

Bindungskonzepte in der Organischen Chemie

1

In diesem Kapitel...

Die Organische Chemie wird gemeinhin als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen bezeichnet. Dies ist natürlich weitgehend richtig, auch wenn es einige Kohlenstoffverbindungen wie Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Carbonate und Carbide gibt, die der Anorganischen Chemie zugerechnet werden. Um die Verbindungen des Kohlenstoffs verstehen zu können, müssen wir die elektronische Struktur des Kohlenstoffatoms verstehen. Wir müssen verstehen, wie viele Bindungen das Kohlenstoffatom eingehen kann, welche dies sind, wie sie aussehen und welche Struktur diese Bindungen der Kohlenstoffverbindung geben.

Wenn wir die Bindungen und die Struktur verstanden haben, können wir auch die Reaktivitäten dieser Bindungen verstehen und mit ihnen die gesamte Organische Chemie. Das erscheint zunächst viel, aber wir können auf unser Wissen der Allgemeinen Chemie zurückgreifen. Wir kennen bereits die elektronische Struktur von Atomen im Allgemeinen, wir wissen um Orbitale und ihr Aussehen und wir kennen die wichtigsten Bindungstypen. In der Organischen Chemie benötigen wir überwiegend die polare und die unpolare kovalente Bindung.

Schlüsselthemen

- Hybridisierung
- Bindungsstärke
- Mehrfachbindung

1.1 Hybridisierung

Das Kohlenstoffatom hat die Ordnungszahl 6 und somit vier Valenzelektronen in der zweiten Schale. Es ist der erste Vertreter der IV. Hauptgruppe und hat vier Valenzorbitale, das 2s- und die drei 2p-Orbitale. Im Grundzustand ergibt das die Elektronenkonfiguration $[\text{He}]2s^22p^2$ und damit die Möglichkeit, zwei Einfachbindungen durch die zwei ungepaarten Elektronen in den 2p-Orbitalen zu bilden.

Diese Verbindungsklasse gibt es tatsächlich, sie wird Carben genannt. Carbene sind im Allgemeinen sehr instabil, da sie ein freies Elektronenpaar für eine Donorbindung und ein leeres Orbital für eine Akzeptorbindung haben. Viel häufiger sind Verbindungen, in denen das Kohlenstoffatom vier Einfachbindungen aufweist. Es muss also noch eine zweite Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms geben, die zu vier Einfachbindungen führt.

Wir haben einen Satz von vier Valenzorbitalen für das Kohlenstoffatom, das 2s- und die drei 2p-Orbitale. Diese haben zwei verschiedene Energieniveaus, wobei die drei 2p-Orbitale, das $2p_x$ -, $2p_y$ - und $2p_z$ -Orbital, untereinander äquivalent sind.

Wir können jetzt zwei Dinge tun, für die wir jeweils Energie aufwenden müssen: Wir können ein Elektron vom 2s- ins 2p-Niveau anheben. Dann haben wir die Elektronenkonfiguration $2s^1 2p^3$. Und wir können das 2s- und die drei 2p-Orbitale miteinander mischen, um vier energetisch gleichwertige, d. h. entartete, Orbitale zu erhalten (Abbildung 1.1). Die vier neuen Orbitale nennen wir sp^3 -Orbitale. Es sind Hybridorbitale, da sie aus mehreren unterschiedlichen Orbitalen generiert wurden.



Wichtig zu wissen

Die Hochzahl kann zwei Dinge bedeuten. In der Elektronenkonfiguration bezeichnet sie die Anzahl der Elektronen in einem bestimmten Orbitalniveau, z. B. $2p^3$: drei Elektronen in den drei 2p-Orbitalen. In der Orbitalbezeichnung bezeichnet die Hochzahl die Anzahl der Orbitale, die für diesen Satz Hybridorbitale verwendet wurden, z. B. sp^3 : ein Hybridorbital, das aus einem s- und drei p-Orbitalen hervorgegangen ist.

