

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 α -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* ψ 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 ψ oder einen aus mehreren Gleichungen für ψ bestehenden Satz von Wellenfunktionen. Die Funktion ψ selbst hat keine anschauliche Bedeutung. Ihr Quadrat ψ^2 ist jedoch für einen bestimmten Energiezustand ein Maß für die *Aufenthaltswahrscheinlichkeit* eines Elektrons im Atomverband. Für ein Atom und eines seiner Elektronen begrenzt ψ^2 einen bestimmten Raum um den Atomkern, in welchem man das Elektron mit größter Wahrscheinlichkeit findet. Diese durch ψ^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 ψ^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 ψ -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*.

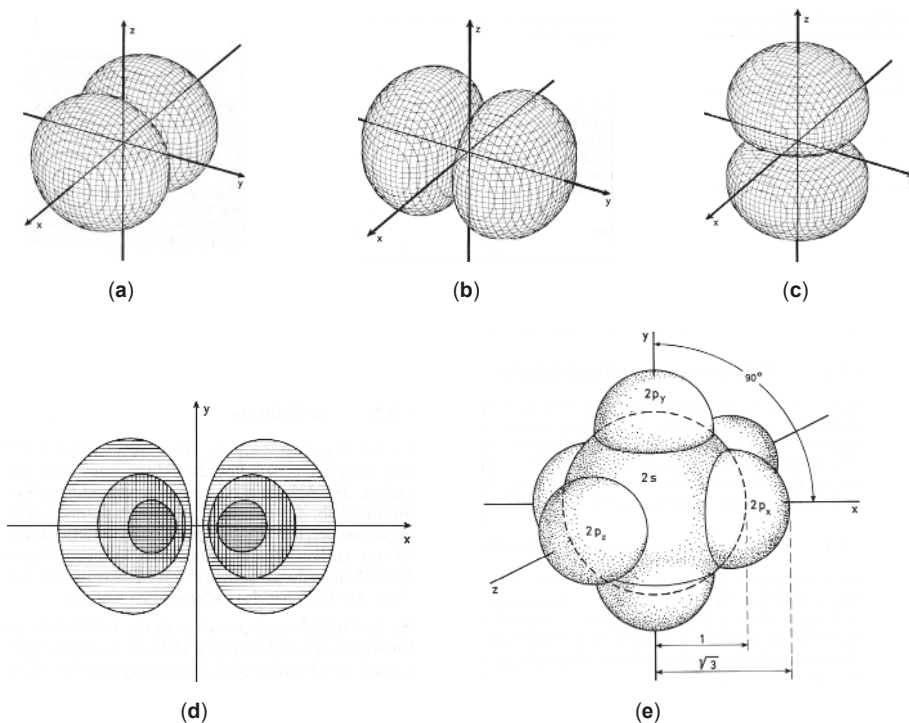


Abb. 1.2. (a-c) Umriss der p -Orbitale: (a) p_x -, (b) p_y -, (c) p_z -Orbital; (d) Querschnitt durch das p_z -Orbital; (e) relative Ausdehnung von $2s$ und $2p$ -Orbitalen

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.

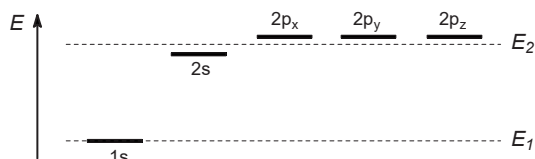


Abb. 1.3. Energiezustände E_1 und E_2 , mit 1s-, 2s- und 2p-Orbitalen

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 _x	2p _y	2p _z	
H	↑					1s
He	↑↓					1s ²
Li	↑↓	↑	○	○	○	1s ² 2s
Be	↑↓	↑↓	○	○	○	1s ² 2s ²
B	↑↓	↑↓	↑	○	○	1s ² 2s ² 2p
C	↑↓	↑↓	↑	↑	○	1s ² 2s ² 2p ²
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	1s ² 2s ² 2p ³
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1s ² 2s ² 2p ⁴
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1s ² 2s ² 2p ⁵
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	1s ² 2s ² 2p ⁶ (1s ² 2s ² 2p _x ² 2p _y ² 2p _z ²)

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[⊕]- und Cl[⊖]-Ionen.

