

Dieses Dokument soll einen kurzen Überblick über die Themengebiete Molekülorbitaldiagramm, Hybridisierung, und „Valence Shell Electron Pair Repulsion“ in Zusammenhang mit der Hybridisierung geben.

## 1. Hybridisierung

Nach Betrachtung des VSEPR Modells stellt sich die Frage, warum diese räumlichen Anordnungen überhaupt erfolgen. Um dies zu erklären muss auf die Orbitale eingegangen werden. Dies geschieht hier am Beispiel von Kohlenstoff.

C hat die Elektronenkonfiguration:  $1s^2 2s^2 2p^2$ , wobei die Orbitalfüllung wie folgt aussieht:

Das 1s Orbital ist voll besetzt. Ebenso das 2s Orbital. Das  $2p_x$  und das  $2p_y$  Orbital enthalten je ein Elektron. Somit stellt sich natürlich die Frage, warum C dennoch vier Bindungen eingehen kann.

- (1) Dies geschieht durch Anregung eines 2s Elektrons in das  $2p_z$  Orbital. Dadurch sind nun vier ungepaarte Elektronen in der Valenzschale, die Bindungen eingehen können. Für das Anheben der Elektronen ist allerdings Energie nötig. Diese Energie wird durch Bindungsenergie kompensiert.
- (2) Weiterhin werden die vier einfach besetzten Orbitale ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ) als vier gleiche Hybridorbitale angesehen. Man spricht von  $sp^3$  – Hybridorbitalen.

Somit lässt sich nun auch erklären, warum Kohlenstoff vier gleichartige Bindungen hat, die in Tetraederform angeordnet sind. In jedem  $sp^3$  – Hybridorbital sitzt ein ungepaartes Elektron, das eine Bindung eingehen kann. Alle  $sp^3$  – Hybridorbitale gelten als gleich. Elektronenpaarbindungen versuchen, wie wir aus dem VSEPR Modell wissen, bedingt durch ihre Abstoßung, den größtmöglichen Abstand zueinander einzunehmen. Dies ist die Tetraederform.

Weitere Hybridorbitale sind:  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $sp^3d$ ,  $sp^3d^2$ ,

Die Bildung von Hybridorbitalen erfolgt durch die Überlagerung von deren Wellenfunktionen. Durch Interferenz der Wellen entstehen neue Orbitale.

## 2. Hybridisierung bezogen auf das VSEPR Modell

Hybrid	Formel	Elektronenstruktur	bindende EP	freie EP	Molekülstruktur	Beispiele
$sp$	$AX_2$	linear	2		linear	$BeCl_2$ (g)
$sp^2$	$AX_3$	trigonal eben	3		trigonal eben	$BF_3$
	$AX_2E$		2	1	gewinkelt	$SnCl_2$ (g)
$sp^3$	$AX_4$	tetraedrisch	4		tetraedrisch	$CH_4$ , $NH_4^+$
	$AX_3E$		3	1	trigonal-pyramidal	$NH_3$
	$AX_2E_2$		2	2	gewinkelt	$H_2O$
$sp^3d$	$AX_5$	trigonal bipyramidal	5		trigonal-bipyramidal	$PF_5$
	$AX_4E$		4	1	verzerrt	$SF_4$
	$AX_3E_2$		3	2	T-förmig	$ClF_3$
	$AX_2E_3$		4	1	linear	$XeF_2$ , $I_3^-$ , $ICl_2^-$
$sp^3d^2$	$AX_6$	oktaedrisch	6		oktaedrisch	$SF_6$ , $SiF_6^{2-}$
	$AX_5E$		5	1	quadratisch-pyramidal	$IF_5$
	$AX_4E_2$			2	quadratisch-planar	$XeF_4$ , $ICl_4^-$

### 3. Molekülorbitale und MO-Diagramme

Durch die Überlappung, welche durch Annäherung erfolgt, von zwei oder mehr Atomorbitalen entsteht ein neues Molekülorbital. Um genau zu sein gibt es zwei Zustände, die auftreten:

- (1) die Elektronen halten sich bevorzugt zwischen den beiden Kernen auf (bindendes MO)
- (2) die Elektronen halten sich bevorzugt soweit wie möglich vom Zentrum entfernt (antibindendes MO)

Zustand (1) ist energetisch wesentlich günstiger als der Ausgangszustand von zwei getrennten Atomorbitalen und als Zustand (2). Die Elektronen hemmen hier nämlich die Abstoßung der positiv geladenen Kerne und zudem wird auch noch der Potentialkasten für die Valenzelektronen größer.

