

Felix Lee, William H. Brown und Thomas Poon

Arbeitsbuch

Einführung in die Organische Chemie



Felix Lee, William H. Brown und Thomas Poon

Einführung in die Organische Chemie

Einführung in die Organische Chemie

Arbeitsbuch

Felix Lee, William H. Brown und Thomas Poon

WILEY-VCH

Titel der Originalausgabe

STUDENT SOLUTIONS MANUAL TO ACCOMPANY
INTRODUCTION TO ORGANIC CHEMISTRY 6e

Erschienen im Verlag John Wiley & Sons, Inc., USA

Copyright © 2016, 2014, 2011, 2005, 2000

Alle Rechte vorbehalten. Die Übersetzung erfolgte durch
eine Lizenz des Original Verlags John Wiley & Sons, Inc.

STUDENT SOLUTIONS MANUAL TO ACCOMPANY
INTRODUCTION TO ORGANIC CHEMISTRY 6e

First published in the United States by John Wiley & Sons, USA

Copyright © 2016, 2014, 2011, 2005, 2000

All Rights Reserved. This translation published under
license with the original publisher John Wiley & Sons, Inc.

Autoren

Prof. Felix Lee

Department of Chemistry

The University of Western Ontario

1151 Richmond Street

London, Ontario, N6A 5B7

Kanada

Prof. William H. Brown

Beloit College

Department of Chemistry

700 College Street

53511 Beloit WI

USA

Prof. Thomas Poon

Claremont McKenna College

Department of Chemistry

925 N. Mills Avenue

91711 Claremont CA

USA

Übersetzer

Prof. Dr. Joachim Podlech

KIT Karlsruher Institut für Technologie

Institut für Organische Chemie

Fritz-Haber-Weg 6

76131 Karlsruhe

Deutschland

Cover

Getty Images/Adrian Coleman

Alle Bücher von WILEY-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2021 WILEY-VCH GmbH, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsanlagen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

Umschlaggestaltung Adam Design, Mannheim

Satz le-tex publishing services GmbH, Leipzig

Print ISBN 978-3-527-34675-2

ePDF ISBN 978-3-527-82387-1

ePub ISBN 978-3-527-82389-5

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

Inhaltsverzeichnis

1	Die kovalente Bindung und die Struktur von Molekülen	1
2	Säuren und Basen	17
3	Alkane und Cycloalkane	31
4	Alkene und Alkine	47
5	Reaktionen von Alkenen und Alkinen	57
6	Chiralität: Die Händigkeit von Molekülen	75
7	Halogenalkane	89
8	Alkohole, Ether und Thiole	103
9	Benzol und seine Derivate	119
10	Amine	139
11	Spektroskopie	153
12	Aldehyde und Ketone	167
13	Carbonsäuren	185
14	Funktionelle Derivate der Carbonsäuren	197
15	Enolat-Anionen	213
16	Organische Polymerchemie	229
17	Kohlenhydrate	235
18	Aminosäuren, Peptide und Proteine	249
19	Lipide	259
20	Nukleinsäuren	267
21	Die organische Chemie der Stoffwechselprozesse	279

1

Die kovalente Bindung und die Struktur von Molekülen

Exkurse

1.A Ein Kohlenstoffatom, das von drei Bereichen erhöhter Elektronendichte umgeben ist, weist normalerweise eine trigonal planare Geometrie mit Bindungswinkeln von 120° auf. Obwohl alle Kohlenstoffatome in C_{60} von jeweils drei Bereichen erhöhter Elektronendichte umgeben sind, müssen die Bindungswinkel in diesem Fall etwas gespannt vorliegen und etwas kleiner als 120° sein, um die Bildung einer kugelförmigen Struktur zu ermöglichen. Wenn alle Winkel 120° wären, hätte C_{60} nicht die bekannte Fußball-Struktur.

Quiz

1. Diese Bindungen sind nach steigender Polarität geordnet: C–H < N–H < O–H.

Richtig. In diesen drei Bindungen ist der Elektronegativitätsunterschied zwischen C und H der kleinste, der Unterschied der Elektronegativitäten von O und H dagegen der größte.

2. Alle Atome in einer Grenzformel müssen eine vollständige Valenzschale aufweisen.

Falsch. Verbindungen sind zwar am stabilsten, wenn sie vollständige Valenzschalen aufweisen, es ist aber nicht zwingend erforderlich.

3. Ein Elektron in einem 1s-Orbital ist dem Kern näher als ein Elektron in einem 2s-Orbital.

Richtig. Ein 1s-Orbital ist dem Kern im Mittel näher als ein 2s-Orbital. Vergleicht man Orbitale des gleichen Typs, dann nimmt der Abstand vom Kern mit steigender Hauptquantenzahl n zu.

4. σ - und π -Bindungen haben gemeinsam, dass sie durch Überlappung von Atomorbitalen zustande kommen.

Richtig. Vor der Entstehung der Bindung können die Atomorbitale aber auch erst hybridisieren.

5. Die Summenformel des kleinsten Aldehyds ist C_3H_6O , die des kleinsten Ketons ist ebenfalls C_3H_6O .

Falsch. Das kleinste Keton ist C_3H_6O (Propanon), der kleinste Aldehyd ist jedoch Formaldehyd (CH_2O).

6. Um zu entscheiden, ob eine Verbindung polar oder unpolar ist, muss man die Polaritäten jeder kovalenten Bindung und die Geometrie (die Gestalt) des Moleküls kennen.

Richtig. Ob eine Verbindung polar oder unpolar ist, hängt von der Vektorsumme der Bindungsdipole ab. Nur weil eine Verbindung polare Bindungen enthält, muss sie nicht notwendigerweise polar sein.

7. In der Grundzustands-Elektronenkonfiguration eines Atoms sind nur die energetisch niedrigsten Orbitale besetzt.

Richtig. Definitionsgemäß ist die Grundzustandskonfiguration die Elektronenkonfiguration mit der niedrigsten Energie. Die Elektronen müssen sich in den Orbitalen mit den niedrigsten Energien befinden.

8. Wenn Elektronen mit gepaarten Spins vorliegen, dann sind die Elektronen mit ihren Spins so ausgerichtet, dass Nordpol an Nordpol und Südpol an Südpol liegt.

Falsch. Spingepaarte Elektronen haben gegensätzliche Spins.

9. Nach dem Lewis-Bindungsmodell gehen Atome Bindungen in der Weise ein, dass jedes an einer Bindung beteiligte Atom in der Valenzschale eine Elektronenkonfiguration erwirbt, die der des Edelgases mit der nächstliegenden Ordnungszahl entspricht.

Richtig. Die meisten Atome haben in stabilen Molekülen eine Elektronenkonfiguration, die aus einem vollständigen Oktett besteht.

10. Ein primäres Amin enthält eine N–H-Bindung, ein sekundäres Amin enthält zwei N–H-Bindungen und ein tertiäres Amin enthält drei N–H-Bindungen.

Falsch. Amine werden nach der Zahl der an das Stickstoffatom gebundenen Alkylgruppen und nicht nach der Zahl der Wasserstoffatome klassifiziert.

11. Alle Bindungswinkel in den Grenzformeln eines Resonanzhybrids müssen identisch sein.

Richtig. Grenzformeln beschreiben ein und dieselbe Verbindung; sie müssen in allen strukturellen Aspekten übereinstimmen.

12. Die Elektronegativität gibt an, wie stark ein Atom die Elektronen einer Bindung zu einem anderen Atom zu sich zieht.

Richtig. Ein Atom mit größerer Elektronegativität zieht das Bindungselektronenpaar stärker zu sich heran.

