungsdipol der C–Cl-Bindung in CH₂Cl mit einem Dipolvektor.

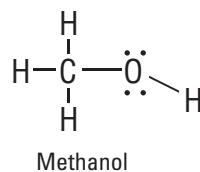


Chlor ist elektronegativer als Kohlenstoff, daher halten sich die Bindungselektronen in der C–Cl-Bindung eher beim Chloratom auf. Dadurch trägt das Chloratom wiederum eine negative Teilladung (das δ-Symbol steht dabei immer für eine Teilladung), während Kohlenstoff eine positive Teilladung aufweist. Die Spitze des Dipolvektors zeigt zum Atom mit der negativen Ladung (zum elektronegativeren Atom) – in diesem Fall also Chlor –, während das Hinterteil auf das Atom mit der positiven Teilladung (das weniger elektronegative Atom) gerichtet ist – in diesem Fall also Kohlenstoff.

6. Stellen Sie die Bindungsdipole der C–O–Bindungen in CO₂ mit dem Dipolvektor dar. (Hinweis: Zeichnen Sie sich zuerst die Lewis-Struktur von CO₂ auf.)

Ihre Lösung

7. Stellen Sie die Bindungsdipole der C–O– und der O–H-Bindungen in Methanol mit dem Dipolvektor anhand der folgenden Abbildung dar.



Ihre Lösung

Dipolmomente von Molekülen bestimmen

Die Summe aller Bindungsdipole in einem Molekül wird als der *Dipolmoment* dieses Moleküls bezeichnet. Dipolmomente sind hilfreich bei der Einschätzung der Löslichkeit organischer Moleküle. Sie können zum Beispiel nur anhand der Dipolmomente vorhersagen, dass sich Öl und Wasser nicht mischen, während Wasser und Alkohol dies sehr wohl tun. Das Wissen um die Löslichkeit eines Stoffs ist in der Organischen Chemie von besonderer Bedeutung, da es ziemlich schwierig sein kann, eine Reaktion zwischen zwei Molekülen zu erzielen, die sich nicht im selben Lösungsmittel lösen können.

Zur Bestimmung des Dipolmoments eines Moleküls führen Sie die folgenden Schritte durch:

- 1. Zeichnen Sie die Dipolvektoren für jede einzelne Bindung in dem Molekül ein.**
- 2. Addieren Sie die individuellen Dipolvektoren über mathematische Vektoraddition, um das Gesamt-Dipolmoment des Moleküls zu erhalten.**

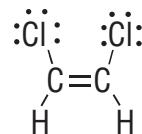
Eine einfache Methode zur Vektoraddition besteht darin, zwei Vektoren hintereinander zu zeichnen (also so, dass die Spitze des ersten Vektors das Ende des zweiten Vektors berührt) und dann einen neuen Vektor zu zeichnen, der das Ende des ersten Vektors mit der Spitze des zweiten Vektors verbindet.



Generell können Sie die Dipolmomente von C–H-Bindungen außer Acht lassen, da die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff so gering ist, dass C–H-Bindungsdipole keinen signifikanten Einfluss auf das Gesamt-Dipolmoment des Moleküls ausüben.

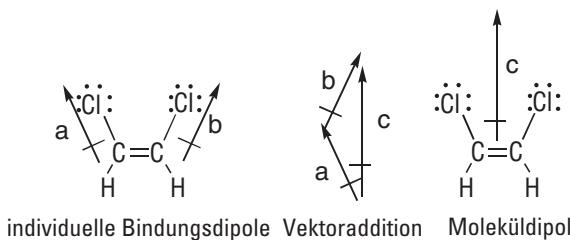


F: Bestimmen Sie das Dipolmoment von *cis*-1,2-Dichlorethen anhand der folgenden Abbildung.



