

Die *Essentials* sollen bei der Fokussierung der Nachbereitung auf die für das Praktikum wesentlichen Aspekte der Vorlesung helfen. Sie ersetzen in keiner Weise den Besuch der Vorlesung und das selbständige Nacharbeiten der Inhalte der Vorlesung mit geeigneten Lehrbüchern. Aus Gründen der Anschaulichkeit wird bei den *Essentials* teilweise eine stark vereinfachende Form der Präsentation gewählt.

## **Essentials I: Kovalente Bindung / Hybridisierung**

Die Bewegung der Elektronen um Atomkerne ist nicht beliebig sondern an Regeln gebunden. Sie kann mit der Schrödinger-Gleichung mathematisch beschrieben werden.

$$E \Psi = H \Psi$$

$E$  = Energie(eigen)werte; die Elektronen können nur die Energiewerte einnehmen, mit denen die Schrödinger-Gleichung gelöst wird.

$\Psi$  = Wellenfunktion, die die Elektronenbewegung beschreibt.

$H$  = Hamilton-Operator, in dem die "Faktoren" zusammengefasst sind, die die Bewegung des Elektrons beeinflussen (z.B. Kernanziehung, interelektronische Abstoßung)

Die Schrödinger-Gleichung ist nur für das H-Atom ohne weitere Vereinfachungen lösbar. Die Wellenfunktionen dieser exakten Lösung stellen die Grundlage für die Modellvorstellungen dar, mit denen man Atombau und Bindung beschreibt.

In der organischen Chemie ist häufig weniger die Wellenfunktion  $\Psi$  sondern vielmehr ihr Quadrat  $\Psi^2$  von Bedeutung. Mit  $\Psi^2$  kann nämlich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen in bestimmten Raumsegmenten angegeben werden. Hierbei zeigt sich, dass die Elektronen in bestimmten Raumsegmenten mit größerer Wahrscheinlichkeit anzutreffen sind. Diese Raumsegmente werden Orbitale genannt. **Jedes Orbital kann maximal zwei Elektronen aufnehmen.**

Auf dem Niveau der Experimentalvorlesung sind besonders 2s- und 2p-Orbitale von Bedeutung, da diese die Valenzelektronen "beherbergen", die zur Bildung kovalenter Bindungen benötigt werden.

Im 2s-Orbital sind die Elektronen kugelförmig um den Atomkern verteilt.

2p-Orbitale besitzen eine "hantelförmige" Gestalt. Es gibt drei p-Orbitale, von denen jedes auf einer Achse des kartesischen Koordinatensystems bevorzugt orientiert ist.

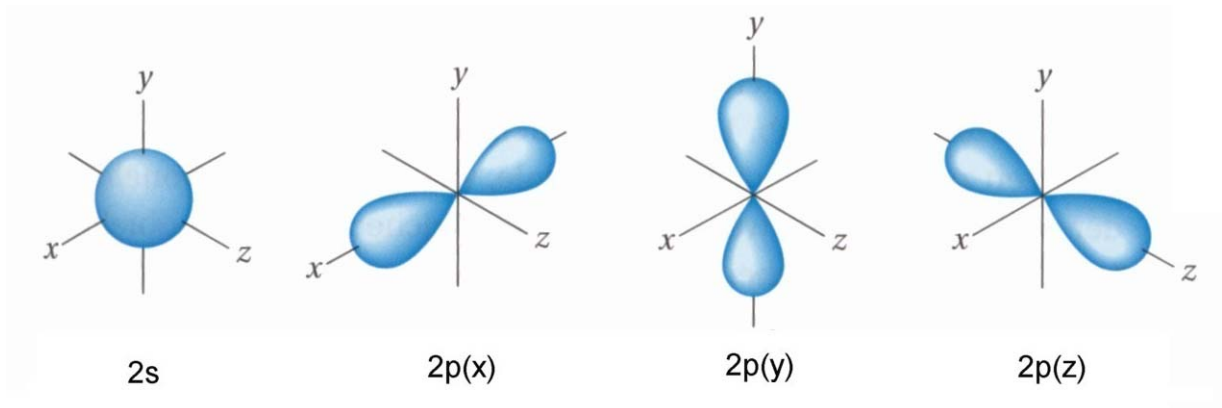


Abb. 1: Schematische Darstellung der s- und p-Orbitale, die von den Valenzelektronen besetzt werden. Der Atomkern liegt im Koordinatenursprung.

Orbitale ermöglichen es, die kovalente Bindung als gerichtete Verbindung zu verstehen. Hierbei werden im Rahmen der *LCAO*-Theorie (**L**inear **C**ombination of **A**tom**i**c **O**rbital**s**) Atomorbitale (AO's) zu Molekülorbitalen (MO's) kombiniert. **Die Anzahl der Orbitale eines Systems ist konstant. Aus n-AO's werden daher n-MO's.**

