

Bindungskräfte in Molekülen

Wichtig für Symmetrie im Molekül

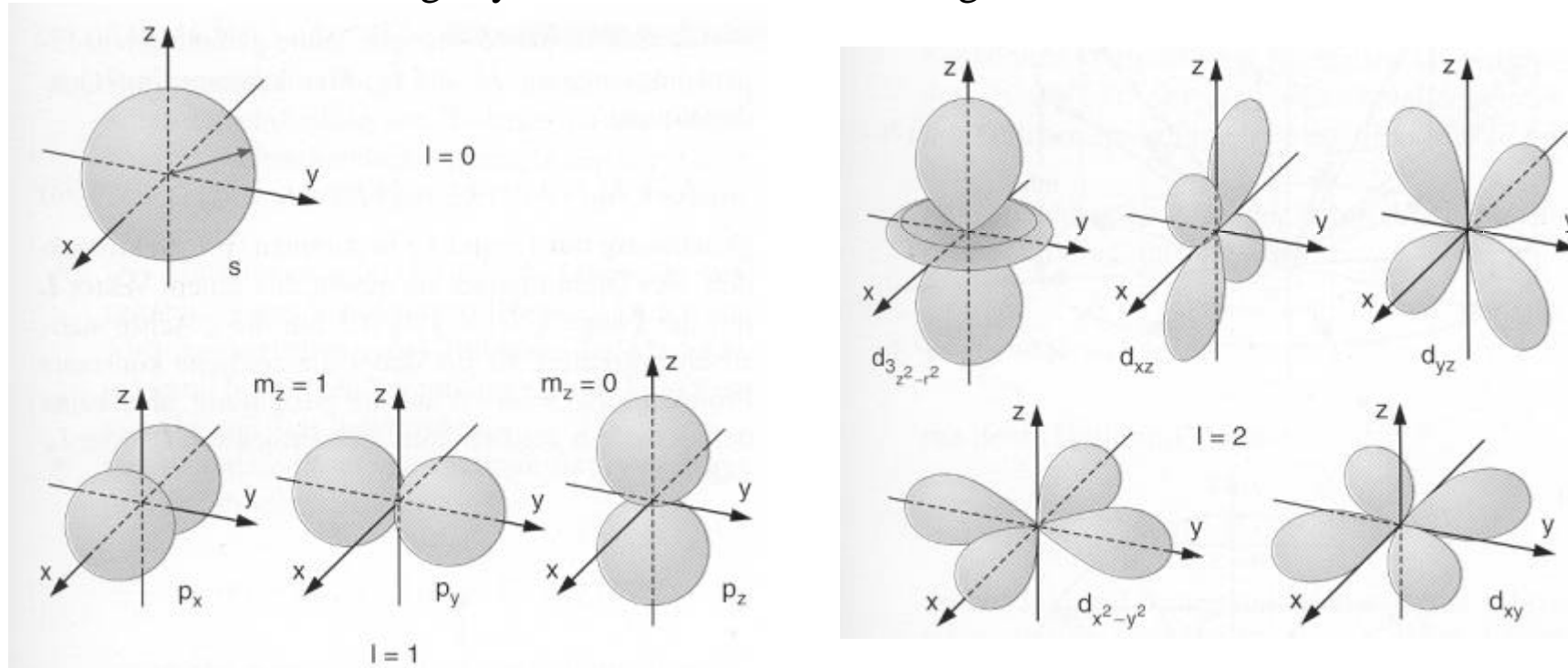
- Isotrope Potentiale (Van-der Waals Potential, Coulomb Potential)
- Orbitalbindung, gerichtete Bindung (kovalente Bindung, Wasserstoffbrückenbindung)

Stärke der Bindungskräfte

Bindungstyp	Beispiel Substanz	Bindungsenergie [kJ/mol]
Kovalent	C (Diamant)	712
Ionisch	NaCl	764
Metallisch	Na	107
H-Brücke	H ₂ O	30
Van-der-Waals	CH ₄	10

Atomorbitale und Strukturbildung

Quadrate der Eigenfunktionen $Y_l^m(\mathbf{J}, \mathbf{j})$, welche die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte eines Teilchens im kugelsymmetrischen Potential angeben.



Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, 4.. \Rightarrow$ Elektronenschalen: K, L, M, N

Drehimpulsquantenzahl l mit $0 \leq l \leq n-1$: traditionell bezeichnet mit s, p, d, f

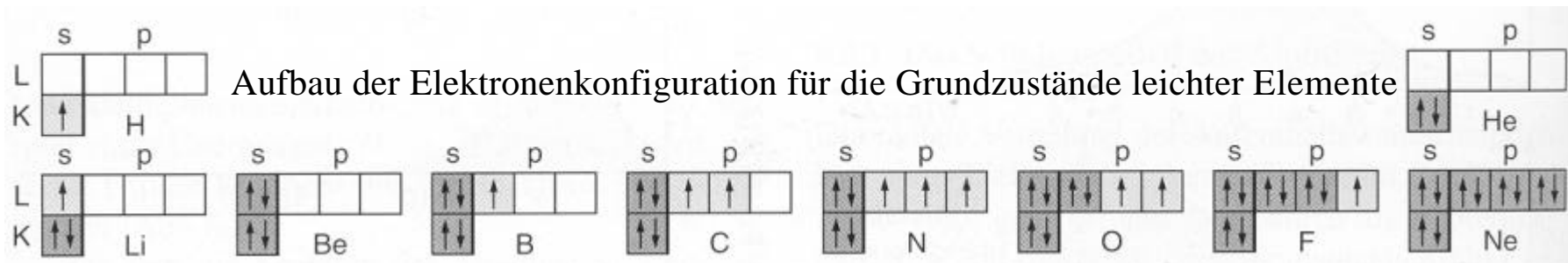
Magnetquantenzahl m mit $-l \leq m \leq l$

