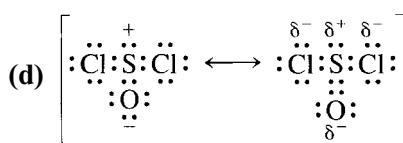
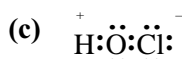
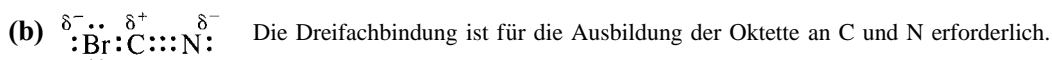
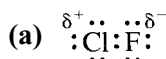


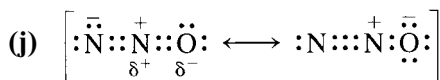
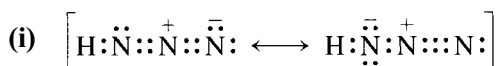
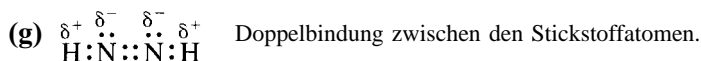
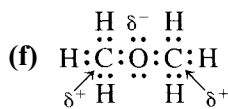
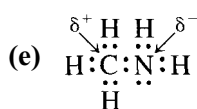
1 | Struktur und Bindung organischer Moleküle

20. (sowie 21 und 25, s. unten)



Man beachte, dass Schwefel über d-Orbitale verfügt und daher *ein fünftes* Elektronenpaar in seiner Valenzschale enthalten kann.

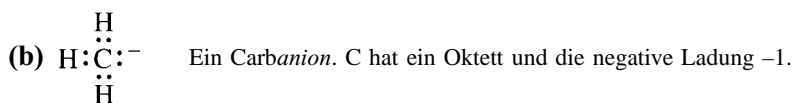
wichtiger (Oktette)



wichtiger
(O elektronegativer als N)

21. Die Symbole $^+$ und $^-$ sind in den Lösungen zu Aufgabe 20. über oder unter den betreffenden Atomen angegeben. Ausgehend von den Elektronegativitäten (Tab. 1-3, Abschn. 1.4) werden in jeder polaren Bindung das elektropositivere Atom mit $^+$ und das elektronegativere Atom mit $^-$ bezeichnet.

22. (a) $\text{H} \text{---}^-$ Hydrid-Ion. Im Gegensatz dazu H^+ (ein Proton) und $\text{H} \cdot$ (H-Atom).



- (c) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{C}^+ \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$ Ein Carbenium-Ion. C hat nur ein Sextett und die positive Ladung +1.
- (d) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{C}\cdot \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$ Ein Kohlenstoff-„Radikal“. C ist neutral, an nur drei andere Atome gebunden und von 7 Elektronen umgeben.
- (e) $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{H}:\text{C}:\text{N}^+\text{H} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ Das Methylammonium-Kation. Das Produkt von $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}^+$. Zum Vergleich: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$.
- (f) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{C}:\ddot{\text{O}}: \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$ Methoxid-Ion. Das Produkt der Ionisierung von Methanol, $\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}^- + \text{H}^+$. Zum Vergleich: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}^+$.
- (g) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{C}: \\ \vdots \end{array}$ Ein „Carben“. Ein neutrales, an zwei andere Atome gebundenes Kohlenstoffatom, das nur ein Elektronensextett hat.
- (h) $\text{H}:\text{C}:::\text{C}:^-$ Ein weiteres Carbanion.

Carbanionen [(b) und (h)], Carbenium-Ionen (c), freie Radikale (d) und Carbene (g) sind reaktive, energiereiche Spezies. Sie können aber als „Zwischenstufen“ in Reaktionen auftreten.

- (i) $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$ Wasserstoffperoxid.

23. In einigen Fällen gibt es mehr als einen Weg, den Fehler zu interpretieren und zu korrigieren.

(a) Die Formelschreibweise impliziert, dass zwei Wasserstoffatome und ein Kohlenstoffatom an das Sauerstoffatom gebunden sind, entgegen unseren gewöhnlichen Erwartungen insgesamt also drei Bindungen von diesem Atom ausgehen. Wir haben jedoch alle schon vom Hydronium-Ion, H_3O^+ , gehört? Sein Sauerstoffatom ist dreibindig, positiv geladen und weist ein Oktett auf (s. Lehr-

buch). Die vorliegende Verbindung lässt sich entsprechend korrigieren: $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\overset{+}{\text{C}}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$ Das Kohlen-

stoffatom ist in Ordnung. Alternativ können wir eine Gruppe am Sauerstoffatom streichen und erhalten entweder H_2O oder HOCH_3 . (Gehen Sie in diesem und allen folgenden Abschnitten der Aufgabe, in denen ein neutrales Sauerstoffatom vorkommt, von zwei freien Elektronenpaaren an selbigem aus.)

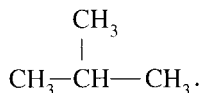
(b) Nun ist Sauerstoff in Ordnung, aber das Kohlenstoffatom hat nur drei Substituenten. Ein Hinweis? Aufgabe 22 (b), (c) und (d). Drei Korrekturmöglichkeiten: $\text{H}_2\overset{+}{\text{C}}\text{OH}$, $\text{H}_2\overset{\cdot}{\text{C}}\text{OH}$ und $\text{H}_2\overset{-}{\text{C}}\text{OH}$. Der Oktettregel genügt nur die letzte der drei Strukturen.

(c) Zehn Elektronen am Kohlenstoffatom (freies Elektronenpaar + 4 Bindungen). Entfernen Sie entweder zwei Elektronen, sodass CH_4 übrig bleibt, oder streichen Sie eine Bindung: In diesem Fall erhalten wir $^-\text{C}\text{H}_3$.

(d) Stickstoff hat vier anstatt wie üblich drei Bindungen. Das Problem ähnelt somit dem in Teil (a). Welche Verbindung mit vierbindigem Stickstoff kennen wir? Das Ammonium-Ion, $^+\text{NH}_4$. Formulieren Sie eine analoge Lösung zu dieser Aufgabe: $^+\text{NH}_3\text{OH}$. Alternativ entfernen Sie ei-

ne der Gruppen am Stickstoffatom und erhalten entweder :NH_3 , Ammoniak, oder $\text{:NH}_2\text{OH}$, das als Hydroxylamin bezeichnet wird.