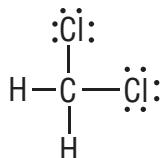
cis-1,2-Dichlorethen

A:



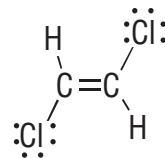
Zuerst zeichnen Sie die Bindungsdipole der beiden C–Cl-Bindungen ein. Die anderen Bindungsdipole in diesem Molekül können Sie getrost ignorieren, da C–H-Bindungen zum einen lediglich so winzige Bindungsdipole besitzen, dass sie für das Gesamt-Dipolmoment keine Rolle spielen, und zum anderen, weil C–C-Bindungen gar keinen Bindungsdipol aufweisen. Nachdem Sie die beiden C–Cl-Bindungsdipole eingezeichnet haben (hier mit a und b markiert), addieren Sie die beiden Vektoren zu einem dritten Vektor (hier mit c markiert). Dieser neue Vektor entspricht dem Gesamt-Dipolmoment des Moleküls.

- 8. Bestimmen Sie das Dipolmoment von Dichlormethan CH_2Cl_2 in der folgenden Abbildung. Zur Lösung dieses Problems gehen Sie davon aus, dass das Molekül so eben ist wie auf dem Papier dargestellt.**



Ihre Lösung

- 9. Bestimmen Sie das Dipolmoment von trans-1, 2-Dichlorethen in der folgenden Abbildung.**



trans-1,2-Dichlorethen

Ihre Lösung

Hybridisierungszustände und Molekülgeometrien bestimmen

Die Atome organischer Moleküle bilden meist eine räumliche Struktur. Organische Chemiker achten sehr auf die Ausrichtung eines Moleküls im Raum, da die Geometrie eines Moleküls oft dessen physikalische Eigenschaften (wie Schmelzpunkt, Siedepunkt und so weiter) und die Reaktivität beeinflusst. Die räumliche Form eines Moleküls spielt auch hinsichtlich der biologischen Aktivität eine Rolle, was sehr wichtig ist, wenn Sie zum Beispiel ein Medikament herstellen wollen. Um die räumliche Anordnung eines Atoms in einem Molekül zu bestimmen, müssen Sie zunächst dessen Hybridisierungszustand kennen.

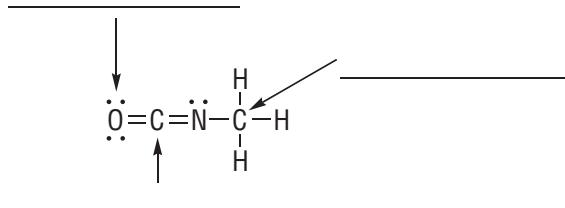
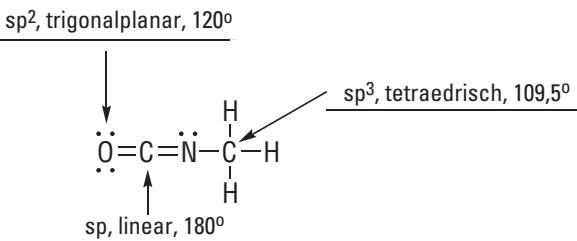


Sie können den Hybridisierungszustand eines Atoms in einem Molekül ganz einfach bestimmen, indem Sie die umliegenden Atome zählen, zu denen es eine Bindung eingeht (inklusive der Anzahl freier Elektronenpaare dieses Atoms). Tabelle 1.1 fasst diese Informationen kurz für Sie zusammen.

Anzahl der gebundenen Atome plus freie Elektronenpaare	Hybridisierungszustand	Geometrie	Bindungswinkel
2	sp	linear	180°
3	sp^2	trigonal planar	120°
4	sp^3	tetraedrisch	109,5°

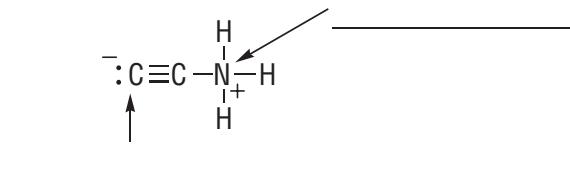
Tabelle 1.1: Die Hybridisierungszustände eines Atoms

F: Bestimmen Sie Hybridisierungszustand, Geometrie und Bindungswinkel jedes durch einen Pfeil markierten Atoms in der folgenden Abbildung.

