

Syllabus

Inleiding tot de biologische chemie

-

Organische Chemie

1e Bachelor LO & BW

Academiejaar 2015-2016

Prof. Dr. Richard Hoogenboom

Syllabus samengesteld door Prof. Dr. J. Martins
Eerste uitgave oktober 2007
Tweede verbeterde uitgave september 2011 (Hoogenboom)
Derde verbeterde uitgave september 2012 (Hoogenboom)

Alle ppt presentaties zullen via Minerva beschikbaar zijn na de colleges.

Niets uit deze uitgave mag gekopieerd of elektronisch verspreid worden zonder de schriftelijke toestemming verkregen te hebben van de auteur. Het nemen van een bijkomende kopie voor eigen persoonlijk gebruik is toegelaten. Het niet tegemoetkomen aan voormelde vereisten betekent een schending van het auteursrechten kan tot strafrechtelijke vervolging leiden.

Voorwoord : Situering organische chemie in de bachelor opleiding LO & BW

Koolstof bezet een bescheiden 12^e plaats op de ranglijst van meest voorkomende elementen in de aardkorst, met een abundantie van 0,094%. Silicium en zuurstof daarentegen, bezetten, onder de vorm van silicaten, de eerste twee plaatsen met ongeveer 74%.¹

Toch speelt koolstof een cruciale rol, omdat koolstof aanleiding geeft tot een nagenoeg oneindig aantal moleculen. Moleculen die zich van elkaar onderscheiden in moleculaire structuur en fysicochemische eigenschappen. Geen enkel ander element beschikt over dergelijke veelzijdigheid. Dit komt omdat, in tegenstelling tot enig ander element, koolstofatomen zich onderling gemakkelijk kunnen aanhechten tot grotere stabiele koolstofketens. Deze koolstofskeletten vormen de ruggengraat van organische moleculen. Gelijkaardige organische moleculen vormen ook de basis van alle levende organismen, waaronder mensen.

Ook voor de opleiding LO en BW zijn organische moleculen, kennis van hun structuur en kennis van hun chemie belangrijk. Levende organismen produceren en verbruiken voortdurend koolstofhoudende materie: denk bijvoorbeeld aan de fotosynthese. Andere voorbeelden van belangrijke organische moleculen zijn voedingstoffen, zoals suikers en koolhydraten, maar ook voedingssupplementen en doping.

Let wel, deze cursus zal niet ingaan op biologie en bioorganische chemie, maar zal zich beperken tot een basiscursus over organische structuren en de grondbeginselen van eenvoudige organische reactie aan koolwaterstoffen. Het is het de doelstelling van dit opleidingsonderdeel om de student vertrouwd te maken met de structuur en chemie van organische moleculen, alsook kennis te maken met belangrijke vertegenwoordigers, die in de verdere opleiding terugkomen in een meer biologische context, van deze organische moleculen.

Prof. Dr. Richard Hoogenboom

24/11/2014

¹ Zie <http://www.science.co.il/PTElements.asp?s=Earth>

Inhoudsopgave Structuurchemie

Hoofdstuk 1 : Koolstof, een kennismaking

Binding en structuur

Hoofdstuk 2 : Organische verbindingen

Voorstelling, indeling, isomerie en naamgeving

Hoofdstuk 3 : Stereochemie

De ruimtelijke structuur van het koolstofskelet

Hoofdstuk 4 : De chemie van de koolwaterstoffen

Alkanen en alkenen

Inhoudsopgave hoofdstuk 1

1.1. Koolstof

1.1.1. *Elementair koolstof : Een kennismaking*

1.1.2. *Allotrope vormen van koolstof*

1.2. Koolstof vormt covalente bindingen

1.2.1. *De chemische binding volgens Lewis*

1.2.2. *Koolstof vormt geen stabiele ionaire bindingen*

1.2.3. *De chemische binding met koolstof is een covalente binding*

1.2.4. *Anorganische versus organische verbindingen*

1.3. De kwantumchemische beschrijving van de covalente binding

1.3.1. *Inleiding*

1.3.2. *De elektronenconfiguratie van de elementen*

1.3.3. *De covalente binding wordt gevormd door overlap van halfgevulde atoomorbitalen*

1.3.4. *De molecuulorbitaalbeschrijving van de chemische binding in H_2*

1.3.5. *Ter info : covalente chemische binding :VBT versus MOT*

1.3.6. *Soorten gelokaliseerde molecuulorbitalen*

1.4. Molecuul orbitaal beschrijving van de covalente binding met koolstof

1.4.1. *Orbitaalhybridisatie en de tetravalentie van koolstof*

1.4.2. *De eenvoudige koolstof-koolstofbinding in ethaan*

1.4.3. *Meervoudige koolstof-koolstofbindingen : etheen en ethyn*

1.4.4. *Orbitaalhybridisatie en de allotrope vormen van koolstof*

1.4.5. *Orbitaalhybridisatie is niet beperkt tot koolstof*

1.4.6. *Meervoudige bindingen van koolstof met stikstof en zuurstof*

1.5. Polariteit en de covalente binding

Hoofdstuk 1

Koolstof, een kennismaking

Binding en Structuur

1.1. Koolstof : Identiteitskaart van een element

1.1.1. Elementair koolstof : een kennismaking

Het element koolstof werd niet 'ontdekt' of afgezonderd zoals vele andere elementen in het Periodiek Systeem. In elementaire vorm is het gekend sinds de prehistorie (al werd het toen uiteraard niet herkend als een 'element').

Carbon, verwijst naar het Latijnse woord voor houtskool, *carbo*. Houtskool is het materiaal dat overblijft na *pyrolyse van hout*. Door hout sterk te verhitten in de aanwezigheid van een beperkte hoeveelheid zuurstof, wordt het grootste deel van het koolstof niet in vluchtige bestanddelen omgezet.² Uiteindelijk ontstaat houtskool, dat als brandstof dienst kan doen (het koolstof kan immers nog 'verbrand' worden door oxidatie van zuurstof met vorming van koolstofdioxide, CO₂).

Koolstof is in het Periodiek Systeem (Figuur 1.1) terug te vinden in de tweede periode en maakt deel uit van Groep IV (14). Van koolstof kunnen drie belangrijke isotopen, die in de natuur voorkomen, vermeld worden. Hun belangrijkste kenmerken zijn samengevat in Tabel 1.1.

Tabel 1.1. Overzicht van enkele eigenschappen voor koolstof isotopen

Eigenschap	¹² C	¹³ C	¹⁴ C
Atomaire Massa (a.m.u.)	12.000	13.003	14.003
Natuurlijke Abundantie (%) ^a	~ 99	~ 1	-
Stabiel	ja	Ja	nee
Halfwaardetijd	∞	∞	5730 jaren

^a De waarden zijn beperkt in precisie door de aanwezigheid van natuurlijke variaties in de verhouding tussen beide isotopen.

² Hetzelfde principe wordt gebruikt in een zelf reinigende oven...



WebElements: the periodic table on the world-wide web

<http://www.webelements.com/>

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
hydrogen 1 1.00794(7)	helium 2 4.002602(2)	lithium 3 6.941(2)	beryllium 4 9.012182(3)	boron 5 10.811(7)	carbon 6 12.0107(8)	nitrogen 7 14.00643(4)	oxygen 8 15.999(4)	fluorine 9 18.9984032(3)	neon 10 20.1797(6)	lithium 11 6.941(2)	beryllium 12 9.012182(3)	boron 13 10.811(7)	carbon 14 12.0107(8)	nitrogen 15 14.00643(4)	oxygen 16 15.999(4)	fluorine 17 18.9984032(3)	neon 18 20.1797(6)
lithium 3 6.941(2)	beryllium 4 9.012182(3)	boron 5 10.811(7)	carbon 6 12.0107(8)	nitrogen 7 14.00643(4)	oxygen 8 15.999(4)	fluorine 9 18.9984032(3)	neon 10 20.1797(6)	lithium 11 6.941(2)	beryllium 12 9.012182(3)	boron 13 10.811(7)	carbon 14 12.0107(8)	nitrogen 15 14.00643(4)	oxygen 16 15.999(4)	fluorine 17 18.9984032(3)	neon 18 20.1797(6)	lithium 19 6.941(2)	beryllium 20 9.012182(3)
lithium 3 6.941(2)	beryllium 4 9.012182(3)	boron 5 10.811(7)	carbon 6 12.0107(8)	nitrogen 7 14.00643(4)	oxygen 8 15.999(4)	fluorine 9 18.9984032(3)	neon 10 20.1797(6)	lithium 11 6.941(2)	beryllium 12 9.012182(3)	boron 13 10.811(7)	carbon 14 12.0107(8)	nitrogen 15 14.00643(4)	oxygen 16 15.999(4)	fluorine 17 18.9984032(3)	neon 18 20.1797(6)	lithium 19 6.941(2)	beryllium 20 9.012182(3)

Key:
 element name
 atomic number
 symbol
 1987 atomic weight (mean relative mass)

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
lanthanum 138.90549(2)	cerium 140.116(1)	praseodymium 140.90765(2)	neodymium 144.24(3)	promethium [144.9127]	europium 151.964(1)	gadolinium 157.25(3)	terbium 158.92534(2)	erbium 167.26(3)	thulium 168.934(2)	ytterbium 173.054(2)	lutetium 174.967(1)	holmium 164.93032(2)	erbium 167.26(3)
lanthanum 57	cerium 58	praseodymium 59	neodymium 60	promethium 61	europium 62	gadolinium 63	terbium 64	erbium 65	thulium 66	ytterbium 67	lutetium 68	holmium 69	ytterbium 70
lanthanum 57	cerium 58	praseodymium 59	neodymium 60	promethium 61	europium 62	gadolinium 63	terbium 64	erbium 65	thulium 66	ytterbium 67	lutetium 68	holmium 69	ytterbium 70

