

1 | Struktur und Bindung organischer Moleküle

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

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

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

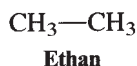
Organische Stoffe wie Benzin, Arzneimittel, Pestizide und Polymere haben unsere Lebensqualität verbessert. Andererseits hat die unkontrollierte Beseitigung organischer Chemikalien die Umwelt verschmutzt und vergiftet, was zu der Zerstörung von tierischem und pflanzlichem Leben und Verletzungen und Erkrankungen von Menschen geführt hat. Wenn unser Ziel ist, Moleküle mit guten und nützlichen Eigenschaften zu synthetisieren und ihre Wirkungen zu beeinflussen, müssen wir die Eigenschaften der Moleküle kennen und ihr Verhalten verstehen. Dies bedeutet, daß wir die Prinzipien der organischen Chemie anwenden müssen. In diesem Kapitel erfahren wir, wie wir die grundlegenden Vorstellungen der chemischen Struktur und der chemischen Bindung auf organische Moleküle übertragen können.

1.1 | Das Gebiet der organischen Chemie: Ein Überblick

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

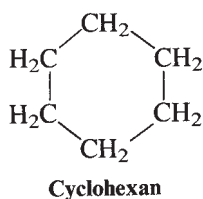
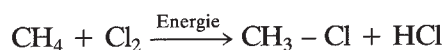
Es ist daher vernünftig, organische Moleküle anhand der in ihnen enthaltenen Unterstrukturen und Bindungen, die ihre chemische Reaktivität bestimmen, einzuteilen. Diese Strukturen sind Atomgruppierungen, die man als **funktionelle Gruppen** bezeichnet. Die Betrachtung der verschiedenen funktionellen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

Funktionelle Gruppen bestimmen die Reaktivität organischer Moleküle



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

Eine Chlorierungsreaktion



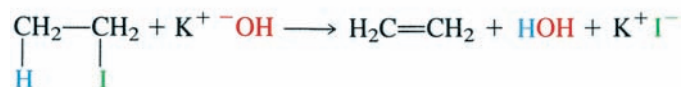
Als nächstes beschäftigen wir uns mit den cyclischen Alkanen (Kapitel 4), in denen die Kohlenstoffatome in einem Ring angeordnet sind. Diese ringförmige Struktur führt zu neuen Eigenschaften und einer von den offenkettigen Alkanen verschiedenen Reaktivität. Ringförmige Kohlenwasserstoffe mit zwei oder mehr Substituenten – entweder auf der gleichen oder auf entgegengesetzten Seiten – zeigen einen neuen Typ von Isomerie auf, nämlich **Stereoisomerie**, d. h. es gibt mehrere mögliche Anordnungen der Atome im Raum (Kapitel 5).

Danach untersuchen wir die Halogenalkane, unser erstes Beispiel für Moleküle mit einer funktionellen Gruppe – der Kohlenstoff-Halogen-Bindung. Die Halogenalkane gehen zwei Typen von organischen Reaktionen ein: Substitutionen und Eliminierungen (Kapitel 6 und 7). Bei einer **Substitutionsreaktion** werden die Atome einer funktionellen Gruppe durch Atome eines Reagenzes ersetzt, bei einer **Eliminierung** werden Atome aus einem Molekül abgespalten und neue Bindungen an deren Stelle ausgebildet.

Eine Substitutionsreaktion



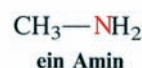
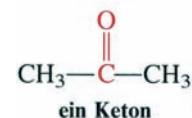
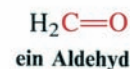
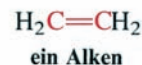
Eine Eliminierungsreaktion



Ebenso wie die Halogenalkane sind auch alle Hauptklassen von organischen Verbindungen durch eine bestimmte funktionelle Gruppe charakterisiert. So ist beispielsweise die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung die funktionelle Gruppe der Alkine (Kapitel 13): Das bekannteste Alkin, das Ethin, wird beim autogenen Schweißen verbrannt, um die erforderlichen hohen Temperaturen zu erzeugen. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung bestimmt die Reaktionen der Aldehyde

und Ketone (Kapitel 17), die Ausgangsmaterialien vieler wichtiger Industriesynthesen sind. Die Gruppe der Amine, zu denen Arzneimittel wie schleimhautabschwelende Substanzen und Amphetamine gehören, enthalten Stickstoff in ihrer funktionellen Gruppe (Kapitel 21). Wir werden eine Reihe von Methoden zur Identifizierung dieser molekularen Untereinheiten kennenlernen, einschließlich spektroskopischer Methoden (Kapitel 10, 11, 14 und 20).

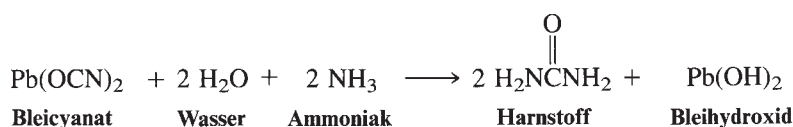
Anschließend beschäftigen wir uns mit einigen wichtigen Klassen von organischen Molekülen, die von besonderer Bedeutung in der Biologie und Industrie sind. Viele von ihnen, wie die Kohlenhydrate (Kapitel 24) und Aminosäuren (Kapitel 26), enthalten mehrere funktionelle Gruppen. Für jede Klasse von organischen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



Synthese: Die Herstellung neuer Verbindungen

Die Bezeichnung „organisch“ für Kohlenstoffverbindungen rührt daher, daß man ursprünglich annahm, daß sie nur von lebenden Organismen synthetisiert werden konnten. Im Jahre 1828 bewies Friedrich Wöhler*, daß diese Vorstellung falsch war, indem er das anorganische Salz Bleicyanat in Harnstoff, ein Produkt des Proteinmetabolismus der Säugetiere, überführte. (Ein Mensch scheidet durchschnittlich jeden Tag 30 g Harnstoff aus!)

Die Wöhlersche Harnstoffsynthese

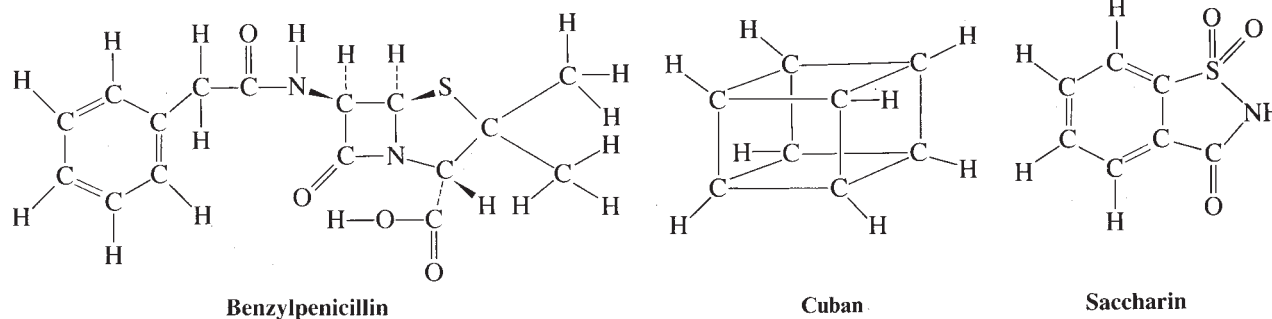


Synthese, oder die Herstellung von Verbindungen, ist ein sehr wichtiges Gebiet der organischen Chemie. Seit den Zeiten von Wöhler sind fast 10 Millionen organische Substanzen aus einfacheren Ausgangsverbindungen, sowohl organischen wie anorganischen, synthetisiert worden. Unter diesen Substanzen befinden sich Naturstoffe wie die Penicilline und völlig neue, nicht in der Natur vorkommende Verbindungen. Einige, wie das Cuban, an dem die Chemiker besondere Typen von Bindungen und ungewöhnliche Reaktivität studieren konnten, sind hauptsächlich von theoretischem Interesse. Andere, wie der künstliche Süßstoff Saccharin, sind zu einem Bestandteil des täglichen Lebens geworden.

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

Wenn wir die Chemie der funktionellen Gruppen kennenlernen, werden wir auch die Methoden entwickeln, mit denen man effektive Synthesen planen und die Prozesse vorhersagen kann, die in der Natur ablaufen. Aber wie? Um die Antwort zu finden, müssen wir uns die Reaktionen Schritt für Schritt ansehen.

* Friedrich Wöhler, 1800–1882, Professor an der Universität Göttingen. In dieser und den folgenden biographischen Anmerkungen geben wir nur den letzten bekannten Wirkungsort einer Person an, auch wenn er oder sie vielleicht große Teile seiner oder ihrer Laufbahn an anderen Stätten verbracht hat.



Reaktionen sind das Vokabular und Mechanismen die Grammatik der organischen Chemie

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

Wie lassen sich Reaktionsmechanismen bestimmen? Die strenge Antwort auf diese Frage ist, daß wir das nicht können. Alles was wir tun können, ist das Sammeln von Befunden, die mit einer bestimmten Abfolge molekularer Vorgänge in Einklang stehen oder darauf hindeuten. Um das zu tun, machen wir uns die Tatsache zu Nutze, daß organische Moleküle nichts anderes sind als Anordnungen miteinander verbundener Atome. Wir werden daher untersuchen, wann und wie sich feste Bin-

Exkurs 1-1

Saccharin, eine der ältesten synthetischen organischen Verbindungen, die kommerziell genutzt wird

Saccharin wurde im Laufe von Untersuchungen zur Oxidation organischer Verbindungen, die Schwefel und Stickstoff enthalten, synthetisiert. Seine Süßkraft wurde im Jahre 1879 von Ira Remsen* entdeckt, einer Zeit, in der Chemiker routinemäßig den Geschmack aller neuen Verbindungen probierten, die sie synthetisierten. (Vielleicht fragen Sie sich, was für Auswirkungen dies auf die Lebenserwartung der Chemiker jener Zeit hatte: Nun, Remsen*, der diese Entdeckung im Alter von 33 Jahren machte, erreichte das hohe Alter von 81 Jahren.) Saccharin ist dreihundertmal süßer als Zucker und praktisch nicht toxisch. Es hat sich als Lebensretter für unzählige Diabetiker erwiesen und ist von großer Bedeutung für Menschen, die ihre Kalorienaufnahme kontrollieren müssen. Die Möglichkeit, daß Saccharin cancerogen, d. h. krebserregend sei, wurde

in den sechziger Jahren diskutiert. In den siebziger Jahren wurde ein Zusammenhang zwischen hohen Saccharindosen und Blasenkrebs bei Ratten gefunden. Experimente, die im Jahre 1990 abgeschlossen wurden, zeigten, daß Saccharin nicht direkt krebserregend wirkt, aber in hohen Dosen die Zellteilung beschleunigt. Dies mag die Wahrscheinlichkeit von Zellmutationen und Tumorbildungen erhöhen. In den Vereinigten Staaten müssen warnende Hinweise auf allen Produkten, die Saccharin enthalten, angebracht werden. Diese Untersuchungen zeigen, wie die Gesellschaft die Vorteile, die synthetische Substanzen für unser tägliches Leben haben, gegen die möglichen Risiken, die mit ihrem Gebrauch verbunden sind, abwägen muß.

* Ira Remsen, 1846–1927, Professor an der Johns Hopkins University, Baltimore.

dungen spalten und bilden, wie man sich dies im dreidimensionalen Raum vorzustellen hat, und wie Änderungen in der Struktur des Substrates das Ergebnis einer Reaktion beeinflussen. Obwohl wir einen Reaktionsmechanismus nicht streng beweisen können, können wir auf diese Weise viele (oder sogar alle) vernünftigen Alternativen ausschließen und den wahrscheinlichsten Mechanismus vorschlagen.

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

Auf seine Art ist das „Lernen“ und „Benutzen“ der organischen Chemie sehr ähnlich dem Erlernen und Benutzen einer Sprache. Man braucht das Vokabular (d. h. die Reaktionen) um die richtigen Worte verwenden zu können, aber man braucht auch die Grammatik (d. h. die Mechanismen), um einen vernünftigen und verständlichen Satz zustandezubringen. Keines von beiden allein reicht aus, um die organische Chemie (eine Sprache) zu beherrschen, aber zusammen ermöglichen sie die Kommunikation, das Verstehen und die Analyse, die schließlich Vorhersagen erlaubt.

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

1.2 | Coulomb-Kräfte: Eine vereinfachte Betrachtung der Bindung

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

Die zwei Hauptgründe für das Freiwerden der Energie verbunden mit der Bindungsknüpfung basieren auf fundamentalen physikalischen Gesetzen:

1. Entgegengesetzte Ladungen ziehen sich an.
2. Elektronen bewegen sich im Raum.

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

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

* Oberstleutnant Charles Augustin de Coulomb (1736–1806), Physiker und Generalinspekteur an der Universität von Paris, Frankreich.

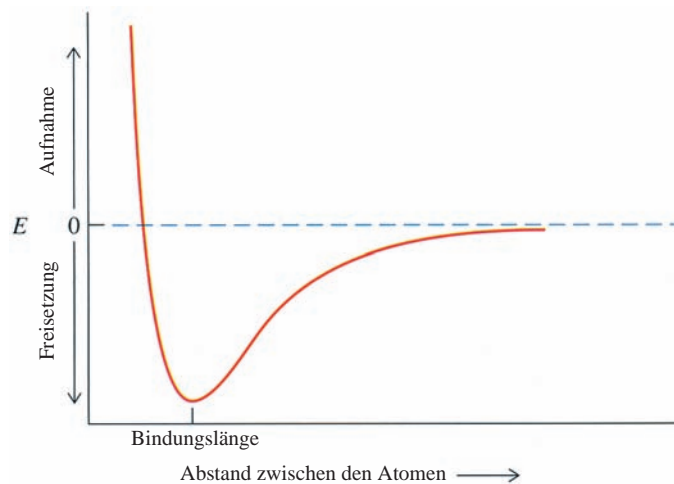


Abb. 1-1 Die Änderungen der Energie, E , die beim Zusammenbringen zweier Atome bis auf dichteste Nähe entstehen. Bei der Entfernung, die als Bindungslänge definiert ist, erreicht die Bindung ihre maximale Stärke.

Das Coulombsche Gesetz

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

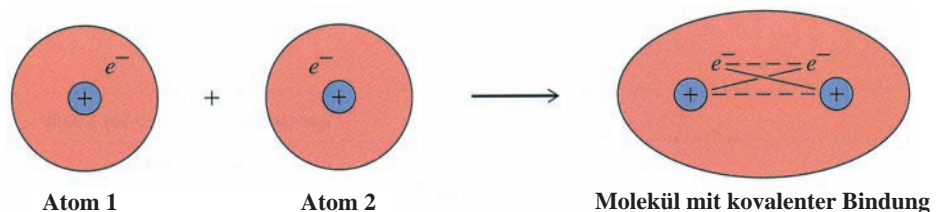
Diese Anziehungskraft, auch Coulomb-Kraft genannt, sorgt für die Freisetzung von Energie, wenn neutrale Atome zusammengebracht werden. Diese Energie ist die **Bindungsstärke**.

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

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

Die Coulombschen Bindungsmodelle der anziehenden und abstoßenden Ladungen, wie in den Abbildungen 1-2 und 1-3 zu sehen, sind eine sehr vereinfachte Sicht auf die Wechselwirkungen beim Entstehen einer Bindung von Atomen. Dennoch erklären sogar diese einfachen Modelle viele Eigenschaften organischer Moleküle. In den nächsten Abschnitten werden wir zunehmend verfeinerte Betrachtungen der Bindungsbildung untersuchen.

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



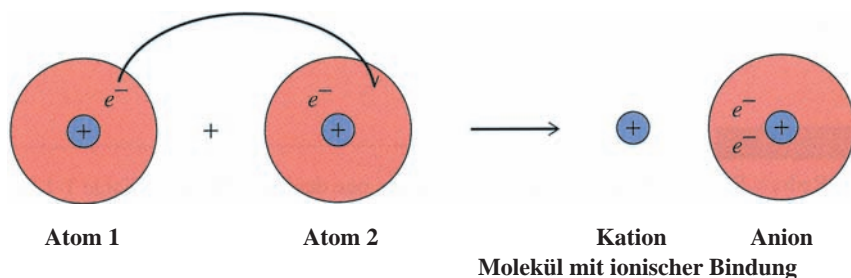


Abb. 1-3 Ionische Bindung. Eine alternative Form der Bindung folgt aus der vollständigen Übertragung eines Elektrons von Atom 1 auf Atom 2; dabei entstehen zwei Ionen, deren entgegengesetzte Ladungen sich anziehen.

1.3 Ionische und kovalente Bindung: Die Oktettregel

Im Jahre 1916 wurden erstmalig genauere Vorstellungen über Natur und Zustandekommen von chemischen Bindungen entwickelt. Walter Kossel* veröffentlichte die Theorie der ionischen Bindung und der Amerikaner Gilbert N. Lewis** unabhängig davon die Theorie der kovalenten Bindung. Beide fußen auf der Grundlage des damals bekannten Wissens über den Atomaufbau und seien hier kurz wiedergegeben.

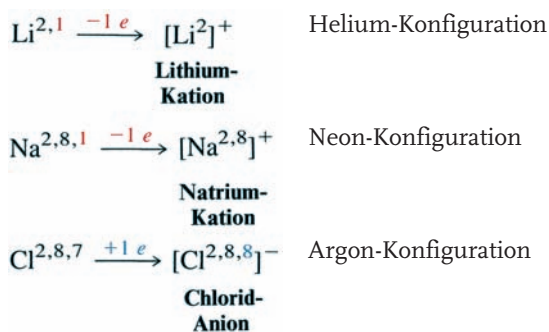
Im Bohrschen Atommodell bewegen sich die negativ geladenen Elektronen auf kreisförmigen Bahnen oder Schalen um den positiv geladenen Atomkern. Diese Bahnen entsprechen erlaubten Energiezuständen der Elektronen. Die Elektronenenergien können nur bestimmte, diskrete Werte annehmen, sie sind **gequantelt**. Jede Schale kann nur eine begrenzte Anzahl von Elektronen aufnehmen. So kann die erste Schale maximal mit 2, die zweite mit 8 und die dritte mit 18 Elektronen besetzt werden. Elektronenkonfigurationen der äußeren Schale, die denen der Edelgase entsprechen, sind besonders stabil. Die Atome der übrigen Elemente versuchen, über eine ionische oder kovalente Bindung diese stabile Edelgaskonfiguration zu erlangen. Da alle Edelgase mit Ausnahme von Helium acht äußere Elektronen (ein Oktett) besitzen, bezeichnet man das Bestreben anderer Atome, über eine Bindung acht Valenzelektronen zu erlangen, als **Oktettregel**.

Elektronenoktetts durch Übertragung von Elektronen: Die Ionenbindung

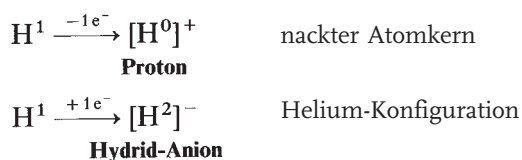
Das Alkalimetall Natrium reagiert mit dem Halogen Chlor außerordentlich heftig zu einer stabilen Verbindung: Natriumchlorid. In gleicher Weise reagiert Natrium auch mit Fluor, Brom oder Iod zu den entsprechenden Salzen. Im Laufe dieser Reaktionen *gibt Natrium sein einziges Elektron auf der Valenzschale ab*, das Chloratom, das bereits sieben äußere Elektronen besitzt, *nimmt ein Elektron auf* und beide Partner erlangen Edelgaskonfiguration. Nach der Reaktion ist Natrium positiv, Chlor negativ geladen. Die Bindung kommt durch elektrostatische Anziehungskräfte zwischen den unterschiedlich geladenen Ionen zustande, man bezeichnet sie als **Ionenbindung**. Die Alkalimetalle auf der linken Seite des Periodensystems wirken als Elektronendonoren, die Halogene auf der rechten Seite des Periodensystems als Elektronenakzeptoren.

* Walter Kossel, 1888–1956, Professor an den Universitäten Kiel, Danzig und Tübingen.

** Gilbert N. Lewis, 1875–1946, Professor an der University of California, Berkeley.



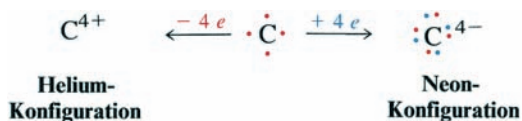
Das Wasserstoffatom kann entweder ein Elektron abgeben und ein nackter Atomkern, ein *Proton*, werden, oder unter Aufnahme eines Elektrons ein *Hydrid*-Ion bilden, das Helium-Konfiguration hat. Die Hydride von Lithium, Natrium und Kalium sind häufig verwendete Reagenzien.



Zur Erlangung einer bevorzugten Elektronenanordnung können auch mehrere Elektronen abgegeben oder aufgenommen werden. So besitzt z. B. Magnesium zwei äußere Elektronen. Durch Abgabe dieser Elektronen an einen geeigneten Akzeptor entsteht das entsprechende doppelt positiv geladene Kation mit Neon-Konfiguration. In gleicher Weise kommen die Ionenbindungen in allen typischen Salzen zustande.

Elektronenoktets durch „Beteiligung“ an Elektronen: Die kovalente Bindung

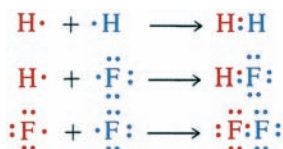
Reagieren Nichtmetalle miteinander, ist die Tendenz, eine Ionenbindung einzugehen, sehr gering, da die Abgabe von Elektronen einen zu großen Energiebetrag erfordert, als daß er durch die bei einer ionischen Bindung wirkenden elektrostatischen Kräfte aufgewogen würde. Dies gilt auch für Kohlenstoff. Dieses Element müßte vier Elektronen abgeben, um Helium-Konfiguration zu erlangen, oder vier Elektronen aufnehmen zur Erreichung einer Neon-Konfiguration. Damit wäre Kohlenstoff entweder vierfach positiv oder vierfach negativ geladen, was mit einer hohen Energieaufnahme verbunden wäre.