**A:**

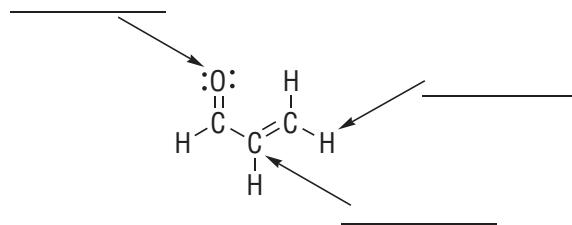
Sauerstoff hat drei Bindungen, einmal zum benachbarten Kohlenstoff und dann jeweils eine zu den beiden freien Elektronenpaaren, was auf eine sp^2 -Hybridisierung schließen lässt. Atome mit sp^2 -Hybridisierung zeigen eine trigonal planare Geometrie mit Bindungswinkeln von 120° zwischen den drei Bindungen. **Achtung:** Lassen Sie sich nicht durch die Doppelbindung zwischen O und C verwirren; zählen Sie lediglich die Anzahl der Bindungsatome und die freien Elektronenpaare. Das linke Kohlenstoffatom besitzt zwei Bindungspartner (O und N) und ist somit sp -hybridisiert, zeigt eine lineare Geometrie und Bindungswinkel von 180°. Das rechte Kohlenstoffatom hat hingegen vier Bindungspartner, es ist sp^3 -hybridisiert und zeigt eine tetraedrische Anordnung der Bindungen mit Winkeln von etwa 109,5°.

- 10. Bestimmen Sie Hybridisierungszustand, Geometrie und Bindungswinkel jedes durch einen Pfeil markierten Atoms in der folgenden Abbildung.**



Ihre Lösung

- 11. Bestimmen Sie Hybridisierungszustand, Geometrie und Bindungswinkel jedes durch einen Pfeil markierten Atoms in der folgenden Abbildung.**



Ihre Lösung

Orbitaldiagramme entwerfen

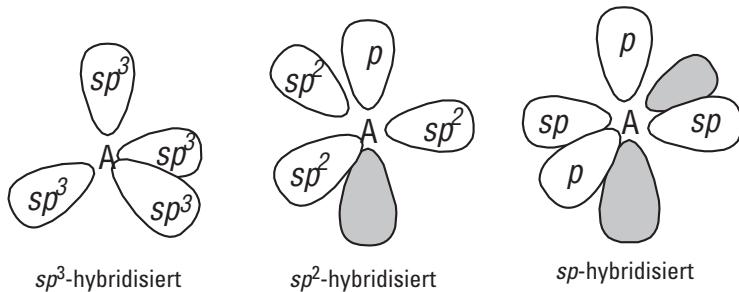
Ein Orbitaldiagramm ist eine Erweiterung der Lewis-Schreibweise (vergleichen Sie mit dem Abschnitt »Lewis-Strukturen entwerfen« weiter vorn in diesem Kapitel) und zeigt explizit, welche Atomorbitale sich in dem Molekül zu Bindungen überlappen. Organische Chemiker benutzen solche Orbitaldiagramme ständig, um die Reaktivität bestimmter Molekülbindungen zu erklären. Zudem sind Orbitaldiagramme aussagefähiger als die Lewis-Schreibweise, wenn Sie die genaue Elektronenverteilung in einem Molekül veranschaulichen wollen. Wenn Sie ein Orbitaldiagramm zeichnen wollen, befolgen Sie einfach diese drei Schritte:

- 1. Bestimmen Sie den Hybridisierungszustand jedes Atoms in dem Molekül.**

Ziehen Sie den vorherigen Abschnitt zurate, wenn Sie hierbei Hilfe benötigen.

- 2. Zeichnen Sie die Valenzorbitale jedes Atoms ein.**

sp^3 -hybridisierte Atome besitzen vier sp^3 -Orbitale; sp^2 -hybridisierte Atome besitzen drei sp^2 -Valenzorbitale und ein p -Orbital, während sp -hybridisierte Atome zwei sp -Orbitale und zwei p -Orbitale aufweisen. Die folgenden Illustrationen sollen Ihnen dabei helfen, eigene Orbitaldiagramme zu zeichnen (A markiert dabei das hybridisierte Atom).



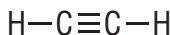
3. Bestimmen Sie, welche Orbitale sich bei den Bindungen überlappen.



