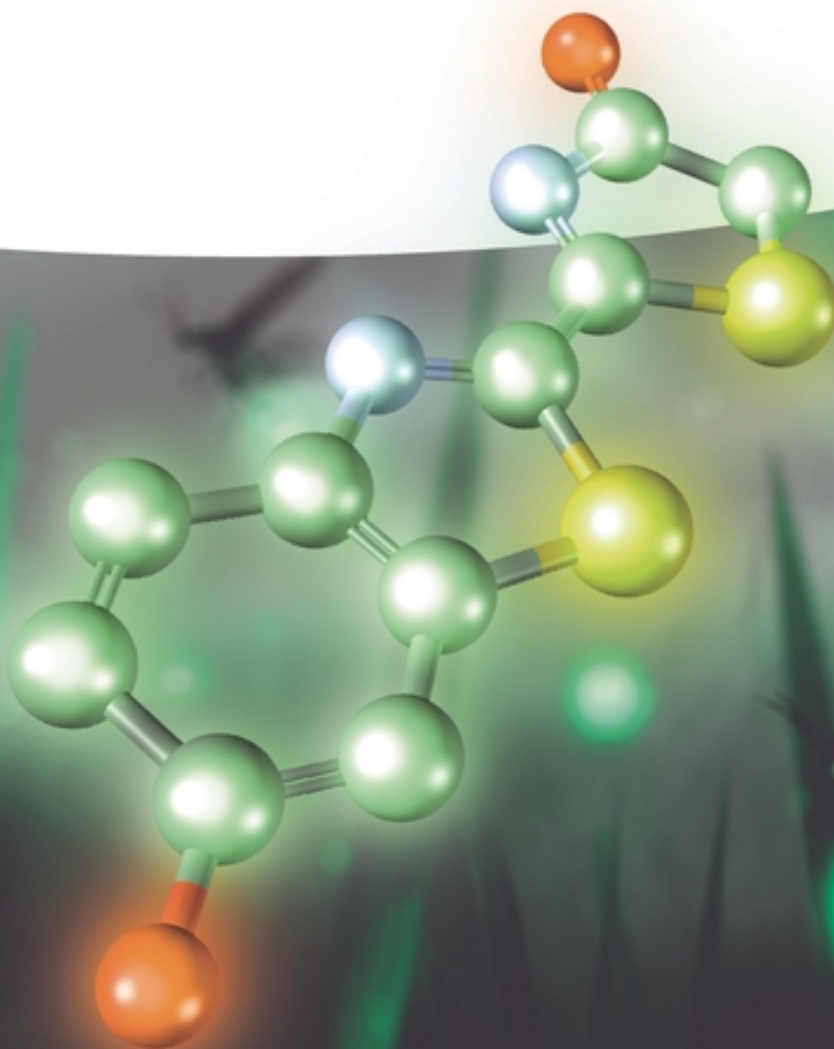


Neil E. Schore

Arbeitsbuch

Organische Chemie

Sechste Auflage



Beachten Sie bitte auch weitere interessante Titel zu diesem Thema

Vollhardt, K. Peter C., Schore, Neil E.

Organische Chemie

Lehrbuch

6. Auflage

2020

ISBN: 978-3-527-34582-3

Atkins, P.W., de Paula, J., Smith, D.

Kurzlehrbuch Physikalische Chemie

Set aus Lehrbuch und Arbeitsbuch

2020

ISBN: 978-3-527-34394-2

Lee, F., Brown, W. H., Poon, T.

Einführung in die Organische Chemie

Aufgaben und Lösungen

2020

ISBN: 978-3-527-34675-2

Alle Titel auch in elektronischen Formaten erhältlich

Organische Chemie

Arbeitsbuch

Neil E. Schore

Übersetzt von Kathrin-M. Roy

6. Auflage

WILEY-VCH

Titel der Originalausgabe:

Study Guide and Solutions Manual for Organic Chemistry Structure and Function 8e
Erschienen im Verlag W. H. Freeman and Company, USA
Copyright© 2018, 2014, 2011, 2007: W. H. Freeman and Company Alle Rechte vorbehalten.

Study Guide and Solutions Manual for Organic Chemistry Structure and Function 8e

First published in the United States by W.H. Freeman and Company

Copyright© 2018, 2014, 2011, 2007 by W.H. Freeman and Company

All rights reserved.

Autor

Prof. Dr. Neil E. Schore

Department of Chemistry

University of California

Davis, CA 95616

USA

Übersetzerin

Dr. Kathrin-M. Roy

Titelbild

Grafik-Design Schulz

Cover credit

Shutterstock 1172936455/Fer Gregory

(Glowing Firefly on a Grass Field at Night)

6. Auflage

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>.

© 2020 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 Datenverarbeitungsmaschinen, 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.

Print ISBN 978-3-527-34583-0

ePDF ISBN 978-3-527-82117-4

ePub ISBN 978-3-527-82115-0

Umschlaggestaltung Grafik-Design Schulz

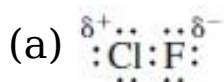
Satz le-tex publishing services GmbH

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

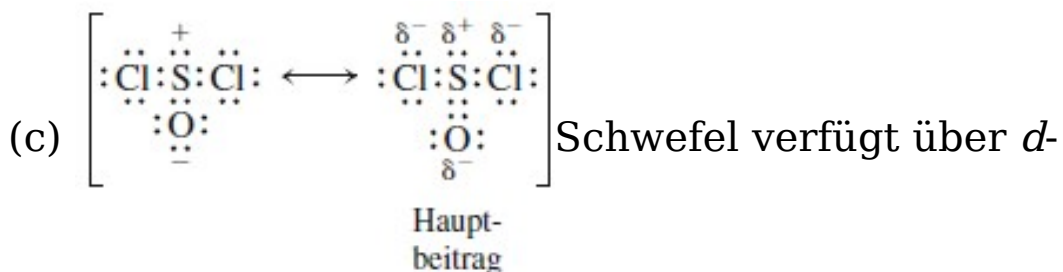
1

Struktur und Bindung organischer Moleküle

1.25 (und 1.26, siehe unten)