(e) Fünf Bindungen am mittleren Kohlenstoffatom. Entfernen Sie ein H und Sie erhalten



(f) Das mittlere Kohlenstoffatom hat fünf Bindungen, das rechte nur drei. Wir könnten ein Wasserstoffatom verschieben: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$.

(g) HNO_2 (Salpetrige Säure) existiert tatsächlich, aber nicht in dieser Form mit zehn Elektronen am Stickstoffatom. Die einfachste Lösung ist, ein H von N nach O zu verschieben, so dass man zu $\text{H}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ gelangt. Der Stickstoff hat ein freies Elektronenpaar.

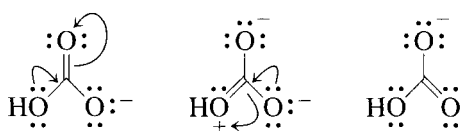
(h) Fünf Bindungen an jedem Kohlenstoffatom. Streichen Sie an jedem ein H, sodass Sie zu $\text{HC}\equiv\text{CH}$ gelangen, oder reduzieren Sie die Dreifach- zu einer Doppelbindung: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$.

(i) Werden Sie das seltsame H (zwei Bindungen!) in der Mitte los:

$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$

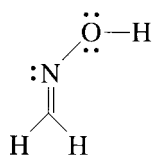
(j) Vier Bindungen zum mittleren Sauerstoffatom und nur zwei zum Kohlenstoffatom. Vertauschen Sie die Positionen: $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

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

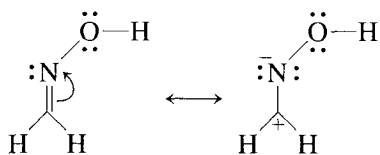


Beachten Sie, dass sich die Elektronenpaare vom negativ geladenen Atom *wegbewegen*. (iii) Alle drei Lewis-Formeln haben an jedem großen Atom ein Oktett. Die mittlere Struktur hat aber drei geladene Atome sowie zweimal eine Plus-Minus-Ladungstrennung, sie dürfte daher kaum zur Resonanz beitragen. Die erste und die dritte Formel haben nur ein geladenes Atom und liefern den größten Beitrag.

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

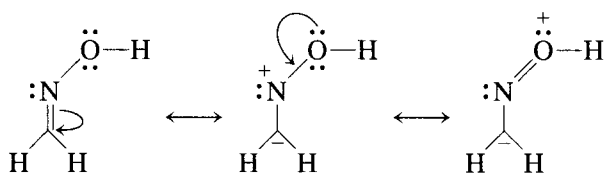


Alle Atome sind neutral, wir können daher die Elektronenpaare auf mehrere Arten verschieben und uns das Ergebnis ansehen. Beginnen wir mit einem Elektronenpaar der Doppelbindung. In welche Richtung? Das spielt keine Rolle – *verschieben Sie nur die Elektronen und sehen Sie sich das Resultat an!* Wenn es etwas Vernünftiges ist, gut. Wenn nicht, dann eben nicht. Verschieben Sie also das Elektronenpaar zum Stickstoffatom:



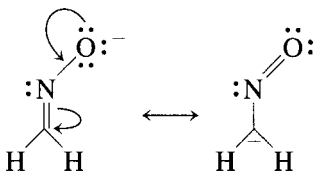
Nun, zumindest befindet sich die negative Ladung am elektronegativeren Atom (N). Da wir aber entgegengesetzte Ladungen getrennt und das Oktett am Kohlenstoffatom aufgegeben haben, ist ein Beitrag dieser neuen Resonanzform eher unwahrscheinlich.

Und wenn wir die Elektronen in die andere Richtung verschieben? Nun haben wir etwas wirklich Schreckliches erhalten: Das Stickstoffatom hat sein Oktett verloren und eine positive Ladung erhalten. Wir können aber ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffatoms für eine Doppelbindung zum Stickstoffatom verwenden, das damit sein Oktett zurückerhält:



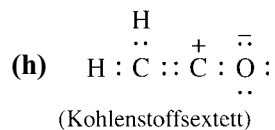
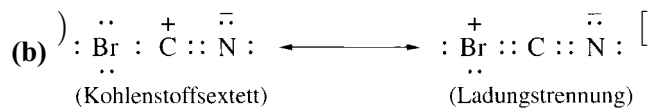
Wir haben nichts Erwähnenswertes erhalten. Resonanzformeln zeichnen zu können, die nicht die Bindungsregeln verletzen (z. B. Überschreiten der Oktettregel) bedeutet nicht, dass dabei etwas Vernünftiges herauskommt. Die ursprüngliche Lewis-Struktur, in der alle Atome neutral sind, ist die beste Darstellung dieser Verbindung. Der Beitrag der übrigen Resonanzformen ist nur marginal.

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

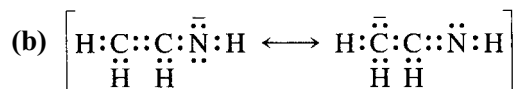
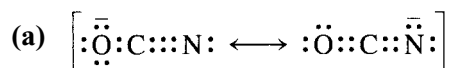


Beachten Sie, dass ein Elektronenpaar von der C=N-Doppelbindung auf das C-Atom verschoben werden muss, um das Oktett am Stickstoffatom nicht zu überschreiten. In beiden Formen haben alle Atome (außer H) Oktetts, sie unterschieden sich nur in der Position der negativen Ladung: Diese ist eher auf dem O lokalisiert (elektronegativer als C). Daher ist die erste Lewis-Struktur besser.

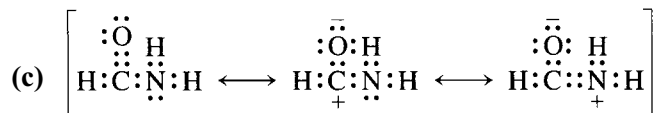
25. Für die Antworten 20 (d), (i) und (j) sind bereits Resonanzformeln angegeben. Zwei weitere Verbindungen haben die nachstehend gezeigten zusätzlichen Resonanzformeln. In jedem Fall ist die unten stehende Form aus den genannten Gründen nicht annähernd so gut wie die in der Antwort zu Aufgabe 20.