*lanthanoids
 **actinoids

Element symbols and names are those recommended by IUPAC (<http://www.iupac-nist.gov>). After discovery, the names of elements 101-108 are now confirmed (Pure & Appl. Chem., 1997, 69, 2471-2473). Names have yet to be proposed for the elements 116-118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000, 1001, 1002, 1003, 1004, 1005, 1006, 1007, 1008, 1009, 1010, 1011, 1012, 1013, 1014, 1015, 1016, 1017, 1018, 1019, 1020, 1021, 1022, 1023, 1024, 1025, 1026, 1027, 1028, 1029, 1030, 1031, 1032, 1033, 1034, 1035, 1036, 1037, 1038, 1039, 1040, 1041, 1042, 1043, 1044, 1045, 1046, 1047, 1048, 1049, 1050, 1051, 1052, 1053, 1054, 1055, 1056, 1057, 1058, 1059, 1060, 1061, 1062, 1063, 1064, 1065, 1066, 1067, 1068, 1069, 1070, 1071, 1072, 1073, 1074, 1075, 1076, 1077, 1078, 1079, 1080, 1081, 1082, 1083, 1084, 1085, 1086, 1087, 1088, 1089, 1090, 1091, 1092, 1093, 1094, 1095, 1096, 1097, 1098, 1099, 1100, 1101, 1102, 1103, 1104, 1105, 1106, 1107, 1108, 1109, 1110, 1111, 1112, 1113, 1114, 1115, 1116, 1117, 1118, 1119, 1120, 1121, 1122, 1123, 1124, 1125, 1126, 1127, 1128, 1129, 1130, 1131, 1132, 1133, 1134, 1135, 1136, 1137, 1138, 1139, 1140, 1141, 1142, 1143, 1144, 1145, 1146, 1147, 1148, 1149, 1150, 1151, 1152, 1153, 1154, 1155, 1156, 1157, 1158, 1159, 1160, 1161, 1162, 1163, 1164, 1165, 1166, 1167, 1168, 1169, 1170, 1171, 1172, 1173, 1174, 1175, 1176, 1177, 1178, 1179, 1180, 1181, 1182, 1183, 1184, 1185, 1186, 1187, 1188, 1189, 1190, 1191, 1192, 1193, 1194, 1195, 1196, 1197, 1198, 1199, 1200, 1201, 1202, 1203, 1204, 1205, 1206, 1207, 1208, 1209, 1210, 1211, 1212, 1213, 1214, 1215, 1216, 1217, 1218, 1219, 1220, 1221, 1222, 1223, 1224, 1225, 1226, 1227, 1228, 1229, 1230, 1231, 1232, 1233, 1234, 1235, 1236, 1237, 1238, 1239, 1240, 1241, 1242, 1243, 1244, 1245, 1246, 1247, 1248, 1249, 1250, 1251, 1252, 1253, 1254, 1255, 1256, 1257, 1258, 1259, 1260, 1261, 1262, 1263, 1264, 1265, 1266, 1267, 1268, 1269, 1270, 1271, 1272, 1273, 1274, 1275, 1276, 1277, 1278, 1279, 1280, 1281, 1282, 1283, 1284, 1285, 1286, 1287, 1288, 1289, 1290, 1291, 1292, 1293, 1294, 1295, 1296, 1297, 1298, 1299, 1300, 1301, 1302, 1303, 1304, 1305, 1306, 1307, 1308, 1309, 1310, 1311, 1312, 1313, 1314, 1315, 1316, 1317, 1318, 1319, 1320, 1321, 1322, 1323, 1324, 1325, 1326, 1327, 1328, 1329, 1330, 1331, 1332, 1333, 1334, 1335, 1336, 1337, 1338, 1339, 1340, 1341, 1342, 1343, 1344, 1345, 1346, 1347, 1348, 1349, 1350, 1351, 1352, 1353, 1354, 1355, 1356, 1357, 1358, 1359, 1360, 1361, 1362, 1363, 1364, 1365, 1366, 1367, 1368, 1369, 1370, 1371, 1372, 1373, 1374, 1375, 1376, 1377, 1378, 1379, 1380, 1381, 1382, 1383, 1384, 1385, 1386, 1387, 1388, 1389, 1390, 1391, 1392, 1393, 1394, 1395, 1396, 1397, 1398, 1399, 1400, 1401, 1402, 1403, 1404, 1405, 1406, 1407, 1408, 1409, 1410, 1411, 1412, 1413, 1414, 1415, 1416, 1417, 1418, 1419, 1420, 1421, 1422, 1423, 1424, 1425, 1426, 1427, 1428, 1429, 1430, 1431, 1432, 1433, 1434, 1435, 1436, 1437, 1438, 1439, 1440, 1441, 1442, 1443, 1444, 1445, 1446, 1447, 1448, 1449, 1450, 1451, 1452, 1453, 1454, 1455, 1456, 1457, 1458, 1459, 1460, 1461, 1462, 1463, 1464, 1465, 1466, 1467, 1468, 1469, 1470, 1471, 1472, 1473, 1474, 1475, 1476, 1477, 1478, 1479, 1480, 1481, 1482, 1483, 1484, 1485, 1486, 1487, 1488, 1489, 1490, 1491, 1492, 1493, 1494, 1495, 1496, 1497, 1498, 1499, 1500, 1501, 1502, 1503, 1504, 1505, 1506, 1507, 1508, 1509, 1510, 1511, 1512, 1513, 1514, 1515, 1516, 1517, 1518, 1519, 1520, 1521, 1522, 1523, 1524, 1525, 1526, 1527, 1528, 1529, 1530, 1531, 1532, 1533, 1534, 1535, 1536, 1537, 1538, 1539, 1540, 1541, 1542, 1543, 1544, 1545, 1546, 1547, 1548, 1549, 1550, 1551, 1552, 1553, 1554, 1555, 1556, 1557, 1558, 1559, 1560, 1561, 1562, 1563, 1564, 1565, 1566, 1567, 1568, 1569, 1570, 1571, 1572, 1573, 1574, 1575, 1576, 1577, 1578, 1579, 1580, 1581, 1582, 1583, 1584, 1585, 1586, 1587, 1588, 1589, 1590, 1591, 1592, 1593, 1594, 1595, 1596, 1597, 1598, 1599, 1600, 1601, 1602, 1603, 1604, 1605, 1606, 1607, 1608, 1609, 1610, 1611, 1612, 1613, 1614, 1615, 1616, 1617, 1618, 1619, 1620, 1621, 1622, 1623, 1624, 1625, 1626, 1627, 1628, 1629, 1630, 1631, 1632, 1633, 1634, 1635, 1636, 1637, 1638, 1639, 1640, 1641, 1642, 1643, 1644, 1645, 1646, 1647, 1648, 1649, 1650, 1651, 1652, 1653, 1654, 1655, 1656, 1657, 1658, 1659, 1660, 1661, 1662, 1663, 1664, 1665, 1666, 1667, 1668, 1669, 1670, 1671, 1672, 1673, 1674, 1675, 1676, 1677, 1678, 1679, 1680, 1681, 1682, 1683, 1684, 1685, 1686, 1687, 1688, 1689, 1690, 1691, 1692, 1693, 1694, 1695, 1696, 1697, 1698, 1699, 1700, 1701, 1702, 1703, 1704, 1705, 1706, 1707, 1708, 1709, 1710, 1711, 1712, 1713, 1714, 1715, 1716, 1717, 1718, 1719, 1720, 1721, 1722, 1723, 1724, 1725, 1726, 1727, 1728, 1729, 1730, 1731, 1732, 1733, 1734, 1735, 1736, 1737, 1738, 1739, 1740, 1741, 1742, 1743, 1744, 1745, 1746, 1747, 1748, 1749, 1750, 1751, 1752, 1753, 1754, 1755, 1756, 1757, 1758, 1759, 1760, 1761, 1762, 1763, 1764, 1765, 1766, 1767, 1768, 1769, 1770, 1771, 1772, 1773, 1774, 1775, 1776, 1777, 1778, 1779, 1780, 1781, 1782, 1783, 1784, 1785, 1786, 1787, 1788, 1789, 1790, 1791, 1792, 1793, 1794, 1795, 1796, 1797, 1798, 1799, 1800, 1801, 1802, 1803, 1804, 1805, 1806, 1807, 1808, 1809, 1810, 1811, 1812, 1813, 1814, 1815, 1816, 1817, 1818, 1819, 1820, 1821, 1822, 1823, 1824, 1825, 1826, 1827, 1828, 1829, 1830, 1831, 1832, 1833, 1834, 1835, 1836, 1837, 1838, 1839, 1840, 1841, 1842, 1843, 1844, 1845, 1846, 1847, 1848, 1849, 1850, 1851, 1852, 1853, 1854, 1855, 1856, 1857, 1858, 1859, 1860, 1861, 1862, 1863, 1864, 1865, 1866, 1867, 1868, 1869, 1870, 1871, 1872, 1873, 1874, 1875, 1876, 1877, 1878, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1887, 1888, 1889, 1890

Het gros van het koolstof in chemische verbindingen is aanwezig in de vorm van ^{12}C . In de context van de (organische) chemie in het algemeen en deze cursus in het bijzonder heeft dit gegeven verder weinig tot geen belang, aangezien de chemische eigenschappen van isotopen, strikt genomen, dezelfde zijn. Het bestaan, naast ^{12}C , van het stabiele maar zwaardere ^{13}C -isotoop alsook het radioactieve ^{14}C -isotoop leidt niettemin tot interessante toepassingen, ook binnen de geologie. We beschouwen 2 voorbeelden.

Dateren met ^{14}C :

Het radioactief verval van ^{14}C kan gebruikt worden om koolstofhoudende materialen zoals hout, textiel, potscherven, et cetera te dateren tot ongeveer 60.000 jaar in het verleden. Dit wordt mogelijk gemaakt omdat het reservoir aan ^{14}C -isotopen op aarde, dat normaal al lang vervallen had moeten zijn, voortdurend aangevuld wordt door het inwerken van kosmische straling in de hogere atmosfeer. Aangezien elk levend organisme koolstof assimileert, beschikt elk levend wezen over een hoeveelheid ^{14}C ³. Deze hoeveelheid ^{14}C zal na de dood afnemen omdat het niet langer vernieuwd wordt. Door het restgehalte te meten kan een idee verkregen worden hoe ver in het verleden het organisme gestorven is. Wordt het organisme verwerkt in bepaalde gebruiksvoorwerpen (bijvoorbeeld houtskool, textielvezels, et cetera) dan kan een idee verkregen worden van de ouderdom van dit voorwerp.

De $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -ratio en het aantonen van leven in oude gesteenten

Omdat het ^{13}C -isotoop zwaarder is, zullen enzymatische reacties met ^{13}C -houdend koolstofdioxide iets trager verlopen dan deze die het ^{12}C -isotoop bevatten. Dit is het zogenaamde kinetisch-isotoopeffect. Worden in een gesteente bepaalde moleculen gevonden die mogelijks door een levend organisme geproduceerd zijn, dan kan dit gecontroleerd worden door na te gaan of deze rijker zijn aan ^{12}C -isotopen dan het omliggende gesteente. Het terugvinden van niet-natuurlijke verhoudingen van ^{13}C - versus ^{12}C -isotopen kan hierdoor als een indicator gebruikt worden voor de aanwezigheid van leven in gesteenten waarin het oorspronkelijk fossiel door geologische processen verloren gegaan is.

³ Niet alle organismen komen even goed in contact met de poel aan ^{14}C -isotopen in de atmosfeer. Zo zal plankton ook opgeloste carbonaten uit de oceaan gebruiken die ouder zijn van oorsprong en hierdoor geen ^{14}C meer bevatten. Dergelijke organismen worden hierdoor consequent te oud ingeschat. Meer over dateren met koolstof vind je o.m. op volgende web resource : <http://www.c14dating.com/> zie ook <http://nl.wikipedia.org/wiki/C14-datering>.

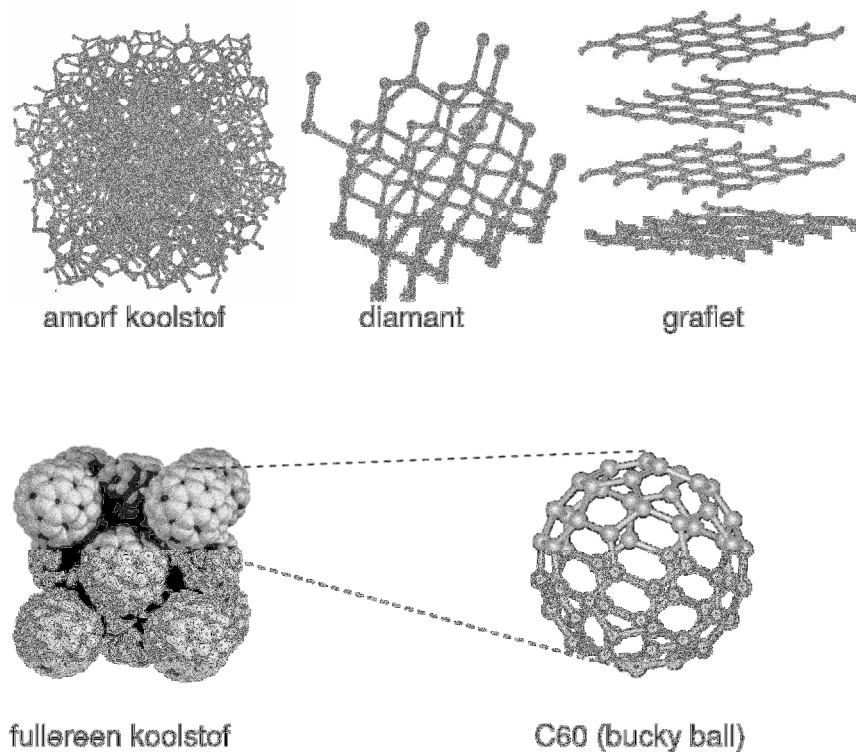
1.1.2. Allotrope vormen van koolstof

Elementair koolstof wordt gekenmerkt door **allotropie**⁴. Dit betekent dat het *in zuivere vorm* verschillende verschijningsvormen kan aannemen. Drie allotrope verschijningsvormen van koolstof zijn reeds lang gekend: **diamant**, **grafiet**, en **amorf koolstof**. Zoals gezien kan worden aan hun opbouw (Figuur 1.2), zijn de eerste twee kristallijn van aard (ordening op grote schaal), terwijl de amorfe vorm enkel gekenmerkt wordt door (kristallijne) ordening op kleine schaal (het gedraagt zich als een soort glas). Ondanks het feit dat deze allotrope vormen allen uit hetzelfde element, koolstof, opgebouwd zijn, vertonen ze onderling soms sterk verschillende eigenschappen (Tabel 1.2). Zo vormen diamant en grafiet respectievelijk één van de hardste en één van de zachtste materialen. Dit kan verklaard worden op basis van verschillen in de opbouw van deze materialen, met name de wijze waarop de koolstofatomen aan elkaar gebonden zijn.⁵ Sinds 1986 kent men een vierde allotrope vorm van koolstof: de **fullerenen**. Het archetype en eerst ontdekte is C₆₀ of de zogenaamde *buckybal* (voetbaleen, buckminsterfullereen, zie Figuur 1.2). De fullerenen onderscheiden zich van de andere allotropen door het feit dat er geen sprake is van een netwerk op macroscopische schaal, maar wel van een kristallijne stapeling van individuele moleculen. Na de ontdekking van C₆₀ werden vele andere vormen gevonden. Eerst synthetisch gemaakt (door Harry Kroto, Nobelprijs 1986), werden ze sindsdien ook aangetroffen in de natuur, ondermeer in het roet van kaarsen, maar ook in aardlagen die geassocieerd worden met de impact van meteorieten (zie verder), alsook in het interstellair medium (!). In 2004 is nog een vijfde, stabiele allotrope vorm van koolstof, namelijk **Grafeen**, ontdekt. Grafeen is in 2004 geïsoleerd door één enkele laag van grafiet af te halen met behulp van plakband (Andre Geim, Konstantin Novoselov, Nobelprijs 2010). Grafeen is dus een tweedimensionale kristallijne vorm van koolstof. Voordat grafeen echt geïsoleerd was dacht men dat dergelijke enkele laag niet als stabiele verbinding kon bestaan. Desalniettemin was dit toch het geval en sindsdien is aangetoond dat grafeen een goed geleider is en ook een zeer sterk materiaal.

