

# 1 Chemische Bindung in organischen Molekülen

## 1.1 Einführung

Alle organischen Verbindungen enthalten das Element Kohlenstoff. Die Organische Chemie umfasst daher Struktur, Eigenschaften, Synthesen und Reaktionen der Kohlenstoff-Verbindungen.

Das *Kohlenstoff-Atom* ist *tetravalent* (vierbindig). Es knüpft Einfach-, Doppel- und Dreifach-Bindungen mit seinesgleichen und vielen anderen Elementen. Kohlenstoff-Atome können mit sich und anderen Atomen, sog. Heteroatomen, Ringe bilden (Carbocyclen, Heterocyclen). Für die einfache Kohlenwasserstoff-Summenformel  $C_6H_6$  gibt es bereits 217 mögliche Atomverknüpfungen. Vom Kohlenstoff-Atom ausgehende Bindungen sind weder zu labil noch zu stabil, so dass organische Verbindungen zahlreiche chemische Reaktionen unter moderaten bis physiologischen Bedingungen eingehen können. Dies erklärt die immense Menge und Mannigfaltigkeit organischer Verbindungen. Über 40 Millionen sind dokumentiert. Die meisten wurden synthetisch hergestellt. Als *Naturstoffe* und *Stoffwechselprodukte (Metaboliten)* entstehen sie in großer Vielfalt in pflanzlichen und tierischen Organismen sowie bei deren Abbau; einige sind daher auch Bestandteile von Fossilien wie Erdöl, Braun- und Steinkohle.

Organische Verbindungen enthalten neben Kohlenstoff die Elemente Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor (C,H,O,N,S,P); sie werden bestimmten *Stoffklassen* zugeordnet. Eine Stoffklasse wird durch das Vorliegen bestimmter *Atomsorten* und *Bindungen* sowie *funktionaler Gruppen* definiert. Funktionelle Gruppen prägen physikalische Eigenschaften und chemische Reaktionen eines Moleküls. Verbindungen, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, werden als Kohlenwasserstoffe, solche mit Amino-Gruppen ( $-NH_2$ ) als Amine bezeichnet.

Elektronen kovalenter Bindungen verknüpfen die Atome in organischen Molekülen. Die Art dieser Verknüpfung ist Gegenstand der Theorie der chemischen Bindung. Daraus entwickelten sich die Modellvorstellungen zur Erklärung der physikalischen Eigenschaften und der chemischen Reaktionen organischer Verbindungen.

## 1.2 Energie

Jede chemische Reaktion erfordert oder erzeugt einen bestimmten Betrag an Energie, meist in Form von Wärme. Dieser Energiebetrag wird als *Reaktionswärme* bezeichnet, in Joule (J) oder Kilojoule (kJ) gemessen und auf ein Mol einer Verbindung (kJ/mol) bezogen.

Es ist daher zweckmäßig, Stabilität und Reaktivität einer Verbindung mit Hilfe ihres Inhalts an *potentieller Energie* zu beschreiben. Je ärmer an potentieller Energie, desto stabiler ist eine Verbindung. Ein Molekül, das aufgrund seiner Struktur oder Zusammensetzung einen Zustand geringer Stabilität, d. h. hoher potentieller Energie besitzt, wird durch Strukturänderung oder chemische Reaktion einen Zustand größerer Stabilität und damit geringerer potentieller Energie anstreben. Potentielle Energien können nicht als Absolutwerte gemessen werden. Differenzen an potentieller Energie sind jedoch messbar. Geht z. B. Verbindung **1** mit der

höheren potentiellen Energie  $E_1$  durch chemische Reaktion in Verbindung **2** mit der geringeren potentiellen Energie  $E_2$  über, so ist die Differenz  $\Delta E = E_1 - E_2$  als Reaktionswärme messbar.

## 1.3 Atomorbitale

Da die Atome im Molekülverband durch Elektronen verknüpft sind, beginnt die Erklärung der chemischen Bindung mit der Beschreibung der Elektronenzustände im Atom. Elektronenstrahlen wie Kathoden- und  $\alpha$ -Strahlen verhalten sich unter bestimmten Versuchsbedingungen wie Wellen. Man kann dies durch Elektronenbeugung und Interferenz nachweisen. Es liegt daher nahe, zu postulieren, dass auch die Elektronen eines Atoms Wellennatur zeigen. Auf diesem Postulat beruht die wellenmechanische Atomtheorie. Ihr fundamentaler mathematischer Ausdruck ist die SCHRÖDINGER-Gleichung. Sie beschreibt die Beziehung der Wellenfunktion  $\psi$  eines Elektrons mit seiner Energie. Wendet man diese Gleichung auf die Elektronen eines Atoms an, so ist sie nur für diskrete Energiewerte  $E_1, E_2, E_3$ , usw. lösbar. Diese Energieeigenwerte entsprechen den durch die Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2, 3$ , usw. gekennzeichneten Energiezuständen der Elektronen in einem Atom. Die Anregung eines Elektrons vom energieärmeren Zustand  $E_1$  zum energiereicheren Zustand  $E_2$  erfordert somit ein durch die Energiedifferenz  $\Delta E = E_2 - E_1$  definiertes Energiequantum, das z. B. durch Strahlungsenergie aufgebracht werden kann. Bei atomaren Vorgängen wie der Elektronenanregung ist die Energie also *gequantelt*.

Die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung für ein Elektron und einen bestimmten Energiezustand  $E_1$  ergibt eine Wellenfunktion  $\psi$  oder einen aus mehreren Gleichungen für  $\psi$  bestehenden Satz von Wellenfunktionen. Die Funktion  $\psi$  selbst hat keine anschauliche Bedeutung. Ihr Quadrat  $\psi^2$  ist jedoch für einen bestimmten Energiezustand ein Maß für die *Aufenthaltswahrscheinlichkeit* eines Elektrons im Atomverband. Für ein Atom und eines seiner Elektronen begrenzt  $\psi^2$  einen bestimmten Raum um den Atomkern, in welchem man das Elektron mit größter Wahrscheinlichkeit findet. Diese durch  $\psi^2$  beschriebene *Ladungsdichteverteilung* eines Elektrons um den Atomkern wird als *Atomorbital* oder Elektronenwolke bezeichnet. Wo die Elektronenwolke am dichtesten ist, hält sich das Elektron am wahrscheinlichsten auf.

### 1.3.1 s-Orbitale

Umriss und Ausdehnung eines Atomorbitals hängen von der Energie des Elektrons ab und werden durch die  $\psi^2$ -Funktion beschrieben.

Kugelsymmetrische Orbitale mit dem Atomkern als Zentrum werden als *s-Orbitale* bezeichnet (Abb. 1.1). Man findet das Elektron mit größter Wahrscheinlichkeit in einer Kugel, die den Atomkern eng umhüllt. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron im Kern oder weit entfernt von ihm anzutreffen, ist dagegen sehr gering.

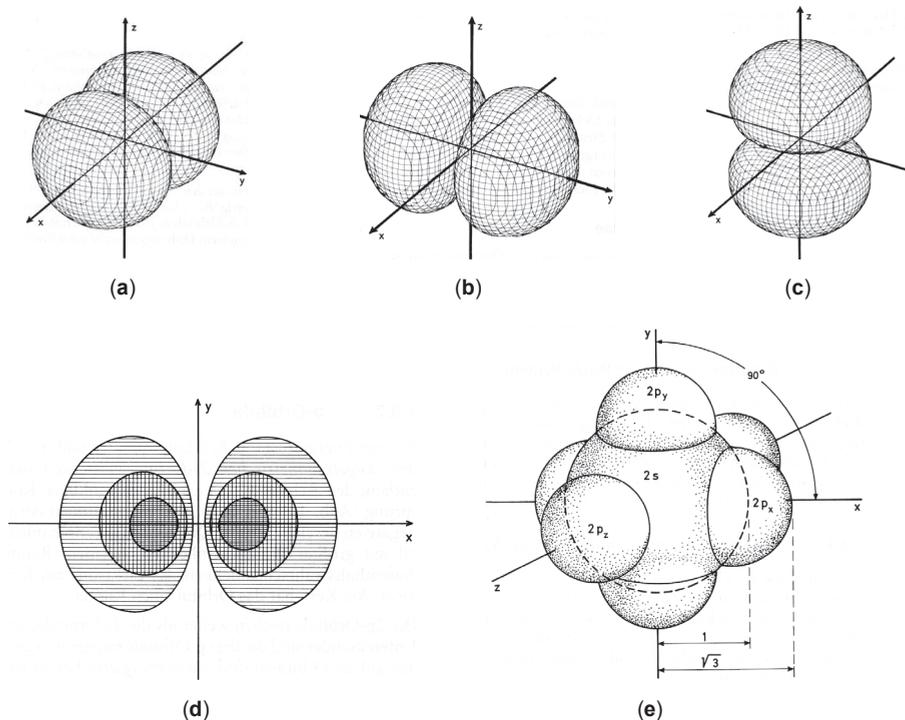


Abb. 1.1. 1s-Orbital: (a) Umriss; (b) Querschnitt

Auf dem tiefsten Energiezustand  $E_1$  (Hauptquantenzahl  $n = 1$ ) eines Atoms besetzt ein Elektron das 1s-Orbital. Das 2s-Orbital folgt auf dem zweiten, durch den Energieeigenwert  $E_2$  gekennzeichneten Niveau; es umschließt das 1s-Orbital konzentrisch, hat also eine größere räumliche Reichweite (Abb. 1.2 e).

