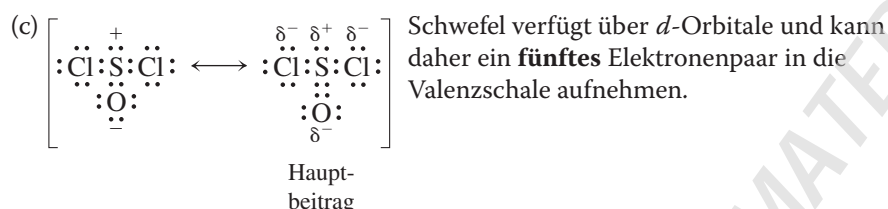
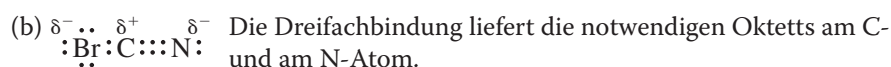
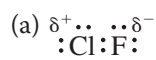
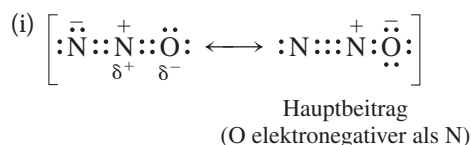
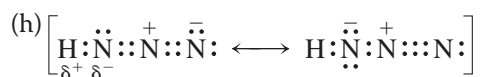
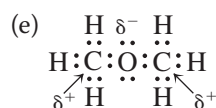
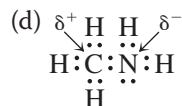


Struktur und Bindung organischer Moleküle

1.25 (und 1.26, siehe unten)



Gegeben sind die Längen der S–O-Einfachbindung (in CH_3SOH) mit 166 pm und der S=O-Doppelbindung (in SO_2) mit 143 pm. Die Länge der S–O-Bindung in SOCl_2 entspricht der in SO_2 , 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) $\text{H}:\text{H}^-$ Hydrid-Ion. Im Unterschied dazu H^+ (ein Proton) und 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) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{C} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}^\cdot$ 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 ist das Produkt von $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$. 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) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{C} \end{array}$ 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) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \end{array}$ Wasserstoffperoxid

1.28

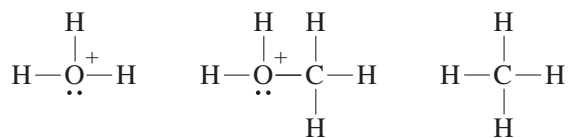
Wie fängt man an? Schauen Sie sich jedes Atom an, und vergleichen Sie das Bindungsmuster mit einfacheren Strukturen, die Ihnen vertrauter sind. Zählen Sie die Bindungen. Zählen Sie die Elektronen. Diese Übung erleichtert Ihnen später, ähnliche Situationen zu erkennen (z. B. in Prüfungen). Ordnen Sie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

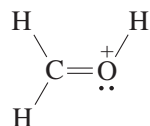
$$\begin{aligned} \text{Valenz-}e^- \text{ an O} &= [(\text{Hälfte der gemeinsamen } e^- \text{ in Bindungen}) + (\text{freie } e^-)] \\ &= 6 - [3 + 2] = +1 \end{aligned}$$

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:

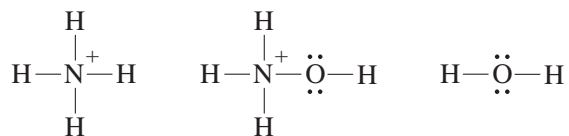


- (c) Ein neues System, aber nicht schwierig. Da Sie keine einfachere Einheit zum Vergleich haben, müssen Sie nur rechnen:

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

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):

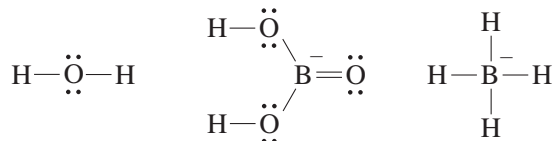


Die Verbindung ist das Hydroxylammonium-Ion.