Einfachbindung sind immer *Sigma-Bindungen* (σ -Bindungen) – das sind Bindungen, die durch die Überlappung zweier Orbitale direkt zwischen zwei Atomen in deren Bindungsebene entstehen. Eine Doppelbindung besteht hingegen aus einer Sigma- und einer Pi-Bindung (π -Bindung). Eine π -Bindung bildet sich, wenn sich zwei p-Orbitale über- und unterhalb der Bindungsebene seitlich überlappen. Eine Dreifachbindung besteht aus zwei π - und einer σ -Bindung.

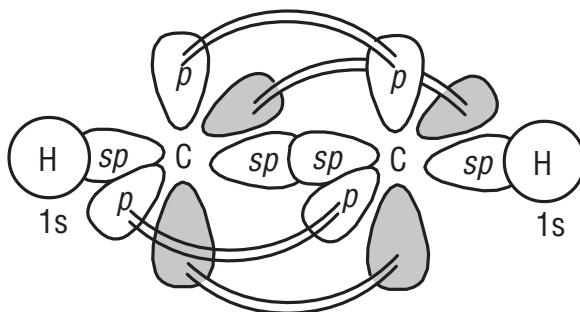


F: Zeichnen Sie das Orbitaldiagramm für Acetylen anhand folgender Abbildung.

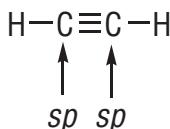


Acetylen

A:

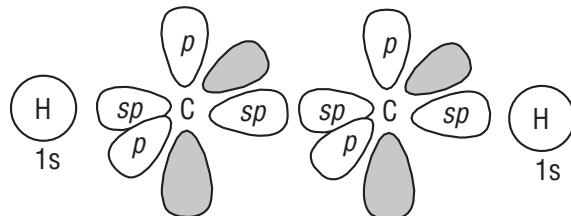


Diese Aufgabe wirkt vielleicht auf den ersten Blick etwas einschüchternd, aber Sie können sie leicht Schritt für Schritt lösen. Als Erstes bestimmen Sie den Hybridisierungszustand jedes einzelnen Atoms. Die beiden Kohlenstoffatome sind jeweils sp -hybridisiert. Die Wasserstoffatome mit jeweils nur einem Elektron bleiben unhybridisiert (Wasserstoff ist das einzige Element, das in organischen Molekülen nicht hybridisiert).



36 TEIL I Die Grundlagen der Organischen Chemie

Als Nächstes zeichnen Sie die Valenzorbitale ein, wie hier gezeigt. Wasserstoff besitzt nur ein 1s-Orbital, und mithilfe des Beispiels weiter oben können Sie die *sp*-Hybridisierungen der beiden Kohlenstoffatome hinzufügen.

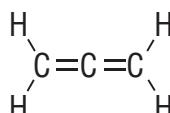


Dann müssen Sie herausfinden, welche Orbitale sich überlappen und somit die Bindungen in Acetylen bilden. Die C–H-Bindungen werden durch die Überlappung des 1s-Orbitals von Wasserstoff mit den *sp*-Orbitalen von Kohlenstoff gebildet. Dreifachbindungen bestehen aus zwei π - und einer σ -Bindung. Die σ -Bindung entsteht durch die Überlappung der beiden *sp*-Orbitale von Kohlenstoff. Die beiden π -Bindungen bilden sich wiederum bei der Überlappung von jeweils zwei *p*-Orbitalen der beiden Kohlenstoffatome, und schon ist die Aufgabe gelöst.

12. Zeichnen Sie das Orbitaldiagramm für Methan, CH_4 .

Ihre Lösung

14. Zeichnen Sie das Orbitaldiagramm für Propadien (sehr schwierig).



Propadien

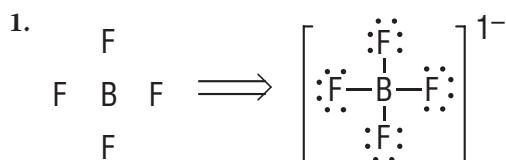
Ihre Lösung

13. Zeichnen Sie das Orbitaldiagramm für Formaldehyd, H_2CO . (Hinweis: Zeichnen Sie sich dazu zuerst die Lewis-Struktur.)