### 1.3.2 p-Orbitale

Für den Energiezustand  $E_2$  ( $n = 2$ ) gibt es insgesamt vier Atomorbitale. Neben dem kugelsymmetrischen 2s-Orbital erstrecken sich drei Orbitale mit hantelförmigem Umriss entlang den Achsen  $x, y, z$  eines rechtwinkligen Koordinatensystems mit dem Atomkern als Ursprung (Abb. 1.2 a-c). Die  $\psi$ -Funktionen dieser *p-Orbitale* haben demnach je einen positiven und negativen Bereich. Wie der Querschnitt veranschaulicht, findet man das Elektron auf einem  $p_x$ -Orbital mit größter Wahrscheinlichkeit in einem Raum entlang der  $x$ -Achse nahe dem Kern. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern selbst oder weit von ihm entfernt ist sehr klein. Am Kern hat das Orbital einen *Knoten*.



**Abb. 1.2.** (a-c) Umrisse der p-Orbitale: (a)  $p_x$ -, (b)  $p_y$ -, (c)  $p_z$ -Orbital; (d) Querschnitt durch das  $p_z$ -Orbital; (e) relative Ausdehnung von 2s- und 2p-Orbitalen

Die 2p-Orbitale reichen um den Faktor  $3^{1/2}$  weiter als die 2s-Orbitale (Abb. 1.2 e). Untereinander sind die drei p-Orbitale energetisch gleichwertig (Abb. 1.3), d. h. "entartet". Elektronen auf 2p-Orbitalen sind etwas energiereicher als solche auf 2s-Orbitalen. Jedoch ist der Energieunterschied zwischen 2s- und 2p-Orbitalen sehr klein im Vergleich zur Differenz zwischen den Energiezuständen  $E_1$  und  $E_2$  (Abb. 1.3).

Neben s- und p-Orbitalen gibt es auf den höheren Niveaus  $E_3$ ,  $E_4$ , usw. noch fünf d- bzw. sieben f-Orbitale. Da die meisten organischen Verbindungen nur Elemente der ersten und zweiten Periode (C,H,N,O) enthalten, werden d- und f-Orbitale hier nicht näher besprochen.

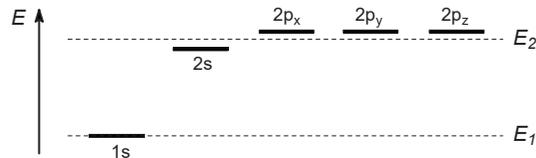


Abb. 1.3. Energiezustände  $E_1$  und  $E_2$ , mit 1s-, 2s- und 2p-Orbitalen

### 1.3.3 Elektronenspin und PAULI-Prinzip

Elektronen besitzen neben ihrer negativen Ladung und ihrem Bahndrehimpuls einen Eigendrehimpuls (*Elektronenspin*). Ist die Eigenrotation zweier Elektronen gleichsinnig, so sagt man, die Elektronen haben *parallelen* Spin und symbolisiert diesen Zustand durch zwei gleichgerichtete Pfeile ( $\uparrow\uparrow$ ). Ist umgekehrt die Eigenrotation zweier Elektronen gegensinnig, so haben diese Elektronen *antiparallelen* Spin ( $\uparrow\downarrow$ ). Höchstens zwei Elektronen mit antiparallelem Spin können dasselbe Orbital besetzen (PAULI-Prinzip). Solche Elektronen nennt man *gepaart*.

### 1.3.4 Elektronenkonfiguration leichter Atome

Die Verteilung der Elektronen auf den Orbitalen eines Atoms nennt man *Elektronenkonfiguration*. Diese bezieht sich auf den stabilsten (energieärmsten) Zustand des Atoms, den Grundzustand. Die häufigsten Elemente in organischen Molekülen, nämlich C,H,O,N gehören zu den ersten beiden Perioden. Elektronen dieser Atome besetzen im Grundzustand nur s- und p-Orbitale. Allgemein gelten für die Reihenfolge der *Orbital-Besetzung* folgende drei Regeln:

- Zuerst werden die energieärmsten Orbitale besetzt. Die Reihenfolge ist demnach 1s,2s,2p,3s,3p.
- Nur bis zu zwei Elektronen können ein Orbital besetzen (PAULI-Prinzip). Im Falle der Doppelbesetzung müssen die Spins antiparallel sein.
- Ist ein Satz entarteter Orbitale verfügbar (z. B. die drei 2p-Zustände, Abb. 1.3), so werden alle Orbitale einzeln belegt, bevor eines doppelt besetzt wird (HUND-Regel, vgl. die Elektronenkonfiguration der Elemente C,H,O in Tab. 1.1).

Die Elektronenkonfiguration eines Atoms (Tab. 1.1) wird durch Angabe der besetzten Orbitale in der Reihenfolge zunehmender Energie dargestellt. Die Besetzungszahl eines jeden Orbitals, 1 oder 2, wird hochgestellt, dabei die 1 meist weggelassen. Bor besitzt z. B. die Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p$  ( $1s^2 2s^2 2p^1$ ), d. h. 1s- und 2s-Orbital sind je doppelt, ein 2p-Orbital ist einfach besetzt.

Tab. 1.1. Elektronenkonfiguration leichter Atome im Grundzustand

Atom	Besetzung					Symbol
	1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	
H	↑					1s
He	↑↓					1s <sup>2</sup>
Li	↑↓	↑	○	○	○	1s <sup>2</sup> 2s
Be	↑↓	↑↓	○	○	○	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>
B	↑↓	↑↓	↑	○	○	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p
C	↑↓	↑↓	↑	↑	○	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> (1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sub>x</sub> <sup>2</sup> 2p <sub>y</sub> <sup>2</sup> 2p <sub>z</sub> <sup>2</sup> )

## 1.4 Molekülorbitale und kovalente Bindung

### 1.4.1 Arten der chemischen Bindung

Ionen- und kovalente Bindung sind die Grundtypen der chemischen Bindung. In einfachen anorganischen Salzen liegen keine Moleküle, sondern Ionen vor, welche im Kristallgitter durch elektrostatische Kräfte entgegengesetzt geladener Ionen zusammengehalten werden. Natriumchlorid besteht also nicht aus diskreten NaCl-Molekülen, sondern bildet im festen Zustand ein Kristallgitter aus Na<sup>+</sup>- und Cl<sup>-</sup>-Ionen.

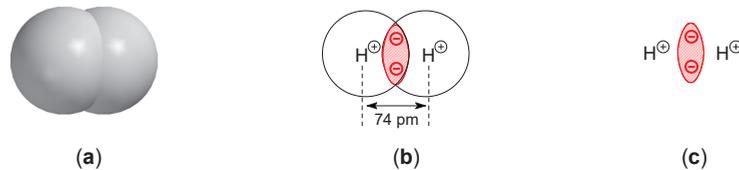
Organische Verbindungen existieren dagegen als Moleküle, in denen Elektronenpaare zwischen den Atomen die chemische Bindung bewirken wie im Wasserstoff-Molekül, in dem ein Elektronenpaar die Wasserstoff-Atome zusammenhält:



### 1.4.2 Überlappung von Atomorbitalen

Unter Zuhilfenahme der Orbitalmodelle entsteht eine kovalente Bindung durch Überlappung von Atomorbitalen. Kommen z. B. zwei Wasserstoff-Atome zusammen, so überlappen sich ihre einfach besetzten 1s-Atomorbitale zu einem doppelt besetzten  $\sigma$ -Molekülorbital, welches im H<sub>2</sub>-Molekül beide H-Kerne umschließt

(Abb. 1.4). Die Überlappung zweier s-Atomorbitale zu einem  $\sigma$ -Molekülorbital führt zu einem Energiegewinn. Das  $H_2$ -Molekül hat eine kleinere potentielle Energie als zwei Wasserstoff-Atome, es ist stabiler.

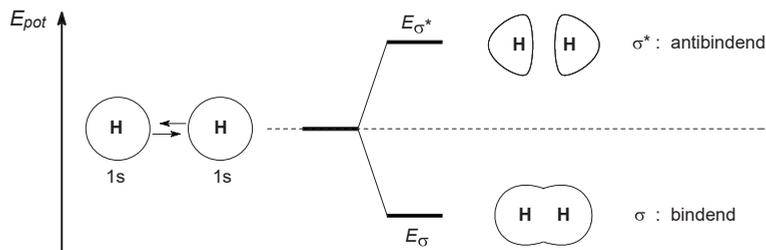


**Abb. 1.4.**  $\sigma$ -Molekülorbital des Wasserstoff-Moleküls  $H_2$ : (a) Umriss; (b) Querschnitt; (c) im roten Überlappungsbereich ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Bindungselektronen am größten

Mathematisch ist die Orbital-Überlappung eine Addition und Subtraktion (Linearkombination) der den überlappenden Atomorbitalen zugehörigen Wellenfunktionen  $\psi_1$  und  $\psi_2$ :

$$\psi = N (\psi_1 + \psi_2) \quad \psi^* = N (\psi_1 - \psi_2) .$$

$N$  ist ein Normierungsfaktor. Als Lösung erhält man zwei Molekülorbitale, das *bindende* energieärmere  $\sigma$ -Orbital und das *antibindende* energiereichere  $\sigma^*$ -Orbital (Abb 1.5).