In diesem Falle ist ein anderer Bindungstyp bevorzugt, bei dem die aneinander gebundenen Atome Elektronen miteinander *teilen*, damit jedes ein äußeres Elektronenoktett erhält. Eine Ausnahme ist das Wasserstoffatom, das für die Helium-Konfiguration nur ein weiteres Elektron benötigt. Typische Beispiele für Bindungen, in denen Elektronen geteilt werden, sind die Moleküle H₂ und HF. In HF erhält das Fluoratom ein Elektronenoktett durch gemeinsame Inanspruchnahme eines Elektronenpaares mit dem Wasserstoffatom. Entsprechend erhalten beide Atome des F₂-Moleküls durch ein gemeinsames Elektronenpaar ein Oktett. Derartige Bindungen bezeichnet man als **kovalente Einfachbindungen**. Bei der Zeichnung von kovalenten Bindungen nach Lewis werden die Valenzelektronen durch Punkte um das Symbol des betreffenden Elements dargestellt (Lewis-Formeln). In diesem Fall

steht das Elementsymbol für den Kern und alle inneren Elektronen, also für den sogenannten **Atomrumpf**.

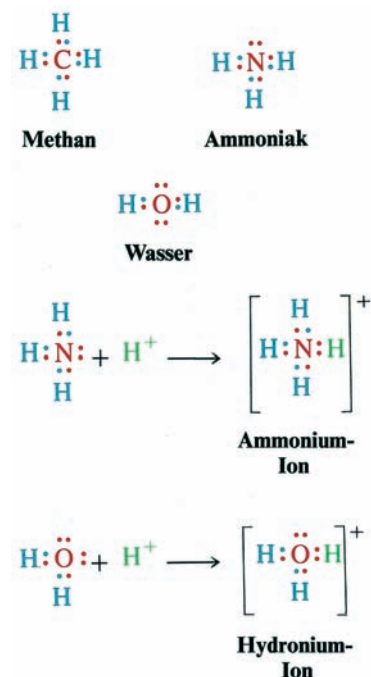
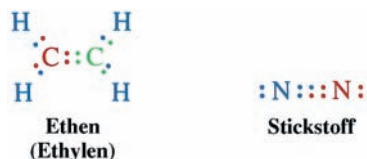
Elektronen-Punkt-Darstellung von kovalenten Bindungen (Lewis-Formeln)



Da das Kohlenstoffatom vier Valenzelektronen hat, muß es vier Elektronen in vier Einfachbindungen teilen, um die Neon-Konfiguration, wie in Methan, zu erlangen. Stickstoff mit seinen fünf Valenzelektronen benötigt drei Elektronen für ein Elektronenoktett (z. B. im Ammoniak durch gemeinsame Beanspruchung dreier Elektronenpaare mit Wasserstoffatomen), während Sauerstoff mit seinen sechs Valenzelektronen nur zwei Elektronen mit anderen Atomen teilen muß (z. B. im Wassermolekül).

Bei manchen kovalenten Bindungen werden beide Elektronen von demselben Atom zur Verfügung gestellt. Beispiele hierfür sind das Ammonium-Ion NH_4^+ , und das Hydronium-Ion, H_3O^+ . Bindungen, die auf diese Weise entstanden sind, bezeichnet man auch als *dative* (*dativus*: latein. gebend) *kovalente Bindungen*.

Außer Zweielektronen- (Einfach-)Bindungen können Atome zur Erlangung einer Edelgaskonfiguration auch Vierelektronen- (Doppel-) und Sechselektronen- (Dreifach-)Bindungen ausbilden. Dies geschieht, indem mehr als ein Elektronenpaar geteilt wird. Beispiele hierfür sind das Ethen- und das Stickstoffmolekül.



Übung 1-1

Schreiben Sie die Lewis-Formeln von Cl_2 , SiF_4 , CCl_4 , PH_3 , BrI , OH^- , NH_2^- und NCl_3 . (Bei den mehratomigen Molekülen ist das erste Atom das Zentralatom.) Prüfen Sie nach, ob alle von Ihnen gezeichneten Atome Edelgas-Konfiguration besitzen.

Das Zeichnen von Lewis-Formeln kann sich etwas mühsam gestalten, insbesondere bei größeren Molekülen.

Ionenbindung und kovalente Bindung sind zwei Extremfälle. Wir werden sehen, daß in vielen Fällen Bindungen einen Charakter haben, der zwischen den beiden Extremfällen liegt. Man könnte sie als Ionenbindungen mit kovalenten Anteilen oder kovalente Bindungen mit einem gewissen ionischen Anteil beschreiben.

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

Die Zeichnungen im vorangehenden Abschnitt, in denen Elektronen-Punkt-Paare Bindungen anzeigen, nennt man auch Lewis-Formeln. Lewis-Formeln sind wichtig, um die Reaktivität organischer Verbindungen vorherzusagen. Für diesen

Zweck werden wir sie im Buch auch immer wieder heranziehen. In diesem Abschnitt geht es um die Regeln, nach denen die Formeln korrekt geschrieben werden und wie die Valenzelektronen berücksichtigt werden.

Lewis-Formeln lassen sich mit Hilfe einfacher Regeln zeichnen

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

Regel 1 *Zeichnen Sie das Molekülgerüst.* Nehmen wir als Beispiel Methan. Das Molekül weist vier Wasserstoffatome und ein zentrales Kohlenstoffatom auf.



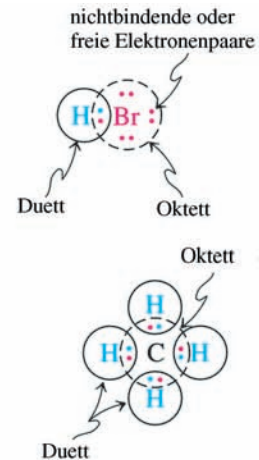
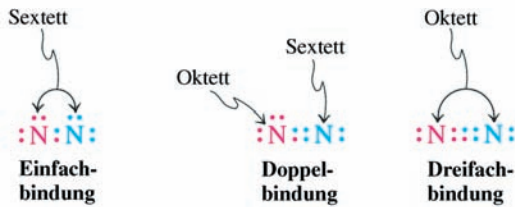
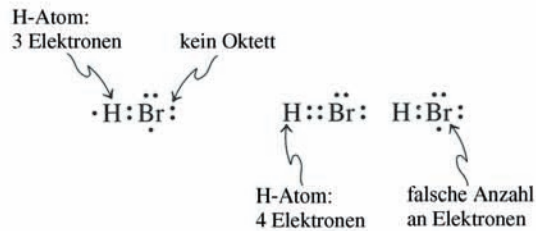
Regel 2 *Ermitteln Sie die Anzahl verfügbarer Valenzelektronen!* Addieren Sie die Anzahl der Valenzelektronen der beteiligten Atome. Bei geladenen Atomen (Anionen oder Kationen) muß man aufpassen, denn die der Ladung entsprechende Anzahl von Elektronen muß addiert oder subtrahiert werden.

CH ₄	4 H 1 C	4 × 1 Elektron 1 × 4 Elektronen	=	4 Elektronen 4 Elektronen		HBr	1 H 1 Br	1 × 1 Elektron 1 × 7 Elektronen	=	1 Elektron 7 Elektronen
		Summe		8 Elektronen				Summe		8 Elektronen
H ₃ O ⁺	3 H 1 O Ladung +1	3 × 1 Elektron 1 × 6 Elektronen +1	=	3 Elektronen 6 Elektronen -1 Elektron		NH ₂ ⁻	2 H 1 N Ladung -1	2 × 1 Elektron 1 × 5 Elektronen -1	=	2 Elektronen 5 Elektronen 1 Elektron
		Summe		8 Elektronen				Summe		= 8 Elektronen

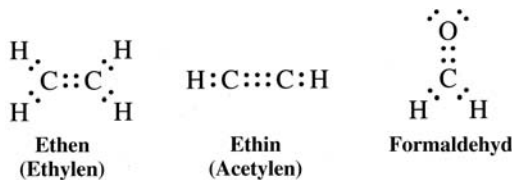
Regel 3 (Oktett-Regel) *Verteilen Sie auf jede kovalente Bindung zwei Elektronen, so daß sich möglichst viele Atome mit acht Außenelektronen ergeben (Ausnahme Wasserstoff, der zwei Außenelektronen benötigt).* Beachten Sie, daß Sie nur die nach Regel 2 bestimmte Anzahl von Elektronen zur Verfügung haben! Elemente aus der rechten Hälfte des Periodensystems der Elemente tragen oft zusätzlich **freie Elektronenpaare**, die nicht an Bindungen beteiligt sind.

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

Es kommt vor, daß die Oktettregel allein durch die Bildung von Einfachbindungen nicht erfüllt werden kann. In solchen Fällen muß man prüfen, ob man Doppelbindungen (mit zwei gemeinsamen Elektronenpaaren) oder Dreifachbindungen (mit drei gemeinsamen Elektronenpaaren) formulieren kann. So hat beispielsweise das Stickstoffmolekül, N₂, insgesamt 10 Valenzelektronen. Wären beide Stickstoffatome nur mit einer Einfachbindung verbunden, hätten sie beide nur Elektronensextetts. Wenn man eine Doppelbindung formuliert, hätte nur ein Stickstoffatom ein Oktett. Erst mit einer Dreifachbindung haben beide Stickstoffatome Elektronenoktetts.

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

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

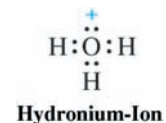


In der Praxis hat sich das folgende Vorgehen bewährt: Zunächst verbindet man alle aneinander gebundenen Atome durch Einfachbindungen (d. h. gemeinsame Elektronenpaare). Die verbleibenden Elektronen bilden freie Elektronenpaare, so daß die Anzahl an Oktetts maximiert wird. Wenn dann immer noch Atome ohne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

Regel 4 Weisen Sie die Ladungen des Moleküls einzelnen Atomen zu. Jedes freie Elektronenpaar steuert zur Zählung der Elektronen zwei Elektronen bei, jedes gemeinsame Elektronenpaar eines. Wenn die so errechnete Elektronenzahl von der der Außenelektronen des freien Atoms abweicht, ist dieses Atom geladen. Die Ladung berechnet sich folgendermaßen:

$$\begin{aligned} \text{Ladung} &= (\text{Anzahl der Außenelektronen des freien Atoms}) \\ &\quad - (\text{Anzahl der nichtbindenden Elektronen in freien Elektronenpaaren im Molekül}) \\ &\quad - 0.5 \times (\text{Anzahl der bindenden Elektronen in gemeinsamen Elektronenpaaren im Molekül}) \end{aligned}$$

Welches Atom im Hydronium-Ion trägt zum Beispiel die positive Ladung? Jedes Wasserstoffatom hat eine Elektronenzahl von 1 aus dem bindenden, gemeinsamen Elektronenpaar mit dem Sauerstoffatom. Da dies der Elektronenzahl im freien, nicht gebundenen Wasserstoffatom entspricht, ist kein Wasserstoffatom geladen. Die Elektronenzahl des Sauerstoffatoms beträgt 2 (für das freie Elektronenpaar) + 3 (aus den drei bindenden gemeinsamen Elektronenpaaren) = 5. Das ist ein Elektron weniger gegenüber dem freien Sauerstoffatom, das 6 Valenzelektronen hat. Demnach beträgt die Ladung des Sauerstoffatoms im Hydronium-Ion +1.





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

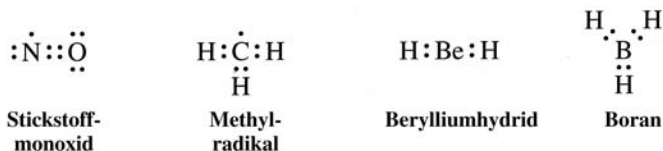


Manchmal führt die Anwendung der Oktettregel sogar in neutralen Molekülen zu Ladungen an einzelnen Atomen; man nennt derartige Lewis-Formeln **ladungsgetrennt**. Bei Kohlenmonoxid, CO , und einigen Molekülen mit Stickstoff-Sauerstoff-Bindungen, beispielsweise Salpetersäure HNO_3 , kommt es zu einer solchen Ladungsstreuung.

Es gibt Fälle, in denen die Oktettregel nicht befolgt wird

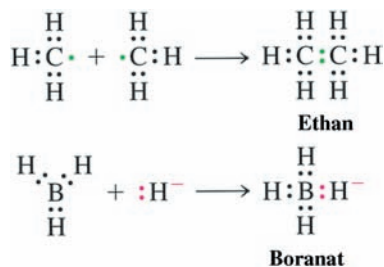
Die Oktettregel gilt streng für die Elemente der zweiten Periode des Periodensystems der Elemente, sofern insgesamt eine ausreichende Zahl von Valenzelektronen vorhanden ist. Daher sind drei Ausnahmen in Betracht zu ziehen:

Ausnahme 1 Ihnen wird nicht entgangen sein, daß die Formeln, die als „richtige“ Lewis-Formeln eingestuft wurden, immer eine gerade Anzahl von Elektronen enthielten: Alle Elektronen befanden sich entweder in freien Elektronenpaaren oder in gemeinsamen bindenden Elektronenpaaren. Das ist in Molekülen mit einer ungeraden Elektronenzahl nicht möglich, beispielsweise im Stickstoffmonoxid (NO) oder im neutralen Methylradikal ($\cdot\text{CH}_3$, vgl. Kapitel 3).

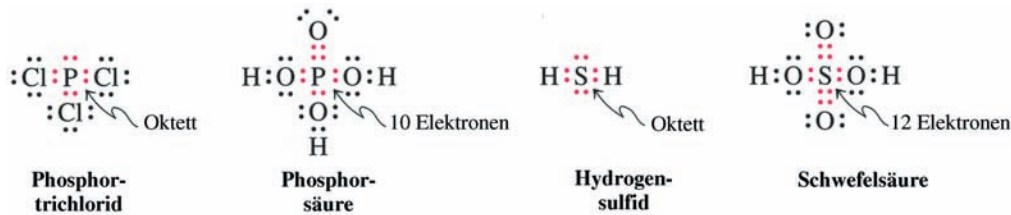


Ausnahme 2 Einige Verbindungen sogenannter „früher“ Elemente der zweiten Periode, d. h. die Elemente in der linken Hälfte des Periodensystems wie BeH_2 oder BH_3 , haben zu wenige Valenzelektronen, um der Oktettregel zu genügen.

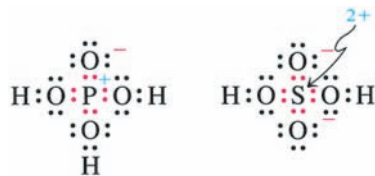
Verbindungen, die unter die Ausnahmen 1 und 2 fallen, zeigen als Konsequenz der fehlenden Oktett-Konfiguration ein besonderes Verhalten: Sie sind besonders reaktiv und reagieren meist zu Verbindungen, die die Oktettregel erfüllen. So dimerisiert das Methylradikal $\cdot\text{CH}_3$ spontan zu Ethan H_3CCH_3 , und BH_3 reagiert mit dem Hydrid-Ion H^- unter Bildung von Tetrahydridoborat BH_4^- (Boranat)



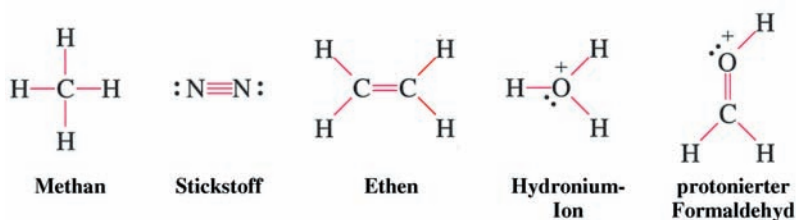
Ausnahme 3 Jenseits der zweiten Periode des Periodensystems der Elemente gilt das Lewis-Modell nicht streng: Diese Elemente können durchaus mehr als acht Valenzelektronen aufweisen. Man spricht hier von einer **Oktett-Erweiterung**. Phosphor und Schwefel, die höheren Homologen des Stickstoffs bzw. des Sauerstoffs, können nicht nur drei- bzw. zweiwertig mit entsprechenden Lewis-Formeln auftreten, sondern sie können auch unter Oktett-Erweiterung höherwertig Verbindungen wie die bekannten Phosphor- und Schwefelsäuren bilden. Hier einige Beispiele von Verbindungen mit Oktett-Erweiterung:



Eine Erklärung dieser Oktett-Erweiterung ist mit Hilfe einer quantenmechanischen Beschreibung des Atombaus möglich (siehe Abschnitt 1.3). Man kann dennoch oft bei solchen Verbindungen dipolare Formeln zeichnen, die der Oktettregel folgen.



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



Übung 1-2

Zeichnen Sie die Lewis-Formeln der folgenden Moleküle einschließlich der Ladungen, die einzelne Atome tragen: SO , F_2O (FOF), HClO_2 (HOClO), BF_3NH_3 (F_3BNH_3), $\text{Cl}_2\text{C}=\text{O}$, CN^- , C_2^{2-} .

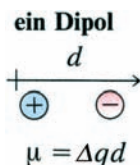
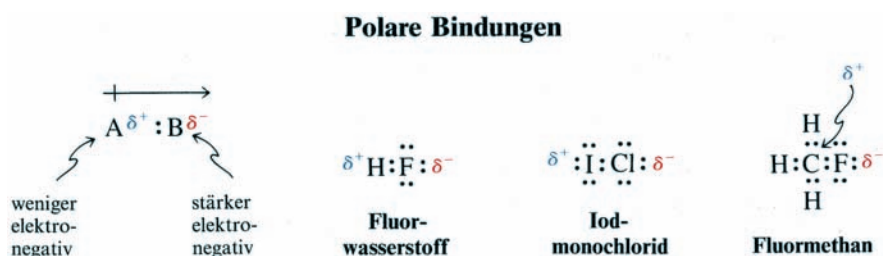
* August Kekulé, 1829–1896, Professor an der Universität Bonn.

Nicht alle Elektronen werden gleichmäßig aufgeteilt: Die polare kovalente Bindung

Aufgrund ihres unterschiedlichen Aufbaus haben die Atome verschiedener Elemente eine unterschiedliche Neigung, Elektronen anzuziehen oder abzugeben. So versteht man unter dem **Ionisierungspotential** (*IP*) den Energiebetrag, der erforderlich ist, um von einem Atom oder Ion in der Gasphase ein Elektron zu entfernen. Den Energiebetrag, der benötigt wird, um das erste Elektron zu entfernen, bezeichnet man als erstes Ionisierungspotential den zur Entfernung des zweiten Elektrons erforderlichen Betrag das zweite Ionisierungspotential und so weiter. In Tabelle 1-1 sind die Ionisierungspotentiale einiger ausgewählter Elemente aufgeführt. Die Größe des ersten und der folgenden *IPs* hängt stark, aber nicht ausschließlich von der Größe der Kernladung ab. Ein höher positiv geladener Atomrumpf hat meist ein größeres *IP* zur Folge. Als Beispiel möge der Vergleich der Ionisierungspotentiale von Kohlenstoff (*IP* = 1089 kJ/mol) und von Fluor (*IP* = 1683 kJ/mol) dienen. Wird durch Abgabe eines Elektrons eine Edelgaskonfiguration erhalten, ist das Ionisierungspotential relativ klein (siehe *IP* von Li, Na).

Die **Elektronenaffinität** (*EA*) ist definiert als die Energiemenge, die bei der Aufnahme eines Elektrons durch ein Atom freigesetzt wird. Die Elektronenaffinität eines Atoms entspricht im Zahlenwert dem ersten Ionisierungspotential des dazugehörigen einfach negativ geladenen Anions. In Tabelle 1-2 sind die *EAs* einiger Elemente angegeben.

Mit beiden Größen im Zusammenhang steht die sogenannte **Elektronegativität**, die ein Maß dafür ist, wie stark ein Atom die bindenden Elektronen einer kovalenten Bindung anzieht. Die Elektronegativität von Fluor, dem elektronegativsten Element, ist dabei willkürlich gleich 4 gesetzt. In Tabelle 1-3 sind die relativen Elektronegativitäten einiger Elemente angegeben. Kommt es nun zur Knüpfung einer kovalenten Bindung zwischen Atomen mit unterschiedlicher Elektronegativität, zieht das elektronegativere von beiden die bindenden Elektronen stärker zu sich hin, man bezeichnet eine solche Bindung als **polar**.



Obwohl das Molekül als ganzes nach außen hin neutral bleibt, besitzt das eine Ende des Moleküls eine positive, das andere Ende eine negative Partialladung. Positive und negative Partialladung werden durch die Zeichen δ^+ und δ^- symbolisiert. Ein Molekül A:B dieses Typs ist ein elektrischer *Dipol*, der durch eine positive Ladung am einen und eine numerisch gleich große negative Ladung am anderen Ende, die durch den Abstand d voneinander getrennt sind, charakterisiert ist. Das Produkt aus Ladungsdifferenz Δq und Abstand d bezeichnet man als Dipolmoment μ . Das Dipolmoment läßt sich durch den Grad der Ausrichtung des Dipols in einem äußeren elektrischen Feld messen. Die SI-Einheit des Dipolmoments ist Coulombmeter (Cm). Häufig findet man daneben noch die alte Einheit Debye (D, $1\text{D} = 3.33 \times 10^{-30} \text{Cm}$). Das Dipolmoment von HF beträgt $5.8 \times 10^{-30} \text{Cm}$, das von HCl ist kleiner (warum?), es beträgt $3.6 \times 10^{-30} \text{Cm}$.