Ihre Lösung

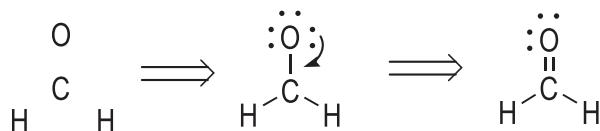
Lösungen

Es folgen die Antworten zu den Übungsaufgaben aus diesem Kapitel.



Bor ist hier das Zentralatom, da es eine geringere Elektronegativität als Fluor besitzt (und weil Halogene wie Fluor fast nie mehr als eine Einfachbindung bilden). Bor hat drei Valenzelektronen, Fluor hat sieben Valenzelektronen, und die Molekülladung beträgt -1, also besitzt dieses Molekül insgesamt $3 + (4 \times 7) + 1 = 32$ Valenzelektronen. Zeichnen Sie nun Einfachbindungen von allen vier Fluoratomen zum zentralen Bor (dabei verbrauchen Sie insgesamt 8 Elektronen, zwei pro Bindung) und teilen Sie die restlichen 24 Elektronen als freie Elektronenpaare auf die Fluoratome auf. Dadurch erhalten Sie die oben gezeigte Lewis-Struktur. Jedes Atom ist nun zufrieden, da alle komplett gefüllte Elektronenoktette besitzen, also gibt es auch keinen Grund, mit Mehrfachbindungen weiterzumachen.

2.

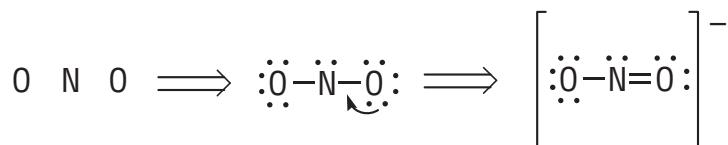


Hier ist Kohlenstoff das Zentralatom, da es weniger elektronegativ ist als Sauerstoff. Ein Wasserstoffatom kann niemals ein Zentralatom sein, da Wasserstoff nie mehr als eine Bindung eingehen kann.

Wasserstoff besitzt also ein Valenzelektron, Kohlenstoff hat vier und Sauerstoff sechs Valenzelektronen. Daher beträgt die Gesamtanzahl an Valenzelektronen in diesem Molekül $(2 \times 1) + 4 + 6 = 12$.

Zeichnen Sie nun je eine Bindung von den Wasserstoffatomen zum zentralen Kohlenstoffatom und eine weitere Einfachbindung vom Kohlenstoff zum Sauerstoff. Streuen Sie dann die übrigen sechs Valenzelektronen als freie Elektronenpaare um das Sauerstoffatom, und schon erhalten Sie eine Struktur wie oben in der Mitte. Sauerstoff ist nun zwar zufrieden, da es ein komplett gefülltes Elektronenoktett besitzt, aber das Kohlenstoffatom fühlt sich noch etwas unbehaglich, da ihm zu seinem Glück zwei Elektronen fehlen. Aus diesem Grund müssen Sie eins der freien Elektronenpaare von Sauerstoff herunterziehen und damit eine Doppelbindung zum Kohlenstoff bilden. Erst jetzt sind wirklich alle beteiligten Atome glücklich, da nun alle vollständige Elektronenoktette besitzen. **Achtung:** Sie müssen kein freies Elektronenpaar an Wasserstoff abgeben, da dessen äußerste Valenzschale mit zwei Elektronen bereits komplett gefüllt ist (wie Sie sich vielleicht erinnern, beinhaltet die erste Schale nur zwei Elektronen, und erst in die zweite Schale eines Atoms passen acht Elektronen, Wasserstoff besitzt jedoch nur die erste Schale).

3.



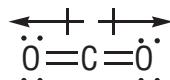
38 TEIL I Die Grundlagen der Organischen Chemie

Bei NO_2^- ist Stickstoff das Zentralatom, da Stickstoff eine geringere Elektronegativität als Sauerstoff besitzt.