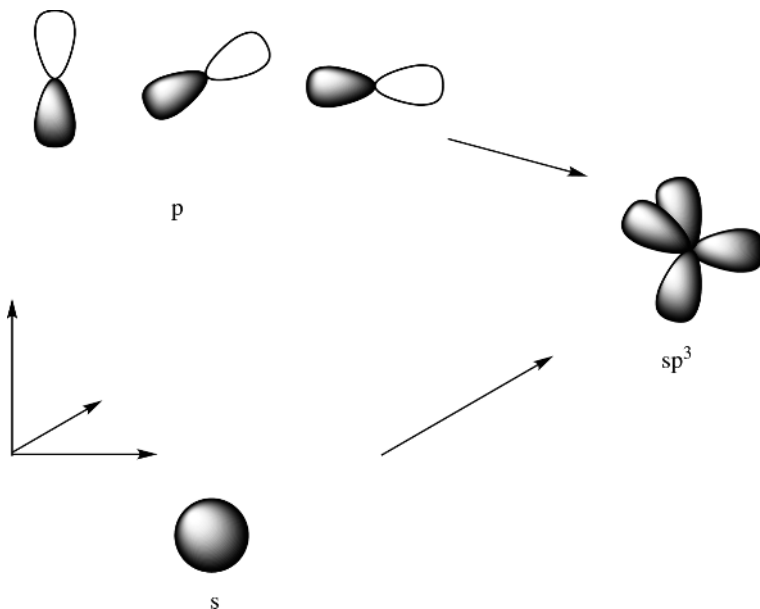


Abb. 1.1 Die sp^3 -Hybridisierung

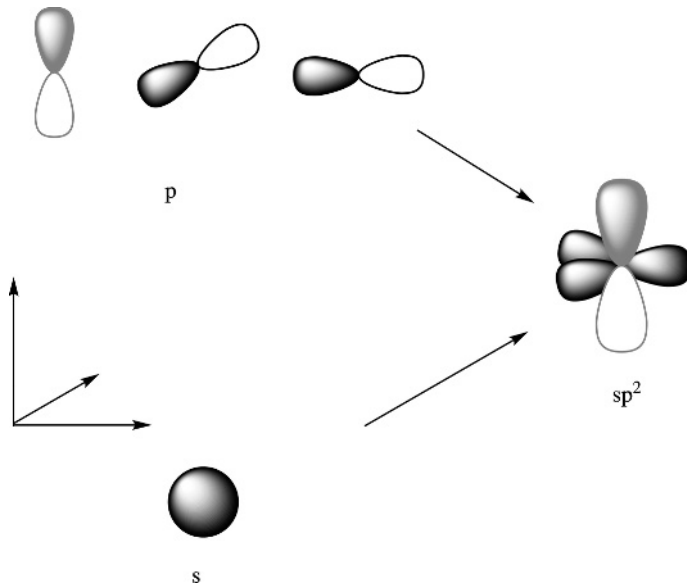


Abb. 1.2 Die sp^2 -Hybridisierung

Es gibt natürlich noch andere Möglichkeiten, das eine $2s$ - und die drei $2p$ -Orbitale miteinander zu kombinieren. Wir müssen ja nicht alle drei $2p$ -Orbitale verwenden. Kombiniert man nur zwei der drei $2p$ -Orbitale mit dem $2s$ -Orbital, so erhält man