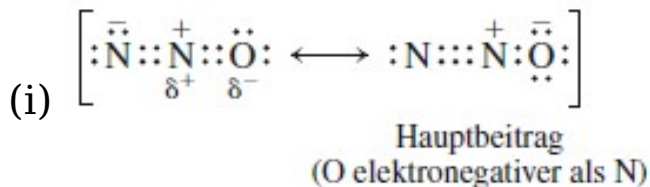
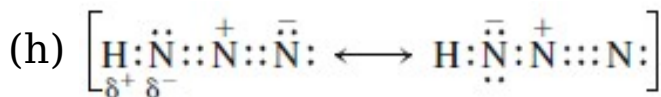
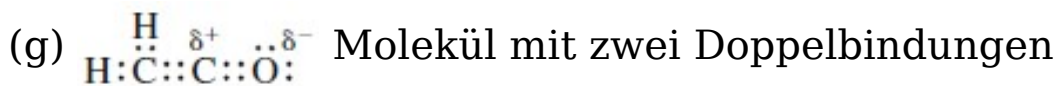
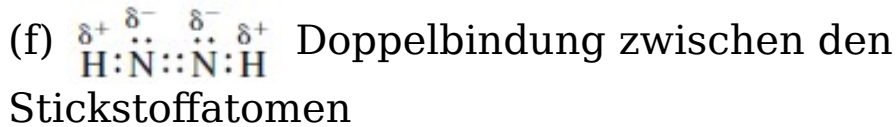
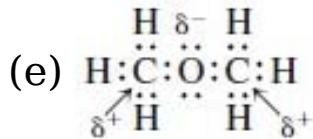
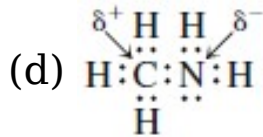


(b) $\overset{\delta^-}{\text{Br}} \text{---} \overset{\delta^+}{\text{C}} \text{---} \overset{\delta^-}{\text{N}}$ Die Dreifachbindung liefert die notwendigen Oktetts am C- und am N-Atom.



Orbitale und kann daher ein **fünftes** Elektronenpaar in die Valenzschale aufnehmen.

Gegeben sind die Längen der S-O-Einfachbindung (in CH₃SOH) mit 166 pm und der S=O-Doppelbindung (in SO₂) mit 143 pm. Die Länge der S-O-Bindung in SOCl₂ entspricht der in SO₂, was nahelegt, dass die Lewis-Formel mit der S=O-Doppelbindung und einem erweiterten Oktett am Schwefelatom die beste ist. Daraus können Sie schlussfolgern, dass bei Elementen der dritten Reihe des Periodensystems und darunter erweiterte Oktetts mit fünf oder mehr Elektronenpaaren in einigen Fällen den Hauptbeitrag zum Resonanzhybrid liefern.



1.26

Die Angaben δ^+ und δ^- stehen in den Lösungen zu Übung 1.25 über oder unter den zugehörigen Atomen. Auf der Basis der Elektronegativitäten im Periodensystem wird in jeder polaren Bindung das elektropositivere Atom mit δ^+ und das elektronegativere Atom mit δ^- bezeichnet.

1.27

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

(b) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{C}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}^-$ Ein *Carbanion*. C hat ein Oktett und die Ladung -1.

(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 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) $\begin{array}{c} \text{H} \ \text{H} \\ \vdots \ \vdots \\ \text{H}:\text{C}:\text{N}^+:\text{H} \\ \vdots \ \vdots \\ \text{H} \ \text{H} \end{array}$ Das Methylammonium-Kation ist das Produkt von $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}^+$. Zum Vergleich: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$.

(f) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{C}:\text{O}^- \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$ Das Methoxid-Ion entsteht durch Deprotonierung 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 ist ein neutrales, an zwei andere Atome gebundenes Kohlenstoffatom und hat nur ein Elektronensextett.

(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“ einer Reaktion entstehen und rasch zu anderen, stabileren Verbindungen weiterreagieren.

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

1.28

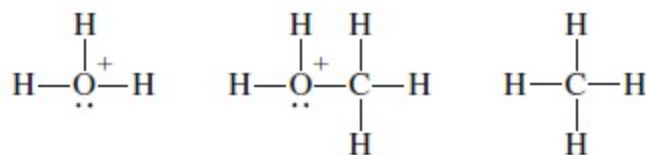
Wie fängt man an? Schauen Sie sich jedes Atom an, und vergleichen Sie das Bindungsmuster mit einfacheren Strukturen, die Ihnen vertrauter sind. Zählen Sie die Bindungen. Zählen Sie die Elektronen. Diese Übung erleichtert Ihnen später, ähnliche Situationen zu erkennen (z. B. in Prüfungen). Ordnen Sie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

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

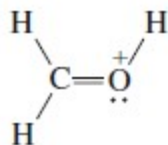
$$\begin{aligned} \text{Valenz-}e^- \text{ an O} &= [(\text{Hälfte der gemeinsamen } e^- \text{ in Bindungen}) + (\text{freie } e^-)] \\ &= 6 - [3 + 2] = +1 \end{aligned}$$

Das Sauerstoffatom der Verbindung in dieser Übung ist analog.

Das Kohlenstoffatom hat vier Bindungen genau wie in Methan - eine „normale“ neutrale Anordnung. Damit erhalten wir, ausgehend von den Modellverbindungen rechts und links, die in der Mitte gezeigte Lösung.



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

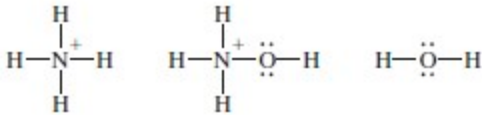


(c) Ein neues System, aber nicht schwierig. Da Sie keine einfachere Einheit zum Vergleich haben, müssen Sie nur rechnen:

$$\begin{aligned}
 \text{Valenz-}e^- \text{ an C} &= [(\text{Hälfte der gemeinsamen } e^- \text{ in Bindungen}) + (\text{freie } e^-)] \\
 &= 4 - [3 + 2] = -1
 \end{aligned}$$

Das ist ein Kohlenstoff-Anion oder Carbanion. Es ist isoelektronisch mit neutralem Ammoniak und dem positiv geladenen Hydronium-Ion, d. h., alle haben die gleiche Zahl von Elektronen um das Zentralatom (fünf, zur formalen Ladungsbestimmung).

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

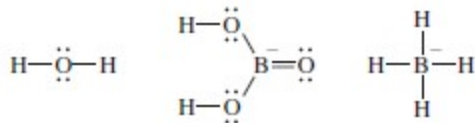


Die Verbindung ist das Hydroxylammonium-Ion.