**Abb. 1.5.** Überlappung der 1s-Orbitale des Wasserstoff-Atoms

Da  $\psi^2$  ein Maß für die *Elektronendichte-Verteilung* um den Atomkern ist, gilt für das bindende Molekülorbital mit der Wellenfunktion  $\psi$

$$\psi^2 = [N (\psi_1 + \psi_2)]^2 = N^2 (\psi_1^2 + \psi_2^2 + 2\psi_1\psi_2)$$

und für das antibindende

$$\psi^{*2} = [N (\psi_1 - \psi_2)]^2 = N^2 (\psi_1^2 + \psi_2^2 - 2\psi_1\psi_2) .$$

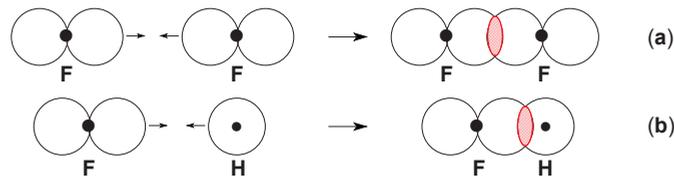
Die Elektronendichte im bindenden Molekülorbital ist demnach um  $2\psi_1\psi_2$  größer als die Summen der atomaren Dichteverteilungen,  $\psi_1^2 + \psi_2^2$ . Dieser Zusatzterm  $2\psi_1\psi_2$  ist maximal, wo  $\psi_1$  und  $\psi_2$  selbst am größten sind, d. h. wo die Atomorbitale überlappen, nämlich zwischen den Kernen im Zentrum der Bindung (Abb. 1.4 c). Dort ist die Elektronenwolke am dichtesten und überkompensiert die elektrostatische Abstoßung der Kerne. Insgesamt führt die Elektronendichte-Verteilung im  $\sigma$ -Molekülorbital zu dem Energiegewinn, der das  $H_2$ -Molekül im Vergleich zu zwei H-Atomen stabilisiert (Abb. 1.5).

Im Grundzustand des  $H_2$ -Moleküls besetzen die beiden Bindungselektronen das bindende  $\sigma$ -Molekülorbital. Eine Hebung dieser Elektronen auf das antibindende  $\sigma^*$ -Molekülorbital ist nur durch Zufuhr eines entsprechend großen Energiequantums ( $E_{\sigma^*} - E_{\sigma}$ ), z. B. in Form von RÖNTGEN-Strahlen möglich. Man spricht dann von einer  $\sigma\sigma^*$ -Anregung, die eine Spaltung des  $H_2$ -Moleküls in Atome ( $H\cdot$ ) oder Ionen ( $H^{\oplus}$ ,  $H1^{\ominus}$ ) auslösen kann.

### 1.4.3 $\sigma$ - und $\pi$ -Molekülorbitale

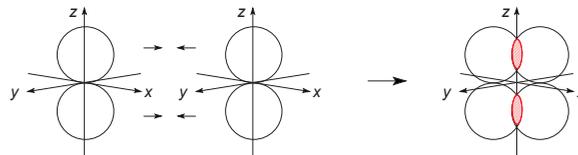
Bei den Atomen der ersten beiden Perioden ( $^1H$  bis  $^{19}F$ ) können sich nur  $1s$ -,  $2s$ - und  $2p$ -Atomorbitale zu Molekülorbitalen überlappen. Je nach Art der Überlappung und der Ausgangsorbitale unterscheidet man zweierlei Molekülorbitale, nämlich  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitale.

$\sigma$ -Molekülorbitale entstehen nicht nur durch Überlappung von  $s$ -, sondern auch durch *Endüberlappung* von  $p$ -Orbitalen. Überlappen z. B. zwei  $s$ -Orbitale, so entsteht eine  $\sigma$ -Bindung, wie sie für das  $H_2$ -Molekül beschrieben wurde (Abb. 1.5). Beim Fluor stehen  $2s$ - und  $2p$ -Orbitale zur Verfügung. Die  $s$ -Orbitale sind aber im Grundzustand doppelt besetzt, und die  $p$ -Orbitale haben infolge ihrer größeren Reichweiten (Abb. 1.2 e) bessere Überlappungschancen als die  $s$ -Orbitale. Daher lässt sich die  $\sigma$ -Bindung im Fluor-Molekül durch Endüberlappung der  $2p$ -Orbitale (Abb. 1.6 a,  $pp$ -Endüberlappung), und im Fluorwasserstoff-Molekül durch Endüberlappung des  $2p$ -Orbitals von F mit dem  $1s$ -Orbital von H (Abb. 1.6 b,  $ps$ -Überlappung) erklären.



**Abb. 1.6.** Überlappung von Atomorbitalen zu  $\sigma$ -Molekülorbitalen, (a) im Fluor-Molekül  $F_2$  ( $pp$ -Überlappung) und (b) im Fluorwasserstoff-Molekül  $HF$  ( $ps$ -Überlappung)

$\pi$ -Molekülorbitale resultieren aus der *seitlichen Überlappung* koaxialer  $p$ -Orbitale (Abb. 1.7). Doppel- und Dreifachbindungen werden im Molekülorbital-Modell durch die zusätzliche Bildung von  $\pi$ -Orbitalen erklärt; sie enthalten außer einer  $\sigma$ -Bindung noch eine bzw. zwei  $\pi$ -Bindungen. Elektronen, die  $\pi$ -Orbitale besetzen, nennt man  $\pi$ -Elektronen.



**Abb. 1.7.** Entstehung eines  $\pi$ -Molekülorbitals durch seitliche Überlappung koaxialer  $p$ -Orbitale

Allgemein können nur einfach besetzte Atomorbitale zu Bindungsorbitalen überlappen. Doppelt besetzte Atomorbitale sind *nicht bindend* ( $n$ -Orbitale).

## 1.5 Bindungsdaten

Jede kovalente Bindung zwischen Atomen in einem Molekül ist durch eine *Bindungslänge* (Atomabstand), eine *Bindungsenergie* und einen bestimmten *Bindungswinkel* relativ zu einer anderen Bindung gekennzeichnet. Diese Bindungsdaten sind messbare Größen, welche der Entwicklung theoretischer *Modelle* zur Erklärung kovalenter CC- und CH-Bindungen zugrunde liegen.

Die Bindungslänge ist der Abstand zwischen zwei gebundenen Atomkernen. Sie wird durch Elektronen- und Neutronenbeugung sowie andere physikalische Messmethoden bestimmt und in Nanometer nm ( $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ) oder Picometer pm ( $1\text{ pm} = 10^{-12}\text{ m}$ ) gemessen. Im  $\text{H}_2$ -Molekül ist der HH-Kernabstand z. B.  $0.074\text{ nm}$  oder  $74\text{ pm}$ .

Da eine Verbindung meist energieärmer, also stabiler ist als ihre atomaren Komponenten, erfordert die Spaltung einer Bindung meist einen bestimmten Betrag an Energie. Dieser Energiebetrag wird als *Bindungs-* oder *Dissoziationsenergie* des Moleküls bezeichnet und in kJ/mol gemessen. Bindungsenergien werden mit Hilfe spektroskopischer Verfahren oder aus thermodynamischen Daten (Verbrennungs- oder andere Reaktionswärmen) bestimmt. Sie sind Maßzahlen für die Stärke einer Bindung. So erfordert die Spaltung des  $\text{H}_2$ -Moleküls mehr Energie ( $436\text{ kJ/mol}$ ) als die  $\text{F}_2$ -Dissoziation ( $155\text{ kJ/mol}$ ). Man schließt daraus, dass die HH-Bindung stärker ist.

Enthält ein Molekül drei oder mehr Atome, so werden zwei oder mehr Einfach- bzw. Mehrfachbindungen zwischen diesen Atomen notwendig. Zwei Bindungen, die in diesem Fall von einem Atom ausgehen, bilden einen bestimmten Bindungswinkel ( $0 - 180^\circ$ ). Bindungswinkel können aus Mikrowellenspektren bestimmt werden. Im  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül bilden die beiden OH-Bindungen z. B. einen Bindungswinkel von  $105^\circ$ . Daraus folgt u. a., dass die OH-Bindungen nicht durch Überlappung zweier p-Orbitale des Sauerstoff-Atoms mit den s-Orbitalen der beiden Wasserstoff-Atome entstehen, da dies zu einem Bindungswinkel von  $90^\circ$  führen würde (Kap. 1.9).

## 1.6 Hybridisierung der Atomorbitale des Kohlenstoffs

Im Grundzustand ist die Elektronenkonfiguration des C-Atoms  $1s^2 2s^2 2p^2$  (Tab. 1.1). Demnach könnten nur die beiden einfach besetzten 2p-Orbitale des Kohlenstoffs mit den Atomorbitalen zweier anderer Atome überlappen. Kohlenstoff wäre zweibindig (bivalent); der einfachste Kohlenwasserstoff hätte die Summenformel  $\text{CH}_2$ . Dabei würden die beiden CH-Bindungen einen Winkel von  $90^\circ$  einschließen, da die Achsen der p-Orbitale senkrecht aufeinander stehen (Abb. 1.2).

Kohlenstoff ist jedoch vierbindig (tetravalent), und der einfachste stabile Kohlenwasserstoff, das Methan, hat die Summenformel  $\text{CH}_4$ . Spektroskopische Messungen zeigen, dass die vier CH-Bindungen des Methans äquivalent sind und sich nach den Ecken eines regelmäßigen *Tetraeders* ausrichten (Abb. 1.8); alle CH-Atomabstände sind gleich ( $109\text{ pm}$ ); alle CH-Bindungen schließen paarweise einen Winkel von  $109^\circ 28'$  ein.

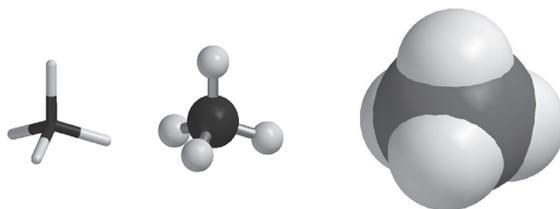


Abb. 1.8. Tetraedrische Geometrie des Methan-Moleküls (Stab-, Kugel-Stab- und Kalottenmodell)

Die CH-Bindungen des Methans entstehen daher nicht durch Überlappung der Atomorbitale. Vielmehr muss der Kohlenstoff nicht zwei, sondern vier Überlappungs-, d. h. bindungsfähige Orbitale bereitstellen. Man könnte daher zunächst annehmen, dass im Bindungszustand des C-Atoms ein 2s-Elektron in einen 2p-Zustand gehoben ("promoviert") wird (Abb. 1.9 a).