Spinquantenzahl s : für Elektronen $s = \pm 1/2$

Aufbau der Atomhülle

Anzahl der Elektronen im Schalenmodell

Schale	K	L	M	N
maximale Elektronenzahl in der Schale X	2	8	18	32
Unterschalen	1s 2	2s 2p 2 6	3s 3p 3d 2 6 10	4s 4p 4d 4f 2 6 10 14
Gesamtzahl aller Elektronen bis zur gefüllten Schale X	2	10	28	60



Pauliprinzip: Jede Elektronenschale kann maximal mit $2n^2$ Elektronen besetzt sein.

Hundsche Regel: Im Grundzustand eines Atoms hat der Gesamtspin den größtmöglichen mit dem Pauliprinzip vereinbaren Wert.

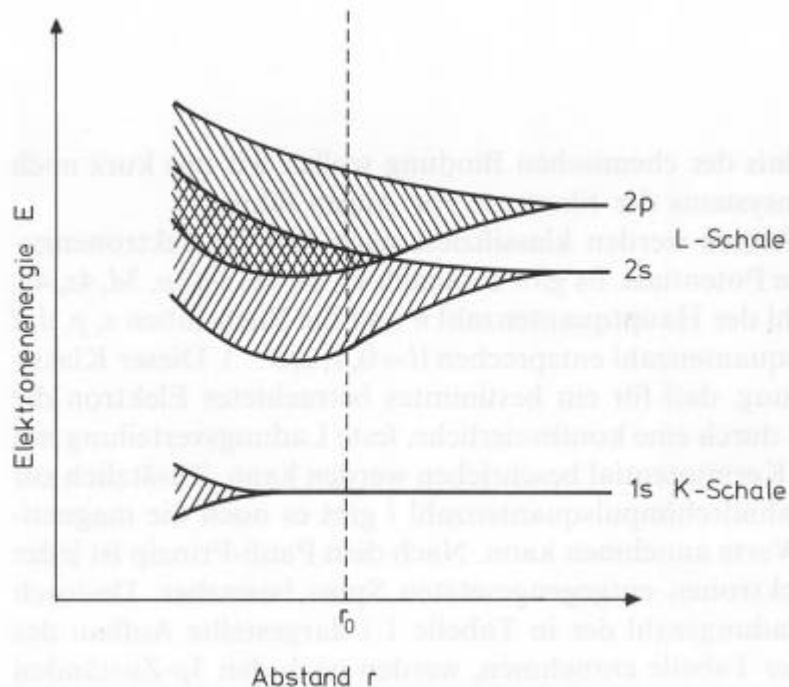
Die Anzahl der Elektronen in der äußeren Schale bestimmt die chemischen Eigenschaften des Atoms.

Bindungskräfte in Molekülen

(1) kovalente Bindung (Atombindung, homöopolare Bindung)

➤ Sie stellt i.A. eine **gerichtete Bindung** dar, wobei die Geometrie der Bindung durch die Form der beteiligten Orbitale bestimmt wird.

➤ Bringt man mehrere Atome näher zusammen, so entsteht durch die Wechselwirkung der Atome eine Aufspaltung der Energieniveaus. Ist eine große Zahl von Atomen beteiligt, so liegen die Energieniveaus auf der Energieskala quasikontinuierlich vor (Bänder). Die Größe der Aufspaltung hängt vom **Überlapp der Wellenfunktionen** ab. Sie ist klein bei tiefliegenden Niveaus und groß bei den Elektronen äußerer Schalen (Valenzbänder).



Ursache für die Bindung ist letztlich die durch die Aufspaltung ermöglichte Absenkung der Elektronenenergie die zur Verminderung der Gesamtenergie führt.

Kovalente Bindung

Die kovalente Bindung wird in ihrer reinsten Form nur zwischen Elementen gleicher „Valenz“, d.h. gleicher Elektronenkonfiguration realisiert. Wichtig ist jedoch die relative Ausdehnung der Wellenfunktion im Vergleich zum interatomaren Abstand.

Molekülorbitale

Näherungsverfahren zur Berechnung des Molekülorbitals aus Linearkombinationen geeigneter Atomorbitale (LCAO).

Beispiel einer H_2^+ -Bindung:

Wellenfunktion für das H-Atom (A) im 1s-Grundzustand: $\Phi_A(r_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_A}{a_0}}$