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

$$\begin{aligned}
 \text{Valenz-}e^- \text{ an B} &= [(\text{H\u00e4lfte der gemeinsamen } e^- \text{ in Bindungen)} + (\text{freie } e^-)] \\
 &= 3 - [4 + 0] = -1
 \end{aligned}$$

Damit erhalten wir die L\u00f6sung (unten, Mitte)



(f) Die Sauerstoffatome sind die gleichen wie in Wasser, das ist nicht schwierig. Das Stickstoffatom ist ungew\u00f6hnlich: Mit zwei Bindungen und einem freien Elektronenpaar hat es keine vertrauten Analoga. Wir m\u00fcssen also rechnen:

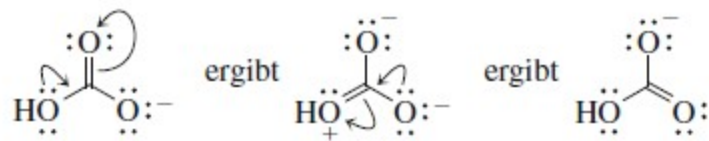
$$\begin{aligned}
 \text{Valenz-}e^- \text{ an N} &= [(\text{H\u00e4lfte der gemeinsamen } e^- \text{ in Bindungen)} + (\text{freie } e^-)] \\
 &= 5 - [2 + 2] = +1
 \end{aligned}$$

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

1.29

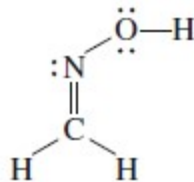
(a)

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

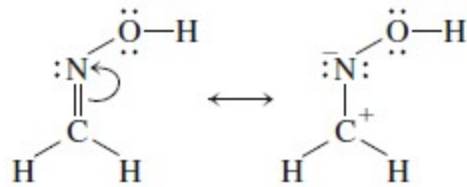


(iii) In allen drei Lewis-Formeln hat jedes große Atom ein Oktett. In der mittleren Formel gibt es aber drei geladene Atome und zwei Fälle von Plus-Minus-Ladungstrennung, sie dürfte daher kaum zum Resonanzhybrid beitragen. Die erste und die dritte Formel haben nur ein geladenes Atom und liefern die Hauptbeiträge.

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

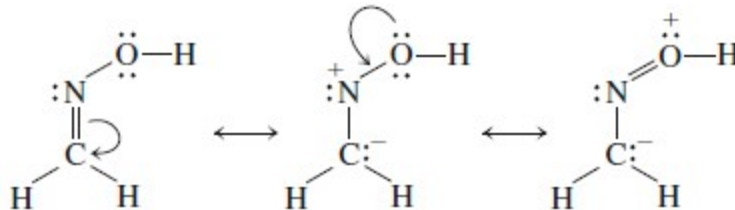


Alle Atome sind neutral, wir können daher die Elektronenpaare auf mehrere Arten verschieben und uns das Ergebnis ansehen. Wir beginnen damit, ein Elektronenpaar der Doppelbindung zu verschieben. Wohin? Egal - *verschieben Sie es einfach und schauen Sie sich das Ergebnis an!* Wenn es vernünftig ist, gut. Wenn nicht, dann eben nicht. Verschieben Sie also das Elektronenpaar zum Stickstoffatom:



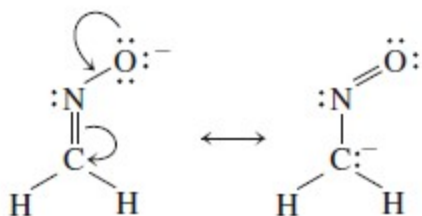
Nun, zumindest befindet sich die negative Ladung am elektronegativeren Atom (N). Wir haben aber entgegengesetzte Ladungen getrennt und das Oktett am Kohlenstoffatom aufgegeben, sodass ein wesentlicher Beitrag dieser neuen Resonanzformel eher unwahrscheinlich ist.

Was, wenn wir die Elektronen in die andere Richtung verschieben? Das Ergebnis ist wirklich unmöglich: Das Stickstoffatom hat sein Oktett verloren und eine positive Ladung erhalten. Wir können aber ein freies Elektronenpaar vom Sauerstoffatom für eine Doppelbindung zum Stickstoffatom verwenden, das damit wieder sein Oktett erhält:



Bisher haben wir nichts Brauchbares. Resonanzformeln zeichnen zu können, die nicht die Bindungsregeln verletzen (wie das Überschreiten der Oktettregel), bedeutet nicht, dass dabei etwas Vernünftiges herauskommt. Die ursprüngliche Lewis-Formel, in der alle Atome neutral sind, gibt diese Verbindung am besten wieder. Der Beitrag der übrigen Resonanzformeln ist nur marginal.

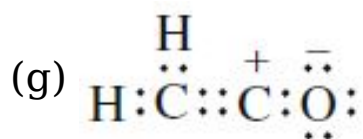
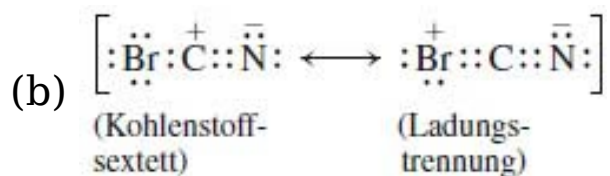
(c) Nun haben wir ein negativ geladenes Atom. Schieben Sie die Elektronen von ihm weg:



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

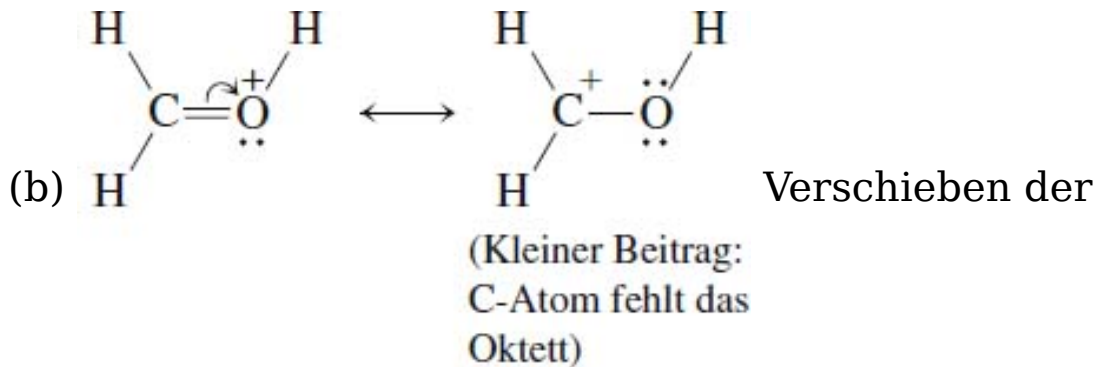
1.30

Zu den Übungen 1.25(c), (h) und (i) sind bereits Resonanzformeln angegeben. Zwei andere Verbindungen haben weitere Resonanzformeln (siehe unten), die aber aus den genannten Gründen weniger gut sind als die in der Lösung zu Übung 1.25 angegebenen.