13. Ein Orbital kann höchstens zwei Elektronen mit gepaarten Spins enthalten.

Richtig. Man beachte darüber hinaus, dass spingepaarte Elektronen gegensätzliche Spins aufweisen.

14. Das im Periodensystem rechts oben stehende Fluor ist das elektronegativste Element; Wasserstoff, in der linken oberen Ecke, ist das am wenigsten elektronegative Element.

Falsch. Die Aussage trifft für Fluor zu, ist aber für Wasserstoff falsch. Die Elemente mit der kleinsten Elektronegativität stehen in der linken unteren Ecke des Periodensystems.

15. Ein primärer Alkohol enthält eine OH-Gruppe, ein sekundärer Alkohol enthält zwei OH-Gruppen und ein tertiärer Alkohol enthält drei OH-Gruppen.

Falsch. Alkohole werden nicht nach der Anzahl ihrer OH-Gruppen klassifiziert, sondern danach, wie viele weitere Kohlenstoffatome an das C-Atom gebunden sind, das die OH-Gruppe trägt.

16. H₂O und NH₃ sind polare Verbindungen; CH₄ ist unpolar.

Richtig. Wasser und Ammoniak enthalten polare Bindungen und in ihrer Struktur (gewinkelt bzw. trigonal pyramidal) gleichen sich deren Dipolmomente nicht aus. Methan enthält (weitgehend) unpolare Bindungen und hat außerdem eine tetraedrische Struktur, in der die Bindungsdipole einander ausgleichen.

17. Alle Grenzformeln eines Resonanzhybrids müssen die gleiche Anzahl an Valenzelektronen aufweisen.

Richtig. Grenzformeln unterscheiden sich nur in der Position der Valenzelektronen, nicht in ihrer Zahl.

18. Eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung entsteht durch Überlappung von sp^2 -Hybridorbitalen und eine Dreifachbindung entsteht durch Überlappung von sp^3 -Hybridorbitalen.

Falsch. An Dreifachbindungen sind sp -Hybridorbitale beteiligt. Doppel- und Dreifachbindungen werden außerdem durch zusätzliche Überlappung von p -Atomorbitalen gebildet.

19. Die funktionellen Gruppen eines Alkohols, eines Aldehyds und eines Ketons haben gemeinsam, dass sie jeweils ein einziges Sauerstoffatom enthalten.

Richtig. Man beachte aber, dass das Sauerstoffatom eines Alkohols auch mit einem Wasserstoffatom verbunden ist.

20. In einer Einfachbindung teilen sich zwei Atome ein Elektronenpaar; in einer Doppelbindung teilen sie sich zwei Elektronenpaare und in einer Dreifachbindung teilen sie sich drei Elektronenpaare.

Richtig. Jede Bindung entsteht durch die gemeinsame Nutzung eines Elektronenpaars.

21. Die Lewis-Formel des Ethens (C₂H₄) muss acht Valenzelektronen enthalten.

Falsch. Jedes Kohlenstoffatom trägt vier und jedes Wasserstoffatom ein Valenzelektron bei; insgesamt sind also zwölf Valenzelektronen enthalten.

22. VSEPR steht für Valenzschalen-Elektronenpaarabstoßung (engl.: *valence shell electron pair repulsion*).

Richtig. Im VSEPR-Modell werden nur die Elektronen der Valenzschale berücksichtigt.

23. Zur Vorhersage von Bindungswinkeln der kovalenten Bindungen um ein Zentralatom werden nach dem VSEPR-Modell nur die Bindungselektronenpaare (die Elektronenpaare, die zur Bildung kovalenter Bindungen genutzt werden) berücksichtigt.

Falsch. Im VSEPR-Modell werden die bindenden und die freien Elektronenpaare berücksichtigt.

24. Ein sp -Hybridorbital kann maximal vier Elektronen enthalten, ein sp^2 -Hybridorbital kann maximal sechs Elektronen und ein sp^3 -Hybridorbital kann maximal acht Elektronen enthalten.

Falsch. Jedes Hybridorbital ist ein einzelnes Orbital, das nicht mehr als zwei Elektronen enthalten kann. Es liegen aber immer zwei sp -, drei sp^2 - bzw. vier sp^3 -Hybridor-

bitale vor, die zusammengenommen die angegebene Zahl von Elektronen aufnehmen können.

25. Die drei $2p$ -Orbitale sind parallel zueinander ausgerichtet.

Falsch. Sie stehen senkrecht (orthogonal) aufeinander.

26. Bei einer Verbindung mit der Summenformel C_3H_6O kann es sich um einen Aldehyd, ein Keton oder um eine Carbonsäure handeln.

Falsch. Eine Carbonsäure enthält eine Carboxygruppe mit zwei Sauerstoffatomen und kann daher nicht die angegebene Summenformel haben. Die Summenformel C_3H_6O könnte aber auch für eine Verbindung stehen, die entweder eine Ethergruppe und eine $C=C$ -Doppelbindung oder eine Hydroxygruppe und eine $C=C$ -Doppelbindung enthält.

27. Dichlormethan (CH_2Cl_2) ist polar, aber Tetrachlormethan (CCl_4) ist unpolar.

Richtig. Obwohl beide Verbindungen eine tetraedrische Struktur haben, können sich die Bindungsdipolmomente in Dichlormethan nicht ausgleichen.

28. Eine kovalente Bindung wird zwischen Atomen gebildet, deren Elektronegativitätsunterschied kleiner als 1.9 ist.

Richtig. Wenn die Elektronegativitätsdifferenz größer als 1.9 ist, liegt eine ionische Bindung vor.

29. Jedes Hauptenergieniveau kann zwei Elektronen enthalten.

Falsch. Jedes *Orbital* kann zwei Elektronen enthalten. Ein Hauptenergieniveau mit der Hauptquantenzahl n kann bis zu $2n^2$ Elektronen enthalten.

30. Atome, die Elektronen gemeinsam nutzen, um dadurch zu gefüllten Valenzschalen zu gelangen, bilden kovalente Bindungen.

Richtig. Kovalente Bindungen entstehen durch gemeinsame Nutzung von Elektronen. Wenn die Elektronen nicht gemeinsam genutzt werden, liegt keine kovalente, sondern eine ionische Bindung vor.

31. Bei der Konstruktion von Hybridorbitalen entspricht die Anzahl der gebildeten Hybridorbitale der Anzahl der zur Hybridisierung genutzten Atomorbitale.

Richtig. Beispielsweise führt die Verwendung von drei Orbitalen (einem s - und zwei p -Orbitalen) bei der sp^2 -Hybridisierung zur Bildung von drei sp^2 -Hybridorbitalen.

32. Wenn der Elektronegativitätsunterschied zwischen zwei Atomen null ist (wenn sie identische Elektronegativitäten haben), können die Atome keine kovalente Bindung ausbilden.

Falsch. Die gebildete Bindung ist trotzdem eine kovalente Bindung – eine unpolare kovalente Bindung.

33. Eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung ist die Kombination einer σ -Bindung und zweier π -Bindungen.

Richtig. Die σ -Bindung entsteht durch Überlappung von sp -Hybridorbitalen, während die zwei π -Bindungen durch die seitliche Überlappung von p -Orbitalen zustande kommen.

34. Ein s -Orbital hat eine kugelförmige Gestalt, wobei der Atomkern den Mittelpunkt der Kugel bildet.

Richtig. Ein s -Orbital ist in jedem Hauptenergieniveau kugelförmig.

35. Eine funktionelle Gruppe ist eine Gruppe von Atomen in einer organischen Verbindung, die vorhersagbar bestimmte Reaktionstypen eingehen.

Richtig. Die Reaktivität einer beliebigen organischen Verbindung wird von den in ihr vorhandenen funktionellen Gruppen bestimmt.