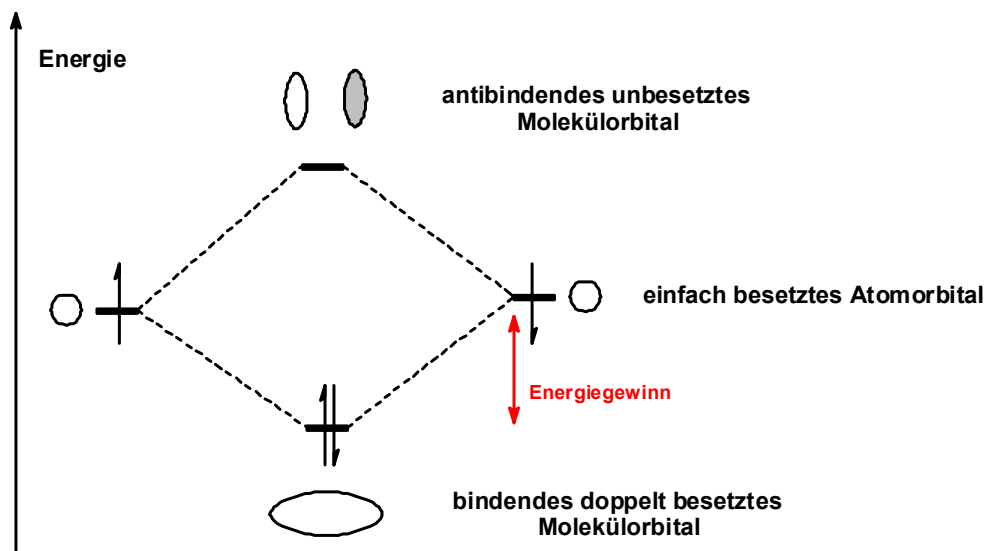


Abb. 2 Schematische Linearkombination von zwei s-Atomorbitalen zu zwei Molekülorbitalen. Ein Molekülorbital liegt nach der Kombination bei günstigerer (niedrigerer) Energie, eines bei ungünstigerer. Die Elektronen sind hier als Pfeile dargestellt, um ihren Spin anzuzeigen.

Die Bindung kann nun auf zwei Arten erklärt werden: 1. Nach Verteilung der Elektronen auf die Molekülorbitale resultiert ein Energiegewinn für das System. 2. In dem letztlich doppelt besetzten Molekülorbital ist die Elektronendichte zwischen den Atomkernen erhöht, wodurch die gegenseitige Abstoßung der positiv geladenen Atomkerne überkompensiert wird.

Bei den so gebildeten Molekülorbitalen wird zwischen  $\sigma$ -Orbitalen ( $\Rightarrow$  $\sigma$ -Bindungen) und  $\pi$ -Orbitalen ( $\Rightarrow$  $\pi$ -Bindungen) unterschieden. Im Rahmen der Experimentalvorlesung ist es ausreichend, lediglich die bindenden Molekülorbitale zu betrachten.

**$\sigma$ -Orbitale/Bindungen sind rotationssymmetrisch bezüglich der Verbindungsachse der durch sie verbundenen Atomkerne. Um  $\sigma$ -Bindungen sind Rotationen möglich.**

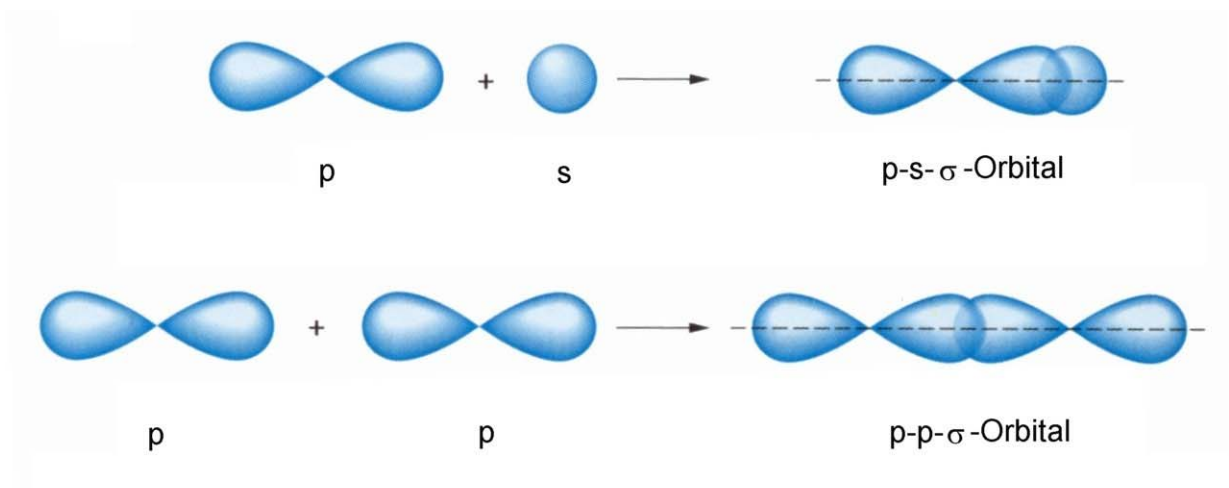


Abb. 3: Bildung von  $\sigma$ -Orbitalen durch Orbitalüberlappung. Ein  $p-s-\sigma$ -Orbital findet man z.B. bei der kovalenten Bindung von H-F, ein  $p-p-\sigma$ -Orbital z.B. bei F-F.

**Bei  $\pi$ -Orbitalen/Bindungen findet man ein Drehmoment bei der Rotation um die Kernverbindungsachse. Bei  $\pi$ -Bindungen ist die Drehbarkeit um die Kernverbindungsachse eingeschränkt.**

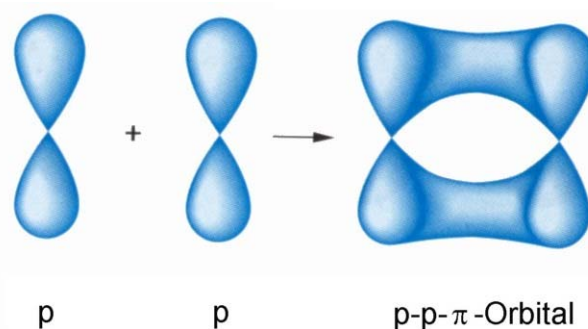


Abb. 4: Bildung eines  $p-p-\pi$ -Orbitals durch Orbitalüberlappung zweier paralleler p-Orbitale.