Organische Verbindungen existieren dagegen als Moleküle, in denen Elektronenpaare zwischen den Atomkernen 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 σ -Molekülorbital, welches im H₂-Molekül beide H-Kerne umschließt

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

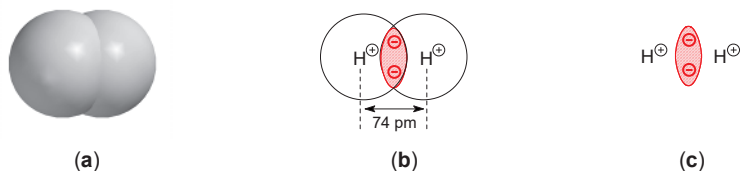


Abb. 1.4. σ -Molekülorbital des Wasserstoff-Moleküls H_2 : (a) Umriss; (b) Querschnitt; (c) im roten Überlappungsbereich ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Bindungselektronen am größten

Mathematisch ist die Orbital-Überlappung eine Addition und Subtraktion (Linearkombination) der den überlappenden Atomorbitalen zugehörigen Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_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 σ -Orbital und das *antibindende* energiereichere σ^* -Orbital (Abb 1.5).

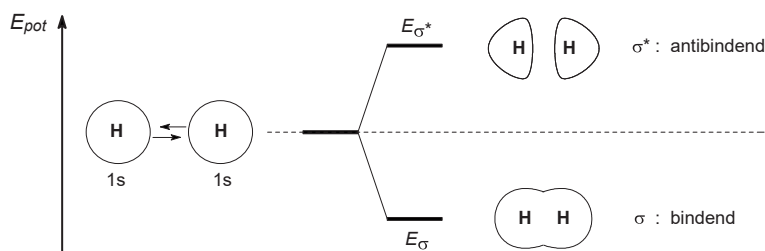


Abb. 1.5. Überlappung der 1s-Orbitale des Wasserstoff-Atoms

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

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

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 ψ_1 und ψ_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 σ -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 σ -Molekülorbital. Eine Hebung dieser Elektronen auf das antibindende σ^* -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 ($\text{H}\cdot$) oder Ionen (H^{\oplus} , H^{\ominus}) auslösen kann.

1.4.3 σ - und π -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 σ - und π -Orbitale.

σ -Molekülorbitale entstehen nicht nur durch Überlappung von s -, sondern auch durch *Endüberlappung* von p -Orbitalen. Überlappen z. B. zwei s -Orbitale, so entsteht eine σ -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 größerer Reichweiten (Abb. 1.2 e) bessere Überlappungschancen als die s -Orbitale. Daher lässt sich die σ -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.

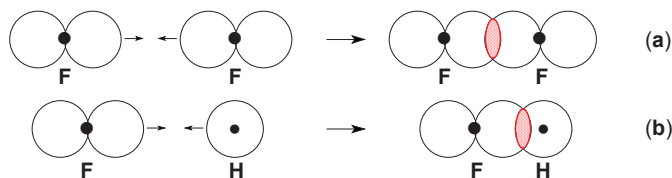


Abb. 1.6. Überlappung von Atomorbitalen zu σ -Molekülorbitalen, (a) im Fluor-Molekül F_2 (pp -Überlappung) und (b) im Fluorwasserstoff-Molekül HF (ps -Überlappung)

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

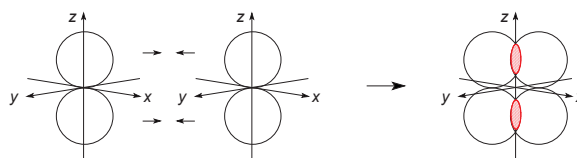


Abb. 1.7. Entstehung eines π -Molekülorbitals durch seitliche Überlappung koaxialer p -Orbitale