36. In einer polaren kovalenten Bindung trägt das elektroneivere Atom eine negative Partialladung (δ^-) und das weniger elektroneigative Atome eine positive (δ^+).

Richtig. Das Bindungselektronenpaar befindet sich näher am elektroneigativen Atom und führt an diesem zu einer negativen Partialladung.

37. Die Elektroneigativität hängt sowohl von der Kernladung als auch von der Entfernung der Valenzelektronen vom Kern ab.

Falsch. Die Elektroneigativität hängt von der Lage des Elements im Periodensystem und vom Oxidationszustand des Elements ab.

38. Es gibt zwei Alkohole mit der Summenformel C_3H_8O .

Richtig. Es handelt sich um 1-Propanol und 2-Propanol.

39. Jedes $2p$ -Orbital ist hantelförmig mit dem Kern im Zentrum der Hantel.

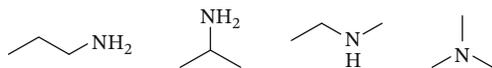
Richtig. Man beachte, dass beide Orbitallappen des hantelförmigen Orbitals gemeinsam das $2p$ -Orbital bilden.

40. Atome, die Elektronen abgeben, damit sie eine gefüllte Valenzschale erlangen, werden zu Kationen; sie können ionische Bindungen mit Anionen eingehen.

Richtig. Atome, die Elektronen abgeben, um eine gefüllte Valenzschale zu erreichen, sind typischerweise Alkali- und Erdalkalimetalle; sie bilden ionische Bindungen.

41. Es gibt drei Amine mit der Summenformel C_3H_9N .

Falsch. Es gibt vier Amine mit dieser Summenformel:



Aufgaben

Die elektronische Struktur von Atomen

1.1 Die beiden Elemente jeder Teilaufgabe haben die gleiche Anzahl an Elektronen in der äußersten Schale (der Valenzschale); diese sind jeweils fett hervorgehoben.

(a) Kohlenstoff: $1s^2 2s^2 2p^2$ Silicium: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ 4 Valenzelektronen

(b) Sauerstoff: $1s^2 2s^2 2p^4$ Schwefel: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ 6 Valenzelektronen

(c) Stickstoff: $1s^2 2s^2 2p^3$ Phosphor: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ 5 Valenzelektronen

1.2

(a) Na^+ : $1s^2 2s^2 2p^6$

(b) Cl^- : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

(c) Mg^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6$

(d) H^+ : keine Elektronen

(e) H^- : $1s^2$

(f) K^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

(g) Br^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$

(h) Li^+ : $1s^2$

1.3

- (a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$: 16 Elektronen – Schwefel (S)
- (b) $1s^2 2s^2 2p^4$: 8 Elektronen – Sauerstoff (O)
- (c) $[\text{He}] 2s^2 2p^2$: 6 Elektronen – Kohlenstoff (C)
- (d) $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$: 17 Elektronen – Chlor (Cl)

1.4 Die *Valenzschale* eines Atoms ist die äußerste Schale, die im Grundzustand von Elektronen besetzt sein kann. Ein *Valenzelektron* ist ein Elektron, das sich in einer Valenzschale befindet. Die Valenzelektronen sind von besonderer Bedeutung, da sie an der Bildung von Bindungen beteiligt sind.

1.5

- (a) C: $1s^2 2s^2 2p^2$ (4 Valenzelektronen)
- (b) N: $1s^2 2s^2 2p^3$ (5 Valenzelektronen)
- (c) Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ (7 Valenzelektronen)
- (d) Al: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ (3 Valenzelektronen)
- (e) O: $1s^2 2s^2 2p^4$ (6 Valenzelektronen)
- (f) Si: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ (4 Valenzelektronen)

1.6

- (a) H^+ : $1s^0$ (keine Valenzelektronen)
- (b) H^- : $1s^2$ (2 Valenzelektronen)
- (c) F^- : $1s^2 2s^2 2p^6$ (8 Valenzelektronen)
- (d) Cl^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ (6 Valenzelektronen)
- (e) S^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (8 Valenzelektronen)

Das Lewis-Bindungskonzept**1.7**

Die Elektronenkonfiguration von Schwefel ist $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Wenn das Schwefelatom zwei Elektronen aufnimmt und zu S^{2-} wird, wird die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ erreicht. Die Valenzschale enthält nun ein vollständiges Oktett und die Konfiguration entspricht der des Edelgases Argon.

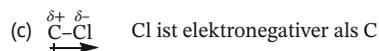
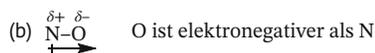
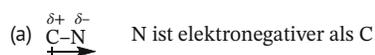
1.8 Prinzipiell nimmt die Elektronegativität innerhalb einer Periode von links nach rechts und innerhalb einer Gruppe von unten nach oben zu.

- (a) Lithium oder Kalium: Lithium, weil es in der gleichen Gruppe weiter oben steht.
- (b) Stickstoff oder Phosphor: Stickstoff, weil er in der gleichen Gruppe weiter oben steht.
- (c) Kohlenstoff oder Silicium: Kohlenstoff, weil er in der gleichen Gruppe weiter oben steht.
- (d) Sauerstoff oder Phosphor: Sauerstoff, weil er weiter oben und weiter rechts steht.
- (e) Sauerstoff oder Silicium: Sauerstoff, weil er weiter oben und weiter rechts steht.

1.9 Die Polaritätsklassifizierung einer Bindung kann anhand des Elektronegativitätsunterschieds zwischen den verbundenen Atomen vorgenommen werden. Dies erlaubt allerdings nur eine sehr grobe Klassifizierung – selbst wenn zwei Bindungen zu derselben Kategorie gehören, kann doch die eine polarer als die andere sein.

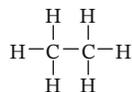
Bindung	Elektronegativitätsunterschied	Bindungstyp
S-H	$2.5 - 2.1 = 0.4$	unpolar kovalent
P-H	$2.1 - 2.1 = 0.0$	unpolar kovalent
C-F	$4.0 - 2.5 = 1.5$	polar kovalent
C-Cl	$3.0 - 2.5 = 0.5$	polar kovalent

1.10 In einer polaren kovalenten Bindung trägt das elektroneivere Atom eine negative Partialladung (δ^-) und das weniger elektroneigative Atom eine positive (δ^+).



1.11 Für ungeladene Verbindungen ist die in der Lewis-Formel angegebene Gesamtzahl an Elektronen gleich der Zahl der Valenzelektronen, die insgesamt von allen Atomen beigesteuert werden.

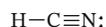
- (a) C_2H_6 enthält insgesamt 14 Valenzelektronen (vier von jedem C und eines von jedem H). Weil H nur eine Bindung eingehen kann, ist die gezeigte Atomverknüpfung die einzig mögliche.



- (b) CS_2 enthält insgesamt 16 Valenzelektronen (vier vom C und sechs von jedem S). In ungeladenen Verbindungen geht C stets vier Bindungen ein und S, das in der gleichen Gruppe wie O steht, in der Regel zwei.



- (c) HCN enthält 10 Valenzelektronen (eines vom H, vier vom C und fünf vom N). H kann nur eine Bindung eingehen, C in ungeladenen Verbindungen vier und N drei.

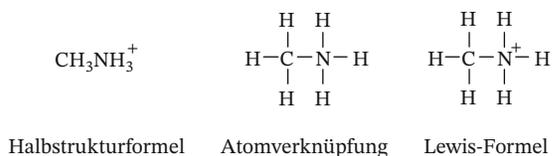


- (d) HCHO enthält 12 Valenzelektronen (eines von jedem H, vier vom C und sechs vom O). Die CHO-Gruppe ist eine Aldehydgruppe, in der das O-Atom eine Doppelbindung zum C-Atom ausbildet.



