

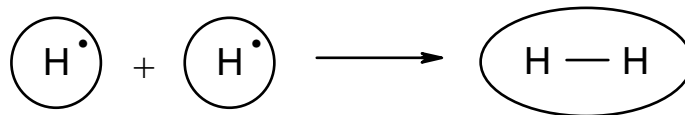
1. BINDUNGSKONZEPTE – KOVALENTE BINDUNG

(siehe auch: Lehrbuch Binnewies – Jäckel – Willner – Rayner-Canham, Kap. 5)

Lewis-Formeln und Oktettregel

Die uns heute geläufige Schreibweise von Molekülen basiert auf dem Konzept von Lewis. Hierbei werden **Elektronenpaare** ($2 e^-$) als Striche und **ungepaarte Elektronen** als Punkte dargestellt. Befindet sich zwischen zwei Atomen ein Strich, bedeutet dies eine Bindung, d.h. die beiden Atome „benutzen“ jeweils beide Elektronen für ihre Elektronenkonfiguration. Außerdem gibt es **freie Elektronenpaare**, die sich nur an einem Atom befinden.

Jedes Atom versucht, eine Konfiguration mit acht Elektronen in der Valenzschale zu erreichen (**Oktettregel**), denn dies entspricht der Edelgaskonfiguration (1 s + 3 p Orbitale, je $2 e^-$, insgesamt $8 e^-$). Ausnahmen sind nur der Wasserstoff H und das Helium He; Wasserstoff erreicht bereits mit zwei Valenzelektronen (s-Elektronen) die **Edelgaskonfiguration** (He).



Die Ausbildung der Bindung beruht also auf der Anziehung zwischen den positiven Atomkernen und den negativen Bindungselektronen. **Kovalente Bindung** ist also auch ein elektrostatisches Phänomen.

Bei Elementen der zweiten Periode kommen die p-Elektronen hinzu. Im Falle von Wasser (H_2O) bringen die Wasserstoffatome je 1 s-Elektron und der Sauerstoff 2 s-Elektronen und 4 p-Elektronen mit:



Damit verfügen die H-Atome jeweils über 2 und das O-Atom über 8 Valenzelektronen; alle Atome haben die Edelgaskonfiguration. Dass das Wassermolekül gewinkelt ist, geht aus dieser Betrachtung noch nicht hervor. Wir kommen später dazu.

Beispiele: Zeichne die Valenzstrichformeln von NH_3 , CCl_4 , CO_2 , BF_3 , AlCl_6^{3-} , $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$

Mehrfach-Bindungen sind möglich.

Besonders interessant ist molekularer Sauerstoff O_2 .

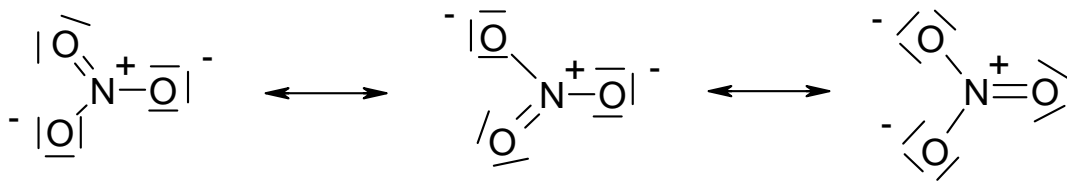


Singulett-Sauerstoff

Triplett-Sauerstoff

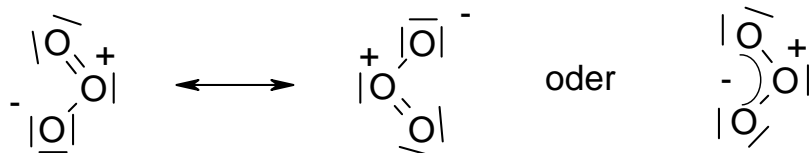
Man würde nach Lewis die Singulett- O_2 -Struktur mit einer O-O-Doppelbindung erwarten. Allerdings weiß man schon sehr lange, dass Sauerstoff paramagnetisch ist, also vom einem magnetischen Feld angezogen wird (Faraday). Das bedeutet, dass das Molekül ungepaarte Elektronen haben muss (Triplett-Sauerstoff, Diradikal). Nach Lewis würde dies aber bedeutet, dass jedes O-Atom nur 7 Valenzelektronen hat. Hier versagt also diese Darstellung. Erst die MO-Theorie ist in der Lage, hier eine befriedigende Erklärung zu geben (s. S. 11).

Das Lewis-Modell hat aber noch eine weitere Schwäche. Oftmals ist es nicht möglich, die wahre Elektronenkonfiguration eines Moleküls oder Ions durch Valenzstriche adäquat wiederzugeben. Als Beispiel sei das planare Nitratanion erwähnt:



