

## Orbitalmodell(X) - Mehratomige Systeme Hybridisierung

Kohlenstoff ist in den meisten seiner Verbindungen als 4-bändig bekannt. Seine Elektronenkonfiguration lautet  $(1s)^2(2s)^2(sp_x)^1(sp_y)^1$ . Das C-Atom besitzt also nur zwei ungepaarte Elektronen, sollte also 2-bändig sein, die Verbindung mit Wasserstoff hätte dann die Formel  $CH_2$ . Die einfachste Verbindung mit Wasserstoff hat aber die Formel  $CH_4$ . Eine Lösung dieses Widerspruchs könnte darin bestehen, dass ein Elektron aus dem 2s-Orbital in ein freies 2p-Orbital „promoviert“ (hochgehoben) wird:  $(1s)^2(2s)^1(sp_x)^1(sp_y)^1(sp_z)^1$ . Die **Geometrie** dieses nun 4-bändigen C-Atoms mit vier H-Atomen wäre jedoch ziemlich ungleichwertig: den rechtwinklig aufeinander stehenden Bindungen aus den 2p-Orbitalen mit den H-Atomen stände irgendwo eine Bindung des 4. H-Atoms mit einem kugelförmigen 2s-Orbital beiseite. Gesichertes Erkenntnis ist jedoch, dass **alle vier Bindungen im C-Atom gleichwertig** sind in Länge, Energie, Polarität und Abstand voneinander. 1931 löste LINUS PAULING dieses Problem durch **Linearkombination** der Wellenfunktionen dieser vier Atomorbitale: er bekam einen Satz von vier Wellenfunktionen, die alle gleichwertig waren und zu Atomorbitalen führen, die tetraedrisch ausgerichtet sind, also alle einen gleichen Bindungswinkel von  $109,28^\circ$  ausweisen. Die mathematische Kombination verschiedener  $\psi$ -Funktionen (energetisch ähnlicher, d.h. zur gleichen Hauptquantenzahl gehörender  $\psi$ -Funktionen) zu gleichwertigen  $q$ -Funktionen wird **Hybridisierung** genannt.

Für das C-Atom bedeutet das: Die Linearkombination der  $\psi$ -Funktion des  $2s^1$ -Orbitals mit den drei  $2p^1$ -

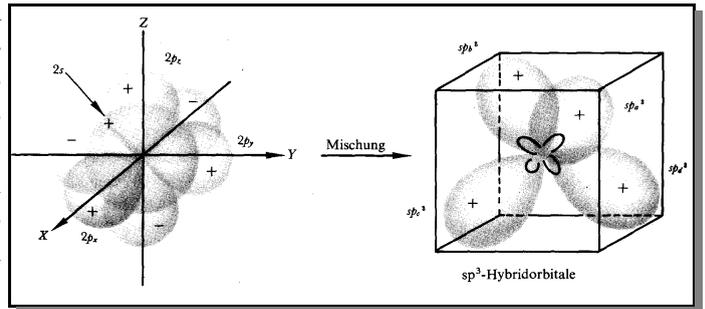


Abb. 26

Orbitalen führt zu **vier tetraedrisch ausgerichteten (2)sp<sup>3</sup>-Hybridorbitalen**. Jedes dieser vier gleichwertigen Hybridorbitale kann mit dem 1s-Orbital eines H-Atoms kombiniert werden, wodurch jeweils zwei lokalisierte Molekülorbitale pro H-Atom gebildet werden, ein bindendes und ein antibindendes. Werden die vier bindenden Molekülorbitale von einem Elektronenpaar besetzt, entsteht das Methan- $CH_4$ -Molekül.