1.12 In positiv geladenen Teilchen ist die in der Lewis-Formel angegebene Gesamtzahl von Elektronen gleich der Zahl an Valenzelektronen, die insgesamt von allen Atomen beigesteuert werden, abzüglich der Zahl von Elektronen, die der positiven Ladung entspricht.

- (a) CH_3NH_3^+ enthält insgesamt 14 Valenzelektronen (eines von jedem H, vier vom C und fünf vom N, abzüglich eines Elektrons, um die positive Ladung zu berücksichtigen). Die Atomverknüpfung ergibt sich aus der Halbstrukturformel.



Die Formalladung eines Atoms ergibt sich, indem man von der Anzahl der Valenzelektronen im neutralen, ungebundenen Atom die Anzahl der Elektronen in freien Elektronenpaaren und die Hälfte der Elektronen in Bindungselektronenpaaren abzieht.

Keines der Atome enthält freie Elektronenpaare. Für das C-Atom ergibt sich die Formalladung aus 4 Valenzelektronen $- 1/2$ (8 Bindungselektronen; 2 aus jeder Bindung) = 0. Analog ergibt sich für die Formalladung des N-Atoms 5 Valenzelektronen $- 1/2$ (8 Bindungselektronen; 2 aus jeder Bindung) = +1.

- (b) CH_3^+ enthält sechs Valenzelektronen (eines von jedem H und 4 vom C, abzüglich eines Elektrons, um die positive Ladung zu berücksichtigen). Die Formalladung des C-Atoms (nur drei Bindungen und kein freies Elektronenpaar) ist demzufolge $4 - 1/2$ (6 Bindungselektronen; 2 aus jeder Bindung) = +1. Allgemein gilt, dass Kohlenstoffatome mit drei Bindungen ohne freies Elektronenpaar eine Formalladung von +1 haben.

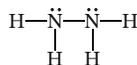


1.13

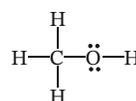
- (a) H_2O_2



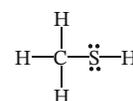
- (b) N_2H_4



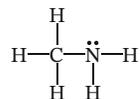
- (c) CH_3OH



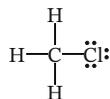
- (d) CH_3SH



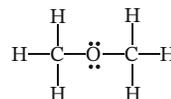
- (e) CH_3NH_2



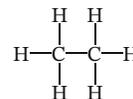
- (f) CH_3Cl



- (g) CH_3OCH_3



- (h) CH_3CH_3



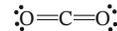
- (i) CH_2CH_2



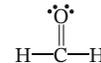
- (j) C_2H_2



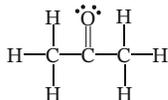
- (k) CO_2



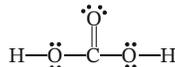
- (l) CH_2O



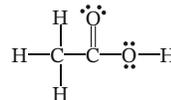
- (m) CH_3COCH_3



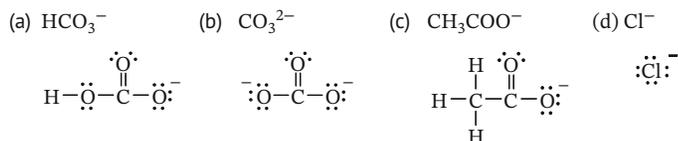
- (n) H_2CO_3



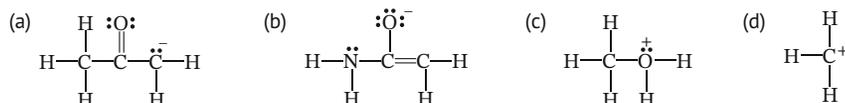
- (o) CH_3COOH



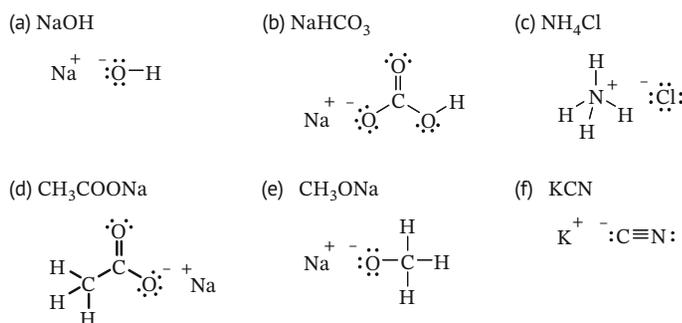
1.14



1.15 Einige Dinge wiederholen sich beim Zeichnen von Strukturformeln immer wieder: So trägt ein einfach gebundenes Sauerstoffatom mit drei freien Elektronenpaaren eine negative Formalladung und ein dreifach gebundenes Sauerstoffatom mit einem freien Elektronenpaar eine positive Formalladung. Ein vierfach gebundenes Stickstoffatom ist positiv geladen, ein Kohlenstoffatom mit drei Bindungen ohne freies Elektronenpaar trägt eine positive Formalladung, während ein dreibindiges C-Atom mit einem freien Elektronenpaar negativ geladen ist.



1.16



Polarität kovalenter Bindungen

1.17 Die Elektronegativität eines Elements wird durch zwei Parameter bestimmt: die zunehmende (positive) Kernladung von links nach rechts in einer Periode und die Abnahme des Atomradius (durch die der Abstand zwischen Kern und Valenzelektronen reduziert wird) von unten nach oben in einer Gruppe des Periodensystems. Beide Trends führen zu einem Maximum der Elektronegativität rechts oben im Periodensystem – bei Fluor.

1.18 Die Polarität kovalenter Bindungen nimmt mit zunehmendem Elektronegativitätsunterschied zwischen den gebundenen Atomen zu.

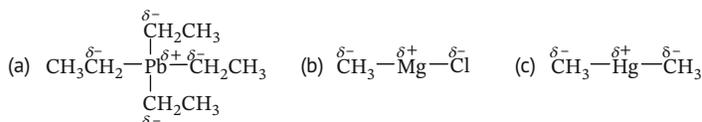
- (a) $\text{C-H} (0.4) < \text{N-H} (0.9) < \text{O-H} (1.4)$
 (b) $\text{C-I} (0) < \text{C-H} (0.4) < \text{C-Cl} (0.5)$
 (c) $\text{C-C} (0) < \text{C-N} (0.5) < \text{C-O} (1.0)$
 (d) $\text{C-Hg} (0.6) < \text{C-Mg} (1.3) < \text{C-Li} (1.5)$

1.19 Die polarste Bindung ist die, in der der Elektronegativitätsunterschied zwischen den gebundenen Atomen am größten ist.

- (a) $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$: Die polarste Bindung ist die O-H-Bindung.
 (b) CHCl_2F : Die polarste Bindung ist die C-F-Bindung.

- (c) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$: Die polarste Bindung ist die O–H-Bindung.
 (d) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OH}$: Die polarste Bindung ist die O–H-Bindung.
 (e) HOCl : Die polarste Bindung ist die O–H-Bindung.
 (f) CH_3NHCHO : Die polarste Bindung ist die C=O-Bindung.

1.20 Aus den Elektronegativitätsunterschieden ergibt sich, dass alle Kohlenstoff-Metall- sowie Metall-Halogen-Bindungen polar kovalente Bindungen sind. Die drei angegebenen metallorganischen Verbindungen sind von besonderer Bedeutung: Tetraethylblei wurde bis in die 1990er Jahre als Antiklopfmittel verwendet; in Flugbenzin wird es heute noch eingesetzt. Methylmagnesiumchlorid ist ein wichtiges Reagenz in der organischen Synthese und Dimethylquecksilber ist ein extrem toxisches Nervengift.