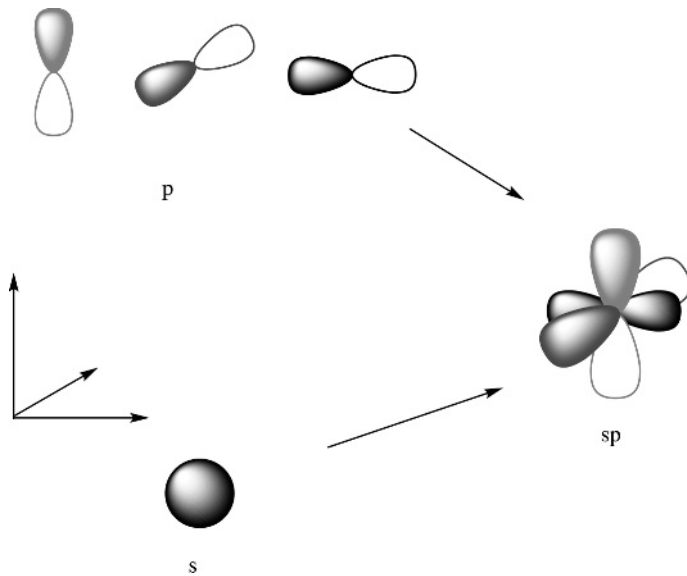


Abb. 1.3 Die sp -Hybridisierung

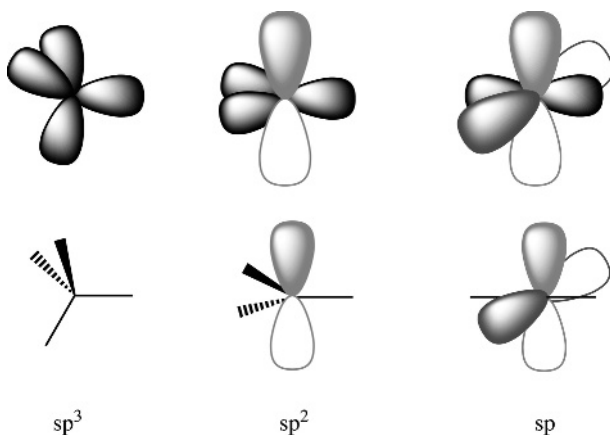


Abb. 1.4 Übersicht über die Hybridorbitalsätze

drei sp^2 -Hybridorbitale (Abbildung 1.2). Ein 2p-Orbital bleibt dabei übrig und ist daher unverändert in Gestalt und Orientierung.

Verwendet man gar nur eines der drei 2p-Orbitale in der Kombination mit dem 2s-Orbital, so erhält man zwei sp -Hybridorbitale und behält zwei in Gestalt und Orientierung unveränderte 2p-Orbitale (Abbildung 1.3).

Wie sehen diese Hybridorbitale aus? Zunächst einmal entstehen sie ja aus einer Kombination aus Orbitalen mit unterschiedlicher Symmetrie, dem kugelförmigen s-Orbital und den hantelförmigen p-Orbitalen. Die Hybridorbitale sind eine Kombination aus beiden und sehen den p-Orbitalen ähnlich, haben aber deutlich andere räumliche Parameter (Abbildung 1.4).



Wichtig zu wissen

Je mehr p-Orbitale zur Bildung der Hybridorbitale herangezogen werden, desto kleiner ist der Anteil des kugelförmigen s-Orbitals und desto kleiner ist auch der Winkel zwischen den einzelnen Hybridorbitalen (Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1 Hybridisierung

| Hybridorbitalsatz | s-Anteil | Winkel zwischen den Orbitalen |
|-------------------|----------|-------------------------------|
| sp^3 | 25 % | 109,5°; tetraedisch |
| sp^2 | 33 % | 120°; trigonal-planar |
| sp | 50 % | 180°; linear |

Wie sind die Winkel zwischen den einzelnen Hybridorbitalen zu erklären?

Die vier sp^3 -Hybridorbitale verwenden alle vier verfügbaren Valenzorbitale des Kohlenstoffatoms. Daher müssen sie auch den ganzen Raum um das Atom herum dreidimensional abdecken. Dies geschieht am besten, wenn die vier sp^3 -Hybridorbitale in die vier Ecken eines Tetraeders, eines euklidischen Körpers, zeigen. Daher stehen die vier sp^3 -Hybridorbitale in einem Winkel von $109,5^\circ$, dem sogenannten Tetraederwinkel, zueinander.

Bei den drei sp^2 -Hybridorbitalen ändert sich die räumliche Situation schlagartig, da nun ein p-Orbital übrig bleibt, das nicht zur Hybridisierung verwendet wurde. Dieses p-Orbital wird meistens willkürlich als p_z -Orbital angenommen und steht senkrecht auf der Ebene der sp^2 -Hybridorbitale. Da diese jetzt nur noch eine Ebene und keinen Raum mehr aufspannen müssen, beträgt der Winkel zwischen den Hybridorbitalen nunmehr 120° und die Geometrie ist trigonal-planar, also eine in drei gleiche Sektoren geteilte Ebene.