⁴ Van het grieks : allos, anders en tropos, manier.

⁵ Ook een aantal andere elementsoorten, zoals fosfor, zwavel en zuurstof vertonen allotropie. Meer informatie is terug te vinden op bijvoorbeeld Wikipedia.

We komen later nog terug op de precieze structuur van deze allotrope vormen. Hiervoor dienen we evenwel de aard van de chemische binding met koolstof meer in detail te bekijken.



Figuur 1.2 Overzicht van de structuur van de allotrope vormen van koolstof. Het fullereen koolstof hier weergegeven bestaat uit een kubische stapeling van individuele C60 fullerenen.

Tabel 1.2. Enkele eigenschappen van allotrope vormen van koolstof

Eigenschap	Diamant	Grafiet	Fullereen
Kleur	kleurloos	staalgrijs-grijs	zwart magenta in oplossing
Dichtheid (g/cm ³)	3.515	1.9-2.3	1.7-1.9
Hardheid	10	1-2	1-2
Smeltpunt ^a	3550	3650-3700	>800
Elektrische geleidbaarheid	Isolator	Geleider	Halfgeleider
Hybridisatie	sp ³ tetraëdrisch	sp ² trigonaal planair	sp ² trigonaal planair
Kristalvorm / structuur	Kubisch	Vlak	Kubisch (vast) Afgeknotte Icosaëder (individueel)

^a Strikt genomen kan koolstof niet smelten onder standaarddruk-omstandigheden, het tripelpunt ligt immers boven een druk van 10 Mpa.

1.2. Koolstof vormt covalente chemische bindingen

Het concept van de chemische binding werd reeds vrij gedetailleerd aangebracht in de cursus Algemene Chemie (1^e Bachelor). We hernemen enkele concepten die belangrijk zijn voor dit opleidingsonderdeel.⁶

1.2.1. De chemische binding volgens Lewis

Volgens Lewis vormt de bijzondere stabiliteit van de elektronconfiguratie van edelgassen de drijvende kracht achter het vormen van chemische bindingen tussen verschillende atomen. Atomen vormen chemische bindingen om een edelgasconfiguratie te bereiken. Op basis van dit principe stelde Lewis twee verschillende types van chemische bindingen voor. Deze twee types onderscheiden zich van elkaar in de manier waarop de valentie-elektronen van de twee individuele atomen gemanipuleerd worden om beide bindingspartners de edelgasconfiguratie te laten bereiken:

- Bij **ionaire bindingen** worden *elektronen fysiek verplaatst* van het ene atoom naar het andere. Er is een elektronenoverdracht, met vorming van ionen. Een typisch voorbeeld is NaCl.
- Bij **covalente bindingen** worden geen elektronen getransfereerd, maar gemeenschappelijk gesteld tussen de atomen. Er is geen elektronenoverdracht, maar elektronendeling. Een typisch voorbeeld is H₂.

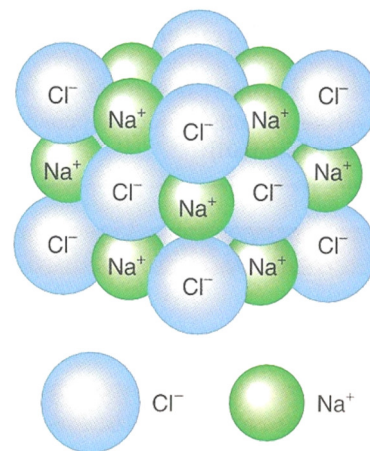
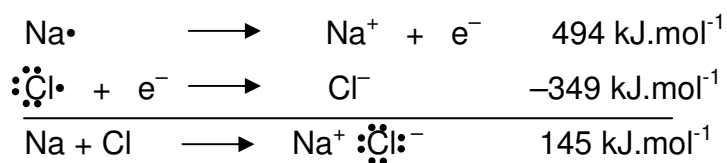
We kunnen ons de vraag stellen welk type binding koolstof zal hanteren.

1.2.2. Koolstof vormt geen stabiele ionaire bindingen

Bij NaCl is het gemakkelijk om in te zien dat elk individueel element 1 elektron verwijderd is van de edelgasconfiguratie. Als het natriumatom het enige valentie-elektron transfereert naar het chlooratom, kunnen beide een stabiele edelgasconfiguratie verkrijgen. *Belangrijk hierbij is dat beide atomen*

⁶ Voor een meer diepgaande bespreking wordt verwezen naar voornoemde cursus, de student wordt aangeraden de desbetreffende hoofdstukken (o.m. 7 en 8) nog eens door te nemen.

hun elektrische neutraliteit verliezen. Het natriumatoom wordt een positief geladen ion (kation), terwijl het chlooratoom een negatief geladen ion (anion) wordt.

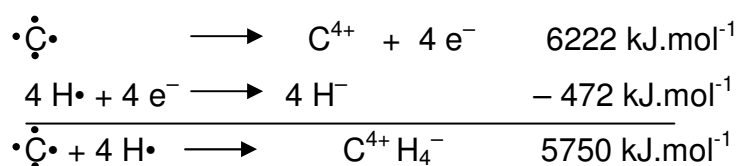


Eerder onverwacht is dat het verwijderen van het elektron van natrium *meer* energie vereist dan dat er vrijkomt bij de opname van het elektron door het chlooratoom. De elektrontransfer tussen natrium en chloor is hierdoor netto energetisch ongunstig.

Dit 'probleem' wordt opgelost wanneer rekening gehouden wordt met de **roosterenergie** van het NaCl-kristal. Dankzij de extra energie die vrijkomt als gevolg van de *bijkomende* elektrostatische aantrekking tussen de tegengesteld geladen Na^+ en Cl^- ionen, bij condensatie van de gasvormige ionen in het kristalrooster, wordt de energiebalans toch gunstig.

Met ionaire binding bedoelt men dan ook specifiek deze elektrostatische aantrekking tussen ionen. In die zin bestaat er niet echt zoiets als een individuele NaCl-molecuul.

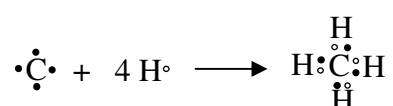
Ook bij de vorming van koolstofverbindingen is het streven naar de edelgasconfiguratie van alle betrokken atomen de drijvende kracht voor de vorming van chemische bindingen. Beschouwen we methaan (CH_4), de meest eenvoudige organische verbinding, dan stelt men evenwel vast dat het vormen van ionaire bindingen hier geen uitkomst biedt.



Het verwijderen van 4 elektronen van een koolstofatoom vereist veel meer energie dan de energiehoeveelheid die vrij kan komen als gevolg van de gunstige elektrostatistische interactie met de omliggende tegengesteld geladen ionen. Door deze ongunstige energiebalans is de vorming van ionaire bindingen, zoals bij NaCl, energetisch niet haalbaar voor koolstof.

1.2.3. De chemische binding met koolstof is een covalente binding

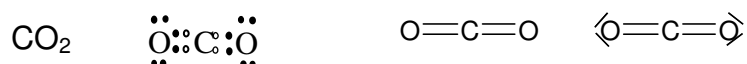
Gezien het voorgaande kan het bereiken van de edelgasconfiguratie voor het koolstofatoom en de vier waterstofatomen in methaan enkel gebeuren door de valentie-elektronen gemeenschappelijk te stellen.



We merken inderdaad voor methaan op dat het centrale koolstofatoom omringd wordt door vier (eigen) valentie-elektronen, en vier maal één elektron bijgedragen door elk van de waterstofatomen. Het koolstofatoom bereikt op die manier de stabiele edelgasconfiguratie geassocieerd met Neon, zonder fysieke overdracht van elektronen. Anderzijds zien we ook dat elk waterstofatoom nu over twee elektronen beschikt, en aldus iso-elektronisch is met Helium. Vermits alle atomen in methaan over een stabiele edelgasconfiguratie beschikken wordt een stabiele verbinding gevormd.

Zoals gewoonlijk wordt het gemeenschappelijk gesteld elektronenpaar voorgesteld door een streepje tussen de bindende atomen.

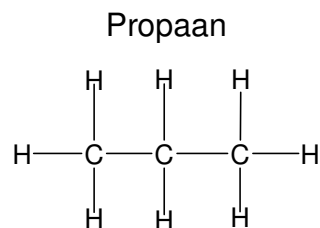
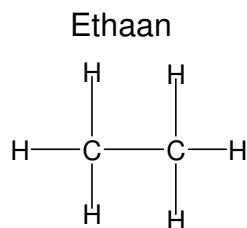
Lewis' concept van covalente bindingen laat eveneens toe het bestaan van meervoudige bindingen tussen twee atomen, zoals in koolstofdioxide, etheen en acetyleen, te verklaren.



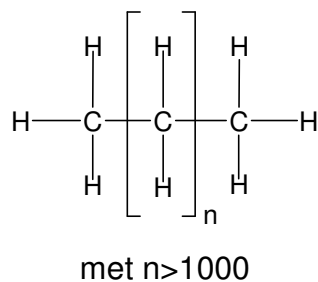


Door het gemeenschappelijk stellen van twee (dubbele binding) of drie (drievoudige binding) elektronenparen kan opnieuw de edelgasconfiguratie bereikt worden.

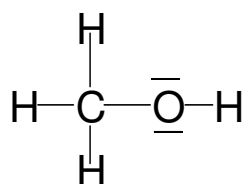
Zeer belangrijk en essentieel voor de opbouw van organische moleculen is het feit dat koolstofatomen onderling ook covalente bindingen kunnen aangaan, zoals in ethaan (C_2H_6) en propaan (C_3H_8).



Dit is niet beperkt tot enkele koolstofatomen. Zo is polyethyleen een polymeer dat bestaat uit ketens van meerdere duizenden koolstofatomen die covalent aan elkaar gebonden zijn tot één lange keten. Deze vrij unieke eigenschap van koolstof heeft te maken met de stabiliteit van de C–C covalente binding.



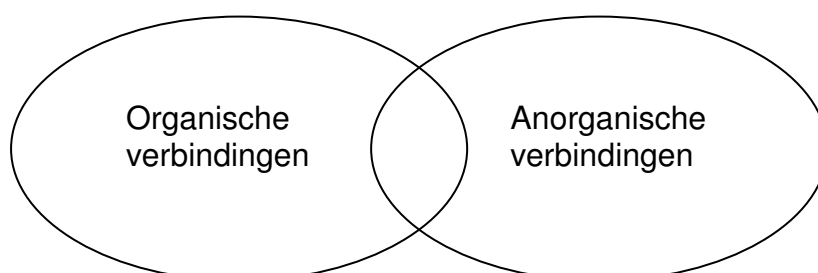
De covalente bindingen met koolstof zijn niet tot koolstof en waterstof beperkt, maar kunnen ook gebeuren met andere elementen uit dezelfde 'hoek' van het Periodiek Systeem, dat wil zeggen met andere niet-metalen. Een voorbeeld van een molecuul met meerdere atoomsoorten is methanol:



In methanol moet koolstof vier covalente bindingen vormen, zuurstof twee, en elke waterstof één. Slechts één enkele Lewisstructuur, waarin alle atomen de edelgasconfiguratie bereiken, is hiermee in overeenstemming te brengen. De drijvende kracht achter de vorming van covalente bindingen is de netto-energie die hierbij vrijkomt, de zogenaamde bindingsenergie. Voor een C–H-binding bedraagt deze 413 kJ/mol (zie Tabel 1.3 p. 17).