Molekülwellenfunktion: $\Psi(r, R) = c_1 \Phi_A(r_A) + c_2 \Phi_B(r_B)$

Für die Gesamtwellenfunktion gilt die folgende Normierung:

$$\int |\Psi|^2 d\mathbf{t} = c_1^2 \int |\Phi_A(r_A)|^2 d^3r$$

$$+ c_2^2 \int |\Phi_B(r_B)|^2 d^3r$$

$$+ 2c_1c_2 \operatorname{Re} \int \Phi_A \Phi_B d^3r \equiv 1$$

Überlappintegral

a_0 : Bohrscher Radius

R : Abstand der Atome

$$r_A = r + R/2$$

$$r_B = r - R/2$$

LCAO-Näherung

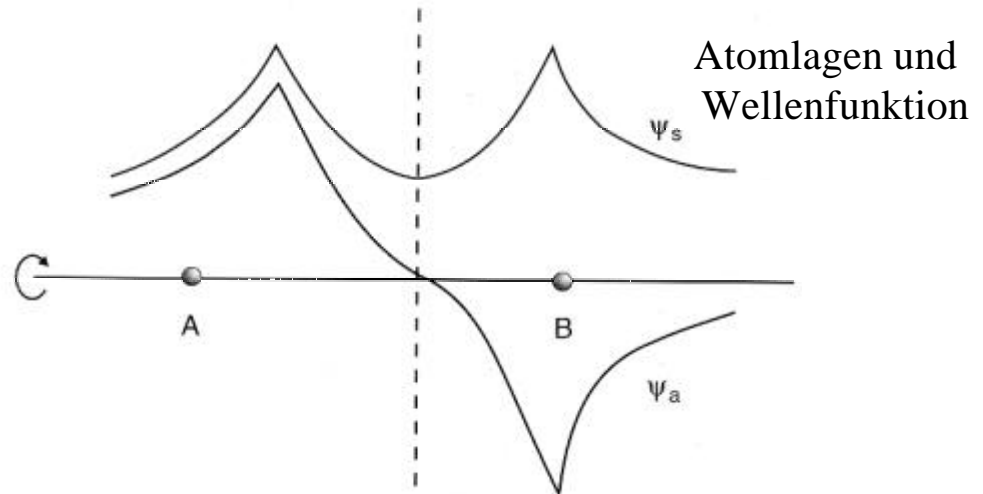
Die atomare Wellenfunktionen sind bereits normiert, daher folgt für die Koeffizienten:

$c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S_{AB} = 1$. Hierbei ist $S_{AB} = \text{Re} \int \Phi_A \Phi_B dr$ das sogenannte Überlappintegral.

Damit ergeben sich die symmetrischen und antisymmetrischen Molekülorbitale:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (\Phi_A + \Phi_B)$$

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} (\Phi_A - \Phi_B)$$



Der Erwartungswert für die Energie ist:

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \mathbf{H} \Psi dt$$

Hierbei ist \mathbf{H} der Hamiltonoperator in der Schrödingergleichung $\mathbf{H}\mathbf{Y} = E\mathbf{Y}$ des starren Moleküls:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_e(r) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \right] \cdot \Psi(r_A, r_B, R) = E(R) \cdot \Psi(r_A, r_B, R)$$

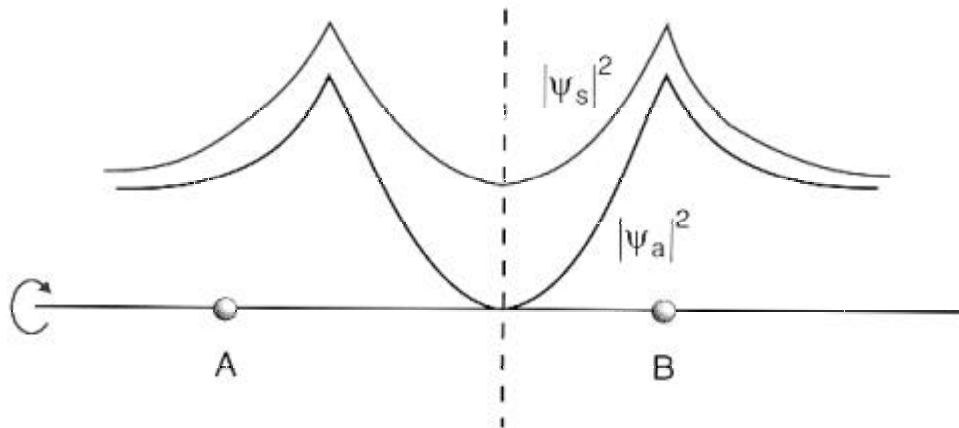
LCAO-Näherung

Aus der Schrödingergleichung erhält man nun die folgenden Energiefunktionen:

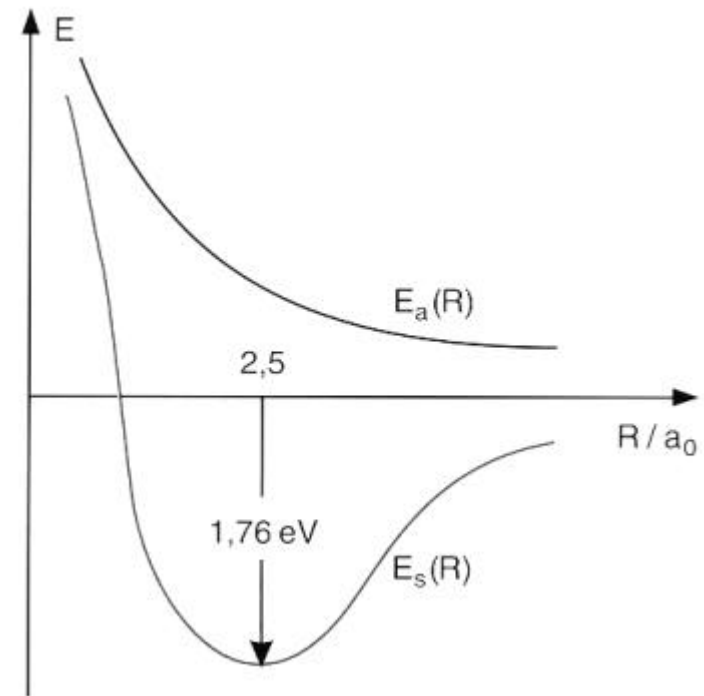
$$E_s(R) = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \quad \text{mit} \quad H_{AA} = \int \Phi_A^* \mathbf{H} \Phi_A d^3 r_A \quad \text{und} \quad H_{AB} = \int \Phi_A^* \mathbf{H} \Phi_B d^3 r_B$$

$$E_a(R) = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}}$$

Das Molekülorbital ψ_s ergibt einen bindenden Zustand, während ψ_a einen abstoßenden nicht stabilen Zustand darstellt.