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 H_2 -Molekül ist der HH-Kernabstand z. B. 0.074 nm oder 74 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 H_2 -Moleküls mehr Energie (436 kJ/mol) als die F_2 -Dissoziation (155 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 H_2O -Molekül bilden die beiden OH-Bindungen z. B. einen Bindungswinkel von 105° . 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° 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 CH_2 . Dabei würden die beiden CH-Bindungen einen Winkel von 90° 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 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 pm); alle CH-Bindungen schließen paarweise einen Winkel von $109^\circ 28'$ ein.

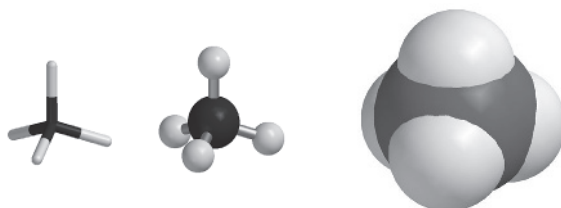


Abb. 1.8. Tetraedrische Geometrie des Methan-Moleküls (Stab-, Kugel-Stab- und Kalottenmodell)

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).

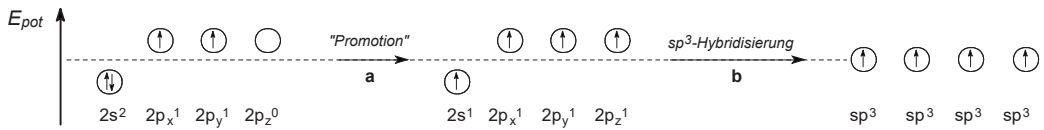


Abb. 1.9. "Promotion" eines 2s-Elektrons in ein 2p-Orbital (a) und sp^3 -Hybridisierung (b)

Nun könnte das C-Atom zwar vier σ -Bindungen bilden, aber diese Bindungen wären nicht gleichwertig, denn drei davon würden einen Winkel von 90° 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.

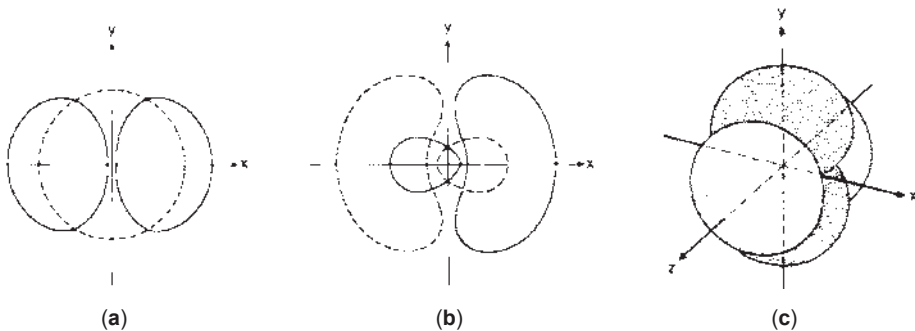


Abb. 1.10. sp -Hybridorbitale: (a) hybridisierende s- und p-Atomorbitale; (b) Umriss der beiden entstehenden sp -Hybridorbitale entlang der x-Achse; (c) verbleibende unhybridisierte p-Orbitale, p_y und p_z

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° 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).