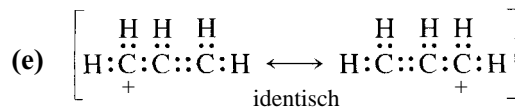
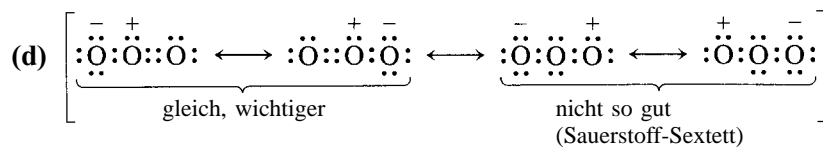
26. Bei einigen Antworten sind zum Vergleich weitere, weniger günstige Resonanzformeln gezeigt.

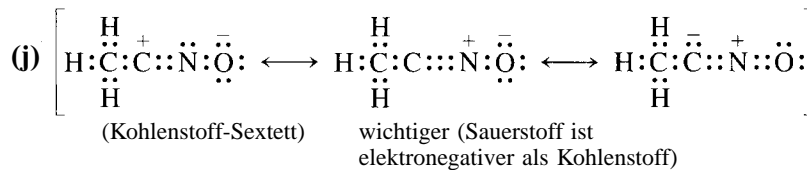
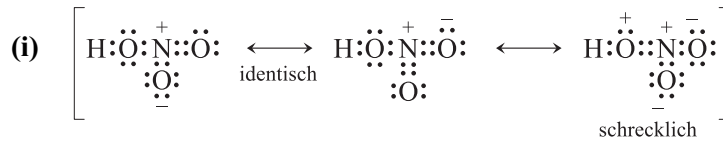
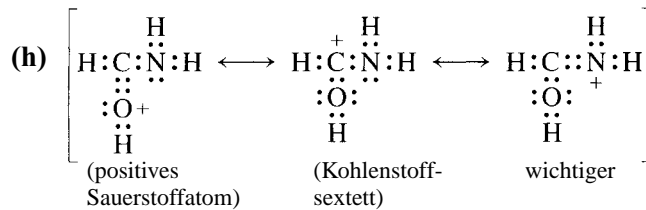
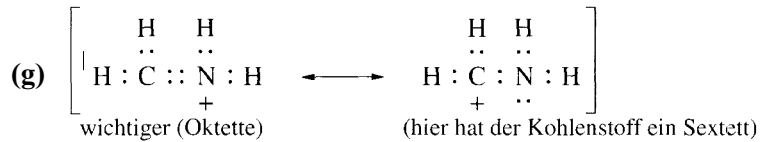
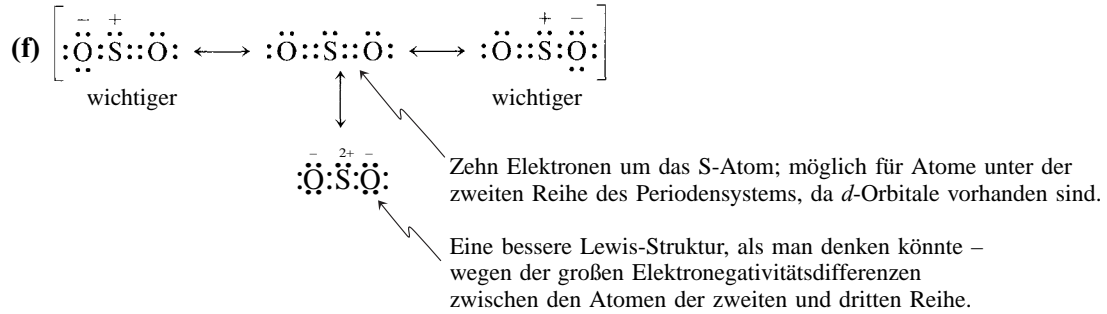


wichtiger
(die negative Ladung
bevorzugt das elektro-
negativere Sauerstoffatom)

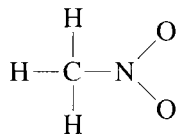


wichtiger
(keine Ladungstrennung)



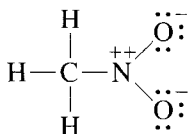


27. Bevor Sie beginnen, beachten Sie, dass der letzte Satz der Aufgabe sagt, wie die Atome verknüpft sind: Beide Verbindungen haben zwei NO-Bindungen, das N-Atom steht bei Nitromethan demnach in der Mitte. Wir beginnen mit den σ -Bindungen:

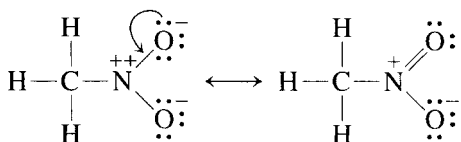


Die Valenzschalen des Kohlenstoffatoms und der Wasserstoffatome sind soweit besetzt, aber dem Stickstoffatom und den Sauerstoffatomen fehlen Elektronen. Wir haben aber 24 Elektronen zur Verfügung (3 von den H-Atomen + 4 vom C + 5 vom N + 12 von den O-Atomen) und erst 12 davon in den 6 Bindungen verbraucht. Wir können die übrigen 12 verwenden, um jedes

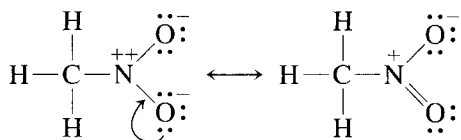
O-Atom mit drei freien Elektronenpaaren zu versehen. Wir tun das und bezeichnen danach die Ladungen an den Atomen:



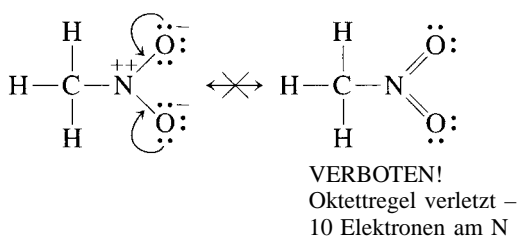
Dies ist eine „erlaubte“ Lewis-Struktur, wir haben keine Regeln verletzt und die O-Atome mit Oktetts gesättigt, allerdings hat das N-Atom nur ein Sextett und eine 2+-Ladung. Lässt sich das verbessern? Wir verschieben ein Elektronenpaar von einem negativen zum positiven Atom und sehen uns das Ergebnis an.