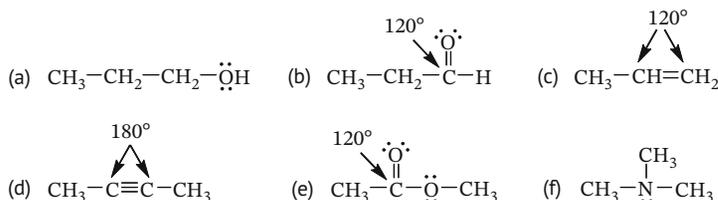


Bindungswinkel und Molekülstruktur

1.21

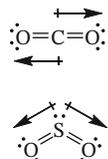
Halbstrukturformel	Lewis-Formel	Bindungswinkel
CH_3OH		Um Bindungswinkel vorhersagen zu können, zeichne man zunächst die Lewis-Formel. Bestimmen Sie anschließend die Bereiche erhöhter Elektronendichte um das Atom. Hier liegen sowohl um das C- als auch um das O-Atom vier solcher Bereiche vor, sodass sich überall Bindungswinkel von 109.5° ergeben.
CH_2Cl_2		Um das C-Atom liegen vier Bereiche erhöhter Elektronendichte vor; die Bindungswinkel betragen 109.5° .
H_2CO_3		Um das C-Atom liegen drei Bereiche erhöhter Elektronendichte vor; die Bindungswinkel sind daher 120° . Um die O-Atome der OH-Gruppen sind es vier Bereiche erhöhter Elektronendichte; hier betragen die Bindungswinkel 109.5° .

1.22 Wenn nicht anders angegeben, liegen an allen Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatomen Bindungswinkel von 109.5° vor.



Polare und unpolare Verbindungen

1.23 Damit eine Verbindung polar ist, müssen die Atome so angeordnet sein, dass die Bindungsdipolmomente einander nicht ausgleichen. Im linearen CO_2 gleichen die Dipolmomente sich gegenseitig aus, während dies im gewinkelten SO_2 nicht der Fall ist.

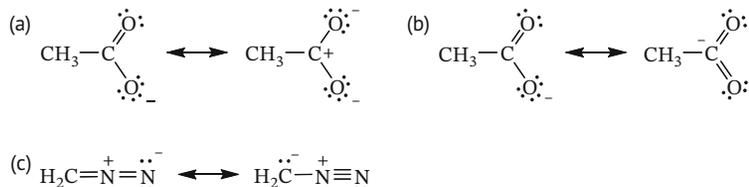


1.24 Damit Tetrafluorethylen unpolar sein kann, muss es eine räumliche Gestalt aufweisen, in der sich alle Bindungsdipolmomente gegenseitig kompensieren. Die Struktur entspricht der von Ethylen, nur dass alle vier C-H-Bindungen durch C-F-Bindungen ersetzt sind. Obwohl die C-F-Bindungen sehr polar sind, ist das Gesamtdipolmoment der Verbindung null.



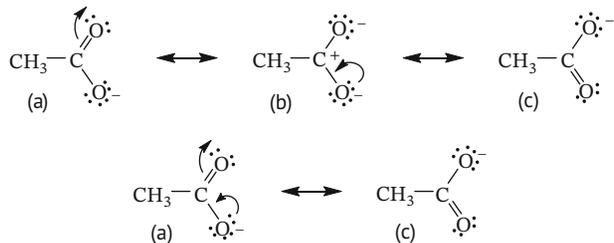
Grenzformeln

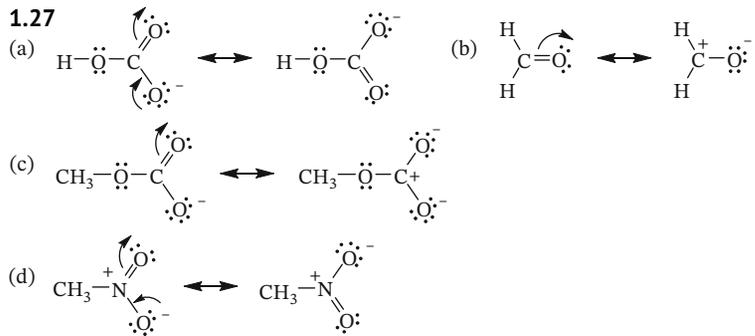
1.25



Grenzformeln unterscheiden sich nur in der Verteilung der Elektronen und jede Grenzformel muss eine korrekte Lewis-Formel sein. Die Paare in (a) und (c) sind jeweils Grenzformeln eines Resonanzhybrids. Die Strukturen in (b) sind keine Grenzformeln desselben Resonanzhybrids. Obwohl sie sich nur in der Elektronenverteilung unterscheiden, verletzt die rechte Struktur die Oktettregel und ist daher keine korrekte Lewis-Formel.

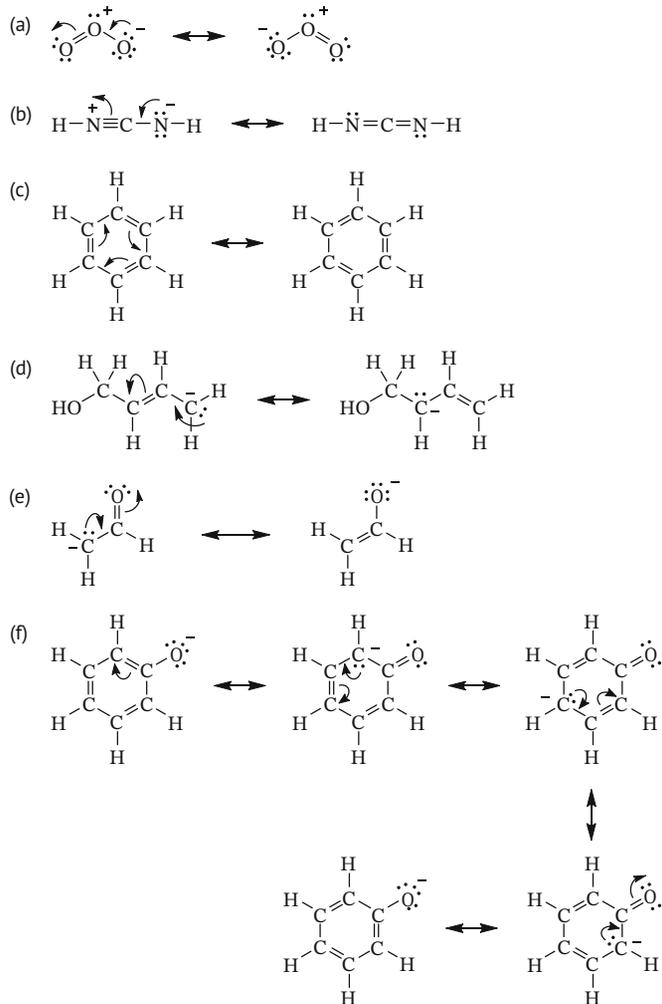
1.26





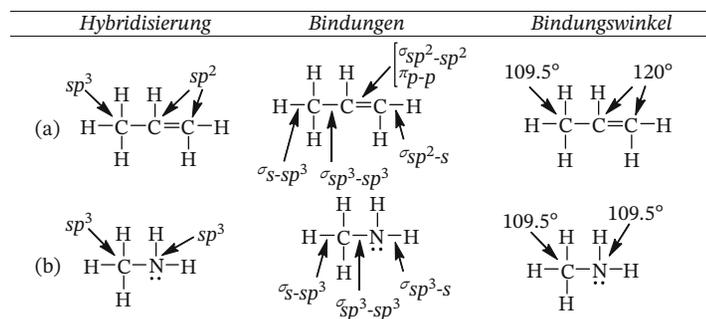
1.28 In allen Grenzformeln eines Resonanzhybrids, so auch in denen der Aufgabe 1.27, sind die Bindungswinkel und auch alle anderen strukturellen Details identisch, da es sich jeweils nur um verschiedene Darstellungen ein und derselben Verbindung handelt. Da die an der Mesomerie beteiligten Kohlenstoffatome jeweils von drei Bereichen erhöhter Elektronendichte umgeben sind, liegen überall Winkel von 120° vor. Die C-Atome der Methylgruppen in den Verbindungen (c) und (d) sind jeweils von vier Bereichen erhöhter Elektronendichte umgeben; hier liegen Bindungswinkel von 109.5° vor.