Die Polarität einer Bindung ist auch noch bei benachbarten Gruppen zu spüren. Der elektronenanziehende Charakter des Fluors führt im Fluormethan dazu, daß auch die an den Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome etwas positiv polarisiert sind. Dieses Phänomen der Ladungsübertragung bezeichnet man als

Tabelle 1-1 Ionisierungspotentiale einiger häufig vorkommender Elemente

Ionisierungspotential (<i>IP</i>)* in kJ/mol		Element		
Element	1. <i>IP</i>	2. <i>IP</i>	1. <i>IP</i>	
H	1315		Na	498
He	2374	5255	Mg	733
Li	519	7302	Al	578
Be	896	1758	Si	787
B	800	2428	P	1013
C	1089	2353	S	1001
N	1403		Cl	1256
O	1315		Br	1143
F	1683		I	1009
Ne	2085			

* Da zur Abspaltung eines oder mehrerer Elektronen Energie erforderlich ist, haben alle aufgeführten Elemente positive *IP*s. Es sind aber auch negative Werte möglich (z. B. bei den *IP*s von Anionen).

Tabelle 1-2 Elektronenaffinitäten einiger ausgewählter Elemente

Element	Elektronenaffinität (<i>EA</i>)* in kJ/mol
H	-75
C	-105
O	-142
F	-335
Cl	-348
Br	-322
I	-297

* Das Vorzeichen der Werte der Elektronenaffinität ist negativ, da bei den aufgeführten Elementen bei Aufnahme eines Elektrons Energie frei wird. Es gibt jedoch auch positive *EA*-Werte.

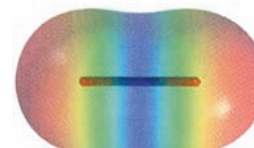
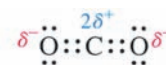
Tabelle 1-3 Elektronegativitäten einiger ausgewählter Elemente

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

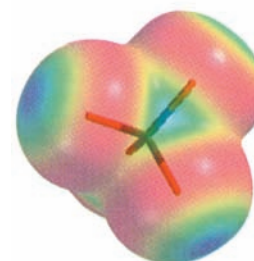
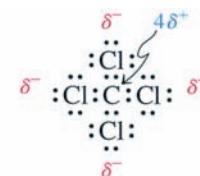
induktiven Effekt. Der induktive Effekt wird uns noch einmal im Abschnitt 8.3 begegnen.

Nicht alle Moleküle mit polaren Bindungen wirken nach außen als Dipole. Dies ist nur dann der Fall, wenn der Schwerpunkt der positiven und der negativen Ladung des Moleküls nicht an demselben Ort liegen. Das gilt beispielsweise für die bereits erwähnten Moleküle HF, HCl und CH₃F. Bei einer symmetrischen Struktur, wie beim linearen CO₂- und dem tetraedrischen CCl₄-Molekül, liegen jedoch

Moleküle können polare Bindungen enthalten und trotzdem kein Dipolmoment haben



Kohlendioxid



Tetrachlormethan

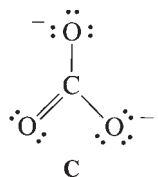
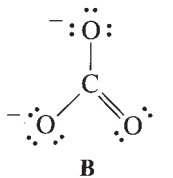
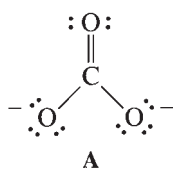
In den Darstellungen des elektrostatischen Potentials sind negativ polarisierte Bereiche **rot** und positiv polarisierte Bereiche **blau** wiedergegeben

die Zentren der positiven und negativen Ladung an demselben Punkt, das resultierende Dipolmoment ist null. Um zu entscheiden, ob eine Struktur symmetrisch ist, müssen wir die Gestalt des entsprechenden Moleküls kennen.

Übung 1-3

Zeigen Sie die Bindungspolarisation in H_2O , SCO , SO , IBr , CH_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 und CH_3Cl , indem Sie Dipol-Pfeile einzeichnen, um die Ladungstrennung zu beschreiben.

1.5 | Resonanzformeln

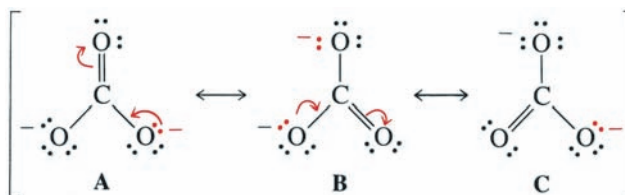


Als nächstes wollen wir eine Gruppe von Molekülen betrachten, die sich nicht nur durch eine einzige, sondern durch mehrere richtige Strukturformeln beschreiben lassen. Wie ist das möglich?

Das Carbonat-Ion läßt sich durch mehrere richtige Strukturformeln beschreiben

Lassen Sie uns noch einmal zu den Lewis-Formeln zur Beschreibung kovalenter Bindungen zurückkehren, weil sich an ihnen die folgenden Betrachtungen am einfachsten demonstrieren lassen. Außerdem werden auch heutzutage noch die zweidimensionalen Abbildungen von Molekülen mit Hilfe von Lewis-Formeln dargestellt, weil sie sich einfach zeichnen lassen, auch wenn jedem Chemiker bewußt ist, daß sich hieraus wenig über die tatsächliche Gestalt des Moleküls und die Art der Bindung aussagen läßt. Für das Carbonat-Ion könnten wir eine Lewis-Formel A zeichnen, in der jedes Atom ein Elektronenoktett besitzt. In dieser Formel befinden sich die negativen Ladungen auf den beiden unteren Sauerstoffatomen. Das dritte Sauerstoffatom an der Spitze ist neutral und durch eine Doppelbindung an das zentrale Kohlenstoffatom gebunden. Es hat zwei freie Elektronenpaare. Warum haben wir uns aber gerade die beiden unteren Sauerstoffatome als Ladungsträger ausgewählt? Dafür gibt es überhaupt keinen Grund, diese Entscheidung ist völlig willkürlich. Formeln B oder C sind zur Beschreibung des Carbonat-Ions ebenso geeignet. Alle drei Lewis-Formeln sind äquivalent, man bezeichnet sie als **Resonanzformeln** oder als **mesomere Grenzformeln**. Verschiedene Resonanzformeln desselben Moleküls lassen sich allein durch Verschiebung von Elektronenpaaren ineinander überführen, die Position der Kerne im Molekül bleibt unverändert. Um A in B und dann in C zu überführen, müssen wir in jedem Falle zwei Elektronenpaare verschieben. Eine derartige Bewegung von Elektronen läßt sich durch gebogene Pfeile darstellen.

Darstellung des Verschiebens von Elektronenpaaren durch gebogene Pfeile



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

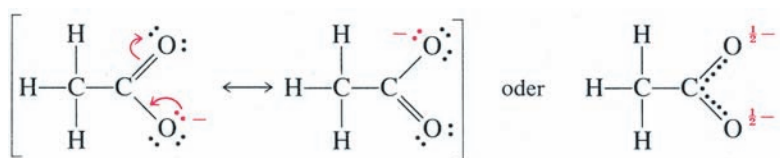
Liegen im Carbonat-Ion nun tatsächlich ein nicht geladenes Sauerstoffatom, das an das Kohlenstoffatom durch eine Doppelbindung gebunden ist, und zwei negativ geladene Sauerstoffatome, die jedes durch eine Einfachbindung gebunden sind, vor? Die Antwort ist nein. Das Carbonat-Ion ist vollständig symmetrisch gebaut und enthält ein trigonales zentrales Kohlenstoffatom. Alle C–O-Bindungen haben dieselbe Länge, die zwischen der einer Doppel- und der einer Einfachbindung liegt. Die negative Ladung verteilt sich gleichmäßig über alle drei Sauerstoffatome, sie ist delokalisiert. Mit anderen Worten stellt keine der Lewis-Formeln allein eine ausreichende Beschreibung des Moleküls dar.

Eine richtige Beschreibung des Moleküls bekommen wir, wenn wir annehmen, daß *die wahre Struktur des Moleküls in der Mitte zwischen allen dreien liegt*. Das Carbonat-Ion ist ein sogenannter **Resonanzhybrid** dieser drei Resonanzformeln A, B und C, die man auch als Grenzformeln bezeichnet. Da alle drei Formeln äquivalent sind, ist ihr Beitrag zum Resonanzhybrid gleich groß, aber keine von ihnen allein beschreibt das Molekül hinreichend. Da Resonanzformeln hypothetisch sind, lassen sich die ihnen entsprechenden Spezies weder beobachten noch isolieren. Um die Darstellung eines Moleküls durch Resonanzformeln von normalen chemischen Gleichungen zu unterscheiden, werden erstere durch einen zweiköpfigen Pfeil verbunden und oft in eckige Klammern gesetzt.

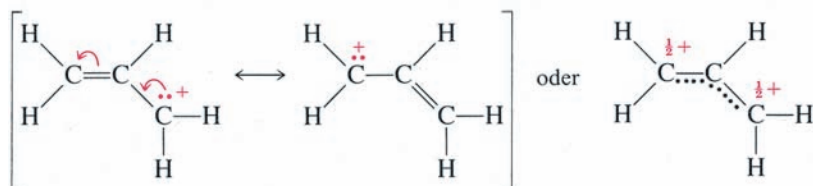
Das Wort Resonanz impliziert, daß das Molekül zwischen den Resonanzstrukturen hin und her vibriert oder oszilliert. Dies ist aber nicht richtig. Das Molekül hat nur eine Struktur, die sich aber unter Verwendung dieser Strukturformeln nicht besser beschreiben läßt. Deswegen ist der Terminus Hybrid besser gewählt. Ein Hybrid ist in der Biologie definiert als Nachkomme genetisch ungleicher Eltern. Im Falle des Carbonat-Ions bedeutet das, daß es drei „Eltern“ hat (A, B und C), die eine Hybrid-Struktur ergeben.

Die Carbonat-Struktur läßt sich auch mit Hilfe anderer Konventionen beschreiben. So kann man die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung auch als Kombination einer durchgezogenen und einer gestrichelten Linie darstellen. Da jedes Sauerstoffatom nur einen Teil (etwa 2/3) einer negativen Ladung trägt, wird dies durch das $2/3^-$ -Zeichen angedeutet. Man sagt, die Ladung sei **delokalisiert**.

Weitere Beispiele für Resonanzhybride sind das Acetat- und das Allyl-Kation*.

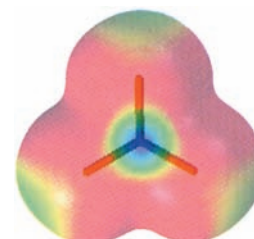
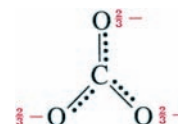


Acetat-Ion (Ethanoat-Ion)

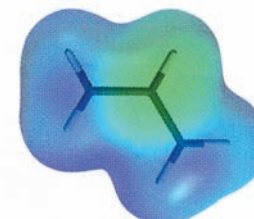
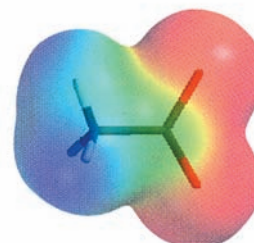


Allyl-Kation (2-Propenyl-Kation)

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



Carbonat-Ion



* Dies sind die Trivialnamen. Der systematische Name für Acetat ist *Ethanoat* (siehe Abschnitt 20.4), der für Allyl 2-Propenyl (Abschnitt 14.1). Auf die systematischen Namen gehen wir später ein.

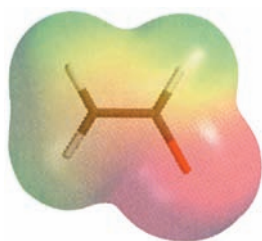
Für das Zeichnen von Resonanzformeln sei noch einmal darauf hingewiesen, daß (1) das Verschieben eines Elektronenpaares von einem Atom zu einem anderen mit einer Bewegung von Ladung verbunden ist; (2) die relativen Positionen aller Atome unverändert bleiben müssen; (3) die Energien aller äquivalenter Resonanzformeln dieselben sind und daß (4) zwischen die einzelnen Formeln zweiköpfige Pfeile gezeichnet werden.

Übung 1-4

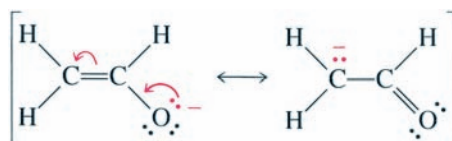
Zeichnen Sie zwei Resonanzformeln für das Nitrit-Ion, NO_2^- . Was läßt sich über die Geometrie des Moleküls sagen? (**Hinweis:** Beachten Sie die abstoßende Wirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom!)

Nichtäquivalente Resonanzformeln

Die Resonanzformeln des Carbonat-, Acetat- und Allyl-Kations sind untereinander äquivalent. Viele Moleküle lassen sich jedoch durch einen Satz von Lewis-Formeln beschreiben, die nicht äquivalent sind. Ein Beispiel hierfür ist das Enolat-Ion, ein Sauerstoff-Analogon des Allyl-Anions. Beide Resonanzformeln unterscheiden sich in der Lage der Doppelbindung und der Ladungsverteilung. Da sich beide Formeln unterscheiden, entspricht eine von beiden eher dem wahren Zustand des Moleküls, obwohl keine das Molekül ausreichend beschreibt.

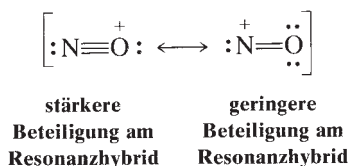
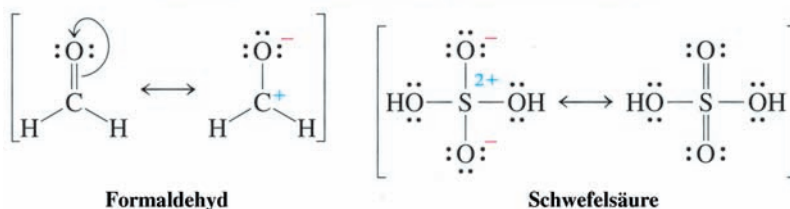


Die beiden nichtäquivalenten Resonanzformeln des Enolat-Ions



Wie läßt sich nun erkennen, welche Resonanzformel den größeren Anteil am Resonanzhybrid besitzt? Wenn wir unsere Überlegungen ein wenig erweitern und bei nichtäquivalenten Resonanzformeln auch solche miteinbeziehen, die kein Elektronenoktett aufweisen, gewinnt die Frage allgemeinere Natur.

[Oktett \leftrightarrow Nichtoktett]-Resonanzformeln



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

Regel 1 Resonanzformeln mit der größtmöglichen Anzahl von Elektronenoktets sind bevorzugt. Im Enolat-Ion sind alle Atome in beiden möglichen Resonanzformeln von einem Oktett von Elektronen umgeben. Betrachten wir im Gegensatz dazu die Resonanzformeln des Nitrosyl-Kations, NO^+ . In der Formel mit der positiven

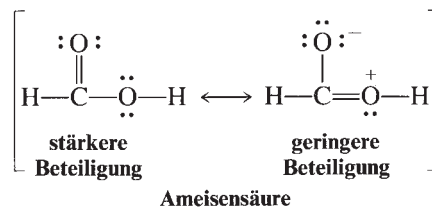
Ladung am Sauerstoffatom haben beide Atome ein Elektronenoktett, während in derjenigen mit der positiven Ladung am Stickstoffatom nur das Sauerstoffatom ein Oktett erhält.

Aus diesem Grund ist der Beitrag der zweiten Formel zum Resonanzhybrid geringer. Die Bindung im Molekül entspricht daher eher einer Dreifach- als einer Doppelbindung, und die positive Ladung ist eher am Sauerstoffatom lokalisiert.

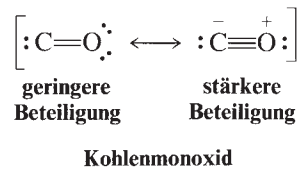
Regel 2 Negative Ladungen sollten bevorzugt am Atom mit der größten, positive Ladungen am Atom mit der geringsten Elektronegativität lokalisiert sein. Betrachten Sie wiederum das Enolat-Ion. Welche Resonanzformel ist nach dem eben gesagten die bevorzugte? Aufgrund von Regel 2 ist es die erste mit der negativen Ladung am Sauerstoff.

Beim Betrachten von NO^+ kann Ihnen Regel 2 vielleicht verwirrend erscheinen. In der Formel mit der höheren Beteiligung am Resonanzhybrid liegt die positive Ladung am elektronegativeren Sauerstoffatom. In solchen Fällen ist zu beachten, daß Regel 1 gegenüber Regel 2 die höhere Priorität zukommt, die Einhaltung der Oktettregel ist wichtiger als die Berücksichtigung der Elektronegativität.

Regel 3 Resonanzformeln mit geringerer Ladungstrennung sind bevorzugt. Diese Regel ergibt sich aus dem Coulombschen Gesetz. Das Trennen von Ladungen erfordert Energie, daher sind neutrale Resonanzformeln gegenüber dipolaren begünstigt.



Regel 4 Trennung von Ladungen kann durch die Oktettregel erzwungen sein. In einigen Fällen ist Ladungstrennung zur Einhaltung der Oktettregel akzeptabel. Regel 1 besitzt wiederum eine höhere Priorität als Regel 3. Ein Beispiel hierfür ist Kohlenmonoxid:

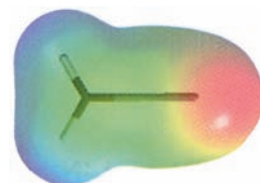
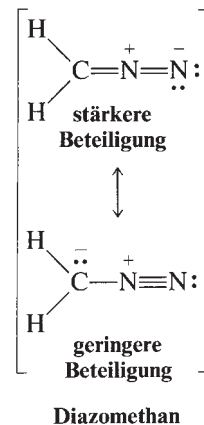
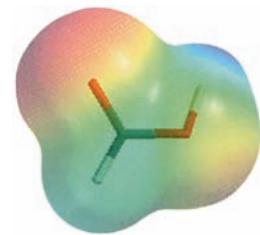


Sind in derartigen Fällen mehrere Resonanzformeln möglich, ist die energetisch günstigste diejenige, in der die Ladungsverteilung am besten den relativen Elektronegativitäten der beteiligten Atome entspricht (Regel 2). Im Diazomethan beispielsweise ist Stickstoff elektronegativer als Kohlenstoff.

Übung 1-5

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

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



1.6 Das quantenmechanische Atommodell: Atomorbitale

Aufgrund von Ergebnissen der sich zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts stürmisch entwickelnden Atomphysik mußte das Bohrsche Atommodell, in dem die Elektronen als kleine Teilchen beschrieben werden, die sich in exakt definierten Kreisbahnen um den Kern drehen, verlassen werden. So postulierte der französische Physiker Louis de Broglie* 1924, daß alle Materiepartikel, also auch Elektronen, eine bestimmte charakteristische Wellenlänge λ besitzen, die von dem Impuls ($m \times v$) des betreffenden Teilchens abhängig ist:

$$\lambda = \frac{h}{m \times v}$$

Hierbei ist h die Plancksche Konstante.

Aus der Heisenbergschen Unschärferelation folgte weiterhin, daß es prinzipiell unmöglich ist, gleichzeitig genau Ort und Impuls eines Teilchens, wie z. B. eines Elektrons, zu bestimmen. Macht man eine genaue Aussage über den Ort, ist der Impuls mit einer gewissen Unschärfe behaftet, und umgekehrt. Dies steht natürlich in krassem Widerspruch zum Bohrschen Atommodell, das eine genaue Angabe über Ort und Impuls eines Elektrons macht.

Aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus wurde die *Wellen-* oder *Quantenmechanik* entwickelt. Diese beschreibt die Bewegung und die Energiezustände eines Elektrons mit Hilfe von Gleichungen, die denen der mathematischen Beschreibung stehender Wellen entsprechen (siehe Abbildung 1-4). Man nennt diese Gleichungen *Schrödinger-Gleichungen* (nach dem österreichischen Physiker Erwin Schrödinger) oder *Wellengleichungen*. Verfolgt man eine stehende Welle in der Mechanik in Richtung ihrer Ausbreitung, nimmt ihre Amplitude von Null auf einen Maximalwert zu, nimmt wieder ab und durchläuft abermals den Wert Null, um dann in der entgegengesetzten Richtung zuzunehmen. Die Nullstellen der Amplitude bezeichnet man als *Knoten*. Um zwischen Auslenkungen nach oben und nach unten zu unterscheiden, ordnet man ihnen willkürlich algebraische Vorzeichen zu (z. B. Auslenkung nach oben +, Auslenkung nach unten -). Wellen, die miteinander in Phase schwingen, verstärken sich gegenseitig (siehe Abbildung 1-4B). Schwingen sie nicht in Phase, interferieren sie derart miteinander, daß die Amplitude der resultierenden Welle verkleinert wird und sie sich im Extremfall sogar auslöschen, wie in Abbildung 1-4C dargestellt.

Für jede Wellengleichung gibt es einen bestimmten Satz von Lösungen, die *Wellenfunktionen*. Das Symbol für eine Wellenfunktion ist üblicherweise der griechische Buchstabe psi, ψ . Der Wert der Wellenfunktion für jeden Punkt des Raumes um den Kern entspricht nicht direkt einer beobachtbaren Eigenschaft des Atoms. Das Quadrat der Wellenfunktion jedoch (ψ^2) beschreibt die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron an einem bestimmten Punkt zu finden. Lösungen der Wellengleichungen bezeichnet man auch als **Atomorbitale**. Aufgrund der Randbedingungen, die sich aus der physikalischen Realität des Atoms ergeben, hat die Wellengleichung nur für bestimmte Energien des Systems eine Lösung. Die Quantelung der Energieniveaus folgt also völlig zwanglos aus den Berechnungen der Wellenmechanik.

Übung 1-6

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

* Prinz Louis-Victor Pierre Raymond de Broglie, 1892–1987, Professor an der Universität Sorbonne, Paris, Nobelpreis für Physik 1929.