Zur Erklärung der Bindungswinkel bei organischen Molekülen wurde das Modell der Hybridisierung eingeführt. Hierbei werden die Atomorbitale vor Ausbildung der Bindung, also vor der Kombination zu Molekülorbitalen zu Hybridorbitalen "gemischt". Auch hierbei gilt, dass die Anzahl der Orbitale konstant ist. **Aus  $n$ -AO's werden daher  $n$ -Hybridorbitale.**

Als erstes Beispiel für Bindungswinkel, die über das Modell der Hybridisierung erklärt werden können, betrachten wir das Methan-Molekül. Es besitzt die Summenformel  $\text{CH}_4$ . Aus Röntgenstrukturanalysen weiß man, dass es eine tetraedrische Struktur besitzt. Alle Bindungslängen sind gleich und alle H-C-H-Bindungswinkel sind  $109,5^\circ$  groß. Bei der Darstellung des Methan-Moleküls muss berücksichtigt werden, dass man für das dreidimensionale Molekül nur eine zweidimensionale Zeichenfläche zur Verfügung hat. Dies führt zu folgenden Darstellungen:

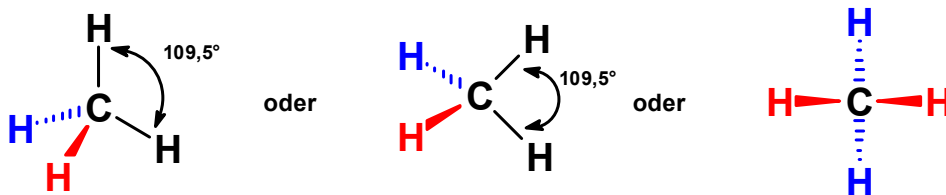


Abb. 5: Keil-Strich-Darstellungen des Methan-Moleküls. Das C-Atom und zwei H-Atome liegen in einer Ebene, die senkrecht zu der Ebene steht, die durch das C-Atom und durch die beiden anderen H-Atome aufgespannt wird und deren H-C-H-Bindungswinkel halbiert. **Schwarz** gezeichnete Atome liegen **in der Zeichenebene**, **rote davor** und **blaue dahinter**.

Eine Erklärung der Bindungsverhältnisse im Methan-Molekül ist mit den bisher behandelten Atomorbitalen nicht möglich. Hier setzt das Modell der Hybridisierung an, nach dem das eine s- und die drei p-Valenzorbitale zu vier identischen Hybridorbitalen gemischt werden. Jedes dieser  $\text{sp}^3$ -Hybridorbitale besitzt somit einen Teil s-Charakter und drei Teile p-Charakter.

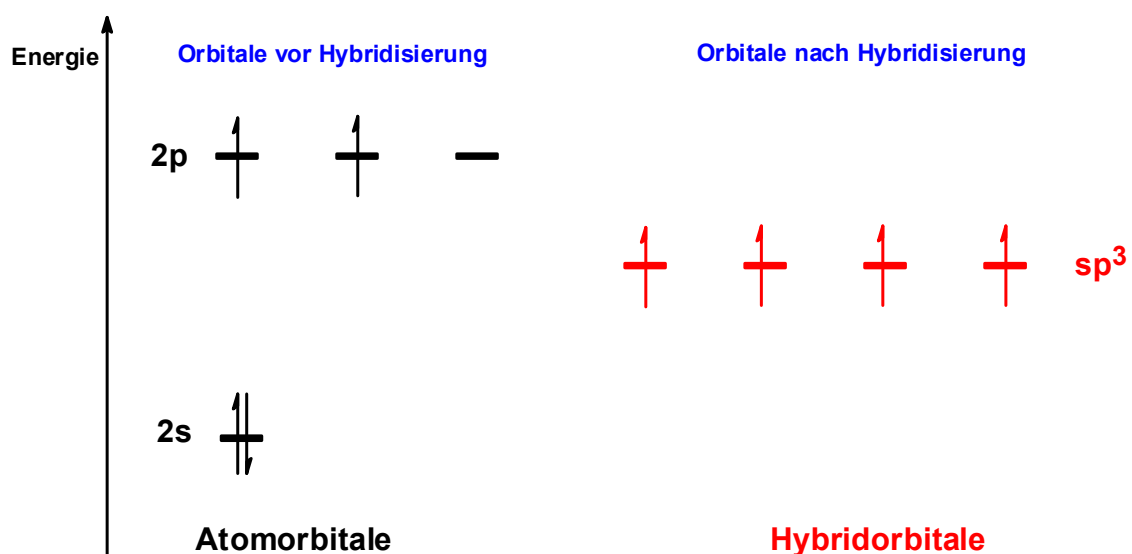


Abb. 6: Schematische Darstellung der  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung der Valenzelektronen des Kohlenstoffs. **Vier Atomorbitale** (1 x s + 3 x p) werden zu **vier identischen  $\text{sp}^3$ -Hybridorbitalen** "gemischt".

Die Gestalt der  $sp^3$ -Hybridorbitale ähnelt der der  $p$ -Orbitale, abgesehen davon, dass die Hantelhälften unterschiedlich groß sind. **Die vier identischen  $sp^3$ -Hybridorbitale sind regelmäßig um den Raum, der den C-Atomkern umgibt, verteilt.** Die großen Orbitallappen weisen daher in die Ecken eines regelmäßigen Tetraeders, da die innere Abstoßung dadurch minimal wird. **Der Winkel zwischen den  $sp^3$ -Hybridorbitalen beträgt daher  $109,5^\circ$**  wie der Winkel zwischen den Geraden vom Mittelpunkt zu den Ecken eines regelmäßigen Tetraeders.

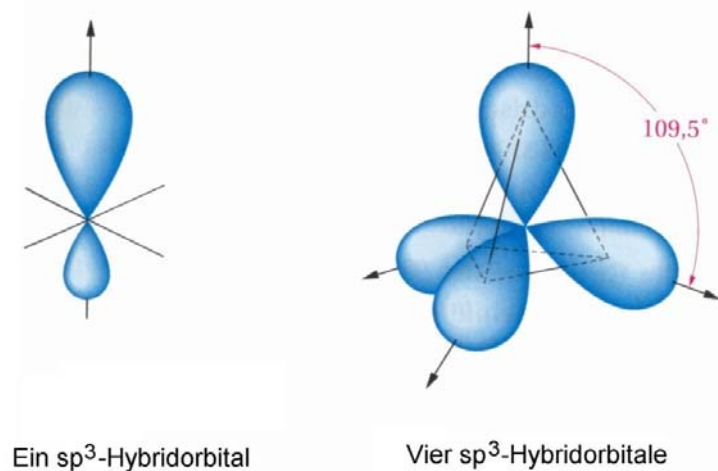


Abb. 7: Schematische Darstellung der  $sp^3$ -Hybridorbitale. Bei der Abbildung der vier Hybridorbitale wurden die kleinen Orbitallappen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeichnet, obwohl sie beim Verständnis chemischer Reaktionen eine wichtige Rolle spielen können.