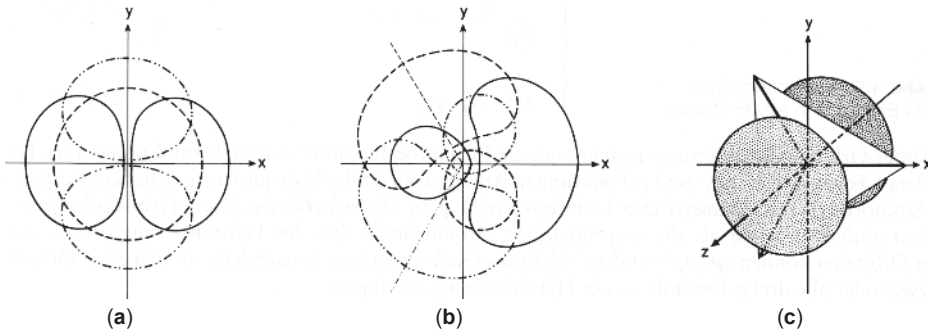


Abb. 1.11. sp^2 -Hybridorbitale: (a) hybridisierende Atomorbitale, s, p_x , p_y ; (b) Umrisse der entstehenden sp^2 -Hybridorbitale auf der xy-Ebene; (c) verbleibendes unhybridisiertes p_z -Orbital senkrecht zur Ebene der sp^2 -Hybridorbitale

Beteiligen sich alle drei p-Orbitale an der Hybridisierung, so entstehen vier energiegleiche 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.

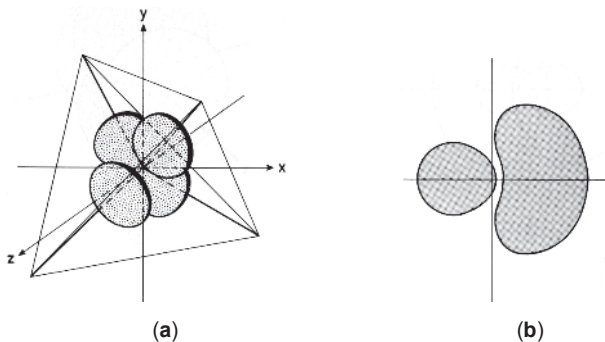


Abb. 1.12. sp^3 -Hybridorbitale: (a) Darstellung im x,y,z-Koordinatensystem; (b) Umriss eines sp^3 -Hybridorbitals

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°	50 50	2	1.93
1 s 2 p	3 sp^2	eben, trigonal	120°	33.3 66.7	1	1.99
1 s 3 p	4 sp^3	tetraedrisch	109.5°	25 75	0	2.00

1.7 Kovalente Bindung in einfachen organischen Molekülen

Postuliert man, dass das Kohlenstoff-Atom Hybridorbitale zur Bildung von σ -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 (CH_4 , Abb. 1.8) wird erklärt, indem die vier sp^3 -Hybridorbitale des Kohlenstoff-Atoms mit vier $1s$ -Orbitalen des Wasserstoff-Atoms überlappen (Abb. 1.13). Diese Überlappung führt zu vier tetraedrisch angeordneten σ -Molekülorbitalen (σ -MOs).

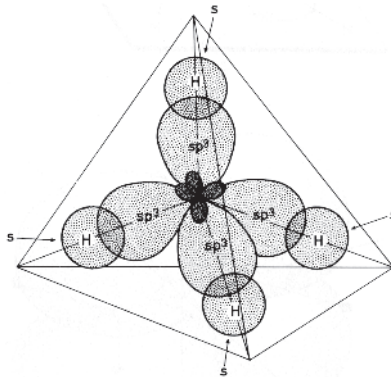


Abb. 1.13. Entstehung der σ -Bindungen (σ -Molekülorbitale) des Methans

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° (Abb. 1.15).

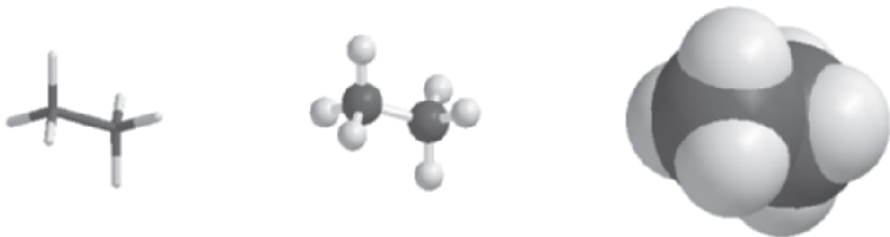


Abb. 1.14. Stab-, Kugel-Stab- und Kalotten-Modell des Ethans

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