

Kapitel 9 – Molekülgeometrie und Molekülorbitale

Oktettregel ist nicht immer zutreffend, obwohl die entsprechenden Moleküle stabil sind, z.B.:

- mehr oder weniger als 4 e⁻ - Bindungen (AsF₅, SF₆)
- ungerade Elektronenzahlen

Molekülgeometrie

Valenzelektronenabstoßtheorie

1. e⁻ Paar – Abstoßung → weitmögliche Distanzierung der e⁻ Paare
2. alle Valenzelektronen werden berücksichtigt (nichtbindende, bindende)
3. die Molekülgestalt wird neben den nichtbindenden e⁻ Paaren von der Position der Atomkerne bestimmt

Geometrie abhängig von Bindungen und nichtbindenden e⁻ Paaren

2 e⁻ Paare → linear (HgCl₂) → immer wenn das Zentralatom 2 Bindungen hat

3 e⁻ Paare → trigonal-planar (SnCl₂: Bindungswinkel 95° (4 Valenzelektronen);
BF₃: Bindungswinkel 120° (3 Valenzelektronen))

Nichtbindende e⁻ Paare stoßen bindende e⁻ Paare mehr ab, als bindende e⁻ Paare untereinander (siehe Bindungswinkel SnCl₂)

4 e⁻ Paare → Tetraeder (CH₄: Bindungswinkel 109°; Trigonal-pyramidal (NH₃): 107,3°)

5 e⁻ Paare → trigonale Bipyramide (PF₅) mit äquatorialen & axialen Positionen

6 e⁻ Paare → Oktaeder (SF₆), quadratische Pyramide (SF₄), Quadrat (planar) (XeFe₂)

Mesomerie kann mit dieser Theorie weiterhin beschrieben werden.

Hybridorbitale

Definition: Ein Hybridorbital ist ein Atomorbital im energetisch angeregtem Zustand.

Frage: Wie entsteht eine (kovalente) Bindung?

Beispiel: H₂

Atomorbitale (einfach besetzt, nur ein e⁻) nähern sich → Überlappung der Hybridorbitale

→ Verschmelzen der Orbitale durch Einbringen eines e⁻

→ 1 gemeinsames Molekülorbital mit entgegengesetztem spin

Beispiel: CH₄

C [1s²2s²2p¹2p¹] nur 2 Valenz-e⁻, aber 4 Bindungen möglich:

C_{Grundzustand} [1s²2s²2p¹2p¹] + Energie → C_{angeregt} [1s²2s¹2p¹2p¹2p¹]

→ C_{angeregt} + 4H → CH₄ + Energie → 4 Bindungen (4 sp³-Hybridorbitale)

Hybridorbitaltypen

sp³-Hybridorbitale: tetraedisch (CH₄, NH₃)

sp²-Hybridorbitale: Kombination der Wellenfunktionen von 1s und 2p Orbitalen (ψ (s) + ψ 2p) = 3 sp² Hybridorbital + 1 unbeteiligtes Orbital senkrecht zur Ebene) trigonal-planar

sp- Hybridorbitale: ψ (s) + ψ (p) = 2 sp Hybridorbital + 2 unbeteiligte Orbitale senkrecht zur Achse: linear (CO₂, HgCl₂)

sp³d-Hybridorbitale: d-Orbitale zur äußeren Schale (trigonal-bipyramidal)

dsp³-Hybridorbitale: d-Orbitale zur inneren Schale (trigonal-bipyramidal)

d^2sp^3 Hybridorbitale: d-Orbitale zur äußeren Schale (oktaedrisch: SF_6)
 sp^3d^2 Hybridorbitale: d-Orbitale zur inneren Schale (oktaedrisch: SF_6)

Molekülorbitale

Def.: Verschmelzen 2 Atomorbitale zu einem und steuert jedes Atom ein Elektron bei, so entsteht ein **gemeinsames** Molekülorbital.