Hybridorbitale können durch Überlappung mit anderen Hybridorbitalen oder nicht-hybridisierten Atomorbitalen  $\sigma$ -Bindungen (mit  $\sigma$ -Molekülorbitalen) bilden.

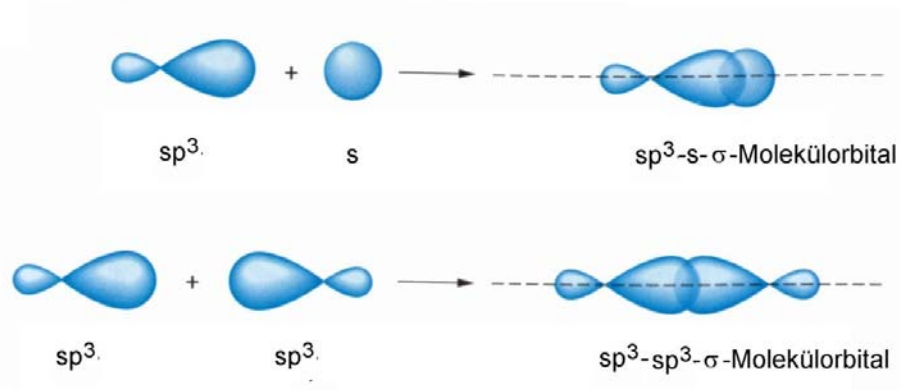


Abb. 8: Schematische Darstellung von  $\sigma$ -Molekülorbitalen ( $\sigma$ -Bindungen) mit Beteiligung von  $sp^3$ -Hybridorbitalen.

Die räumliche Anordnung der Atome in den Molekülen wird durch die Hybridisierung der beteiligten Atome geprägt. Durch einen übergroßen Raumanspruch von Teilgruppen eines Moleküls können Verzerrungen der idealen Geometrie bewirkt werden.

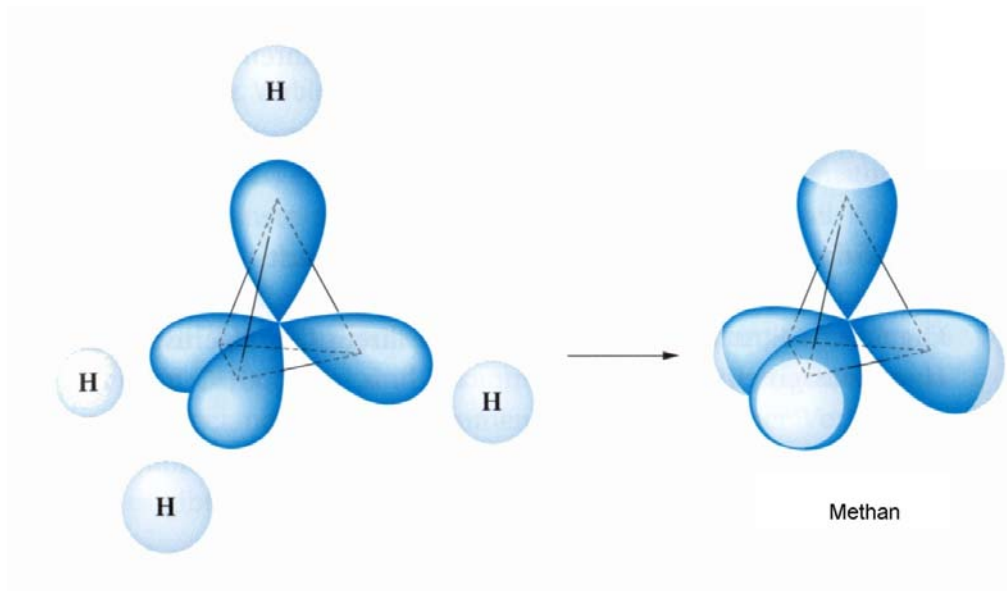


Abb. 9: Schematische Darstellung eines Methan-Moleküls, das durch die Überlappung von vier Kohlenstoff- $sp^3$ -Hybridorbitalen mit den  $1s$ -Orbitalen von vier Wasserstoffatomen gebildet wird. Hierdurch werden vier  $\sigma$ -Bindungen des Typs  $sp^3-s$  gebildet. Die Geometrie des resultierenden Moleküls wird durch die  $sp^3$ -Hybridisierung des zentralen Kohlenstoffatoms geprägt.

**Kohlenstoffatome, die vier Bindungspartner besitzen, sind i.A.  $sp^3$ -hybridisiert.**

In Alkanen sind somit alle beteiligten Kohlenstoffatome  $sp^3$ -hybridisiert. Dies führt zu bei acyclischen Verbindungen zu gewinkelten Kohlenstoffketten. Dies soll am Beispiel des  $n$ -Butan-Moleküls verdeutlicht werden.