Stickstoff hat fünf Valenzelektronen, Sauerstoff hat sechs Valenzelektronen, und die Molekülladung beträgt -1 , also besitzt das Molekül insgesamt $5 + (2 \times 6) + 1 = 18$ Valenzelektronen. Nach dem Einzeichnen von zwei Einfachbindungen von N zu den beiden Sauerstoffatomen (wofür Sie vier Elektronen brauchen, zwei pro Bindung) bleiben noch 14 Valenzelektronen übrig. Auch wenn Sie den beiden Sauerstoffatomen nun freie Elektronenpaare geben, bis deren Valenzoktette gefüllt sind, bleiben aber immer noch zwei Elektronen übrig. Platzieren Sie diese beiden Elektronen dann einfach als freies Elektronenpaar über dem Stickstoffatom. Wenn Sie sich diese Struktur nun anschauen, werden Sie feststellen, dass die beiden Sauerstoffatome zwar komplett gefüllte Valenzschalen besitzen, das Stickstoffatom aber immer noch nach zwei Elektronen »hungert«. Also muss eins der freien Elektronenpaare von einem Sauerstoff herangezogen werden, um eine N–O-Doppelbindung zu bilden. Zum Schluss setzen Sie noch die Ladung ein, um die fertige Endstruktur zu erhalten.

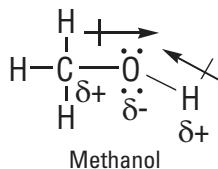
4. **Ionisch.** Fluor besitzt eine Elektronegativität von 4,0 und Natrium eine Elektronegativität von 0,9. Die Elektronegativitätsdifferenz beträgt also 3,1. Daher handelt es sich um eine Ionenbindung.
5. **Die C–C-Bindungen sind rein kovalent; die C–Cl-Bindungen polar kovalent.** Die C–C-Bindung in Hexachlorethan ist rein kovalent, da die Elektronegativitätsdifferenz zwischen zwei identischen Atomen gleich 0 ist. Die C–Cl-Bindungen sind hingegen alle polar kovalent, da der Elektronegativitätsunterschied zwischen Chlor (3,0) und Kohlenstoff (2,5) gleich 0,5 beträgt.

6.



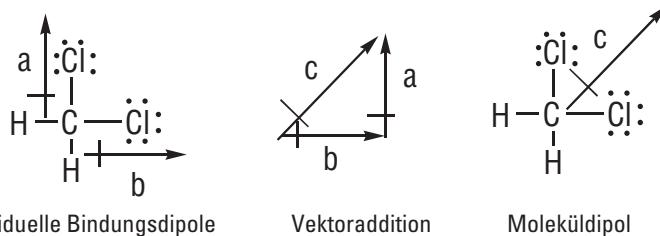
Sauerstoff ist elektronegativer als Kohlenstoff, also besitzt Sauerstoff eine negative Teilladung und Kohlenstoff eine positive Teilladung. Die beiden Dipolvektoren der Bindung zeigen daher jeweils in Richtung der Sauerstoffatome.

7.



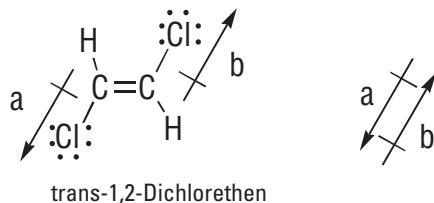
Bei Methanol ist das Sauerstoffatom elektronegativer als die Kohlenstoff- oder Wasserstoffatome. Daher erhält Sauerstoff eine negative Teilladung und die Kohlen- und Wasserstoffe jeweils positive Teilladungen. Im Ergebnis weisen daher beide Dipolvektoren in Richtung des Sauerstoffs.

8.



Die Dipolvektoren *a* und *b* der beiden C–Cl-Bindungen weisen jeweils zu den Chloratomen (da Chlor elektronegativer als Kohlenstoff ist). Addieren Sie nun beide Vektoren, erhalten Sie den Dipolmomentvektor (Vektor *c*) des Gesamt moleküls, der genau zwischen den beiden rechtwinklig angeordneten C–Cl-Bindungen verläuft.