1.2.4. Anorganische versus organische verbindingen

De indeling van de chemie in een anorganische en een organische tak heeft een historische oorsprong. Dit neemt niet weg dat anorganische en organische verbindingen doorgaans twee duidelijk onderscheidbare groepen van verbindingen vormen. Dit onderscheid kan grofweg teruggebracht worden tot het feit dat de chemische binding in anorganische verbindingen doorgaans ionair van aard is, terwijl deze in organische verbindingen eerder covalent van aard is. We illustreren de uiteenlopende eigenschappen aan de hand van een vergelijking tussen natriumchloride en butaan als vertegenwoordigers van anorganische respectievelijk organische stoffen. Uiteraard zijn de vaststellingen niet absoluut geldig, wel richtinggevend. Op dit vlak kunnen we eerder volgende voorstelling aanhouden:



Tabel 1.2b : Vergelijking van de belangrijkste eigenschappen van een typische organische en anorganische verbinding: butaan versus keukenzout.

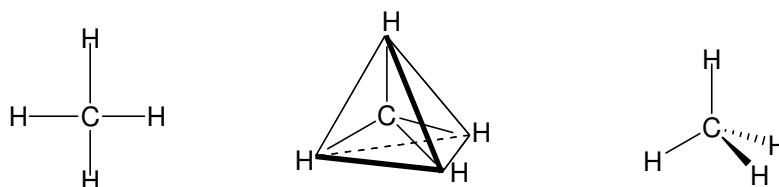
Eigenschap	Organische verbindingen b.v. C ₄ H ₁₀ (butaan)	Anorganische verbindingen b.v. NaCl
Binding	covalent	ionair
Fysische toestand bij kT	gas/vloeistof	vast
Kookpunt	laag (-0.4 °C)	hoog (1433 °C)
Smeltpunt	laag (-139 °C)	hoog (801 °C)
Oplosbaarheid in water	onoplosbaar	goed oplosbaar
Oplosbaarheid in hexaan	goed oplosbaar	onoplosbaar
Ontvlambaarheid	hoog	onontvlambaar
Geleidbaarheid	niet geleidend	geleidend in gesmolten en opgeloste toestand

1.3. De kwantumchemische beschrijving van de covalente binding

1.3.1. Inleiding

Hoewel het model van Lewis (nog steeds) zeer nuttig is om structuurformules van chemische verbindingen op te stellen, kan een volledige en natuurgetrouwe beschrijving van de structuur en reactiviteit van organische verbindingen enkel gebeuren wanneer gebruik gemaakt wordt van concepten uit de kwantummechanica om de covalente binding te beschrijven.

Zo verschaffen Lewis-structuurformules geen informatie over de *ruimtelijke structuur* van moleculen, enkel over het aantal en de plaats van chemische bindingen :



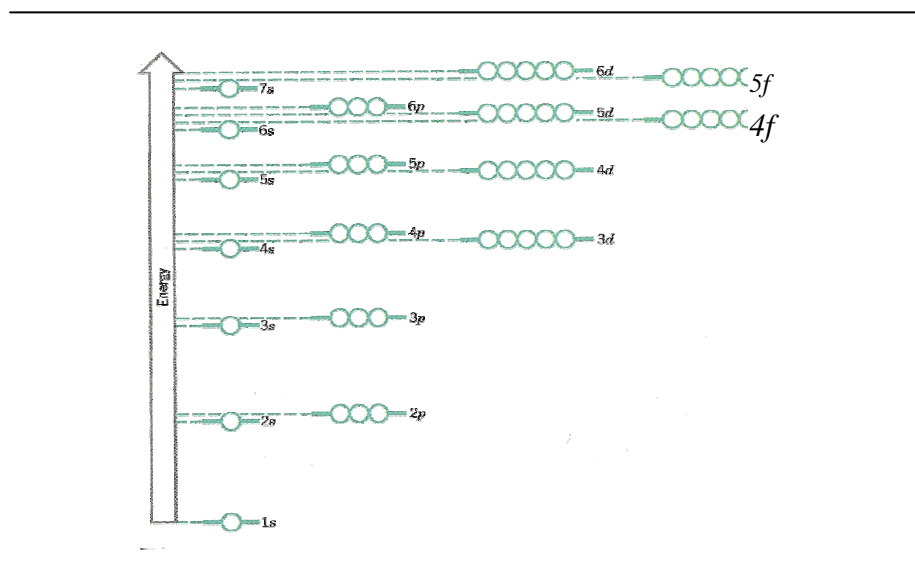
De Lewis-structuurformule van methaan suggereert een vlakke structuur, terwijl experimenteel aangetoond is dat de vier covalente bindingen gericht zijn naar de hoekpunten van een regelmatig tetraëder. Daarenboven vertonen vele organische moleculen een reactiviteit die afwijkt van wat verwacht wordt op basis van de structuurformule en dient het concept van mesomerie (resonantie) ingeroepen te worden. Ook dit fenomeen volgt niet op natuurlijke wijze uit de concepten van Lewis met betrekking tot de chemische binding.

Terwijl Lewis voorstelde dat elektronen verantwoordelijk zijn voor het vormen van chemische bindingen, en dat het streven naar een edelgasconfiguratie de drijvende kracht is achter de vorming van chemische bindingen, vertrekt de kwantumchemische beschrijving van de chemische binding vanuit de elektronenconfiguratie van elke bindingspartner.

1.3.2. De elektronenconfiguratie van de elementen

De elektronenconfiguratie levert een beschrijving van de energietoestand en beweging (baan) van de elektronen rondom de kern van het atoom en dit voor elk van de verschillende elementen. Deze elektronenconfiguratie is het resultaat van de oplossing van de Schrödingervergelijking, rekening houdend met het golf-deeltje-dualisme van de materie en de hieruit volgende fundamentele onmogelijkheid om simultaan met grote precisie de plaats en de snelheid van een deeltje te kunnen bepalen (zie tevens Algemene Chemie).

Kort samengevat, beschrijft de elektronenconfiguratie het geheel aan energieniveaus waarover de elektronen van elk atoom verdeeld kunnen worden. Met elk energieniveau is een zekere energieinhoud geassocieerd (eigenwaarde) alsook een golffunctie, waarvan het kwadraat geïnterpreteerd kan worden als een weergave voor de ruimtelijke verdeling van de waarschijnlijkheid waarmee een elektron met deze energie aangetroffen kan worden in het atoom. De energie en de precieze vorm van de golffuncties is integraal vastgelegd door een reeks kwantumgetallen (n , l , m_l , m_s). De eerste drie bepalen de energie inhoud (n), vorm (l) en oriëntatie (ontaardheid, m_l) van elk orbitaal.



Figuur 1.3 Schematische weergave van de elektronenconfiguratie van het H-atoom. Voor meer-elektronensystemen kan dit schema in grote lijnen behouden blijven.

De energie en de aard van de orbitalen die in het atoom beschikbaar zijn voor de elektronen wordt schematisch weergegeven in Figuur 1.3.

In verkorte notatie wordt dit :

1s 2s 2p_x 2p_y 2p_z 3s 3p_x 3p_y 3p_z 4s 3d.....

De verdeling van de elektronen over de energieniveaus gebeurt vanaf het laagste energieniveau, volgens het Aufbau-principe en rekening houdend met het uitsluitingsprincipe van Pauli, dat spinparing (m_s) oplegt aan elektronen die ondergebracht worden binnen eenzelfde orbitaal.⁷ Op deze wijze kan de opbouw van het Periodiek Systeem in perioden en groepen verklaard worden.

Hiermee rekening houdend vinden we voor H, C, N, O, P en S (veel voorkomende elementsoorten in organische verbindingen):

H	(Z = 1)	$1s^1$
C	(Z = 6)	$1s^2 2s^2 \mathbf{2p_x^1 2p_y^1}$
N	(Z = 7)	$1s^2 2s^2 \mathbf{2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1}$
O	(Z = 8)	$1s^2 2s^2 \mathbf{2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1}$
Si	(Z = 14)	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 \mathbf{3s^2 3p_x^1 3p_y^1}$
P	(Z = 15)	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 \mathbf{3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1}$
S	(Z = 16)	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 \mathbf{3s^2 3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1}$

Voor de volledigheid is ook Si, uit de groep van C, opgenomen. De elektronen gelegen in de orbitalen die geassocieerd kunnen worden met de valentieschil worden hierbij cursief en vet gedrukt voor de duidelijkheid. Zo zien we dat N en P, respectievelijk O en S inderdaad tot dezelfde groep behoren aangezien ze telkens eenzelfde aantal valentie-elektronen hebben, en dus evenveel covalente bindingen kunnen aangaan.

⁷ Twee elektronen in eenzelfde systeem (bijvoorbeeld atoom) kunnen nooit dezelfde set van kwantumgetallen bezitten. Wanneer ze in eenzelfde orbitaal zitten (eenzelfde n , l en m_l) moeten ze daarom per definitie gepaard worden. Een derde elektron moet dus noodgedwongen in een ander orbitaal ondergebracht worden.

1.3.3. De covalente binding wordt gevormd door overlap van halfgevulde atoomorbitalen

De beschrijving van een covalente binding begint zoals steeds vanuit de elektronenconfiguratie van de bindende partners. De binding in H_2 kunnen we hanteren als (meest eenvoudige) voorbeeld voor de vorming van een covalente binding. Gebruikmakend van de orbitaalvoorstelling en de elektronenconfiguratie van beide waterstofatomen, kunnen we ons een correcter beeld vormen van deze covalente binding.

De covalente binding tussen twee atomen, waarbij elk atoom één elektron gemeenschappelijk stelt in een elektronenpaar, ontstaat door overlap van twee halfgevulde atoomorbitalen.

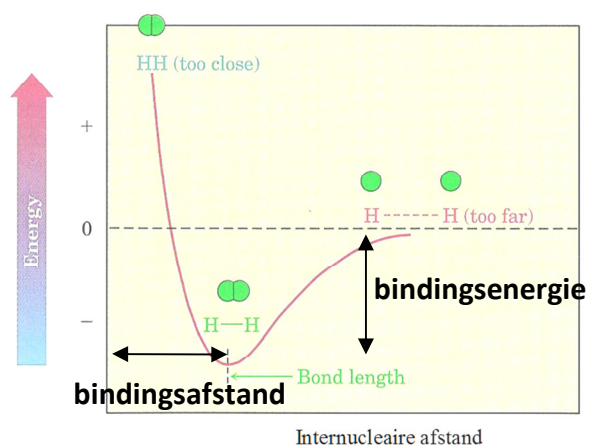


Figuur 1.4 : Aangaan van een covalente binding tussen twee H-atomen met vorming van een molecuul H_2 .

Wanneer twee waterstofatomen samenkomen in een diwaterstofmolecuul (H_2), ontstaat een energetisch gunstige overlap tussen 1s-orbitalen. Dit leidt tot het ontstaan van een nieuwe verdeling van de elektronen welke gekenmerkt wordt door een hoge elektronendensiteit tussen de twee positief geladen kernen in. We vinden hierin het voorstel van Lewis voor de covalente binding terug!

Het energieverloop van deze 'reactie' wordt schematisch weergegeven in Figuur 1.5. Bij een welbepaalde afstand, de **bindingsafstand**, ontstaat een toestand van minimale energie.

We zien dat bij de vorming van de binding een zekere hoeveelheid energie zal vrijkomen, de **bindingsenergie**, wat betekent dat de vorming van een covalente binding een energetisch gunstig proces is! Voor H_2 bedraagt de bindingsenergie 436 kJ/mol.



Figuur 1.5. : Voorstelling van de energie in functie van de internucleaire afstand tussen twee waterstofatomen. De afstand tussen twee waterstofatomen onder voorwaarden van minimale energie is de bindingslengte.