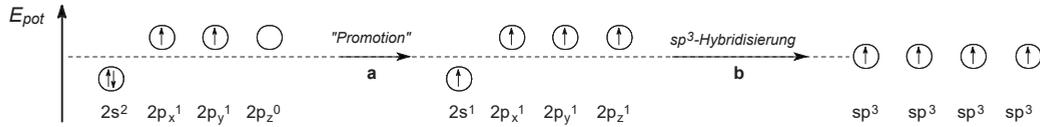


Abb. 1.9. "Promotion" eines 2s-Elektrons in ein 2p-Orbital (a) und  $sp^3$ -Hybridisierung (b)

Nun könnte das C-Atom zwar vier  $\sigma$ -Bindungen bilden, aber diese Bindungen wären nicht gleichwertig, denn drei davon würden einen Winkel von  $90^\circ$  einschließen, was wiederum den experimentellen Tatsachen (Abb. 1.8) widerspricht: Der HCH-Bindungswinkel ist  $109^\circ 28'$ .

Um diese Unstimmigkeit zwischen Orbitaltheorie und experimentellen Daten zu beseitigen, wurde die *Orbitalhybridisierung* (PAULING, SLATER) als weiterführende Modellvorstellung entwickelt. Unter Orbitalhybridisierung versteht man die Linearkombination von Wellenfunktionen verschiedener Form, z. B. von s- und p-Funktionen. Anschaulich ist die Hybridisierung eine Kreuzung der Atomorbitale mit symmetrischer Ladungsverteilung zu *Hybridorbitalen*. Diese Hybridorbitale haben andere Umrissformen als die ursprünglichen Atomorbitale. Bei der Hybridisierung von s- und p-Orbitalen können  $sp$ -,  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Hybridorbitale entstehen, je nachdem, ob sich ein p-Orbital, zwei oder alle drei p-Orbitale an der Hybridisierung beteiligen.

Zwei  $sp$ -Hybridorbitale (Abb. 1.10) entstehen durch Kreuzung eines s- und eines p-Orbitals. Die beiden Hybridorbitale haben aufgrund ihrer Herkunft 50 % s- und 50 % p-Charakter; sie erstrecken sich – wie die ursprünglichen p-Orbitale – entlang einer Achse. Senkrecht auf dieser Achse stehen nach wie vor die beiden nicht an der Hybridisierung beteiligten p-Orbitale.

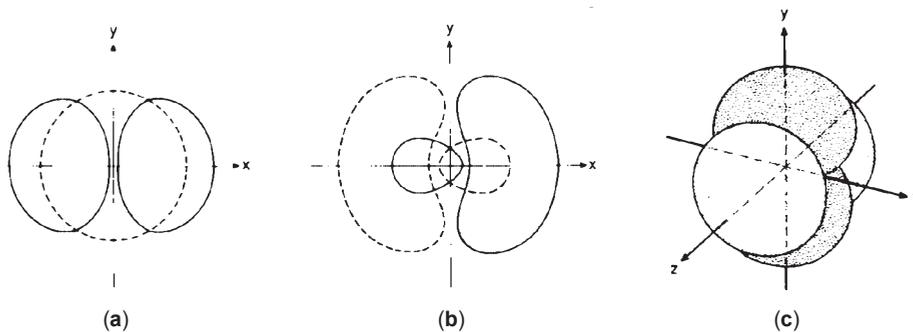
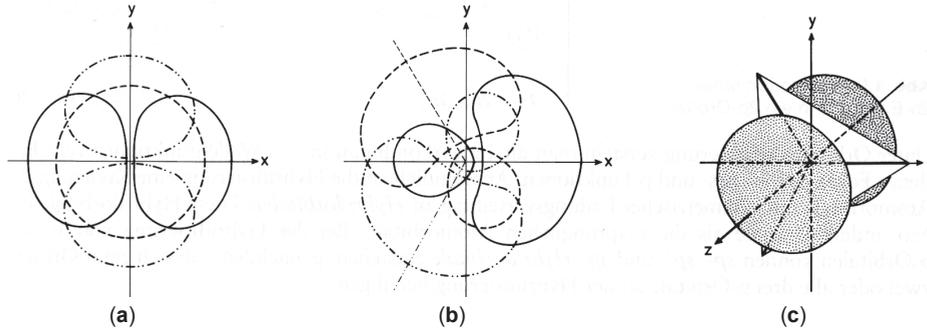


Abb. 1.10.  $sp$ -Hybridorbitale: (a) hybridisierende s- und p-Atomorbitale; (b) Umriss der beiden entstehenden  $sp$ -Hybridorbitale entlang der x-Achse; (c) verbleibende unhybridisierte p-Orbitale,  $p_y$  und  $p_z$

Die Kombination eines s-Orbitals mit zwei p-Orbitalen führt zu drei  $sp^2$ -Hybridorbitalen (Abb. 1.11). Ein  $sp^2$ -Hybridorbital hat aufgrund seiner Herkunft 33.3 % s- und 66.7 % p-Charakter. Die drei  $sp^2$ -Hybridorbitale liegen auf einer Ebene (*Koplanarität*); ihre Achsen schließen Winkel von  $120^\circ$  ein und bilden die Höhen eines

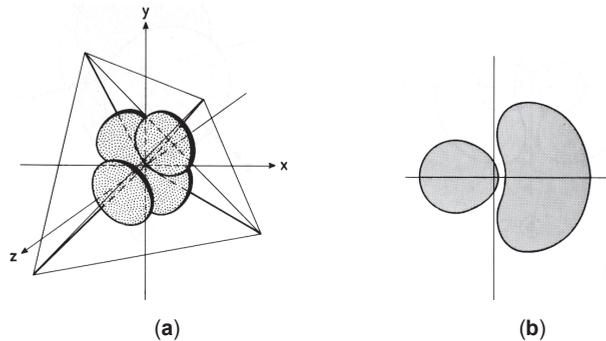
gleichseitigen Dreiecks (Abb. 1.11). Senkrecht auf dessen Ebene steht das an der Hybridisierung unbeteiligte p-Orbital (Abb 1.11).



**Abb. 1.11.**  $sp^2$ -Hybridorbitale: (a) hybridisierende Atomorbitale, s,  $p_x$ ,  $p_y$ ; (b) Umriss der entstehenden  $sp^2$ -Hybridorbitale auf der xy-Ebene; (c) verbleibendes unhybridisiertes  $p_z$ -Orbital senkrecht zur Ebene der  $sp^2$ -Hybridorbitale

Beteiligen sich alle drei p-Orbitale an der Hybridisierung, so entstehen vier energiegeliche  $sp^3$ -Hybridorbitale (Abb. 1.9 b) mit jeweils 25 % s- und 75 % p-Charakter. Die vier  $sp^3$ -Hybridorbitale erstrecken sich zu den Ecken eines regelmäßigen Tetraeders, wobei sie paarweise einen *Interorbitalwinkel* von  $109^\circ 28'$  einschließen (Abb. 1.12).

Tab. 1.2 vergleicht die Eigenschaften der  $sp$ -,  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Hybridorbitale. Man sieht, dass die Hybridorbitale eine größere räumliche Reichweite haben als die s- und p-Atomorbitale, und dass die Reichweite mit zunehmendem p-Charakter wächst. Insofern bieten  $sp^x$ -Hybridorbitale ( $x = 1,2,3$ ) bessere Überlappungsmöglichkeiten als s- und p-Atomorbitale.



**Abb. 1.12.**  $sp^3$ -Hybridorbitale: (a) Darstellung im x,y,z-Koordinatensystem; (b) Umriss eines  $sp^3$ -Hybridorbitals

**Tab. 1.2.** Eigenschaften von  $sp^x$ -Hybridorbitalen

hybridisierende Orbitale	Hybridorbitale	Geometrie	Interorbitalwinkel	Charakter % s    % p	restliche p-Orbitale	relativer Radius (Bezug: s = 1, p = 1.732)
1 s    1 p	2 sp	linear	$180^\circ$	50    50	2	1.93
1 s    2 p	3 $sp^2$	eben, trigonal	$120^\circ$	33.3    66.7	1	1.99
1 s    3 p	4 $sp^3$	tetraedrisch	$109.5^\circ$	25    75	0	2.00

## 1.7 Kovalente Bindung in einfachen organischen Molekülen

Postuliert man, dass das Kohlenstoff-Atom Hybridorbitale zur Bildung von  $\sigma$ -Bindungen bereitstellt, so wird die experimentell gefundene Geometrie einfacher organischer Moleküle zwanglos erklärt. Dies soll im folgenden an den Kohlenwasserstoffen Methan, Ethan, Ethen und Ethin gezeigt werden.

### 1.7.1 CH-Bindungen des Methans

Die tetraedrische Geometrie des Methans ( $\text{CH}_4$ , Abb. 1.8) wird erklärt, indem die vier  $\text{sp}^3$ -Hybridorbitale des Kohlenstoff-Atoms mit vier  $1s$ -Orbitalen des Wasserstoff-Atoms überlappen (Abb. 1.13). Diese Überlappung führt zu vier tetraedrisch angeordneten  $\sigma$ -Molekülorbitalen ( $\sigma$ -MOs).

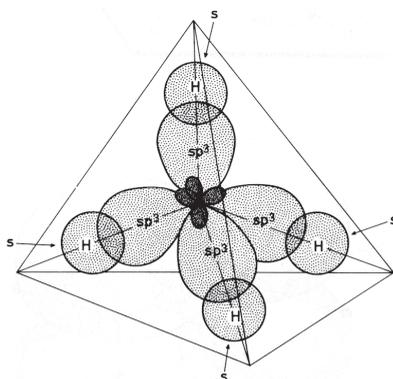


Abb. 1.13. Entstehung der  $\sigma$ -Bindungen ( $\sigma$ -Molekülorbitale) des Methans

### 1.7.2 CC-Einfachbindung

Zu den Besonderheiten des Kohlenstoff-Atoms gehört seine Fähigkeit, auch seinesgleichen zu binden, d. h. CC-Bindungen zu knüpfen. Ethan ( $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ ) ist der einfachste Kohlenwasserstoff mit einer CC-Einfachbindung. Auch in diesem Molekül sind alle von den C-Atomen ausgehenden Bindungen tetraedrisch, wie die Molekülmodelle zeigen (Abb. 1.14). Das ergibt sich aus gleichen HCH- und HCC-Bindungswinkeln von  $109,5^\circ$  (Abb. 1.15).

