

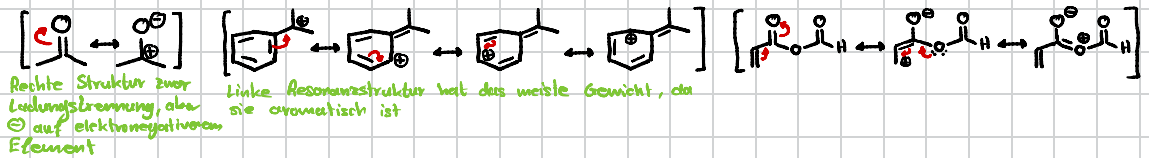
ÜS 3 - Grundlagen 3

Mesomerie / Resonanz

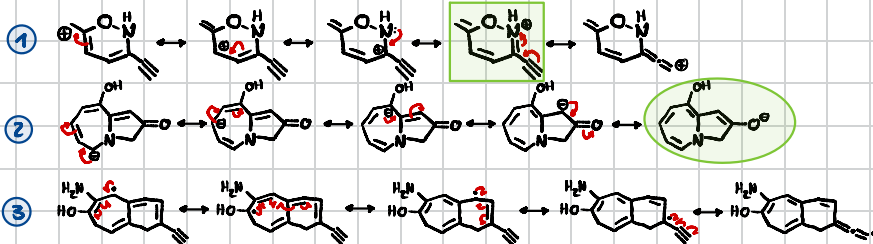
Mesomerie/Resonanz: Falls mehrere sinnvolle Lewis-Strukturen eines Moleküls gezeichnet werden können, hat das Molekül mehrere mesomere Grenzstrukturen.

Regeln für Resonanzstrukturen:

1. Die Atomkoordinaten (also die Lage der Atomkerne) muss gleich bleiben.
2. Die Realstruktur des Moleküls entspricht der gewichteten Überlagerung aller Grenzstrukturen (Grenzstrukturen bilden die Grenzen der Realität ab)
3. Das Molekül ist stabiler als jede Grenzstruktur.
4. Je stabiler eine Grenzstruktur, umso stärker trägt sie zur Realstruktur bei:
 - a) Eine Grenzstruktur ist stabiler wenn sie die Oktettregel erfüllt (für Atome der ersten und zweiten Periode darf die Oktettregel nur unterschritten werden).
 - b) Eine Grenzstruktur ist stabiler, wenn sie nicht ladungstrennt ist und falls doch, wenn die Ladung entsprechend der Elektronegativität verteilt ist.
 - c) Eine Grenzstruktur ist stabiler, wenn sie aromatisch ist.
 - d) Positive Ladungen sind bevorzugt auf Zentren mit geringem s-Anteil ('Kernnahe Orbitale sollen mit e^- besetzt sein')
 - e) Negative Ladungen sind bevorzugt auf Zentren mit hohem s-Anteil (' e^- sind dann näher am Kern')

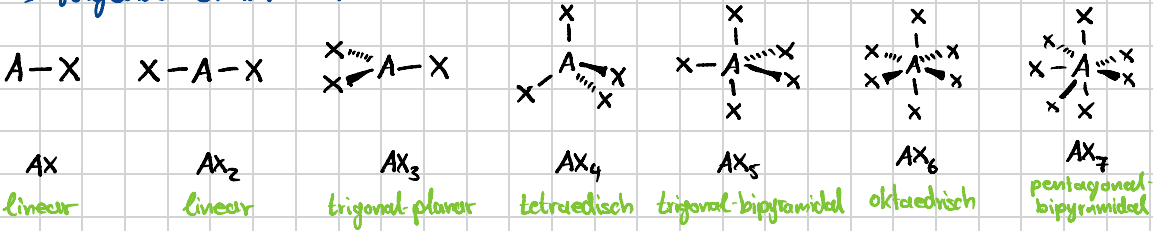


Aufg.: Zeichne so viele Resonanzstrukturen wie möglich für die folgenden Moleküle und identifiziere diejenige Grenzstruktur mit dem grössten **Gewicht**.