Tabel 1.3: Gemiddelde bindingsenergieën (kJ/mol)

<u>Enkelvoudige bindingen</u>											
H	C	N	O	F	Si	S	Cl	Br	I		
436	413	391	463	569	318	347	431	366	299	H	
	346	305	358	485	301	272	339	285	215	C	
		163	222	272			192			N	
			146	188	452		218	201	236	O	
				157	565					F	
					177		380	310	234	Si	
						230	255	218		S	
							243	219	210	Cl	
								192	178	Br	
									151	I	
<u>Meervoudige bindingen</u>											
	enkel	dubbel	drievoudig								
O-O	146	498									
N-N	163	408	945								
C-C	346	610	835								
C-N	305	615	890								
C-O	358	749									
C-S	272	536									

De bindingsenergie is een maat voor de sterkte van de chemische binding, omdat eenzelfde energiehoeveelheid vereist is om deze binding te verbreken. Een overzicht van bindingsenergieën staat weergegeven in Tabel 1.3. Deze tabel laat ook toe om af te leiden waarom koolstof lange ketens met zichzelf kan vormen terwijl silicium dit niet kan. Het is om die reden ook dat silicium aanleiding geeft tot silicaten in de oxidatieve atmosfeer van de aarde. Hieronder heb je voldoende plaats om dit uit te werken:

1.3.4. De molecuulorbitaal-beschrijving van de chemische binding in H₂

Bij de hierboven beschreven vorming van een covalente binding in H₂ door de overlap tussen het s-atoomorbitaal van elk H-atoom, ontstaat er een nieuw orbitaal dat, in tegenstelling tot de oorspronkelijke atoomorbitalen, over twee kernen verdeeld is. Dit orbitaal heeft dus niet langer betrekking tot één enkele atoomkern.

Om deze situatie te onderscheiden van de atoomorbitalen (**AO**), spreken we daarom van **molecuulorbitalen (MO)**.

Hoe vertalen we deze picturale voorstelling nu op theoretisch vlak? In het geval van waterstof kunnen beide AO mathematisch gezien op twee manieren gecombineerd worden door de som dan wel een verschil te maken van de de golf functies van de individuele waterstof-AO. Dit is de zogenaamde LCAO-methode (zie Algemene Chemie). Uitgaande van de golf functies voor de 1s-AO voor H₂, ($\Phi_{1s,a}$ resp. $\Phi_{1s,b}$) kunnen volgende MO geconstrueerd worden:

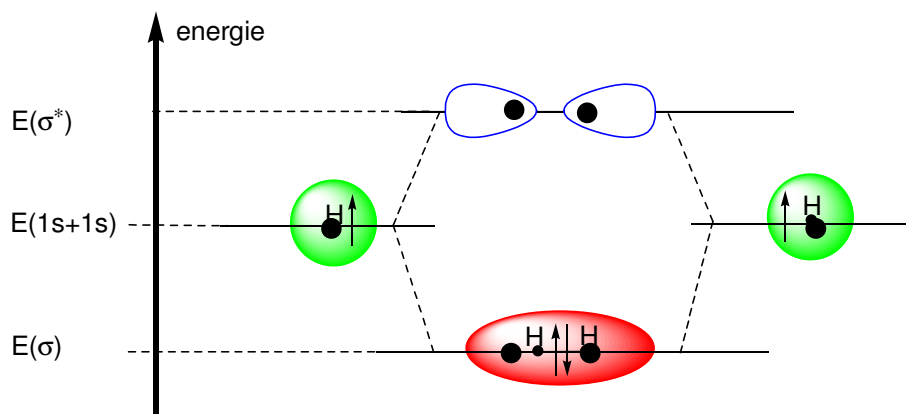
$$\Psi_{MO} = c_1\Phi_{1s,a} + c_2\Phi_{1s,b}$$

$$\Psi_{MO}^* = c_1\Phi_{1s,a} - c_2\Phi_{1s,b}$$

Hierbij moeten c_1 en c_2 voldoen aan de gebruikelijke normalisatievoorwaarden ($c_1^2 + c_2^2 = 1$ en $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$). Beide mogelijkheden worden voorgesteld in Figuur 1.6.

Aangezien het kwadraat van de golf functie een maat is voor de waarschijnlijkheidsverdeling van de elektronen, zien we dat de additieve combinatie Ψ_{MO} leidt tot een verhoging van de elektronendensiteit tussen de positief geladen kernen in. We spreken van een bindend MO. Dit is energetisch gunstiger, zodat het nieuwe MO een lagere energieinhoud heeft dan deze van haar samenstellende AO samen. Het energieverval komt overeen met de bindingsenergie [$E_b = E(1s+1s) - 2 \cdot E(\sigma)$].

De subtractieve combinatie Ψ_{MO}^* vermindert de dichtheitsverdeling tussen de positief geladen kernen. De toegenomen elektrostatische afstoting tussen de atoomkernen leidt hier dan tot een energetisch ongunstige situatie (een antibindend MO). Beide MO zijn symmetrisch verdeeld ten opzichte van de bindingsas. Ze worden aangegeven met σ en σ^* .



Figuur 1.6 : MO-diagram van de covalente binding in waterstofgas

Met toepassing van het Uitsluitingsprincipe van Pauli, komen beide 1s-elektronen terecht in het bindende $\Psi_{MO}(\sigma)$, zodat de energie van het systeem, in gebonden toestand, afgenomen is ten opzichte van het systeem met twee geïsoleerde H-atomen. De bindingsorde, gegeven door onderstaande definitie bedraagt dan 1.

Bindingsorde =

$$0,5 \times [(\text{aantal } e^- \text{ in bindend MO}) - (\text{aantal } e^- \text{ in anti bindende MO})]$$

Er ontstaat een gunstige, bindende situatie.

Eenzelfde constructie voor Helium, met elektronenconfiguratie $1s^2$, laat zien dat er in dit geval geen enkel energetisch voordeel ontstaat bij vorming van een binding. Immers, vier elektronen dienen ondergebracht te worden in de MO, zodat er ook rekening dient gehouden te worden met het antibindend Ψ_{MO}^* . De energiedaling bij het invullen van twee elektronen in $\Psi_{MO}(\sigma)$ wordt

nu precies gecompenseerd door de twee overige elektronen in $\Psi_{MO}(\sigma^*)$ te plaatsen. De bindingsorde wordt dan 0: er is geen enkel voordeel om de binding aan te gaan. Zo verklaart de kwantumtheorie waarom edelgassen geen bindingen vormen: het levert geen voordeel op.

1.3.5. (ter info) covalente chemische binding : VBT versus MOT

Algemeen kan de beschrijving van de chemische bindingen aanwezig in elk molecuul beschreven worden in functie van molecuulorbitalen die gevormd werden door mathematische combinatie van de individuele AO. Hiertoe bestaan twee algemene methodieken: de **Valence Bond Theorie** (VBT) en de **Molecular Orbital Theorie** (MOT). De verschillen tussen beide theorieën werden in de Algemene Chemie reeds kort aangestipt (zie Algemene Chemie, Hoofdstuk 9):

In de **MO Theorie** wordt het molecuul beschreven **als een verzameling atoomkernen waarover de elektronen verdeeld zijn**. De **MO** zijn hierdoor **niet gelokaliseerd** tussen twee atomen in, maar kunnen zich over het volledig molecuul uitstrekken. Elk individuele AO van de verschillende bindingspartners draagt bij tot de set van MO. Hoewel impliciet correct, heeft deze theorie het nadeel dat de bindingen, die steeds voorgesteld worden als gelokaliseerd tussen twee atomen in de Lewis-structuurformules, niet langer eenduidig toegekend kunnen worden.

In de **VB theorie** wordt de chemische binding gezien als het gevolg van de wederzijdse **overlap tussen halfgevulde AO orbitalen van de rechtstreeks betrokken bindingspartners**. Er wordt aldus *enkel* gebruik gemaakt van AO in de valentieschil. Vertrekkende van de Lewis structuurformule wordt nagegaan welk paar van AO op de bindende atomen aanleiding kunnen geven tot het gewenst bindend MO. In de **VB-theorie zijn alle MO hierdoor gelokaliseerd tussen twee atomen** en is de relatie met de Lewisstructuren meteen duidelijk.

Alhoewel de VB-theorie minder precies is, zal deze voor de beschrijving van de chemische binding in organische moleculen, hoofdzakelijk toegepast worden. Enkel voor de bespreking van aromaten en geconjugeerde dubbele bindingen, waar mesomerie optreedt, zijn gedelokaliseerde MO absoluut noodzakelijk. Deze zullen evenwel op vereenvoudigde wijze geïntroduceerd worden.

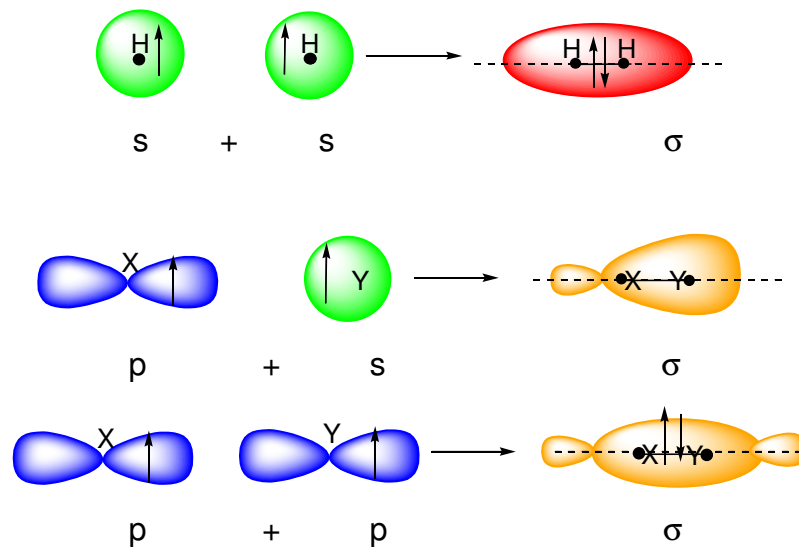
Tot slot dient nog vermeld dat naast ionaire en covalente bindingen ook nog coördinatieve bindingen beschouwd kunnen worden. Deze ontstaan wanneer het gemeenschappelijk elektronpaar integraal gedoneerd wordt door één van de bindingspartners. Dit is doorgaans het geval in coördinatieverbindingen met transitie-metalen. De binding ontstaat nu door overlap van een volledig gevuld AO (waarin een niet-gebonden elektronpaar voorkomt) met een leeg AO van de bindingspartner; ze kan bekeken worden als een Lewis-Zuur-Basereactie. Dergelijke bindingen zijn minder relevant in de context van dit opleidingsonderdeel en worden hier enkel voor de volledigheid vermeld.

1.3.6. Soorten gelokaliseerde molecuulorbitalen

In functie van de wijze waarop de atoomorbitalen tot gelokaliseerde MO gecombineerd worden, verkrijgen de MO een karakteristieke geometrie ten opzichte van de bindingsas. Hun aard, alsook het overeenkomstig bindend MO wordt hieronder samengevat.

σ -molecuulorbitalen (σ -MO): **de σ -binding**

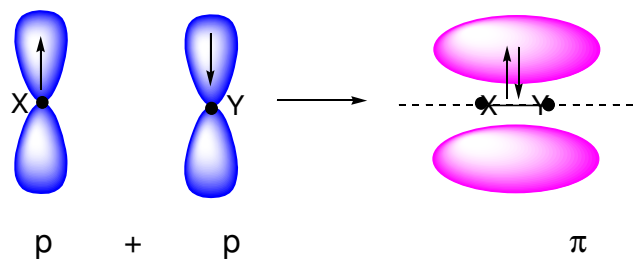
Wanneer de overlap van twee atoomorbitalen **frontaal** gebeurt, dus in een richting die samenvalt met de bindingsas, ontstaat een molecuulorbitaal met een symmetrische verdeling van de elektrondensiteit rondom de bindingsas. (we gaan uit van AO orbitalen met dezelfde energie-inhoud). We geven hierbij telkens enkel het bindend MO weer dat gevormd wordt.



De bovenste situatie komt overeen met deze van H_2 , beschreven in vorige paragraaf.

π -molecuulorbitalen (π -MO): **de π -binding**

Dit type molecuulorbitaal ontstaat wanneer twee p-orbitalen **zijdelings** overlappen in plaats van frontaal. De richting van de overlappende orbitalen staat nu haaks op de bindingsas. Er ontstaat elektrondensiteit boven en onder de bindingsas, maar ter hoogte van de binding zelf is deze nul! We spreken van een π -binding. Ook hier beperken we ons tot weergave van het bindend MO:



Het bindend π -molecuulorbitaal wordt gekenmerkt door een kleinere mate van overlap (kleinere overlapintegraal) dan bij een σ -binding (frontale overlap van p-orbitalen). Hierdoor zal bij de vorming van een π -binding minder energie vrijkomen dan bij een σ -binding.

De π -binding is zwakker dan de σ -binding.