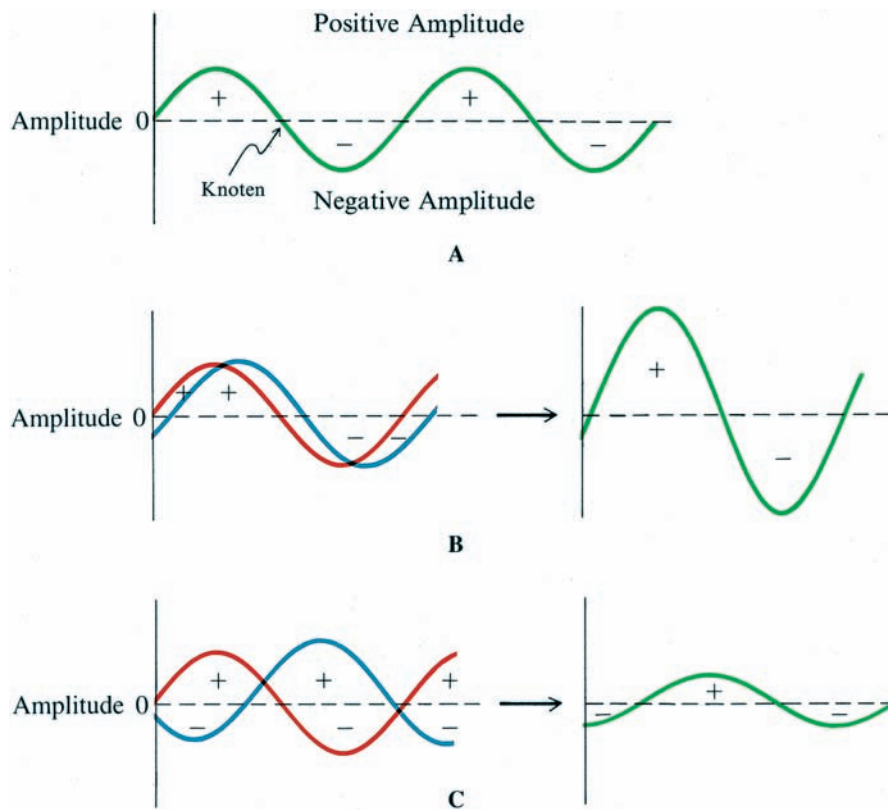


Abb. 1-4 A. Stehende Welle. Die Vorzeichen der Amplitude sind willkürlich gewählt. Nullstellen der Kurve bezeichnet man als Knoten. B. Wellen mit Amplituden gleichen Vorzeichens (in-Phase) verstärken einander. C. Wellen, die außer Phase schwingen, schwächen sich gegenseitig.

Atomorbitale haben eine charakteristische Gestalt

In der graphischen Darstellung erscheinen Wellenfunktionen als kugel- oder lappenförmige Gebilde mit positiven und negativen Amplituden und Knoten, in denen sich das Vorzeichen der Funktion ändert, Lösungen für höhere Energien haben mehr Knotenebenen als die für niedrige Energien.

Wir wollen nun die Gestalt der Atomorbitale für das einfachste Atom, das Wasserstoffatom, betrachten, das aus einem Proton und einem Elektron besteht. Die Wellenfunktion mit der niedrigsten Energie ist das $1s$ -Orbital, die einzige erste Lösung der Wellengleichung. Wie wir bald sehen, gibt es bei höheren Energien auch mehrere äquivalente Lösungen dieser Gleichung. Die Zahl vor dem Buchstaben ist die sogenannte Hauptquantenzahl, die eine Angabe über das Energieniveau des Orbitals macht.

Die Bezeichnung $1s$ gibt die Gestalt und die Anzahl der Knotenebenen des Orbitals an. Das $1s$ -Orbital ist kugelsymmetrisch (siehe Abbildung 1-5) und hat keine Knotenebenen. Dieses Orbital lässt sich graphisch als diffuse Wolke, wie in Abbildung 1-5A, oder einfach als Kreis, wie in Abbildung 1-5B, darstellen.

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

Für das nächsthöhere Energieniveau gibt es wiederum nur eine Lösung der Wellengleichung, das ebenfalls kugelsymmetrische $2s$ -Orbital. Das $1s$ - und das $2s$ -Orbital unterscheiden sich in zweierlei Hinsicht. Erstens ist das $2s$ -Orbital aufgrund des höheren Energiezustands des Elektrons größer, und das $2s$ -Elektron daher im Mittel weiter vom Kern entfernt. Zweitens hat das $2s$ -Orbital eine Knotenebene. Da sich das Vorzeichen der Wellenfunktion in der kugelsymmetrischen Knotenebene

Abb. 1-5 Darstellung eines $1s$ -Orbitals:

A. die dreidimensionale Gestalt eines Orbitals;
B. vereinfachte zweidimensionale Abbildung. Das Pluszeichen gibt das Vorzeichen der Wellenfunktion und *nicht eine Ladung* an.

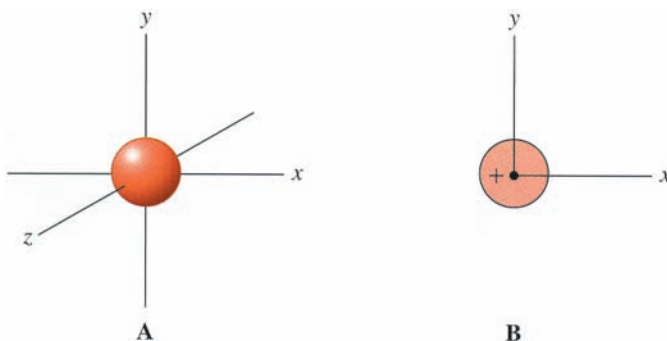
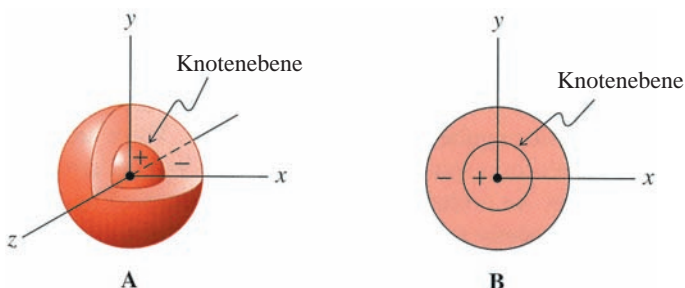


Abb. 1-6 Darstellung eines $2s$ -Orbitals. Es ist größer als das $1s$ -Orbital und hat eine Knotenebene. Plus und Minus geben das Vorzeichen der Wellenfunktion an. Teil A zeigt eine dreidimensionale Abbildung, in der ein Sektor herausgenommen ist, um die Knotenebene sichtbar zu machen. Teil B zeigt die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

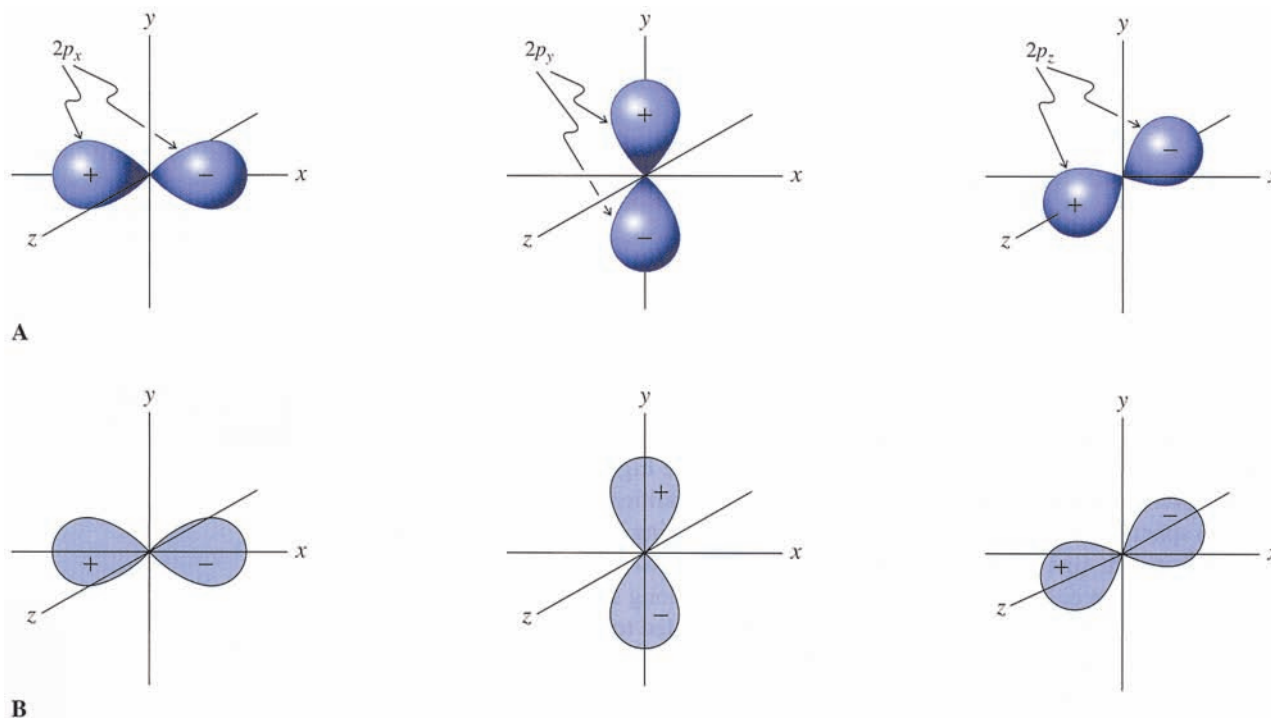


ändert (siehe Abbildung 1-6), ist die Wahrscheinlichkeit, hier ein Elektron zu finden, null. Wie bei den klassischen Wellen ist das Vorzeichen der Wellenfunktion auf beiden Seiten der Knotenebene willkürlich gewählt, entscheidend ist nur, daß es sich in der Knotenebene ändert. Das Vorzeichen der Wellenfunktion wird bei der Diskussion der Bindung zwischen Atomen eine wichtige Rolle spielen (siehe Abschnitt 1.7).

Abb. 1-7 Darstellungen von $2p$ -Orbitalen:

A. dreidimensional;
B. zweidimensional.

Für das nächsthöhere Energieniveau ergeben sich für das Elektron des Wasserstoffatoms drei energetisch äquivalente Lösungen, das $2p_x$ -, das $2p_y$ - und das $2p_z$ -Orbital. Diese bezeichnet man aufgrund ihrer identischen Energie als *entartet*. In der graphischen Darstellung besteht ein p -Orbital aus 2 Orbitallappen, die wie



eine räumliche Acht aussehen (siehe Abbildung 1-7). Jedes p -Orbital hat eine charakteristische räumliche Orientierung. Durch bestimmte mathematische Operationen läßt sich die Symmetrieachse der Orbitale auf eine der drei Achsen (x -, y - oder z -Achse, daher die Bezeichnungen p_x , p_y und p_z) eines cartesischen Koordinatensystems legen, der Kern befindet sich dann im Ursprung des Koordinatensystems. Die beiden Orbitalappen mit unterschiedlichem Vorzeichen sind durch eine Knotenebene getrennt, die senkrecht auf der Orbitalachse steht.

Die nächsten Energieniveaus sind das $3s$ - und die $3p$ -Orbitale. Diese sind von ähnlicher, aber diffuserer Gestalt als die entsprechenden Orbitale mit niedrigerer Energie und haben zwei Knotenebenen. Lösungen der Wellengleichungen für höhere Energien als die $3s$ - und $3p$ -Orbitale bezeichnet man als d -Orbitale. Bei noch höheren Energieniveaus sind dann auch f -Orbitale möglich. Diese Orbitale sind durch eine größere Anzahl von Knotenebenen und unterschiedliche Gestalt charakterisiert. Sie spielen in der organischen Chemie eine weitaus geringere Rolle als die Orbitale mit niedrigerer Energie. Die relativen Energien der Atomorbitale bis zum $5s$ -Niveau sind in Abbildung 1-8 dargestellt.

Atomorbitale anderer Elemente als Wasserstoff

Sind die Lösungen der Wellengleichung für andere Atome dieselben wie die für das Wasserstoffatom? Die Antwort ist nein, da das Wasserstoffatom nur aus einem Proton und einem Elektron besteht, die sich gegenseitig beeinflussen. Die mathematische Behandlung der Wellengleichung für Elemente mit mehreren Elektronen müßte die Wechselwirkungen aller Elektronen untereinander berücksichtigen, und solche Rechnungen sind außergewöhnlich kompliziert. Glücklicherweise sind Form und Knotenebenen der Atomorbitale anderer Elemente in erster Annäherung denen des Wasserstoffs sehr ähnlich. Daher können wir s - und p -Orbitale ebenfalls bei der Beschreibung der Elektronenkonfiguration des Heliums, Lithiums und der weiteren Elemente benutzen. Die Größe der Orbitale nimmt dabei im Periodensystem innerhalb einer Periode von links nach rechts ab, was durch die im gleichen Sinne steigende Kernladung zustandekommt. Wie wir sehen werden, ergeben sich daraus einige Konsequenzen für die chemische Bindung.

Die Verteilung der Elektronen auf die Atomorbitale: Das Aufbauprinzip

Mittels Energieniveauschemata, wie sie Abbildung 1-8 wiedergibt, können wir die Elektronenkonfiguration eines jeden Elements im Periodensystem angeben. Dabei müssen wir die folgenden drei Regeln beachten:

1. Orbitale mit niedriger Energie werden vor denen mit höherer Energie aufgefüllt.
2. Eine Konsequenz des **Pauli-Prinzips** ist, daß jedes Orbital nur mit maximal zwei Elektronen besetzt werden kann, die sich in der Orientierung ihres Drehimpulses, dem **Spin**, unterscheiden müssen. Es gibt zwei mögliche Orientierungsrichtungen dieses Spins, die normalerweise durch einen senkrechten Pfeil, dessen Spitze entweder nach unten oder nach oben weist, symbolisiert werden. Ein Orbital ist aufgefüllt, wenn es mit zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt ist. Man bezeichnet diese häufig als *gepaarte Elektronen*.
3. Die **Hundsche Regel** sagt aus, in welcher Weise entartete Orbitale, wie die p -Orbitale, gefüllt werden. Zunächst wird jedes mit einem Elektron besetzt, wobei alle Spins in dieselbe Richtung weisen. Sind alle Orbitale einfach gefüllt, beginnt die Auffüllung mit einem zweiten Elektron entgegengesetzten Spins.

Mit Hilfe dieser Regeln ist die Bestimmung der Elektronenkonfigurationen sehr einfach. Helium hat zwei Elektronen im $1s$ -Orbital, seine Elektronenstruktur lautet

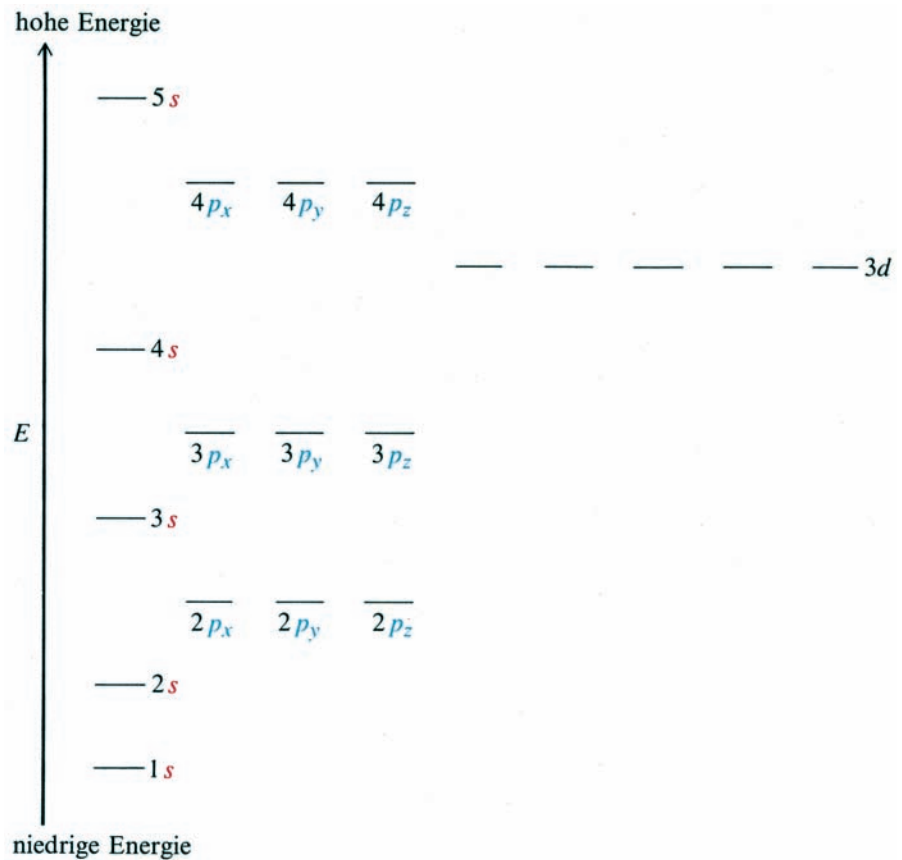


Abb. 1-8 Schematisches Energieniveau-Diagramm der Atomorbitale. Die Energieskala ist nicht linear, der Bereich mit niedrigeren Energien ist gerafft.

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

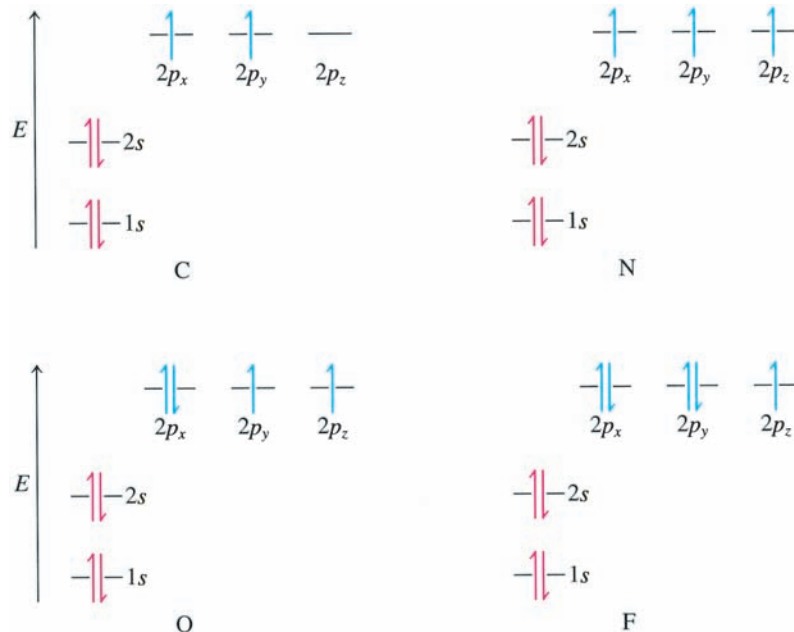


Abb. 1-9 Die stabilste Elektronenkonfiguration von atomarem Kohlenstoff, $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$, Stickstoff $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^3$, Sauerstoff $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$ und Fluor $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^5$. Die einfache Besetzung von zwei p -Orbitalen ist in Übereinstimmung mit der Hundschen Regel, die gepaarten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

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

Übung 1-7

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

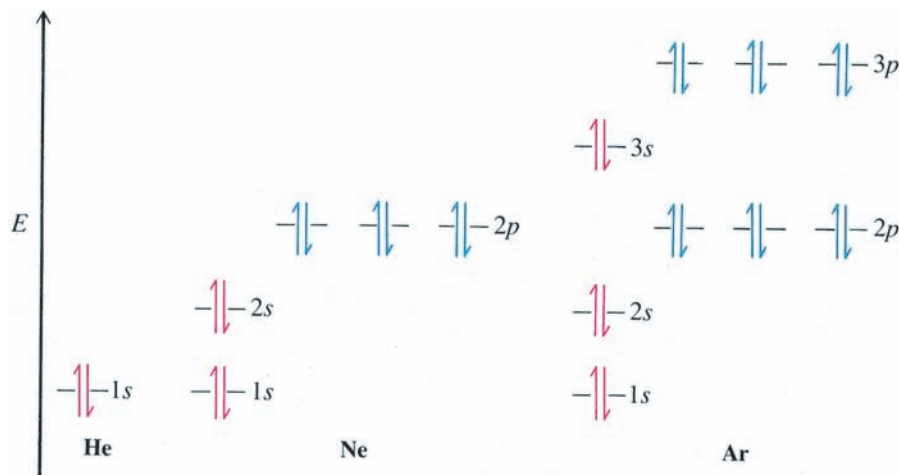


Abb. 1-10 Abgeschlossene Elektronenkonfiguration der Edelgase Helium, Neon und Argon.

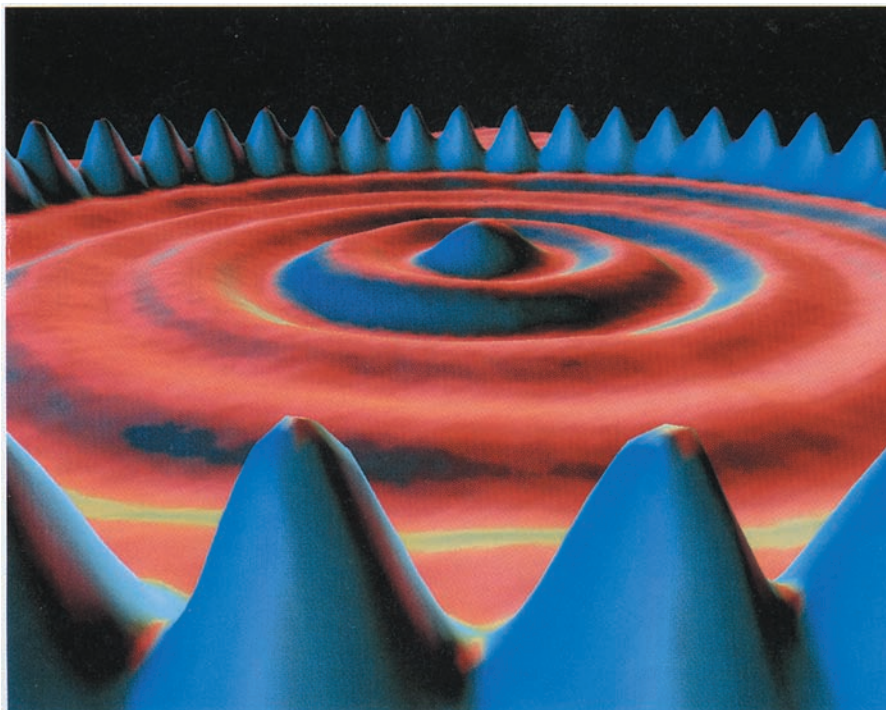


Abb. 1-11 Daß die Beschreibung der Elektronen als Wellen nicht nur eine mathematische Konstruktion sondern „real sichtbar“ ist, konnten Wissenschaftler von IBM 1993 beweisen. Sie verwendeten ein Rastertunnelmikroskop, um Bilder auf atomarer Ebene aufzunehmen. Sie erzeugten dieses Computer-gestützt vergrößerte Bild eines Rings von Eisen-Atomen auf einer Kupfer-Oberfläche. Das Bild erhielt den Namen „Quanten-Pferch“ und zeigt, wie sich die Elektronen in Wellen über die Oberfläche bewegen. Dabei legen die Maxima den Pferch fest, indem sie über den einzelnen Eisen-Atomen schweben. [Abdruck mit freundlicher Genehmigung von Dr. Donald Eigler, IBM, San Jose, Kalifornien, USA.]