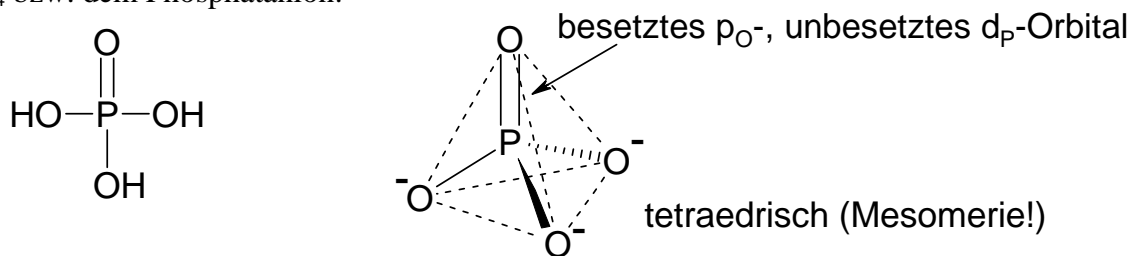
Weil Stickstoff zur 2. Periode gehört, kann das N-Atom nur vier Bindungen ausbilden (Oktettregel). Man weiss aber, dass alle drei Sauerstoffatome vollkommen äquivalent sind. Diesen scheinbaren Widerspruch löst man mit dem Konzept der **Mesomerie**: Man zeichnet alle denkbaren Elektronenkonfigurationen als sog. Grenzstrukturen. Der wahre Zustand liegt dazwischen, er ist resonanzstabilisiert (**Resonanzhybrid**). Dies kennzeichnet man durch Pfeile mit Doppelspitzen. Im Falle des Nitrats hat also jede N-O-Bindung den Charakter einer 4/3-Bindung, und jedes Sauerstoffatom trägt 2/3 einer Elektronenladung. **Wichtig**: Die Elektronenkonfiguration in diesen Molekülen/Ionen sind statisch; sie sind nicht „mal so, mal so“.

Ein anderes Beispiel ist die zweite Sauerstoffmodifikation, das Ozon O_3 :



Hier ist rechts auch eine alternative Schreibweise für solche Fälle angegeben. Man verzichtet auf durchgängige Valenzstrichformeln, und der gestrichelte Bogen repräsentiert insgesamt 4 Elektronen.

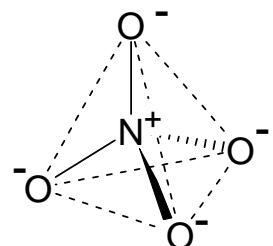
Elemente der dritten und höherer Perioden sind nicht an die Oktettregel gebunden. Sie können **d-Orbitale zur Bindungsbildung** einsetzen und somit die Zahl von 8 Valenzelektronen überschreiten. Ein typisches Beispiel dafür ist das Element Phosphor P, z.B. bei der Phosphorsäure, H_3PO_4 bzw. dem Phosphatanion:



Man spricht in Fällen der d-Orbitalbeteiligung auch von **Hypervalenz**.

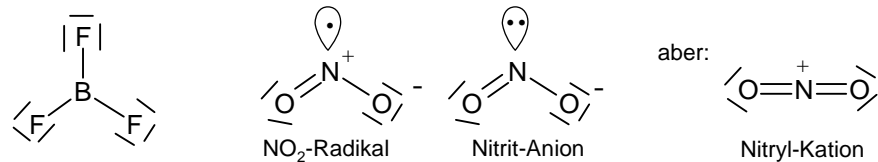
Es stellt sich die Frage, warum nicht auch das Nitration als NO_4^{3-} (Orthonitrat) formuliert werden kann. Dieses Anion kann aber nicht existieren, weil

- (a) Es existieren hohe lokalisierte Ladungen, weil keine p_O - d_N -Bindung möglich ist (N gehört der 2. Hauptgruppe an und hat keine d-Orbitale),
- (b) Zu viele negativ geladene Sauerstoffe, die sich ja gegenseitig abstoßen, kommen auf zu engem Raum zusammen; N^+ ist ein sehr kleines Ion.



Dreiatomige, gewinkelte und trigonal-planare Moleküle

Gibt es am Zentralatom außer den Bindungselektronenpaaren auch noch freie Elektronenpaare, gehen diese in die Geometriebetrachtung ein. Man kann sagen, dass das freie Elektronenpaare wie ein weiteres Ligandenatom zu behandeln ist. Als Beispiel seien BF_3 und das neutrale NO_2 sowie seine Ionen gegenüber gestellt:



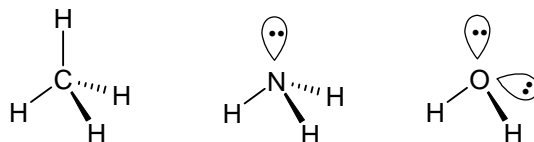
Vieratomige Moleküle mit Zentralatomen, die nur über drei Bindungselektronenpaare verfügen, sind trigonal-planar (z.B. BF_3) ebenso wie die beiden mesomerie-stabilisierten NO_2 -Strukturen im Gegensatz zu NO_2^+ .

Interessanterweise sind die O-N-O-Bindungswinkel der drei NO_2 -Spezies sehr unterschiedlich, nämlich 180° für NO_2^+ (Nitryl-Kation), 134° für NO_2^\cdot (Stickstoffdioxid-Radikal) und 115° für NO_2^- (Nitrit-Anion).

Offensichtlich ist der Raumbedarf eines freien Elektronenpaares größer als der eines Bindungselektronenpaares; im Nitrit werden die beiden Sauerstoffatome weiter aufeinander zu gepresst, und der Bindungswinkel ist kleiner als der in der idealen trigonal-planaren Geometrie (120°). Dem gegenüber hat ein ungepaartes Elektron einen geringeren Raumbedarf; im NO_2 -Radikal ist der Winkel größer als 120° .