Deze bindingen spelen een belangrijke rol in de chemie van de organische verbindingen.⁸

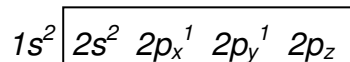
⁸ Een leuke website met animaties, waar je het ontstaan van MO uit AO kunt volgen is <http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/>

1.4. Molecuulorbitaalbeschrijving van de covalente binding met koolstof

1.4.1. Orbitaal-hybridisatie en de tetravalentie van koolstof

De meest eenvoudige organische verbinding, methaan, wordt gekenmerkt door vier equivalente C–H-bindingen, elk gericht naar één van de hoeken van een regelmatige tetraëder.

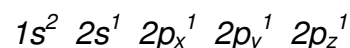
Vertrekkende van de elektronenconfiguratie van koolstof, stellen we evenwel vast dat dit element slechts over twee halfgevolle p-orbitalen beschikt, en hierdoor a priori *slechts twee covalente bindingen kan vormen*.



Besluit : De elektronenconfiguratie van methaan laat niet toe het aantal covalente bindingen en de structuur van methaan te verklaren.

Deze tegenstrijdigheid tussen de orbitaaltheorie van de chemische binding en de experimentele werkelijkheid werd uit de weg geruimd door de introductie van **orbitaalhybridisatie** door Linus Pauling. De oplossing van Pauling bestaat uit **twee stappen**:

Eerst promoveren we één elektron uit het 2s-orbitaal naar het leeg 2p_z-orbitaal. Hierdoor ontstaat een nieuwe elektronenconfiguratie met vier halfgevolle orbitalen en dus 4 mogelijkheden tot covalente binding.



Hierdoor wordt koolstof inderdaad tetravalent, maar kan de tetraëdrische vorm van methaan en de aanwezigheid van vier equivalente bindingen nog steeds niet verklaard worden.

Om dit pragmatisch op te lossen stelde Pauling voor dat het s- en de 3 p-atoomorbitalen van koolstof voorafgaandelijk tot 4 nieuwe, **hybride sp^3 -atoomorbitalen** vermengen⁹. Dit gebeurt door lineaire combinatie van de AO als volgt:

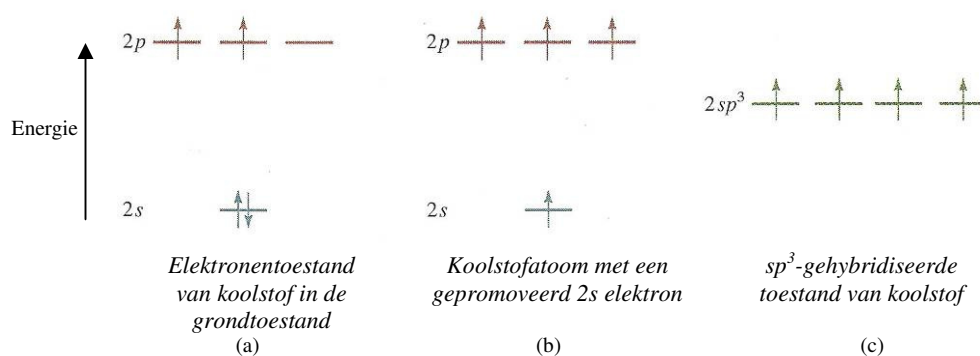
$$\Phi_{sp^3,a} = \Phi_{2s} + \Phi_{2px} + \Phi_{2py} + \Phi_{2pz}$$

$$\Phi_{sp^3,b} = \Phi_{2s} - \Phi_{2px} + \Phi_{2py} + \Phi_{2pz}$$

$$\Phi_{sp^3,c} = \Phi_{2s} + \Phi_{2px} - \Phi_{2py} + \Phi_{2pz}$$

$$\Phi_{sp^3,d} = \Phi_{2s} + \Phi_{2px} + \Phi_{2py} - \Phi_{2pz}$$

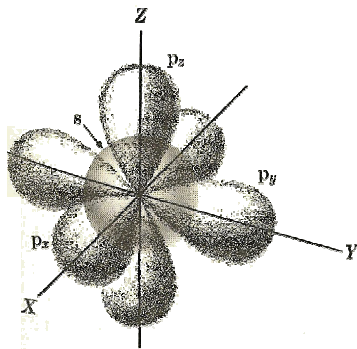
Hierbij worden, ter vereenvoudiging, de individuele coëfficiënten c_{ij} niet beschouwd, en stellen we ons tevreden met het feit dat deze uiteraard aan de gewoontelijke normalisatievoorwaarden voldoen. Wel zal de bijdrage van elk van de vier AO tot het nieuwe sp^3 -hybride AO-orbitaal telkens evenwaardig zijn, zodat de vier hybride-orbitalen equivalent zijn. Aangezien elk hybride-AO samengesteld wordt bestaat uit $\frac{1}{4}$ s-AO en 3 maal $\frac{1}{4}$ van elk p-AO, wordt elk hybride orbitaal genoteerd als sp^3 .



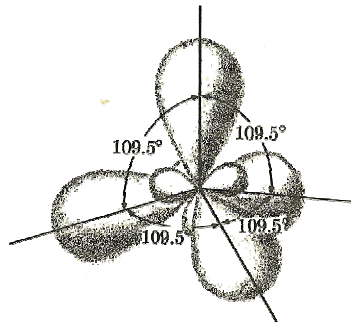
(a) Elektronenconfiguratie van een koolstofatoom in zijn meest stabiele toestand. (b) Eén elektron is gepromoveerd van het 2s-orbitaal naar een vrij 2p-orbitaal. (c) Het 2s-orbitaal en de drie 2p-orbitalen worden vermengd tot een set van vier energetisch gelijke sp^3 -hybride orbitalen waarbij ieder orbitaal één elektron bevat.

De 4 sp^3 -orbitalen hebben dezelfde energie, bevatten elk 1 elektron, en bezitten eigenschappen (energie en ruimtelijke vorm) die tussenin de oorspronkelijke s- en p-orbitalen liggen. Dit komt onder meer tot uiting in de asymmetrisch verdeling van de elektrondensiteit ten opzichte van de kern. Merk op dat het nodaal vlak niet samenvalt met de positie van de kern!

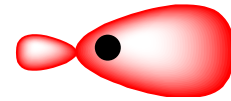
⁹ Deze 'truc' is niet in tegenstrijd met de kwantumtheorie.



s, p_x , p_y en p_z orbitalen



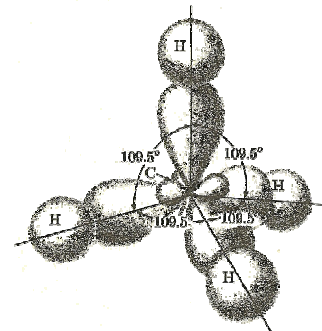
sp^3 -gehybridiseerd
koolstofatoom



sp^3 orbitaal
(stip = kern)

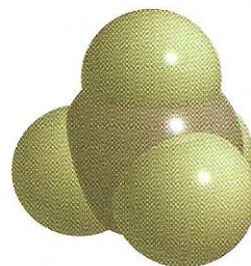
De energetisch ongunstige repulsie tussen de elektronen in elk van de vier sp^3 -orbitalen is minimaal als deze gericht zijn naar de hoeken van een regelmatige tetraëder, zoals vroeger reeds aangebracht in de ValentieSchaalElektronPaarRepulsie-theorie (VSEPR, zie Algemene Chemie).

Na hybridisatie kunnen de 4 chemische bindingen in methaan nu gevormd worden door gelokaliseerde MO te construeren waarbij elk van de halfgevulde sp^3 -AO van koolstof gecombineerd worden met het s-orbitaal van telkens één van de waterstofatomen. Hierbij wordt zowel een bindend σ -MO als antibindend σ^* -MO gevormd. Aangezien



telkens halfgevulde orbitalen gecombineerd worden, zal enkel het σ -bindend MO-orbitaal met elektronen gevuld worden, zodat het effect van het anti-bindende σ^* -MO niet verder beschouwd moet worden (de bindingsorde is 1 voor elke binding). Er ontstaan

op deze manier 4 volledig gelijkwaardige σ -bindingen gericht naar de hoeken van een regelmatige tetraëder, waarbij de individuele bindingen steeds een hoek van $109^{\circ} 28'$ ten opzichte van elkaar maken. Aldus kan de structuur van methaan verklaard worden.



Waarom kiest de natuur voor orbitaalhybridisatie in verbindingen met koolstof?

De grotere lobe van de sp^3 -orbitalen laat een veel grotere overlap toe met de atoomorbitalen van de bindingspartner. Hierdoor is een grotere elektrondensiteit aanwezig en wordt een sterkere binding gevormd (de functiewaarde van de overlapintegraal is groter, zie Algemene Chemie 9.4).

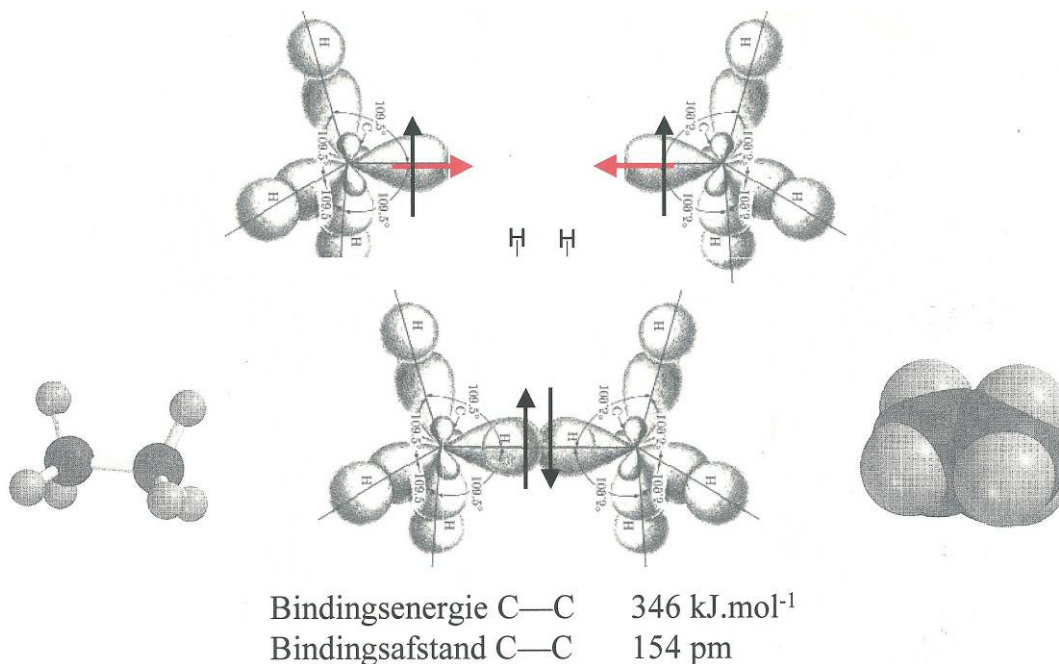
De grotere bindingsenergie die vrijgesteld wordt bij het vormen van een σ -binding door overlap met een sp^3 -orbitaal gecombineerd met de vorming van vier in plaats van twee covalente bindingen, compenseert ruimschoots de energie die nodig is voor de promotie van het s-elektron bij sp^3 -hybridisatie.

De concepten van orbitaalhybridisatie kunnen toegepast en verder uitgebreid worden voor de beschrijving van alle soorten koolstofverbindingen. Hierbij wordt de experimenteel waargenomen structuur (de geometrie!) als leidraad gebruikt voor de constructie van de hybride-orbitalen.

1.4.2. De enkelvoudige koolstof-koolstof binding in ethaan

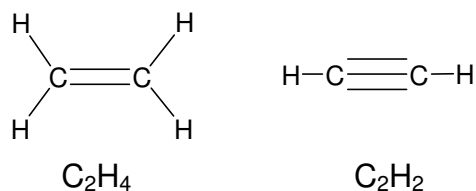
In ethaan ontstaan de 6 C–H σ -bindingen door overlap van telkens één 1s-waterstoforbitaal met telkens één sp^3 -orbitaal van koolstof. Hiermee blijven 2 sp^3 -orbitalen, één per koolstof, ongebruikt. Door deze onderling tot overlap te brengen kan de vorming van de enkelvoudige C–C-binding tot stand gebracht worden, die eveneens van het σ -type is. De bindingsenergie van deze σ C–C-binding bedraagt 346 kJ/mol, voor een bindingsafstand van 154 pm. Opnieuw dienen we enkel het bindend σ -MO te beschouwen, aangezien slechts 2 elektronen ondergebracht moeten worden.