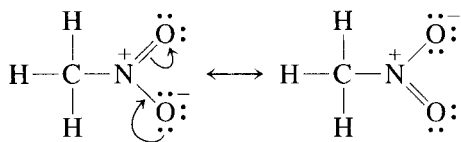
Das sieht schon besser aus: N hat nun ebenfalls ein Oktett. Wir hätten natürlich auch ein Elektronenpaar von dem anderen Sauerstoffatom verschieben können. Das Ergebnis ist das gleiche wie eben, nur die N–O-Einfachbindung und die N=O-Doppelbindung sind zusammen mit der negativen Ladung vertauscht:



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

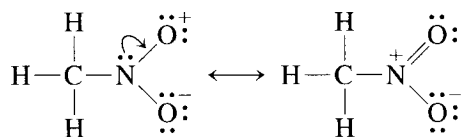


Die beiden besten Strukturen sind demnach die oben erhaltenen mit Oktetts an allen Nichtwasserstoffatomen und einem Ladungspaar. Die Pfeile darunter zeigen die Verschiebung der Elektronenpaare beim Übergang von einer Struktur zur anderen:



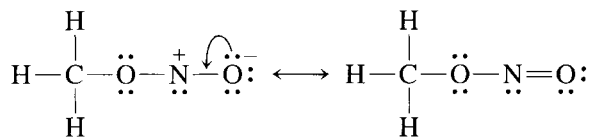
Da diese beiden Formen identisch sind, ist ihr Beitrag zum Resonanzhybrid gleich groß. Die N-O-Bindungen sind polar, wobei N die positive Gesamtladung trägt, während sich die negative Ladung je zur Hälfte auf den beiden O-Atomen befindet.

Man könnte fragen, was geschehen wäre, wenn man zu Beginn dieser Aufgabe zunächst eins der zusätzlichen Elektronenpaare am N angefügt hätte, anstatt alle auf die Sauerstoffatome zu verteilen? Unsere Ausgangsstruktur (unten, links) hätte dann am N- und an einem O-Atom ein Oktett, an dem anderen O-Atom aber ein Sextett. Durch Verschieben des freien Elektronenpaars vom N- zum elektronenarmen O-Atom erhalten wir die gleichen Endstrukturen wie oben:

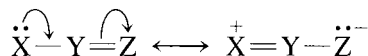


Als Regel kann also gelten: Solange alle σ -Elektronen an Ort und Stelle bleiben und mit den übrigen die Oktettregel nicht verletzt wird, führt jede Ausgangsstruktur schließlich zu der/den besten Antwort(en).

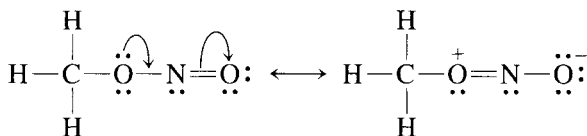
Wir wenden uns nun dem Methylnitrit zu. Nach dem gleichen Verfahren beginnen wir nur mit Einfachbindungen und fügen danach die übrigen Elektronen beliebig als freie Elektronenpaare hinzu, wobei wir darauf achten, die Oktettregel nicht zu verletzen. Das Resultat ist die Struktur unten links, sie enthält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



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



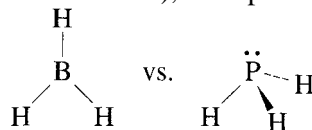
Wendet man diese Vorgehensweise auf Methylnitrit an, so erhält man



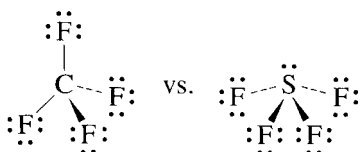
Das Ergebnis ist die zweitbeste Resonanzform – hinsichtlich der Oktetts in Ordnung, aber die Ladungen sind getrennt, daher ist ihr Beitrag geringer als der der linken Lewis-Struktur. Das Hybrid wird eher der linken Struktur mit zwei nichtäquivalenten N–O-Bindungen gleichen. Auch wenn der Beitrag der rechten Struktur klein ist, wird er die endständige N–O-Bindung zur polarsten des Moleküls machen mit O am negativen Ende.

28. (a) Chlor-Atom $:\ddot{\text{Cl}}\cdot$ (sieben Valenzelektronen, neutral)
 Chlorid-Ion $:\ddot{\text{Cl}}:^-$ (acht Elektronen, negativ geladen)

(b) Boran ist planar (6 Elektronen um B), Phosphin dagegen pyramidal (8 Elektronen um P wie beim N in Ammoniak):

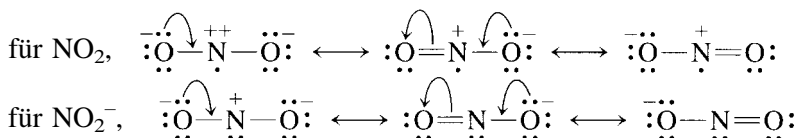


(c) CF_4 ist tetraedrisch, während SF_4 mit *fünf* Elektronenpaaren um S pyramidal ist. Für diese Antwort braucht man nur das Elektronenabstoßungsmodell. Es ist *nicht notwendig*, erst die Hybridisierung zu zeichnen.



(d) Wir gehen nach der gleichen Methode vor: Konstruieren Sie die Lewis-Strukturen und verwenden Sie das Elektronenabstoßungsmodell zur Vorhersage der Geometrien. Befassen Sie sich *nicht* zuerst mit der Hybridisierung.

Stickstoffdioxid enthält 17 Valenzelektronen (6 von jedem O und 5 vom N), das Nitrit-Ion enthält 18 (das zusätzliche Elektron liefert die Ladung -1). N steht in der Mitte, sodass wir von $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ ausgehen (4 Elektronen in σ -Bindungen). In beiden Verbindungen können wir den Sauerstoffatomen 12 der übrigen Elektronen als freie Elektronenpaare hinzufügen. Das letzte Elektron (für NO_2) bzw. die letzten beiden (für NO_2^-) können an das N gehen, sodass man $:\ddot{\text{O}}-\overset{+}{\text{N}}-\ddot{\text{O}}:$ für NO_2 und $:\ddot{\text{O}}-\overset{+}{\text{N}}-\ddot{\text{O}}:^-$ für NO_2^- erhält. Da jeder dieser Lewis-Strukturen das Oktett am Stickstoffatom fehlt, können sie durch Resonanzdelokalisierung eines Elektronenpaares vom Sauerstoff- zum Stickstoffatom verbessert werden:



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

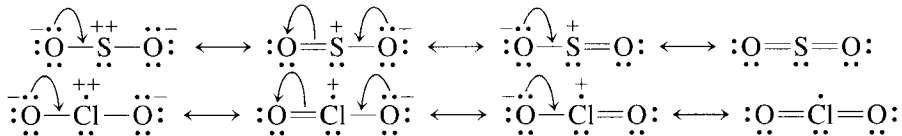
Wie sieht es mit der Geometrie aus? Beginnen wir mit NO_2^- , weil alle seine Elektronen gepaart sind und man das Elektronenpaarabstoßungsmodell direkt anwenden kann. Das mittlere N-Atom ist von zwei σ -bindenden und einem freien Elektronenpaar umgeben ($-$ Elektronen werden im Elektronenabstoßungsmodell nicht berücksichtigt), und drei Paare führen zu einer gekrümmten Geometrie (die sich durch sp^2 -Hybridisierung erklären lässt, wenn man will). Tatsächlich beträgt der $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ -Bindungswinkel in Nitrit 115° . Er ist etwas kleiner als der Sollwinkel von 120° für eine trigonal-planare Struktur, weil das nur an einem Atom vorhandene freie Elektronenpaar eine größere Abstoßung ausübt als die bindenden Paare, sodass der Bindungswinkel etwas kleiner wird.

Wir untersuchen nun Stickstoffdioxid. Das N-Atom trägt jetzt ein einzelnes nichtbindendes Elektron anstelle eines freien Elektronenpaares. Da ein Elektron weniger Abstoßung ausübt als zwei, lässt sich vorhersagen, dass der $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ -Bindungswinkel in Stickstoffdioxid größer sein sollte als in Nitrit. Sie verfügen nicht über genügend Informationen, um vorherzusagen, wieviel

größer der Winkel sein wird. Tatsächlich beträgt er 134° . Dass er größer als 120° ist, bedeutet, dass die Abstoßung durch die beiden bindenden Elektronenpaare größer ist als durch das einzelne nichtbindende Elektron.

Sie werden zweifellos erschauern zu hören, dass Stickstoffdioxid ein wesentlicher Bestandteil des Smogs in der Stadtluft ist. Dieses giftige, übel riechende bräunliche Gas ist zum großen Teil verantwortlich für den unverwechselbaren Charakter smoghaltiger Luft.

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

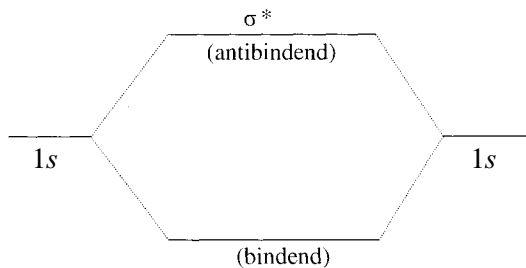


Die beiden Strukturen ganz rechts haben erweiterte Valenzschalen (größer als Oktetts), was für Atome der dritten Reihe in Ordnung ist.

Ausgehend vom Elektronenabstoßungsmodell hätten SO_2 und ClO_2 wegen des freien Elektronenpaares am S-Atom bzw. des freien Elektronenpaares + des einzelnen ungepaarten Elektrons am Cl-Atom eine gebogene Struktur. Der tatsächliche Bindungswinkel beträgt in SO_2 129° und in ClO_2 116° , der Unterschied ist auf die zusätzliche Abstoßung des dritten nichtbindenden Elektrons an Cl zurückzuführen.

Obwohl es übel riechend und giftig ist und zur Explosion neigt, ist ClO_2 eine wichtige Industriechemikalie, die in der Papierherstellung zum Bleichen von Zellstoff verwendet wird. Es wird vernünftigerweise direkt vor der Verwendung hergestellt und muss daher nicht gelagert werden.

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



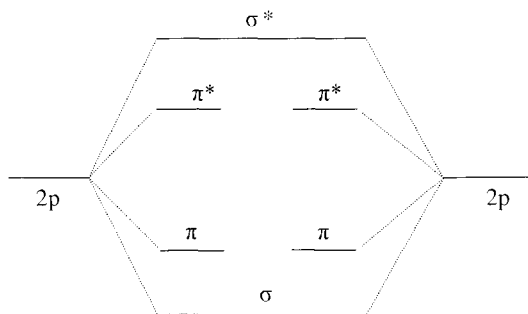
Daher sind die resultierenden Elektronenkonfigurationen für H_2 (σ^2 mit zwei bindenden Elektronen) und für H_2^+ (σ^1 mit einem bindenden Elektron). Demnach besitzt H_2 die stärkere Bindung.

(b) Wie in Übung 1-8.

(c) und (d). Wir erstellen analog ein Orbitaldiagramm. Wie fängt man an? Zunächst muss man feststellen, welche der im Kapitel besprochenen Orbitale zu berücksichtigen sind und welche nicht. Bei Molekülen mit Mehrfachbindungen und mehreren Atomen, z.B. Ethen und Ethin (Abb. 1-21, Lehrbuch S. 33), benötigen wir Hybridorbitale, um die Geometrie zu erklären. Da es bei zweiatomigen Molekülen wie O_2 und N_2 aber keine „Geometrie“ zu erklären gibt, erfüllt die Orbitalhybridisierung keinen Zweck und wir können der Einfachheit halber von den ein-

fachen Atomorbitalen ausgehen. Außerdem stellen wir fest, dass die $1s$ - und $2s$ -Orbitale von N und O vollständig besetzt sind. In solchen Fällen ist es üblich, die s -Orbitale zu ignorieren, weil ihre Überlappung zu keiner Nettobindung führt (genau wie zwischen zwei He-Atomen) – eine weitere willkommene Vereinfachung. Für die Bindung müssen wir nur noch die drei $2p$ -Orbitale an jedem Atom berücksichtigen, weil sie als *teilweise* besetzt sind. Entsprechend Abbildung 1-21 kann man sich die endständige Überlappung (σ -Bindung) der einander zugewandten p -Orbitale (eins an jedem Atom) und die seitliche Überlappung (π -Bindung) der übrigen p -Orbitale (zwei an jedem Atom) vorstellen.