Atomlagen und Quadrat der Wellenfunktion



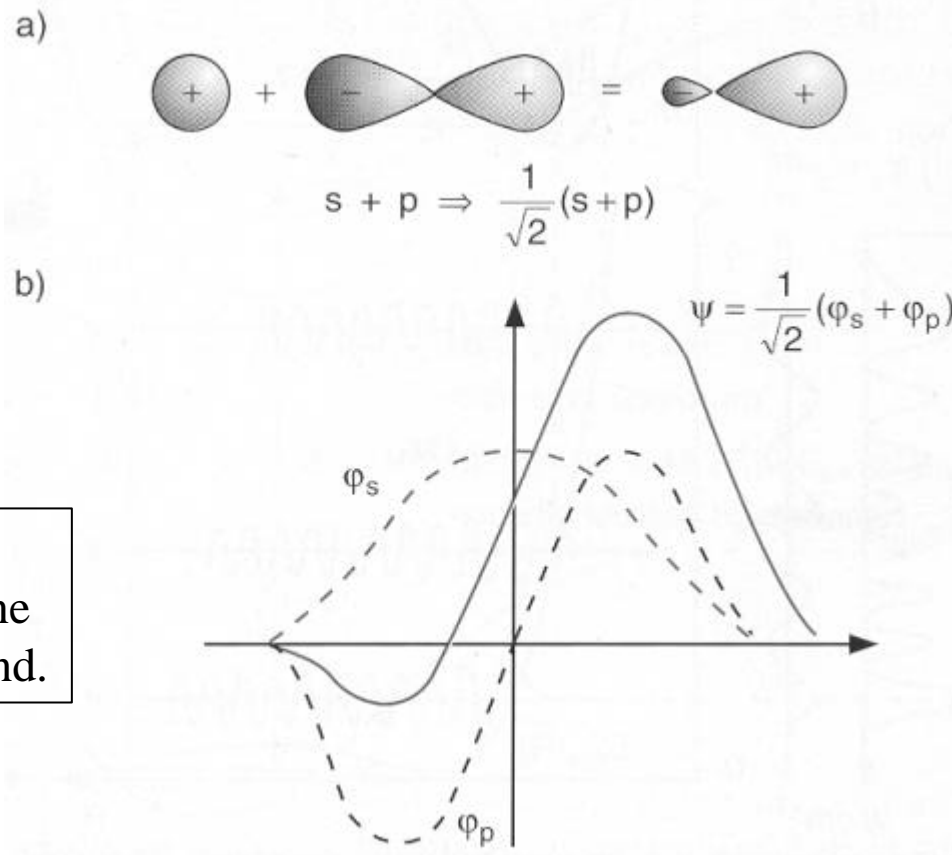
Potentialkurven für bindenden und anti-bindenden Zustand

Hybridisierung von Atomorbitalen

Die Valenzelektronen können bei der kovalenten Bindung Hybridorbitale bilden, deren (häufig unsymmetrische Form) durch Überlappung entstehen (Mischung aus s- und p-Orbitalen). Durch die Wechselwirkung der Elektronen werden die „reinen“ Atomorbitale verformt. Die dabei entstehenden Orbitale stellen somit Linearkombinationen (Hybride) der reinen Atomorbitale dar.

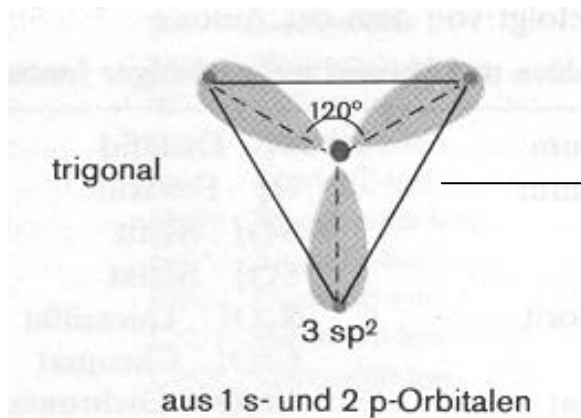
Beispiel eines
sp-Hybridorbitals:
Linearkombination von
s- und p Orbital

sp-Hybridisierung führt
zu linearen Molekülen, wenn keine
anderen Bindungen vorhanden sind.