Ethaan staat model voor de chemische binding in alle alkanen.



1.4.3. Meervoudige koolstof-koolstof bindingen: etheen en ethyn.

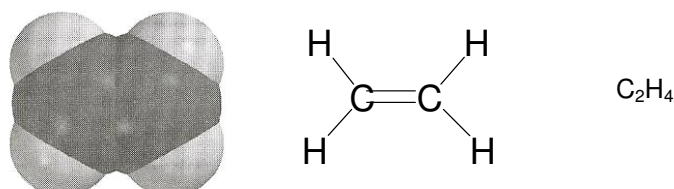
Op basis van de brutoformule kunnen volgende Lewisstructuren opgesteld worden voor etheen en ethyn:



Bij het opstellen van deze Lewis-structuurformules wordt een dubbele, respectievelijk drievoudige binding geïntroduceerd tussen beide koolstofatomen om te kunnen voldoen aan de edelgasconfiguratie. De MO-beschrijving van deze meervoudige bindingen kan met behulp van hybride-AO en gelocaliseerde MO nu vrij eenvoudig afgeleid worden, uitgaande van de kennis omtrent hun geometrie.

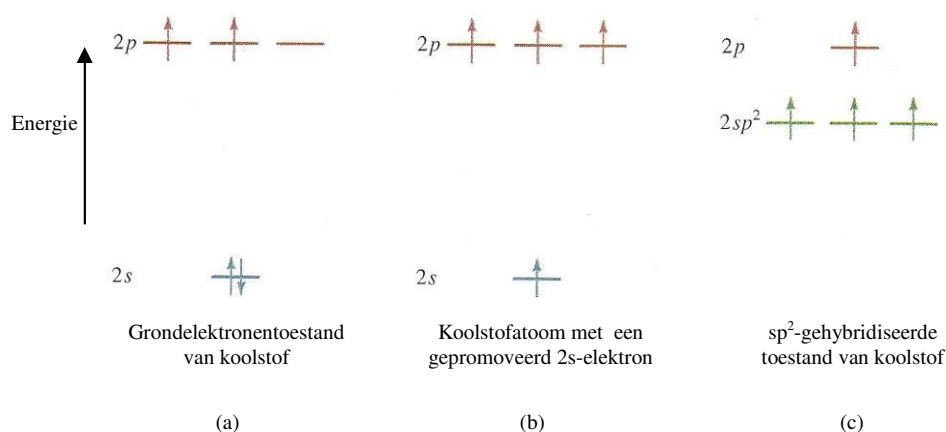
a. Etheen

In etheen liggen alle atomen in hetzelfde vlak. Aangezien sp^3 -hybridisatie een *tetraëdrische* geometrie oplegt aan de bindingen met het centrale koolstofatoom, kan dit de chemische structuur van etheen niet verklaren.



In vergelijking met methaan, waar 4 atomen verbonden zijn met het centrale koolstofatoom, zien we dat elk koolstofatoom in ethaan bindt met slechts drie atomen: twee waterstofatomen en een koolstofatoom. Om deze bindingen te kunnen vormen zijn dus 3, min of meer equivalente orbitalen nodig bij elk koolstofatoom.

Dit kan bereikt worden door de vorming van sp^2 -hybride atoomorbitalen bij elk koolstofatoom.



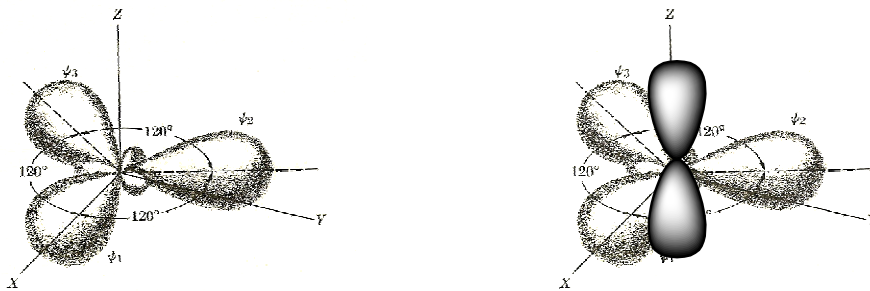
(a) Elektronenconfiguratie van een koolstofatoom in de meest stabiele toestand. (b) Eén elektron is gepromoveerd van het 2s-orbitaal naar het vrij 2p-orbitaal. (c) Het 2s-orbitaal en twee van de drie 2p-orbitalen worden vermengd tot een set van drie energetisch gelijkwaardige sp^2 -gehybrideerde orbitalen. Eén van de 2p-orbitalen blijft (energetisch) onveranderd.

$$\Phi_{sp^2,a}^2 = \Phi_{2s} + \Phi_{2px}$$

$$\Phi_{sp^2,b}^2 = \Phi_{2s} - \Phi_{2py}$$

$$\Phi_{sp^2,c}^2 = \Phi_{2s} - \Phi_{2px} - \Phi_{2py}$$

Opnieuw worden, ter vereenvoudiging, de individuele coëfficiënten c_{ij} weggelaten. Aangezien drie equivalente hybride-AO geconstrueerd moeten worden zal elk hybride-AO bestaan uit $1/3$ s-AO en 2 maal $1/3$ van elk deelnemend p-AO, zodat dit genoteerd wordt als sp^2 . Volgens de VSEPR-theorie zijn de drie equivalente sp^2 -orbitalen in eenzelfde vlak gelegen en gericht naar de hoeken van een gelijkzijdige driehoek (trigonaal planair). Elk orbitaal ligt dus 120° uit elkaar om elektronenrepulsie tegen te gaan. Het overblijvend halfgevuuld p-orbitaal blijft ongewijzigd achter, loodrecht op het vlak van de sp^2 -orbitalen.



de sp^2 hybride-orbitalen (links) en de positie van het overblijvend p-orbitaal (rechts)

Er ontstaan dus weer vier halfgevuilde atoomorbitalen: drie sp^2 -orbitalen en één p-orbitaal. Het p-orbitaal staat loodrecht op het vlak van de sp^2 -orbitalen.

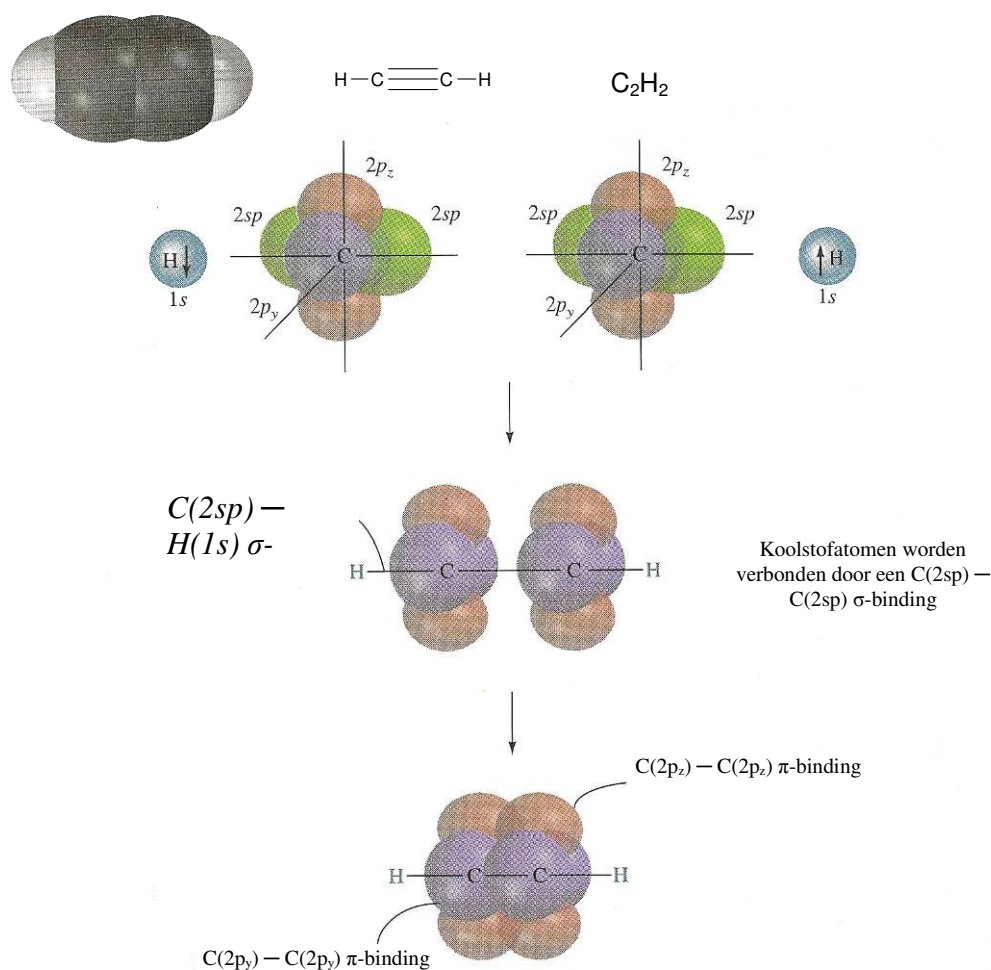
Elk van de 4 C–H σ -bindingen (twee voor elk koolstofatoom) wordt gevormd door overlap van telkens één halfgevuuld waterstof s-orbitaal met één van de halfgevuilde sp^2 -orbitalen op koolstof. De overblijvende sp^2 -orbitalen geven vervolgens aanleiding tot een enkelvoudige C–C-binding die eveneens van het σ -type is. De elektronen nemen telkens plaats in bindende σ -MO.

Een tweede C–C-binding kan nu gevormd worden door zijdelingse overlap van de overblijvende p-orbitalen, met vorming van een π -binding. Aangezien elk p-orbitaal van koolstof slechts voor de helft gevuld is, zal enkel het bindend π -MO gevuld worden met elektronen, terwijl het antibindend π^* -MO leeg blijft.

Door de kleinere orbitaaloverlap in een π -binding zal deze binding steeds zwakker zijn dan de σ -binding en dus ook als eerste breken. Dit is van belang voor de reactiviteit van de dubbele binding.

b. Ethyn

In alkyne wordt minstens 1 drievoudige koolstof-koolstofbinding aangetroffen. Dit leidt tot een lineaire structuur, zoals hieronder weergegeven.



De drievoudige koolstof-koolstofbinding in ethyn (acetyleen) bestaat uit een σ -binding en twee π -bindingen. De σ -component ontstaat door overlap van sp -gehybridiseerde orbitalen langs de internucleaire koolstof-koolstofas. Elke π -binding is het resultaat van zijdelingse overlap tussen de twee p -orbitalen.

De drievoudige binding van ethyn (acetyleen), en de inplanting van de twee $C-H$ bindingen in het verlengde van deze binding, kan verklaard worden door sp -hybridisatie, waarbij elk koolstofatoom beschikt over twee, onderling loodrechte en halfgevlude p -orbitalen, naast twee equivalente sp -orbitalen.

Beide sp-orbitalen staan volgens de VSEPR-theorie 180° uit elkaar om de elektronrepulsie te minimaliseren. Dit verklaart de bindingshoek van 180° en de lineaire structuur van ethyn.

1.4.4. Orbitaalhybridisatie en de allotrope vormen van koolstof

Nu we de verschillende bindingstypes en hun relatie tot orbitaalhybridisatie in detail beschreven hebben, komen we terug op de allotrope vormen van koolstof eerder geïntroduceerd. Figuur 1.2. toont duidelijk aan dat het grote verschil in structuur en eigenschappen tussen *diamant* en *grafiet* integraal terug te brengen is tot een verschillende orbitaalhybridisatie van de koolstofatomen.

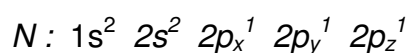
In ***diamant*** is elke koolstof perfect *tetraëdrisch omringd* met telkens 4 andere koolstofatomen. Hier is er sprake van sp³-hybridisatie. De grote rigiditeit van het gevormd netwerk, samen met de sterkte van de σ C–C-binding zorgt voor de hardheid en stabiliteit van de structuur. Alle elektronen zijn gelokaliseerd in de individuele bindingen, zodat er geen sprake kan zijn van geleidbaarheid (hiervoor zijn vrije elektronen nodig).