Bei sp -Hybridorbitalen verfügt das Kohlenstoffatom noch über zwei p-Orbitale, p_z und p_y . Die beiden sp -Hybridorbitale können also nur noch eine Gerade aufspannen. Der Winkel zwischen den sp -Hybridorbitalen beträgt daher 180° .

Wichtig zu wissen

- Zwei Punkte definieren eine Gerade, drei Punkte eine Ebene und vier Punkte einen Raum. Daher besetzen vier Hybridorbitale (sp^3) einen Raum mit dem Tetraederwinkel $109,5^\circ$, drei Hybridorbitale (sp^2) eine Ebene mit dem Winkel 120° (trigonal-planar) und zwei Hybridorbitale (sp) eine Gerade mit dem Winkel 180° .
- Ein einzelnes, übriges p_z -Orbital besetzt eine Raumrichtung, ein zweites, übriges p_x -Orbital eine zweite Raumrichtung. Die sp^3 -Hybridisierung ist daher dreidimensional, die sp^2 -Hybridisierung zweidimensional und die sp -Hybridisierung nur eindimensional.
- Die p-Orbitale stehen immer senkrecht zu den Hybridorbitalen.



Die Anhebung des einen $2s^2$ -Elektrons in das 2p-Niveau kostet Energie (etwa 300 kJ mol^{-1}). Ebenso kostet die Hybridisierung Energie (etwa 100 kJ mol^{-1}). Damit der Gesamtvorgang Energie liefert und daher freiwillig abläuft, müssen die Bindungen durch die Hybridorbitale energetisch erheblich günstiger sein als die Bindungen der unhybridisierten Orbitale.

1.2 Die kovalente Bindung

Eine kovalente Bindung entsteht immer, wenn mindestens zwei Orbitale von mindestens zwei Atomen überlappen. Dann gibt es Elektronen, die beiden Atomen gemeinsam gehören. Sie gehören den beiden Atomen aber nicht unbedingt zu gleichen Teilen. Das elektronegativere Atom hat einen größeren Anteil an den Bindungselektronen als das andere Atom. Man spricht daher von einer polaren kovalenten Bindung. Sind die Elektronegativitäten der beiden beteiligten Atome

gleich (z. B. eine C–C-Bindung) oder nahezu gleich (z.B. eine B–H-Bindung), so spricht man von einer unpolaren kovalenten Bindung.

Zwei Atome können auch mehr als ein Bindungselektronenpaar gemeinsam haben. Es liegt dann eine Mehrfachbindung vor (z. B. eine C=C- oder eine C=O-Bindung).

Die einzelnen kovalenten Bindungsarten werden gemäß ihrer Symmetrie mit den griechischen Buchstaben σ , π und δ bezeichnet. Diese Bezeichnung für die Molekülorbitale folgt den Bezeichnungen s, p, und d der zugrunde liegenden Atomorbitale, die die gleichen Symmetrien aufweisen.

1.2.1 Die Einfachbindung

Die Einfachbindung wird häufig auch als σ -Bindung bezeichnet. Die Bezeichnung ist allerdings insoweit irreführend, als die griechischen Buchstaben σ , π und δ die Symmetrie einer einzelnen Bindung bezeichnen und nicht die Bindungsordnung. Bei der Einfachbindung macht dies allerdings eher nichts aus, da eine Einfachbindung ja definitionsgemäß nur aus einer Bindung besteht.

Nähern sich zwei Atome auf der Kernverbindungsachse einander an, so können die aufeinander zu zeigenden Orbitale oder Orbitallappen überlappen (Abbildung 1.5). Ist die Überlappung groß genug, so entsteht eine Bindung. Ansonsten spricht man von einer positiven Wechselwirkung. Die Unterscheidung wird gemeinhin bei einem Energiegewinn von 50 kJ mol^{-1} getroffen.