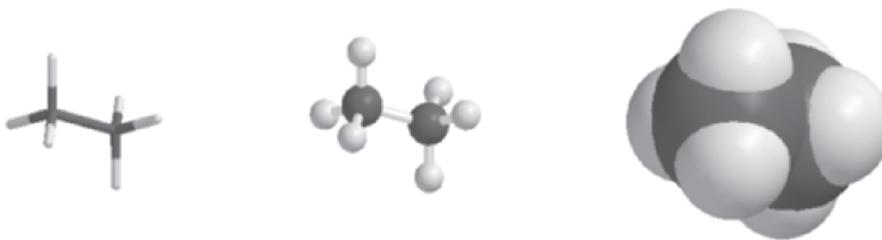


Abb. 1.14. Stab-, Kugel-Stab- und Kalotten-Modell des Ethans

Die CH-Bindungen resultieren dann wie beim Methan aus der  $\text{sp}^3$ - $s$ -Überlappung der beteiligten C- und H-Atome. Die CC- $\sigma$ -Bindung entsteht dagegen durch Überlappung zweier, den bindenden C-Atomen zuge-

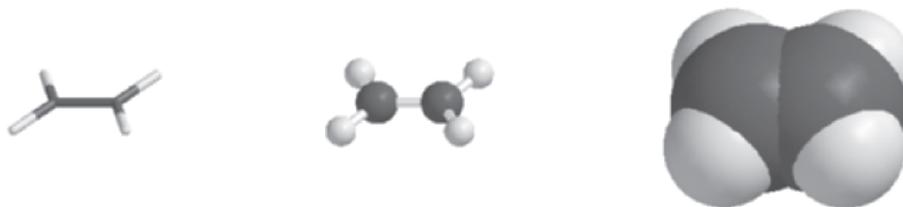
hörigen  $sp^3$ -Hybridorbitale, d. h. es bildet sich ein  $sp^3$ - $sp^3$ - $\sigma$ -Molekülorbital. Da die  $sp^3$ -Hybridorbitale des Kohlenstoffs weiter reichen als die  $1s$ -Orbitale des Wasserstoffs, sind  $CC$ - $\sigma$ -Bindungen länger (154 pm) als  $CH$ - $\sigma$ -Bindungen (109 nm, Abb 1.15).



**Abb. 1.15.** Bindungslängen (Atomabstände), Bindungswinkel und  $\sigma$ -Bindungen des Ethans

### 1.7.3 CC-Doppelbindung

Ethen (Ethylen,  $H_2C=CH_2$ ) ist der einfachste Kohlenwasserstoff mit einer  $CC$ -Doppelbindung, ein *ebenes Molekül* mit  $HCH$ - und  $HCC$ -Bindungswinkeln von rund  $120^\circ$ , wie die Molekülmodelle in Abb. 1.16 zeigen.

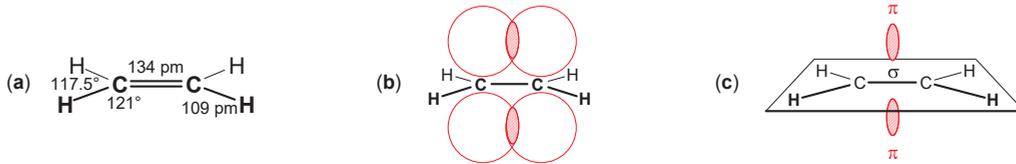


**Abb. 1.16.** Stab-, Kugel-Stab- und Kalotten-Modell des Ethens

Die Kohlenstoff-Hybridorbitale, welche die Geometrie des Ethens erklären, müssen demnach koplanar sein und einen Interorbitalwinkel von  $120^\circ$  einschließen. Die  $sp^2$ -Hybridorbitale des Kohlenstoffs erfüllen diese Voraussetzungen. Sie bilden die fünf  $\sigma$ -Bindungen des Ethens (Abb. 1.17): Zwei von den bindenden  $C$ -Atomen ausgehende  $sp^2$ -Hybridorbitale überlappen zur  $CC$ - $\sigma$ -Bindung des Ethens und bilden ein  $sp^2$ - $sp^2$ - $\sigma$ -Molekülorbital. Die vier an beiden  $C$ -Atomen verbleibenden  $sp^2$ -Hybridorbitale überlappen mit den  $1s$ -Orbitalen von vier Wasserstoff-Atomen zu den vier  $CH$ - $\sigma$ -Bindungen. Liegen diese fünf  $\sigma$ -Bindungen auf einer Ebene (Abb. 1.17 a-c), so können die senkrecht auf dieser Ebene stehenden, nicht hybridisierten, koaxialen  $2p$ -Orbitale beider  $C$ -Atome optimal seitlich überlappen (Abb. 1.17 b). Diese Überlappung führt zu einer  $\pi$ -Bindung, wobei sich die  $\pi$ -Elektronenwolke über und unter der Molekülebene verteilt. Dabei ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der  $\pi$ -Elektronen im Überlappungsbereich über und unter dem Zentrum der  $CC$ -Bindung am höchsten (Abb. 1.17 c).

Die  $CC$ -Doppelbindung besteht demnach aus einer  $CC$ - $\sigma$ -Bindung ( $sp^2$ - $sp^2$ -Überlappung,  $sp^2$ - $sp^2$ - $\sigma$ -MO) und einer  $CC$ - $\pi$ -Bindung (seitliche  $p$ - $p$ -Überlappung,  $p$ - $p$ - $\pi$ -MO). Sie ist kürzer (134 pm) als die  $CC$ -Einfachbindung (154 pm). Auch dies leuchtet ein, da  $sp^2$ -Orbitale nicht ganz so weit wie  $sp^3$ -Orbitale reichen (Tab. 1.2), und die zur  $\pi$ -Bindung notwendige seitliche Überlappung von  $p$ -Orbitalen nur möglich ist, wenn die bindenden  $C$ -Atome genügend dicht zusammenrücken. Durch die hohe Elektronendichte zwischen den

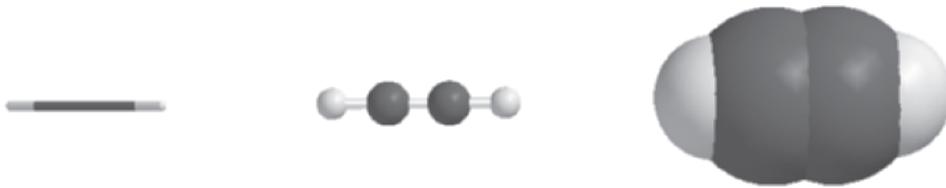
beiden C-Atomen werden die CH- $\sigma$ -Molekülorbitale etwas abgestoßen, was den HCH-Bindungswinkel geringfügig komprimiert.



**Abb. 1.17.** Ethen-Molekül: (a) Geometrie,  $\sigma$ -Bindungsebene; (b) überlappende p-Orbitale senkrecht zur Ebene der  $\sigma$ -Bindungen; (c) Bereiche höchster Aufenthaltswahrscheinlichkeit der  $\pi$ -Elektronen im resultierenden  $\pi$ -Molekülorbital

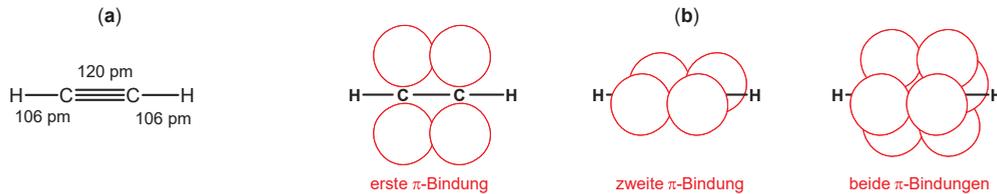
### 1.7.4 CC-Dreifachbindung

Ethin (Acetylen,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ), der einfachste Kohlenwasserstoff mit einer CC-Dreifachbindung, ist ein *stabförmiges (lineares) Molekül* mit dem HCC-Bindungswinkel  $180^\circ$  (Abb 1.18).



**Abb. 1.18.** Stab-, Kugel-Stab- und Kalotten-Modell des Ethins

Die lineare Molekülgeometrie erklärt sich, indem die bindenden C-Atome  $sp$ -Hybridorbitale bereitstellen, deren Endüberlappung zu einem  $\sigma$ -Molekülorbital ( $sp-sp-\sigma$ -MO) und damit zur CC- $\sigma$ -Bindung des Ethins führt. An jedem C-Atom bleibt dann noch ein  $sp$ -Orbital, welches mit dem Wasserstoff- $1s$ -Orbital zum CH- $\sigma$ -Orbital ( $sp-sp-\sigma$ -MO) überlappt. Die seitliche Überlappung der beiden an jedem C-Atom noch verfügbaren  $2p$ -Orbitale (Abb. 1.19) erzeugt zwei  $\pi$ -Molekülorbitale ( $p-p-\pi$ -MO), deren  $\pi$ -Elektronenwolken die CC- $\sigma$ -Bindung oben und unten sowie vorn und hinten umschließen (Abb. 1.19).