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

1.7 Kovalente Bindung durch Überlappung von Atomorbitalen: Molekülorbitale

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

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

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

Durch In-Phase-Überlappung der beiden 1s-Orbitale entsteht ein neues Orbital mit niedrigerer Energie als die beiden ursprünglichen Atomorbitale, das **bindende Molekülorbital** (siehe Abbildung 1-12).

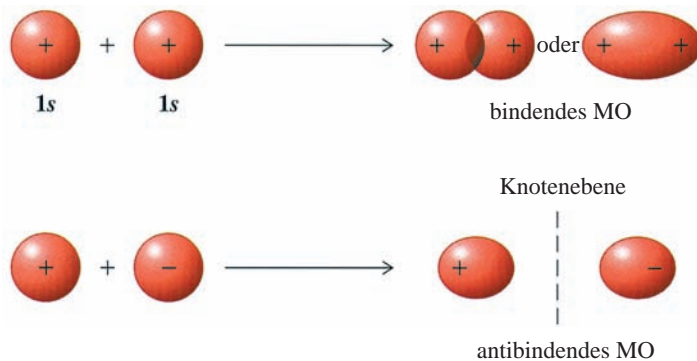


Abb. 1-12 In-Phase- (bindende) und Außer-Phase- (antibindende) Kombination der Wasserstoff-Atomorbitale zu Wasserstoff-Molekülorbitalen. Die Punkte stellen die Elektronen dar. Das antibindende Molekülorbital hat eine Knotenebene.

* Linus Pauling, 1901–1994, Professor der Stanford Universität, Kalifornien, Nobelpreise 1954 (Chemie) und 1963 (Frieden).

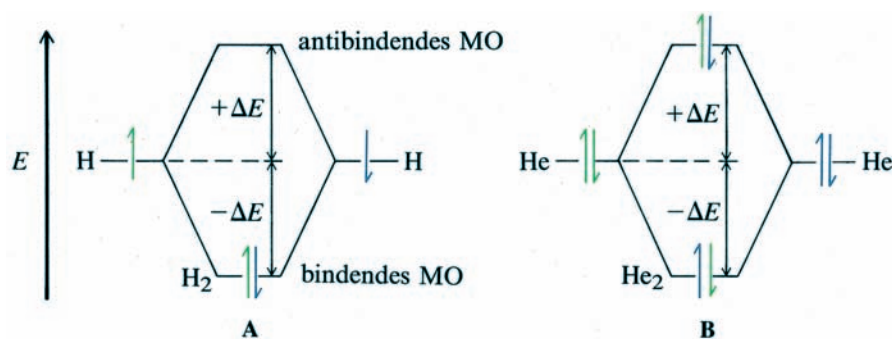


Abb. 1-13 Schematische Darstellung der Kombination von zwei A. einfach (wie im H₂) besetzten und B. doppelt (wie im He₂) besetzten Atomorbitalen zu zwei Molekülorbitalen (MOs). (Nicht maßstabsgetreu.) Die Bildung einer H-H-Bindung ist energetisch begünstigt, da sich zwei Elektronen in einem energieärmeren Molekülorbital befinden. Bei Bildung einer He-He-Bindung wirken zwei Elektronen stabilisierend, während zwei andere im antibindenden Molekülorbital destabilisierend wirken, weswegen die He-He-Bindung insgesamt nicht energetisch begünstigt ist. Daher liegt Helium monoatomar vor.

Auf der anderen Seite ergibt die Außer-Phase-Überlappung zwischen beiden Orbitalen eine destabilisierende Wechselwirkung, es entsteht ein **antibindendes Molekülorbital** (siehe Abbildung 1-12). In der bindenden Kombination ist die Wellenfunktion im Bereich zwischen beiden Kernen außerordentlich verstärkt. Dies bedeutet, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im Raum zwischen den Kernen sehr groß ist: es kommt zu einer Bindung zwischen den beiden Atomen. Die Benutzung zweier Wellenfunktionen mit *positivem* Vorzeichen zur Darstellung der In-Phase-Kombination der zwei 1s-Orbitale aus Abbildung 1-12 ist willkürlich. Überlappung zwischen zwei *negativen* Orbitalen würde zu demselben Ergebnis führen. Mit anderen Worten führt die Überlappung zwischen Orbitallappen mit *gleichem* Vorzeichen zu einer Bindung, unabhängig vom Vorzeichen der Wellenfunktion. Im antibindenden Molekülorbital ist die Amplitude der Wellenfunktion im Raum zwischen beiden Atomen null, es befindet sich dort eine Knotenebene.

Die Wechselwirkung der beiden 1s-Atomorbitale des Wasserstoffs ergibt also zwei Molekülorbitale. Eines ist bindend und von niedrigerer Energie als die Ausgangsorbitale, das andere antibindend und von höherer Energie. Da das System insgesamt nur zwei Elektronen enthält, besetzen beide das Molekülorbital mit der geringeren Energie. Hieraus ergibt sich im Vergleich mit zwei isolierten Wasserstoffatomen ein Energiegewinn. Dieses läßt sich schematisch durch ein Energiediagramm, wie in Abbildung 1-13 A darstellen.

Gibt es nun irgendwelche Hinweise darauf, daß antibindende Molekülorbitale tatsächlich existieren? Die gibt es tatsächlich. Unter gewissen Bedingungen lassen sich bindende Elektronen durch bestimmte Energieformen (Wärme oder Licht) derart aktivieren, daß eines der bindenden Elektronen auf das höherenergetische antibindende Niveau angehoben wird. Auf die Stärke der Bindung bezogen, bedeutet das angenähert, daß keine Bindung vorliegt. Der Energiegewinn durch Besetzung eines bindenden Molekülorbitals mit einem Elektron wird durch den Energieverlust durch die Plazierung des zweiten Elektrons in das antibindende Niveau aufgehoben. Das Ergebnis einer solchen Anhebung kann daher ein Bindungsbruch sein.

Leicht ist auch zu verstehen, warum Wasserstoff als H₂-Molekül, Helium jedoch in monoatomarer Form auftritt. Die Überlappung zweier vollständig gefüllter Atomorbitale, wie im Helium, ergibt keinen Energiegewinn, da sowohl das bindende wie das antibindende Molekülorbital vollständig besetzt sind (Abbildung 1-13 B). Daher ist die Ausbildung einer He-He-Bindung energetisch nicht begünstigt.

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

Die Aufspaltung der Energieniveaus bei der Wechselwirkung von Atomorbitalen ist ein allgemeines Phänomen, das sich nicht nur auf die 1s-Orbitale des Wasserstoffs, sondern auch auf andere Atomorbitale anwenden läßt. Das Ausmaß der Aufspaltung der Energieniveaus – also der Energiebetrag, um den das bindende Energie-

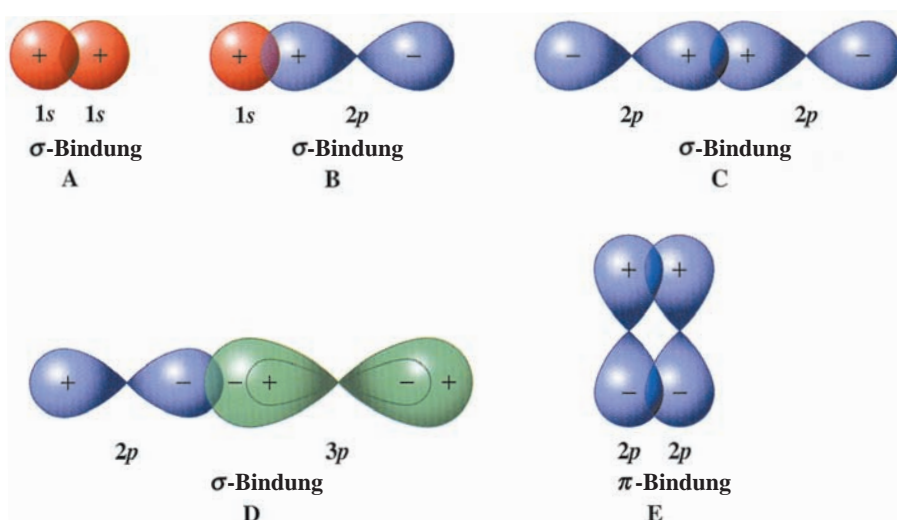


Abb. 1-14 Bindung zwischen Atomorbitalen: A. $1s$ und $1s$ (z. B. H_2); B. $1s$ und $2p$ (z. B. HF); C. $2p$ und $2p$, entlang der Kernverbindungsachse angeordnet (z. B. F_2); D. $2p$ und $2p$, senkrecht auf der Kernverbindungsachse, eine π -Bindung; E. $2p$ und $3p$ (z. B. FCl). Die Plus- und Minuszeichen sind willkürlich gewählt.

niveau absinkt und das antibindende ansteigt und der die Stärke der Bindung ausmacht – ist von einer Reihe von Faktoren abhängig. Zum einen ist von Bedeutung, wie ähnlich sich beide Atomorbitale in ihrem Energieinhalt vor der Wechselwirkung waren. So ist beispielsweise das Ausmaß der Überlappung zwischen zwei $1s$ -Orbitalen größer als das zwischen einem $1s$ - und einem $3s$ -Orbital. Dies ist leicht zu verstehen, wenn man sich die äußere Gestalt der Orbitale ansieht. Das Ausmaß der Überlappung zwischen Orbitalen ist davon abhängig, inwieweit die bindenden Elektronen denselben Aufenthaltsraum haben. Daher ist die Überlappung eines kleinen Orbitals mit einem weitaus größeren gering, weil die Elektronenverteilung im größeren Orbital diffuser ist.

Geometrische Faktoren spielen ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Bestimmung des Ausmaßes der Überlappung. Dies ist bei Orbitalen mit nicht kugelsymmetrischer Gestalt, wie den p -Orbitalen, besonders wichtig. Bei diesen ergeben sich hierdurch zwei Typen von Bindungen: Einen Typ, in dem sich das Maximum der Elektronendichte auf der Kernverbindungsachse (Abbildung 1-14, A, B, C und E) befindet und einen anderen, in dem es ober- und unterhalb dieser Achse lokalisiert ist (D). Den ersten Typ bezeichnet man als **sigma**-(σ -), den anderen als **pi**-(π -) **Bindung**. Alle Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen sind σ -Bindungen, Doppel- und Dreifachbindungen enthalten immer einen π -Bindungsanteil (Kapitel 11 und 13).

Übung 1-8

Zeichnen Sie ein Molekülorbital- und Energieaufspaltungsdiagramm der Bindung im He_2^+ -Molekül. Ist es energetisch begünstigt?

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

1.8 Bindungen in komplizierten Molekülen: Hybridorbitale

Als nächsten wollen wir Bindungsschemata von komplexeren Molekülen mit Hilfe von quantenmechanischen Überlegungen zeichnen. Wie lassen sich lineare (wie im BeH_2), trigonale (wie im BH_3) und tetraedrische Moleküle (CH_4 , NH_3 , H_2O) mit Hilfe von Atomorbitalen konstruieren?

Durch Linearkombination von Atomorbitalen eines Atoms entstehen Hybridorbitale: Berylliumhydrid

Im allgemeinen läßt sich die Bindung in einfachen zweiatomigen Molekülen durch Überlappung der entsprechenden Atomorbitale darstellen. Dieses Schema versagt jedoch bei mehratomigen Systemen.

Als Beispiel wollen wir das dreiatomige Berylliumhydrid-Molekül, BeH_2 , betrachten. Nach dem Aufbauprinzip hat Beryllium eine geschlossene Elektronenkonfiguration, mit zwei Elektronen im $1s$ - und zwei weiteren im $2s$ -Orbital. Bei dieser Anordnung sollte man nicht erwarten, daß Beryllium chemische Bindungen eingeht.

Tatsächlich gibt es jedoch eine Reihe von Berylliumverbindungen. Bei der Bindungsbildung wird Energie frei, das System gewinnt Stabilität. Um diese Befunde mit unseren bisherigen Vorstellungen in Einklang zu bringen, müssen wir unser Modell der chemischen Bindung modifizieren. Beginnen wir mit einem Gedankenexperiment. Es ist nur ein kleiner Energiebetrag nötig, um ein Elektron aus dem $2s$ -Orbital in eines der $2p$ -Niveaus anzuheben (Abbildung 1-15). In dieser $1s^2 2s^1 2p^1$ -Konfiguration ist Beryllium leicht in der Lage, eine chemische Bindung einzugehen, da nun zwei einfach besetzte Atomorbitale zur Verfügung stehen. Man sollte annehmen, daß eine Bindung durch Überlappung des Be- $2s$ -Orbitals mit dem $1s$ -Orbital des einen Wasserstoffatoms, die andere Bindung durch Überlappung des Be- $2p$ -Orbitals mit dem $1s$ -Orbital des anderen Wasserstoffatoms zustandekommt (siehe Abbildung 1-16).

Diese Annahme hat einige Konsequenzen für die Struktur des Moleküls. Man sollte nämlich zwei verschiedene Bindungen unterschiedlicher Länge erwarten, und das gesamte Molekül wäre vermutlich gewinkelt. Leider existiert BeH_2 nicht als einzelnes Molekül (Monomer), sondern als polymere Struktur aus vielen einzelnen Monomereinheiten, die Vorhersage läßt sich also nicht experimentell nachprüfen. Es gibt jedoch sehr ähnliche Verbindungen, wie das gasförmige $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$, die *linear* gebaut sind und C-Be-Bindungen von *gleicher* Länge enthalten. Wie läßt sich

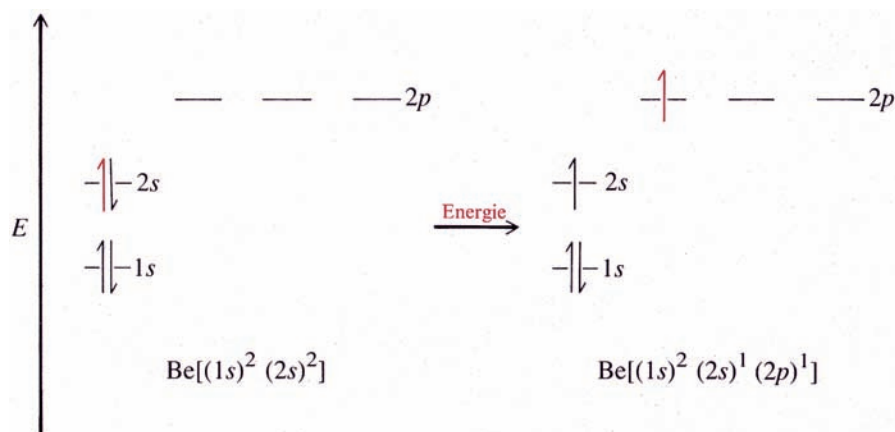
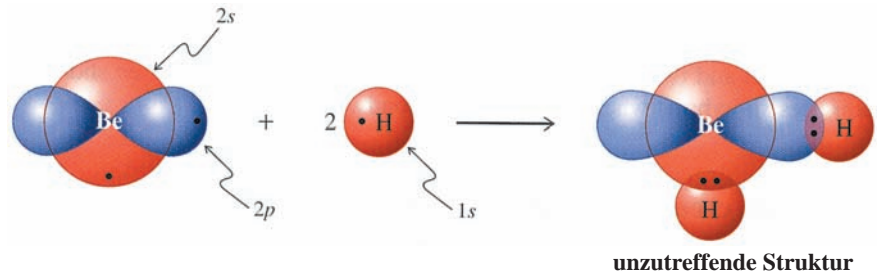


Abb. 1-15 Anhebung (Promotion) eines $2s$ -Elektrons im Beryllium auf ein $2p$ -Niveau.

Abb. 1-16 Mögliche, jedoch unzutreffende Beschreibung der Bindung im BeH_2 über ein $2s$ und ein $2p$ -Orbital des Berylliums. Die Knotenebene im $2s$ -Orbital ist nicht eingezeichnet, die beiden anderen leeren p -Orbitale und das gefüllte $1s$ -Orbital mit niedrigerer Energie sind der Deutlichkeit wegen fortgelassen. Die Valenzelektronen sind durch Punkte eingezeichnet.



nun die Bindung in diesen Molekülen mit Hilfe von s - und p -Orbitalen erklären? Zur Beantwortung dieser Frage benutzen wir einen quantenmechanischen Ansatz, der als **Hybridisierung von Orbitalen** bezeichnet wird.

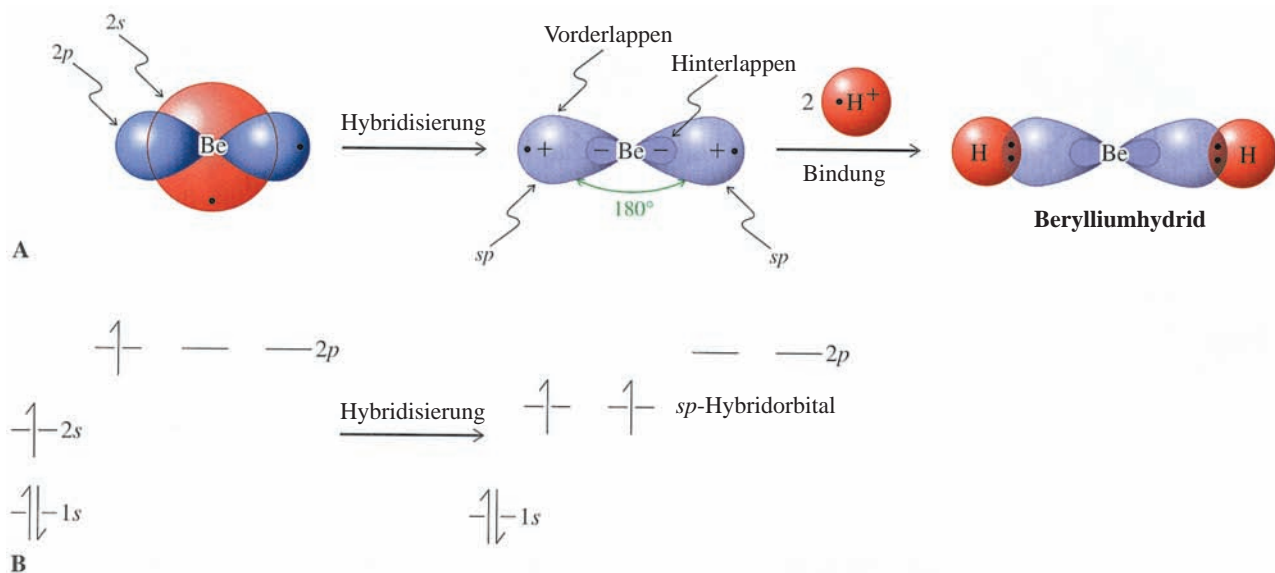
sp -Hybridisierung führt zu linearen Strukturen

Ebenso wie sich Atomorbitale verschiedener Atome mathematisch durch Linearkombination in Molekülorbitale überführen lassen, kann man auch Atomorbitale *desselben* Atoms durch mathematische Operationen in **Hybridorbitalen** überführen. Beim Beryllium entstehen durch geeignete Kombination oder Mischung der $2s$ - und einer $2p$ -Funktion zwei neue Hybride, die sogenannten sp -Orbitale, die 50% s - und 50% p -Charakter haben. Durch diese Mischung erfolgt eine räumliche Umorientierung der Orbitallappen, wie in Abbildung 1-17 gezeigt.

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

Diese Hybridisierung minimiert die gegenseitige Abstoßung der Elektronen und maximiert die Bindung. Durch Überlappung der sp -Hybridorbitale mit den beiden Wasserstoff- $1s$ -Orbitalen entsteht dann das lineare BeH_2 . Entsprechend können die beiden sp -Hybride des Berylliums auch mit den Orbitalen anderer Elemente überlappen, wodurch die anderen Berylliumverbindungen gebildet werden. Die Gesamt-

Abb. 1-17 Modell der Hybridisierung in Beryllium mit zwei sp -Hybridorbitalen. (A) Die entstehende Bindung verleiht BeH_2 eine lineare Struktur. Die zwei verbleibenden p -Orbitale und das s -Orbital wurden für einen besseren Überblick weggelassen. Das Vorzeichen der Wellenfunktion für die großen sp -Orbital-Lappen ist dem für die kleinen Lappen entgegengesetzt. (B) Die Orbitalbesetzung ändert sich im Zuge der Hybridisierung. Das $2s$ -Orbital und ein $2p$ -Orbital verschmelzen zu zwei sp -Hybrid-Orbitalen mit dazwischen liegender Energie. Die Energien des $1s$ -Orbitals und des verbleibenden $2p$ -Orbitals bleiben gleich.



zahl aller für die Bindung zur Verfügung stehenden Orbitale wird durch die Hybridisierung nicht verändert. Wie wir in Abschnitt 13.2 sehen werden, lässt sich auch die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung unter Benutzung von sp -Hybridorbitalen beschreiben.

sp^2 -Hybridorbitale bilden trigonale Strukturen

Als nächstes wollen wir die Gruppe von Elementen im Periodensystem mit drei Valenzelektronen (Gruppe 13) betrachten. Welches Bindungsschema können wir für Boran, BH_3 , Aluminiumtrimethyl, $Al(CH_3)_3$, und ähnliche Moleküle ableiten?