Die Bindungsstärke hängt vom Grad der Überlappung ab, also vom Verhältnis zwischen Überlappungsgebiet und Gesamtvolumen der beteiligten Orbitale. Das ist ziemlich abstrakt und man kann es sich schlecht vorstellen. Zudem lassen sich Vergleiche auch schlecht anstellen. Erinnern wir uns also daran, dass sich die beiden Atome auf der Kernverbindungsachse aufeinander zu bewegen mussten, damit eine Bindung überhaupt stattfinden konnte. Je näher sich die beiden Atome kommen, desto größer ist also auch das Überlappungsgebiet und desto stärker ist die Bindung. Daher ist die Bindungslänge ein gutes Maß für die Bindungsstärke, aber leider nicht der einzige Faktor.



Wichtig zu wissen

Je kürzer die Bindungslänge, desto stärker ist im Allgemeinen auch die Bindung.

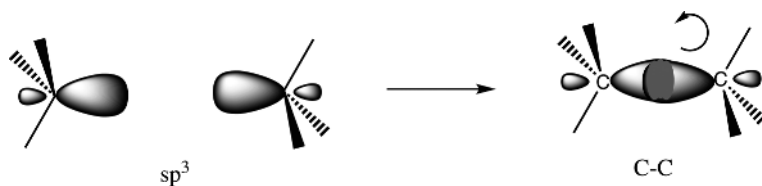


Abb. 1.5 Die Einfachbindung

Tabelle 1.2 Bindungslängen und Bindungsenergien ausgesuchter Einfachbindungen

| Bindung | Bindungsenergie (kJ mol ⁻¹) | Bindungslänge (pm) | Bindung | Bindungsenergie (kJ mol ⁻¹) | Bindungslänge (pm) |
|---------|--|-----------------------|---------|--|-----------------------|
| C–F | 448 | 142 | C–C | 347 | 154 |
| C–Cl | 326 | 177 | C–N | 285 | 147 |
| C–Br | 285 | 191 | C–O | 335 | 143 |
| C–I | 213 | 213 | C–F | 448 | 142 |

Dies lässt sich an Beispielen ablesen. Wenn wir die Kohlenstoff-Halogen-Bindung betrachten, so erkennen wir, dass die Bindungslänge C–X von Fluor zu Iod kontinuierlich zunimmt und gleichzeitig die Bindungsenergie abnimmt (Tabelle 1.2). Dies lässt sich auf die Größen der beteiligten Orbitale zurückführen. Von Fluor zu Iod nimmt die Größe des p-Orbitals stark zu, das 2p-Orbital des Kohlenstoffs bleibt aber gleich. Die Folge ist eine relative Abnahme der Überlappungszone und damit eine Schwächung der Bindung. Innerhalb der Periode, von Kohlenstoff C–C zu Fluor C–F, beobachten wir dagegen eine Zunahme der Bindungsenergie mit gleichzeitiger Abnahme der Bindungslänge. Dies geschieht aber nicht proportional, und außerdem ist die C–C-Bindung deutlich stabiler als ihrer Bindungslänge gebührt. Es gibt also offensichtlich noch andere Einflüsse und Faktoren.

Doch warum nennt man die Einfachbindung auch σ -Bindung? Nun, die Bindung auf der Kernverbindungsachse hat keine Knotenebene, eine Eigenschaft die sie mit dem kugelförmigen s-Orbital teilt. Bei der Einfachbindung ist diese Bindung entlang der Kernverbindungsachse, mit σ -Symmetrie, die einzige Bindung und wird daher als σ -Bindung bezeichnet.

Wichtig zu wissen

- Die eigentliche σ -Bindung ist die Bindung auf der Kernverbindungsachse, nicht die Einfachbindung selber.
- Eine Einfachbindung lässt sich mit jedem Hybridorbitalsatz (sp^3 , sp^2 und sp) sowie mit nicht hybridisierten Atomorbitalen bilden.



1.2.2 Die Doppelbindung

Eine Doppelbindung besteht aus zwei Bindungen, einer σ -Bindung und einer π -Bindung. Die σ -Bindung haben wir schon bei der Besprechung der Einfachbindung kennengelernt. Wir können uns also auf die Besprechung der π -Bindung konzentrieren.