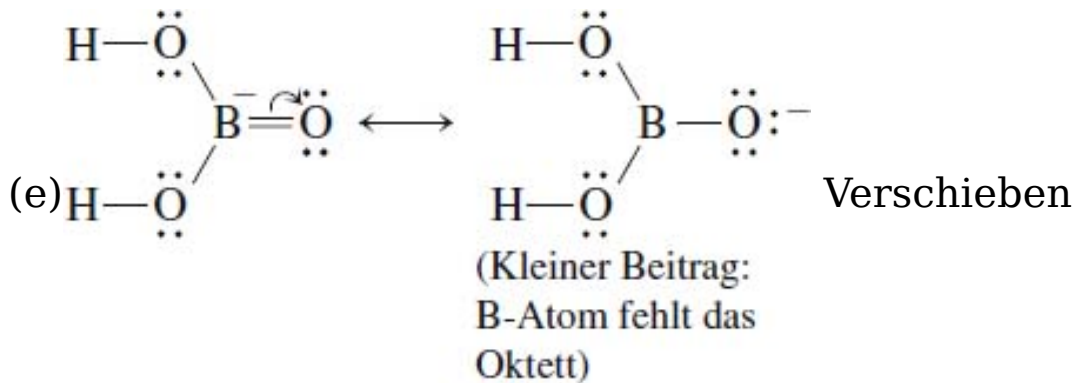


Resonanzformeln lassen sich für die Unteraufgaben 1.28(b), (e) und (f) zeichnen. Bedenken Sie bei (b) und (e), dass sich für eine Struktur mit Mehrfachbindung immer eine Resonanzformel zeichnen lässt, auch wenn diese nicht unbedingt einen Hauptbeitrag liefert. Für (f) können Sie

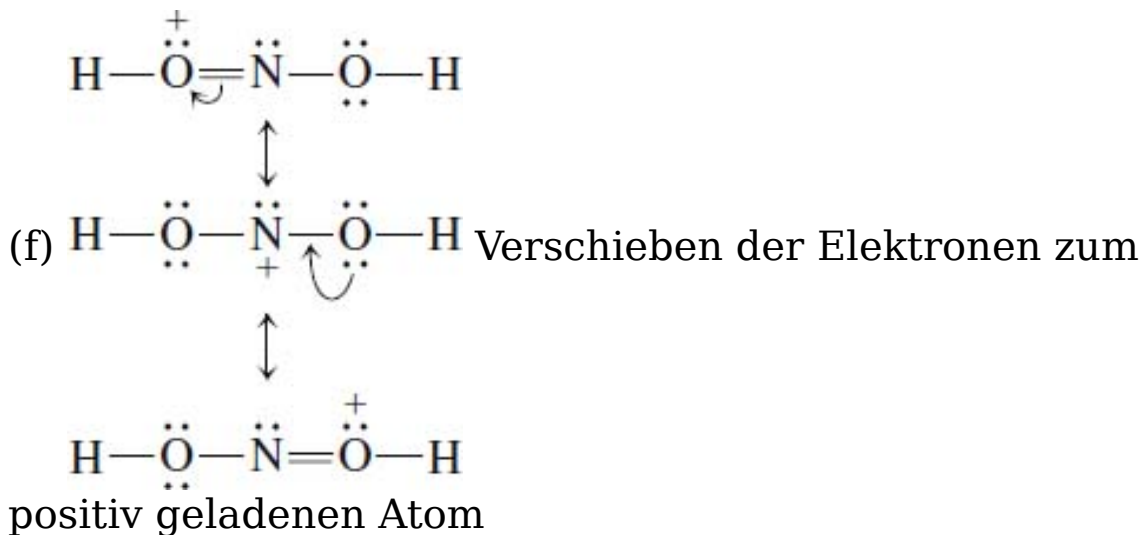
eine Resonanzformel zeichnen, indem ein benachbartes freies Elektronenpaar zum positiv geladenen Atom verschoben wird, solange dessen Valenzbeschränkungen das erlauben. (Warum geht das beim Tetramethoxyammonium-Ion nicht?)



Elektronen zum positiv geladenen Atom

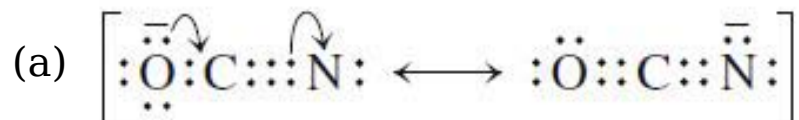


der Elektronen vom negativ geladenen Atom weg

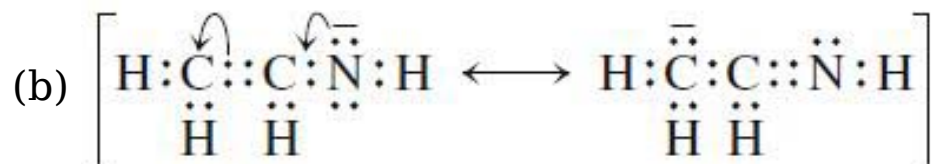


1.31

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

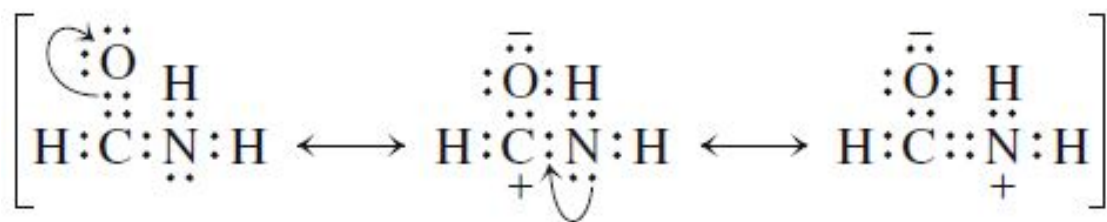


(Hauptbeitrag (negative Ladung bevorzugt am elektronegativeren Atom: Sauerstoff))