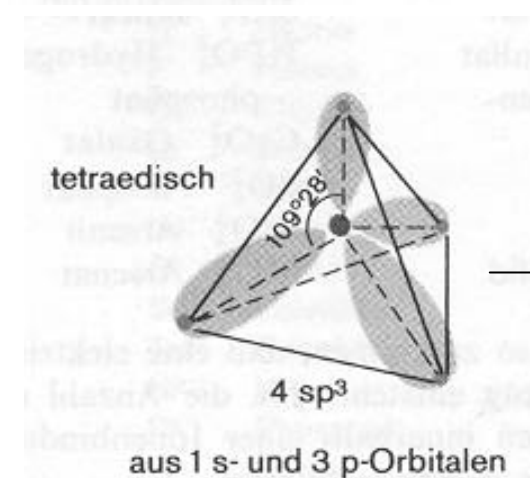
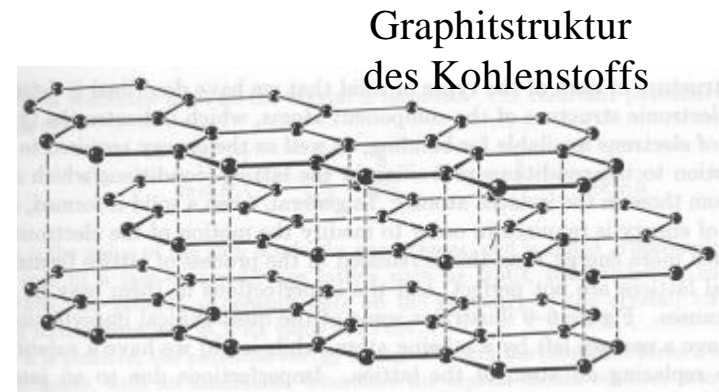


Weiter Beispiele von Hybridisierung

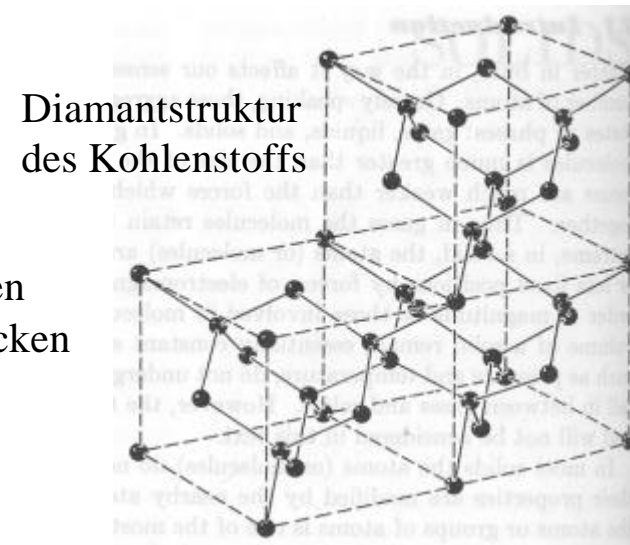
Am Beispiel des Kohlenstoffs können weiter Beispiele der Hybridisierung veranschaulicht werden. Elektronenkonfiguration des C-Atoms im Grundzustand: $(1s)^2(2s)^2(2p_x)(2p_y)$. Das C-Atom hat also zwei ungepaarte Elektronen mit denen Bindungen ausgebildet werden.



sp^2 -Hybridisierung
die 3 gerichteten Bindungen
liegen in einer Ebene
=> Schichtstruktur



sp^3 -Hybridisierung
die 4 gerichteten Bindungen
verbinden Atome in den Ecken
eines Tetraeders

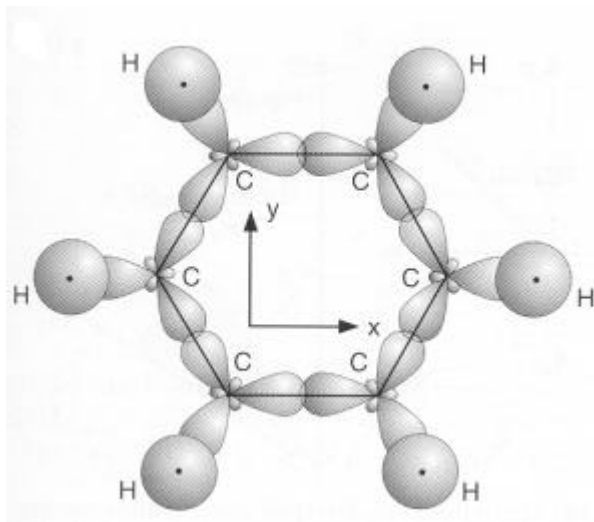


Biospektroskopie

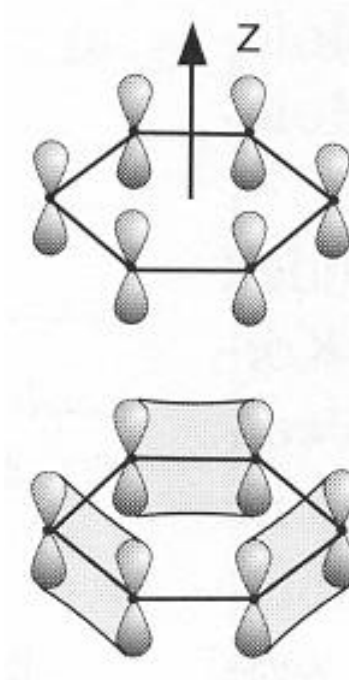
s-Bindungen, p-Bindungen, Mehrfachbindungen

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die an Bindungen beteiligten Valenzelektronen ist für die bisher behandelten **Bindungen räumlich beschränkt (s-Bindung)**. Neben diesen gibt es aber auch **delokalisierte Valenzelektronen** die bei sogenannten **p-Bindungen** zu finden sind. Hier die Veranschaulichung am Beispiel des Benzol.

s-Bindungen



p-Bindungen



Die p_z -Orbitale des Benzolringes stellen durch Hybridisierung eine weitere Bindung zur Verfügung. Dadurch entstehen in der Ringstruktur abwechselnd Einfach- und Doppelbindungen (konjugiertes Doppelbindungssystem)

Die delokalisierten Elektronen im Benzol absorbieren Licht relativ stark im Bereich von $\lambda = 255 \text{ nm}$.
=> Absorptionsspektroskopie

Einfachbindungen sind immer σ -Bindungen.