Tetraedrische Moleküle

Gibt es am Zentralatom vier Elektronenpaare, sind die Moleküle tetraedrisch, weil dann die Elektronenpaare einen maximalen paarweisen Abstand voneinander einnehmen können. Beispiele sind Methan, Ammoniak und Wasser:

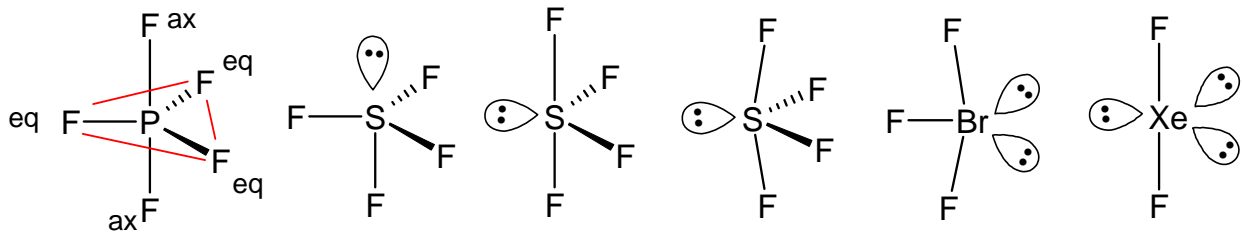


Auch hier gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten bezüglich des Raumbedarfs und der damit zusammenhängenden Verzerrung der Bindungswinkel. Während diese im Methan aus Symmetriegründen $109,5^\circ$ sind (Tetraederwinkel), sind sie im Ammoniak auf 107° und im Wasser auf 104° verkleinert.

Trigonal-bipyramidale Moleküle

Es war schon erwähnt worden, dass Elemente der 3. und höherer Perioden mehr als vier Valenzen ausbilden können (hypervalente Atome). Auch hier kann man nach den Gillespie-Nyholm-Regeln die Geometrien zumindest halbquantitativ nachvollziehen.

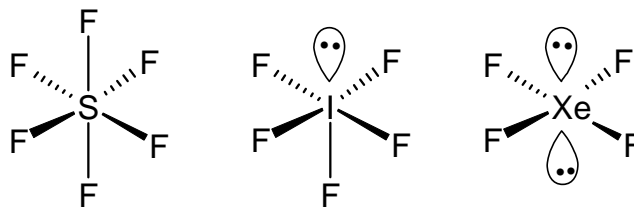
Das Molekül PF_5 (Phosphorpentafluorid) nimmt eine trigonal-bipyramidale Geometrie ein, bei der sich zwei Fluoratome in axialen und drei in äquatorialen Bindungen befinden. Es sind also nicht alle Atomabstände und Bindungswinkel gleich. Die axialen F stehen senkrecht auf der Ebene, die durch die drei äquatorialen F und das zentrale P aufgepannt wird. Der Winkel zwischen einem axialen und einem äquatorialen F ist 90° , der zwischen zwei äquatorialen 120° .



Von den beiden SF_4 -Strukturen ist die mit dem freien Elektronenpaar in äquatorialer Stellung diejenige, die das VSEPR-Modell als die wahrscheinlichere voraussagt, weil hier das freie Elektronenpaar, den größeren Abstand zu den Fluoratomen hat. Dies ist tatsächlich so, allerdings ist auch hier die Geometrie verzerrt; der Winkel $\text{F}^{\text{ax}}\text{-S-F}^{\text{äq}}$ ist nur $86,5^\circ$ und der Winkel $\text{F}^{\text{äq}}\text{-S-F}^{\text{äq}}$ nur 103° (statt 120°). Bei BrF_3 ist der Winkel $\text{F}^{\text{ax}}\text{-Br-F}^{\text{äq}}$ 86° . Aus den gleichen Gründen ist XeF_2 linear.

Oktaedrische Moleküle

Moleküle mit sechs Elektronenpaare nehmen oktaedrische Geometrie an, bei der es keine Unterscheidung für Ligandenpositionen mehr gibt. Alle Bindungswinkel sind gleich, 90° . Beispiele sind SF_6 , IF_5 und XeF_4 . Winkelverzerrungen gibt es natürlich auch hier; sie folgen den bereits beschriebenen Einflüssen.

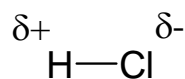


Es gibt nur wenige Molekülsysteme, deren Zentralatome mehr als sechs Liganden tragen. So nimmt z.B. IF_7 eine pentagonale Bipyramidenstruktur an.

Das VSEPR-Modell ist in sehr vielen Fällen geeignet, Molekülstrukturen halbquantitativ zu verstehen. Allerdings gibt es auch Ausnahmen, die sich einer Voraussage durch dieses Modell entziehen.

Elektronegativität und polare Bindungen

Existiert eine kovalente Bindung zwischen zwei ungleichen Atomen oder Gruppen ist diese Bindung polar; sie ist ein **permanenter Dipol**. Da die Lewis-Schreibweise dies nicht ausdrücken kann, behilft man sich oft mit Markierung von Partialladungen in den Formeln, ohne dass dies allerdings die Dipolstärke quantitativ symbolisieren kann. Dies sei am Beispiel des gasförmigen H-Cl verdeutlicht:



Die **Polarität** liegt an dem unterschiedlichen Bestreben der Atome, Elektronen innerhalb einer Bindung anzuziehen. Pauling hat dazu das Konzept der **Elektronegativität E** eingeführt, das er auf der Basis von Bindungsenergien zweiatomiger Moleküle definiert hat und Werte zwischen 0.8 und 4.0 annehmen kann.

Danach steigt die Elektronegativität innerhalb einer Periode des Periodensystems von links nach rechts und innerhalb einer Gruppe von unten nach oben:

$$\begin{aligned} E(\text{Li}) &< E(\text{F}) \\ E(\text{I}) &< E(\text{F}) \end{aligned}$$

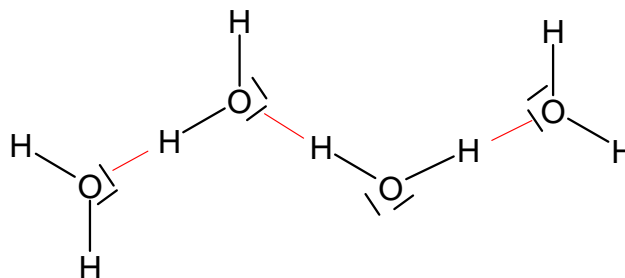
Die Edelgase spielen in diesem Zusammenhang keine Rolle.

