



# Wie kann man Moleküle oder Ionen beschreiben?

## Bindungstheorie



Valence bond theory  
(Valenzbindungstheorie)  
(VB)

mit Hybridisierung  
(hybridization)

ohne Hybridisierung



Molecular orbital theory  
(Molekülorbitaltheorie)  
(MO)

mit Hybridisierung  
(hybridization)

ohne Hybridisierung



# Aber zuerst: Schrödinger Gleichung

## Was ist das? Einleitung

- Elektronen sind negativ geladene Elementarteilchen und somit Quantenobjekte; für sie gelten die Gesetze der Quantenmechanik
- Für Elektronen gilt die Heisenbergsche Unschärferelation: Ort und Impuls können nicht gleichzeitig bestimmt werden
- Elektronen können als Teilchen oder Welle beschrieben werden (Welle-Teilchen-Dualismus)
- Wellen können mathematisch durch Wellenfunktionen  $\Psi$  beschrieben werden

1927, Heisenberg  $\Delta x * \Delta(mv_x) \geq \frac{h}{2\pi}$  Unschärferelation

1924, de Broglie  $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$  Welle-Teilchen-Dualismus

$\lambda$ : Wellenlänge

$p$ : Impuls

$h$ : Plancksches Wirkungsquantum (Konstante)

$x$ : Ort



# Aber zuerst: Schrödinger Gleichung

## Was ist das? Postulate der Quantenmechanik

### Schrödinger Gleichung

- enthält Wellenfunktion  $\Psi \rightarrow$  beschreibt die Ausbreitung von Teilchen im Raum bzw. ist die Wahrscheinlichkeit, Teilchen in einem bestimmten Raumvolumen vorzufinden
- Jeder Zustand eines Systems wird so vollständig wie möglich durch eine Wellenfunktion  $\Psi(q_1, \dots, q_{3N}, t)$  beschrieben.
- Die Größe  $\Psi^* \Psi$  ist proportional der Wahrscheinlichkeit,  $q_1$  zwischen  $q_1$  und  $dq$  zu einer bestimmten Zeit  $t$  zu finden.

$$\int_{\text{Raum}} \underbrace{\Psi^* \Psi}_{\text{mathematisch: komplex konjugiert}} d\tau = 1$$

- Quadrat des Betrages  $[\psi]^2$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, das Elektron (zur Zeit  $t$ ) am Ort  $x$  aufzufinden
- ein Spezialfall der Schrödinger Gleichung ist die **zeitunabhängige Schrödinger Gleichung**  $\rightarrow$  beschreibt Systeme, bei denen die Funktionswerte und die potentielle Energie nur vom Ort und nicht von der Zeit abhängen  $\rightarrow$  solche Zustände werden als **stationäre Zustände** bezeichnet.

# Aber zuerst: Schrödinger Gleichung

- Die Schrödinger Gleichung ist eine Differentialgleichung und enthält in der zeitabhängigen Form die sogenannte imaginäre Einheit und wird mit Hilfe sogenannter Operatoren geschrieben.
- Für jede beobachtbare Eigenschaft (Observable) eines Systems existiert ein entsprechender linearer, hermitescher Operator; die physikalischen Eigenschaften der Observablen können aus den mathematischen Eigenschaften des zugeordneten Operators abgeleitet werden

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, t) \right] \psi(x, t) = E \psi(x, t) \quad \text{zeitabhängige eindimensionale Schrödinger Gleichung}$$

- In ihrer einfachsten Form lässt sich die Schrödinger Gleichung schreiben:

$$\underbrace{H}_{\text{Hamilton Operator}} \Psi = \underbrace{E}_{\text{Energiewert}} \Psi \quad \text{stationäre Schrödingergleichung}$$

*Hamilton Operator*

Hamilton Operator: - Rechenvorschrift, die auf die Wellenfunktion angewendet wird  
- Gesamtsumme an kinetischer und potentieller Energie



# Aber zuerst: Schrödinger Gleichung

$$\underline{H} = \underline{T} + \underline{V}$$

**T:** Kinetische Energie: Elektron „bewegt“ sich um den Atomkern

**V:** Potentielle Energie: Anziehung zwischen Elektron (-) und Kern (+)

Kinetische Energie:  $\longrightarrow T = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$   $\xrightarrow{\text{umformen}}$   $T = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$

Potentielle Energie: Herleitung aus dem Bohrschen Atommodell

$$E = -\frac{e^2 Z}{8\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^4 m Z^2}{8h^2 \epsilon_0^2 n^2} = \mathbf{V}$$

$F_z$ : Zentrifugalkraft  
 $F_c$ : Coulombkraft

$$E_{pot} = V = \int_r^\infty F_c dr$$

$$F_c = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$\longrightarrow V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_r^\infty \frac{1}{r^2} dr = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E_{kin} = T = \frac{1}{2} mv^2$$

$$E = T + V = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$F_z = -F_c: \frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$\longrightarrow mv^2 = \frac{+e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$



## Aber zuerst: Schrödinger Gleichung

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \xrightarrow{\text{einsetzen}} \boxed{\underline{H} \Psi = E \Psi} \longrightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + (E - V) = 0$$

$$\longrightarrow \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi = E\psi$$

→  $\Psi$ , die Lösungen der Schrödinger Gleichung sind, sind **Eigenfunktionen**.

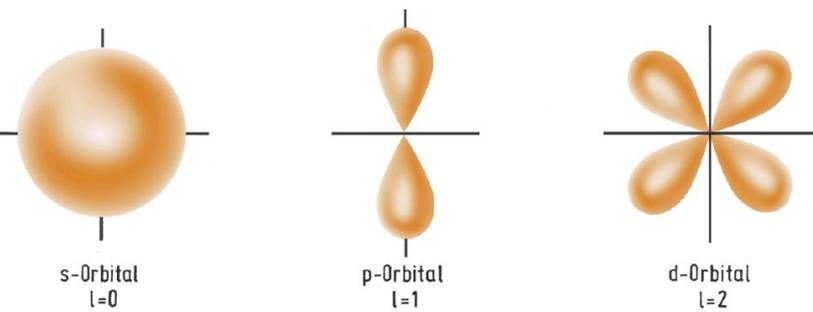
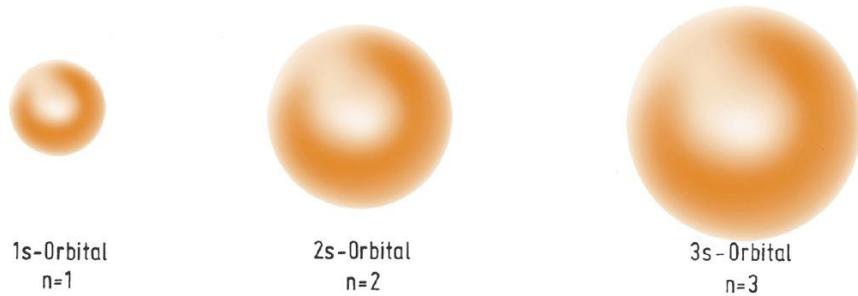
→ Energiewerte, die zu den Eigenfunktionen gehören, sind **Eigenwerte**.

## Warum?

Für die Bildung einer chemischen Bindung ist die Energie von Interesse:

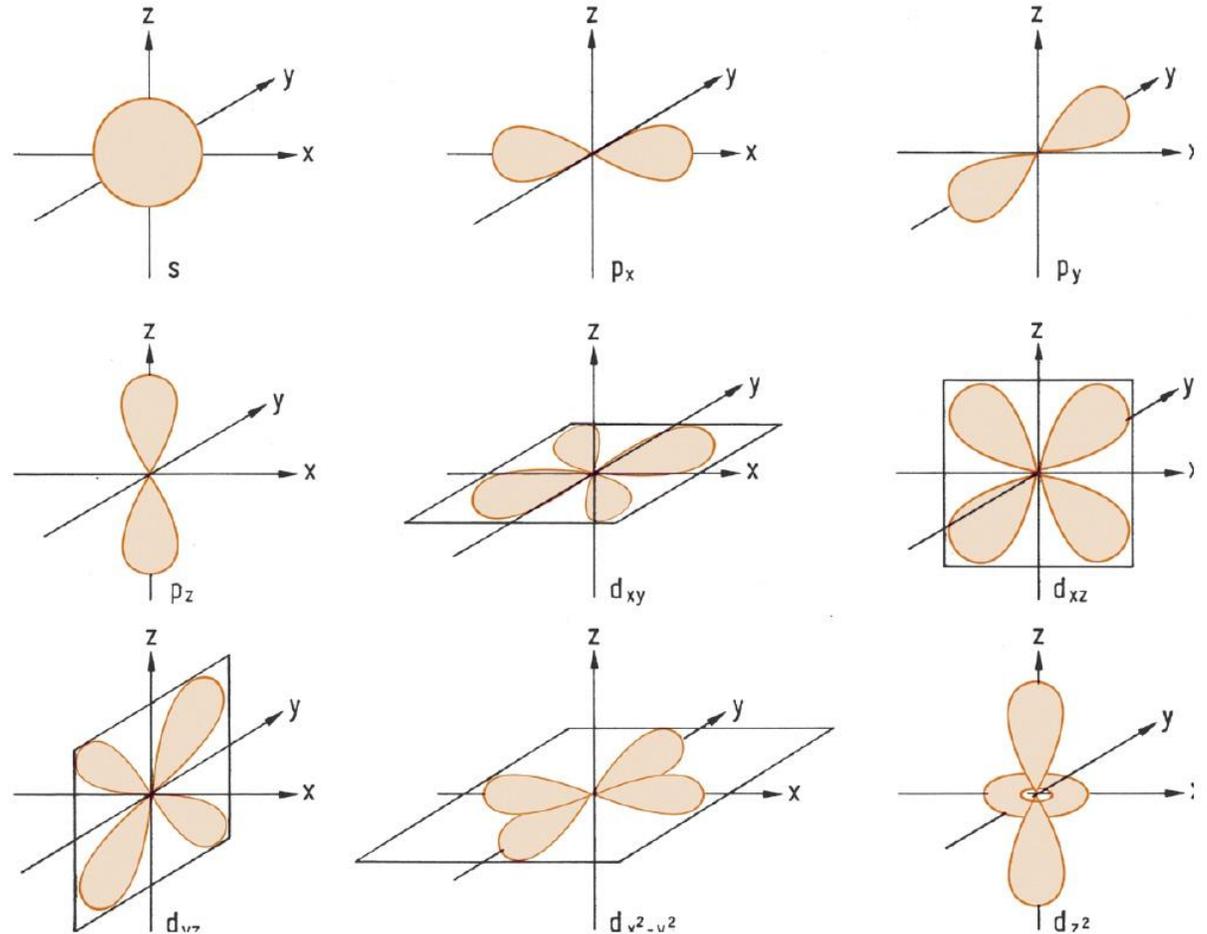
- Jedes System strebt nach dem stabilsten Zustand, d.h. einem Zustand niedriger Energie
- Damit zwei Atome eine Bindung eingehen und ein Molekül bilden, muss die Energie des Systems niedriger werden

# Orbitale



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

- Aufenthaltswahrscheinlichkeiten ( $\Psi^2$ ) der Elektronen
- ein s-Orbital, drei p-Orbitale, fünf d-Orbitale



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

# Quantenzahlen

**Hauptquantenzahl n**  $n = 1, 2, 3, \dots$

- Größe des Orbitals
- Energie (vgl. Bohr)
- Gesamtknotenzahl:  $n-1$

**Nebenquantenzahl l**  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

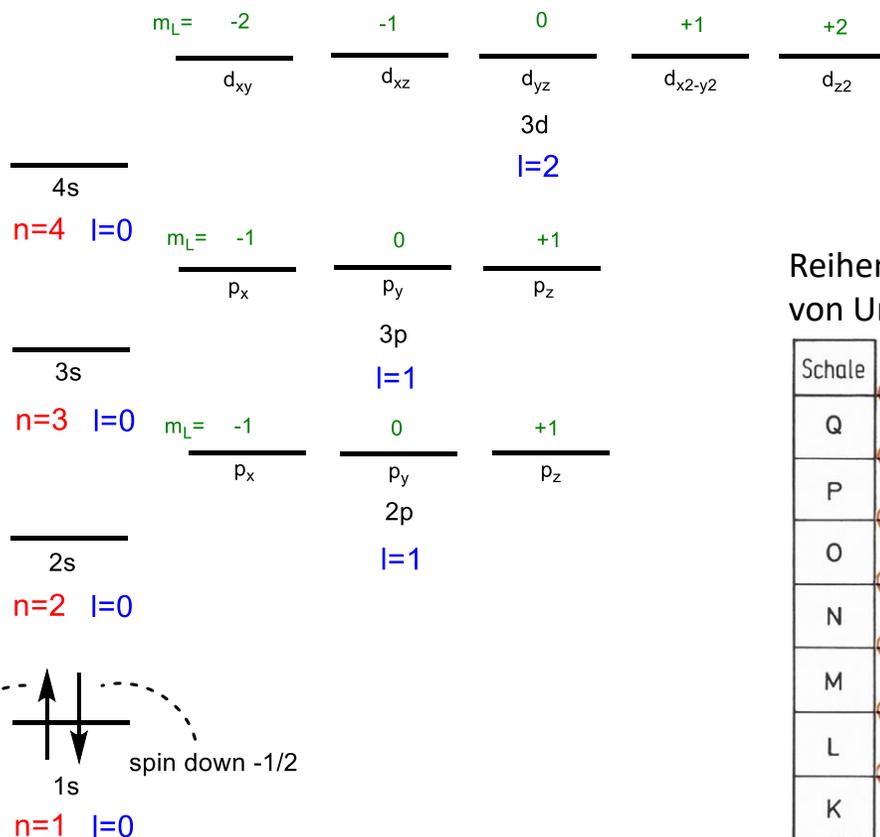
- Gestalt des Orbitals
- Gesamtdrehimpuls
- l Knoten im Winkel (X) Teil

**Magnetische Quantenzahl  $m_l$**   $m_l = l, l-1, \dots, 0, \dots, -l$

- Orientierung des Orbitals im Raum

**Spinquantenzahl  $m_s$**   $m_s = \pm \frac{1}{2}; \alpha, \beta; \uparrow, \downarrow$

Energie ↑



Reihenfolge der Besetzung von Unterschalen

Schale	7s	7p		
Q	7s	7p		
P	6s	6p	6d	
O	5s	5p	5d	5f
N	4s	4p	4d	4f
M	3s	3p	3d	
L	2s	2p		
K	1s			
	s	p	d	f
				Unterschale

# Hund'sche Regeln

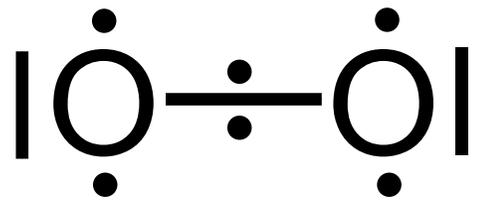


Name der Prinzip/Regel	Erklärung/Beispiel
1. Hund'sche Regel 	Der Grundzustand eines Atoms hat stets die höchste Spinmultiplizität.
2. Hund'sche Regel 	Unter den Zuständen höchster Spinmultiplizität ist derjenige der Grundzustand, der den größten Wert von L hat: $L = \sum_i m_{L,i}$
3. Hund'sche Regel 	Die Energie eines Zustands steigt mit J an, wenn das teilweise gefüllte Niveau weniger als halbbesetzt ist. Anderenfalls fällt die Energie mit steigendem J: $J =  L + S ,  L + S  - 1, \dots,  L - S .$ <div style="border: 1px solid red; padding: 5px; display: inline-block;"> <b>Termsymbole:</b> <math>^{2S+1}L_J</math> </div>



# Wie weiß ich, ob etwas mit der MO- oder VB-Theorie beschrieben wurde?

## Valenzbindungstheorie (VB)



z.B. Das O<sub>2</sub>-Molekül

Zwei verschiedene Methoden, die das gleiche Molekül beschreiben.