VSEPR

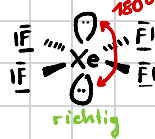
Das Valence Shell Electron Pair Repulsion Modell kann recht zuverlässig die Strukturen von Hauptgruppenmolekülen vorhersagen. Es beruht darauf, die Elektronen um ein Zentralatom so anzuordnen, dass die Abstossung minimiert und damit die Abstände zwischen den Elektronen maximiert werden. Dafür definieren wir die Domäne, als entweder Einzel-, Doppel- oder Dreifachbindung, sowie freie Elektronenpaare. Mit gegebener Anzahl n der Domänen X um das Zentralatom A gibt es folgende Strukturen.



Sobald sich die Domänen unterscheiden, sind mehrere Strukturen möglich. Dort wird auch so entschieden, dass die Abstossung minimiert wird, indem die grössten Liganden am weitesten voneinander weg stehen. Es gilt für die Grösse der Domänen:

$$SB < \text{fr. e}^- \text{-Paar} \leq DB \leq TB$$

$\text{XeF}_4 \Rightarrow 2 \text{ freie e}^- \text{-Paare} \Rightarrow 6 \text{ Domänen}$



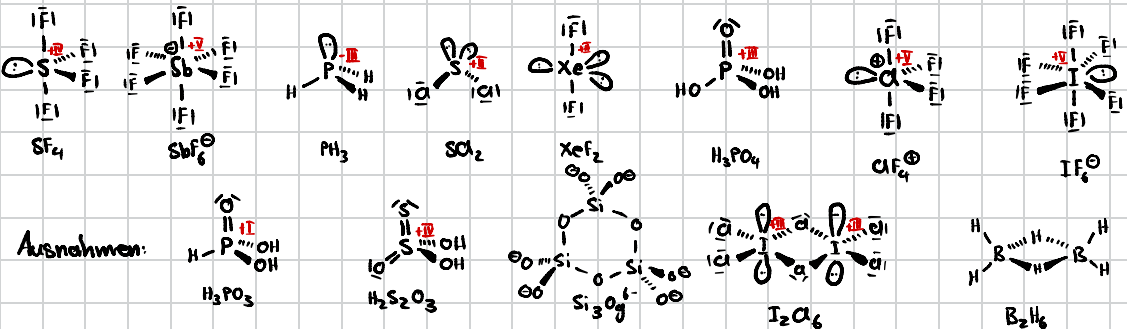
Abstand zwischen den fr. e⁻-Paaren maximieren.

richtig

falsch

Algorithmisch lassen sich VSEPR-Strukturen wie folgt bestimmen:

- Die Oxidationszahl OZ mit Hilfe der Summenformel bestimmen.
- Die Anzahl freier Elektronenpaare bestimmen. $\#_{\text{fr. e}^- \text{-Paare}} = \frac{1}{2} (\text{Hauptgruppenzahl} - \text{Valenz})$
- Mit der Anzahl der Domänen die Struktur bestimmen. (Domänengrösse beachten)



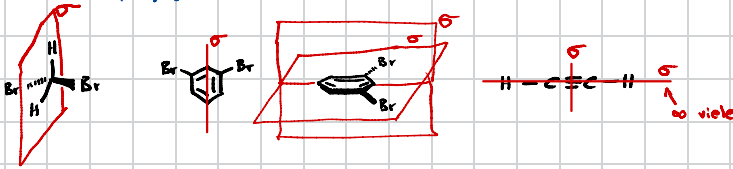
Symmetrie

Symmetrie ist im Allgemeinen ein Thema, welches auch durch das ganze Studium begleitet wird, denn später in ACACII und in den PCs werdet ihr sehen, dass Symmetrie ein Mittel ist, um komplizierte mathematische Konzepte der QM auf einfache symmetrische Überlegungen runterbrechen zu können.