Man kann also sagen, dass die Metalle elektropositiv sind ($E = 0.8$ bis ca. 2.0), wogegen die Nichtmetalle deutlich elektronegativer sind ($E = \text{ca. } 2.0$ bis 4.0). Fluor ist mit $E = 4.0$ das elektronegativste Element überhaupt, gefolgt von Sauerstoff mit $E = 3.4$.

Polare Moleküle üben als elektrische Dipole immer elektrostatische Anziehungskräfte auf andere Moleküle aus. Dies hat unmittelbaren Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften dieser Substanzen, weil sie z.B. Schmelz- und Siedepunkte erhöhen. Beispiele dazu folgen in späteren Abschnitten.

Sie können aber auch die Elektronenverteilung benachbarter Atome und Bindungen polarisieren, also **induzierte Dipole** erzeugen, die nun ihrerseits wieder elektrostatische Anziehungskräfte entwickeln. Man nennt dies **Dispersionkräfte**. Diese sind z.B. dafür verantwortlich, dass CCl_4 einen relativ hohen Siedepunkt (77°C) hat, obwohl es als Gesamtmolekül gar kein Dipolmoment hat. Die Elektronenhüllen der CCl_4 -Moleküle werden durch benachbarte C-Cl-Dipole so polarisiert, dass die Moleküle sich aufgrund ihres induzierten Dipolmoments gegenseitig anziehen.

Im Falle von H–O-Bindungen [$E(\text{O}) = 3.4$, $E(\text{H}) = 2.2$] können die Dipolkräfte so stark werden, dass man ihnen eine eigene Bezeichnung gegeben hat, die **Wasserstoffbrückenbindungen** (rot gestrichelt), die ein dreidimensionales Molekülnetzwerk ausbilden können:



Diese sind z.B. für den ungewöhnlich hohen Siedepunkt/Schmelzpunkt des Wassers ($100^\circ\text{C}/0^\circ\text{C}$) mit seinem so kleinen Molekulargewicht (18) verantwortlich. In etwas abgeschwächter Form gilt dies auch für Alkohole, Amine und Carbonsäuren (siehe Abschnitt 4).

Andererseits sind Wasserstoffbrücken im Schwefelwasserstoff H_2S sehr viel schwächer [$E(\text{S}) = 2.6$, $E(\text{H}) = 2.2$], sodass diese Verbindung trotz des fast doppelt so hohen Molekulargewichts (34) sehr viel niedrigere Schmelz- und Siedepunkte hat: -86°C bzw. -61°C .

Wasserstoffbrückenbindungen spielen auch in der Natur eine außerordentlich wichtige Rolle. Von der überragenden Bedeutung des Wassers als „Lösungsmittel des Lebens“ einmal abgesehen, sind sie die Haupttriebkraft zur Ausbildung der Basenpaare in DNS- oder RNS-Molekülen. Außerdem sind sie maßgeblich an der Ausbildung von Tertiärstrukturen von Proteinen beteiligt.

Valenzbindungs-(VB-)Modell

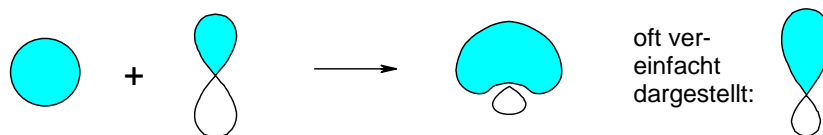
Pauling führte in den 1930er Jahren das VB-Modell als Erklärungskonzept für die kovalente Bindung ein. Es basiert auf dem Lewis-Modell der Bindungselektronenpaare, bezieht aber auch die sich zur damaligen Zeit allmählich durchsetzende Quantenmechanik ein, indem festgelegt wurde, dass sich die beiden Elektronen innerhalb eines Bindungsorbitals in ihrem **Spinzustand** unterscheiden müssen (Spinquantenzahl: $+\frac{1}{2}$ bzw. $-\frac{1}{2}$).

Das VB-Modell hat – aus heutiger Sicht – zwar immer noch ein nur unzulängliches theoretisches Fundament, es ist aber recht anschaulich und reicht zum Verständnis vieler Bindungssituationen und Molekülgeometrien durchaus aus. Dies gilt insbesondere bei Kohlenstoffverbindungen (Organische Chemie).

Folgende Grundprinzipien kennzeichnen das VB-Modell:

- (1) Die Überlappung ungepaarter Elektronenorbitale der atomaren Bindungspartner führt zu einer kovalenten Bindung. Die Spins dieser beiden Elektronen müssen antiparallel sein.
- (2) Vor der Bindungsbildung können die Elektronen eines Atoms angeregt werden, sodass sich durch Vermischen von Atomorbitalen neue Orbitale bilden können (**Hybridisierung**).

Beispielsweise mischen ein s- und i p-Orbitale zu (s+i) sp^i -Hybriden (i = 1, 2 oder 3):



Die unterschiedlichen Farben kennzeichnen die Vorzeichen der Wellenfunktionen. (Zum Begriff der Vorzeichen vgl. MO-Theorie, nächste Seite.)

- (3) Die Struktur des Moleküls wird durch die Geometrie der Hybridorbitale des Zentraltoms bestimmt.