Beide Methoden haben Vor- und Nachteile.

Beide Methoden sind Grundwissen der Anorganischen Chemie.

Welche ist besser?

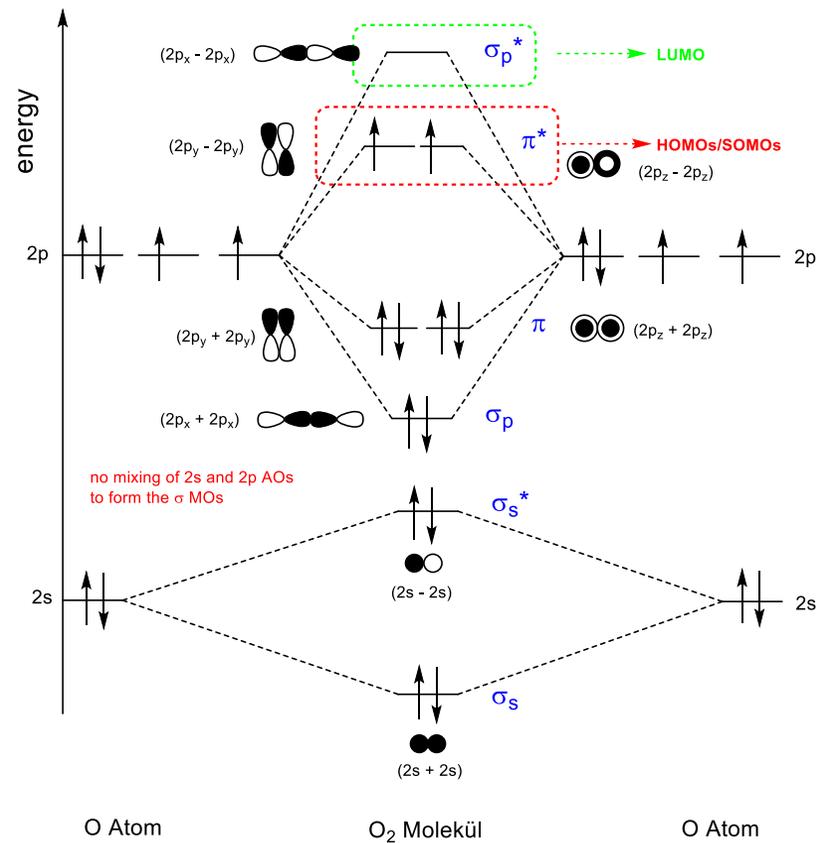
Antwort:



und



## Molekülorbitaltheorie (MO)



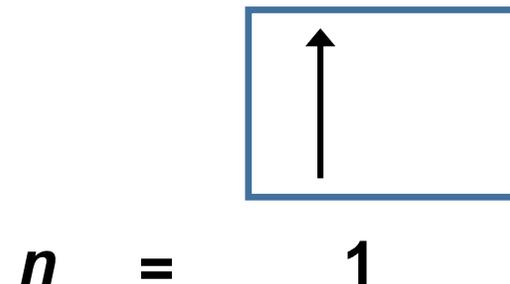
# ***Molekülorbitaltheorie (MO)***



# Eine Einführung in die MO-Theorie mit Hilfe des H<sub>2</sub>-Moleküls

Ordnungszahl  $\longrightarrow$   $\begin{matrix} 1 \\ \text{H} \\ 1 \end{matrix}$   
d.h. 1 Proton  
1 Elektron

Elektronenkonfiguration des H-Atoms:  $1s^1$



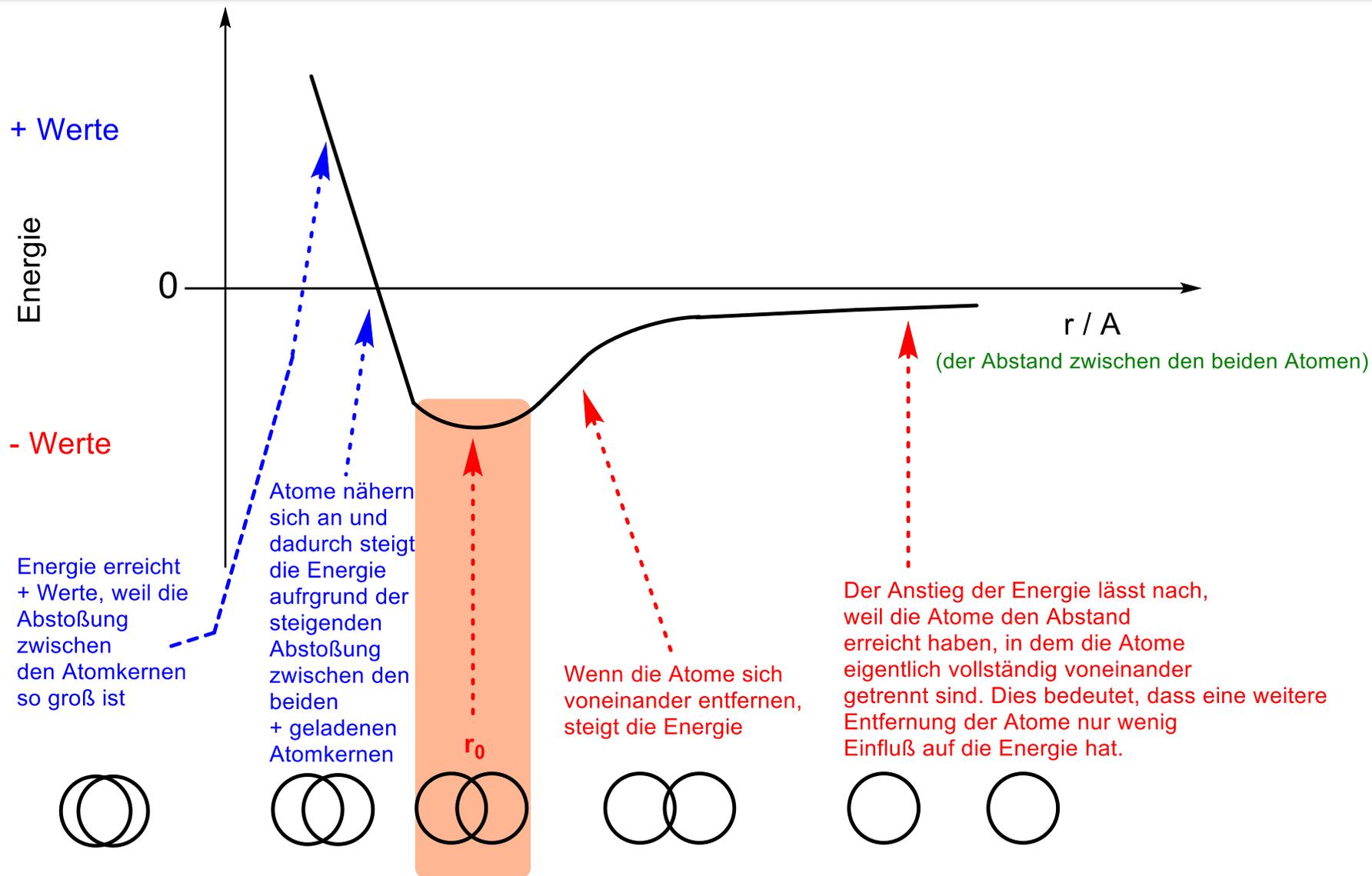
H befindet sich in der 1. Periode der Periodensystems

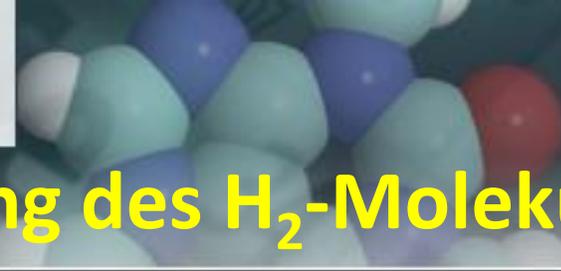
d.h. die Edelgaskonfiguration (volle Schale) wird erreicht mit nur insgesamt 2 Valenzelektronen

Wie kann das H-Atom eine Edelgaskonfiguration gewinnen?

- (i) Ein zusätzliches Elektron aufnehmen unter Bildung des H<sup>-</sup>-Ions
- (ii) Die Bildung eines H<sub>2</sub> Moleküls, in dem beide H-Atome jeweils die Elektronen teilen (ein Elektron pro H-Atom)

# Eine bildliche Beschreibung der Bildung des H<sub>2</sub>-Moleküls





# Mathematische Beschreibung der Bildung des H<sub>2</sub>-Moleküls

- Elektron ist Quantenobjekt → Eigenschaften bzw. Verhalten wird durch die Quantenmechanik beschrieben
- Elektron kann als Teilchen oder Welle beschrieben werden
- Elektron als Welle wird mathematisch durch die Wellenfunktion beschrieben

Wellenfunktion, die das bindende Molekülorbital (MO) des H<sub>2</sub>-Moleküls beschreibt

Wellenfunktion, die das 1s Atomorbital (AO) des H-Atoms "namens" H<sub>a</sub> beschreibt

Wellenfunktion, die das 1s Atomorbital (AO) des H-Atoms "namens" H<sub>b</sub> beschreibt

bindendes MO, additive Kombination:

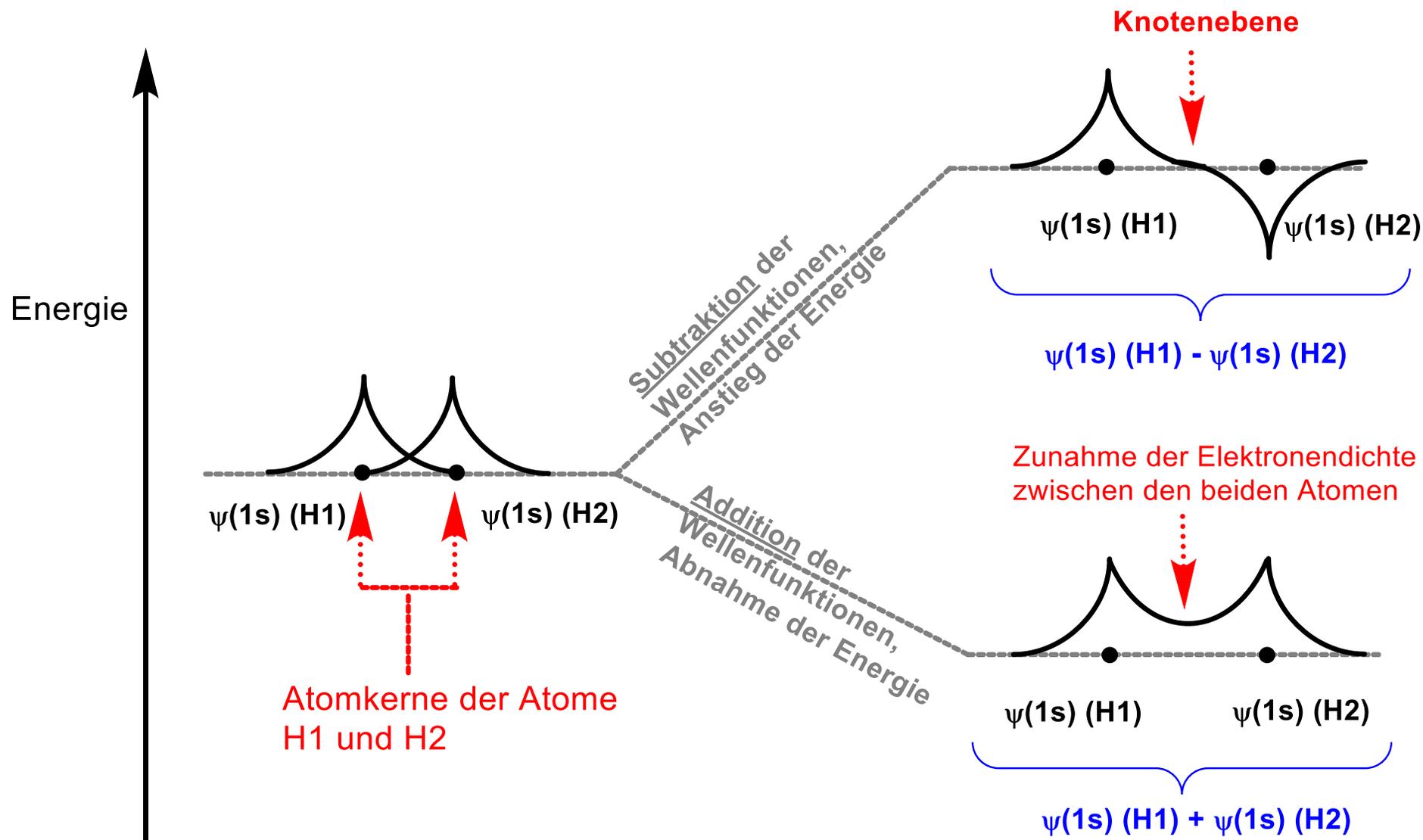
$$\Psi^b = \varphi^a + \varphi^b$$

antibindendes MO, subtraktive Kombination:

$$\Psi^{ab (*)} = \varphi^a - \varphi^b$$



# Wie entstehen die bindenden und antibindenden MOs des H<sub>2</sub>-Moleküls



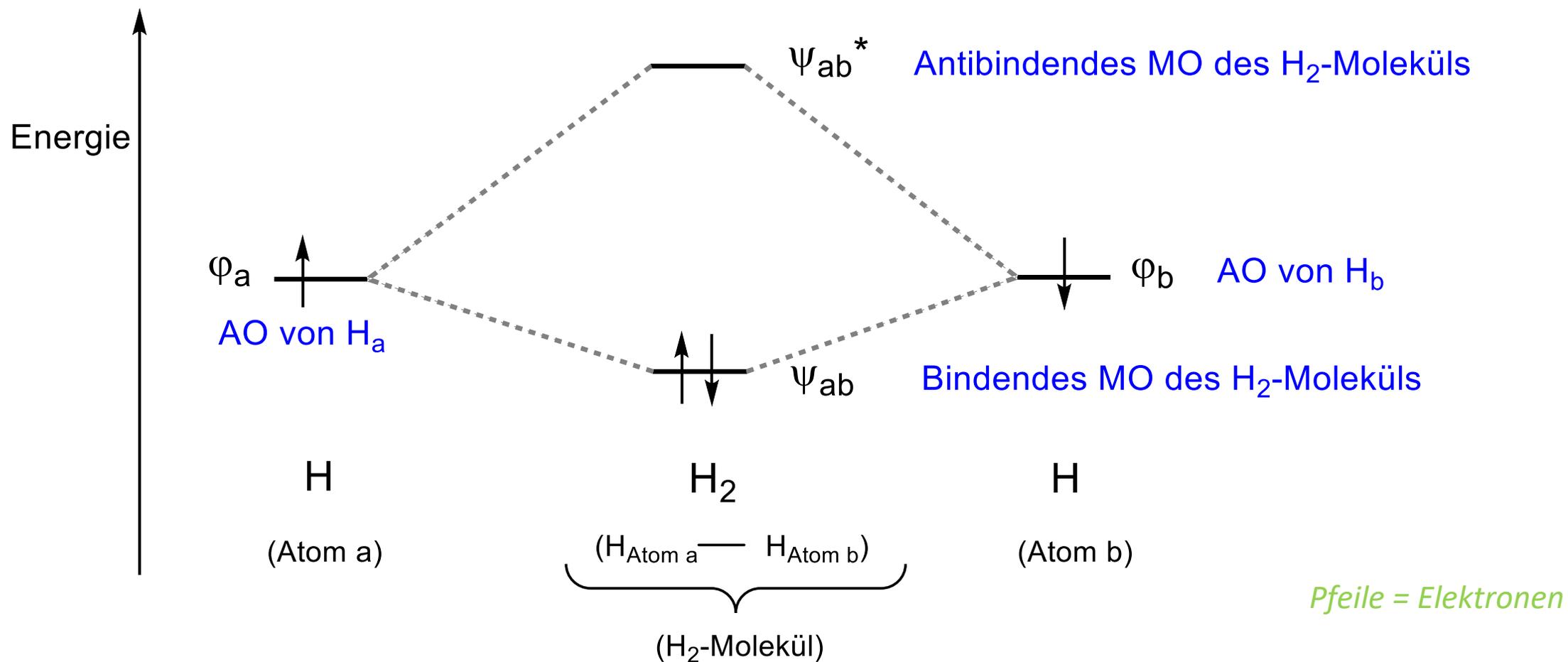
## Mathematische Betrachtung:

➤ „Sprache“ mit der das Verhalten von Elektronen beschrieben wird, ist: *Mathematik*

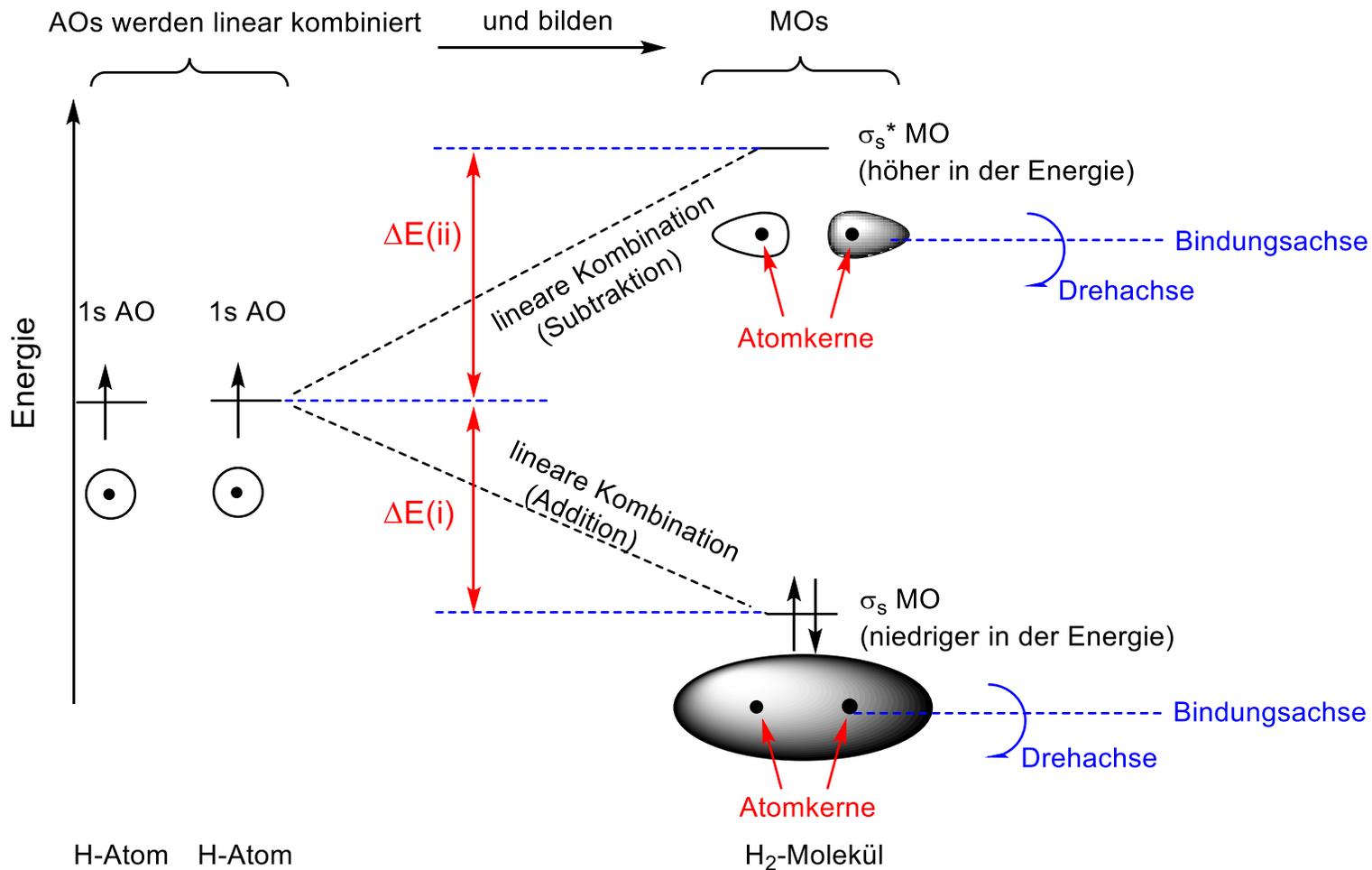


# Die Bildung des MO-Schemas für das H<sub>2</sub>-Molekül

## Molekülorbitaltheorie (MO)



# ..... und jetzt mit Orbital-Bildern statt Wellenfunktionen



$$\Delta E(ii) > \Delta E(i)$$

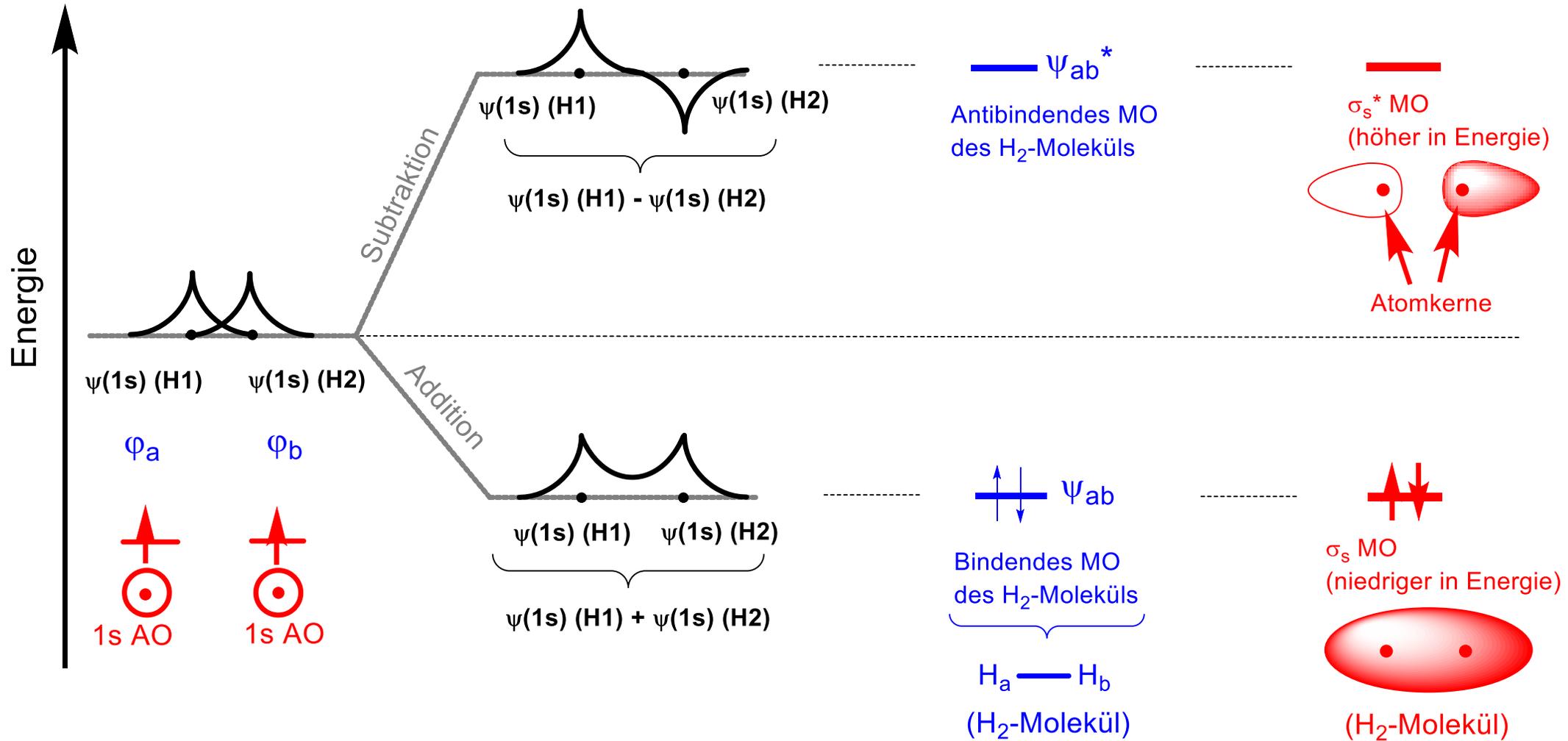


# Ein Vergleich dreier bildlicher Darstellungen der Bildung des H<sub>2</sub>-Moleküls

Bildliche Darstellung Nr. 1

Bildliche Darstellung Nr. 2

Bildliche Darstellung Nr. 3



# Wieso ist $\Delta E$ größer als $\Delta E$ ?

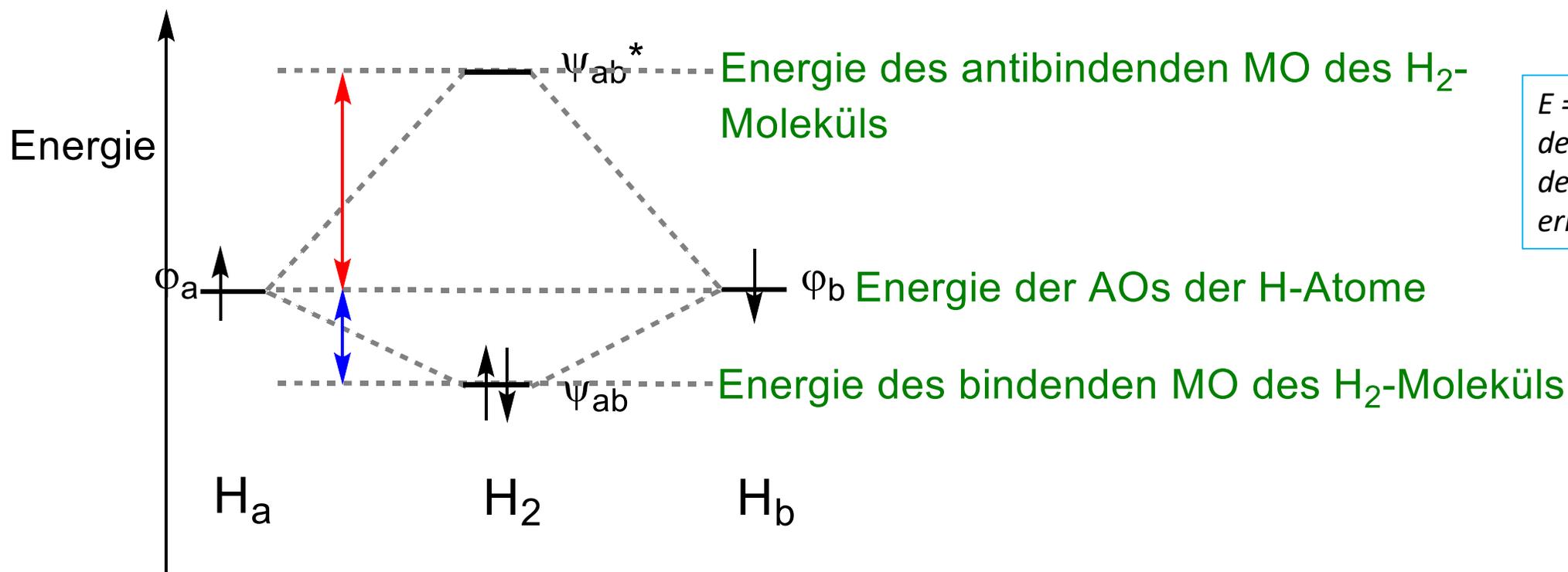
Wieso ist  $\Delta E$  größer als  $\Delta E$  ?

Schlechte Skizze ? Bedeutungslos ? Ausnahme ?

➤ wegen Überlappungsintegral  $S$

$$E = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

nur wenn  $S = 0$ ,  
ist  $\Delta E = \Delta E$



$E$  = Energiewert,  
der durch Lösung  
der Schrödinger-Gleichung  
erhalten wurde.