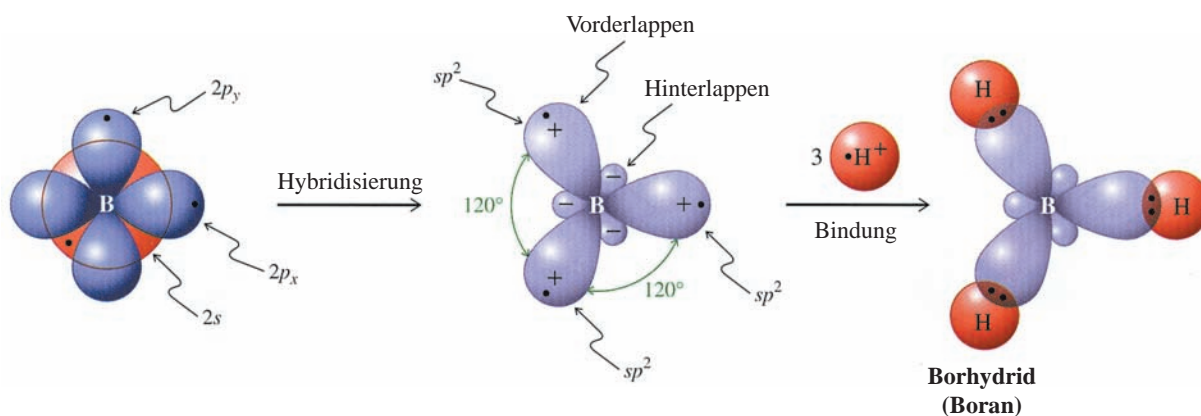
Zur Beschreibung der Bindung im Boranmolekül mit Hilfe von Atomorbitalen benutzen wir wieder die Hybridisierung. In diesem Falle entstehen durch mathematische Kombination eines $2s$ - und zweier $2p$ -Orbitale drei neue Hybridorbitale. Man bezeichnet sie als sp^2 -Hybridorbitale, um die Anzahl der an der Hybridisierung beteiligten Orbitale anzugeben (siehe Abbildung 1-18). Das dritte p -Orbital nimmt nicht an der Hybridisierung teil, die Gesamtzahl der Orbitale bleibt unverändert vier. Wie beim Beryllium brauchen wir uns nicht darum zu kümmern, daß nach dem Aufbauprinzip für Bor eine Elektronenkonfiguration $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^1$ und daher nur ein ungepaartes Elektron zu erwarten ist. Durch Anhebung eines $2s$ -Elektrons auf eines der $2p$ -Niveaus ergeben sich die drei einfach besetzten Atomorbitale (ein $2s$, zwei $2p$), die für die Hybridisierung erforderlich sind.

Die drei sp^2 -Orbitale des Bors im BH_3 (Boran) haben die gewünschte trigonale Anordnung, die mit einer Minimierung der Elektron-Elektron-Abstoßung verbunden ist. Durch die Hybridisierung vergrößert sich auch die Möglichkeit der Überlappung mit anderen Atomorbitalen. Es können sich daher stärkere Bindungen als über normale p -Orbitale ausbilden (siehe Abbildung 1-18). Die drei Vorderlappen haben dasselbe Vorzeichen und überlappen mit den $1s$ -Orbitalen der Wasserstoffatome unter Bildung von BH_3 . Das dritte $2p$ -Orbital des Bors steht senkrecht auf der Ebene, in der sich die sp^2 -Hybridorbitale befinden. Es ist leer und nicht in signifikantem Maße an der Bindung beteiligt.

Genau wie sp -Hybridorbitale können auch sp^2 -Hybridorbitale Bindungen zu anderen Atomorbitalen als den besprochenen $1s$ -Orbitalen eingehen. So läßt sich beispielsweise die Bindung im Bortrifluorid, BF_3 , durch Wechselwirkung der drei sp^2 -Orbitale des Bors mit drei einfach besetzten $2p$ -Orbitalen der Fluoratome darstellen. Hierdurch entstehen drei doppelt besetzte sp^2-p -Molekülorbitale.

Das BH_3 -Molekül ist mit dem Methyl-Kation, CH_3^+ , *isoelektronisch*, das bedeutet, daß es dieselbe Anzahl von Elektronen hat. Die Bindung im CH_3^+ erfolgt ebenfalls über drei sp^2 -Hybridorbitale, und wie wir in Abschnitt 11.2 sehen, lassen sich Doppelbindungen am Kohlenstoff ebenfalls unter Benutzung von sp^2 -Hybriden beschreiben.

Abb. 1-18 Hybridisierung des Boratoms zu drei sp^2 -Hybridorbitalen und die resultierende Bindung im BH_3 . Die drei vorderen Orbitallappen haben dasselbe Vorzeichen, das der drei hinteren ist umgekehrt. Das verbleibende p -Orbital (p_z) steht senkrecht auf der Molekülebene (die Papierebene, ein Lappen liegt oberhalb, der andere unterhalb der Ebene) und ist nicht eingezeichnet.



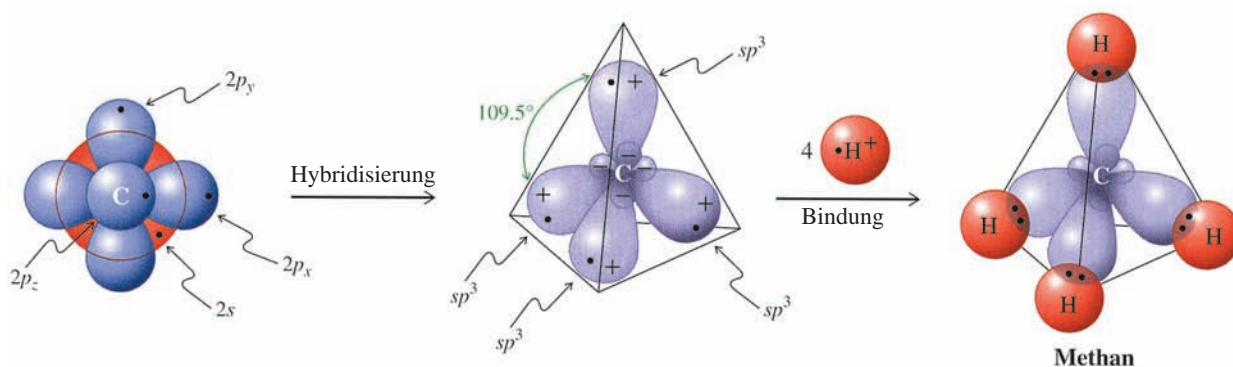


Abb. 1-19 Hybridisierung im Kohlenstoffatom zu vier sp^3 -Hybridorbitalen und die resultierende Bindung im CH_4 . Das Vorzeichen der kleineren Hinterlappen der sp^3 -Hybridorbitale ist entgegengesetzt zu dem der Vorderlappen.

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

Nun wollen wir das Element betrachten, an dessen Bindungen wir am meisten interessiert sind, den Kohlenstoff. Kohlenstoff hat die Elektronenkonfiguration $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$, mit zwei ungepaarten $2p$ -Elektronen. Die Anhebung eines Elektrons vom $2s$ - auf das unbesetzte $2p$ -Niveau ergibt vier einfach besetzte Orbitale, die für eine Bindung zur Verfügung stehen. Untersuchungen der Molekülstruktur des Methans haben ergeben, daß die vier Wasserstoffatome tetraedrisch um das zentrale Kohlenstoffatom angeordnet sind. Durch Mischen des $2s$ - mit *allen drei* $2p$ -Orbitalen ergeben sich nun *vier* äquivalente sp^3 -Orbitale mit der gewünschten geometrischen Anordnung, wobei jedes von einem Elektron besetzt ist. Die Überlappung mit vier Wasserstoff- $1s$ -Orbitalen ergibt dann das Methanmolekül mit vier äquivalenten CH -Bindungen. Die HCH -Bindungen bilden miteinander den charakteristischen Tetraederwinkel von $109,5^\circ$ (siehe Abbildung 1-19).

Wie alle bisher diskutierten Hybridorbitale können auch die sp^3 -Hybride mit anderen Orbitalen überlappen. Durch Überlappung mit vier Chlor- p -Orbitalen entsteht beispielsweise Tetrachlormethan, CCl_4 . Auch Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen werden durch Überlappung zweier Hybridorbitale gebildet. Im Ethan, CH_3CH_3 , (siehe Abbildung 1-20) findet die Überlappung zwischen zwei einfach besetzten sp^3 -Hybridorbitalen der beiden CH_3 -Einheiten statt. Jedes Wasserstoffatom im Methan und Ethan läßt sich durch eine CH_3 - oder eine andere Gruppe ersetzen, wodurch eine Fülle von neuen Kombinationen möglich wird. In all diesen Molekülen sind die Bindungen am Kohlenstoff in etwa tetraedrisch angeordnet. Die außerordentliche Vielfalt der organischen Chemie kommt aufgrund dieser Eigenschaft des Kohlenstoffs, mit sich selbst Ketten bilden zu können, an denen eine Vielzahl weiterer Substituenten gebunden sein können, zustande.

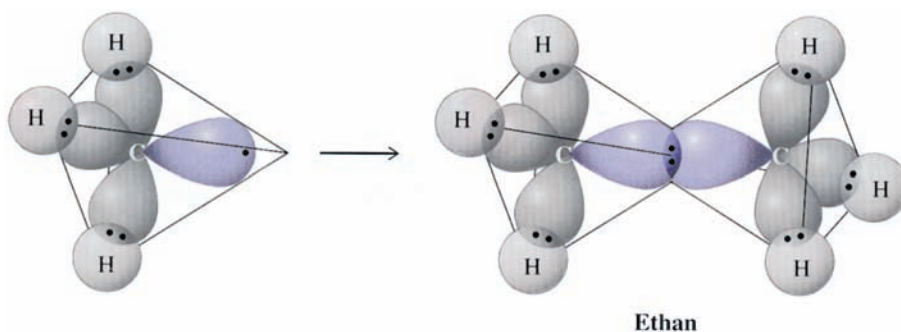
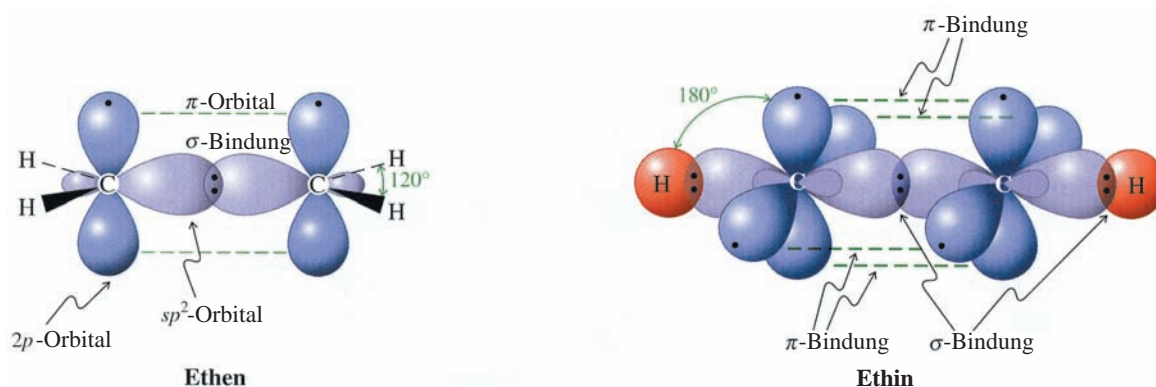


Abb. 1-20 Ausbildung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung im Ethan durch Überlappung zweier sp^3 -Orbitale.



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

Die Doppelbindung in Alkenen wie dem Ethen (Ethylen) sowie die Dreifachbindung in Alkinen wie dem Ethin (Acetylen) sind auf die sp^2 - bzw. die sp -Hybridisierung von Kohlenstoffatomen zurückzuführen. Die σ -Bindungen werden von sp^2 -Hybridorbitalen aufgebaut: Csp^2-Csp^2 für die C-C-Bindungen und Csp^2-H1s zur Bindung der vier Wasserstoffatome (Abbildung 1-21). Im Gegensatz zu BH_3 , das ein leeres p -Orbital senkrecht auf der durch die sp^2 -Hybridorbitale aufgespannten Ebene aufweist, sind die beiden verbleibenden p -Orbitale im Ethen jeweils einfach besetzt, so daß sie unter Bildung einer π -Bindung überlappen (vgl. Abbildung 1-14D). Im Ethin wird das σ -Gerüst durch Bindungen aus Csp -Hybridorbitalen aufgebaut. Es verbleiben an beiden Kohlenstoffatomen je zwei zueinander senkrecht stehende einfach besetzte p -Orbitale, die zu zwei π -Bindungen überlappen (Abbildung 1-21).

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

Hybridorbitale können freie Elektronenpaare enthalten: Ammoniak und Wasser

Mit welchen Typen von Orbitalen läßt sich nun die Bindung im Ammoniak- und im Wassermolekül beschreiben? Lassen Sie uns mit dem Ammoniak beginnen. Aus der Elektronenkonfiguration des Stickstoffs, $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^3$, ergibt sich dessen Dreibindigkeit, drei kovalente Bindungen sind zur Erreichung eines Elektronenoktetts nötig. Wir könnten zur Bindung reine p -Orbitale benutzen, das nichtbindende Elektronenpaar verbliebe dann im $2s$ -Niveau. Dies steht jedoch im Widerspruch zu der beobachteten Molekülstruktur, einem angenäherten Tetraeder mit den drei Wasserstoffatomen an der Basis und dem Stickstoff an der Spitze. Nimmt man jedoch eine sp^3 -Hybridisierung am Stickstoff an, ergibt sich die gewünschte Geometrie. Drei der sp^3 -Orbitale werden für die Bindungen zu den Wasserstoffatomen benutzt, im vierten befindet sich das freie Elektronenpaar (siehe Abbildung 1-22).

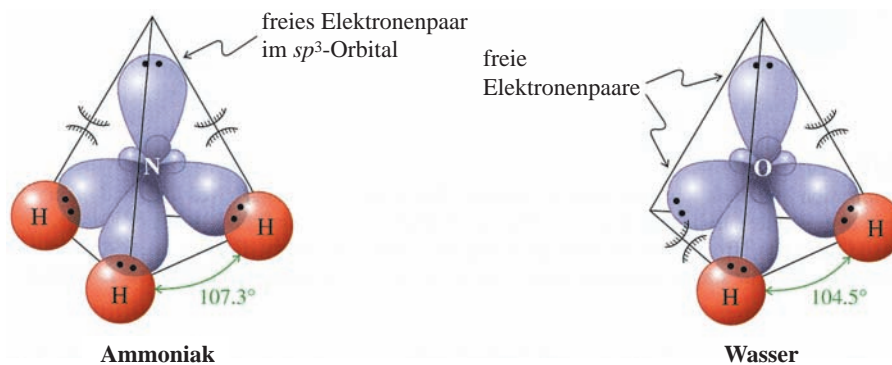


Abb. 1-22 Bindung und Elektronenabstoßung in Ammoniak und Wasser. Die Bögen deuten eine verstärkte Abstoßung durch die freien Elektronenpaare, die sich dicht am Kern des Zentralatoms befinden, an.

Entsprechend lässt sich auch die Bindung im Wassermolekül am besten über sp^3 -Hybridorbitale beschreiben. Der HOH-Bindungswinkel beträgt 104.5° , was dem Tetraederwinkel recht nahe kommt. Die bei beiden Molekülen beobachteten geringen Abweichungen vom Tetraederwinkel lassen sich erklären, wenn man die freien Elektronenpaare dieser Systeme berücksichtigt (siehe Abbildung 1-22). Da freie Elektronenpaare nicht zur Bindung benutzt werden, befinden sie sich näher am Stickstoff- bzw. Sauerstoffkern als die bindenden Elektronen. Hierdurch ist die Abstoßung zwischen den freien und den bindenden Elektronenpaaren größer als die der bindenden untereinander, der Winkel zwischen den bindenden Paaren verkleinert sich.

Übung 1-9

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

Um also die gegenseitige Abstoßung der Elektronen zu minimieren und die Bindungen in dreiatomigen und größeren Molekülen zu maximieren, wenden wir das Konzept der Hybridisierung von Atomorbitalen an, um zu Hybridorbitalen der zutreffenden geometrischen Gestalt zu gelangen. So entstehen beispielsweise durch geeignete Mischung eines s - und eines p -Orbitals zwei lineare sp -Hybride, bei einem s - und zwei p -Orbitalen drei trigonale sp^2 -Hybridorbitale und aus einem s - und drei p -Orbitalen vier tetraedrisch angeordnete sp^3 -Orbitale. Es sei aber noch einmal darauf hingewiesen, daß es sich hierbei um mathematische Überlegungen und Gedankenexperimente handelt, die keiner physikalischen Realität in den Atomen („erst promoviert der Kohlenstoff ein Elektron, danach hybridisiert er sich“) entsprechen.

1.9 | Zusammensetzung, Struktur und Formeln organischer Moleküle

Nachdem wir uns nun einen Einblick in die chemische Bindung in organischen Molekülen verschafft haben, wollen wir sehen, auf welche Weise man in der organischen Chemie vorgeht, um Zusammensetzung und Struktur einer organischen Verbindung aufzuklären. Danach befassen wir uns damit, wie sich eine bekannte Molekülstruktur mit Hilfe bestimmter Konventionen auf dem Papier darstellen läßt. Unterschätzen Sie nicht die Wichtigkeit dieses Punktes! Nachlässigkeit beim Zeichnen von Formeln ist die Ursache vieler Fehler in der Literatur und – wohl nicht weniger wichtig – in Prüfungen im Fach Chemie.

Durch die Elementaranalyse wird die Zusammensetzung organischer Verbindungen bestimmt

Woher wissen wir eigentlich, welche Zusammensetzung ein bestimmtes Molekül hat? Die klassische Methode, um erste Informationen über die Zusammensetzung einer unbekanntem Struktur zu erhalten, ist die **Elementaranalyse**. Bei der Elementaranalyse wird eine kleine, genau abgemessene Menge einer unbekanntem Verbindung in eine meßbare Menge einer bekannten Substanz, in der alle Elemente, die bestimmt werden sollen, enthalten sind, überführt. So läßt sich beispielsweise die vollständige Oxidation oder Verbrennung eines Kohlenwasserstoffs zu Kohlendioxid und Wasser exakt mit Hilfe eines Geräts, eines sogenannten C-H-Analysators, bestimmen. Aus der bekannten Masse beider Produkte kann man dann sehr ein-

fach den Massenanteil von Kohlenstoff und Wasserstoff in der ursprünglichen Probe bestimmen (das Gerät macht das automatisch). Aus stickstoffhaltigen Verbindungen läßt sich durch bestimmte Reaktionen der Stickstoff als N_2 -Gas abspalten und bestimmen. Der Chlorgehalt von chlororganischen Verbindungen wird durch Aufschluß und anschließende gravimetrische Bestimmung des Chlors als Silberchlorid bestimmt. So gibt es für jedes Element einen speziellen quantitativen Nachweis. Einige Ergebnisse von quantitativen Elementaranalysen sind im folgenden angegeben:

Beispiele für Ergebnisse von Elementaranalysen

CH_4 Methan	C 74.87%; H 25.13 %
CCl_4 Tetrachlormethan	C 7.81%; Cl 92.19 %
$CH_3SH = CH_4S$ Methanthiol	C 24.97%; H 8.38%; S 66.65 %
$CH_3CH_2CH_3 = C_3H_8$ Propan	C 81.7%; H 18.29 %

Aus der quantitativen Analyse können wir die **empirische Formel** berechnen, d. h. die einfachste Formel, die die relative Anzahl der Atome jedes Elements in einem Molekül angibt. So ist z. B. die empirische Formel von Methan CH_4 , denn aus der Elementaranalyse ergibt sich, daß das Molekül viermal soviel Wasserstoff- wie Kohlenstoffatome enthält. Wie geht diese Berechnung nun in der Praxis vor sich?

Wir wollen annehmen, daß uns jemand eine Probe eines unbekanntes Gases gegeben hat. Zur Ermittlung der empirischen Formel würden wir dann eine bestimmte Menge dieser Substanz – sagen wir einfachheitshalber 100 mg – vollständig oxidieren. Nach dieser Behandlung erhielten wir 275 mg CO_2 und 225 mg H_2O . Hieraus berechnen wir dann:

$$n(CO_2) = n(C) = \frac{m(CO_2)}{M(CO_2)} = \frac{275 \text{ mg}}{44 \text{ g/mol}} = 6.25 \text{ mmol}$$

und

$$n(H_2O) = \frac{1}{2} n(H) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{225 \text{ mg}}{18 \text{ g/mol}} = 12.5 \text{ mmol}$$

$$n(H) = 25 \text{ mmol}$$

Das Stoffmengenverhältnis von H zu C in unserer Verbindung ergibt sich dann als $25:6.25 = 4$. Da 6.25 mmol Kohlenstoff eine Masse von $6.25 \text{ mmol} \times 12 \text{ g/mol} = 75 \text{ mg}$, und 25 mmol atomarer Wasserstoff eine Masse von $25 \text{ mmol} \times 1 \text{ g/mol} = 25 \text{ mg}$ haben (beides zusammen ergibt die gesamte Masse der Probe), liegen keine weiteren Elemente vor, es ergibt sich die empirische Formel CH_4 . Die tatsächliche Zusammensetzung des Moleküls, die **Summenformel**, könnte im Prinzip auch ein Vielfaches von CH_4 , z. B. C_2H_8 , C_3H_{12} sein. Die Summenformel muß mit Hilfe anderer Methoden bestimmt werden. Eine Möglichkeit wäre die Massenspektrometrie, die wir in Kapitel 18 besprechen, mit deren Hilfe sich die molare Masse eines Moleküls bestimmen läßt. In unserem Fall würde sich 16 g/mol ergeben, wir erhalten als Summenformel CH_4 ($1 \times 12 \text{ g/mol} + 4 \times 1 \text{ g/mol} = 16 \text{ g/mol}$).