Die verschiedenen MO-Orbitale werden mit den griechischen Buchstaben  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ... (analog zu s, p, d...) bezeichnet. Für die Besetzung der MOs gelten weiterhin die HUNDSCHER REGEL (Orbitale werden erst einfach und dann doppelt besetzt) und PAULI VERBOT (Elektronen dürfen in einem Orbital nicht die gleichen Spin haben).

#### Die Entstehung der MOs sieht wie folgt aus:

Wie oben schon erwähnt kommt es zur Annäherung zweier Atome und deren Orbitale treten miteinander in Wechselwirkung. Für  $\sigma$ -MOs ergibt sich ein bindendes  $\sigma$ -MO und ein antibindendes  $\sigma^*$ -MO. In der zweiten Periode stoßen wir nun zudem noch auf  $\pi$ -MOs.  $\pi$ -MOs entstehen aus p-Orbitalen, wobei hier die drei verschiedenen p-Orbitale unterschieden werden müssen.

Wir gehen von einem kartesischen Koordinatensystem aus mit der x-Achse in der Horizontalen, der y-Achse in der Vertikalen und der z-Achse senkrecht auf beiden nach vorne gerichtet. Auf jeder der Achsen „liegt“ ein p-Orbital.

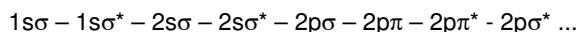
- (1) Die beiden  $p_x$  – Orbitale nähern sich einander an und bilden ein bindendes  $\sigma$ -MO und ein antibindendes  $\sigma^*$ -MO. (Achtung: Es bilden sich  $\sigma$  - Molekülorbitale durch die Annäherung der  $p_x$  – Orbitale und keine  $\pi$  - Molekülorbitale!)
- (2) Die  $p_z$  und  $p_y$  – Atomorbitale stehen zueinander und jeweils senkrecht auf der x-Achse. Sie bilden **jeweils** ein bindendes  $\pi$  und ein antibindendes  $\pi^*$  Molekülorbital. Die  $\pi$ -MOs sind entartet ( $\Rightarrow$  HUNDSCHER REGEL greift).

#### Folgende Regeln sind bei Molekülorbitalen generell zu beachten:

- (1) Die Anzahl der gebildeten MOs entspricht der Anzahl der Ausgangsatomorbitale
- (2) Nur Orbitale mit gleicher Symmetrie haben nicht verschwindende Wechselwirkungen.
- (3) Die Stärke der Wechselwirkungen und damit die energetische Verschiebung hängt von der Überlappung der jeweiligen Atomorbitale ab. Das heißt, dass im Allgemeinen  $\sigma$ -MOs energetisch tiefer als  $\pi$ -MOs liegen.

#### Molekülorbital Diagramme

Um das MO-Modell zu veranschaulichen werden so genannte Molekülorbitaldiagramme verwendet. Generell werden die verschiedenen MOs energetisch geordnet. Lässt man dies außer acht, so sieht die Abfolge wie folgt aus:

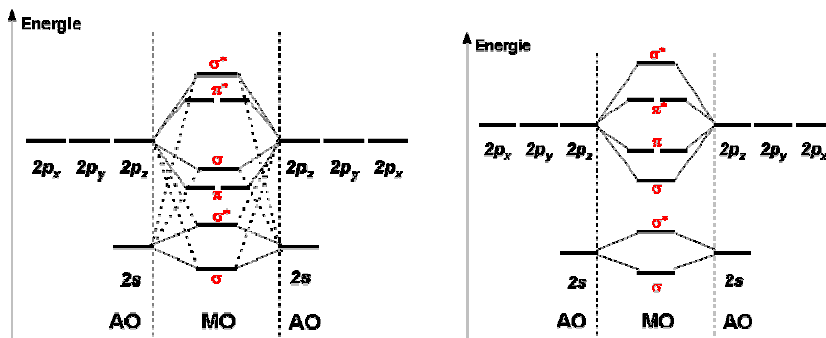


Eine Erklärung für die Anordnung bei Beachtung der Energieniveaus ist in Prof. Dr. Wolfgang Tremels Script zur „Anorganische und Analytische Chemie 1“ (<http://www.uni-mainz.de/FB/Chemie/aac/AC1/vorl.htm>) S. 177 gegeben.