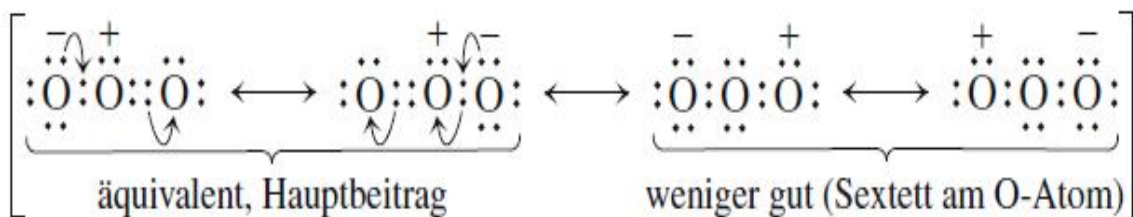
Hauptbeitrag (negative Ladung bevorzugt am elektronegativeren Atom: Stickstoff)

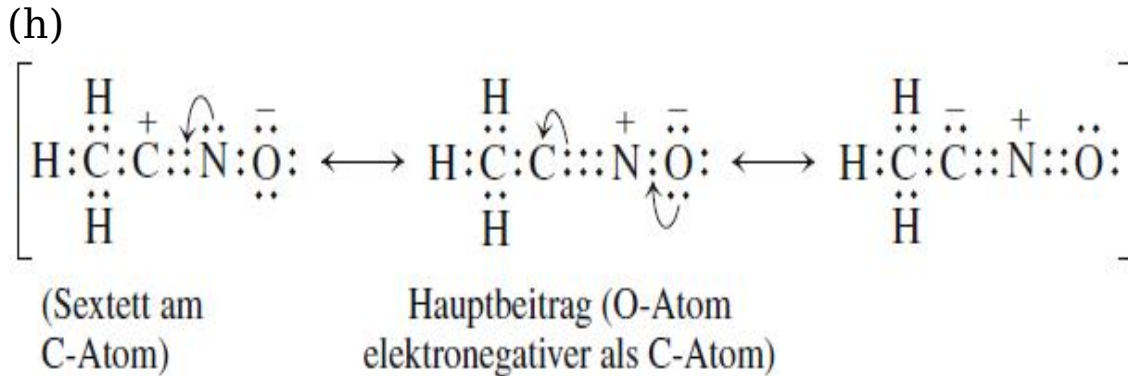
(c)



Hauptbeitrag (keine Ladungstrennung)

(d)





1.32

Berücksichtigen Sie die Regeln für die Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung (VSEPR). Zu Beginn können Sie die Geometrie der Elektronengruppe und hierüber die Hybridisierung bestimmen. Die Molekülgeometrie erkennen Sie schließlich anhand der Atomanordnung, die dieser Hybridisierung entspricht. Beachten Sie, dass Doppel- und Dreifachbindungen als einfache Elektronengruppen zählen. Ein freies Elektronenpaar, das in der einen Resonanzformel vorhanden ist, in einer anderen aber Teil einer Mehrfachbindung wird, muss sich demzufolge in einem p -Orbital befinden; hinsichtlich Hybridisierung oder geometrischer Anordnung *zählt es nicht als Elektronengruppe*.

Kurzer Hinweis: Eine einfache Methode, die Hybridisierung und damit die Geometrie um ein Atom zu bestimmen, besteht darin, die Resonanzformel zu verwenden, in der das betreffende Atom die höchste Bindungsordnung hat (dreifach \rightarrow doppel \rightarrow einfach). Achten Sie aber darauf, das Oktett um ein Atom der zweiten Reihe nicht zu überschreiten!

(a) Das Kohlenstoffatom hat in der ersten Resonanzformel eine Dreifachbindung und muss sp -hybridisiert sein. Es hat lineare Anordnung.

(b) Alle drei inneren Atome haben in mindestens einer Resonanzformel eine Doppelbindung und müssen sp^2 -hybridisiert sein. Die Kohlenstoffatome sind trigonal-planar, die Geometrie am Stickstoffatom ist gewinkelt mit einem freien Elektronenpaar in einem sp^2 -Orbital.

(c) Sowohl das C- als auch das N-Atom ist in mindestens einer Resonanzformel doppelt gebunden und muss daher sp^2 -hybridisiert sein. Beide sind trigonal planar. **Anmerkung:** Vermeiden Sie einen häufigen Fehler, der darin besteht, das Stickstoffatom in den ersten beiden Resonanzformeln als an drei andere Atome gebunden und mit einem freien Elektronenpaar zu betrachten und anzunehmen, es sei sp^3 -hybridisiert wie in Ammoniak, NH_3 . *Diese Schlussfolgerung ist falsch!* Wie die dritte Resonanzformel zeigt, muss sich das freie Elektronenpaar in einem p -Orbital befinden, um zu einer C=N-Doppelbindung delokalisieren zu können.

(d) Das mittlere Sauerstoffatom ist in den beiden ersten Resonanzformeln doppelt gebunden. Es ist sp^2 -hybridisiert mit einem freien Elektronenpaar und hat gewinkelte Anordnung.

(e) Alle drei Kohlenstoffatome haben in einer oder beiden Resonanzformen eine Doppelbindung. Alle sind sp^2 -hybridisiert und trigonal-planar.

(f) ClO_2^- ist das Chlorit-Ion; sein mittleres Atom, Cl, ist ein Element der dritten Reihe im Periodensystem und kann daher Oktett-Erweiterung aufweisen. Alle drei Resonanzformeln zeigen vier Elektronengruppen, was an eine tetraedrische Anordnung der Elektronengruppen mit sp^2 -Hybridisierung denken lässt. Tatsächlich ist eigentliche Geometrie gewinkelt, wobei der Bindungswinkel von 111° dem idealen

Tetraederwinkel recht nahe kommt. Aus Aufgabe 1.31 wissen wir jedoch, dass die Bindungslängen für eine Beschaffenheit zwischen Einzel- und Doppelbindung sprechen. Für die erweiterten Oktetts in den beiden Resonanzformeln mit Doppelbindungen scheint die Beteiligung eines d -Orbitals am Cl-Atom erforderlich zu sein.

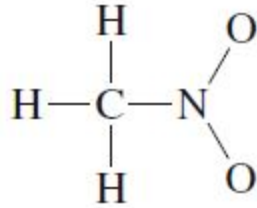
Fazit: Es ist bekannt, dass Elemente ab der dritten Periode nicht immer "die Regeln einhalten". Diese Atome sind größer, sie bilden längere Bindungen, und die Hybridisierungen, die zur Unterbringung der erweiterten Oktetts genutzt werden, sind bei Beteiligung freier Elektronenpaare nicht immer eindeutig, selbst wenn die geometrische Anordnung mit den Erwartungen der VSEPR übereinzustimmen scheint.