Die Interpretation des Ergebnisses bestimmter chemischer Reaktionen läßt auch häufig einen Rückschluß auf die Summenformel der Ausgangsverbindung zu. So

ergibt die Einführung eines Chloratoms in C_3H_6 das Molekül C_3H_5Cl . Durch Reaktion von Chlor mit C_6H_{12} würde $C_6H_{11}Cl$ erhalten, eine Substanz mit völlig anderer elementarer Zusammensetzung. Beim Methan ist die Sache allerdings einfach: auf der Grundlage des Konzepts der chemischen Bindung ergibt nur die Formel CH_4 ein sinnvolles Molekül.

Die Bestimmung des Massenanteils des Sauerstoffs durch Elementaranalyse ist ziemlich kompliziert und wird selten durchgeführt. Stattdessen wird der Gehalt an Sauerstoff durch Subtraktion der Summe der Massenanteile der übrigen Elemente von 100 bestimmt. So ergibt beispielsweise die Elementaranalyse von (einfachheits- halber angenommen) 100 g einer Flüssigkeit 52.2 g Kohlenstoff und 13.0 g Wasserstoff, weitere Elemente sind nicht nachzuweisen, die Masse des enthaltenen Sauerstoffs muß daher 34.8 g betragen. Wir erhalten also für das Stoffmengenverhältnis der einzelnen Elemente in der Verbindung:

$$\begin{aligned} n(C):n(H):n(O) &= \frac{52.2 \text{ g}}{12 \text{ g/mol}} : \frac{13.0 \text{ g}}{1 \text{ g/mol}} : \frac{34.8 \text{ g}}{16 \text{ g/mol}} \\ &= 4.35 \text{ mol} : 13 \text{ mol} : 2.175 \text{ mol} \end{aligned}$$

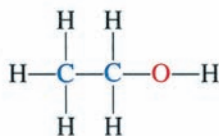
Da das Teilchenzahlverhältnis gleich dem Stoffmengenverhältnis ist, könnte eine empirische Formel daher $C_{4.35}H_{13}O_{2.175}$ lauten. Da Moleküle natürlich nur ganze Atome enthalten, teilen wir durch den kleinsten Index (2.175) und erhalten ein Stoffmengenverhältnis $C:H:O = 2:5.98:1$. Durch Aufrundung ergibt sich dann die empirische Formel C_2H_6O . Wenn wir annehmen, daß die empirische Formel gleich der Summenformel ist, gibt es zwei Verbindungen mit diesen Formeln: Dimethylether, CH_3OCH_3 , und Ethanol, CH_3CH_2OH .

Übung 1-10

Berechnen Sie das Massenverhältnis von Kohlenstoff und Wasserstoff in Glucose (siehe Kapitel 24).

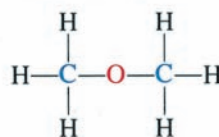
Wie ermittelt man nun die Identität und die Konstitution einer Verbindung?

Ethanol und Dimethylether: zwei Isomere



Ethanol

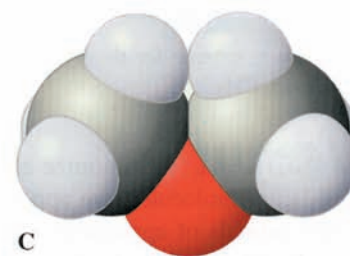
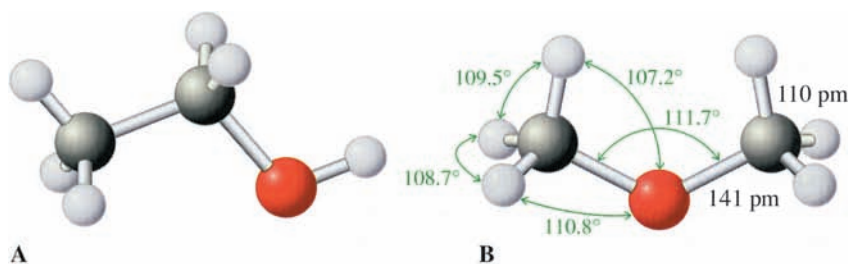
(Sdp. 78.5°C)



Dimethylether

(Sdp. -23°C)

Aus einer empirischen Formel läßt sich weder die tatsächliche Identität noch die Struktur einer Verbindung erkennen. Wenn auch üblich, ist es doch nicht vollkommen korrekt, hier von der Struktur zu sprechen, denn es ist ja nicht die geometrische Gestalt eines Moleküls gemeint, sondern die Konnektivität der darin enthaltenen Atome. Richtiger ist es, hierfür den Fachbegriff der *Konstitution* zu verwenden. Zur Unterscheidung zwischen möglichen alternativen Konstitutionen gibt es mehrere Möglichkeiten. So existieren, wie bereits erwähnt, zwei Verbindungen mit der empirischen Formel C_2H_6O : Ethanol und Dimethylether. Eine Möglichkeit, zwischen beiden zu unterscheiden, ergibt sich aufgrund ihrer verschiedenen physikalischen Eigenschaften – z. B. Schmelz- und Siedepunkt, Brechungsindex, Dichte und so weiter. So ist Ethanol beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig (Sdp. 78.5°C), Dimethylether gasförmig (Sdp. -23°). Beide unterscheiden sich auch in ihrer chemischen Reaktivität. So reagiert Ethanol mit Natrium unter Bildung von Wasserstoff und Natriumethoxid, Dimethylether ist inert. Verbindungen, die dieselbe empirische Formel besitzen, sich aber in der Folge, in der die Atome aneinander gebunden sind, unterscheiden, bezeichnet man als **Konstitutionsisomere**, der ungenaue Begriff Strukturisomere ist auch gebräuchlich.



Übung 1-11

Zeichnen Sie alle möglichen Isomere mit der Summenformel C_4H_{10} .

Nehmen wir nun an, die fragliche Verbindung ist noch nie zuvor untersucht worden, und es liegen daher auch keine Literaturdaten vor, mit denen sie verglichen werden könnte. In diesen Fällen müssen andere Methoden zur Unterscheidung herangezogen werden, bei den meisten von ihnen handelt es sich um Formen der **Spektroskopie**. Als Spektroskopie bezeichnet man den Zweig der Physik und Chemie, der sich mit den Wechselwirkungen von Materie mit elektromagnetischen Strahlungen der verschiedensten Wellenlängenbereiche befasst. Die Reaktion der Substanzen auf unterschiedliche Wellenlängen hängt von der Anordnung der Atome im Molekül, der Struktur, ab. Die verschiedenen spektroskopischen Methoden und ihre Anwendung bei der Bestimmung organischer Verbindungen behandeln wir in späteren Kapiteln.

Neben der Reihenfolge, in der die Atome aneinander gebunden sind, interessieren wir uns auch für deren Anordnung im Raum. Einige Informationen hierüber lassen sich ebenfalls durch spektroskopische Methoden erhalten. Die genaueste und vollständigste Methode ist die **Röntgenstrukturanalyse**, mit deren Hilfe sich die Struktur eines Moleküls im kristallinen Zustand aufklären lässt. Kristallographische Untersuchungen mit Röntgenstrahlen ergeben ein detailliertes Bild des Moleküls und der genauen Position aller Atome, vergleichbar einem Blick durch eine ungewöhnlich stark vergrößernde Lupe. Nach der Bestimmung der Positionen der Atome kann man Bindungslängen und -winkel sowie andere geometrische Faktoren ableiten. Die strukturellen Anordnungen, die auf diese Weise für die beiden Isomere Ethanol und Dimethylether erhalten wurden, sind in Form von Kugel-Stab-Modellen in Abbildung 1-23 dargestellt.

Die tetraedrische Anordnung der Bindungen um die Kohlenstoffatome und die gewinkelte Anordnung der beiden Bindungen zum Sauerstoff sind gut zu erkennen.

In Abbildung 1-23 stoßen wir das erste Mal auf ein Problem, das uns durch das ganze Buch verfolgen wird. Da es eine unglaubliche Zeit in Anspruch nimmt, Strukturen als Kugel-Stab-Modelle zu zeichnen, haben organische Chemiker verschiedene Konventionen zur vereinfachten Darstellung entwickelt.

Zeichnen von Strukturen und Formeln

Eine besonders einfache Art, organische Moleküle so zu zeichnen, daß ihre dreidimensionale Anordnung deutlich wird, und die wir in diesem Buch sehr häufig benutzen, ist die Darstellung durch Keilstrichformeln. Dabei werden die Kohlenstoffatome einer Kette zickzackförmig auf das Papier gezeichnet und durch gerade Linien verbunden, um die tetraedrischen Bindungswinkel um jeden Kohlenstoff zu verdeutlichen. An jedem Kohlenstoffatom der Kette werden dann die verbleibenden zwei Bindungen durch gestrichelte oder keilförmige Linien dargestellt.

Abb. 1-23 Dreidimensionale Kugel-Stab-Modelle von (A) Ethanol und (B) Dimethylether. Die Bindungslängen sind in Picometern (pm) und Bindungswinkel in Grad (°) angegeben. (C) Kalottenmodell von Dimethylether, das die effektive Raumerfüllung von Molekülen mittels sich teilweise durchdringender „Elektronenwolken“ um die einzelnen Atomkerne widerspiegelt.

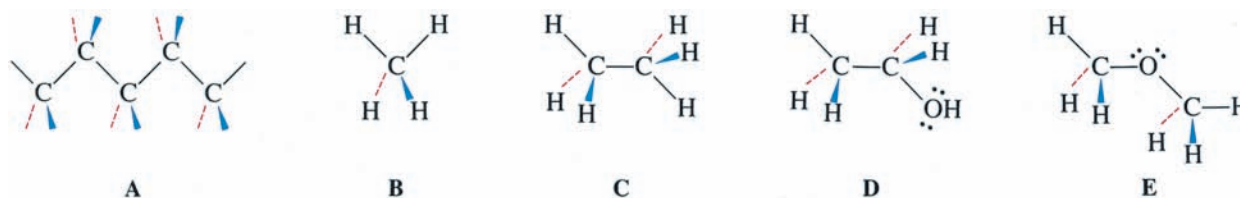


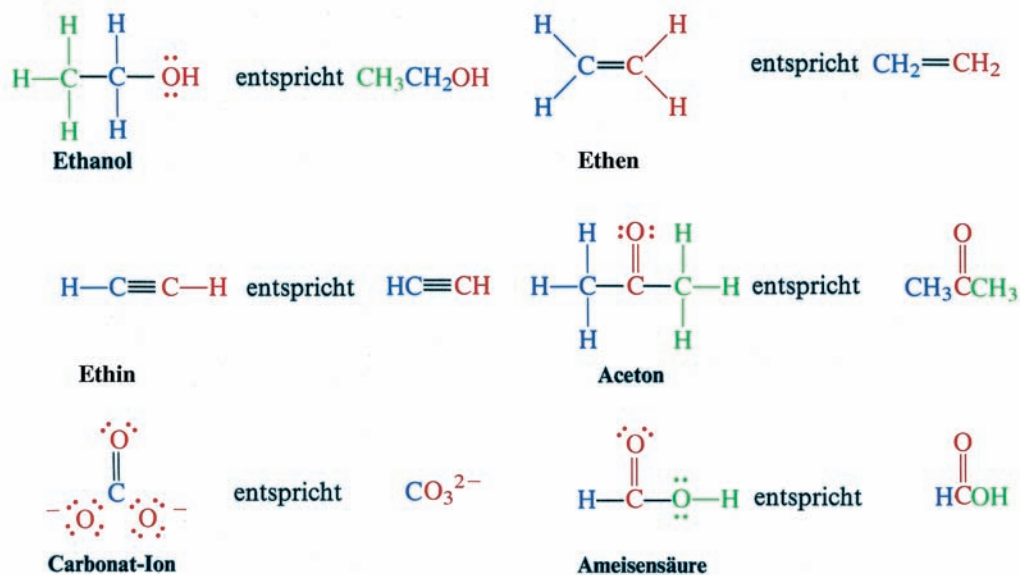
Abb. 1-24 Keilstrichformeln (Keile blau, gestrichelte Linien rot) von:
 A. einer Kohlenstoffkette;
 B. Methan;
 C. Ethan;
 D. Ethanol und
 E. Dimethylether.

Eine gestrichelte Linie bedeutet, daß sich die Bindung *unterhalb*, eine keilförmige, daß sich die Bindung *oberhalb der Papierebene* befindet (Abbildung 1-24). Alle Kohlenstoffatome der Kette befinden sich dann in der Papierebene. Die gebundenen Atome oder Gruppen wie H, OH, CH₃ und so weiter zeichnet man dann an das Ende der gestrichelten oder keilförmigen Linien. In der Darstellung des Methanmoleküls stehen zwei Wasserstoffatome anstelle von zwei Kohlenstoffatomen der Kette, beim Ethan ist es nur eines.

Die Veranschaulichung der dreidimensionalen Struktur organischer Moleküle ist zum Verständnis ihrer Struktur und Reaktivität unerlässlich. Vielleicht finden Sie es schwierig, sich die räumliche Anordnung der Atome selbst in den einfachsten Molekülen vorzustellen. Hierfür ist ein *Molekülbaukasten*, mit dessen Hilfe sich recht genaue Modelle der Moleküle konstruieren lassen, eine gute Hilfe. Solche Baukästen sind nicht sehr teuer und für organische Chemiker unerlässlich.

Häufig ist die dreidimensionale Darstellung von Molekülen nicht erforderlich. In diesen Fällen sind einfache Lewis- oder Strichstrukturen ausreichend. Um diese noch weiter zu vereinfachen, benutzt man Kurzstrukturformeln, in denen die bekannten Gruppen als CH₃, CH₂, OH und so weiter geschrieben werden. Wie dargestellt, werden die an jedes Kohlenstoffatom gebundenen Atome normalerweise rechts hingeschrieben. Freie Elektronenpaare läßt man im allgemeinen fort.

Beispiele von Kurzstrukturformeln



Sie sollten nun in der Lage sein, die elementare Zusammensetzung eines Moleküls zu bestimmen und empirische Formeln abzuleiten. Die dreidimensionale Struktur von Molekülen läßt sich zeichnerisch am einfachsten durch Keilstrichformeln darstellen. Kurzstrukturformeln sind zur schnellen Zeichnung von Molekülen nützlich.

Im Überblick

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

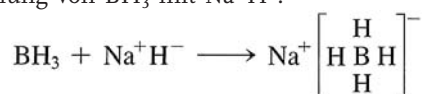
Vieles von dem Wissen aus diesem einleitenden Kapitel ist Ihnen vermutlich schon bekannt aus den Grundlagen der Chemie oder sogar vom Gymnasium, vielleicht auch aus einem anderen Kontext. Es ging hier darum, dieses Wissen zu wiederholen und den Bezug zu Struktur und Reaktivität organischer Moleküle zu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

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

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

Verständnisübungen

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



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

Lösung

Wir folgen den Regeln des Kapitels 1.4.

Schritt 1 Das molekulare Gerüst ist in der Gleichung in eckigen Klammern angedeutet: Ein Boratom ist von vier Wasserstoffatomen umgeben.

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

4 H	= 4 × 1 Elektron	= 4 Elektronen
1 B		= 3 Elektronen
Ladung	= -1	= 1 Elektron
<hr/>		
Summe		= 8 Elektronen

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



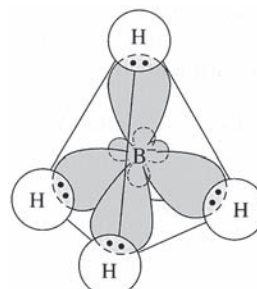
Schritt 4 Wo ist die Ladung? Antwort (*Regel 4*): Da jedes Wasserstoffatom ein Valenzelektron hat, und zwar als neutrales Atom, muss die Ladung am Boratom sein. Diese Schlußfolgerung läßt sich durch Zählen der Valenzelektronen am Boratom überprüfen: Vier, eines mehr als am ungeladenen Atom. Die richtige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



■ b) Welche Molekülgeometrie hat das Borhydrid-Ion?

Lösung

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

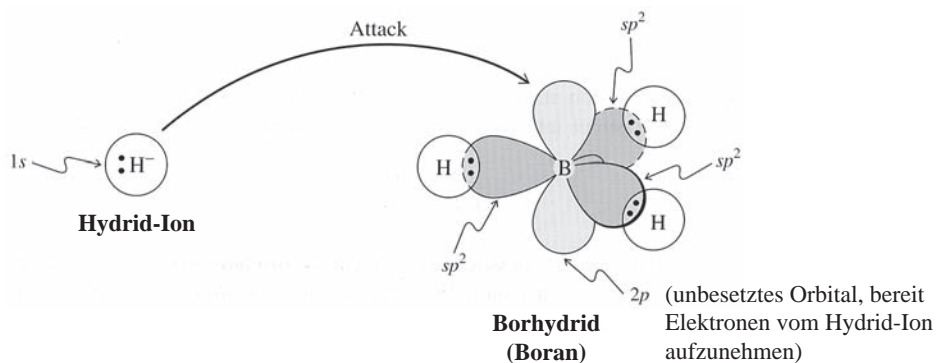


**Tetrahydridoborat-Ion
(Boranat-Ion)**

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

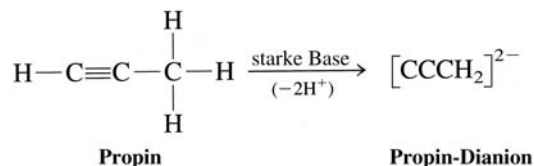
Lösung

Um diese Frage zu beantworten, zeichnen wir die Orbitale der beteiligten Moleküle und Ionen ein (Abschnitt 1.6 und 1.8). Beim Hydrid H^- handelt es sich um ein zweifach besetztes $1s$ -Orbital. Bei BH_3 ist Bor sp^2 hybridisiert, also trigonal, mit den charakteristischen drei Bindungen zum Wasserstoff und einem freien $2p$ -Orbital, das senkrecht zur Molekülebene steht (Abbildung 1-15).



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

■ 1.19. Propin kann mit einer starken Base unter Bildung eines Dianions zweifach deprotoniert werden (d. h. eine Base entfernt zwei Protonen).



Man kann zwei Resonanzformeln schreiben, die der Oktettregel genügen.

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

Lösung

Wir wollen das Problem Schritt für Schritt analysieren:

Schritt 1 Welche strukturelle Information enthält die angegebene Formel des Propinyl-Dianions? *Antwort (Abschnitt 1.2, Regel 1):* Die Abbildung zeigt die Konnektivität der Atome, und zwar eine Kette aus drei Kohlenstoffatomen, von denen ein terminales zwei Wasserstoffatome trägt.

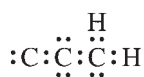
Schritt 2 Wieviele Valenzelektronen stehen zur Verfügung? *Antwort (Abschnitt 1.2, Regel 2):*

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

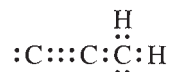
Schritt 3 Wie können wir eine der Oktettregel entsprechende Lewis-Formel für dieses Ion erhalten? *Antwort (Abschnitt 1.2, Regel 3):* Wenn wir von der durch die Struktur des Propin-Dianions gegebenen Konnektivität ausgehen, können wir sofort acht der Elektronen unterbringen:



Nun benutzen wir die verbleibenden acht Elektronen, um so viele Kohlenstoffatome wie möglich mit vollständigen Oktetts auszustatten, indem wir freie Elektronenpaare hinzufügen. Wir beginnen rechts, denn dieses Kohlenstoffatom benötigt nur noch ein weiteres Elektronenpaar. Das mittlere Kohlenstoffatom erhält dementsprechend zwei Elektronenpaare und das letzte Elektronenpaar wird zunächst dem linken Kohlenstoffatom zugeteilt.



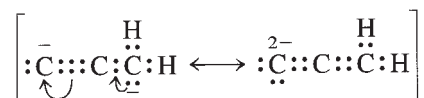
Auf diese Weise hat das linke Kohlenstoffatom nur vier Außenelektronen. Daher machen wir aus den zwei freien Elektronenpaaren des mittleren Kohlenstoffatoms zwei gemeinsame Elektronenpaare zwischen dem linken und dem mittleren Kohlenstoffatom. So erhalten wir die folgende Formel:



Schritt 4 Nun hat jedes Atom ein vollständiges Oktett bzw. Duett. Wir müssen uns jedoch noch mit den Ladungen befassen. Welche Ladung befindet sich an welchem Atom? *Antwort (Abschnitt 1.2, Regel 4):* Wir beginnen wieder rechts und erkennen schnell, daß die Wasserstoffatome elektroneutral sind. Jedes von ihnen ist durch ein gemeinsames Elektronenpaar mit seinem Kohlenstoffatom verbunden. Da jedes gemeinsame Elektronenpaar nur halb, also als ein Elektron zu zählen ist, entspricht die Elektronenzahl der des freien Wasserstoffatoms. Demgegenüber trägt das rechte Kohlenstoffatom drei gemeinsame und ein freies Elektronenpaar, also insgesamt 5 Elektronen, eines mehr als im freien Kohlenstoffatom. Daher ist eine negative Ladung am rechten Kohlenstoffatom lokalisiert. Das zentrale Kohlenstoffatom trägt vier gemeinsame Elektronenpaare, hat also eine Elektronenzahl von 4 und ist demnach nicht geladen. Schließlich ist das linke Kohlenstoffatom durch drei gemeinsame Elektronenpaare mit dem zentralen verbunden und hat zusätzlich ein freies Elektronenpaar. Daraus ergibt sich eine Elektronenzahl von 5, d. h. das linke Kohlenstoffatom ist ebenfalls negativ geladen. Das Resultat ist demnach



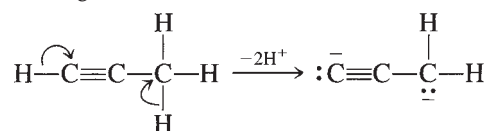
Schritt 5 Wir wenden uns nun der Frage nach den Resonanzformeln zu. Kann man Elektronenpaare so verschieben, daß sich andere, der Oktettregel entsprechende Lewis-Formeln ergeben? *Antwort (Abschnitt 1.7):* Ja, indem wir vom rechten Kohlenstoffatom das freie Elektronenpaar in die Position eines gemeinsamen Elektronenpaares zwischen dem rechten und dem zentralen Kohlenstoffatom verschieben und gleichzeitig eines der gemeinsamen Elektronenpaare zwischen dem zentralen und dem linken Kohlenstoffatom in die Position eines freien Elektronenpaares am linken Kohlenstoffatom verschieben:



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

Schritt 6 Welche Resonanzformel ist die wichtigere? *Antwort (Abschnitt 1.7):* Die gegenseitige Abstoßung der Elektronen führt dazu, daß der rechten Resonanzformel ein größerer Anteil zukommt.