- (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:

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

Damit erhalten wir die Lösung (unten, Mitte)



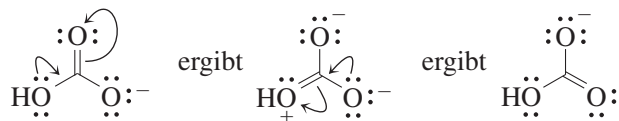
- (f) Die Sauerstoffatome sind die gleichen wie in Wasser, das ist nicht schwierig. Das Stickstoffatom ist ungewöhnlich: Mit zwei Bindungen und einem freien Elektronenpaar hat es keine vertrauten Analoga. Wir müssen also rechnen:

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

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

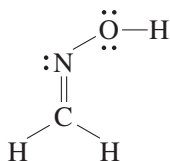
1.29

- (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:

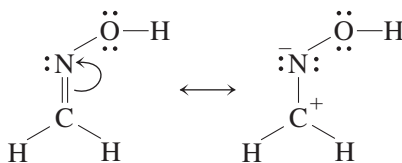


- (iii) In allen drei Lewis-Formeln hat jedes große Atom ein Oktett. In der mittleren Formel gibt es aber drei geladene Atome und zwei Fälle von Plus-Minus-Ladungstrennung, sie dürfte daher kaum zum Resonanzhybrid beitragen. Die erste und die dritte Formel haben nur ein geladenes Atom und liefern die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

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

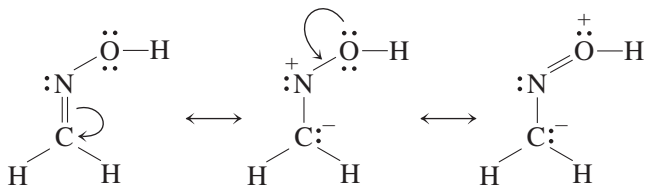


Alle Atome sind neutral, wir können daher die Elektronenpaare auf mehrere Arten verschieben und uns das Ergebnis ansehen. Wir beginnen damit, ein Elektronenpaar der Doppelbindung zu verschieben. Wohin? Egal – *verschieben Sie es einfach und schauen Sie sich das Ergebnis an!* Wenn es vernünftig ist, gut.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

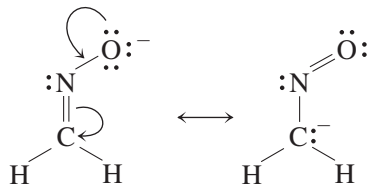
Was, wenn wir die Elektronen in die andere Richtung verschieben? Das Ergebnis ist wirklich unmöglich: Das Stickstoffatom hat sein Oktett verloren und eine positive Ladung erhalten. Wir können aber ein freies Elektronenpaar vom Sauerstoffatom für eine Doppelbindung zum Stickstoffatom verwenden, das damit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

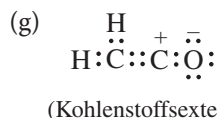
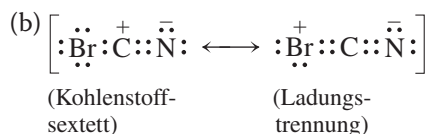
- (c) Nun haben wir ein negativ geladenes Atom. Schieben Sie die Elektronen von ihm weg:



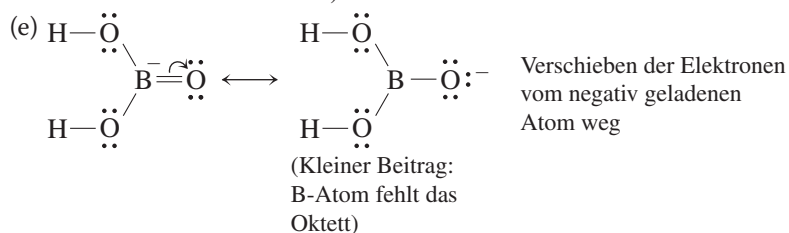
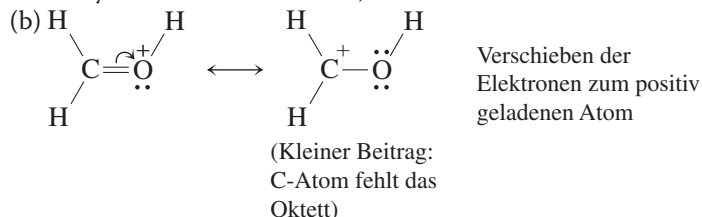
Beachten Sie, dass auch ein Elektronenpaar von der C=N-Doppelbindung auf das C-Atom verschoben werden muss, damit das Oktett am Stickstoffatom nicht überschritten wird. In beiden Formeln haben alle Atome (außer H) Oktetts, sie unterscheiden sich nur in der Position der negativen Ladung: Diese ist eher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