Die σ -Bindung besetzt die Kernverbindungsachse. Für die π -Bindung bleibt also nur ein Raum, der zwar nicht auf der Kernverbindungsachse liegt, diese aber umgibt. Und es werden für die π -Bindung Orbitale benötigt, die diesen Raum besetzen. Im sp^3 -Hybridorbitalsatz finden wir keine geeigneten Orbitale. Nur eines der vier sp^3 -Hybridorbitale zeigt in die Richtung des anderen Atoms, und dieses Orbital wird für die σ -Bindung benötigt.

**Wichtig zu wissen**

sp^3 -Hybridorbitale können keine π -Bindungen bilden.

Wir werden sehr bald merken, dass dieser Merksatz für alle Hybridorbitalsätze gilt, da jeweils nur ein Hybridorbital auf das zweite Atom zeigt.

**Wichtig zu wissen**

Hybridorbitale können nur σ -Bindungen ausbilden.

Glücklicherweise haben wir in den sp^2 - und sp -Hybridorbitalsätzen noch unhybridisierte p-Orbitale, die senkrecht auf den Hybridorbitalen stehen. Diese sind hantelförmig und befinden sich mit ihren beiden Orbitallappen oberhalb und unterhalb der Kernverbindungsachse. Sie können also oberhalb und unterhalb der σ -Bindung mit einem entsprechenden Orbitallappen des p-Orbitals des anderen Atoms überlappen (Abbildung 1.6). Die entstandene Bindung hat dann ebenfalls eine Knotenebene, wie das p-Orbital, aus dem sie gebildet wird. Diese Bindung wird daher π -Bindung genannt.

**Wichtig zu wissen**

- Eine Doppelbindung besteht aus einer σ -Bindung und einer π -Bindung.
- Für eine Doppelbindung brauchen beide Atome ein Hybridorbital und ein unhybridisiertes p-Orbital.

Es gibt selbstverständlich auch Moleküle mit mehr als einer Doppelbindung. Je nach Stellung dieser Doppelbindungen zueinander unterscheidet man in der Organischen Chemie zwischen drei Arten von Doppelbindungen, der isolierten Doppelbindung, der konjugierten Doppelbindung und der kumulierten Doppelbindung. Isolierte Doppelbindungen verhalten sich so, als gäbe es nur eine Doppelbindung im Molekül. Konjugierte Doppelbindungen sind durch genau eine Einfachbindung voneinander getrennt ($C=C-C=C$) und beeinflussen einander. Kumulierte Doppelbindungen folgen direkt aufeinander ($C=C=C$) und geben dem Molekül eine ganze Reihe spezieller Eigenschaften, sind aber sehr selten.

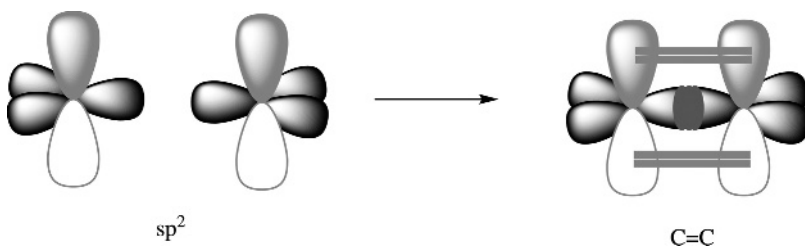


Abb. 1.6 Die Doppelbindung

1.2.3 Die Dreifachbindung

Eine Dreifachbindung besteht aus drei Bindungen, einer σ -Bindung und zwei π -Bindungen. Beide Bindungstypen haben wir bereits besprochen, die σ -Bindung bei der Einfachbindung und die π -Bindung bei der Doppelbindung. Wir müssen daher nur noch die räumliche Anordnung der drei Bindungen zueinander finden.