**Abb. 1.19.** Ethin-Molekül: (a) lineare Geometrie und Atomabstände; (b) Überlappung der p-Orbitale zu zwei  $\pi$ -Molekülorbitalen (zur besseren Übersicht sind die Überlappungsbereiche nicht schraffiert)

Eine CC-Dreifachbindung besteht also aus einer CC- $\sigma$ -Bindung und zwei CC- $\pi$ -Bindungen, welche aus der Überlappung von zwei Paaren senkrecht aufeinander stehender 2p-Orbitale resultieren. Da die Ausdehnung von  $sp^x$ -Hybridorbitalen nach Tab. 1.2 mit wachsendem s-Charakter abnimmt (in der Folge  $sp^3 > sp^2 > sp$ ), werden die CC-Atomabstände mit zunehmender Bindungsordnung (Einfach-, Doppel-, Dreifachbindung) kürzer:

C–C : 154 pm  
 $sp^3$ - $sp^3$

C=C : 134 pm  
 $sp^2$ - $sp^2$

C $\equiv$ C : 120 pm  
 $sp$ - $sp$

## 1.8 Reaktive Zwischenstufen

Organische Reaktionen werden über *reaktive Zwischenstufen* wie *Radikale*, *Ionen* und *Carbene* formuliert. Diese Zwischenstufen können meist nicht isoliert, jedoch oft mit physikalischen Methoden nachgewiesen werden.

### 1.8.1 Methyl-Radikal

Wird eine  $\sigma$ -Bindung so gespalten, dass beiden Bindungspartnern je ein ungepaartes Elektron zukommt (*Homolyse*), so entstehen zwei *Radikale* als Molekülfragmente mit ungepaarten Elektronen. Die Homolyse einer CH-Bindung des Methan-Moleküls liefert z. B. ein Methyl-Radikal ( $\text{CH}_3$ ) und ein Wasserstoff-Radikal (H, H-Atom):



Der vom ungepaarten Elektron herrührende *Paramagnetismus* des Methyl-Radikals lässt sich nachweisen, z. B. durch Elektronenspinresonanz. Spektroskopische Messungen zeigen, dass das Methyl-Radikal eben gebaut ist, wobei die HCH-Bindungswinkel  $120^\circ$  betragen (Abb. 1.20 a). Diese Geometrie passt zu einem  $sp^2$ -hybridisierten C-Atom.

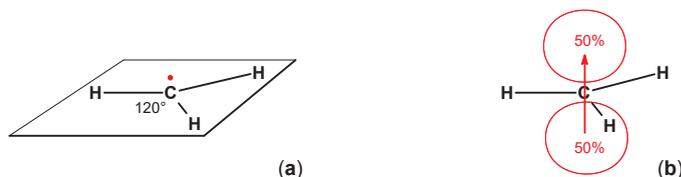


Abb. 1.20. Methyl-Radikal: (a) Skelett; (b) Verteilung des ungepaarten Elektrons

Die CH-Bindungen entstehen durch Überlappung der Kohlenstoff- $sp^2$ -Hybridorbitale mit je einem  $1s$ -Orbital der drei H-Atome. Das ungepaarte Elektron besetzt dann das nicht hybridisierte  $2p$ -Orbital senkrecht zur  $\text{CH}_3$ -Ebene (Abb. 1.20 b). Diese exponierte Elektronenwolke erklärt die Kurzlebigkeit (etwa  $10^{-8}$  s), mithin die Reaktivität des Methyl-Radikals.

## 1.8.2 Methyl-Ionen

Die *Heterolyse* des Ethan-Moleküls führt formal zum *Methyl-Kation* und *Methyl-Anion*:

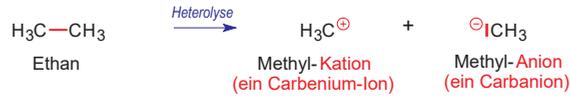


Abb. 1.21 skizziert zusammenfassend die Bildung radikalischer und ionischer Zwischenstufen durch formale *homolytische* und *heterolytische* Spaltungen des Methan- und Ethan-Moleküls.

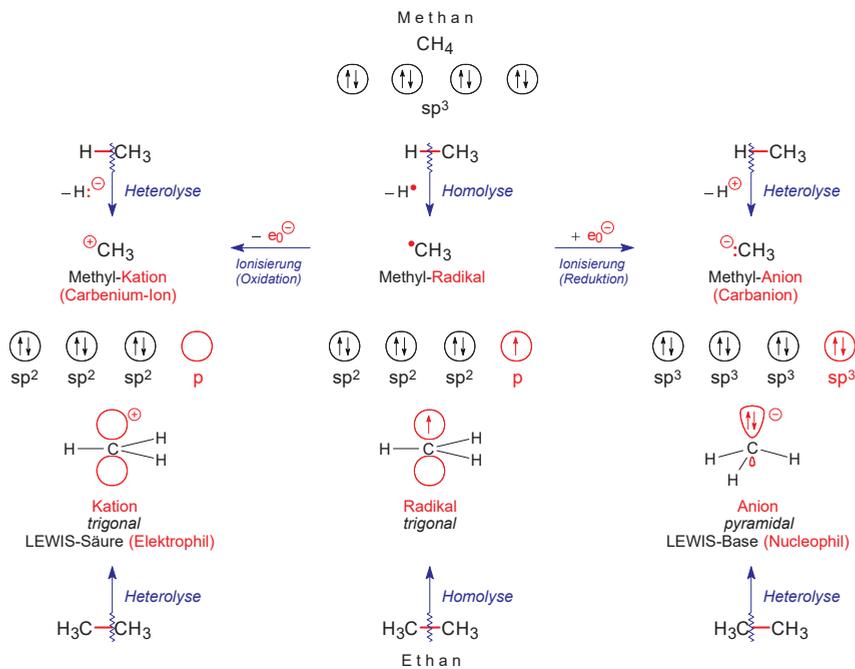


Abb. 1.21. Formale Bildung reaktiver Zwischenstufen aus Methan und Ethan

Das *Methyl-Kation* H<sub>3</sub>C<sup>+</sup>, der einfachste Vertreter der *Carbenium-Ionen*, ist aufgrund spektroskopischer Messungen eben. Die Molekülorbitale gleichen also denen des Methyl-Radikals (Abb. 1.20 b); jedoch bleiben die p-Orbital-Hälften über und unter der CH<sub>3</sub>-Ebene unbesetzt (Abb. 1.21). Daher sind Carbenium-Ionen ausgeprägte *Elektronen-Akzeptoren* (*Elektrophile*). Nach OLAH gibt es zwei Klassen von *Carbokationen*: In den ("klassischen") *Carbenium-Ionen* hat das positiv geladene C-Atom die Koordinationszahl 3 (R<sub>3</sub>C<sup>+</sup>); davon unterscheiden sich "nichtklassische" Carbokationen mit fünf- oder vierfach koordiniertem, positiv geladenem C-Atom (R<sub>5</sub>C<sup>+</sup>). Nichtklassische Carbenium-Ionen werden auch als *Carbonium-Ionen* bezeichnet.

Das *Methyl-Anion* <sup>-</sup>CH<sub>3</sub> ist der einfachste Vertreter der *Carbanionen*. In seinem Molekülorbital-Modell stellt das C-Atom zur Bindung der drei H-Atome drei sp<sup>3</sup>-Hybridorbitale bereit. Ein Elektronenpaar besetzt dann

das vierte  $sp^3$ -Hybridorbital (Abb. 1.21, 1.22). Dieses nichtbindende Elektronenpaar macht das Carbanion zum *Elektronendonator (Nucleophil)*.

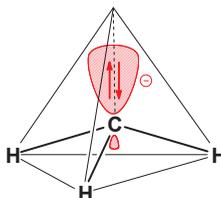


Abb. 1.22. Bindungsmodell des Methyl-Anions  $\ominus\text{CH}_3$

### 1.8.3 Carbene

Erhitzt oder bestrahlt man Diazomethan, so entsteht als reaktive Zwischenstufe *Carben*, das auch als *Methylen* bezeichnet wird:

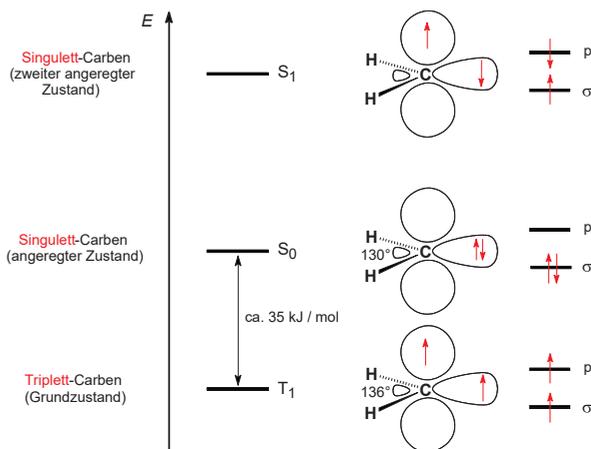
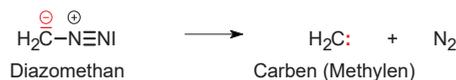


Abb. 1.23. Elektronenzustände des Carbens

Dabei lassen sich zwei Arten (Abb. 1.23) nachweisen, ein energieärmeres Carben mit HCH-Winkel von  $136^\circ$  und ungepaarten Elektronen (*Triplett-Carben*) sowie ein energiereicheres, reaktiveres Carben mit einem HCH-Bindungswinkel von  $130^\circ$  und gepaarten Elektronen (*Singulett-Carben*).

Substituierte Carbene (formuliert als  $\text{R}_2\text{C:}$  oder  $\text{R}_2\text{C}\cdot$ ) sind hochreaktive Zwischenstufen vieler organischer Synthesen. Aufgrund ihres Elektronensextetts am C-Atom haben sie, wie die Nitrene ( $\text{RN:}$  oder  $\text{RN}\cdot$ ), ein *Elektronendefizit* am Zentralatom. Deshalb sind sie starke *Elektrophile*.