Es gelten die Gesetzmäßigkeiten der Atomorbitale (Pauli-Prinzip, nur $2e^-$)

Die Anzahl an überlappten Atomorbitalen ist gleich der Anzahl an Molekülorbitalen.

n=1

1. Überlappung von 1s und 1s Atomorbitalen

Rotationssymmetrisch

$1s + 1s \rightarrow \psi + \psi$ (positive Überlappung)

σ_{1s} -Orbital, bindend

Energieniveau tief

Wird bei H_2 von 2 Elektronen besetzt, da energetisch günstiger

und $\psi - \psi$ (negative Überlappung)

σ^*_{1s} -Orbital, antibindend

Energieniveau hoch

Bleibt bei H_2 unbesetzt

→ Für $n=1$ 2 Molekülorbitale

Frage: Wann kann eine Verbindung eingegangen werden? Wann existiert ein Molekül?

Antwort: Bindungsordnung > 0

Definition: $\frac{1}{2} [(Anzahl\ der\ bindenden\ e^-) - (Anzahl\ der\ antibindenden\ e^-)]$

Beispiel: $He_2 = \frac{1}{2} (2 - 2) = 0 \rightarrow$ Molekül existiert nicht

Je höher die Bindungsordnung, desto stärker die Bindung.

n=2

2. Überlappung von 2s und 2s Atomorbitalen

analog zu $1s + 1s$

3. Überlappung von $2p_x, 2p_y, 2p_z$ -Atomorbitalen

a) $p_x + p_x = \sigma_{2p}$ (bindend) **und** σ^*_{2p} (antibindend) – Molekülorbitale sind rotationssymmetrisch

b) $p_y + p_y = \pi_{2p_y}$ (bindend) **und** $\pi^*_{2p_y}$ (antibindend);

c) $p_z + p_z = \pi_{2p_z}$ (bindend) **und** $\pi^*_{2p_z}$ (antibindend) steht senkrecht zur Knotenebene von π_{2p_y} und $\pi^*_{2p_y}$ $E(\pi_{2p_y}) = E(\pi_{2p_z}), E(\pi^*_{2p_y}) = E(\pi^*_{2p_z})$

→ $p_x + p_y + p_z = 6$ Molekülorbitale

→ für $n=2$: 2 Molekülorbitale (aus $2s + 2s$) + 6 (Molekülorbitale aus $2p$) = 8 MO

→ Sukzessive Besetzung der Molekülorbitale

Energieniveaus der Molekülorbitale

- Abhängig von Energieniveaus der Atomorbitale (Bor)
- Überlappung der 2p Atomorbitale zu σ_{2p} : Molekülorbitale größer → niedrigeres Energieniveau

(gilt nur für O_2 und F_2)

$\sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \sigma_{2p} < \pi_{2p} < \pi^*_{2p} < \sigma^*_{2p}$ (blau = antibindend)

sonst gilt für die 2. Periode

$\sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \pi_{2p} < \sigma_{2p} < \pi^*_{2p} < \sigma^*_{2p}$ (rot = Unterschied der Reihenfolge)

wegen Wechselwirkungen zwischen 2s und 2p Orbitalen

Vorgehensweise:

- Besetzung der Orbitale in der Reihenfolge der Energieniveaus mit Valenzelektronen (beginnend mit dem niedrigsten).
- Bei „entarteten“ (energiegleichen) Orbitalen Hundzsche Regel beachten.
- Zählen der antibindenden und bindenden e^-
- Aufstellung der Bindungsordnung (s. o.)
- Ist Verbindung paramagnetisch ? (zwei ungepaarte e^- in $\pi 2p$ oder $\pi^* 2p$)

Aussagen auch über Kationen und Anionen möglich

Molekülorbitale in mehratomigen Molekülen

1. Beispiel Ethan [C_2H_6]: man kann von 4 sp^3 -Hybridorbitalen ausgehen rotationssymmetrisch, da σ - Bindungen
2. Beispiel Ethylen [C_2H_4]: sp^2 – Hybridorbitale, zwei Orbitale von jedem C-Atom sind nicht belegt \rightarrow bilden π -Bindungen \rightarrow keine Rotation

Bei Mesomerie (Mehrzentrenbildung liegt vor) π -Bindungssystem (z.B. CO_3 : Überlappung des p-Orbitals von C mit allen drei O-p-Orbitalen)

$p\pi$ - $d\pi$ -Bindung (z.B. H_3PO_4): d-Orbital von P überlappt sich mit den p-Orbitalen der O-Atome \rightarrow π -Bindung

Diese Bindungen/Wechselwirkungen können unterschiedlich stark ausgebildet sein.