# Das Überlappungsintegral S

- Elektron-Elektron-Wechselwirkungen treten auf
- können nur mit der „Sprache“ der Quantenmechanik beschrieben werden

**Austauschintegral  $\beta$** : resultiert aus der Antisymmetrieforderung für die Wellenfunktion → math. Beschreibung → klassisch nicht interpretierbar

**Coulombintegral  $\alpha$** : Abstoßung von Elektronen

$$\alpha = \int \varphi_A^* \underline{H} \varphi_A d\tau$$

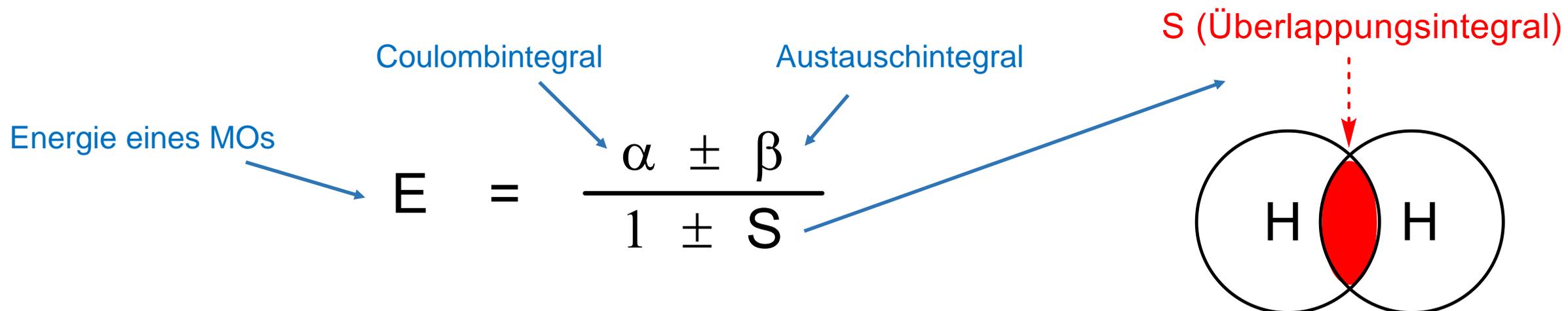
Coulomb-Integral

$$\beta = \int \varphi_A^* \underline{H} \varphi_B d\tau$$

Austausch-oder  
Resonanz- Integral

$$S = \int \varphi_A^* \varphi_B d\tau$$

Überlappungs-Integral



# Configuration Interaction

Mathematische Beschreibungen:

- mögliche Elektronenzustände können mittels verschiedener Methoden berechnet werden.
- „Verteilung“ und „Zuteilung“ der Elektronen über das Molekül bzw. zu den Bindungspartnern wird unterschiedlich berechnet

$$\psi^{\text{VB}} = \varphi_{\text{A}}(1) \varphi_{\text{B}}(2) + \varphi_{\text{B}}(1) \varphi_{\text{A}}(2) + \lambda \overbrace{[\varphi_{\text{A}}(1) \varphi_{\text{A}}(2) + \varphi_{\text{B}}(1) \varphi_{\text{B}}(2)]}^{\text{ionische Resonanz}}$$

$$\psi^{\text{MO}} = (\varphi_{\text{A}} + \varphi_{\text{B}})^1 \cdot (\varphi_{\text{A}} + \varphi_{\text{B}})^1 \quad \text{ohne CI}$$

$$= \varphi_{\text{A}} \varphi_{\text{B}} + \varphi_{\text{B}} \varphi_{\text{A}} + \underbrace{\varphi_{\text{A}} \varphi_{\text{A}} + \varphi_{\text{B}} \varphi_{\text{B}}}$$

berücksichtigt nicht genügend  $e^-$  – Korrelation  
 $\Rightarrow$  "falsche Dissoziation"  
 VB überschätzt  $e^-$  – Korrelation

$$\psi^{\text{MO, CI}} = (\varphi_{\text{A}} + \varphi_{\text{B}})^1 (\varphi_{\text{A}} + \varphi_{\text{B}})^1 + k [(\varphi_{\text{A}} - \varphi_{\text{B}})^1 \cdot (\varphi_{\text{A}} - \varphi_{\text{B}})^1]$$

$$= \psi_{\text{AB}}^{\text{b}}(1) \cdot \psi_{\text{AB}}^{\text{b}}(2) + k [\psi_{\text{AB}}^{\text{a}}(1) \cdot \psi_{\text{AB}}^{\text{a}}(2)]$$

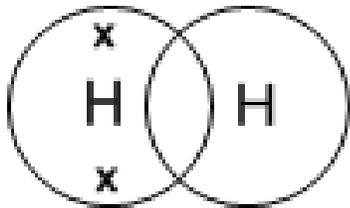
$$= (\psi_{\text{AB}}^{\text{b}})^2 + k (\psi_{\text{AB}}^{\text{a}})^2$$

# Configuration Interaction

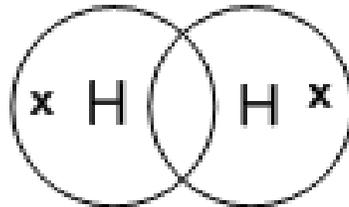
$$\psi^{\text{MO}} = [(\phi_a + \phi_b) \times (\phi_a + \phi_b)]$$

$$= \phi_a^2 + 2\phi_a\phi_b + \phi_b^2$$

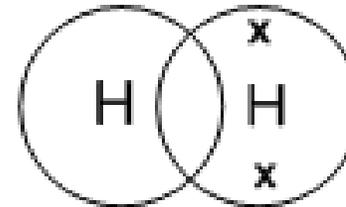
entspricht ionischer Struktur in der beide  $e^-$  am  $H_a$  lokalisiert sind



entspricht kovalenter Struktur in der ein  $e^-$  an jedem H-Atom lokalisiert ist



entspricht ionischer Struktur in der beide  $e^-$  am  $H_b$  lokalisiert sind

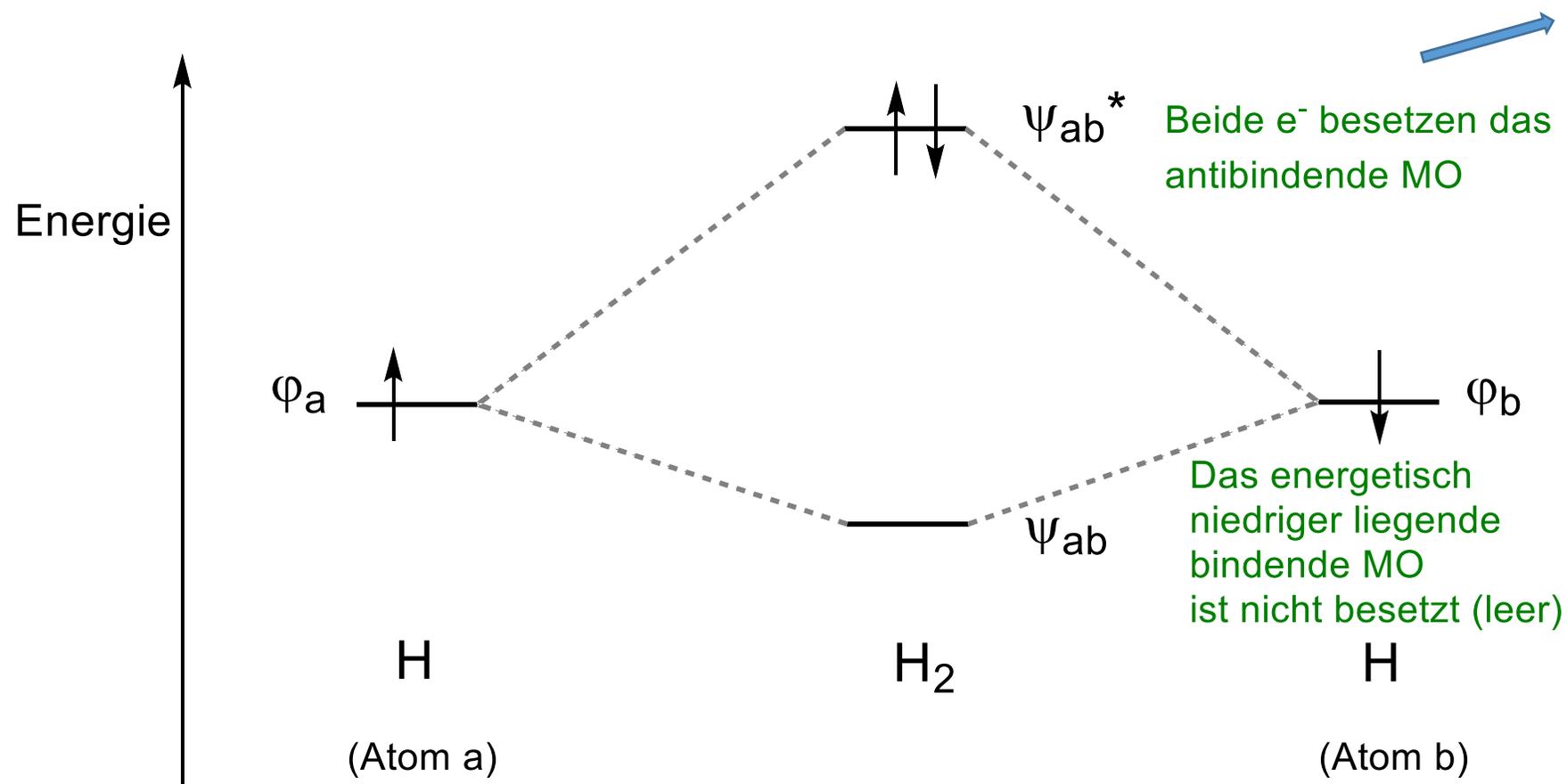


Dies würde bedeuten, dass 50% der  $\psi^{\text{MO}}$  Wellenfunktion einer ionischen Beschreibung entspricht !!??



# Configuration Interaction

Aber was ist Configuration Interaction (CI) :  $\psi^{\text{MO,CI}}$  ?



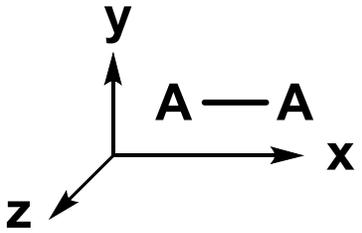
Dieser Zustand muss in der Berechnung auch berücksichtigt werden.

Ohne Berücksichtigung der "Configuration Interaction" wäre die MO-Beschreibung des  $\text{H}_2$ -Moleküls "zu ionisch"

→ CI wichtig für die Beschreibung des  $\text{H}_2$ -Moleküls



# Wie können AOs kombinieren, um $\sigma$ MOs zu bilden?



Diatomares Molekül, das entlang der x-Achse liegt  $\rightarrow \sigma$ -Symmetrie

*Addition*

AO

+

AO



MO

(i)

s

+

s



$\sigma_s$



oder



(ii)

s

+

$p_x$



$\sigma$



oder



(iii)

$p_x$

+

$p_x$



$\sigma_p$



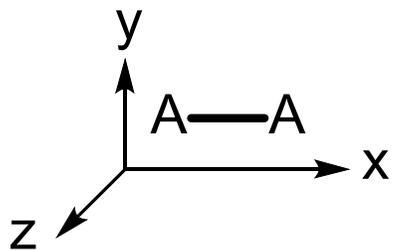
oder



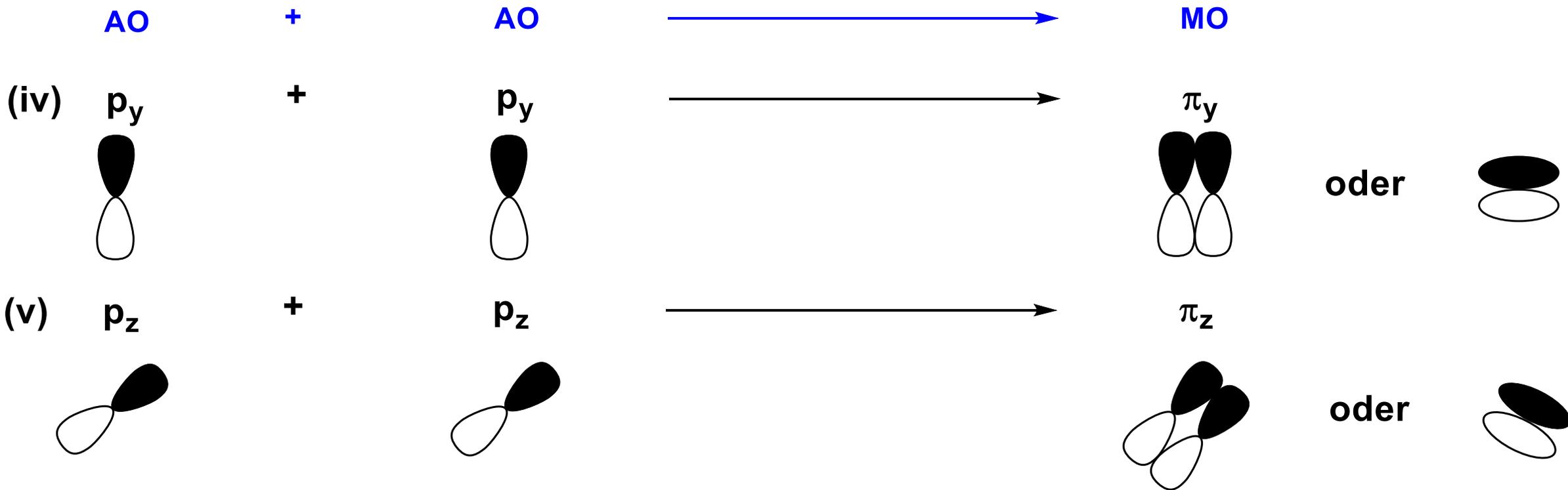
„Hantelteil“ schwarz und weiß bedeutet: unterschiedliche Vorzeichen des Orbitalteils + oder -  
 $\rightarrow$  Kombination gleicher Vorzeichen bedeutet Addition und somit Bildung eines bindenden MOs  
 $\rightarrow$  Kombination ungleicher Vorzeichen bedeutet Subtraktion und somit Bildung eines antibindenden MOs