Das Molekülorbital-Diagramm enthält demzufolge drei Gruppen von Orbitalwechselwirkungen, eine mit σ - und σ^* -Orbitalen (bindend und antibindend) und zwei mit π - und π^* -Orbitalen (bindend und antibindend). Da die σ -Überlappung gewöhnlich besser ist als die π -Überlappung, ist in diesem Diagramm die Energiedifferenz zwischen σ - und σ^* -Orbital größer als zwischen π - und π^* -Orbital – nach Abbildung 1-13 hängt der Energieunterschied zwischen Atom- und Molekülorbitalen mit der Bindungsstärke zusammen, er entspricht der Energieänderung beim Übergang von den Atomen zum Molekül. (Verfeinerte Formen der theoretischen Analyse lassen erkennen, dass die Orbitalenergien in Wirklichkeit nicht ganz genauso geordnet sind wie hier gezeigt, aber das ist hier nicht von Bedeutung.)



Zu (c), O_2 , ($\sigma^2(\pi^2(\pi^*)^1(\pi^*)^1)$, 4 *Netto*-Bindungselektronen gegenüber O_2^+ , ($\sigma^2(\pi^2(\pi^*)^1)$, mit 5 *Netto*-Bindungselektronen. Daher hat O_2^+ die stärkere Bindung.

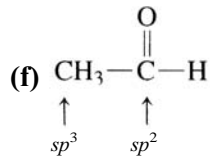
Zu (d), N_2 , ($\sigma^2(\pi^2(\pi^*)^2)$, 6 *Netto*-Bindungselektronen gegenüber N_2^+ , ($\sigma^2(\pi^2(\pi^*)^1)$ mit 5 *Netto*-Bindungselektronen. Darum ist die Bindung in N_2 stärker.

30. (a), (b) und (c). Jedes Kohlenstoffatom ist mit vier weiteren Atomen verbunden und besitzt daher angenäherte Tetraeder-Geometrie. Jedes Kohlenstoffatom in diesen Molekülen ist sp^3 -hybridisiert.

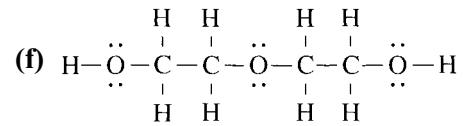
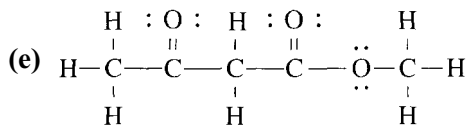
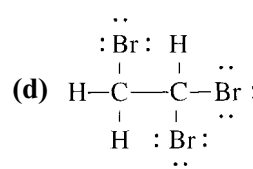
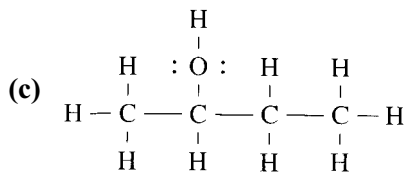
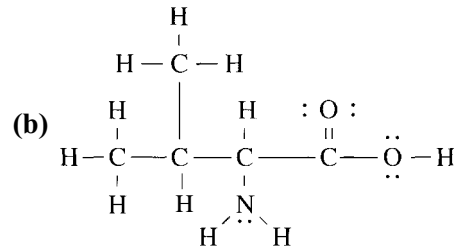
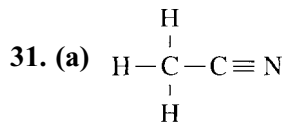
(d) Jedes Kohlenstoffatom ist mit drei weiteren Atomen verbunden (2 Wasserstoffatomen und dem anderen Kohlenstoffatom). Bei den Bindungen zu Wasserstoff handelt es sich um σ -Bindungen. Eine der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ist eine σ -Bindung, die andere eine π -Bindung. Für jedes Kohlenstoffatom ergibt sich eine ungefähr trigonal-planare Geometrie (wie bei Bor in BH_3) mit sp^2 -Hybridisierung. Oder anders gesagt: Jedes Kohlenstoffatom benutzt in den drei σ -Bindungen sp^2 -Orbitale und das übrig gebliebene p -Orbital in einer π -Bindung.

(e) Jedes Kohlenstoffatom ist mit zwei weiteren Atomen verbunden (einem Wasserstoffatom und dem anderen Kohlenstoffatom). Die C–H-Bindungen sind σ -Bindungen ebenso wie eine der C–C-Bindungen. Die anderen beiden C–C-Bindungen (der Dreifachbindung) sind π -Bindungen. Die von jedem Kohlenstoff ausgehenden Bindungen sind linear angeordnet (wie bei

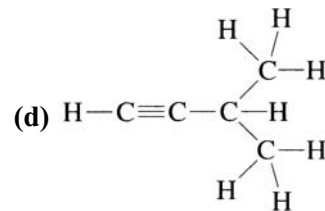
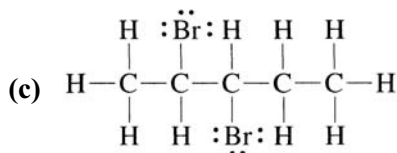
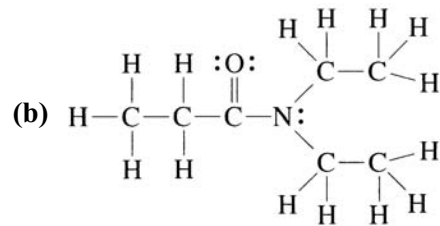
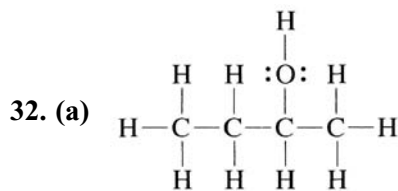
Beryllium in BeH_2), und jedes Kohlenstoffatom ist sp -hybridisiert. Jedes Kohlenstoffatom benutzt zwei sp -Orbitale für σ -Bindungen und zwei p -Orbitale für π -Bindungen.

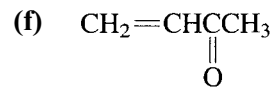
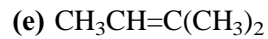
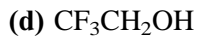
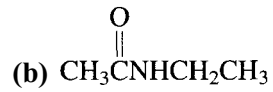
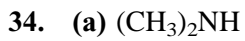
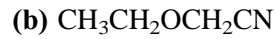
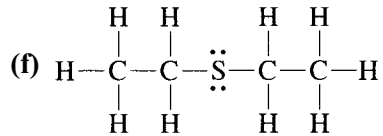
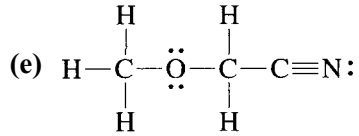


(g) Die Hybridisierung muss so erfolgen, dass beide Kohlenstoffatome Doppelbindungen ausbilden können (rechte Resonanzstruktur). Beide sind daher sp^2 -hybridisiert.