1.29



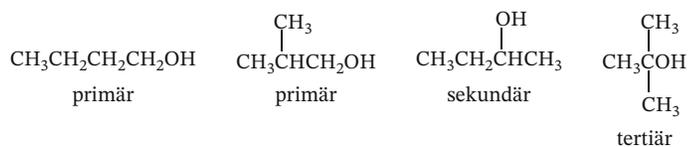
Hybridisierung von Atomorbitalen

1.30 Alle Atome außer dem Wasserstoff (1s-Konfiguration) liegen hybridisiert vor. Die Orbitale, die die jeweiligen σ - und π -Bindungen bilden, sind jeweils bezeichnet.

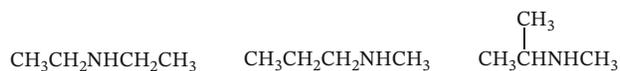


Funktionelle Gruppen

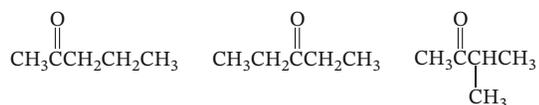
1.31



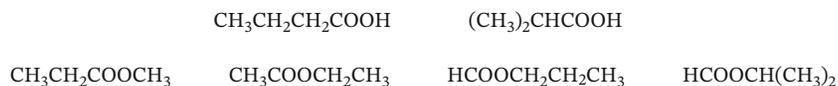
1.32



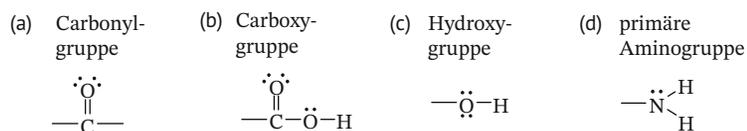
1.33



1.34

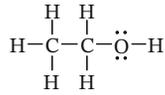


1.35

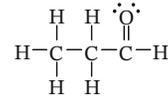


1.36 Es ist empfehlenswert, hier zunächst die funktionelle Gruppe zu zeichnen und diese dann durch die verbleibenden Atome zur vollständigen Strukturformel mit der angegebenen Summenformel zu ergänzen.

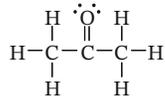
- (a) ein Alkohol mit der Summenformel C_2H_6O



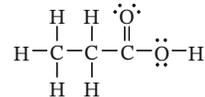
- (b) ein Aldehyd mit der Summenformel C_3H_6O



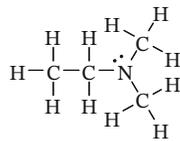
- (c) ein Keton mit der Summenformel C_3H_6O



- (d) eine Carbonsäure mit der Summenformel $C_3H_6O_2$

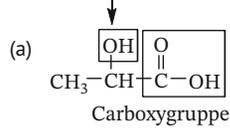


- (e) ein tertiäres Amin mit der Summenformel $C_4H_{11}N$

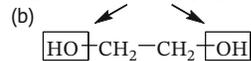


1.37

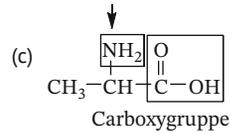
sekundäre Hydroxygruppe



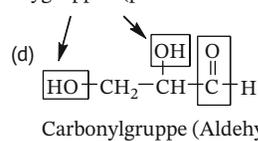
primäre Hydroxygruppe



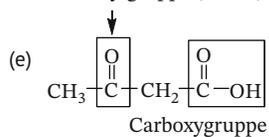
primäre Aminogruppe



Hydroxygruppen (primär und sekundär)



Carbonylgruppe (Keton)

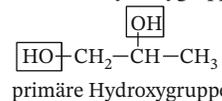


primäre Aminogruppen

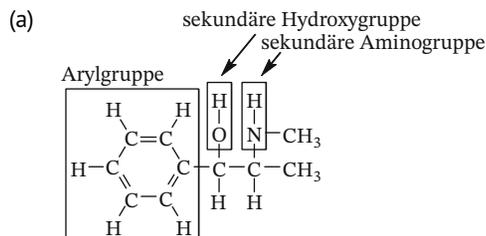


1.38

sekundäre Hydroxygruppe



1.39



- (b) Ephedrin ist eine polare Verbindung. Es enthält polare Bindungen (C–O, C–N, N–H und O–H) und weil das Molekül keine Symmetrieelemente enthält, können die einzelnen Bindungsdipole einander auch nicht kompensieren.

Ausblick

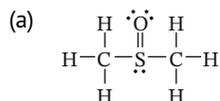
1.40



Die beiden äußeren Kohlenstoffatome sind sp²-hybridisiert. Weil das mittlere Kohlenstoffatom sp-hybridisiert ist, ist die Kohlenstoffkette linear. Eines der beiden p-Orbitale am mittleren Kohlenstoffatom bildet eine π-Bindung mit dem linken C-Atom, während das andere p-Orbital eine π-Bindung zum rechten C-Atom eingeht.

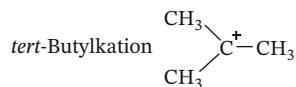
Auch wenn die Kohlenstoffatome linear angeordnet sind und die beiden äußeren C-Atome jeweils eine trigonal planare Umgebung aufweisen, ist die Verbindung dennoch nicht flach. Die beiden p-Orbitale am zentralen Kohlenstoffatom stehen senkrecht aufeinander und daher liegen auch die beiden π-Bindungen in senkrecht zueinander stehenden Ebenen. Die durch die linke CH₂-Gruppe aufgespannte Ebene steht aus diesem Grund senkrecht auf der Ebene der rechten CH₂-Gruppe.

1.41



- (b) Weil das Schwefelatom von vier Bereichen erhöhter Elektronendichte umgeben ist (drei Bindungen und ein freies Elektronenpaar), liegt eine tetraedrische Geometrie vor.
- (c) Dimethylsulfoxid enthält eine polare S=O-Bindung und ist daher eine polare Verbindung.

1.42



- (a) Das C-Atom hat eine Formalladung von +1; es befinden sich also sechs Elektronen in seiner Valenzschale. Alle sechs Elektronen sind an Bindungen beteiligt; es liegen keine freien Elektronenpaare an dem Kohlenstoffatom vor.
- (b) Weil nur drei Bereiche erhöhter Elektronendichte vorhanden sind, betragen die Bindungswinkel 120°.

- (c) Atome, die von drei Bereichen erhöhter Elektronendichte umgeben sind und daher Bindungswinkel von 120° besitzen, sind sp^2 -hybridisiert. Sie weisen eine trigonal planare Geometrie auf und das verbleibende, nicht hybridisierte p -Orbital steht senkrecht auf der durch die Atome aufgespannten Ebene.