Doppelbindungen bestehen aus einer σ -Bindung und einer π -Bindung

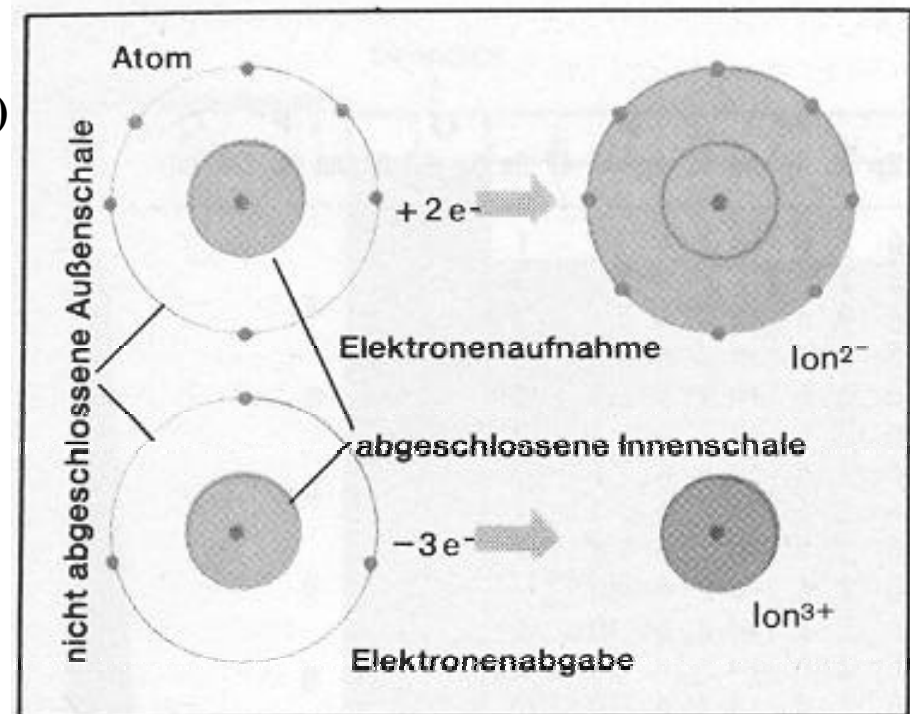
Bindungskräfte in Molekülen

(2) ionische Bindung (heteropolare Bindung)

➤ Edelgas-Konfiguration wird erreicht entweder durch Abgabe aller Elektronen der Außenschale (bevorzugt von Elementen der 1. Hauptgruppe) oder durch Aufnahme von Elektronen (bevorzugt von Elementen der VI. und VII. Gruppe).

➤ Zur Erklärung der Ionenbindung werden zweckmäßigerweise die **Ionisierungsenergie (I)** und die **Elektronenaffinität (A)** von Atomen betrachtet. I: Energie um eine Elektron von einem neutralen Atom zu entfernen; A: Energie die gewonnen wird wenn einem neutralen Atome ein Elektron hinzugefügt wird.

➤ Ionenbindungen bilden sich immer dann aus, wenn man Elemente mit vergleichsweise niedriger Ionisierungsenergie mit Elementen hoher Elektronenaffinität kombiniert (z.B. NaCl).



Bindungskräfte in Molekülen

Potential der ionischen Bindung

Ionenradien bestimmen den minimalen Abstand zwischen Ionen. Neben der elektrostatischen Anziehung (Coulomb-Potential) kommt es bei sehr kleinen Radien zum Überlapp der ionischen Elektronenhüllen. Die führt wegen des Pauli-Prinzips zu anti-bindenden Orbitalen (siehe kovalente Bindungen) und zur einer starken repulsiven Komponente.

Für das Potential zwischen zwei Ionen gilt:

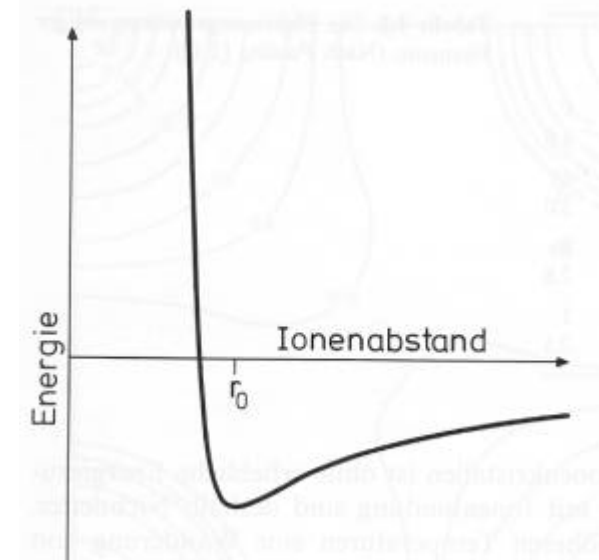
$$\Phi_{ij} = \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^n}$$

Das Potential aller Ionen j am Ort des Ions i ergibt sich durch Summation:

$$\Phi_i = \sum_{i \neq j} \Phi_{ij}$$

Der Abstand nächster Nachbarn $r_{ij} = r p_{ij}$ hängt von der betreffenden Struktur ab. Besteht die Substanz aus N Ionenpaaren so ergibt sich für die gesamte potentielle Energie

$$\Phi = N\Phi_i = N \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}} + \frac{B}{r^n} \sum_{i \neq j} \frac{1}{p_{ij}^n} \right)$$



Bindungskräfte in Molekülen

(3) Van der Waals Bindung

➤ Allgegenwärtige Wechselwirkung, die ihre Ursache in Ladungsfluktuationen hat (Dipol-WW). Sie ist i.A. nur zwischen Atomen mit abgeschlossenen Schalen (Edelgase) oder zwischen gesättigten Molekülen bei denen andere Bindungen nicht möglich sind, bemerkbar.