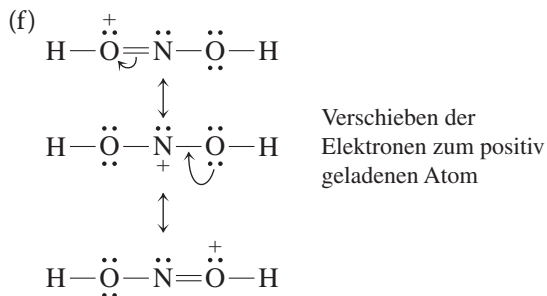
1.30

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.



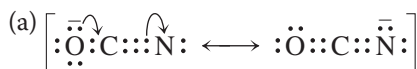
Resonanzformeln lassen sich für die Unteraufgaben 1.28(b), (e) und (f) zeichnen. Bedenken Sie bei (b) und (e), dass sich für eine Struktur mit Mehrfachbindung immer eine Resonanzformel zeichnen lässt, auch wenn diese nicht unbedingt einen Hauptbeitrag liefert. Für (f) können Sie eine Resonanzformel zeichnen, indem ein benachbartes freies Elektronenpaar zum positiv geladenen Atom verschoben wird, solange dessen Valenzbeschränkungen das erlauben. (Warum geht das beim Tetramethoxyammonium-Ion nicht?)



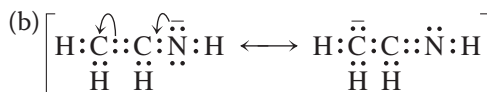


1.31

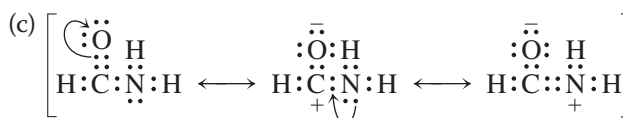
Bei einigen Antworten sind zum Vergleich weitere, ungünstigere Resonanzformeln angegeben. Gebogene Pfeile zeigen, wie eine Formel in die rechts daneben stehende überführt wird.



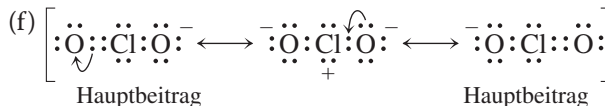
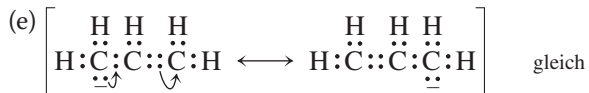
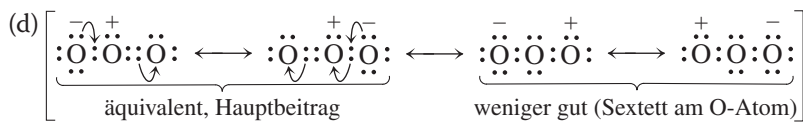
Hauptbeitrag
(negative Ladung
bevorzugt am
elektronegativeren
Atom: Sauerstoff)



Hauptbeitrag
(negative Ladung
bevorzugt am
elektronegativeren
Atom: Stickstoff)



Hauptbeitrag (keine
Ladungstrennung)



Die bevorzugten Resonanzformeln haben weniger geladene Atome und implizieren, dass die Art der C–O-Bindung zwischen der einer Einfach- und der einer Doppelbindung liegt. Hierfür sprechen auch die angegebenen Bindungslängen. Genau wie bei SOCl_2 (Übung 1.25) haben die bevorzugten Lewis-Strukturen erweiterte Oktetts am Zentralatom.