1.43

- (a) Jedes Kohlenstoffatom ist von drei Bereichen erhöhter Elektronendichte umgeben; die Bindungswinkel werden also 120° betragen und die Kohlenstoffatome sind jeweils trigonal planar koordiniert.
- (b) Die C-Atome sind sp^2 -hybridisiert.
- (c) Weil alle sechs Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert sind, liegen alle Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in derselben Ebene; das Molekül ist flach.

2

Säuren und Basen

Quiz

1. Wenn NH_3 als Säure wirkt, dann ist NH_2^- die konjugierte Base.

Richtig. Säuren sind Protonendonatoren; wenn NH_3 ein Proton abgibt, wird es zur konjugierten Base – hier NH_2^- . Man beachte, dass NH_3 auch als Base wirken und ein Proton aufnehmen kann; dabei entsteht NH_4^+ als die konjugierte Säure von NH_3 .

2. Die Delokalisierung von Elektronendichte hat eine stabilisierende Wirkung.

Richtig. Die Delokalisierung oder auch Verteilung von Elektronendichte oder von Ladungen erhöht die Stabilität einer Verbindung.

3. H_3O^+ ist eine stärkere Säure als NH_4^+ und deswegen ist NH_3 eine stärkere Base als H_2O .

Richtig. In einem korrespondierenden Säure-Base-Paar ist die Stärke der Säure umgekehrt mit der Stärke der konjugierten Base korreliert: Starke Säure – schwache konjugierte Base (und umgekehrt).

4. Negative induktive Effekte beschreiben die Delokalisierung von Elektronen.

Richtig. Die Anwesenheit elektronegativer Gruppen in der Verbindung kann zur Delokalisierung von Elektronen beitragen.

5. Das Gleichgewicht einer Säure-Base-Reaktion liegt auf der Seite der stärkeren Säure und der stärkeren Base.

Falsch. Das Gleichgewicht liegt auf der Seite der schwächeren Säure und Base.

6. Die konjugierte Base von $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ist $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$.

Richtig. Wenn Ethanol ein Proton abgibt, bildet sich Ethanolat als die konjugierte Base.

7. Wird eine Säure (HA) in Wasser gelöst, dann wird die Lösung wegen der Anwesenheit von H^+ -Ionen sauer.

Falsch. Ein Proton (H^+) tritt in Wasser nicht frei auf, es liegt ausschließlich an Wasser gebunden als H_3O^+ vor.

8. Im Vergleich einer starken und einer schwachen Säure korrespondiert die schwache Säure mit der stärkeren konjugierten Base.

Richtig. In einem korrespondierenden Säure-Base-Paar gilt: Je schwächer die Säure, desto stärker ist die konjugierte Base.

9. H_2O kann als Säure (Protonendonator) und als Base (Protonenakzeptor) reagieren.

Richtig. Wasser ist eine amphotere Verbindung.

10. Die stärkste Base, die in wässriger Lösung existieren kann, ist OH^- .

Richtig. Wird eine stärkere Base als OH^- in Wasser gegeben, reagiert sie sofort mit Wasser (als Säure) unter Bildung von OH^- .

11. Eine starke Säure ist eine Säure, die in wässriger Lösung vollständig dissoziiert vorliegt.

Richtig. Definitionsgemäß sind starke Säure solche, die in Wasser vollständig dissoziiert vorliegen.

12. Eine Brønsted-Lowry-Säure ist ein Protonendonator.

Richtig. Definitionsgemäß sind Brønsted-Lowry-Säuren Verbindungen, die ein Proton abgeben können (an einen Protonenakzeptor, d. h. eine Brønsted-Lowry-Base).

13. Vergleicht man die relativen Aciditäten von Säuren, dann hat die jeweils stärkere Säure den kleineren K_S -Wert.

Falsch. Stärkere Säuren dissoziieren stärker und haben daher einen größeren K_S -Wert.

14. Die Strukturformeln eines korrespondierenden Säure-Base-Paars unterscheiden sich nur durch ein Proton.

Richtig. Eine Säure oder Base gibt ein Proton ab bzw. nimmt eines auf und bildet dabei die konjugierte Base bzw. die konjugierte Säure. Die Strukturformeln unterscheiden sich daher nur durch ein Proton.

15. Essigsäure (CH_3COOH) ist eine stärkere Säure als Kohlensäure (H_2CO_3) und deswegen ist das Acetat-Ion (CH_3COO^-) eine stärkere Base als das Hydrogencarbonat-Ion (HCO_3^-).

Falsch. Aus der stärkeren Säure bildet sich die schwächere konjugierte Base; Hydrogencarbonat ist also die stärkere Base.

16. Die stärkste Säure, die in wässriger Lösung existieren kann, ist H_3O^+ .

Richtig. Wird eine stärkere Säure als H_3O^+ in Wasser gegeben, reagiert sie sofort mit Wasser (als Base) unter Bildung von H_3O^+ .

17. Eine Lewis-Säure-Base-Reaktion führt zu Bildung einer neuen kovalenten Bindung zwischen der Lewis-Säure und der Lewis-Base.

Richtig. Eine Lewis-Base stellt einer Lewis-Säure ein Elektronenpaar zur Verfügung; dabei entsteht eine kovalente Bindung zwischen beiden Teilchen.

18. Wird ein Metallhydroxid (MOH) in Wasser gelöst, wird die Lösung wegen der Anwesenheit von Hydroxid-Ionen (OH^-) basisch.

Richtig. Die Hydroxid-Ionen sind dafür verantwortlich, dass die Lösung basisch ist.

19. Eine Lewis-Säure ist ein Protonenakzeptor.

Falsch. Lewis-Säuren sind Elektronenpaarakzeptoren.

20. Mesomere Effekte beschreiben die Delokalisierung von Elektronen.

Richtig. Mesomerie oder Resonanz beschreibt die Delokalisierung von Elektronen über mehrere Atome.

21. In allen Lewis-Säure-Base-Reaktionen finden Protonenübertragungen von der Säure auf die Base statt.

Falsch. Lewis-Säure-Base-Reaktionen werden nicht durch eine Protonenübertragung, sondern vielmehr durch die Übertragung von Elektronenpaaren charakterisiert.

22. BF_3 ist eine Lewis-Säure.

Richtig. Bor weist einen Elektronenmangel auf (es hat kein vollständiges Oktett) und kann ein Elektronenpaar aufnehmen; es ist folglich eine Lewis-Säure.

23. Wenn HCl in Wasser gelöst wird, liegen als Ionen hauptsächlich H^+ und Cl^- vor.

Falsch. H^+ -Ionen kommen in Wasser nicht frei vor, weil sie sofort mit H_2O zu H_3O^+ reagieren.

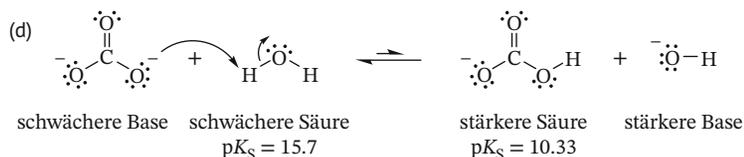
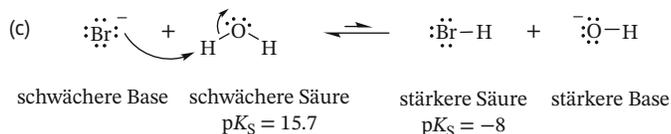
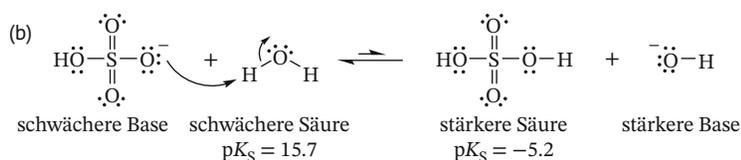
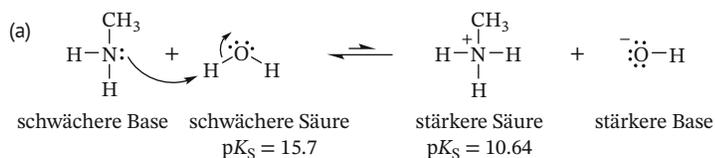
24. Säure-Base-Reaktionen finden nur in wässriger Lösung statt.