## 1.9 Bindung in Ammoniak und Wasser

Auch für Stickstoff mit der Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^3$  und Sauerstoff ( $1s^2 2s^2 2p^4$ ) kann  $sp^3$ -Hybridisierung der Atomorbitale den Bindungszustand von N und O erklären. So liegen die Bindungswinkel des Ammoniaks ( $107^\circ$ ) und Wassers ( $105^\circ$ , Abb. 1.24) in der Nähe der tetraedischen  $sp^3$ -Interorbitalwinkel ( $109^\circ 28'$ ). NH- und OH-Bindungen in  $NH_3$  (pyramidal) und  $H_2O$  (gewinkelt) resultieren demnach aus  $sp^3$ -s-Überlappungen. Nichtbindende Elektronenpaare besetzen die restlichen  $sp^3$ -Hybridorbitale (Abb. 1.24); in Strukturformeln werden sie als Striche oder Doppelpunkte gezeichnet.

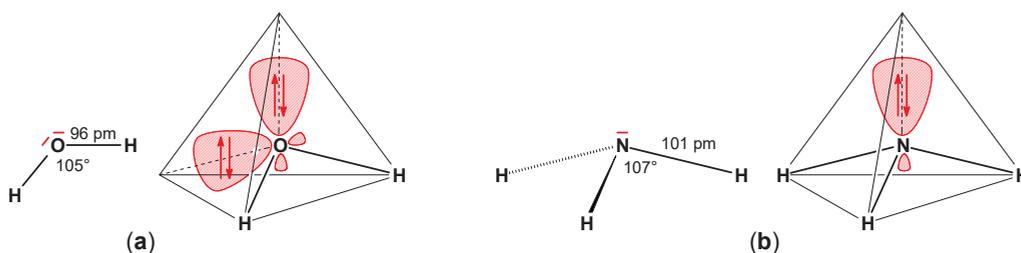


Abb. 1.24. Molekülgeometrie (Atomabstände, Bindungswinkel) von Wasser (a) und Ammoniak (b)

## 1.10 Polarität kovalenter Bindungen

### 1.10.1 Elektronegativität

Sind zwei gleiche Atome durch eine kovalente Bindung verknüpft ( $H-H$ ,  $Cl-Cl$ ,  $H_3C-CH_3$ ), so konzentriert sich das Bindungselektronenpaar im Zentrum der Bindung beider Atome. Sind die verknüpften Atome verschieden ( $H-Cl$ ,  $H_3C-Cl$ ), so wird die Elektronenwolke unsymmetrisch, da eines der Atome ( $Cl$ ) die Bindungselektronen stärker anzieht als das andere. Man nennt das Bestreben eines Atoms, Bindungselektronen anzuziehen, *Elektronegativität*.

Tab. 1.3. PAULING-Elektronegativitäten einiger Elemente

H	2.2				
Li	0.97	C	2.5	N	3.0
		O	3.5	F	4.0
Na	1.0	Si	1.8	P	2.5
		S	2.5	Cl	3.0
				Br	2.8
				I	2.6

Die in der organischen Chemie gebräuchlichen PAULING-Elektronegativitäten (Tab. 1.3) beziehen sich auf das elektronegativste Atom Fluor, dem der Wert 4 zugeordnet wird. Im Periodensystem nimmt die Elektronegativität von "links nach rechts" und von "unten nach oben" zu (Tab. 1.3).

### 1.10.2 Dipolmomente von Molekülen

Sind zwei Atome unterschiedlicher Elektronegativität gebunden, so wird das elektronegativere die Bindungselektronen an sich ziehen. Das Chlor in Chlorwasserstoff verhält sich z. B. so. Die  $\sigma$ -Bindung in  $H-Cl$  wird

dabei polar. Man formuliert dies durch eine negative Polarisierung ( $\delta^-$  oder  $\delta^-$ ) am Chlor- und eine entsprechend positive ( $\delta^+$  oder  $\delta^+$ ) am Wasserstoff-Atom.



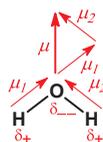
Der Schwerpunkt der negativen Ladung liegt also nicht mehr im Zentrum der Bindung wie bei einer HH- oder CC-Verknüpfung, sondern näher beim elektronegativeren Atom. Moleküle, welche diese Eigenschaft mit HCl teilen, sind *Dipole*. Da sie einen negativeren und einen positiveren "Teil" haben, erfahren sie im elektrischen Feld ein als *Dipolmoment* bezeichnetes Drehmoment  $\mu$ :



$e$  : Elementarladung (in elektrostatischen Einheiten,  $1,6 \times 10^{-19}$  C ; C: Coulomb)  
 $d$  : Abstand zwischen den Atomen unterschiedlicher Elektronegativität (in m)

Dieses bei kleineren Molekülen mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie messbare und meist in Debye-Einheiten ( $1\text{D} = 3,33 \times 10^{-30}$  Cm) angegebene Dipolmoment  $\mu$  ist ein vom positiven zum negativen Bindungsende gerichteter Vektor. Dipole von Molekülen richten sich im elektrischen Feld von Kondensatoren aus. Somit können Dipolmomente auch größerer organischer Moleküle über Kapazitätsänderungen eines Kondensators gemessen werden.

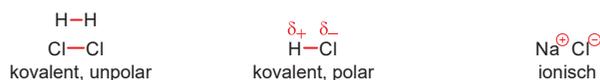
Enthält ein Molekül drei oder mehr Atome unterschiedlicher Elektronegativität, so ist das resultierende, permanente Dipolmoment die Vektorsumme aller Bindungsmomente, wie Abb. 1.25 am Beispiel des Wassers zeigt. Dagegen ist das resultierende Dipolmoment des Methans aus Symmetriegründen null.



**Abb. 1.25.** Dipolmoment-Komponenten und resultierendes Dipolmoment des Wassers ( $\mu = 1,86$  Debye)

### 1.10.3 Polarität von Verbindungen

Mit dem Elektronegativitätsunterschied zwischen zwei gebundenen Atomen wächst die *Polarität* der Bindung. Im Wasserstoff-Molekül ( $\text{H}_2$ ) und den Halogen-Molekülen ( $\text{X}_2$ ) verdichten sich die Bindungselektronen im Zentrum der Bindung; solche Verbindungen sind unpolar. Die Halogenwasserstoffe (HX) sind dagegen aufgrund des Elektronegativitätsunterschieds von H und X und des daraus resultierenden Dipolmoments polare Moleküle. Unterscheiden sich die Elektronegativitäten zu stark, so bilden sich keine kovalenten Bindungen mehr, sondern Ionen mit Edelgas-Elektronenkonfiguration, z. B. im Natriumchlorid ( $\text{Na}^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ ). Die Elementar-gas-Moleküle Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und Chlor ( $\text{Cl}_2$ ), die Halogenwasserstoffe (HX) sowie die Alkalimetallhalogenide ( $\text{Na}^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$ ) sind also typische Vertreter unpolarer, polarer und ionischer Verbindungen.



## 1.11 Interionische und intermolekulare Wechselwirkungen

Je nach Temperatur und Druck kann jede Verbindung fest, flüssig oder gasförmig vorkommen. In allen drei Aggregatzuständen hängt die Art der Wechselwirkung zwischen den Molekülen von der Natur der chemischen Bindung ab.

### 1.11.1 Interionische Wechselwirkung

In ionischen Verbindungen ziehen sich entgegengesetzt geladene Ionen an, und gleich geladene Ionen stoßen sich ab. Diese auf der COULOMB-Kraft  $K$  zwischen den Ionenladungen  $e_1$  und  $e_2$  im Abstand  $r$

$$K = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{e_1 e_2}{r^2}$$

beruhende elektrostatische Anziehung und Abstoßung nennt man *interionische Wechselwirkung*. Die Stärke der interionischen Wechselwirkung hängt, wie die Gleichung zeigt, von der *Dielektrizitätskonstanten* (DK)  $\epsilon$  des Mediums ab, in dem sich die Ionen befinden. Eine hohe DK schwächt die interionische Wechselwirkung.

### 1.11.2 Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Wasserstoffbrücken

Bei polaren Molekülen beruht die Wechselwirkung hauptsächlich auf der elektrostatischen Anziehung und Abstoßung entgegengesetzt bzw. gleich geladener Molekülteile. Stäbchenförmige Dipolmoleküle werden sich z. B. bevorzugt so anordnen, dass positive und negative Moleküleenden abwechseln (Abb. 1.26). Dies ist ein einfacher Fall der *Dipol-Dipol-Wechselwirkung*.

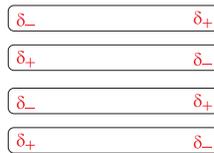


Abb. 1.26. Wechselwirkung stabförmiger Dipol-Moleküle

Viele Dipolmoleküle wie Fluorwasserstoff, Wasser und Ammoniak ( $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{N}$ ) enthalten ein Wasserstoff-Atom, das an ein elektronegatives Atom (F, O, N) mit nichtbindenden Elektronenpaaren gebunden ist. Das dadurch positiv polarisierte Wasserstoff-Atom kann dann mit den nichtbindenden Elektronenpaaren benachbarter Moleküle wechselwirken, wie Abb. 1.27 am Beispiel des Wassers skizziert.

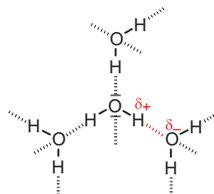


Abb. 1.27. Wasserstoffbrücken-Assoziation des Wassers

Man nennt diese starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung *Wasserstoffbrücken-Bindung* oder *Wasserstoffbrücken-Assoziation*, da viele Moleküle auf diese Weise zu "Molekülklumpen" assoziieren können. Diese sog. *Cluster* weisen aufgrund der räumlich gerichteten H-Brücken-Bindungen einen hohen Ordnungsgrad in größeren Bezirken auf.

### 1.11.3 Ionen-Dipol-Wechselwirkung

Löst man eine ionische Verbindung in einem Lösemittel, dessen Moleküle Dipole sind, z. B. in Wasser, so bilden sich durch Wechselwirkung zwischen Ion und Lösemittel-Dipolen hydratisierte Ionen. So umhüllen in wässriger Lösung von Natrium-Salzen sechs Wasser-Moleküle das Natrium-Kation oktaedrisch (Koordinationszahl 6) durch *Ionen-Dipol-Wechselwirkung* (Abb. 1.28).