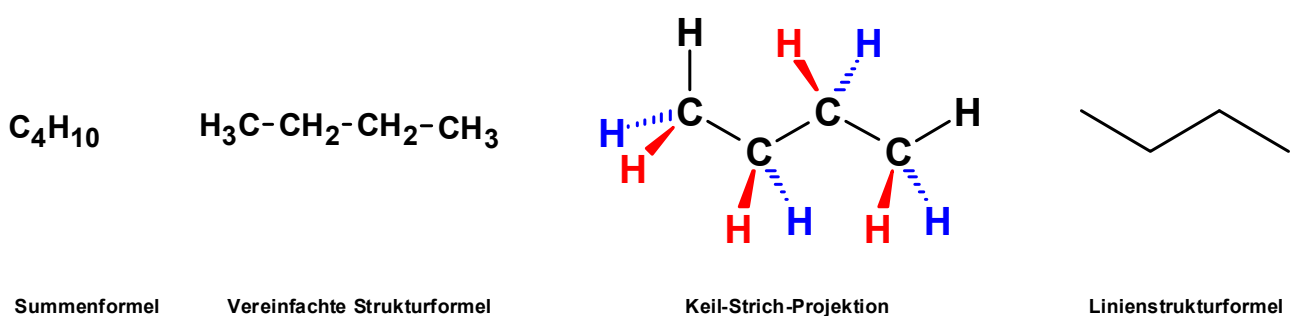


Abb. 10: Verschiedene Darstellungen des  $n$ -Butan-Moleküls. Die Einfärbung der Keil-Strich-Strukturformel wurde aus didaktischen Gründen gewählt um die räumliche Anordnung der Wasserstoffatome **vor** und **hinter** der Zeichenebene ersichtlicher zu machen.

In der Linienstrukturformel steht jede Linie für zwei Kohlenstoffatome, die über eine Einfachbindung miteinander verbunden sind. Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeichnet. Ihre Zahl an einem bestimmten C-Atom wird ermittelt, indem man die Zahl der Linien, die von einem Zentrum ausgehen von vier (der Wertigkeit von C) subtrahiert. Mehrfachbindungen werden durch eine entsprechende Anzahl von Linien symbolisiert.

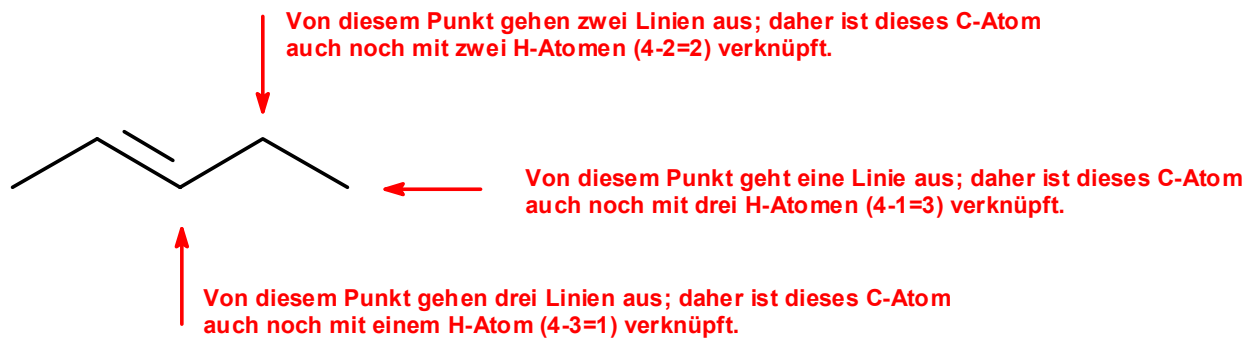


Abb. 11: Verdeutlichung der Linienstrukturformel am Beispiel des Pent-2-en-Moleküls.

Das Modell der Hybridisierung ist auch zum Verständnis der Struktur von Verbindungen mit Mehrfachbindungen notwendig.

Der einfachste Kohlenwasserstoff mit einer Mehrfachbindung ist das Ethen-Molekül  $C_2H_4$ , das auch Ethylen genannt wird. Hier wird eine  $C=C$ -Doppelbindung gefunden. Beim Ethen liegen alle Atome in einer Ebene. Die  $H-C-H$ - und  $H-C=C$ -Bindungswinkel betragen ca.  $120^\circ$ .

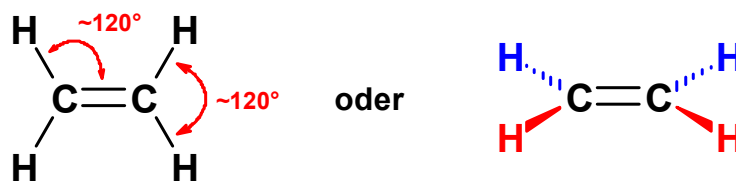


Abb. 12: Darstellungen des Ethen-Moleküls.

Zur Erklärung geht man beim Ethen davon aus, dass das eine  $s$ - und zwei  $p$ -Valenzorbitale zu drei identischen Hybridorbitalen gemischt werden. Jedes dieser  $sp^2$ -Hybridorbitale besitzt somit einen Teil  $s$ -Charakter und zwei Teile  $p$ -Charakter.