- (1) Bestimme die Anzahl der MOs (= Anzahl der Atomorbitale)
- (2) Bei heterogenen Verbindungen mit unterschiedlicher Elektronegativität werden die elektronegativeren Atome „tiefer“ gesetzt.
- (3) MOs werden immer von unten nach oben gefüllt und bei gleichem Energieniveau nach der HUNDSCHER REGEL. Sind im MO-Diagramm ungepaarte Elektronen vorhanden, so ist das Molekül paramagnetisch. Eine ungerade Elektronenzahl zeigt an, dass es Molekül ein Radikal ist

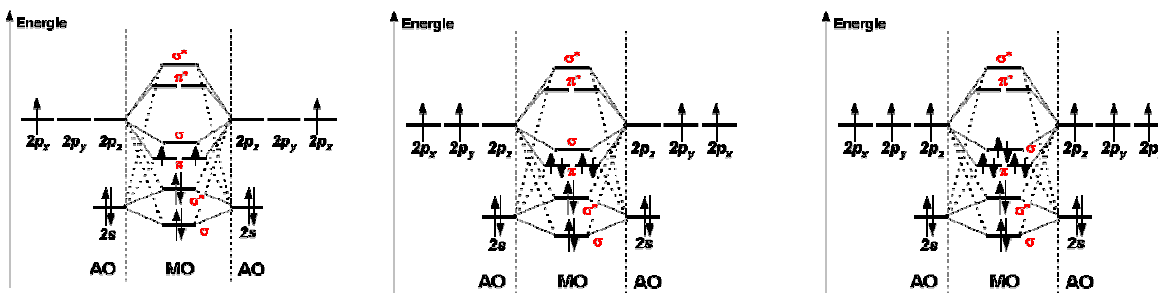
3.1 **Energieniveauunterschiede (Quelle: Universität Paderborn, Zitat)**

Es ergeben sich allerdings zwei Typen von MO-Diagrammen, je nachdem ob die 2s-2p-Energiedifferenz bei den jeweiligen Elementen groß oder gering ist. Wenn der Abstand 2s-2p groß ist (O und F), kombinieren jeweils nur s und p-Orbitale untereinander. Bei geringerer Differenz (B, C, N) sind an der Bildung des  $\sigma$ -MO auch die 2s-Orbitale beteiligt. Dies führt zu einer energetischen Verschiebung in der Weise, dass  $2s\sigma$  und  $2s\sigma^*$  stabiler werden (eine geringere Energie erhalten) und  $2p\sigma$  und  $2p\sigma^*$  instabiler werden. Der qualitativ wesentliche Effekt ist, dass die Reihenfolge von  $2p\sigma$ - und den beiden entarteten  $2p\pi$ -MOs sich dabei umkehrt.



links: mit Verschiebung,  
rechts: ohne Verschiebung

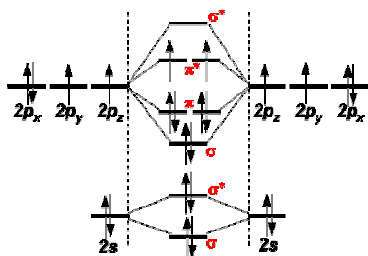
3.2 **Weitere Beispiele für MOs (Quelle: Universität Paderborn)**



Bor B<sub>2</sub>

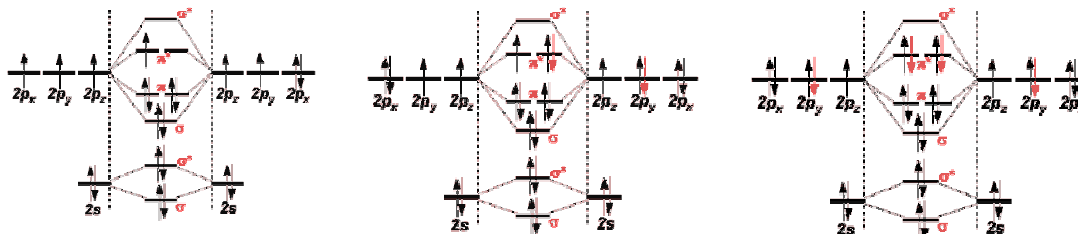
Kohlenstoff C<sub>2</sub>

Stickstoff N<sub>2</sub>



links: MO von Sauerstoff O<sub>2</sub>

unten von links nach rechts MOs von:  
O<sub>2</sub><sup>+</sup> (Disauerstoffkation), O<sub>2</sub><sup>-</sup> (Hyperoxidanion), O<sub>2</sub><sup>2-</sup> (Peroxidation)



**Quellenverzeichnis**

Script – Grundlagen der Anorganische und Analytische Chemie, Prof. Wolfgang Tremel, Wintersemester 2002/2003  
 Vorlesungsscript – Grundlagen der Anorganische und Analytische Chemie, Universität Paderborn  
[http://ac16.uni-paderborn.de/lehrveranstaltungen/\\_aac/vorles/skript/kap\\_4/kap4\\_1/lcao\\_hom.html](http://ac16.uni-paderborn.de/lehrveranstaltungen/_aac/vorles/skript/kap_4/kap4_1/lcao_hom.html)  
 Autor: Werner Schwalbach <http://bmc.schwalbach.at>