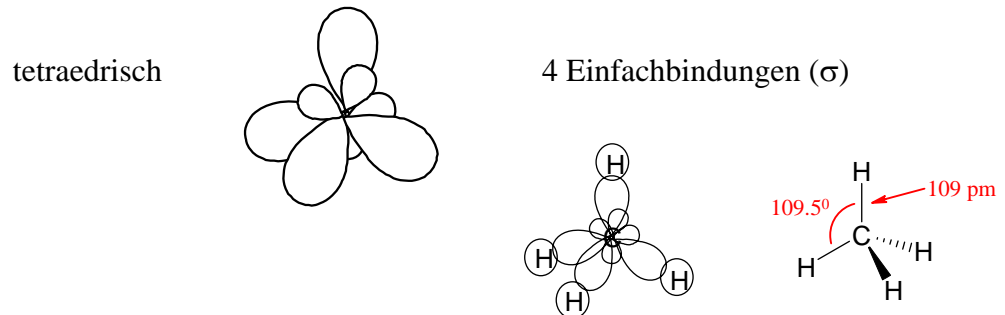
Die folgende Tabelle zeigt die Molekülgeometrie in Abhängigkeit von der Zahl und Art der an der Hybridisierung beteiligten Atomorbitale.

Anzahl beteiligter Orbitale			Art der Hybridisierung	Anzahl der Hybridorbitale	Molekülgeometrie
s	p	d			
1	1	0	sp	2	linear
1	2	0	sp^2	3	trigonal-planar
1	3	0	sp^3	4	tetraedrisch
1	3	1	sp^3d	5	trigonal-bipyramidal
1	3	2	sp^3d^2	6	oktaedrisch

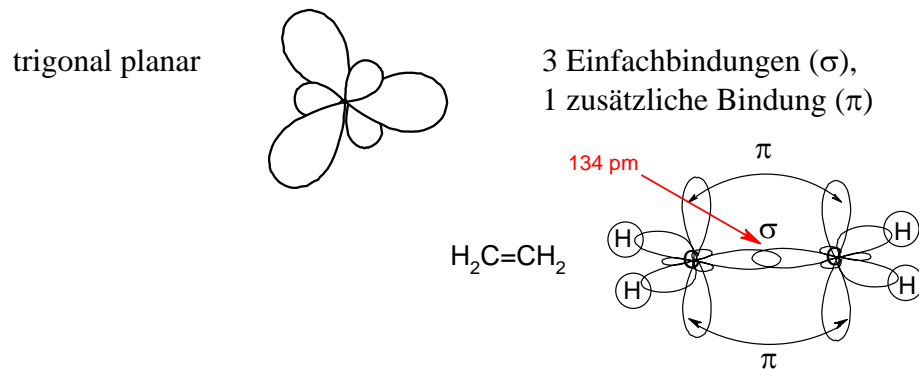
Obwohl die nachfolgend behandelte MO-Theorie die Bindungsverhältnisse weitaus besser erklären kann als die VB-Methode, ist die Anwendung der VB-Methode mit ihrem Hybridisierungskonzept auch heute noch sehr populär. Sie wird in Kapitel 3 ausführlich behandelt.

Im Folgenden seien nur die wichtigsten Hybride am Beispiel des Kohlenstoffs erläutert, der vier Valenzelektronen hat und damit vier Bindungen ausbilden kann.

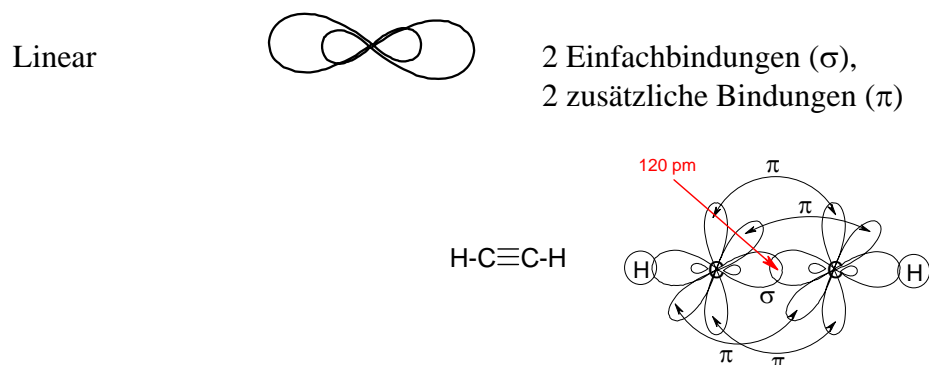
Aliphatische Kohlenstoffatome (sp^3), Alkane; der einfachste Vertreter ist Methan (CH_4)



Olefinische Kohlenstoffatome (sp^2), Alkene; der einfachste Vertreter ist Ethen (C_2H_4)



Alkin-Kohlenstoffatome (sp); der einfachste Vertreter ist Ethin (C_2H_2)