(g) Alle drei Nichtwasserstoffatome haben zumindest einmal eine Doppelbindung, daher sind alle sp^2 -hybridisiert. C und N sind trigonal-planar, am O ist die Anordnung gewinkelt mit einem freien Elektronenpaar in einem sp^2 -Orbital.

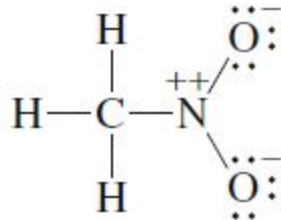
(h) Das links stehende Kohlenstoffatom hat vier Einfachbindungen, es ist sp^3 -hybridisiert und tetraedrisch. Das mittlere C- und das N-Atom sind in der mittleren Struktur dreifach gebunden und demzufolge sp -hybridisiert und linear.

1.33

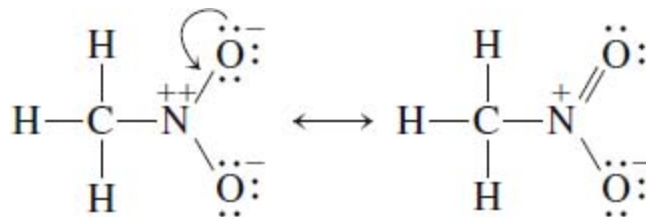
Beachten Sie vor Beginn, dass die Aufgabenstellung angibt, wie die Atome verknüpft sind: Beide Verbindungen haben zwei N-O-Bindungen, daher steht das N-Atom bei Nitromethan in der Mitte. Wir beginnen mit den σ -Bindungen:



Die Valenzschalen des Kohlenstoffatoms und der Wasserstoffatome sind damit besetzt, aber dem Stickstoffatom und den Sauerstoffatomen fehlen Elektronen. Wir haben aber 24 Elektronen zur Verfügung (3 von den H-Atomen + 4 von C + 5 von N + 12 von den O-Atomen), davon sind erst 12 in den 6 Bindungen verbraucht. Wir können die übrigen 12 verwenden, um an jedes O-Atom drei freie Elektronenpaare anzufügen. Danach benennen wir die formalen Ladungen an den Atomen:

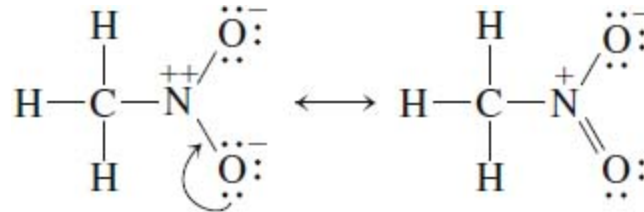


Das ist eine „erlaubte“ Lewis-Formel, wir haben keine Regeln verletzt und die O-Atome haben Oktetts erhalten, allerdings hat das N-Atom nur ein Sextett und die Ladung 2+. Lässt sich das verbessern? Wir verschieben ein Elektronenpaar vom negativen zum positiven Atom und sehen uns das Ergebnis an.

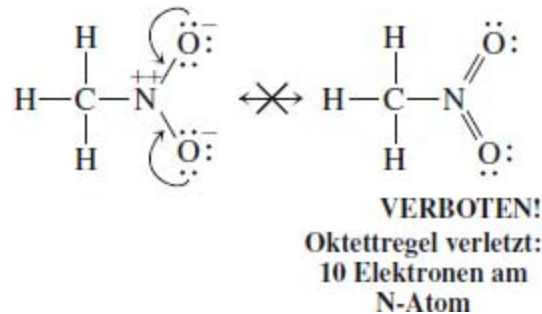


Schon besser: N hat nun ebenfalls ein Oktett. Wir hätten natürlich auch ein Elektronenpaar vom anderen

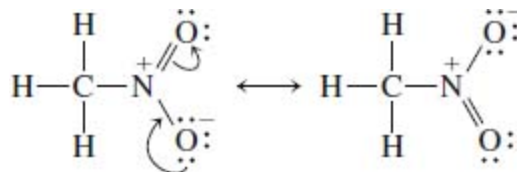
Sauerstoffatom verschieben können. Das Ergebnis ist das gleiche wie eben, nur die N-O-Einfachbindung und die N=O-Doppelbindung sowie die zugehörige negative Ladung sind vertauscht:



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

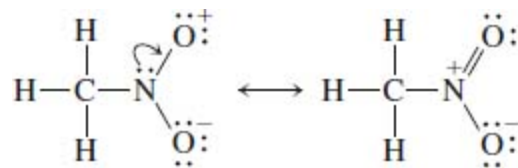


Die beiden besten Strukturen sind demnach die oben erhaltenen mit Oktetts an allen Nichtwasserstoffatomen und einem Ladungspaar. Die Pfeile darunter kennzeichnen die Verschiebung der Elektronenpaare beim Übergang von einer Struktur zur anderen:



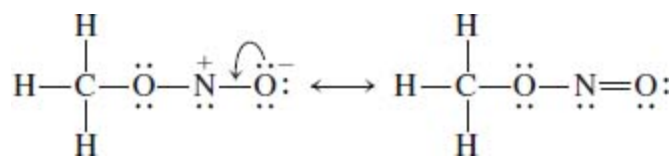
Da die beiden Formeln gleich sind, ist ihr Beitrag zum Resonanzhybrid gleich groß. Die N-O-Bindungen sind polar, wobei N die positive Gesamtladung trägt und die negative Ladung je zur Hälfte auf die beiden O-Atome verteilt ist.

Sie fragen sich vielleicht, was geschehen wäre, wenn man zu Beginn dieser Übung zunächst eins der übrigen Elektronenpaare am N-Atom platziert hätte, anstatt alle auf die Sauerstoffatome zu verteilen? Gute Frage! In unserer Ausgangsstruktur (unten, links) hätten dann das N-Atom und eins der O-Atome ein Oktett, aber das andere O-Atom hätte ein Sextett. Durch Verschieben des freien Elektronenpaars vom N-zum elektronenarmen O-Atom gelangen wir zur gleichen Endstrukturen wie oben:



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

Betrachten wir nun Methylnitrit. Wir gehen genauso vor und beginnen nur mit Einfachbindungen, danach fügen wir die übrigen Elektronen als freie Elektronenpaare beliebig an, wobei wir nur darauf achten, die Oktettregel nicht zu verletzen. Ein Ergebnis ist die Struktur unten links, sie enthält ein stark elektronenarmes N-Atom, wie wir es zunächst auch bei Nitromethan erhalten haben. Wir „stabilisieren“ es auf die gleiche Weise, indem wir ein Elektronenpaar vom negativ geladenen endständigen O-Atom nach „innen“ verschieben:

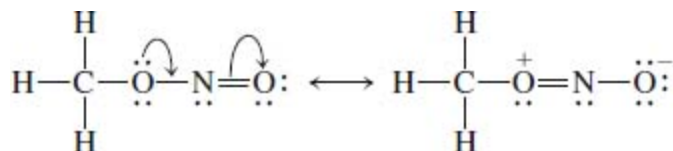


Das sieht gut aus: Alle Nichtwasserstoffatome haben Oktetts und sind ungeladen. Gibt es noch andere vernünftige Resonanzformeln? Im Lehrbuch gibt es ein allgemeines Muster für Verbindungen, in denen ein Atom

mit mindestens einem freien Elektronenpaar an eins von zwei Atomen gebunden ist, die über eine Mehrfachbindung verknüpfte sind. Man verschiebt das freie Elektronenpaar nach „innen“ und eine π -Bindung nach „außen“:



Durch Anwenden dieser Vorgehensweise auf Methylnitrit erhalten wir



Das Ergebnis ist die zweitbeste Resonanzformel und bezüglich der Oktetts in Ordnung. Da aber die Ladungen getrennt sind, ist ihr Resonanzbeitrag kleiner als der der linken Lewis-Formel. Das Resonanzhybrid wird eher der linken Struktur mit zwei nicht äquivalenten N-O-Bindungen gleichen. Der Beitrag der rechten Struktur ist zwar klein, macht aber die endständige N-O-Bindung zur polarsten des Moleküls, wobei O das negative Ende bildet.

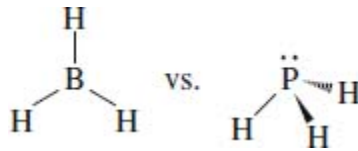
Für die Lewis-Strukturen und die Resonanzformeln, die wir erhalten haben, spricht auch, dass die N-O-Bindungen in CH_3ONO unterschiedlich lang sind: 142 pm für die $\text{CH}_3\text{O}-\text{NO}$ -Bindung und 117 pm für die $\text{CH}_3\text{ON}=\text{O}$ -Bindung. In CH_3NO_2 sind sie dagegen mit 122 pm gleich lang. Der Wert liegt zwischen den Werten für Einfach- und Doppelbindung, entspricht aber mehr einer Doppelals einer Einfachbindung. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die zusätzliche Coulomb-Anziehung zwischen dem positiven Stickstoffatom und den partiell negativen Sauerstoffatomen.

1.34

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

Chlorid-Ion $:\ddot{\text{Cl}}:^-$ (acht Elektronen, negativ geladen)

(b) Boran ist planar (6 e⁻ um B), Phosphan dagegen pyramidal (8 e⁻ um P wie beim N-Atom in Ammoniak):



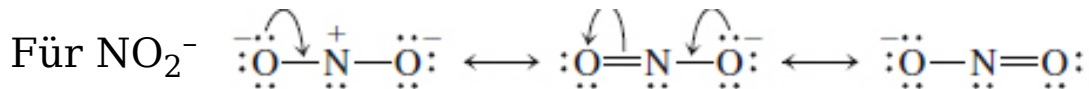
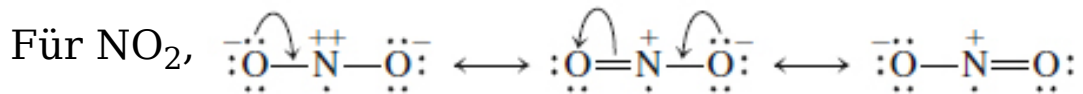
(c) CF₄ ist tetraedrisch, dagegen ist BrF₄⁻ mit *acht* Elektronenpaaren um das Br-Atom und freien Elektronenpaaren über und unter dem Br-Atom quadratischplanar. Für diese Antwort brauchen wir nur das Elektronenabstoßungsmodell VSEPR. Es ist *nicht notwendig*, zuerst die Hybridisierung herauszufinden.



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

Stickstoffdioxid enthält 17 Valenzelektronen (6 von jedem O- und 5 vom N-Atom), im Nitrit-Ion sind es 18 (das zusätzliche Elektron ergibt die Ladung-1). Das N-Atom steht in der Mitte, damit haben wir O-N-O (4 Elektronen in σ -Bindungen). In beiden Verbindungen können wir an die Sauerstoffatome 12 der übrigen Elektronen als freie Elektronenpaare anfügen. Das letzte Elektron (für NO₂) bzw. die letzten beiden Elektronen (für NO₂⁻) lassen sich am N-Atom

unterbringen, 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. Beiden Lewis-Formeln fehlt das Oktett am Stickstoffatom, sie können aber durch Resonanzdelokalisierung eines Elektronenpaars vom Sauerstoff zum Stickstoffatom verbessert werden:

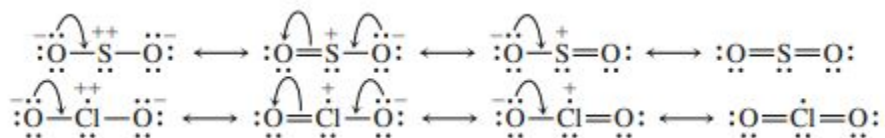


Damit hat das Stickstoffatom nun 7 Valenzelektronen in NO_2 und 8 in NO_2^- . Wie sieht es mit der Geometrie aus? Beginnen wir mit NO_2^- , weil alle seine Elektronen gepaart sind und sich das Elektronenpaarabstoßungsmodell VSEPR direkt anwenden lässt. Das mittlere N-Atom ist von zwei σ -Bindungspaaren und einem freien Elektronenpaar umgeben (π -Elektronen werden im Elektronenabstoßungsmodell nicht berücksichtigt), und drei Paare führen zu einer gebogenen Geometrie (die sich durch sp^2 -Hybridisierung erklären lässt, wenn man will). Tatsächlich beträgt der O-N-O-Bindungswinkel in Nitrit 115° . Er ist etwas kleiner als der Sollwinkel von 120° für eine trigonal-planare Struktur, weil das freie Elektronenpaar, das sich nur an einem Atom befindet, größere Abstoßung ausübt als die bindenden Paare, sodass der Bindungswinkel etwas kleiner wird. Wir betrachten nun Stickstoffdioxid. Das N-Atom trägt jetzt ein einzelnes nichtbindendes Elektron anstelle eines freien Elektronenpaars. Da ein Elektron weniger Abstoßung ausübt als zwei, können wir vorhersagen, dass der O-N-O-Bindungswinkel in Stickstoffdioxid größer sein sollte als in Nitrit. Ihre Informationen reichen aber nicht aus, um anzugeben, wie viel größer

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

Es wird Sie zweifellos interessieren, dass Stickstoffdioxid ein wesentlicher Bestandteil im Smog von Großstädten ist. Das giftige, übel riechende bräunliche Gas ist zum großen Teil ursächlich für den unverwechselbaren Charakter smoghaltiger Luft.