Die Hybridisierung kann auch auf das **O- und N-Atom** angewendet werden und liefert die Erklärung für Struktur und Eigenschaften des  $H_2O$ - und  $NH_3$ -Moleküls. Neben der Linearkombination der entsprechenden  $\psi$ -Funktionen mit dem Ergebnis der  $sp^3$ -Hybridisierung (vier Bindungen) gibt es auch Linearkombinationen mit dem Resultat der Bildung von **drei sp<sup>2</sup>- und zwei sp-Hybridorbitalen** (drei bzw. zwei Bindungen), wobei dann jeweils ein 2p- bzw. zwei 2p-Orbitale nicht in die Hybridisierung eingebunden sind und frei bleiben. Entsprechend bilden sich zwischen den Hybrid-Orbitalen Winkel von  $120^\circ$  und  $180^\circ$ . Die tetraedrischen atomaren  $sp^3$ -Hybridorbitale erklären die Bindung im  $CH_4$ -Molekül recht gut, können jedoch auch auf andere C-Verbindungen angewendet werden. Im **Ethan** z.B. sind jeweils drei der vier  $sp^3$ -Hybridorbitale des einen C-Atoms mit dem 1s-Orbital von jeweils drei H-Atomen verbunden, das vierte  $sp^3$ -Hybridorbital des einen C-Atoms bindet ein viertes  $2p^3$ -Hybridorbital des anderen C-Atoms. Bei der Ausbildung dieser Bindung zwischen den C-Atomen werden also die atomaren  $sp^3$ -Hybridorbitale zu einem stabilen, bindenden Molekülorbital kombiniert, der sog.  **$\sigma$ -Bindung**. Zusätzlich gibt es aber auch die Linearkombination zu einem instabilen, antibindenden  **$\sigma^*$ -Molekülorbital**. Das bindende  $\sigma$ -Molekülorbital ist von zwei Elektronen mit **antiparallelen** Spin besetzt, das antibindende  $\sigma^*$ -Molekülorbital von zwei Elektronen mit parallelem Spin.

Röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen liefern für das **Benzol** die Struktur eines ebenen Sechsecks mit einem C-C-Bindungsabstand von 0,1397 nm, der zwischen dem einer C-C-Einfach- und einer C=C-Doppelbindung liegt. Wie es das erklärbar? Die Anwendung des Orbitalmodells führt zunächst zur Linearkombination der 2s-Funktion mit zwei 2p-Funktionen zu einer **sp<sup>2</sup>-Hybridisierung**: Damit ist jedes C-Atom dreibändig: zwei der drei  $sp^2$ -Hybridorbitale werden zur Bindung der C-C-Bindung verwendet ( $\sigma$ -Bindung),

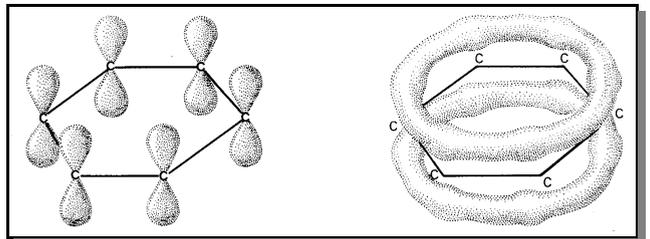


Abb. 27

das dritte  $sp^2$ -Hybridorbital wird zur Kombination mit der 1s-Funktion eines H-Atoms verwendet (Ausbildung eines Molekülorbitals). Jedes C-Atom besitzt jetzt ein nicht an der Hybridisierung beteiligtes **2p-Atomorbital**, das senkrecht zur Ringebene angeordnet ist, die aus den gebildeten  $\sigma$ -Bindung besteht. Die sechs 2p-Orbitale sind parallel zueinander ausgerichtet und überlappen sich nun zu sog.  **$\pi$ -Bindungen**. Infolge der planaren Anordnung des C-Gerüsts ist diese Überlappung maximal. D.h.: die Linearkombination der  $\psi$ -Funktionen dieser **sechs 2p-Atomorbitale** führt zu einem bindenden  $\pi$ -Molekülorbital mit gleichmäßiger Verteilung der Ladungsdichte oberhalb und unterhalb der Ringebene. Die  $\pi$ -Bindungen lassen sich nicht mehr zwischen jeweils zwei C-Atomen fixieren, sie sind **delokalisiert**. Die zweite Möglichkeit der Linearkombination (Subtraktion) der entsprechenden Funktionen liefert verschiedene antibindende  $\pi$ -Molekülorbitale, auf deren genaue Darstellung hier nicht weiter eingegangen wird.