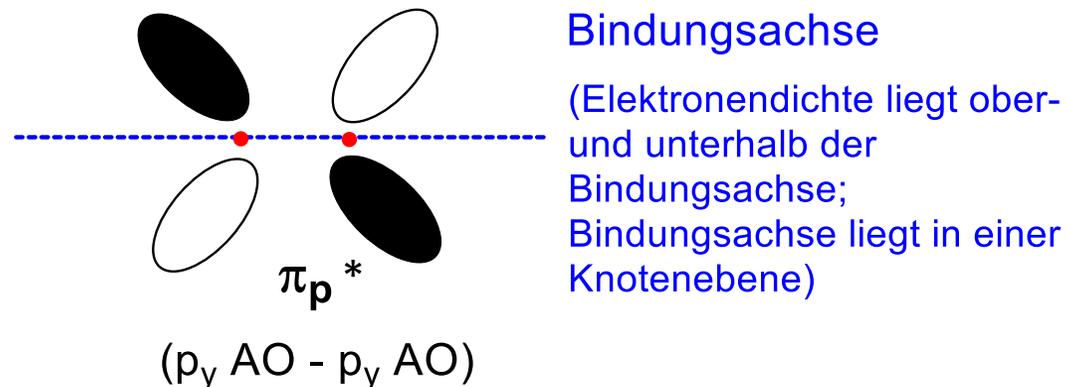
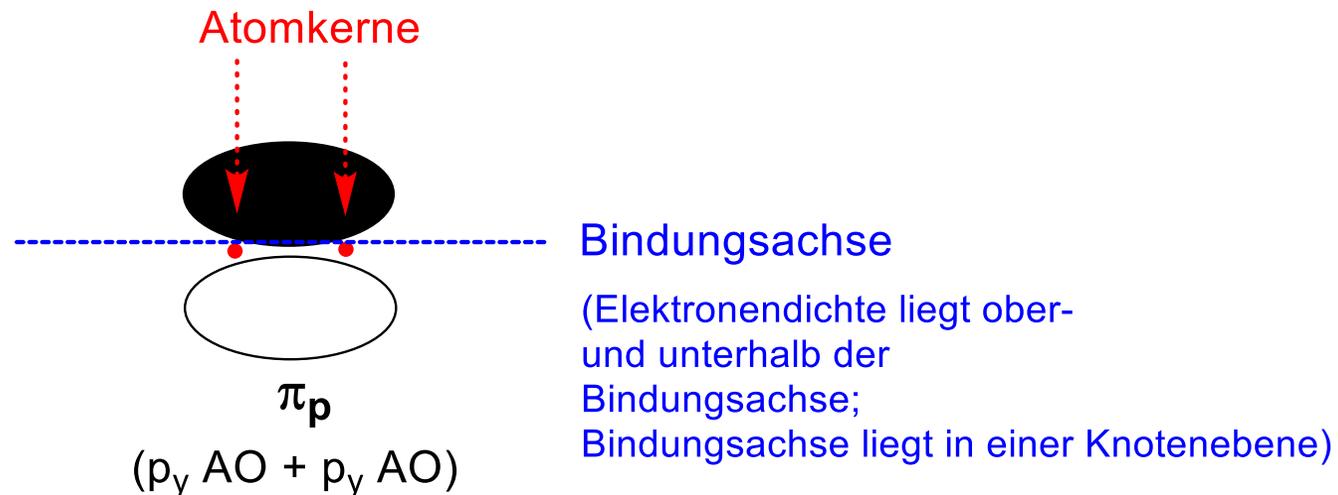
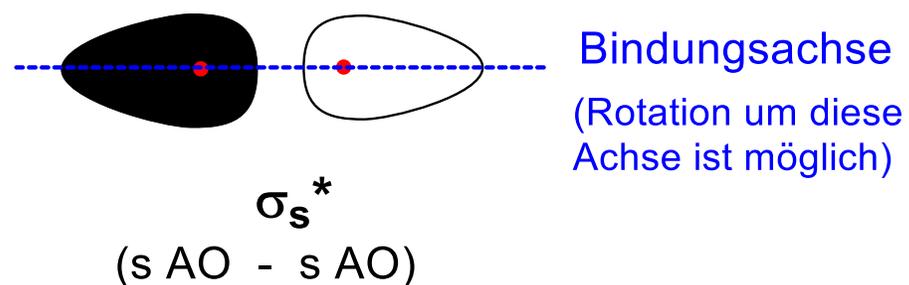
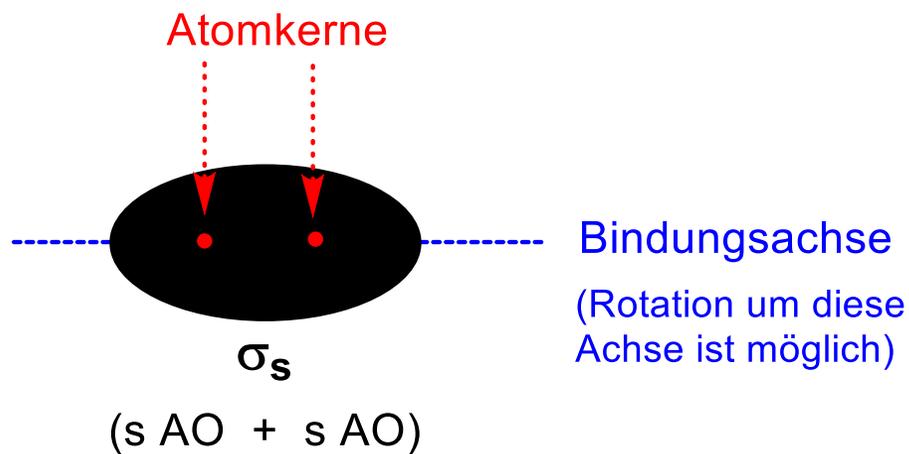
# Wie können AOs kombinieren, um $\pi$ MOs zu bilden?



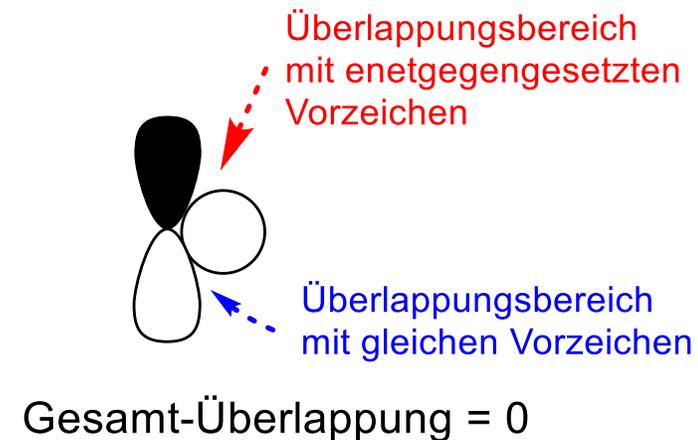
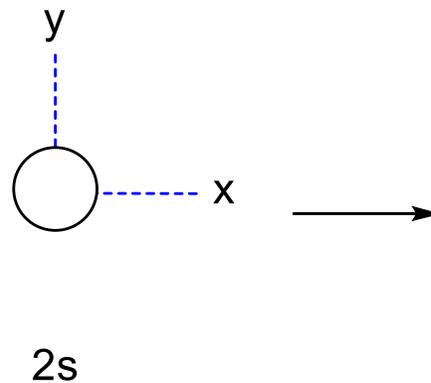
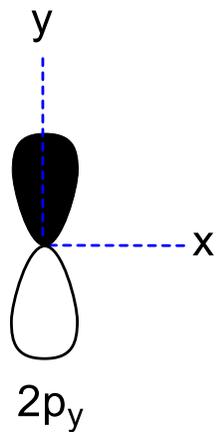
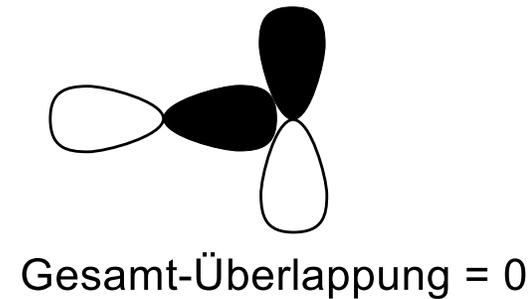
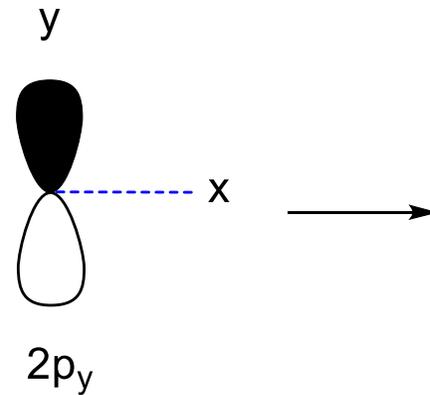
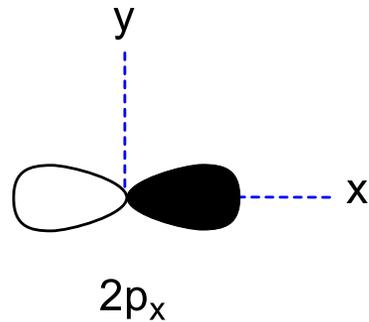
Diatomares Molekül, das entlang der x-Achse liegt  $\rightarrow \pi$ -Symmetrie



# Der Unterschied zwischen $\sigma$ - und $\pi$ -MOs



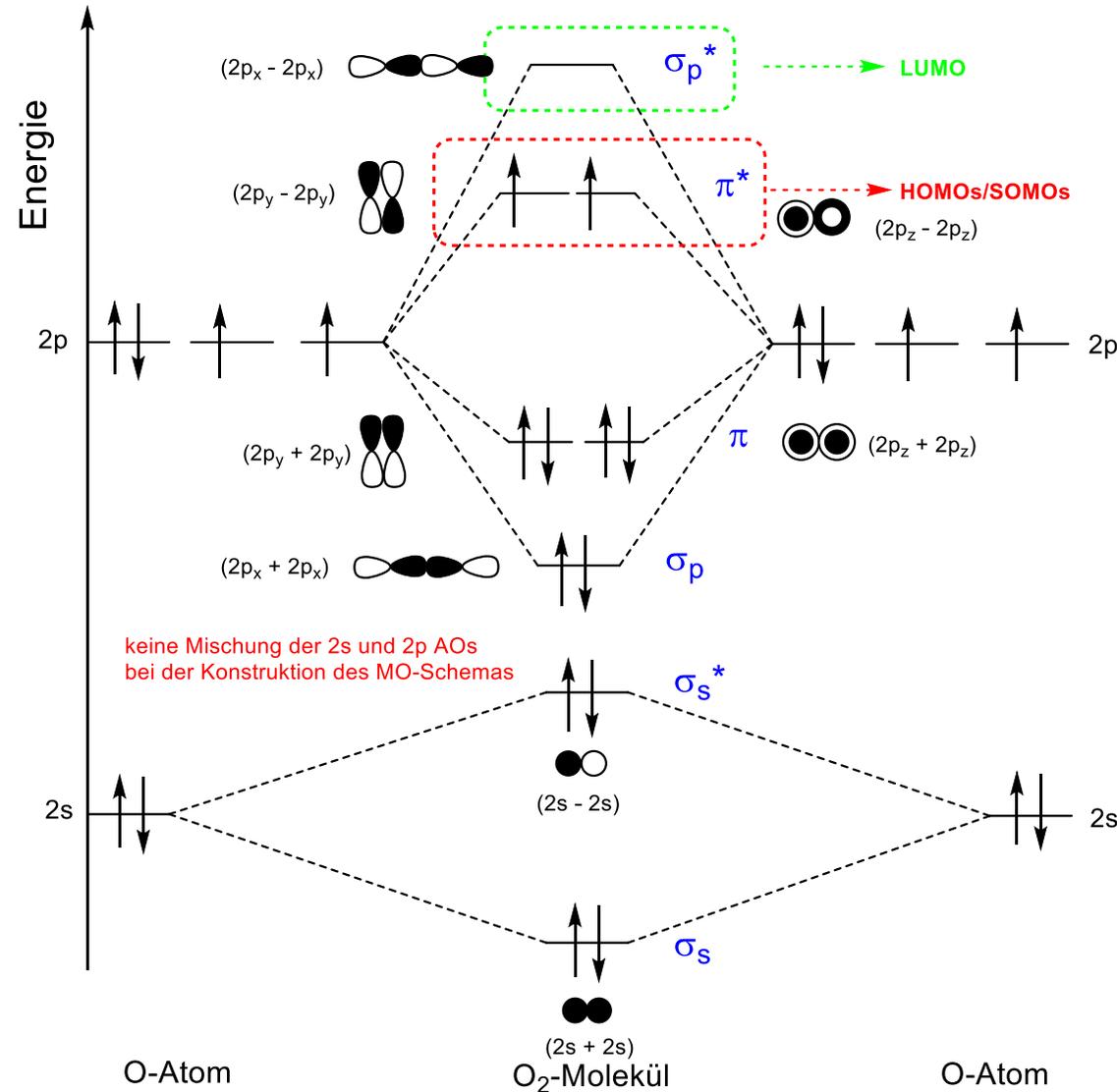
# Wie entstehen nichtbindende MOs?





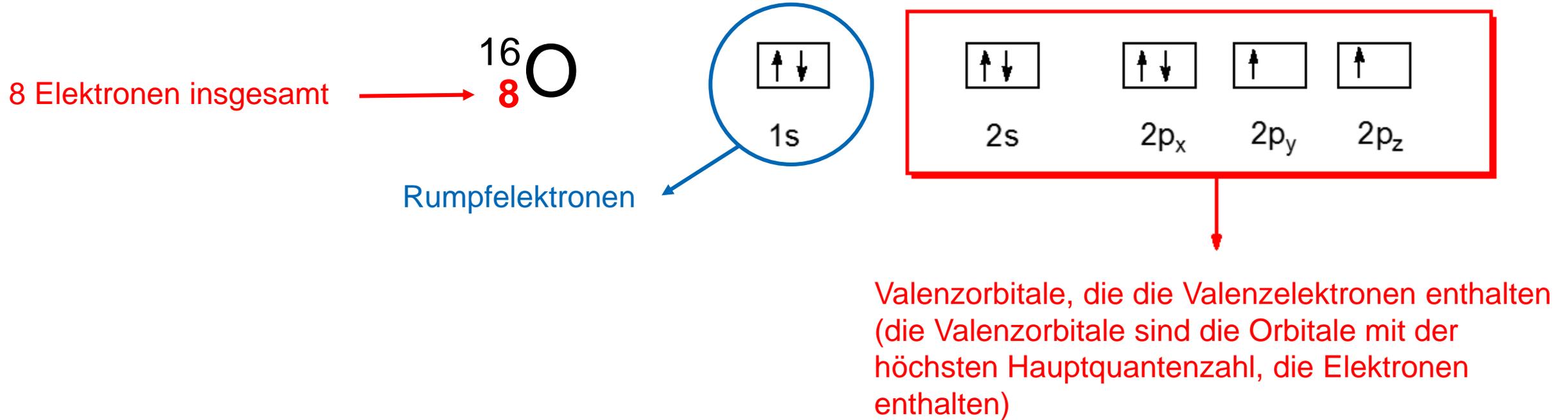
# Das MO-Schema des O<sub>2</sub>-Moleküls

## 1. Beispiel: O<sub>2</sub>





# Valenzelektronen und Rumpfelektronen



$$\text{Bindungsordnung} = \frac{\text{Zahl der } e^- \text{ in bindenden MOs} - \text{Zahl der } e^- \text{ in antibindenden MOs}}{\text{Gesamtzahl der benötigten } e^-, \text{ um die Atome (die miteinander verbunden sein sollen) durch Einfachbindungen zu verbinden}}$$