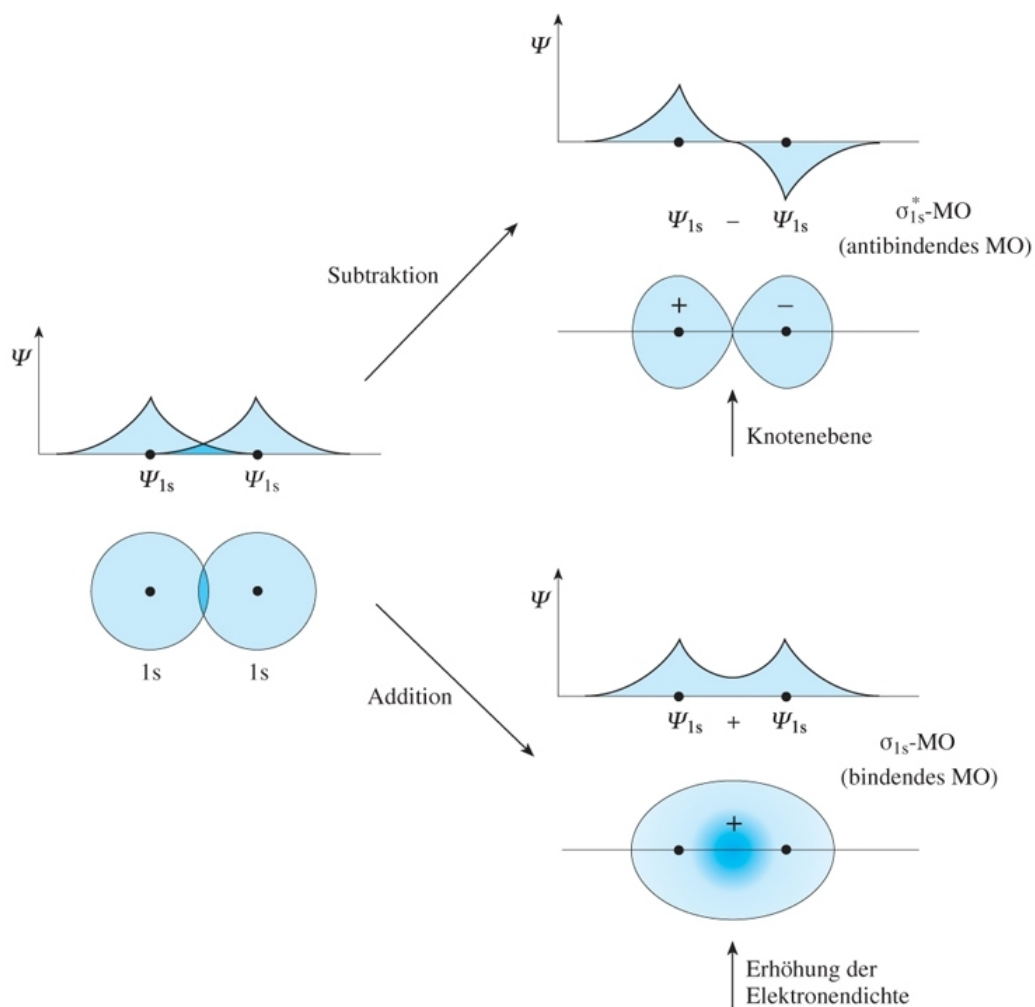


Hybride mit d-Orbital-Beteiligung gibt es beim Kohlenstoff nicht.

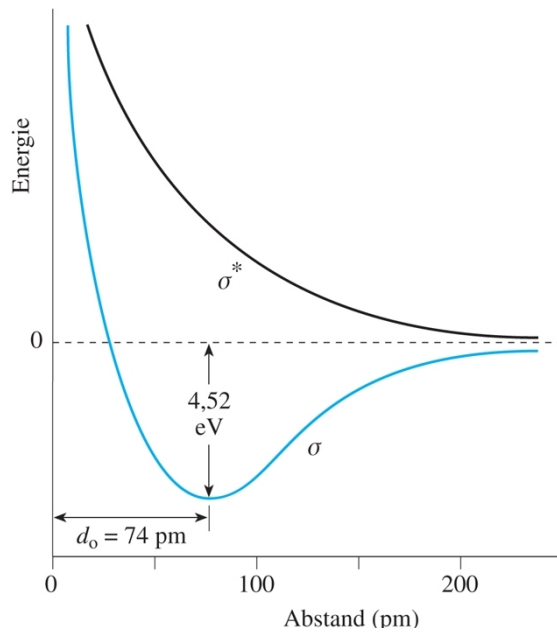
Molekülorbital-(MO-)Theorie

Nach der MO-Theorie treten Atomorbitale (AO) miteinander in Wechselwirkung, wenn sie sich einander nähern. Aus zwei AOs entstehen durch die Kombination ihrer Wellenfunktionen zwei neue **Molekülorbitale** (MO). Da die mathematische Behandlung dieses Prozesses bei schon bei wenigen Atomen und Elektronen sehr komplex wird („*ab-initio*“), beschreibt man die Bindungsbildung durch ein vereinfachtes semiempirisches Verfahren, die Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO).

So kann man die 1s-Orbitale zweier Wasserstoffatome sowohl durch Addition (gleiche Vorzeichen der Wellenfunktionen) als auch durch Subtraktion (ungleiche Vorzeichen) kombinieren und erhält zwei neue MOs, ein bindendes (σ) und ein antibindendes (σ^*). Die beiden Elektronen besetzen das bindende MO, das antibindende bleibt unbesetzt. Damit erklärt sich die Bindung im H_2 -Molekül durch den Energiegewinn und die zwischen den Atomkernen befindliche erhöhte Elektronendichte.

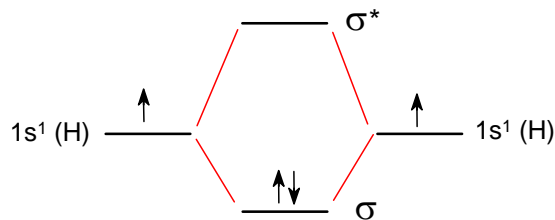


Die Energien der beiden Molekülorbitale in Abhängigkeit vom Abstand der H-Atome zeigt die folgende Grafik. Bei unendlichem Abstand ist die Wechselwirkungs-Energie gleich Null. Bei Annäherung sinkt sie für das σ -MO, nimmt aber bei sehr kleinem Abstand wieder zu. Die Energie steigt für das σ^* -MO kontinuierlich bei Annäherung. Wie die Grafik zeigt, gibt es einen optimalen, energetisch günstigsten Abstand, den Gleichgewichtsabstand $d = 74 \text{ pm} = 0.74 \text{ \AA}$.