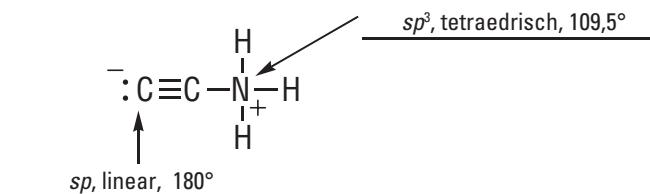
9.



trans-1,2-Dichlorethen

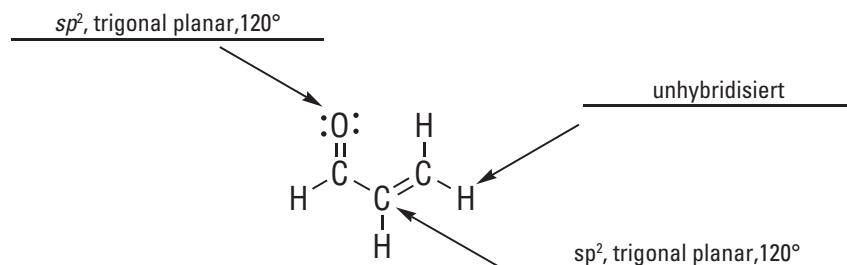
Beide C–Cl-Bindungsvektoren weisen hier in Richtung des Chlors, da Chlor elektronegativer als Kohlenstoff ist. Addieren Sie jedoch hier die beiden Vektoren, heben sich beide in ihrer Wirkung komplett auf, da sie in genau entgegengesetzte Richtungen weisen. Also besitzt das Molekül zwar zwei Bindungsdipole, aber insgesamt kein Dipolmoment.

10.



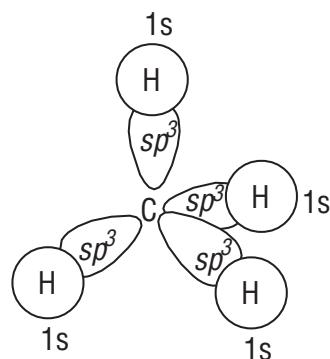
Kohlenstoff hat hier zwei Bindungspartner (einer davon ist das freie Elektronenpaar), wodurch es *sp*-hybridisiert ist. Stickstoff ist vierfach gebunden und somit *sp³*-hybridisiert. *sp*-hybridisierte Atome sind linear mit Bindungswinkel von 180° zu den beiden benachbarten Atomen. *sp³*-hybridisierte Atome bilden Tetraeder, die Bindungswinkel zu den vier Bindungspartnern betragen 109,5°.

11.



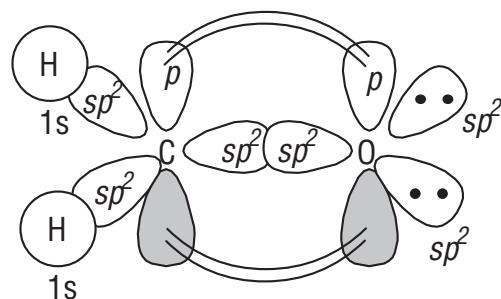
In diesem Molekül besitzen sowohl Kohlenstoff als auch Sauerstoff drei Bindungspartner, wodurch diese Atome sp^2 -hybridisiert sind. sp^2 -hybridisierte Atome weisen eine trigonal planare Geometrie mit gleichmäßigen Bindungswinkeln von 120° auf. Wasserstoff bildet hier den einzigen unhybridisierten Atomtyp.

12.

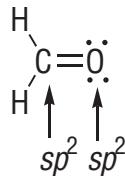


Kohlenstoff besitzt hier vier Bindungspartner, also handelt es sich um eine sp^3 -Hybridisierung mit vier sp^3 -Orbitalen, die jeweils mit den vier 1s-Orbitalen der Wasserstoffatome überlappen.

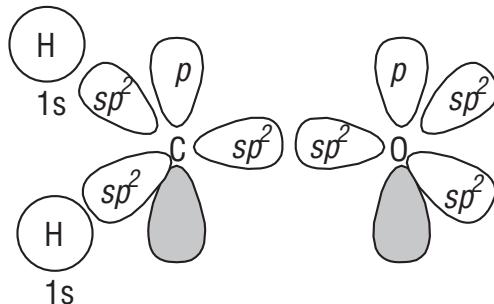
13.



Zunächst zeichnen Sie Formaldehyd in der Lewis-Schreibweise und ordnen dann die Hybridisierungszustände zu. Dadurch erkennen Sie, dass sowohl Kohlen- als auch Sauerstoff sp^2 -hybridisiert sind.