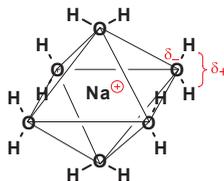


Abb. 1.28. Solvation: Hydratation eines Natrium-Ions durch Ionen-Dipol-Wechselwirkung

Diese *Hydratation* durch Wasser, allgemein die *Solvation* durch Lösemittel, beruht auf der Schwächung der interionischen Wechselwirkung durch die hohe Dielektrizitätskonstante polarer Lösemittel. Bei gelösten ionischen Verbindungen ist also neben der interionischen Wechselwirkung auch die Solvation im Spiel. Die Lösemittelmoleküle werden dabei umso stärker gebunden, je kleiner das Ion und je höher dessen Ladung ist.

### 1.11.4 VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung

Die mit der Molekülgröße zunehmende Anziehung und Abstoßung zwischen unpolaren Molekülen wird als *VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung* bezeichnet. Diese rein zwischenmolekularen Kräfte rühren daher, dass ein unpolares Molekül ein *momentaner Dipol* ist, da die Elektronen des Moleküls ständig in Bewegung sind, so dass innerhalb eines Augenblicks die Elektronenverteilung unsymmetrisch sein kann. Der resultierende kurzlebige Dipol induziert in einem Nachbarmolekül für einen Augenblick ein Dipolmoment. Beide Dipole können dann wechselwirken wie es Abb. 1.26 skizziert. Die Reichweite der Wechselwirkung liegt bei  $r = 0.3 - 0.6 \text{ nm}$ ; ihre Stärke nimmt proportional zu  $r^{-6}$  ab.

Die Stärke der Wechselwirkung nimmt mit wachsender Polarität der Verbindungen zu, ist daher für ionische Verbindungen am größten. Unter den zwischenmolekularen Kräften sind Wasserstoffbrücken dabei stärker als Dipol-Dipol-, aber schwächer als Ionen-Dipol-Wechselwirkungen. VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen sind am schwächsten.

## 1.12 Physikalische Eigenschaften, Acidität und Basizität

### 1.12.1 Kristallgitter

Man unterscheidet *amorphe* von *kristallinen* Verbindungen. Amorph nennt man eine Verbindung, wenn ihre Teilchen im festen Zustand ohne erkennbare Regelmäßigkeit angeordnet sind. In einer kristallinen Verbindung ordnen sich die Ionen oder Moleküle dagegen regelmäßig zu einem Ionen- bzw. Molekülgitter an. Während Ionengitter durch starke COULOMB-Kräfte zusammengehalten werden, wirken in Molekülgittern die weit aus schwächeren Dipol-Dipol- und VAN-DER-WAALS-Kräfte. Auf diesen Unterschieden beruhen z. B. die sehr viel höheren Schmelzpunkte ionischer im Vergleich zu kovalenten Verbindungen.

### 1.12.2 Schmelzpunkt, Siedepunkt, Löslichkeit

Die am einfachsten messbaren physikalischen (thermodynamischen) Eigenschaften einer Verbindung sind *Schmelzpunkt*, *Siedepunkt* und *Löslichkeit*.

Der *Schmelzpunkt* ist die für jede Verbindung charakteristische Temperatur, bei welcher sich feste und flüssige Phase im Gleichgewicht befinden. Bei dieser Temperatur kompensiert die thermische Energie der Teilchen die vom Bindungstyp abhängigen Gitterkräfte. Je größer diese Kräfte sind, desto mehr Energie wird zu ihrer Überwindung notwendig sein. Insofern reflektiert die Höhe des Schmelzpunkts die Stärke der Gitterkräfte. *Ionische Verbindungen* werden daher sehr *hohe Schmelzpunkte* aufweisen (Kochsalz,  $\text{Na}^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$  : 801 °C), *polare kovalente* erheblich *tiefer* (Wasser,  $\text{H}_2\text{O}$  : 0 °C), und wenn im festen Zustand einer *unpolaren Verbindung* nur noch VAN-DER-WAALS-Kräfte das Gitter zusammenhalten, so wird man einen sehr *tiefen Schmelzpunkt* messen (Methan,  $\text{CH}_4$  : -183 °C).

Auch der *Siedepunkt* charakterisiert jede Verbindung. Er ist die Temperatur, bei welcher flüssige und gasförmige Phase im Gleichgewicht sind. Dabei werden die im flüssigen Zustand noch wirkenden Kohäsivkräfte (Wasserstoffbrücken, Dipol-Dipol- und VAN-DER-WAALS-, bei ionischen Verbindungen COULOMB-Kräfte) von der thermischen Energie kompensiert. Deshalb hängt auch der Siedepunkt von der Stärke der Wechselwirkung ab. Ionische Verbindungen haben wieder die mit Abstand höchsten Siedepunkte (Kochsalz: 1465 °C). Polare kovalente Verbindungen zeigen deutlich tiefere Siedepunkte, wobei Wasserstoffbrücken-Bildner wiederum höher sieden (Wasser: 100 °C) als Verbindungen, deren Moleküle nur Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eingehen können (Diethylether: 34.5 °C). Am tiefsten sieden unpolare Verbindungen (Methan: -164 °C). Da die Siedepunkte exponentiell mit sinkendem Druck fallen, sollten sie nur unter Nennung des herrschenden Drucks angegeben werden. Die erwähnten Siedepunkte wurden z. B. bei Normaldruck (760 Torr = 1.013 bar) gemessen.

Während Schmelz- und Siedepunkte Gitter- und Kohäsivkräfte reflektieren, hat die Angabe der *Löslichkeit* einer Verbindung in einem bestimmten Lösemittel auch praktische Bedeutung, spielen sich doch die meisten Reaktionen der organischen Chemie in Lösung ab. Man muss also vor Ansetzen einer Reaktion wissen, in welchem Lösemittel sich eine Ausgangsverbindung löst und wie gut. Die Löslichkeit einer Verbindung in einem Lösemittel (Wasser, Ethanol) wird in *g/100 mL* angegeben. Da die Löslichkeit meist stark *temperatur-*, aber auch leicht *druckabhängig* ist, muss man die Löslichkeitsangabe auf eine bestimmte Temperatur und einen bestimmten Druck beziehen (meist 20 °C und Normaldruck, 1.013 bar). Eine Verbindung löst sich in einer anderen umso besser, je ähnlicher die Wechselwirkung in beiden Verbindungen ist. So wird sich ein unpolare Kohlenwasserstoff gut in Tetrachlormethan oder Benzin lösen, aber nicht in Wasser. Dagegen ist Wasser ein gutes Lösemittel für organische Verbindungen, die selbst auch Wasserstoffbrücken bilden können wie z. B. Alkohole. Und für ionische Verbindungen ist Wasser das beste Lösemittel, da es interionische Wechselwirkungen schwächt und die Ionen hydratisiert (Kap. 1.11.3).

### 1.12.3 Säuren und Basen, Elektrophile und Nucleophile

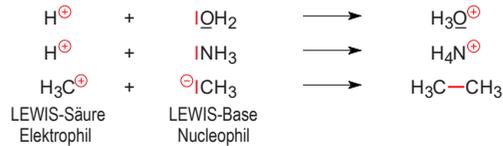
Sowohl in der anorganischen als auch in der organischen Chemie gibt es chemische Vorgänge, die man als Säure-Base-Reaktionen einstufen kann. Bekanntlich erzeugen Säuren  $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ -Ionen und Basen  $\text{OH}^{\ominus}$ -Ionen, wenn man sie in Wasser löst:



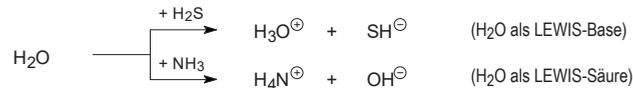
Säure-Base-Reaktionen verlaufen aber auch in nicht wässrigen Medien. LOVRY und BRÖNSTEDT definierten daher eine *Säure* als *Protonen-Donor* und eine *Base* als *Protonen-Akzeptor*. Chlorwasserstoff ist als Protonendonator an sich schon eine Säure, und Ammoniak ist als Protonenakzeptor an sich schon eine Base. Beide reagieren deshalb auch ohne Wasser zu Ammoniumchlorid:



Die umfassendste Definition stammt von LEWIS. Demnach ist jede Verbindung, die ein *vakantes Orbital* hat und daher ein Elektronenpaar akzeptieren kann, eine Säure (*LEWIS-Säure*). Jede Verbindung, die indessen über doppelt besetzte, nicht bindende Molekülorbitale verfügt und insofern ein *Elektronenpaar-Donor* ist, wird als Base (*LEWIS-Base*) definiert. Protonen und Carbenium-Ionen sind also LEWIS-Säuren; Wasser, Ammoniak und Carbanionen sind dagegen LEWIS-Basen und reagieren dementsprechend mit LEWIS-Säuren.



Einige Moleküle können sich je nach Reaktionspartner als LEWIS-Säure und als LEWIS-Base verhalten. Wasser ist ein Beispiel:



Aufgrund ihrer vakanten Orbitale greifen LEWIS-Säuren an den Elektronenpaaren von LEWIS-Basen an. Man bezeichnet LEWIS-Säuren daher als *elektrophil* (Elektrophile), während LEWIS-Basen Reaktionspartner mit vakanten Orbitalen suchen und daher *nucleophil* (Nucleophile) sind. Demnach sind Carbenium-Ionen und Protonen elektrophile, Carbanionen, Wasser und Ammoniak dagegen nucleophile Reagenzien bzw. Zwischenstufen. *Elektrophile und Nucleophile reagieren miteinander und knüpfen dabei Bindungen.*