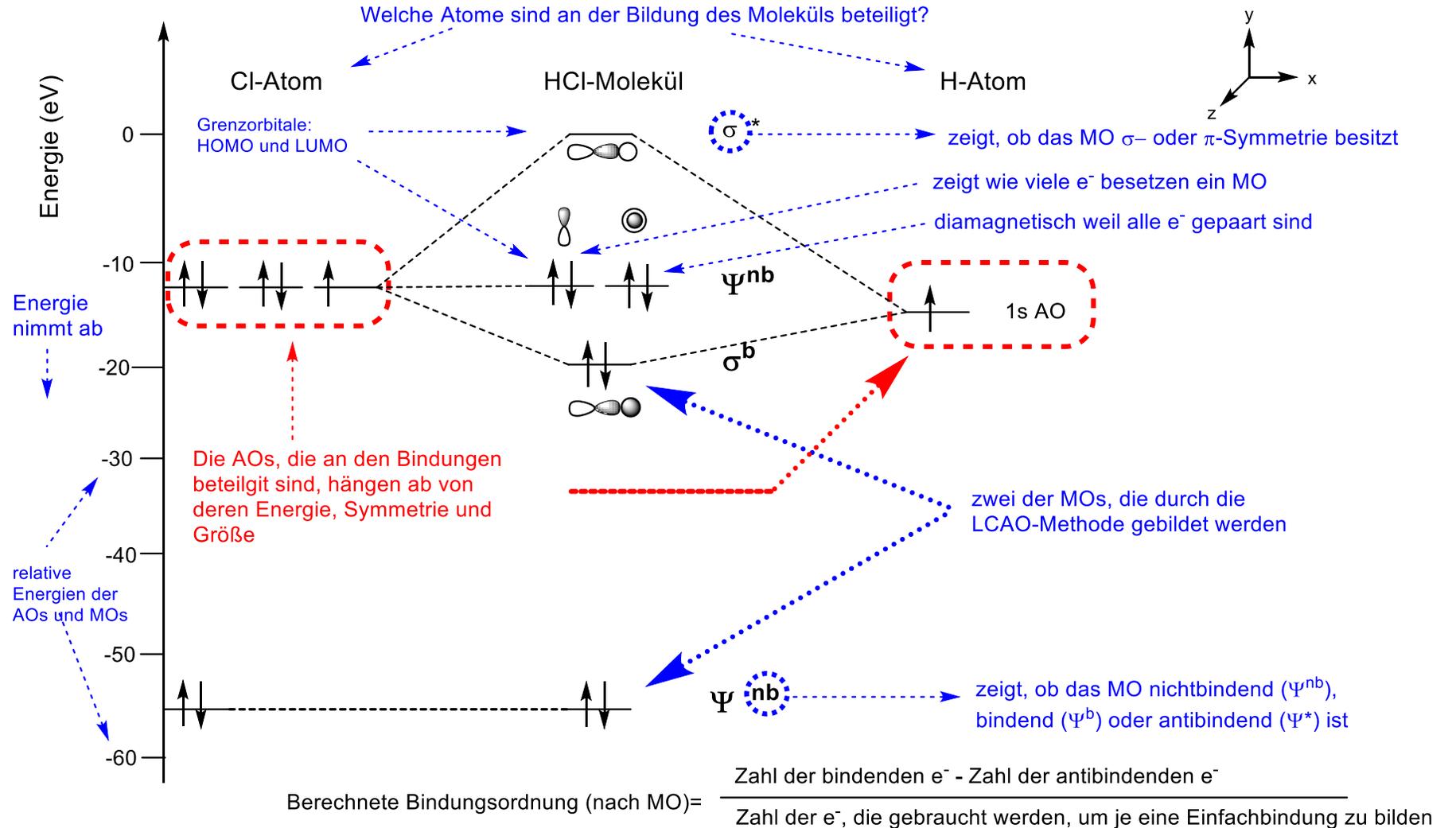
# Welche Informationen sehen wir in einem MO-Schema?

## 2. Beispiel: HCl

LCAO: linear combination of atomic orbitals

HOMO: highest occupied molecular orbital

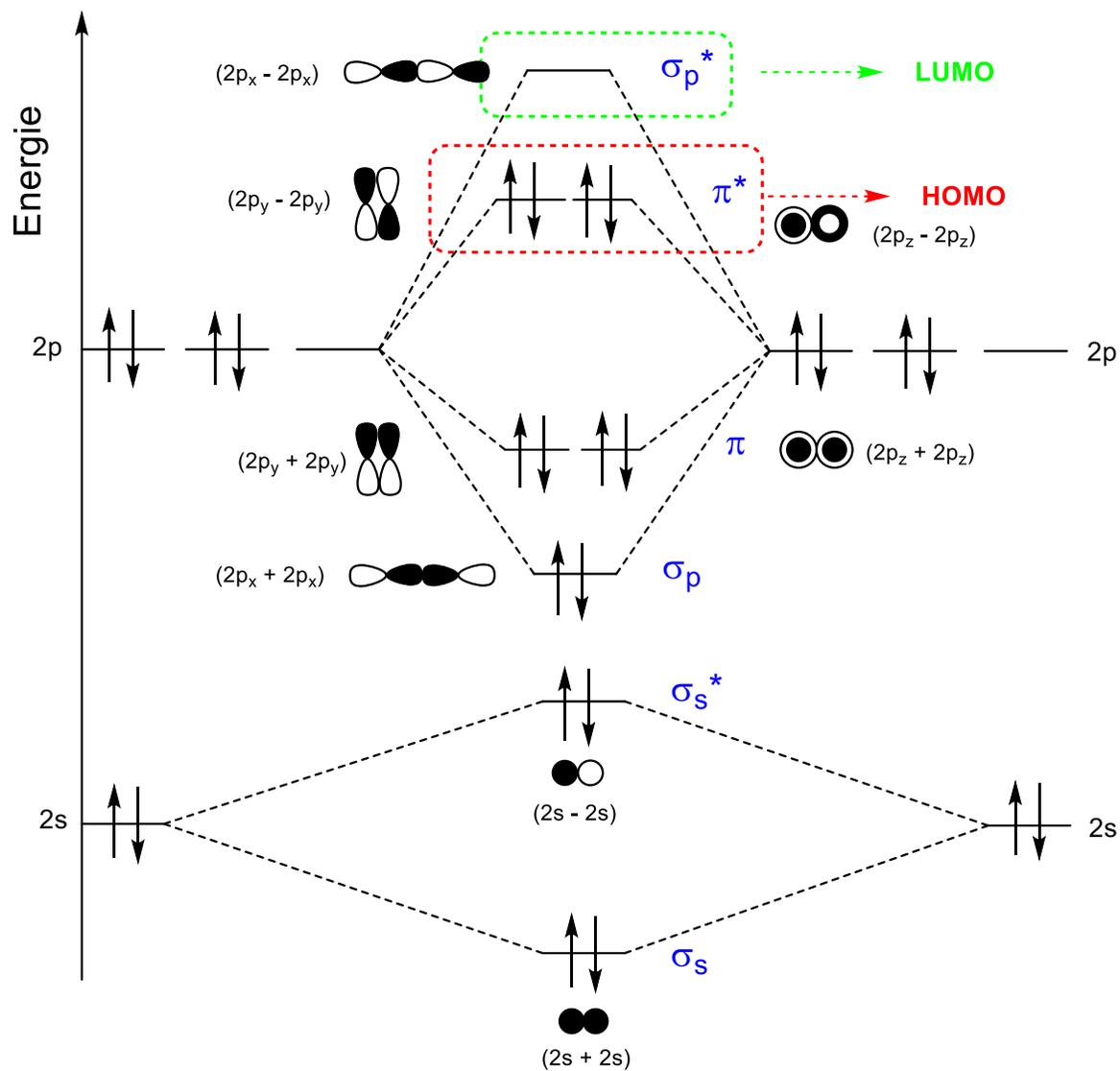
LUMO: lowest unoccupied molecular orbital



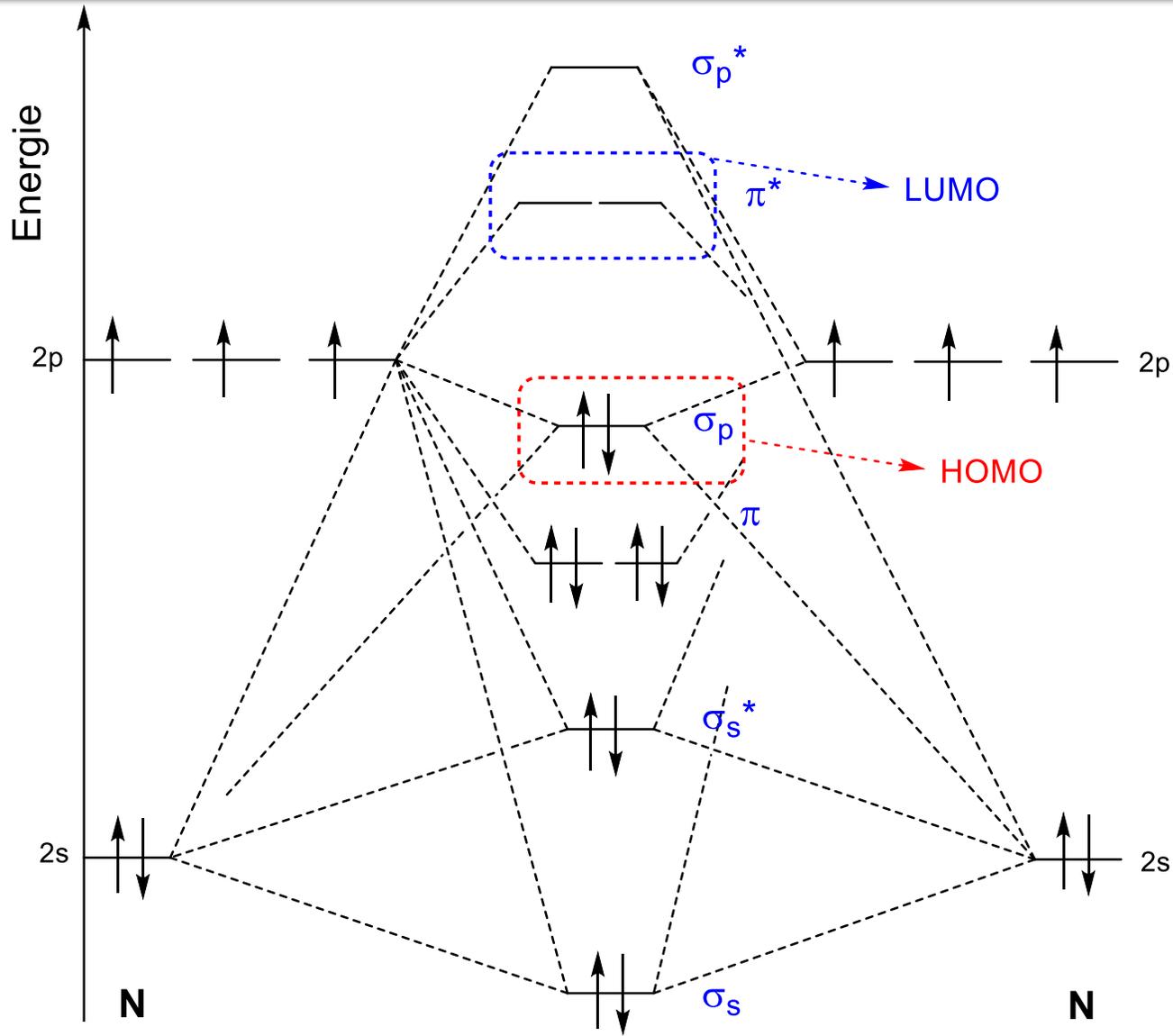
$$\text{Berechnete Bindungsordnung} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

# Das MO-Schema des F<sub>2</sub>-Moleküls

## 3. Beispiel: F<sub>2</sub>



# Das MO-Schema des N<sub>2</sub>-Moleküls



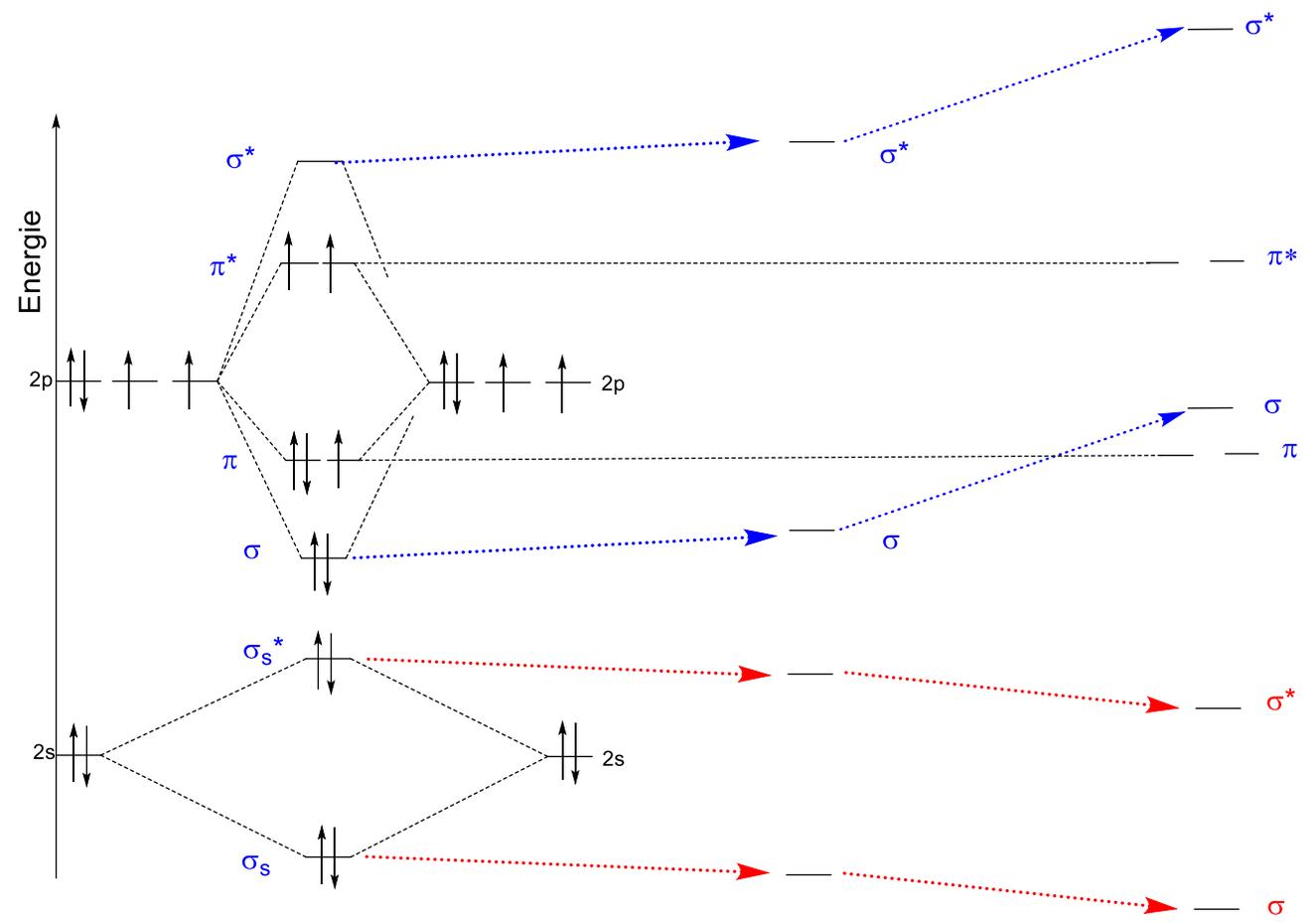
## 4. Beispiel: N<sub>2</sub>

Welche MOs sind von dem s/p-Mischen der AOs betroffen ?