➤ Die resultierende Bindungsenergie hängt von der Polarisierbarkeit der beteiligten Atome ab und ist in der Größenordnung von 0.1 eV => typischerweise großer Bindungsradius.

anziehende vdW-Wechselwirkung: $\Phi_{vdW} = -\frac{A}{r^6}$

Bei kleinen Abständen mit $R < \langle r_1 \rangle + \langle r_2 \rangle$ überlappen die Elektronenhüllen benachbarter Atome und es kommt zu einer elektrostatischen Abstoßung mit einem repulsiven Teil des Potentials (mit einer R^{-12} -Radiusabhängigkeit). Insgesamt führen beide Terme zum sogenannten **Lennard-Jones-Potential**

$$\Phi_{LJ} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

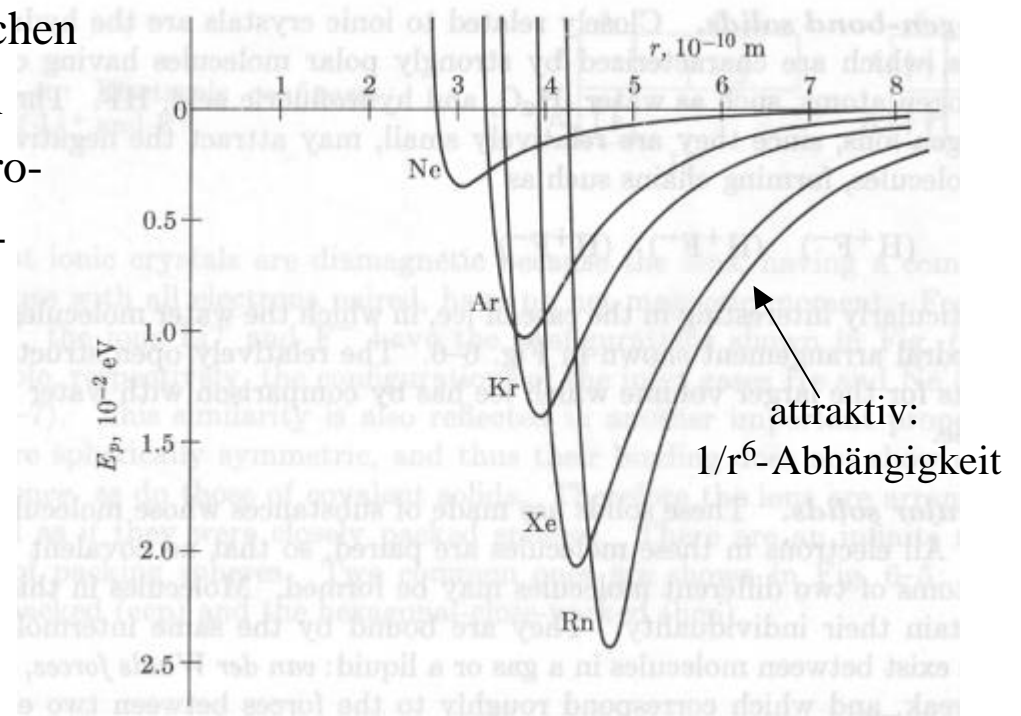
Bindungskräfte in Molekülen

In ihrer reinen Form ist die van-der-Waals Wechselwirkung z.B. bei Edalgaskristallen zu beobachten (auch nur bei tiefen Temperaturen).

In der Biologie spielen diese relativ schwachen Kräfte eine wichtige Rolle. Die sogenannten **van-der-Waals-Radien** biologischer Makromoleküle stellen die Kontur der „Schlüssel-Schloß-Konfiguration“ z.B. bei Enzym-Substrat Komplexen dar. Dies spiegelt die hohe Spezifität der Bindung solcher Komplexe wider (die wiederum aus der Spezifität der Strukturen resultiert).