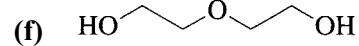
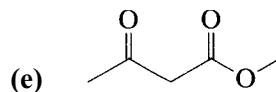
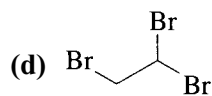
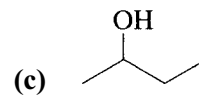
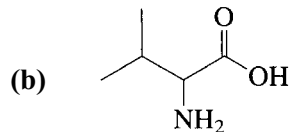
Strichformeln geben **nicht** die wahren Bindungswinkel wieder.



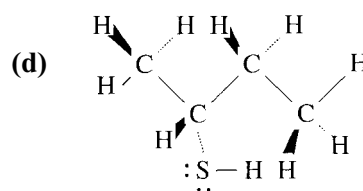
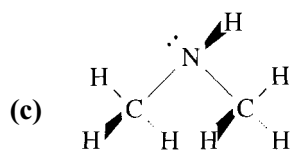
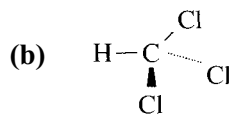
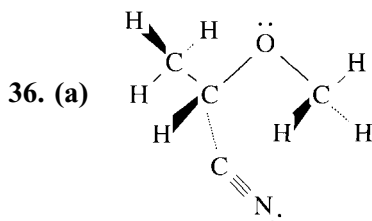
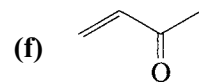
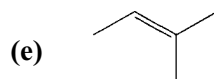
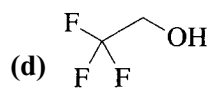
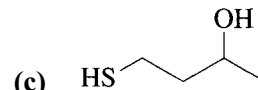
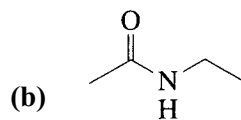
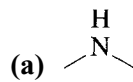


Für einige Strukturen der Aufgaben 33 und 34 gibt es mehrere richtige Antworten.

35. Aus Aufgabe 31:

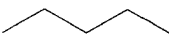


Aus Aufgabe 34:



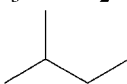
37. (a) C_5H_{12} . Beginnen Sie mit dem Isomer, in dem alle Kohlenstoffatome in einer geraden Kette verbunden sind. Verkürzen Sie dann die Kette um jeweils ein Kohlenstoffatom und knüpfen Sie es als Substituenten an innere Positionen der restlichen Kette, bis jede Möglichkeit gezeichnet ist. Es gibt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

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


Strichformel: 

- (2) $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-CH-CH_2-CH_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-CH_2-CH-CH_3 \end{array}$ ist das gleiche Molekül, nur gedreht.

Außerdem $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3CHCH_2CH_3 \end{array}$ und $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$.

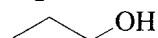
Strichformel: 

- (3) $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$ ist das Gleiche wie $(CH_3)_4C$.


Strichformel: 

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

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

Strichformel: 

- (2) $\begin{array}{c} OH \\ | \\ CH_3-CH-CH_3 \end{array}$ ist das Gleiche wie $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-CH-OH \end{array}$ oder $\begin{array}{c} OH \\ | \\ CH_3CHCH_3 \end{array}$, $(CH_3)_2CHOH$.

Strichformel: 

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

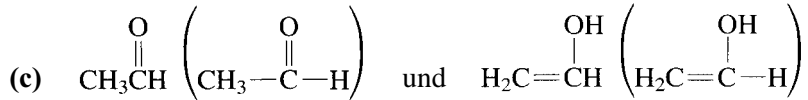
Strichformel: 

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

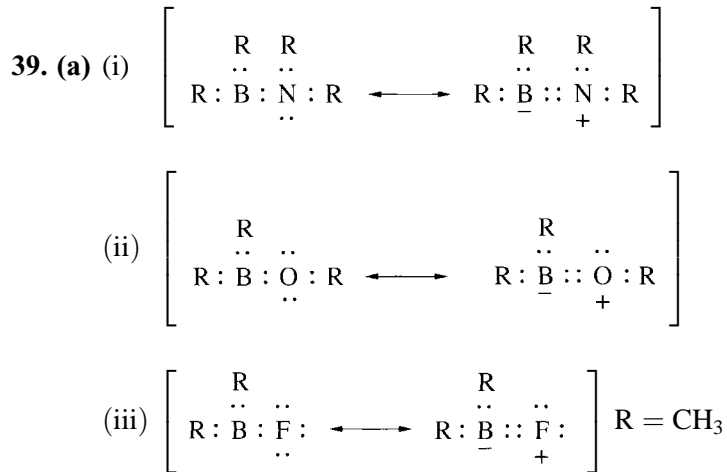
- (a) $HC \equiv CCH_3$ und $H_2C = C = CH_2$

- (b) $CH_3C \equiv N:$ und $CH_3\overset{+}{N} \equiv \overset{-}{C}:$

Ladungen in $CH_3C \equiv N:$ für N (5 Valenzelektronen im Atom) $- \frac{1}{2}(8e^- \text{ in Bindungen}) = +1$;
für C (4 Valenzelektronen am Atom) $- \frac{1}{2}(6e^- \text{ in Bindungen}) - (2e^- \text{ im freien Elektronen-paar}) = -1$.



Bei keinem der obigen Molekülpaare handelt es sich um Resonanzformen: In jedem Beispiel unterscheiden sich die beiden Strukturen in den relativen Positionen der **Atome**. Resonanzformen unterscheiden sich nur in Anordnung der **Elektronen**.

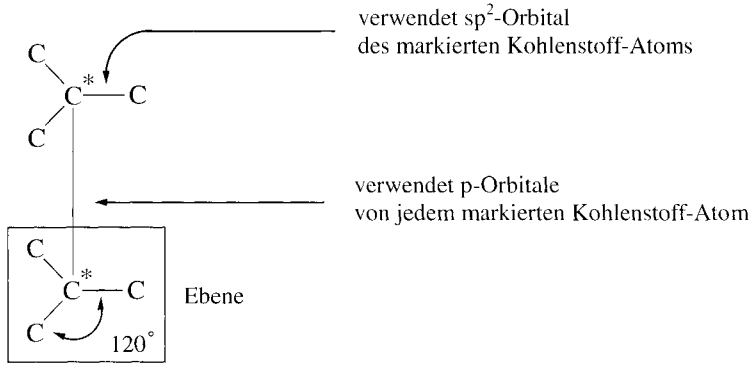


(b) Die Oktettregel hat Priorität vor der Ladungstrennungsregel, daher sind bei allen drei Verbindungen die Strukturen mit Doppelbindung bevorzugt.