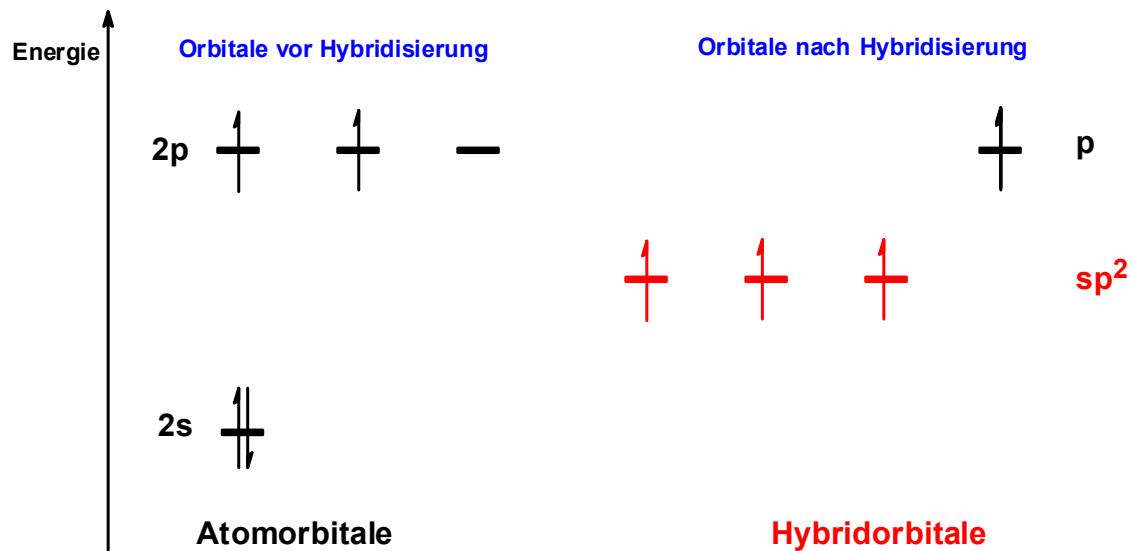


Abb. 13: Schematische Darstellung der  $sp^2$ -Hybridisierung der Valenzelektronen des Kohlenstoffs. **Drei Atomorbitale** (1 x s + 2 x p) werden zu **drei identischen  $sp^2$ -Hybridorbitalen** "gemischt". Außerdem verbleibt ein reines p-Orbital am Kohlenstoff.

Die Gestalt der  $sp^2$ -Hybridorbitale ähnelt der der  $sp^3$ -Hybridorbitale. Da die beiden p-Atomorbitale in einer Ebene liegen, liegen auch die  $sp^2$ -Hybridorbitale in dieser Ebene. Die Winkel zwischen ihnen betragen  $120^\circ$ , da so der größte mögliche Abstand zwischen den Hybridorbitalen gewährleistet ist. Das p-Orbital, das nicht an der Hybridisierung beteiligt war, steht senkrecht auf der Ebene, die durch die drei  $sp^2$ -Hybridorbitale aufgespannt wird.

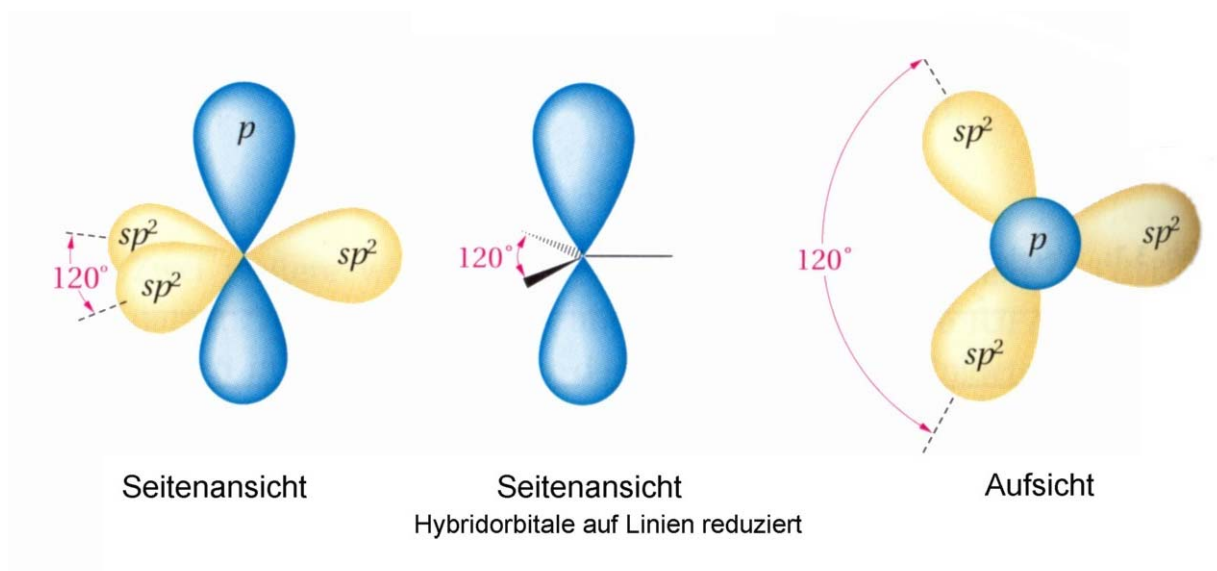


Abb. 14: Schematische Darstellung der Orbitale eines  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff-Atoms. Bei der Abbildung der Hybridorbitale wurden die kleinen Orbitallappen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeichnet, obwohl sie beim Verständnis chemischer Reaktionen eine wichtige Rolle spielen können.

C=C Doppelbindungen entstehen nun, indem zwei  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome untereinander eine  $sp^2$ - $sp^2$ - $\sigma$ -Bindung und eine  $p$ - $p$ - $\pi$ -Bindung ausbilden.