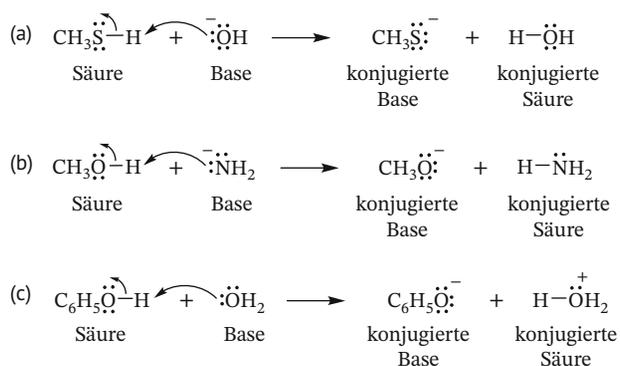
Falsch. Säure-Base-Reaktionen sind entweder Protonenübertragungen oder – im Fall der Lewis-Säuren und -Basen – Elektronenpaarübertragungen und sind keineswegs auf Reaktionen in wässriger Lösung beschränkt. Sie können auch in organischen Lösungsmitteln oder sogar in der Gasphase stattfinden.

Aufgaben

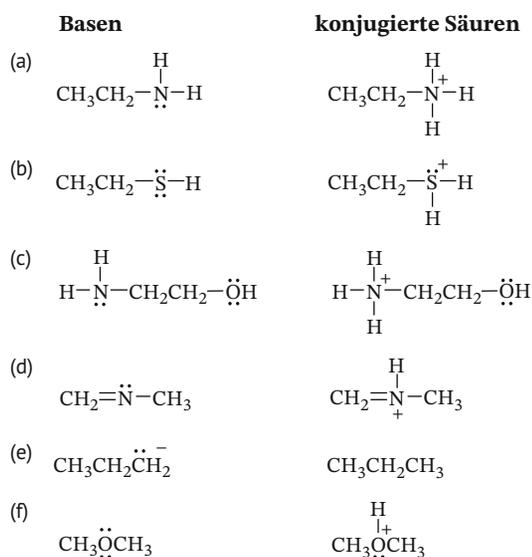
Arrhenius-Säuren und -Basen

2.1 Alle Verbindungen in dieser Aufgabe verhalten sich in Wasser wie Basen; sie nehmen also ein Proton vom Wasser auf. Alle Gleichgewichte liegen auf der linken Seite.

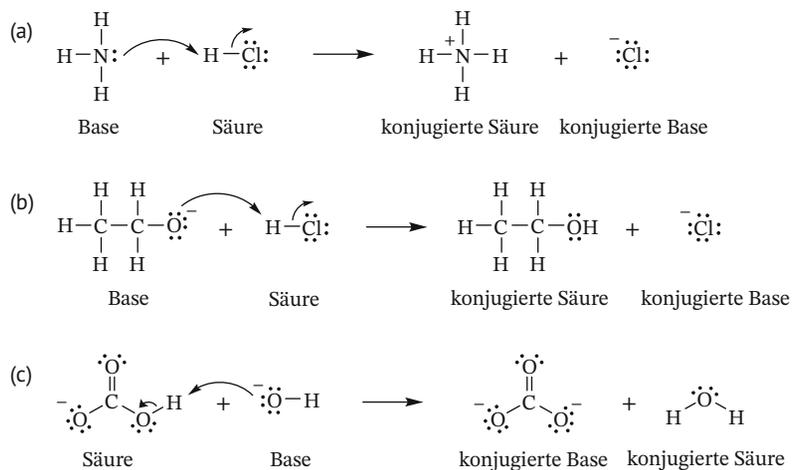


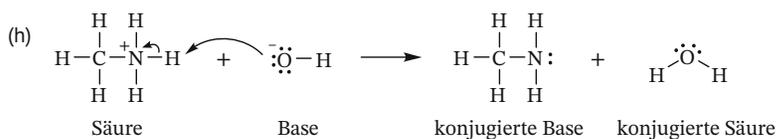
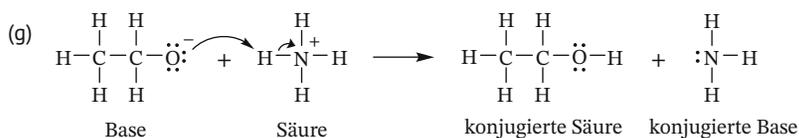
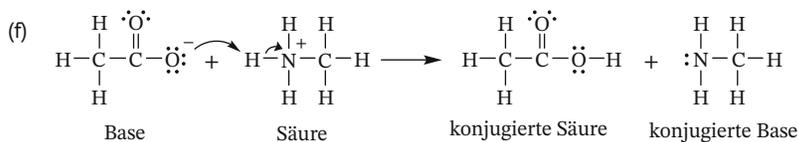
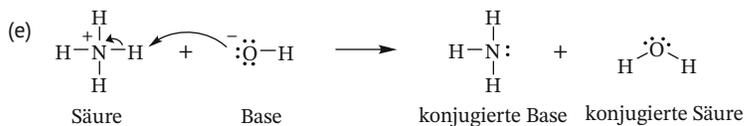
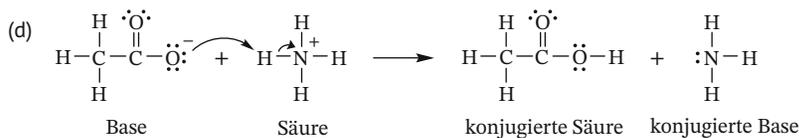


2.3 Da hier nach den konjugierten Säuren gefragt ist, müssen die dargestellten Verbindungen offensichtlich als Basen (als Protonenakzeptoren) wirken. Basen müssen ein freies Elektronenpaar enthalten, das das Proton aufnehmen kann.

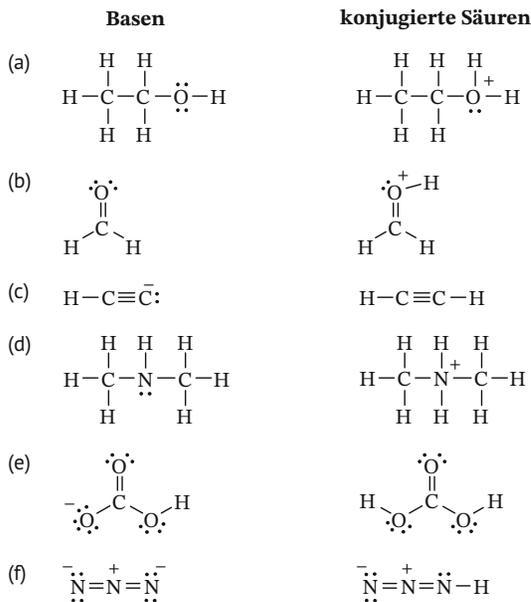


2.4





2.5



2.6 Um festzulegen, welches das acideste Proton ist, müssen Sie bestimmen, welche Deprotonierung zur stabilsten konjugierten Base führt.

(a) Aus Symmetriegründen sind die Wasserstoffatome der beiden Methylgruppen (CH_3) äquivalent, unterscheiden sich aber von den H-Atomen der CH_2 -Gruppen.