(c) In jeder Doppelbindungsstruktur trägt ein elektronegatives Atom (F, O oder N) eine positive Ladung. Wegen der Elektronegativitätsreihe $\text{F} > \text{O} > \text{N}$ kann F eine positive Ladung am wenigsten aufnehmen. Daher ist die Resonanzform mit getrennten Ladungen bei R_2BF am wenigsten begünstigt. Diese Resonanzform ist für R_2BOR mehr und für R_2BNR_2 noch stärker favorisiert, da die Fähigkeit des elektronegativen Atoms zur Aufnahme der positiven Ladung in der Reihenfolge $\text{F} < \text{O} < \text{N}$ zunimmt.

(d) Die Resonanzstrukturen mit Doppelbindung in (i) und (ii) erfordern eine sp^2 -Hybridisierung von N und O.

40. Jedes markierte Kohlenstoffatom ist mit drei weiteren unmarkierten Nachbaratomen so verknüpft, dass diese *trigonal-planar* angeordnet sind. Diese Anordnung steht in Einklang mit einer sp^2 -Hybridisierung an C^* , wobei die drei sp^2 -Hybride die Bindungen zwischen jedem C^* und seinen CH_2 -Nachbarn bilden. Die σ -Bindung zwischen den beiden C^* -Atomen steht senkrecht auf den beiden durch die sp^2 -Hybride gebildeten Ebenen und resultiert aus der Überlappung der an jedem C^* verbliebenen reinen p -Orbitale:



Die durch Überlappung nichthybridisierter p -Orbitale gebildete C^*-C^* -Bindung ist länger und schwächer als eine normale sp^3-sp^3 -Einfachbindung.

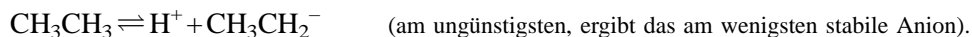
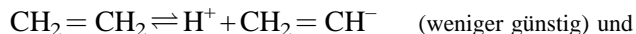
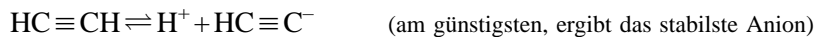
41. (a) (i) Das negativ geladene Kohlenstoffatom ist mit drei weiteren Atomen verbunden und hat ein freies Elektronenpaar ähnlich wie N in NH_3 : sp^3 .

(ii) Man vergleiche mit 30 (d): Das Kohlenstoffatom ist sp^2 -hybridisiert (die Doppelbindung benötigt ein p -Orbital).

(iii) Man vergleiche mit 30 (e): Das Kohlenstoffatom ist sp -hybridisiert (die Dreifachbindung erfordert zwei p -Orbitale).

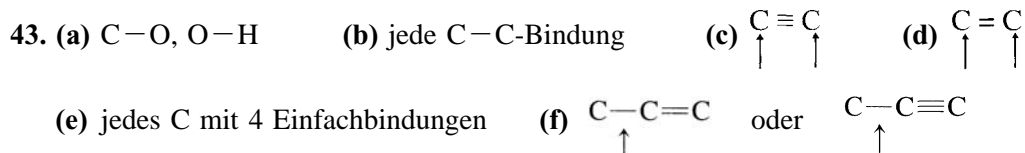
(b) Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Orbitalenergie und der Fähigkeit zur Unterbringung der negativen Ladung? Verbindungen mit Elektronen in Orbitalen niedrigerer Energie sind stabiler als solche mit Elektronen in höheren Energieniveaus. Da die Orbitalenergie in der Reihenfolge $sp > sp^2 > sp^3$ zunimmt, ergibt sich für das relative Vermögen zum Tragen einer negativen Ladung $HC \equiv C^-$ (Ladung in einem sp -Orbital) $> CH_2 = CH^-$ (sp^2) $> CH_3CH_2^-$ (sp^3).

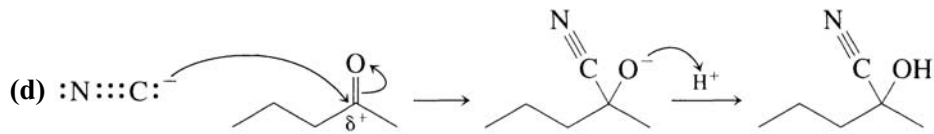
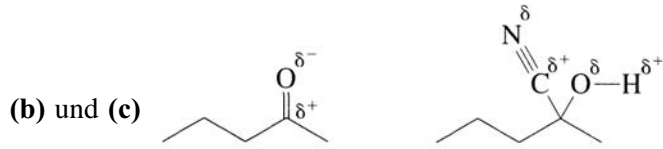
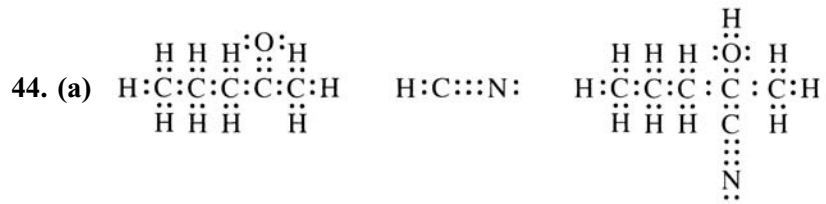
(c) Nach (b) ist $HC \equiv C^-$ stabiler als $CH_2 = CH^-$ und dieses stabiler als $CH_3CH_2^-$. Diese Anionen entstehen durch die Gleichgewichte



Damit ergibt sich für die Säurestärke die Reihenfolge $HC \equiv CH > CH_2 = CH_2 > CH_3CH_3$.

42. (e) > (c) > (d) > (a) > (b). Für das Kation ist die Situation klar; bei den anderen hängt der positive Charakter des Kohlenstoffatoms von der Anzahl der (polarisierten) Bindungen zu elektro-negativen Atomen ab.





Der positivierete Kohlenstoff, der vom Cyanid-Ion angegriffen wird, besitzt bereits acht Valenzelektronen. Damit die Oktettregel nicht verletzt wird, muss sich eines der Doppelbindungselektronenpaare zum Sauerstoffatom hinbewegen.