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



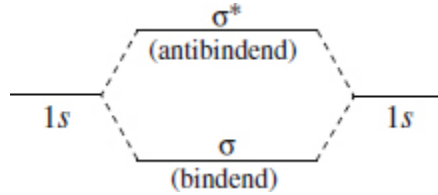
Die beiden Strukturen ganz rechts haben erweiterte Valenzschalen (größer als Oktetts), was bei Atomen der dritten Reihe in Ordnung ist.

Auf der Basis des Elektronenabstoßungsmodells hätten SO_2 und ClO_2 wegen des freien Elektronenpaares am S-Atom bzw. des freien Elektronenpaares + des einzelnen ungepaarten Elektrons am Cl-Atom gebogene Strukturen. Der tatsächliche Bindungswinkel beträgt in SO_2 129° und in ClO_2 116° , der Unterschied ist auf die zusätzliche Abstoßung durch das dritte nichtbindende Elektron am Cl-Atom zurückzuführen.

Ungeachtet der Tatsache, dass ClO_2 übel riechend und giftig ist und zur Explosion neigt, wird es als wichtige Industriechemikalie in der Papierherstellung zum Bleichen von Zellstoff verwendet. Sicherheitshalber wird es direkt vor der Verwendung hergestellt und muss nicht gelagert werden.

1.35

(a) Die Molekülorbitale erhält man wie folgt:



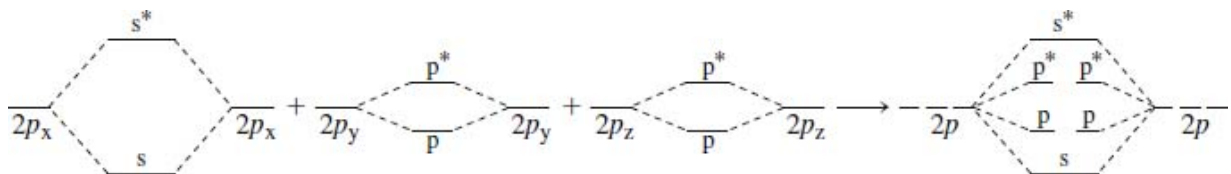
Daraus resultieren Elektronenkonfigurationen für H_2 (σ)² mit zwei bindenden Elektronen und für H_2^+ (σ)¹ mit einem bindenden Elektron. Folglich hat H_2 die stärkere Bindung.

(b) Wie in Übung 1.14.

(c) und (d) Wir erstellen auf analoge Weise ein Orbitaldiagramm. Wie fangen wir an? Zunächst müssen wir feststellen, welche der im Kapitel besprochenen Orbitale wir berücksichtigen müssen und welche nicht. Bei Molekülen mit Mehrfachbindungen und mehreren Atomen, z. B. Ethen und Ethin (siehe Abb. 1.21, Lehrbuch), müssen wir Hybridorbitale heranziehen, weil wir sie zur Klärung der geometrischen Anordnung brauchen. Da bei *zweiatomigen* Molekülen wie O_2 und N_2 aber keine „Geometrie“ zu klären ist, erfüllt die Orbitalhybridisierung keinen Zweck und wir können von einfachen Atomorbitalen ausgehen. Das macht das Ganze leichter! Außerdem stellen wir fest, dass die 1s- und 2s-Orbitale von N und O vollständig besetzt sind. In solchen Fällen ist es üblich, die s-Orbitale zu ignorieren, weil ihre Überlappung 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 jedes Atoms berücksichtigen, weil sie als einzige *teilweise* besetzt sind. Entsprechend Abb. 1.21

kann man sich die endständige Überlappung (σ -Bindung) der einander zugewandten p_x -Orbitale (eins an jedem Atom) und die seitliche Überlappung (π -Bindung) der übrigen p -Orbitale (zwei an jedem Atom, p_y und p_z) vorstellen.

Das vollständige Molekülorbital-Diagramm enthält demzufolge drei Gruppen von Orbitalwechselwirkungen, die nachstehend separat und - ganz rechts - kombiniert dargestellt sind. Zuerst ist die endständige (σ -)Überlappung der p_x -Orbitale gezeigt, die zu σ - und σ^* -Orbitalen (bindend bzw. antibindend) führt. Danach folgen die beiden π -Überlappungen der p_y - und p_z -Orbitalpaare, die zwei Sätze von π - bzw. π^* -Orbitalen ergeben. Da die σ -Überlappung im Allgemeinen besser ist als die π -Überlappung, ist der Energieabstand zwischen σ - und σ^* -Orbital in den hier gezeigten Diagrammen größer als der zwischen π - und π^* -Orbital - nach Abb. 1.12 hängt der Energieunterschied zwischen Atom- und Molekülorbitalen mit der Stärke der Bindung zusammen - und entspricht der Energieänderung beim Übergang der Atome zum Molekül. (Weitergehende theoretische Analysen lassen erkennen, dass die tatsächliche Anordnung der Orbitalenergien nicht bei jedem zweiatomigen Molekül der zweiten Reihe ganz so ist wie hier gezeigt, aber das ist hier nicht von Bedeutung.)



Für (c):	O_2 , $(\sigma)^2(\pi)^2(\pi)^2(\pi^*)^1(\pi^*)^1$, <i>insgesamt</i> 4 bindende Elektronen; dagegen O_2^+ , $(\sigma)^2(\pi)^2(\pi)^2(\pi^*)^1$, mit <i>insgesamt</i> 5 bindenden Elektronen. Demnach hat O_2^+ die stärkere Bindung.
Für (d):	N_2 , $(\sigma)^2(\pi)^2(\pi)^2$, <i>insgesamt</i> 6 bindende Elektronen; demgegenüber N_2^+ , $(\sigma)^2(\pi)^2(\pi)^1$, mit <i>insgesamt</i> 5 bindenden Elektronen. Demnach ist die Bindung in N_2 stärker.

1.36

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

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

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