Van -der Waals - Potentiale

repulsiv: $1/r^{12}$ -Abhängigkeit



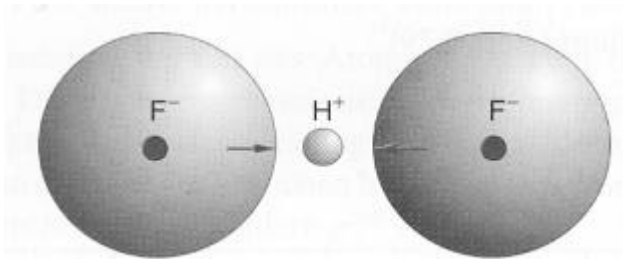
Bindungskräfte in Festkörpern

(3) Wasserstoffbrückenbindung

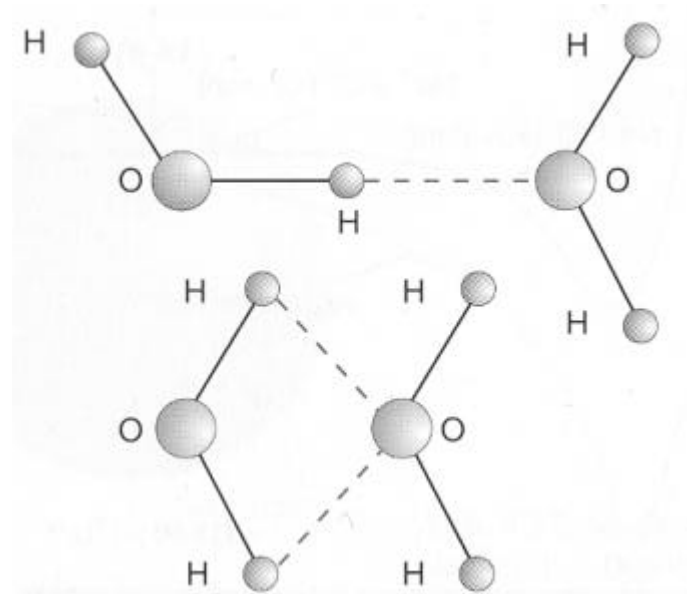
➤ Von Wasserstoffbrückenbindung spricht man, wenn ein Wasserstoffatom (Proton) an zwei weitere Atome gebunden ist. Das Proton polarisiert die beiden Atome und vermittelt so eine anziehende Kraft.

➤ Die Stärke der H-Brücke liegt zwischen der einer ionischen Bindung und der einer van-der Waals Bindung.

symmetrischer Typ: $A - H - A$
Beispiel: HF_2^-



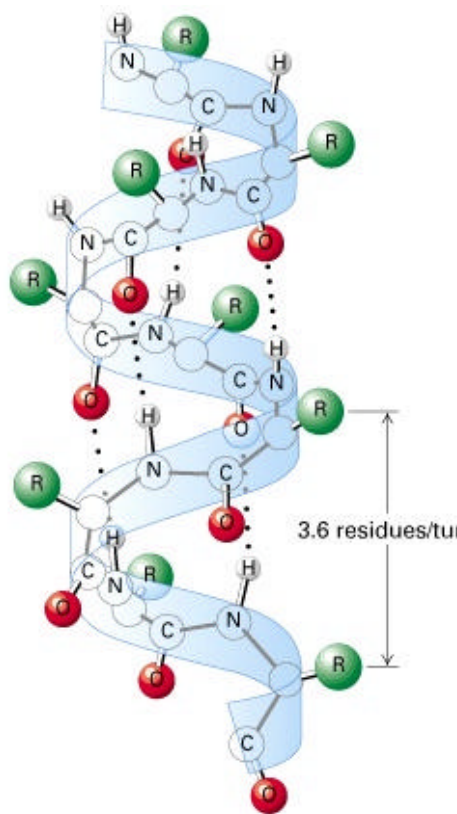
unsymmetrischer Typ: $A - H \cdots B$
Beispiel: H_2O



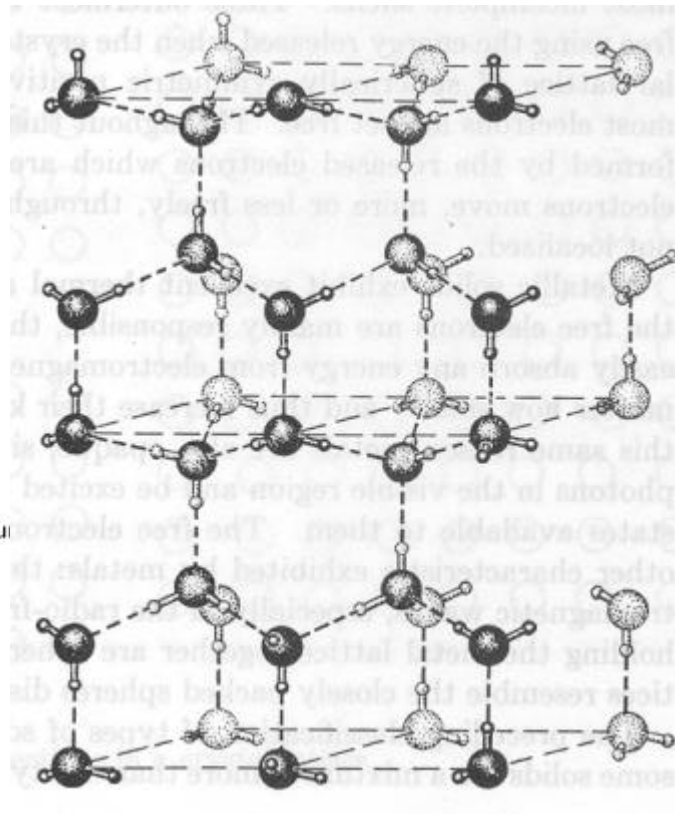
Beispiele und Bedeutung von Wasserstoffbrückenbindungen

Wasserstoffbrückenbindungen spielen für die Struktur und Interaktion von Biomolekülen (Proteine, Nukleinsäuren, etc.) eine zentrale Rolle.

Beispiel: α -Helix in einer Proteinstruktur



Eisstruktur nach Pauling



Rolle der H-Brücken

- Strukturbildung
- Molekülwechselwirkung, spezifische Bindung, Erkennung
- Wechselwirkung mit dem Solvens (H₂O)
- Protonenleitung (Energietransfer => Michel-Hypothese)