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

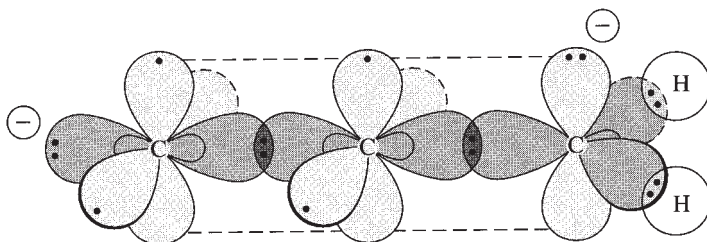


Aus diesem Beispiel können wir etwas Wichtiges lernen: Ist man mit einem Problem konfrontiert, sollte man sich zunächst die nötige Zeit nehmen und zunächst alle Informationen sammeln und sich vor Augen führen (am besten: aufzuschreiben).

■ **b)** Zeichnen Sie ein Orbital-Bild des Propin-Dianions, das der folgenden Hybridisierung entspricht: $[CspCspCsp^2H_2]^{2-}$.

Lösung

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



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

Wichtige Konzepte

- Die organische Chemie ist die Chemie des Kohlenstoffs.
- Ionenbindungen entstehen durch Coulombsche Anziehung zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen. Diese Ionen entstehen durch vollständige Übertragung von Elektronen von einem Atom auf ein anderes. Durch eine solche Elektronenübertragung wird häufig Edelgaskonfiguration erreicht.
- Kovalente Bindungen entstehen durch gemeinsame Inanspruchnahme von Elektronen durch zwei Atome. Auch so können die an der Bindung beteiligten Atome Edelgaskonfiguration erhalten. Das Zustandekommen von dativen kovalenten Bindungen kann man sich so vorstellen, daß das eine Atom beide Elektronen der kovalenten Bindung zur Verfügung stellt.
- Polare Bindungen bilden sich zwischen Atomen mit unterschiedlicher Elektronegativität. Diese ist ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms, Elektronen in einer Bindung anzuziehen.
- Unter dem Atomrumpf versteht man den Kern und die inneren Elektronen, die nicht an Bindungen beteiligt sind.
- Das Ionisierungspotential ist die Energie, die bei der Entfernung eines Elektrons aus einem Atom, Ion oder Molekül in der Gasphase verbraucht (positives Vorzeichen) oder frei wird (negatives Vorzeichen).
- Als Elektronenaffinität bezeichnet man den Energiebetrag, der bei der Aufnahme eines Elektrons durch ein gasförmiges Atom, Ion oder Molekül, freigesetzt oder verbraucht wird.
- Ein polares Molekül hat eine unsymmetrische Ladungsverteilung mit einem positiven und einem negativen Ende. Das Dipolmoment μ ist das Produkt aus Ladungsdifferenz Δq und Abstand d , $\mu = q \times d$.
- In den Lewis-Formeln werden chemische Bindungen durch Punkte, die Elektronen symbolisieren, dargestellt. Man zeichnet sie so, daß Wasserstoff ein Duett, die anderen Atome möglichst ein Oktett von Elektronen erhalten.
- Läßt sich ein Molekül durch zwei oder mehrere Lewis-Formeln darstellen, bezeichnet man diese als Resonanzformeln. Formal können Resonanzformeln durch Verschieben von Elektronen allein, ohne daß dabei Atome ihren Platz tauschen, ineinander überführt werden. Keine Resonanz-

formel beschreibt das Molekül hinreichend, der wahre Zustand des Moleküls lässt sich als gewichtetes Mittel (Hybrid) aus allen Lewis-Formeln beschreiben. Sind die Resonanzformeln zur Beschreibung eines Moleküls nicht äquivalent, leisten die Formeln, die die Regeln für Lewis-Formeln am besten erfüllen und die relativen Elektronegativitäten der Atome berücksichtigen, den größten Beitrag zum Resonanzhybrid.

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

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

13 Den Vorgang des Auffüllens von einem Orbital nach dem anderen mit Elektronen bezeichnet man als Aufbau-Prinzip.

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

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

16 Durch mathematische Kombination von Orbitalen desselben Atoms lassen sich Hybridorbitale bilden, deren Form sich von den ursprünglichen Orbitalen unterscheidet. Durch Kombination eines *s*- und eines *p*-Orbitals entstehen zwei lineare *sp*-Hybride, die z. B. in der Bindung des BeH_2 benutzt werden. Aus einem *s*- und zwei *p*-Orbitalen ergeben sich drei trigonale *sp*²-Hybride, über die sich die Bindung im BH_3 erklären lässt. Kombination eines *s*- und dreier *p*-Orbitale ergibt vier tetraedrische *sp*³-Hybride, wie sie im CH_4 -Molekül vorliegen. Durch Überlappung der *sp*³-Hybridorbitale von verschiedenen Kohlenstoffatomen entsteht die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung im Ethan und anderen organischen Molekülen. Hybridorbitale können auch, wie im NH_3 und im H_2O , durch freie Elektronenpaare besetzt sein.

17 Die elementare Zusammensetzung organischer Moleküle ergibt sich aus der Elementaranalyse. Die empirische Formel gibt das kleinste ganzzahlige Stoffmengenverhältnis der enthaltenen Atome, die Summenformel die Anzahl der Atome der einzelnen Elemente pro Molekül bzw. die entsprechenden Stoffmengen in einem Mol der Verbindung an.

18 Moleküle mit derselben Summenformel, aber einer unterschiedlichen Verknüpfung der Atome bezeichnet man als Konstitutionsisomere (Strukturisomere).

19 Die dreidimensionale Struktur eines Moleküls lässt sich mit Hilfe von Keilstrichformeln auf dem Papier wiedergeben. Eine vereinfachte Schreibweise gegenüber den Lewis-Formeln stellen die sogenannten Kurzstrukturformeln dar.

Aufgaben

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

- | | |
|--|-----------------------------------|
| (a) CIF | (f) $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ |
| (b) BrCN | (g) N_2H_2 (HNNH) |
| (c) HOCl | (h) CH_2CO |
| (d) SOCl_2 (OSCl ₂) | (i) HN_3 (HNNN) |
| (e) CH_3NH_2 | (j) N_2O (NNO) |

21 Stellen Sie mit Hilfe der Elektronegativitätswerte aus Tabelle 1-2 (Kapitel 1.3) fest, welche der Verbindungen aus Aufgabe 20 polar kovalente Bindungen haben und kennzeichnen Sie die entsprechenden Atome mit δ^+ und δ^- .

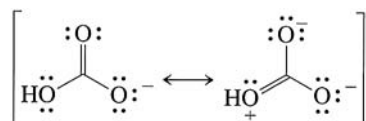
22 Zeichnen Sie für die folgenden Verbindungen die Lewis-Formeln. Weisen Sie entsprechende Ladung zu.

- | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| (a) H^- | (f) CH_3O^- |
| (b) CH_3^- | (g) CH_2 |
| (c) CH_3^+ | (h) HC_2^- (HCC) |
| (d) CH_3 | (i) H_2O_2 (HOOH) |
| (e) CH_3NH_3^+ | |

23 Jede der folgenden Formeln enthält mindestens einen Fehler, beispielsweise eine falsche Anzahl an Elektronen oder Bindungen bei einem oder mehreren Atomen oder eine Verletzung der Oktettregel. Finden Sie die Fehler und formulieren Sie korrekte Formeln.

- | | | | |
|--|--|--|----------------------------|
| (a) H_2OCH_3 | (b) H_2COH | (c) $:\text{CH}_4$ | (d) NH_3OH |
| (e) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$ | (f) $\text{CH}_3-\text{CH}_2=\text{CH}$ | (g) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O}=\text{N}=\text{O} \end{array}$ | |
| (h) $\text{H}_2\text{C}\equiv\text{CH}_2$ | (i) $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} & -\text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$ | (j) $\text{C}=\text{O}=\text{O}$ | |

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



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

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

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

25 Einige der Verbindungen aus Aufgabe 1 lassen sich nicht adäquat durch eine einzige Lewis-Formel darstellen, sondern als Hybride aus mehreren Resonanzformeln. Identifizieren Sie diese Moleküle, und schreiben Sie alle möglichen Resonanzformeln auf. Geben Sie in jedem Falle an, welche die größte Beteiligung am Resonanzhybrid besitzt.

26 Zeichnen Sie alle Resonanzformeln für die folgenden Spezies. Geben Sie die Formel(n) mit der größten Beteiligung am Resonanzhybrid an.

- | | |
|--|---|
| (a) OCN^- | (f) SO_2 (OSO) |
| (b) CH_2CHNH^- | (g) CH_2NH_2^+ |
| (c) HCONH_2 ($\overset{\text{O}}{\text{HCNH}_2}$) | (h) HC(OH)NH_2^+ |
| (d) O_3 (OOO) | (i) HONO_2 ($\overset{\text{O}}{\text{HONO}}$) |
| (e) $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^+$ | (j) CH_3CNO |

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

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

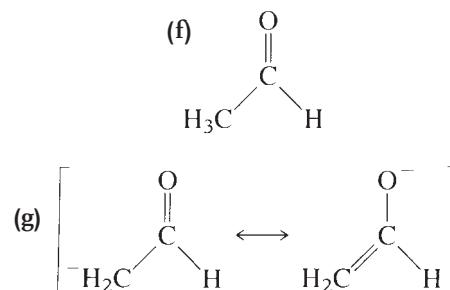
- (a) Chlor-Atom, Cl, und Chlorid-Ion, Cl^- ;
- (b) Boran, BH_3 , und Phosphan, PH_3 ;
- (c) Kohlenstoff- und Schwefeltetrafluorid, CF_4 und SF_4 (C und S sind in der Mitte);
- (d) Stickstoffdioxid, NO_2 , und das Nitrit-Ion, NO_2^- (Stickstoff ist in der Mitte);
- (e) NO_2 , SO_2 und ClO_2 (N, S und Cl sind in der Mitte).

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

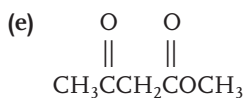
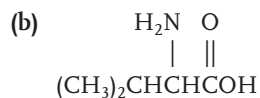
- (a) H_2 oder H_2^+
- (b) He_2 oder He_2^+
- (c) O_2 oder O_2^+
- (d) N_2 oder N_2^+

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

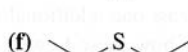
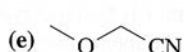
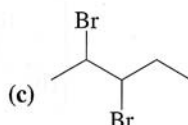
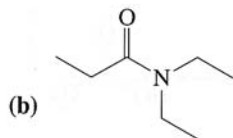
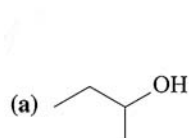
- (a) CH_3Cl
- (b) CH_3OH
- (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
- (d) CH_2CH_2 (trigonale Struktur)
- (e) HCCH (lineare Struktur)



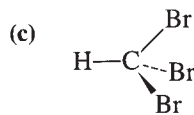
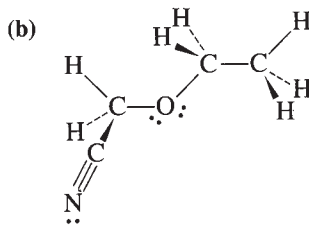
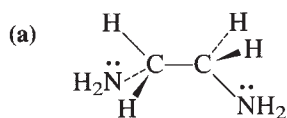
31 Überführen Sie die folgenden Kurzstrukturformeln in Strichformeln



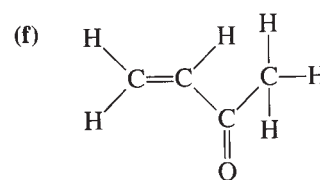
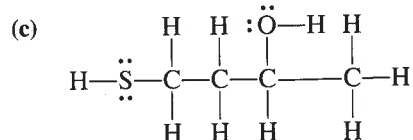
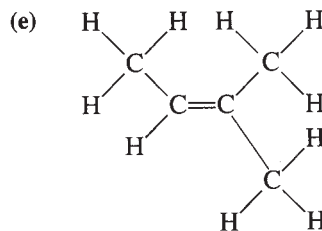
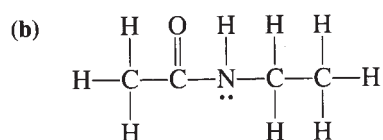
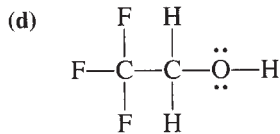
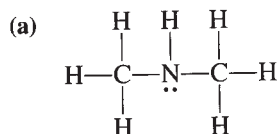
32 Wandeln Sie die folgenden Strichformeln in geradlinige Kekulé-Formeln um.



33 Überführen Sie die folgenden Keilstrichformeln in Kurzstrukturformeln.

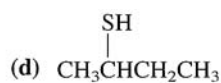
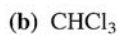
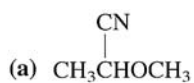


34 Überführen Sie die folgenden Kurzstrukturformeln in Keilstrichformeln.



35 Zeichnen Sie die Strukturen, die in Aufgabe 31 und 34 gezeichnet wurden, als Strichformeln.

36 Überführen Sie die folgenden Formeln in Keilstrichformeln.



37 Zeichnen Sie möglichst viele Konstitutionsisomere für jede Molekülformel

- (a) C_5H_{12} ; (b) C_3H_8O .

Zeichnen Sie sowohl die Kurzstrukturformeln als auch die Strichformeln für jedes Isomer.

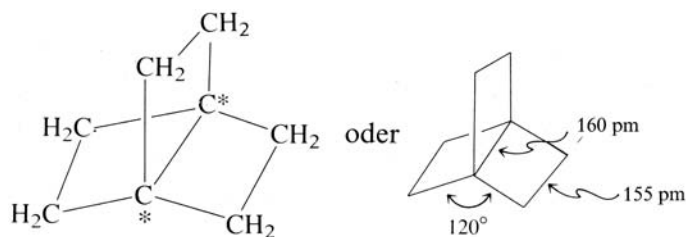
38 Zeichnen Sie Kurzstrukturformeln für jedes Molekül der folgenden Paare konstitutioneller Isomere, die, soweit vorhanden, Mehrfachbindungen, Ladungen und freie Elektronenpaare zeigen. (**Hinweis:** Vergewissern Sie sich zuerst, daß Sie die richtige Lewis-Formel für jedes Molekül zeichnen können.) Existieren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

- (a) $HCCCH_3$ und H_2CCCH_2 (b) CH_3CN und CH_3NC (c) CH_3CH und H_2CCHOH

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

- (a) Formulieren Sie diese für (i) $(CH_3)_2BN(CH_3)_2$; (ii) $(CH_3)_2BOCH_3$; (iii) $(CH_3)_2BF$.
 (b) Bestimmen Sie anhand der Regeln in Kapitel 1.5, welche Formel in jedem Paar möglicher Resonanzformeln bedeutender ist.
 (c) Wie beeinflussen die Unterschiede in der Elektronegativität zwischen N, O und F die relative Bedeutung der Resonanzformel in den einzelnen Fällen?
 (d) Welche Hybridisierung von N in (i) und von O in (ii) liegt vor?

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



[2.2.2]Propellan

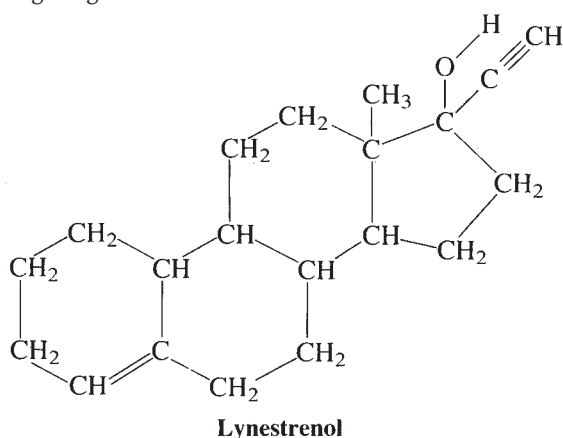
- 41 (a) Geben Sie aufgrund der Informationen aus Aufgabe 8 an, welche Hybridisierung das Orbital, in dem sich das freie Elektronenpaar der folgenden Anionen befindet, besitzt. (i) $CH_3CH_2^-$; (ii) $CH_2=CH^-$; (iii) $HC\equiv C^-$.
 (b) Die Energie von Elektronen ist um so geringer, je näher sie sich am Kern befinden. Ordnen Sie die drei Anionen aus Teil (a) nach Stabilität der negativen Ladung an (Hinweis: Welche Elektronen befinden sich im Durchschnitt dichter am Kern, s- oder p-Elektronen?)
 (c) Die Stärke einer jeden Säure HA hängt von der Stabilität ihrer konjugierten Base, A^- , ab. Anders gesagt, ist das Dissoziationsgleichgewicht $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ bei einem stabilen A^- nach rechts verschoben. Obwohl CH_3CH_3 , $CH_2=CH_2$ und $HC\equiv CH$ schwache Säuren sind, lassen sie sich doch in ihrer Säurestärke unterscheiden. Ordnen Sie sie nach zunehmender Säurestärke.

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

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

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

43 Die Struktur von Lynestrenol, einem Bestandteil einiger oraler Contraceptiva, ist im folgenden gezeigt.



Geben Sie an, an welcher Stelle sich in diesem Molekül ein Beispiel für die folgenden Bindungen oder Atome befindet:

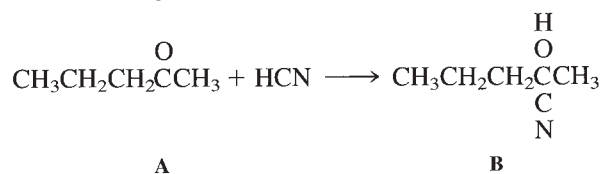
- eine stark polarisierte kovalente Bindung.
- eine nicht polarisierte kovalente Bindung.
- ein sp -hybridisiertes Kohlenstoffatom.
- ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom.
- ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom.
- eine Bindung zwischen unterschiedlich hybridisierten Atomen.

Gruppenübung

Gruppenübungen sollen die Diskussion und das gemeinsame Lernen fördern. Versuchen Sie, diese Übungen mit einem Partner oder einer Übungsgruppe zu bearbeiten. Beachten Sie, daß die Übungen in Einzelaufgaben gegliedert sind. Anstatt jede Einzelaufgabe alleine zu bearbeiten, sollten Sie jede Teilaufgabe in der Gruppe besprechen. Versuchen Sie dabei das Vokabular zu verwenden, das Sie im Kapitel gelernt haben. Je mehr Sie sich der Terminologie des Lernstoffs bedienen, desto vertrauter werden Ihnen die Molekülstrukturen und desto besser können Sie sich die Reaktionen von Verbindungen mit brechenden und sich bildenden Bindungen vorstellen. Sie werden die Regeln der Organischen Chemie verstehen

und nicht auf blindes Auswendiglernen angewiesen sein. Das gemeinsame Lernen und Diskutieren der Zusammenhänge mit einem Partner oder in einer Gruppe führt dazu, daß Sie Ihre Vorstellungen artikulieren können. Wenn Sie einen Lösungsvorschlag präsentieren, werden durch die Gruppe zusätzliche Kontrollmechanismen wirksam, die Sie nicht nutzen könnten, wenn Sie das Ergebnis nur in Ihrem eigenen Kopf durchdenken würden. „Ihr wißt schon, was ich meine“ wird Ihnen in der Gruppe niemand abnehmen, vermutlich, weil die anderen doch nicht wissen, was Sie meinen. Indem Sie von anderen lernen und andere von Ihnen festigen Sie Ihr eigenes Verständnis.

44 Betrachten Sie die folgende Reaktion:



- (a) Zeichnen Sie diese Kurzformeln als Lewis-Formeln. Welche Geometrie liegt an den Kohlenstoffatomen in **A** und **B** vor? Hat sich deren Hybridisierung durch die Reaktion geändert?
- (b) Überführen Sie die Kurzformeln in Strichformeln.
- (c) Betrachten Sie die Verbindungen der Reaktion unter dem Gesichtspunkt der Bindungspolarität. Kennzeichnen Sie in den Strichformeln polare Bindungen durch Verwendung der Symbole δ^+ und δ^- für partielle Ladungstrennung.
- (d) Diese Reaktion ist in Wirklichkeit ein Zweistufenprozeß: dem Cyanid-Angriff folgt eine Protonierung. Beschreiben Sie diesen Prozeß unter Verwendung der Elektronenverschiebungen, wie wir sie zur Formulierung von Resonanzformeln in Abschnitt 1.7 benutzt haben, jetzt jedoch, um die Elektronenbewegung der beiden Reaktionsschritte darzustellen. Kennzeichnen Sie klar den Anfang Ihres Pfeils (das zu verschiebende Elektronenpaar) und sein Ende (ein positiv polarisiertes oder geladenes Atom).