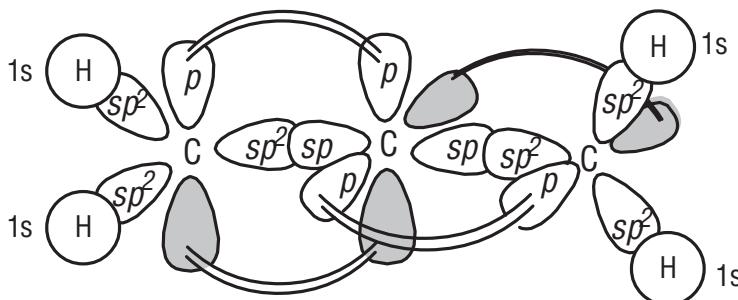


Im Anschluss zeichnen Sie die Valenzorbitale aller Atome ein und erhalten die folgende Struktur (mit der Lewis-Vorlage gelingt dies viel schneller).

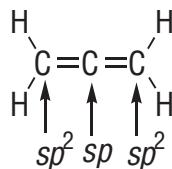


Zum Schluss geben Sie dann noch an, wie sich die einzelnen Orbitale überlappen. Die C–H-Bindungen bilden sich durch die Überlappung zweier Kohlenstoff- sp^2 -Orbitale mit zwei Wasserstoff-1s-Orbitalen. Dadurch bleiben ein sp^2 - und ein p -Orbital von Kohlenstoff für die Doppelbindung übrig. Das sp^2 -Orbital von Kohlenstoff und eins der Sauerstoff- sp^2 -Orbitale überlappen sich zu einer σ -Bindung. Die π -Bindung entsteht durch die Überlappung der p -Orbitale von Kohlenstoff und Sauerstoff. Zuletzt platzieren Sie die beiden freien Elektronenpaare in die verbleibenden, unbesetzten sp^2 -Hybridorbitale von Sauerstoff, wie schon etwas weiter vorn gezeigt.

14.



Diese Aufgabe ist zugegebenermaßen etwas schwierig. Der erste Schritt besteht darin, allen Atomen ihre Hybridisierungszustände zuzuordnen. Die beiden äußeren Kohlenstoffatome sind sp^2 -hybridisiert, während das mittlere Kohlenstoffatom sp -hybridisiert ist.



Als Nächstes zeichnen Sie die Valenzorbitale für jedes Atom ein. Das Knifflige dabei ist, die Orbitale vom mittleren Kohlenstoffatom ausgehend zu den beiden äußeren Kohlenstoffatomen zu zeichnen, damit diese sich korrekt zu den zwei Doppelbindungen überlappen können. Jede Doppelbindung besteht aus einer σ - und aus einer π -Bindung. Daher muss jede C-C- σ -Bindung aus einer sp^2-sp^2 -Orbitalüberlappung entstehen. π -Bindungen werden durch die Überlappung zweier p -Orbitale gebildet. Daher müssen Sie die p -Orbitale so anordnen, dass sie sich mit dem zentralen Kohlenstoffatom überlappen können.

Zum Schluss geben Sie also noch an, wie sich die einzelnen Orbitale überlappen. Zuerst werden die C-H-Bindungen durch die Überlappung der äußeren Kohlenstoff- sp^2 -Orbitale mit den Wasserstoff-1s-Orbitalen gebildet. Die σ -Bindungen in den beiden Doppelbindungen entstehen jeweils durch die Überlappung zwischen dem zentralen Kohlenstoff- sp -Orbital mit den äußeren beiden Kohlenstoff- sp^2 -Orbitalen. Die π -Bindungen werden dann durch die Überlappung der beiden p -Orbitale des zentralen Kohlenstoffatoms mit den noch freien p -Orbitalen der beiden äußeren Kohlenstoffe gebildet.

Interessanterweise lässt sich aus diesem Orbitaldiagramm ersehen, dass die beiden Wasserstoffatome auf der linken Seite nach hinten aus der Ebene der Buchseite herausragen, während die beiden Wasserstoffatome auf der rechten Seite in der Buchseitenebene nach oben und unten zeigen. Dies entspricht auch der tatsächlich beobachteten Geometrie des Moleküls. Orbitaldiagramme sind also auch für Vorhersagen der räumlichen Molekülstruktur nützlich!