Symmetrieelement

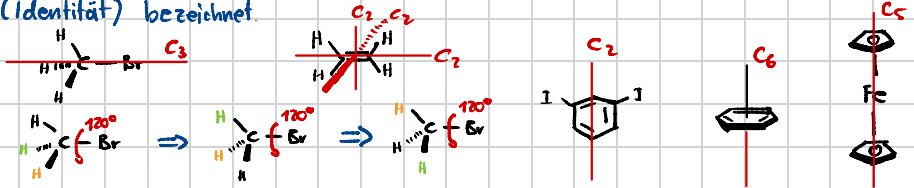
In ACACII gibt es vier Symmetrieelemente. Diese sind Bewegungen/Operationen die am Molekül durchgeführt werden und wenn das Molekül dadurch nicht verändert wird, dann hat das Molekül dieses Symmetrieelement.

σ -Ebene σ -Ebenen sind Spiegelebenen, die ihr durch das Molekül legen könnt. $\sigma_n, \sigma_v, \sigma_h$ sind jeweils die Positionen der σ -Ebenen im vgl zur Hauptdrehachse.



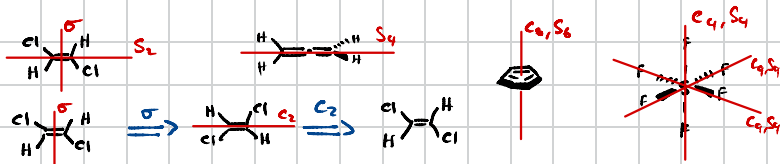
C_n -Achse

Man lege eine Achse durch das Molekül und drehe das Molekül um diese Achse. Das n in C_n bezeichnet, wie oft man das Molekül bei der Drehung wieder in seiner ursprünglichen Form erhält, also $\frac{360^\circ}{n}$. Da jedes Molekül bei $\frac{360^\circ}{1} = 360^\circ$ wieder in seiner ursprünglichen Form ist, hat jedes Molekül eine C_1 -Achse. C_1 wird deswegen auch als E (Identität) bezeichnet.



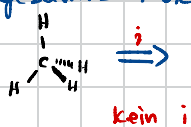
Drehspiegelachse S_n

Die Drehspiegelachse ist am schwierigsten zu sehen und am seltensten, aber zur Bestimmung der Punktgruppe auch zum Glück nur so wässrig wichtig. Es ist eine Kombination von σ -Ebene und C_n -Achse. Man lege eine Achse durch das Molekül und spiegele das Molekül an einer σ -Ebene senkrecht zur Achse. Danach drehe ich das Molekül um $\frac{360^\circ}{n}$ um die Achse.



Inversionszentrum i

Das Inversionszentrum i ist einigermassen gut zu erkennen. Es ist ein Punkt im Molekül, an dem sich das gesamte Molekül spiegeln lässt.



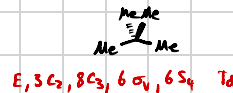
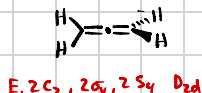
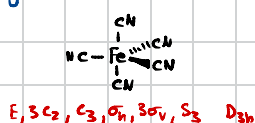
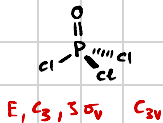
kein i



- σ_v : σ -Ebene in der Hauptdrehachse
- σ_h : σ -Ebene senkrecht zur Hauptdrehachse
- σ_d : "alles andere", formal: σ -Ebene zwischen zwei C_n -Achsen

Die Hauptdrehachse ist die höchstzählige Drehachse, also diejenige mit dem grössten n .