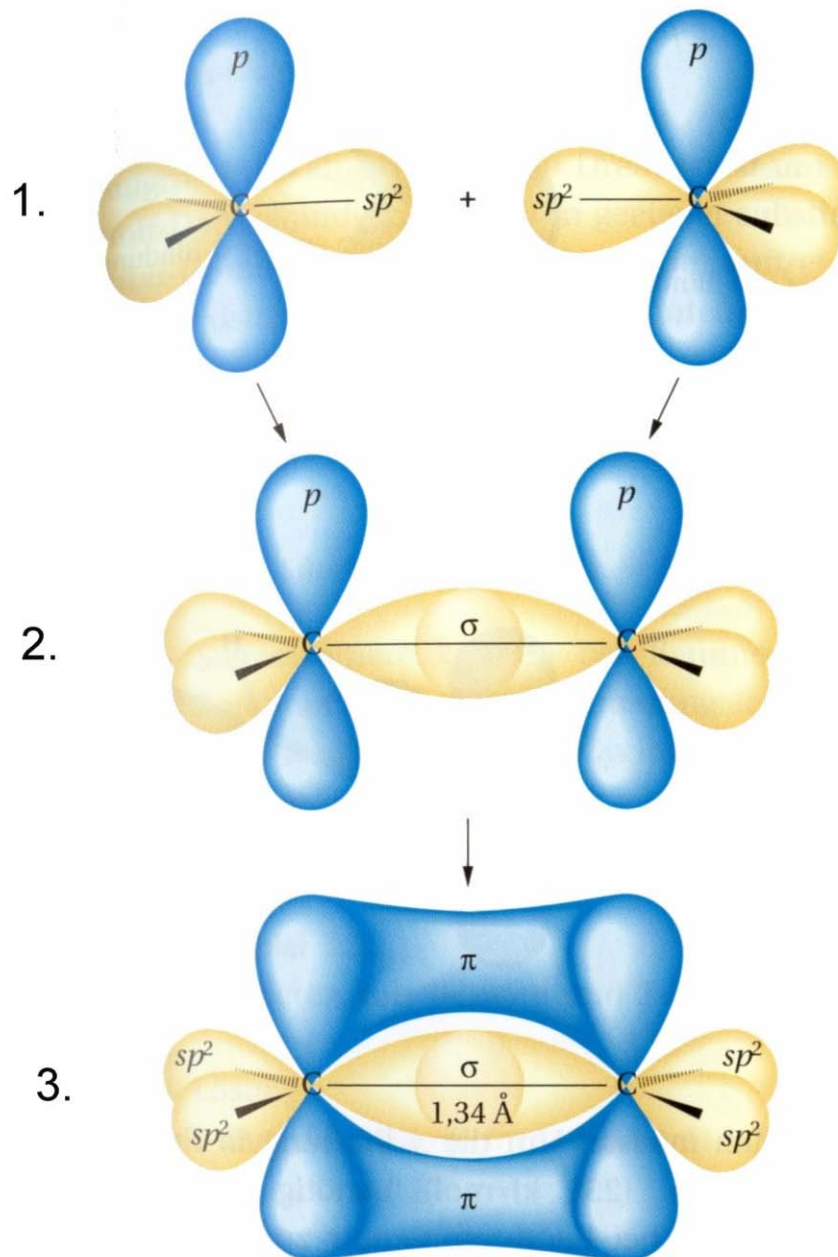


Abb. 15: Schematische Darstellung der Bildung einer C=C-Doppelbindung.

1. Zwei der  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome werden in geeigneter Orientierung zueinander gebracht. 2. Durch Überlappung von zwei  $sp^2$ -Hybridorbitalen wird eine  $\sigma$ -Bindung gebildet. 3. Die zwei  $p$ -Atomorbitale bilden durch seitliche Überlappung eine  $\pi$ -Bindung aus. Die verbleibenden  $sp^2$ -Hybridorbitale können nun Bindungen mit weiteren Atomen ausbilden.

Die Ausbildung der  $\pi$ -Bindung durch seitliche Überlappung der  $p$ -Atomorbitale erklärt auch, warum die Rotation um die C=C-Doppelbindung eingeschränkt ist. Bei einer Rotation wäre die seitliche Überlappung der  $p$ -Orbitale nicht mehr gegeben.

Folglich könnte die  $\pi$ -Bindung nicht mehr gebildet werden. Eine Rotation um die C=C-Doppelbindung ist daher nur möglich, wenn der Energiegewinn, den das Molekül durch Ausbildung der  $\pi$ -Bindung erzielt hat, überkompensiert werden kann. Hierfür werden ca. 260 kJ/mol benötigt. Das ist weit mehr als die Energie, die bei Raumtemperatur als thermische Energie verfügbar ist.

**Kohlenstoffatome, die drei Bindungspartner besitzen, sind i.A.  $sp^2$ -hybridisiert.  
Man spricht dann von trigonalen C-Atomen.**

Es gibt auch Kohlenstoffatome, die Dreifachbindungen besitzen. Solche C-Atome sind nur mit je zwei anderen Atomen verknüpft, wobei der Bindungswinkel  $180^\circ$  beträgt. Der einfachste Kohlenwasserstoff mit einer Dreifachbindung ist das Ethin-Molekül  $C_2H_2$ , das auch Acetylen genannt wird.

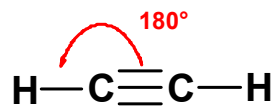


Abb. 16: Darstellungen des Ethin-Moleküls.

Zur Erklärung der Struktur geht man beim Ethin davon aus, dass das eine s- mit einem p-Valenzorbital zu zwei identischen Hybridorbitalen gemischt wird. Jedes dieser  $sp$ -Hybridorbitale besitzt somit zur Hälfte s-Charakter und zur Hälfte p-Charakter.

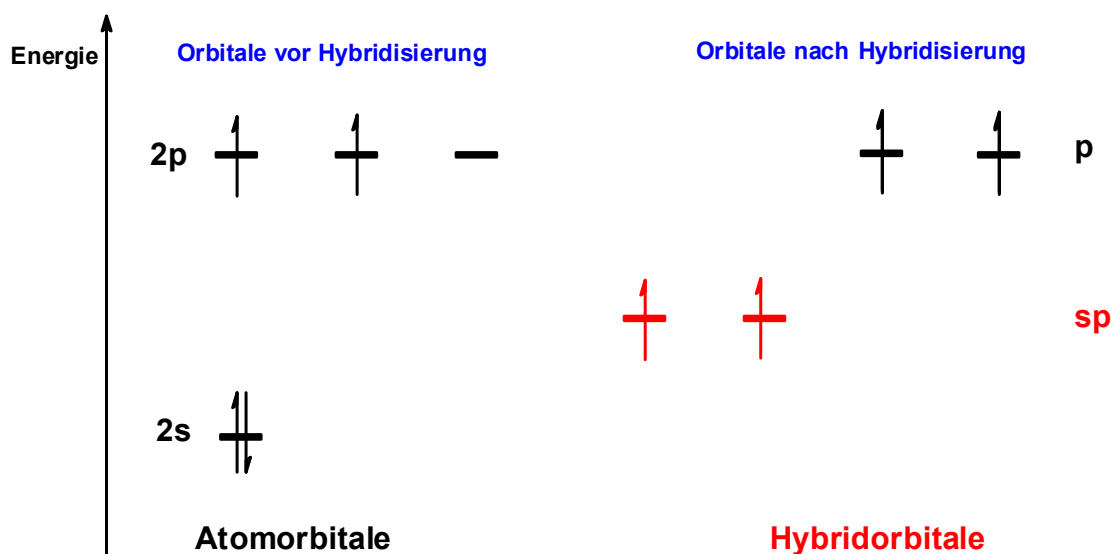


Abb. 17: Schematische Darstellung der  $sp$ -Hybridisierung der Valenzelektronen des Kohlenstoffs. **Zwei Atomorbitale** (1 x s + 1 x p) werden zu **zwei identischen  $sp$ -Hybridorbitalen** "gemischt". Außerdem verbleiben zwei reine p-Orbitale am Kohlenstoff.