- \* Alle  $\sigma$  MOs weisen s- und p-AO Beiträge auf, aber nicht die  $\pi$ -MOs.
- \* Die  $\pi$ -MOs sind nur aus p-AOs aufgebaut



# Die Mischung der s- und p-AOs in dem MO-Schema von N<sub>2</sub>



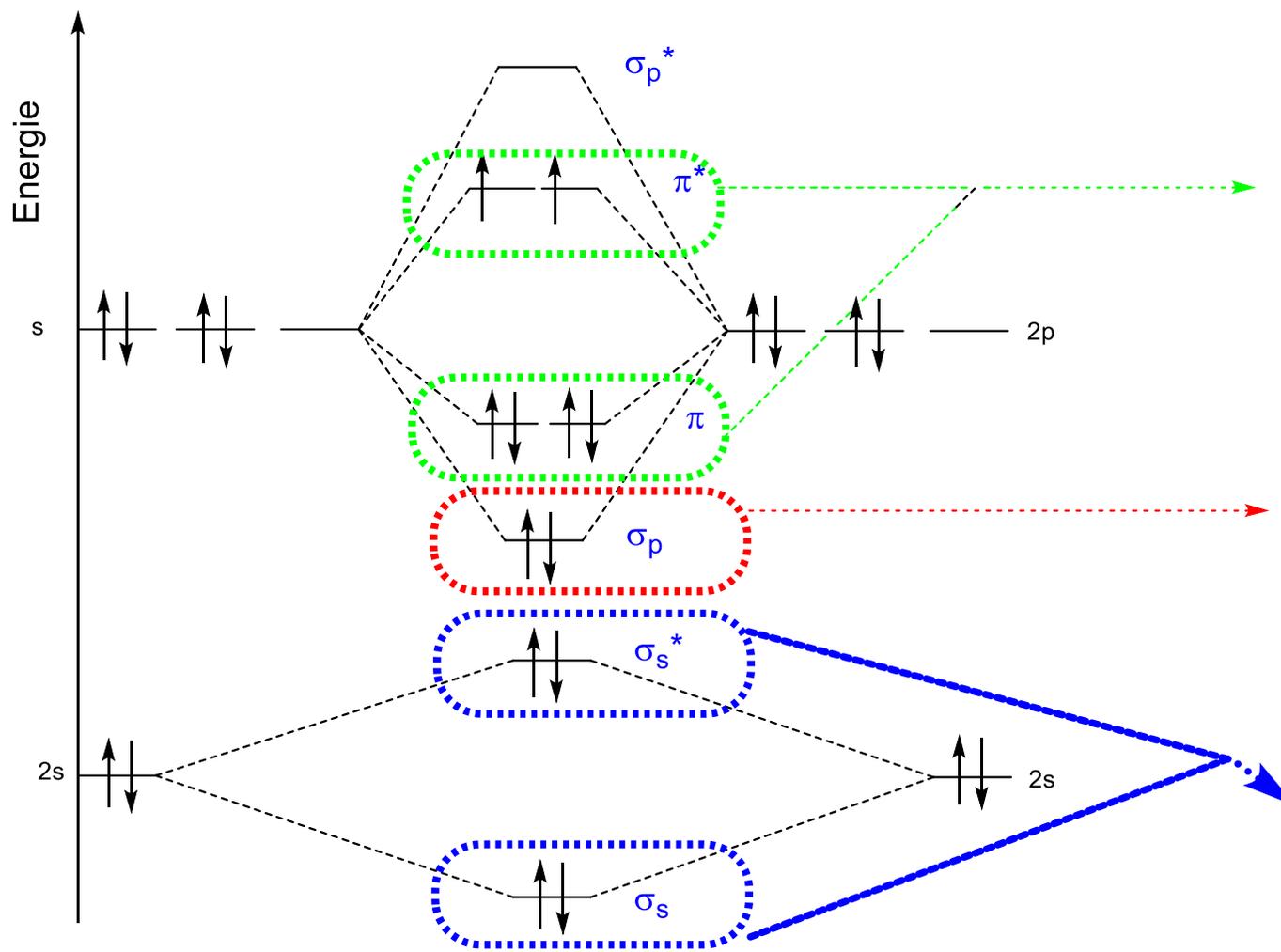
kein s/p-Mischen der AOs,  
nur reine Überlappung von  
entweder 2s oder 2p AOs

O<sub>2</sub> MO-Schema: fast  
'reine' Überlappung der  
2s oder 2p AOs

N<sub>2</sub> MO-Schema :  
Mischung der 2s und 2p AOs;  
keine 'reine' s und s bzw. p und p  
Überlappung



# Herleiten der O<sub>2</sub> Grundzustands-Lewis-Struktur aus dem MO-Schema



**Schritt 3**

Beide  $\pi_p$  MOs sind jeweils durch 2 e<sup>-</sup> mit entgegengesetztem Spin besetzt, aber die entsprechenden  $\pi_p^*$  MOs sind mit nur jeweils 1 e<sup>-</sup> besetzt. Deswegen ist nur 1 e<sup>-</sup> pro  $\pi_p$  MO ein bindendes e<sup>-</sup> und das andere e<sup>-</sup> in dem  $\pi_p$  MO ist das Gegenstück zu dem e<sup>-</sup> mit gleichem Spin, welches das  $\pi_p^*$  MO besetzt. Hieraus resultieren zwei nichtbindende e<sup>-</sup>, aber sie sind kein nichtbindendes Elektronenpaar, weil sie zwei unterschiedliche MOs besetzen und gleichen Spin haben.



**Schritt 2**

Ein vollbesetztes  $\sigma_p$  MO (enthält 2 e<sup>-</sup> mit gegengesetzten Spins); Weil es kein vollbesetztes  $\sigma_p^*$  MO als Gegenstück gibt, entspricht dieses e<sup>-</sup> Paar einer  $\sigma$ -Bindung.



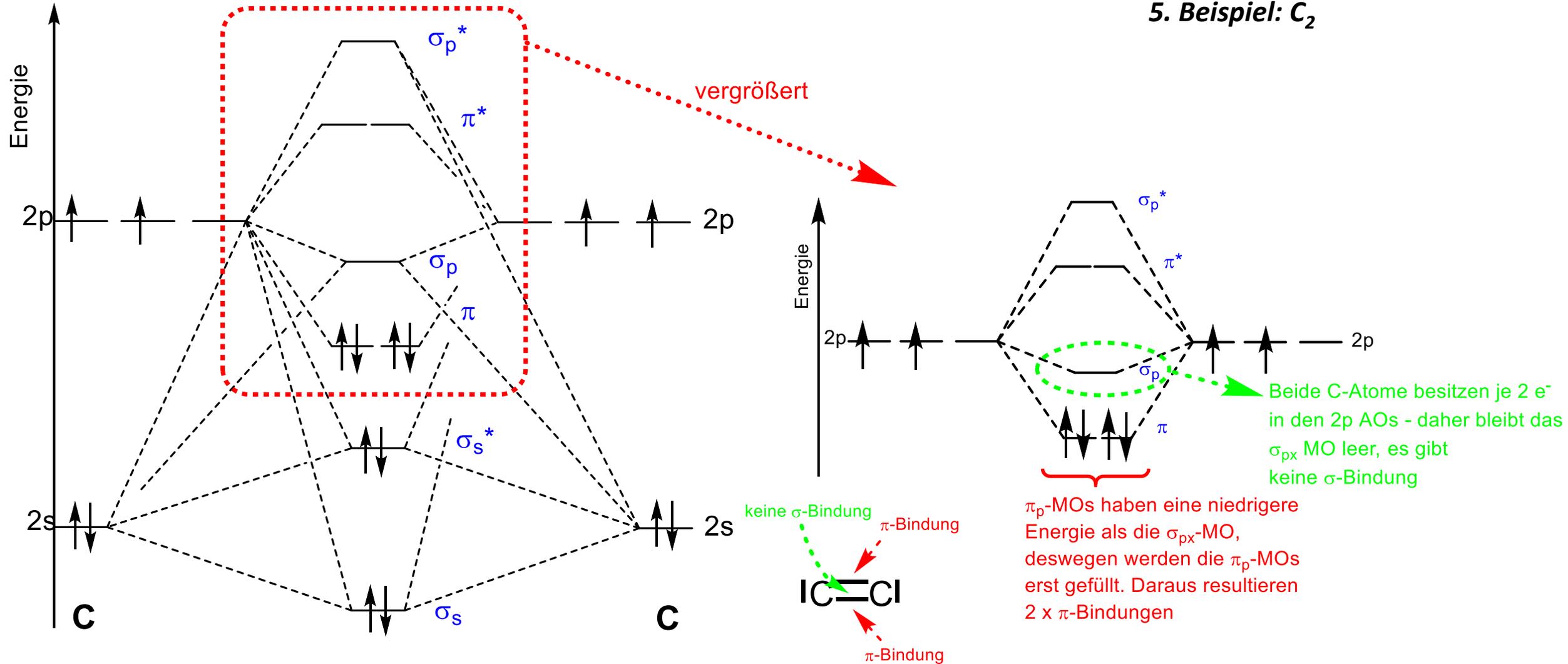
**Schritt 1**

2 e<sup>-</sup> in  $\sigma_s$  (vollbesetzt) und 2 e<sup>-</sup> in  $\sigma_s^*$  (vollbesetzt) entsprechen zwei nichtbindenden Elektronenpaaren (freie Elektronenpaare). Ein freies  $\sigma$ -Elektronenpaar pro Atom



# Das C<sub>2</sub>-Molekül: Ein Diatom mit zwei π-Bindungen und keiner σ-Bindung

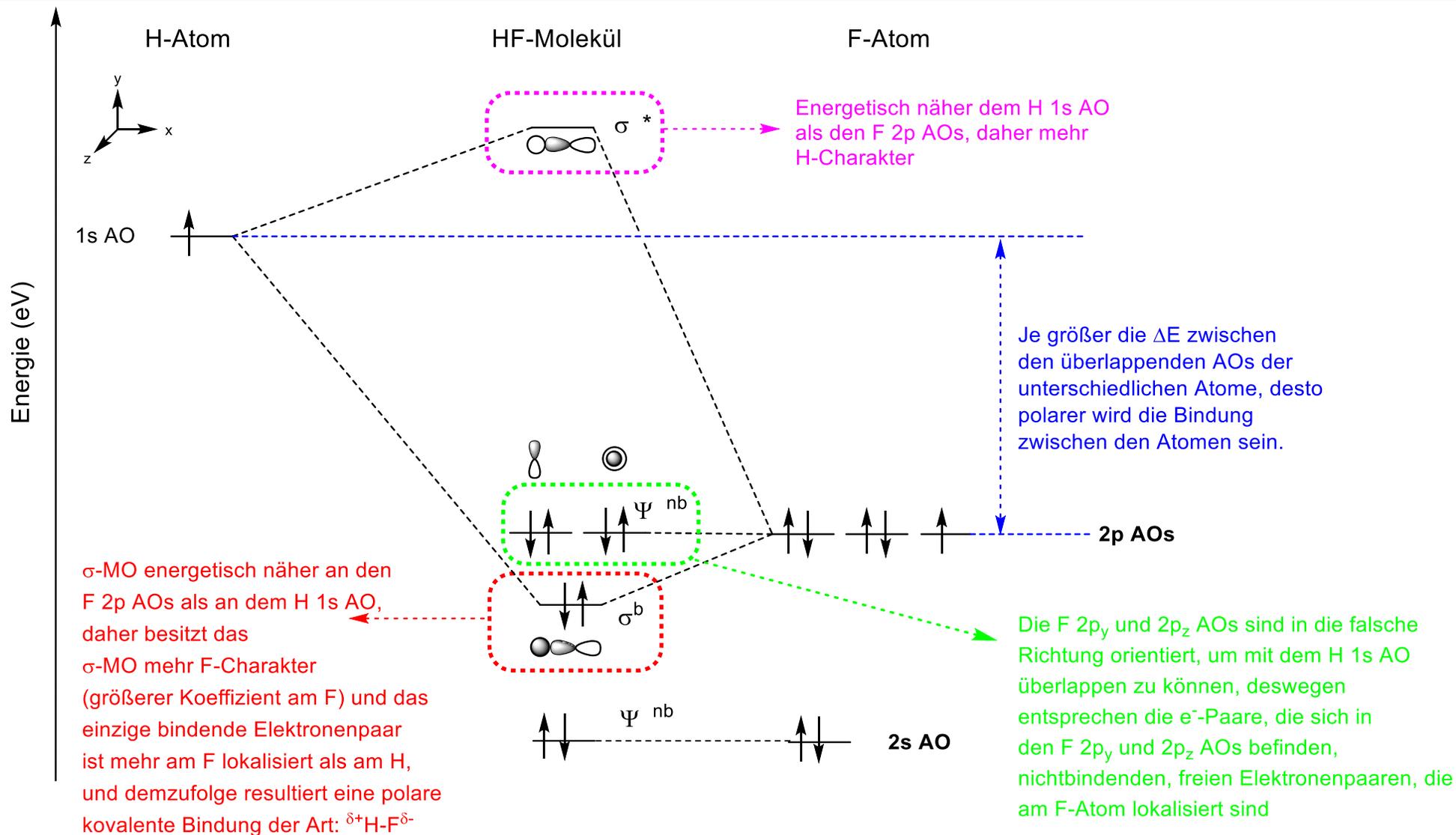
## 5. Beispiel: C<sub>2</sub>





# Das MO-Schema des HF-Moleküls

## 6. Beispiel: HF



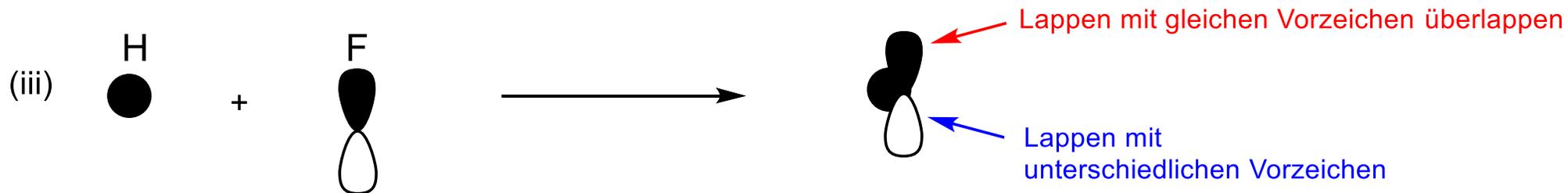
# Wieso gibt es nichtbindende Kombinationen im HF-Molekül?