Grafiet en grafeen bestaan anderzijds uit vlakke lagen van aan elkaar gebonden koolstofatomen. In elke laag is elk koolstofatoom planair (in eenzelfde vlak) omringd door 3 andere koolstofatomen. Dit kan enkel door sp²-hybridisatie. Dit betekent ook dat elk koolstofatoom naast 3 σ C–C-bindingen met naburige koolstofatomen ook nog over een halfgevuuld π -orbitaal beschikt. Deze versmelten tot π -MO-orbitalen die zich uitstrekken boven en onder het grafietvlak en waarin de elektronen zich vrij kunnen bewegen, met andere woorden: grafiet kan elektrische stroom wel geleiden (zie aromatische KWS). De individuele grafeenlagen die in grafiet op elkaar gestapeld liggen zijn evenwel niet door chemische bindingen aan elkaar gebonden, enkel van der Waals dispersieve krachten treden op. Omdat dit een zwakke interacties zijn, kunnen de individuele vlakken zich zeer gemakkelijk verplaatsen (of verschuiven) ten opzichte van elkaar. Dit verklaart de zachtheid van grafiet en het gemak waarmee we een grafietlaag op papier (potlood!) kan gelegd worden.

1.4.5. Orbitaal hybridisatie is niet beperkt tot koolstof.

Orbitaalhybridisatie is zeker niet beperkt tot koolstof! Dit concept wordt toegepast voor alle covalente bindingen tussen niet-metalen. Zo kunnen de structuur van ammoniak (NH₃) en water (H₂O) enkel verklaard worden door sp³-orbitaalhybridisatie van het stikstof-, respectievelijk het zuurstofatoom.

Stikstof: De elektronenconfiguratie van stikstof bevat 1 elektron meer dan deze van koolstof, zodat hier *a priori* drie halfge vulde p-orbitalen aanwezig zijn en we op het eerste zicht geen hybridisatie moeten inroepen om alle waargenomen N–H-bindingen te verklaren.



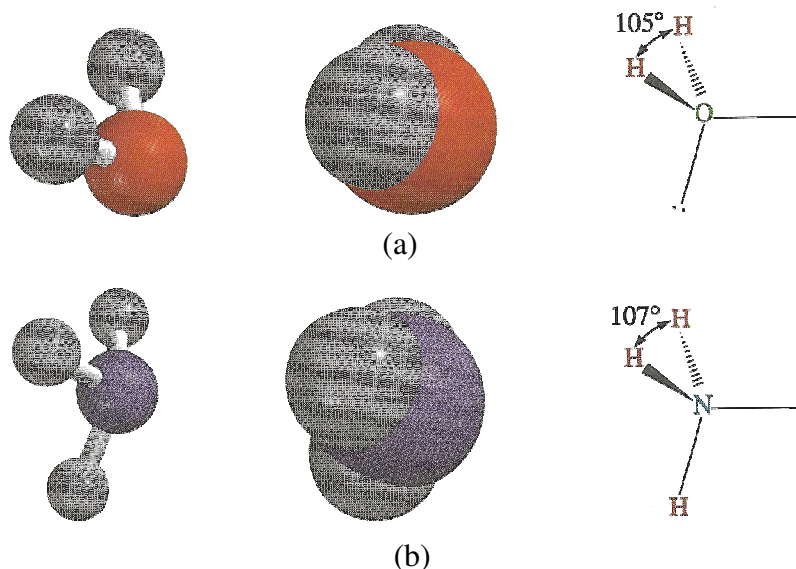
A priori zouden de drie N–H-bindingen gevormd kunnen worden door overlap van elk halfge vuld stikstof p-orbitaal met het s-orbitaal van elk van de drie waterstofatomen. Gezien de onderling loodrechte geometrie van de p-orbitalen op stikstof, verwachten we dan dat de drie σ N-H-bindingen in ammoniak onderling loodrecht gericht zouden zijn. Het overblijvend, niet gebonden elektronpaar in de valentieschaal moet dan een ruimtelijke verdeling consistent met een s-orbitaal aannemen.

In de praktijk stelt men experimenteel vast dat de valentiehoeken dichtbij deze van een regelmatige tetraëder liggen!

Zoals bij koolstof reeds besproken impliceert dit een sp³-hybridisatie van de s- en p-orbitalen van het centrale stikstof atoom. De 3 σ-bindingen komen dan tot stand door overlap van het s-orbitaal van elke waterstofatoom met telkens één van de sp³-hybride-orbitalen van stikstof.

Ook hier kunnen een betere elektrostatische verdeling van de elektronen evenals een grotere overlapintegraal als drijvende kracht voor de hybridisatie aangeduid worden.

Het vrij elektronpaar op het stikstofatoom wordt geplaatst in het overblijvend sp^3 -orbitaal. Aangezien dit sp^3 -orbitaal een grotere ruimtelijke uitgebreidheid kent (want niet gebonden), drukt dit de overige bindingen wat weg, zodat de valentiehoek tussen de σ N–H-bindingen iets kleiner is dan deze voor een perfecte tetraëder (VSEPR-theorie).



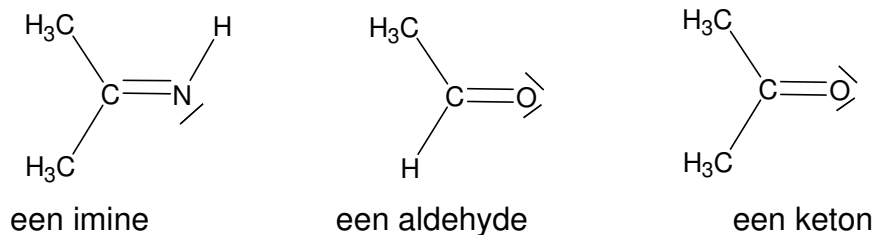
Tetraëdrische structuur van (a) water en (b) ammoniak.

Voor water geldt een analogo verhaal, evenwel met twee elektronparen en slechts twee σ -bindingen.

De beschrijving van de chemische bindingen in water en ammoniak kunnen tevens model staan voor organische verbindingen die ervan afgeleid kunnen worden: de alcoholen, ethers en amines. Hierbij worden 1 (alcohol, primaire amines) of meerdere (2: ethers en secundaire amines, 3: tertiaire amines) σ -bindingen met waterstof vervangen door σ -bindingen met koolstof. Voor elk element behalve waterstof dient hier sp^3 -hybridisatie ingeroepen te worden om de tetraëdrische omringing van elke C, N of O te verklaren.

1.4.6. Meervoudige bindingen van koolstof met stikstof en zuurstof

Verschillende functionele groepen in organische verbindingen worden gekenmerkt door de aanwezigheid van meervoudige bindingen in de overeenkomstige Lewis-structuurformules. Deze covalente bindingen alsook de planaire structuur van deze functionele groepen kunnen enkel verklaard worden door uit te gaan van orbitaalhybridisatie, gevolgd door overlap van hybride-orbitalen voor de vorming van de meervoudige bindingen.



Bij imines vindt er een sp^2 -hybridisatie van het koolstof- en het stikstofatoom plaats, waardoor naast een σ -binding ook een π -binding mogelijk wordt door zijdelingse overlap van het p-orbitaal van koolstof met het p-orbitaal van stikstof. Het ongepaard elektronenpaar is ondergebracht in een sp^2 -orbitaal. De orbitaalopbouw van de chemische bindingen is te vergelijken met deze in etheen. Dit geldt ook voor de carbonylfunctie in aldehyden en ketonen. Enkel door de valentie AO van zuurstof voorafgaandelijk te hybridiseren tot 3 sp^2 -orbitalen en 1 p-orbitaal kunnen we tot een correct beeld komen van de chemische structuur van carbonylgroep in deze verbindingen.

Orbitaalhybridisatie is dus bepalend voor de wijze waarop de verschillende atomen of atoomgroepen in een molecuul ruimtelijk verdeeld zijn. Zij helpt mede de reactiviteit van organische verbindingen te bepalen.

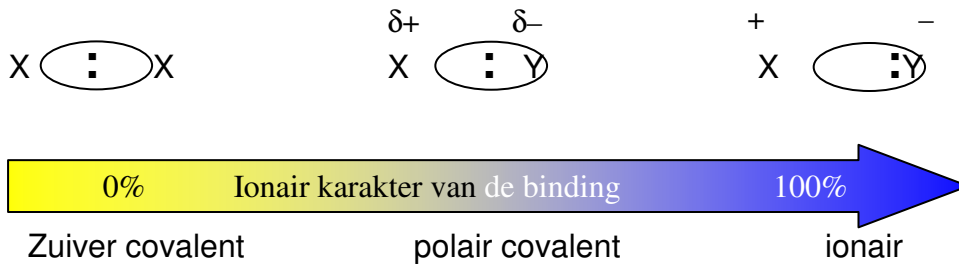
1.5. Polariteit en de covalente binding

De chemische binding in waterstofgas (H_2) en de C–C-binding in ethaan zijn *zuiver covalente bindingen*: het elektronpaar en dus de elektrondensiteit is evenredig (gelijk) verdeeld tussen beide bindingspartners.



Wanneer een binding gevormd wordt tussen *twee atomen van verschillende elementen*, dan zal doorgaans een *ongelijke verdeling* van het elektronpaar ontstaan.

Dit leidt tot een ongelijke verdeling van de elektrondichtheid tussen beide bindingspartners: er ontstaat een *negatief ladingsoverschot* δ^- op het atoom dat het elektronpaar naar zich toetrekt, terwijl een *positief ladingsoverschot* δ^+ ontstaat op het ander atoom betrokken in de covalente binding.



Beide atomen worden gepolariseerd : ze verkrijgen een gelijke, maar in teken tegengestelde lading, waarbij de totale lading van het molecuul netto onveranderd blijft.

De aanwezigheid van deze partiële ladingen in polair covalente bindingen geven de chemische binding een zeker 'ionair karakter'.

Polair covalente bindingen situeren zich tussen de zuiver covalente binding (waar geen polarisatie bestaat) en een zuiver ionaire binding (waar het elektronenpaar volledig naar de partner overgeheveld is, met volwaardige ladingen aanwezig op de atomen betrokken in de ionaire binding).

De mate waarin polarisatie optreedt in een covalente binding (en dus de grootte van de partiële ladingen op beide atomen in de binding) hangt af van het verschil in elektronegativiteit tussen de bindingspartners.

Een veel gebruikte elektronegativiteitsschaal is deze opgesteld door Linus Pauling en is weergegeven in Tabel 1.4. Als algemene leidraad geldt dat de elektronegativiteit toeneemt van links naar rechts en van onder naar boven in het Periodiek systeem.

Per definitie wordt afgesproken dat:

Als het verschil in elektronegativiteit tussen twee elementen kleiner blijft dan 0.5, dan zal hun covalente binding *niet of zwak gepolariseerd* zijn.

Bijvoorbeeld:

de koolstof-waterstofbinding is slechts zwak gepolariseerd: $2.5 - 2.1 = 0.4$

Neemt het verschil in elektronegativiteit toe (> 0.5), dan verkrijgt de covalente binding een steeds groter polair karakter (Tabel 2.2).

Tabel 1.4. Elektronegativiteit van een aantal elementen volgens de elektronegativiteitsschaal van Pauling

Periode	Groep						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	H 2.1						
2	Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
3	Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
4	K 0.8	Ca 1.0					Br 2.8
5							I 2.5

Tabel 1.5. : Polariteit van de covalente bindingen in enkele belangrijke functionele groepen

Type verbinding	Structuur van de functionele groep*	Type verbinding	Structuur van de functionele groep*
Alcohol	$\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	Carbonyl	$\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$
Alkeen	$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	Aldehyde	$\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$
Alkylhalide	$\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{X} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	Keton	$\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$
Amine	$\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	Carbonzuur	$\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$
Ether	$\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^2-\delta^- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{O}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	Ester	$\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{C} \end{array}$

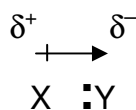
*vrije elektronparen worden niet weergegeven om de structuurformules overzichtelijk te houden.

Een polair covalente binding zorgt voor het ontstaan van twee tegengesteld geladen polen of **dipool** dat gekenmerkt wordt door het dipoolmoment μ .

De grootte van het dipoolmoment wordt bepaald door het produkt van de grootte van de polarisatielading (q) met de afstand r tussen de twee ladingen, en wordt uitgedrukt in Debye (D).

$$\mu = q \times r \quad \text{uitgedrukt in Debye (D)} ; q = |\delta^\pm|$$

De richting wordt aangegeven door een pijl die per definitie steeds gericht is van de positieve naar de negatieve partiële lading. De pijl wijst dus in de richting van de verschuiving van de elektronen.



Het **totale dipoolmoment** van een molecuul kan afgeleid worden door de vectoriële som te maken van de individuele bindingsdipoolmomenten.