Für die Dreifachbindung benötigen wir jetzt ein Hybridorbital für die σ -Bindung und ein p-Orbital für die π -Bindung, die zur Doppelbindung führt. Zur Dreifachbindung gelangen wir dann mit einem zweiten p-Orbital, das die zweite π -Bindung generiert. Dieses zweite p-Orbital steht senkrecht zum Hybridorbital und senkrecht zum ersten p-Orbital. Da wir die erste π -Bindung oberhalb und unterhalb der Kernverbindungsachse angeordnet haben, müssen wir die zweite π -Bindung vor und hinter die Kernverbindungsachse platzieren (Abbildung 1.7).

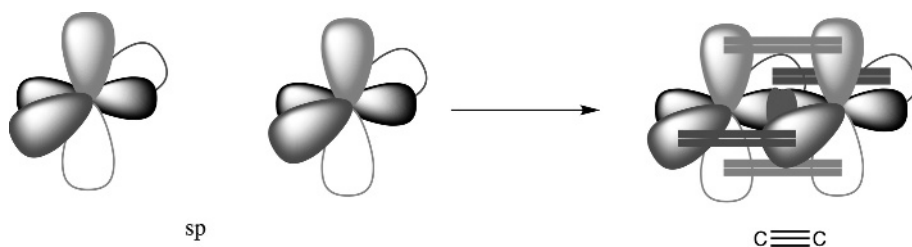


Abb. 1.7 Die Dreifachbindung

Wichtig zu wissen

- Die beiden π -Bindungen der Dreifachbindung umschließen die σ -Bindung vollständig.
- Je höher die Bindungsordnung, desto stabiler und kürzer die Bindung.



Das Gefühl sagt uns, dass zwei Bindungen stärker sind als eine und drei stärker als zwei. Die experimentellen Daten (Tabelle 1.3) bestätigen dies. Aber auch hier ist die Abhängigkeit nicht linear.

Tabelle 1.3 Bindungsparameter für Mehrfachbindungen.

| Bindung | Bindungs- energie (kJ mol ⁻¹) | Bindungs- länge (pm) | Bindung | Bindungs- energie (kJ mol ⁻¹) | Bindungs- länge (pm) | Bindung | Bindungs- energie (kJ mol ⁻¹) | Bindungs- länge (pm) |
|---------|---|-------------------------|---------|---|-------------------------|---------|---|-------------------------|
| C–C | 347 | 154 | C–N | 285 | 147 | N–N | 163 | 147 |
| C=C | 607 | 133 | C=N | 615 | 127 | N=N | 418 | 124 |
| C≡C | 803 | 121 | C≡N | 866 | 116 | N≡N | 946 | 110 |



Noch einmal in Kürze

Die meisten Bindungen in organischen Verbindungen sind entweder kovalent oder polar kovalent. Die vier Valenzorbitale der beteiligten Kohlenstoffatome weichen durch Hybridisierung vom Grundzustand ab. Der normale Valenzorbitalsatz des Kohlenstoffatoms (ein 2s- und drei 2p-Orbitale) wandelt sich in einen von drei möglichen Hybridorbitalsätzen (sp^3 : vier σ -Bindungen, Alkane; sp^2 : drei σ -Bindungen und eine π -Bindung, Olefine; sp : zwei σ -Bindungen und zwei π -Bindungen, Alkine) um. Die Hybridorbitalsätze bestimmen die Anzahl der π -Bindungen (Mehrfachbindungen) und die Bindungswinkel der Atome und somit Struktur und Geometrie des Moleküls.



Wissen testen

- 1.1 Ein Keton hat als funktionelle Gruppe eine C=O-Gruppe.
 - a) Wie ist das Kohlenstoffatom hybridisiert?
 - b) Wie ist das Sauerstoffatom hybridisiert?
- 1.2 Zeichne die Bindung in einer Nitrilgruppe $C\equiv N$. Was ist die vierte Valenz des Stickstoffatoms?
- 1.3 Wie ist das Kohlenstoffatom in Kohlendioxid hybridisiert?
- 1.4 Zeichne die Struktur von Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 .
- 1.5 Benenne alle Bindungen in
 - a) Formaldehyd $H_2C=O$
 - b) Ameisensäure $HC(=O)OH$
 - c) Methanol H_3COH