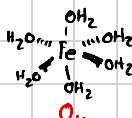
Aufg.: Bestimme alle Symmetrieelemente der folgenden Moleküle



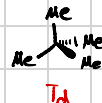
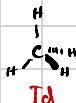
Punktgruppen (Gruppentheorie)

Wenn ihr alle Symmetrieelemente eines Moleküls gefunden habt, könnt ihr es einer Punktgruppe zuordnen. Man kann diese sehr formal mit einem Flow-Chart (bekommt ihr in der Prüfung) bestimmen, oder etwas intuitiver: Zunächst schaut man, ob das Molekül tetraedisch oder oktaedrisch ist:

O_h homoeleptischer Oktaeder



T_d homoeleptischer Tetraeder

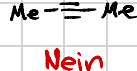
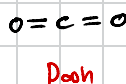
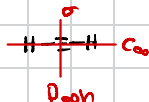


Wenn das Molekül linear ist, gelten auch etwas andere Regeln:

$C_{\infty v}$ lineares Molekül

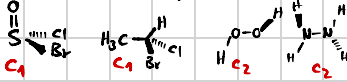


$D_{\infty h}$ lineares Molekül mit σ -Ebene senkrecht zu C_{∞}

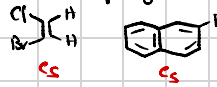


Bei allen anderen Molekülen gelten die folgenden aufsteigenden Symmetrieregeln

C_n Hat eine Hauptdrehachse



C_s Hat eine Spiegelebene

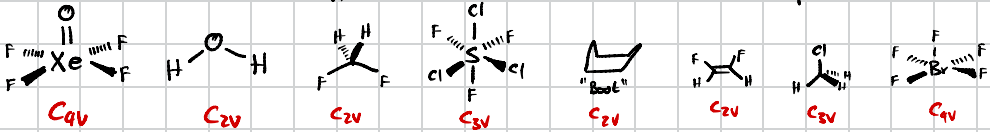


C_i Hat ein Inversionszentrum



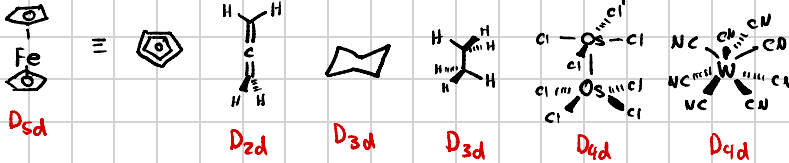
C_{nv} Pyramidal

Hat eine Hauptdrehachse C_n mit n σ -Ebenen in der Hauptdrehachse



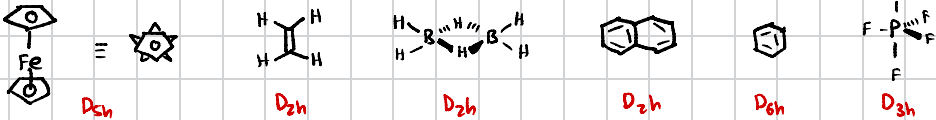
D_{nd} Antiprismatisch

Hat eine Hauptdrehachse C_n mit n σ -Ebenen in der Hauptdrehachse und n C_2 -Achsen senkrecht zur Hauptachse

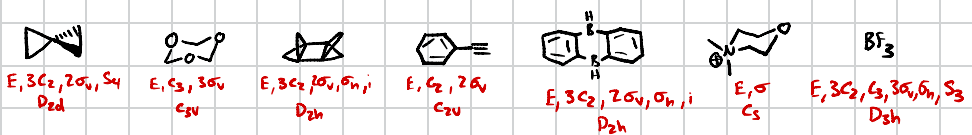


D_{nh} Prismatisch

Gleich wie D_{nd} nur mit zusätzlicher σ -Ebene senkrecht zur Hauptdrehachse (σ_h -Ebene)



Aufg.: Bestimme alle Symmetrieelemente und die Punktgruppe der folgenden Moleküle



Aufg.: Bestimme die Strukturformel der folgenden Summenformeln anhand der Punktgruppe