Die Gestalt der  $sp$ -Hybridorbitale ähnelt der der  $sp^3$ - bzw. der  $sp^2$ -Hybridorbitale. Da das  $p$ -Atomorbital entlang einer Achse des Koordinatensystems orientiert ist, liegen auch die beiden  $sp$ -Hybridorbitale auf dieser Achse. Die Winkel zwischen ihnen betragen  $180^\circ$ , da so der größte mögliche Abstand zwischen ihnen gewährleistet ist. Die  $p$ -Orbitale, die nicht an der Hybridisierung beteiligt waren, stehen senkrecht zueinander und senkrecht auf der Achse, die durch die beiden  $sp$ -Hybridorbitale gebildet wird.

**Kohlenstoffatome, die zwei Bindungspartner besitzen, sind i.A.  $sp$ -hybridisiert.**

Bei Ausbildung der C-C-Dreifachbindung bilden zwei  $sp$ -hybridisierte Kohlenstoffatome untereinander eine  $sp$ - $sp$ - $\sigma$ -Bindung und zwei Paare von parallel zueinander ausgerichteten  $p$ -Atomorbitalen zwei  $p$ - $p$ - $\pi$ -Bindungen. Die verbleibenden  $sp$ -Hybridorbitale - eines an jedem C-Atom - können nun  $\sigma$ -Bindungen mit weiteren Atomen ausbilden.

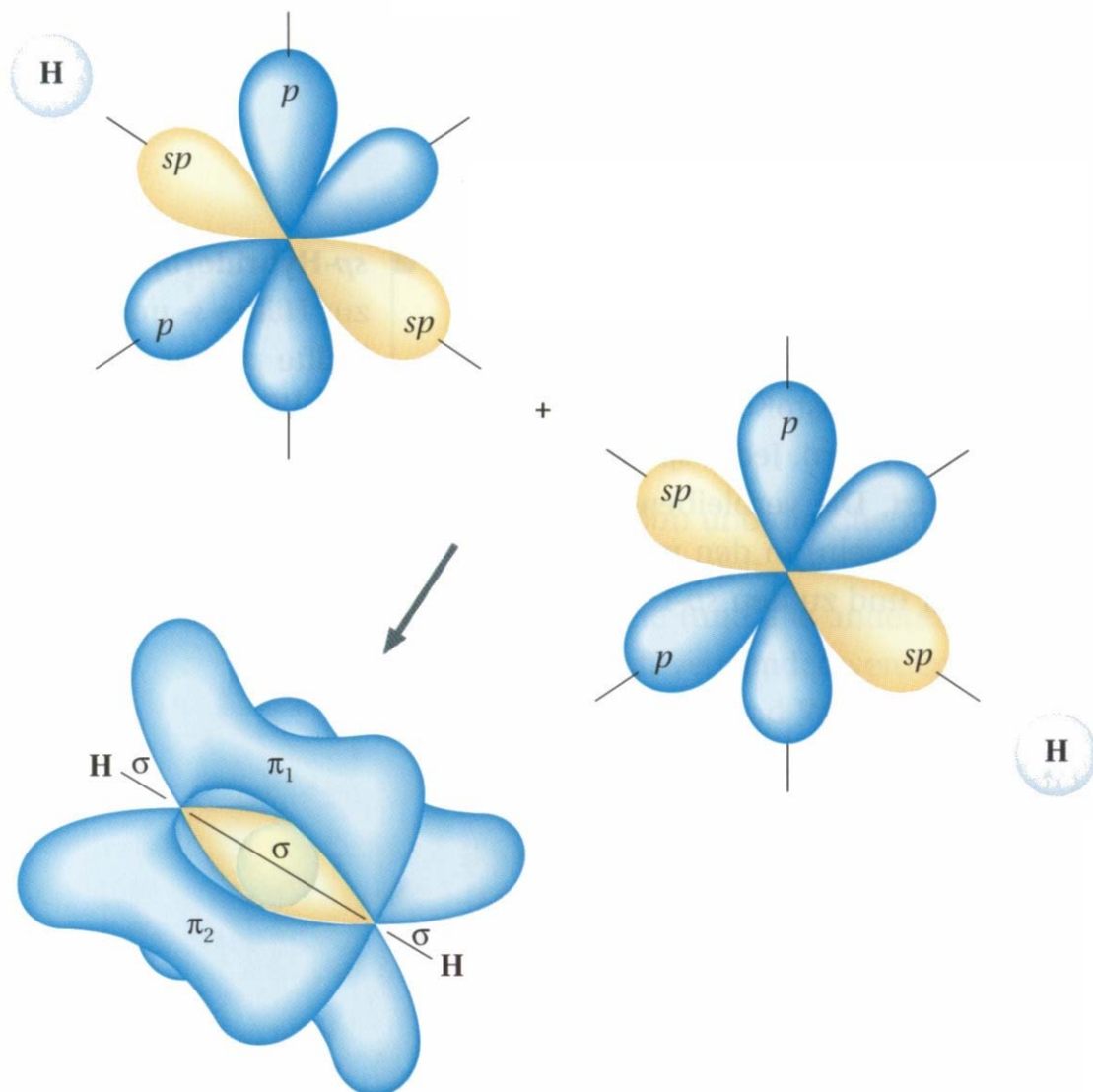


Abb. 18: Schematische Darstellung der Bindungsbildung im Ethin-Molekül.