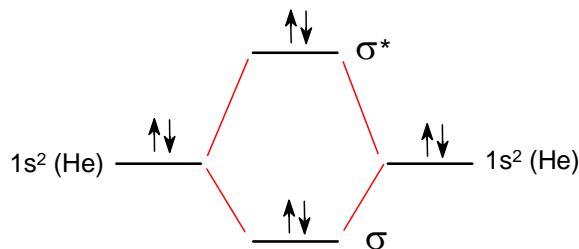


Folgende Regeln gelten für die Anwendung der MO-Theorie:

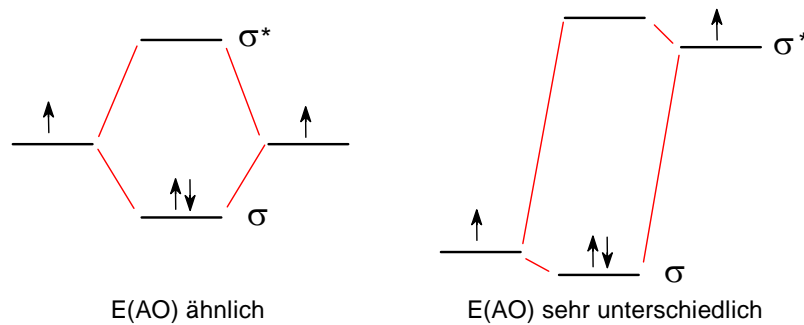
- (1) AOs können nur überlappen, wenn sie die gleichen Vorzeichen der Wellenfunktion haben.
- (2) Bei der Wechselwirkung bilden sich zwei MOs, von denen das bindende in der Energie abgesenkt und das antibindende angehoben ist. Der Betrag der Anhebung ist größer, als der der Absenkung.



Daraus ergibt sich, dass die Kombination zweier H-Atome zu einem stabilen H₂-Molekül führt, dass aber die Kombination zweier He-Atome nicht zu einem zu stabilen He₂-Molekül führen kann:

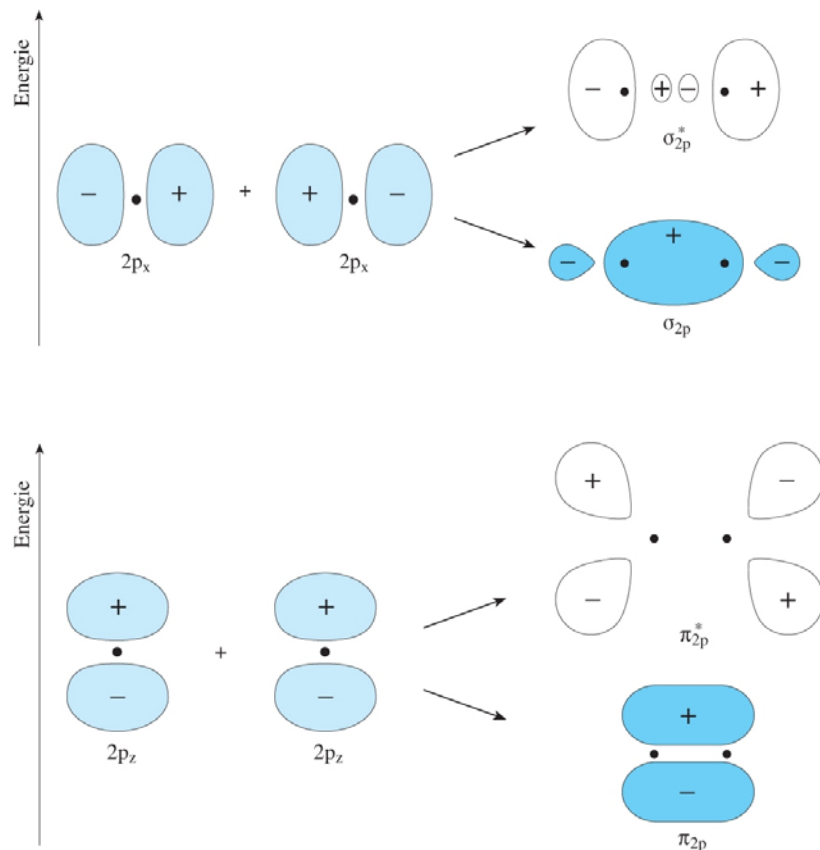


- (3) Eine Überlappung, die zu einer effektiven Energierniedrigung und damit zu einer signifikanten Bindung führt, setzt voraus, dass die Energien der beiden wechselwirkenden AOs ähnlich sind:

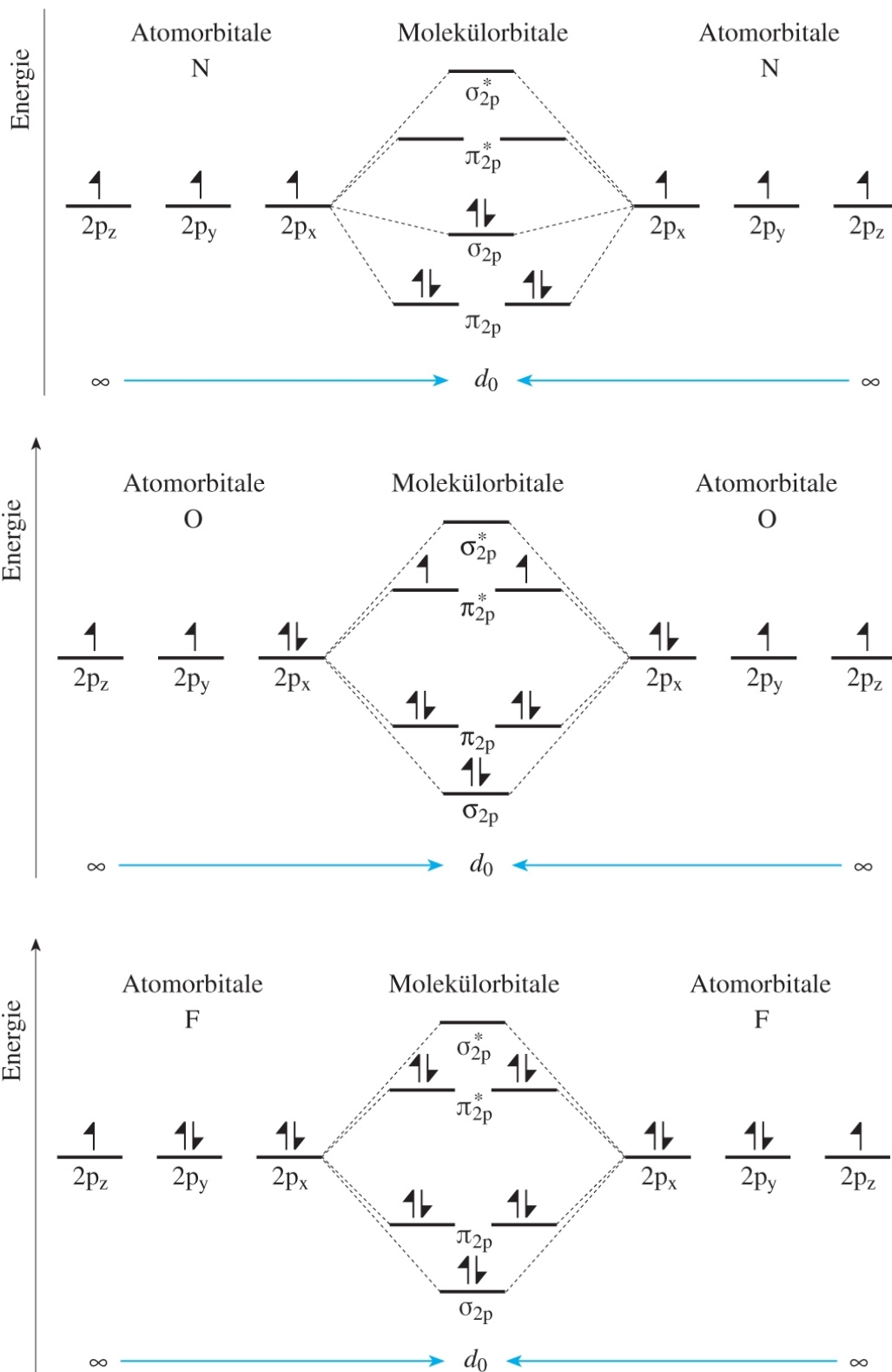


- (4) Jedes MO kann bis zu zwei Elektronen, dann aber nur mit ungleichem Spin aufnehmen.
- (5) Die MOs werden – wie bei Atomen – in der Reihenfolge steigender Energie mit Elektronen besetzt.
- (6) Gibt es mehrere MOs gleicher Energie, sind diese zunächst mit jeweils nur einem Elektron zu besetzen (Hundsche Regel). Dabei ist die parallele Spinanordnung bevorzugt.
- (7) Die Bindungsordnung in einem Molekül ergibt sich aus der Hälfte der Differenz der Anzahl von Elektronen in bindenden bzw. nichtbindenden MOs.

Bei Elementen der zweiten Periode (z.B. dem Kohlenstoff, C), die **sowohl s- als auch p-Orbitale** besitzen, gibt es zwei Arten der Kombination von p-Orbitalen, die σ -Bindung (oben), bei der die Elektronendichte symmetrisch zur Kernverbindungsline orientiert ist, und die π -Bindung (unten), bei der sich die Orbitale lateral überlappen und die Kerne immer in der Knotenebene liegen. Die σ -Bindung ist wegen der effektiveren Orbitalüberlappung i.a. die stärkere.



Im Folgenden sind die möglichen Kombinationen von AOs in zweiatomigen Molekülen aus Elementen der 2. Periode angegeben. Man beachte, dass die bindenden σ - und π -MOs von N_2 eine andere Reihenfolge zeigen, als die von O_2 und F_2 .



Ein Abzählen der Elektronenpaare in den bindenden und antibindenden MOs gibt die Bindungsordnung: Dreifachbindung in N_2 , Doppelbindung in O_2 und Einfachbindung in F_2 . Dies entspricht den Werten, die durch experimentelle Verfahren bestätigt worden sind.

Der größte Erfolg der MO-Theorie ist jedoch die Tatsache, dass der Paramagnetismus, also der **Diradikalcharakter des O_2 erklärt** werden kann. Er ergibt sich zwanglos aus der Hundschen Regel. Dies hat entscheidend dazu beigetragen, dass sich die MO-Theorie heute als diejenige Bindungstheorie durchgesetzt hat, die am besten die wahren Verhältnisse in Molekülen mit kovalenten Bindungen beschreiben kann. Der zunächst sehr stark vereinfachende Ansatz LCAO wurde in den letzten Jahrzehnten durch semipemirische Verfahren auf der Basis experimentell ermittelter Parameter verfeinert. Mit der starken Steigerung von Rechnerkapazität und -leistung in den letzten 10-20 Jahren ist es heute auch schon möglich, bei nicht zu großen Molekülen *ab-initio*-Berechnung durchzuführen und damit die Reihenfolge und die Energien von Molekülorbitalen zu berechnen.