- (i) Keine Überlappung zwischen den H 1s und F 2s AOs aufgrund des Unterschiedes der Energie dieser beiden AOs, der zu groß ist für eine effektive Überlappung.



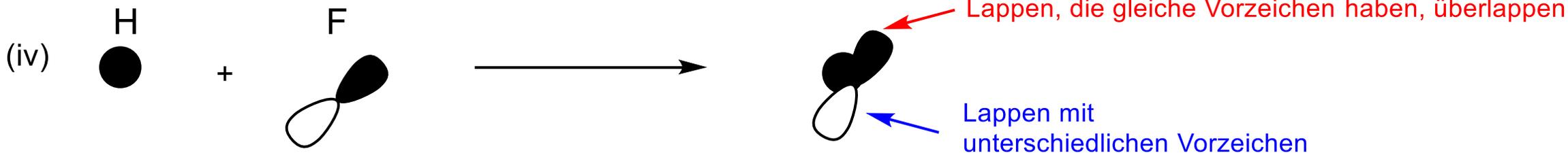
Das F  $2p_x$  AO besitzt die richtige Symmetrie, um mit dem H 1s AO überlappen zu können

Nur Lappen mit gleichen Vorzeichen überlappen.  
Die Bindungselektronendichte liegt entlang der H-F-Bindungsachse, daher  $\sigma^b$

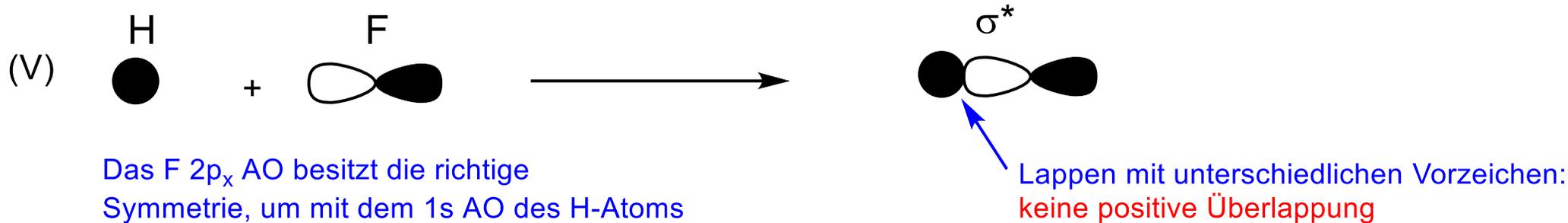


Die Größe des Überlappungsbereiches von Lappen mit den gleichen Vorzeichen ist gleich der Größe des Überlappungsbereiches von Lappen mit entgegengesetzten Vorzeichen und deswegen entsteht eine Gesamtüberlappung von null - entspricht einer nichtbindenden Kombination.

# Wieso gibt es nichtbindende Kombinationen im HF-Molekül?



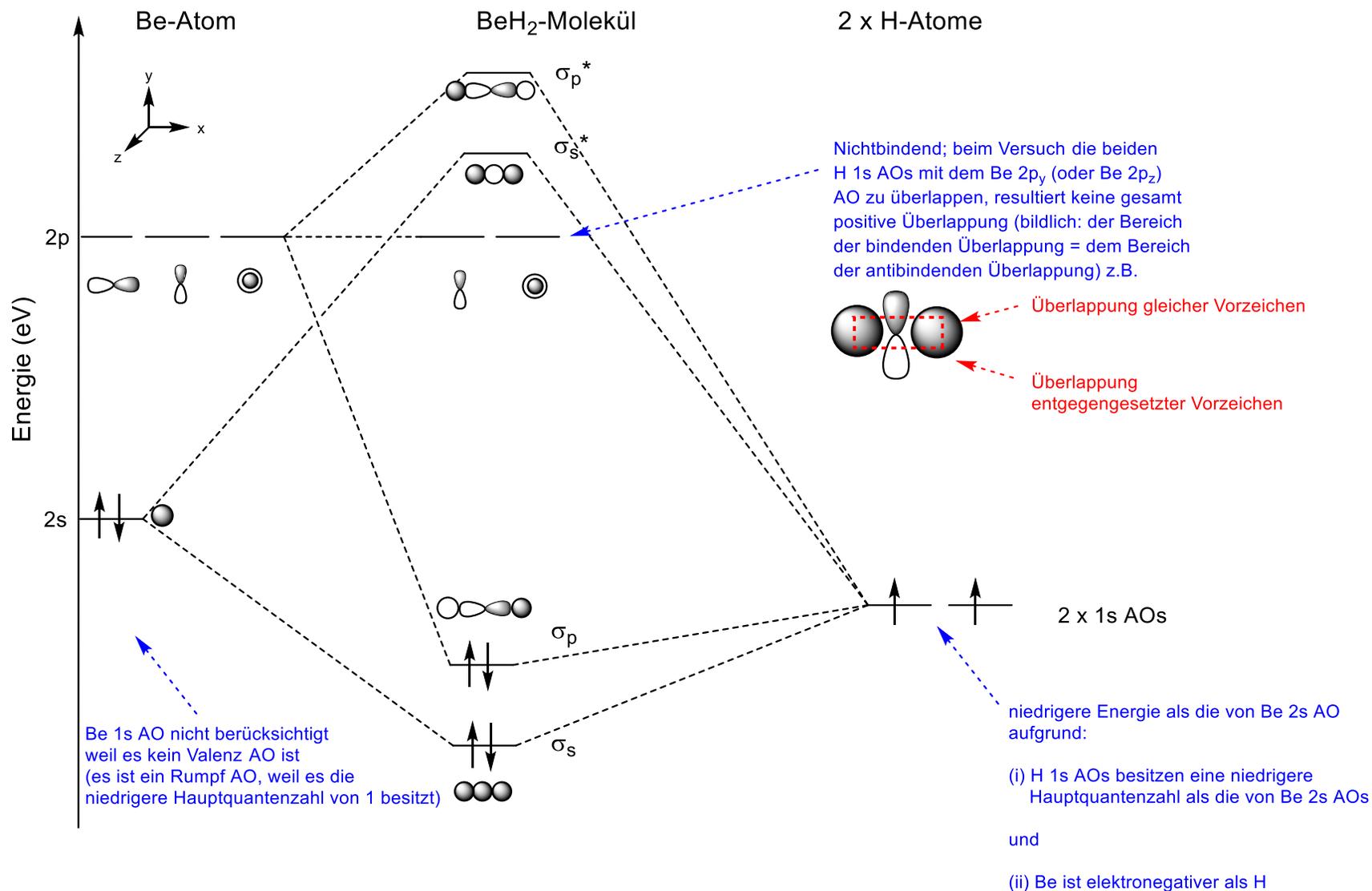
Die Größe des Überlappungsbereiches von Lappen mit gleichem Vorzeichen ist gleich der Größe des Überlappungsbereiches von Lappen mit unterschiedlichem Vorzeichen, und deswegen entsteht eine Gesamtüberlappung von null - entspricht einer nichtbindenden Kombination.



Das F  $2p_x$  AO besitzt die richtige Symmetrie, um mit dem  $1s$  AO des H-Atoms überlappen zu können

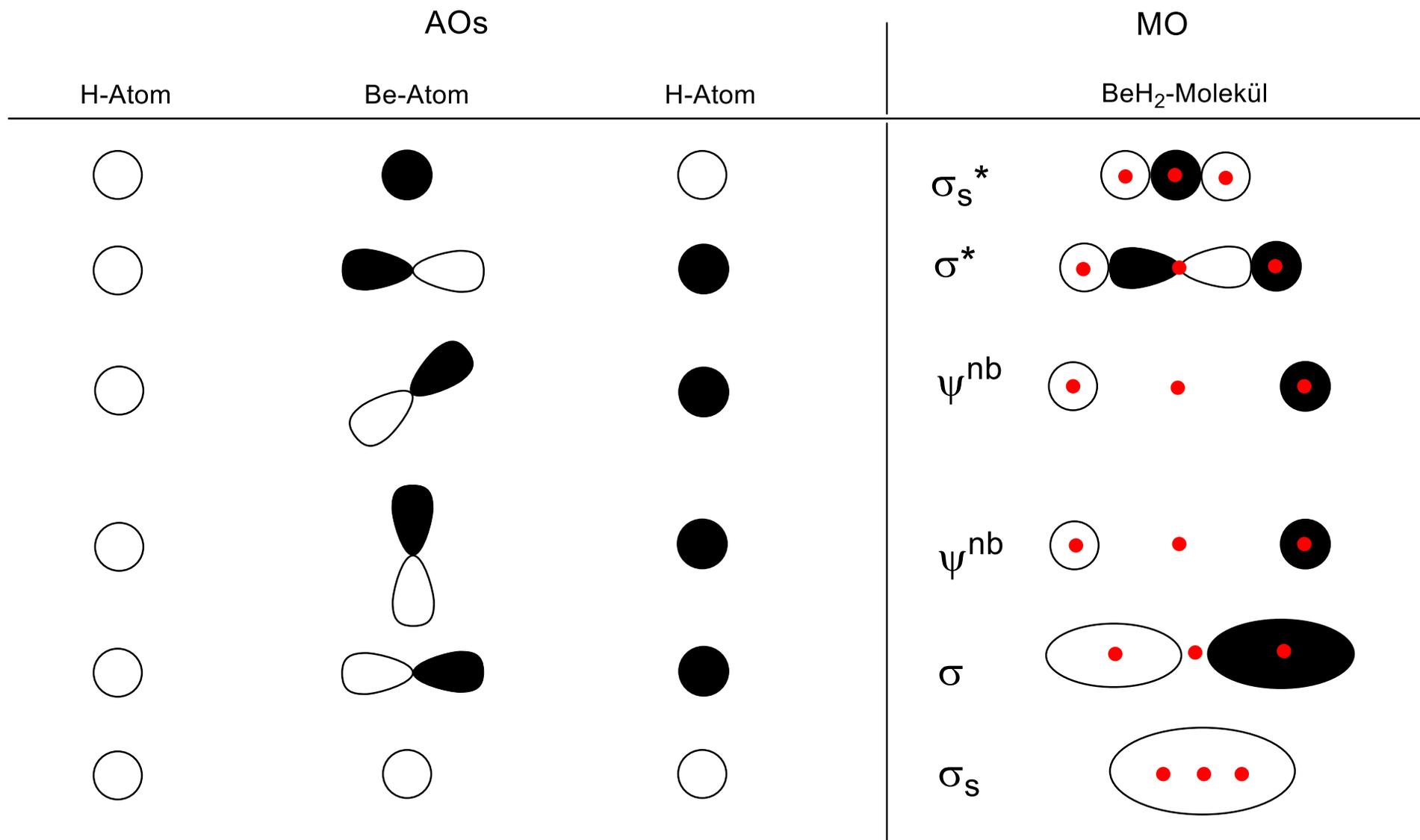
Keine positive Überlappung (nur Lappen mit entgegengesetztem Vorzeichen), daher entspricht dies einem  $\sigma^*$ -MO

# Das MO-Schema von BeH<sub>2</sub>

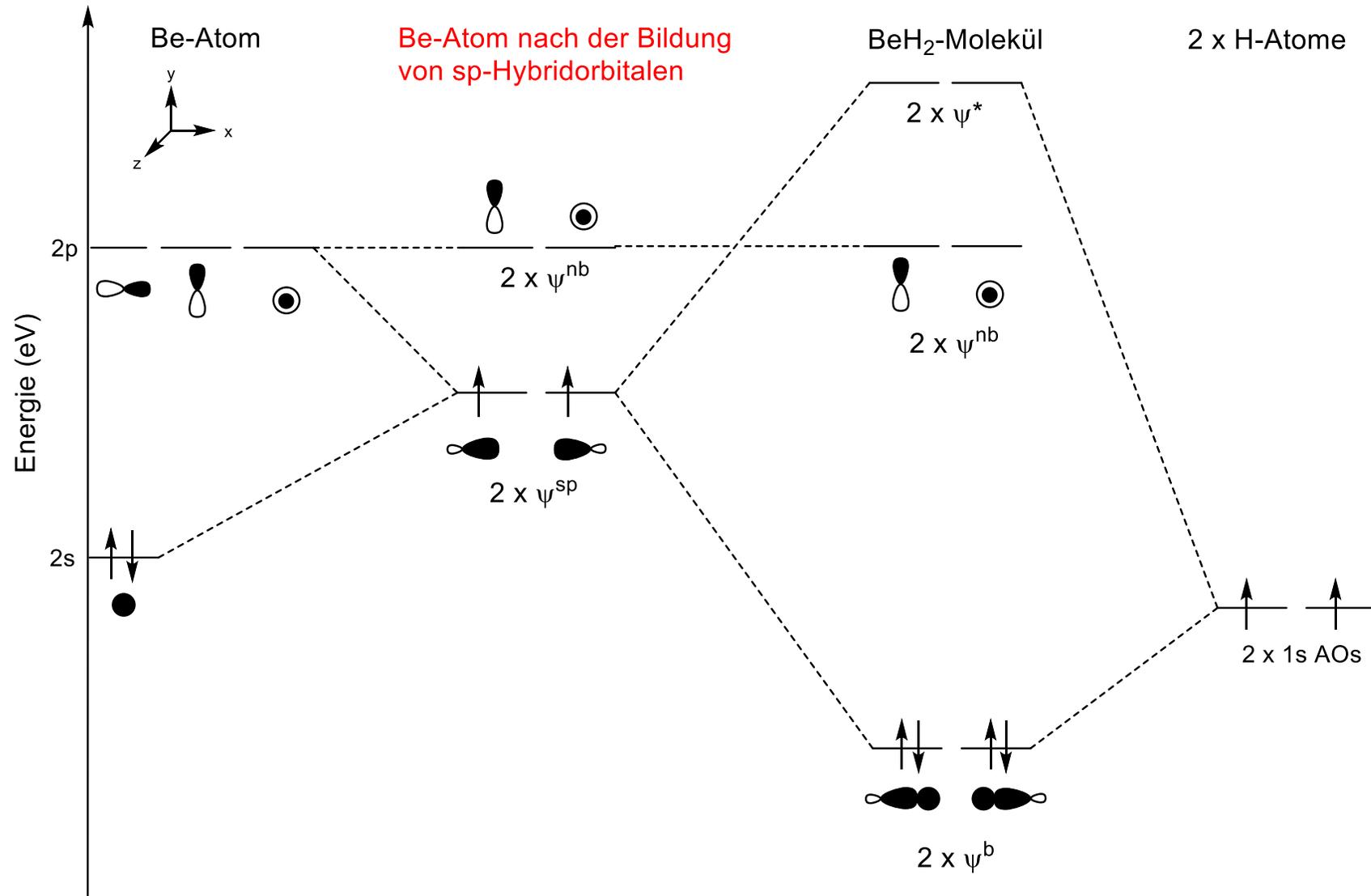




# Die Bildung der MOs in BeH<sub>2</sub>

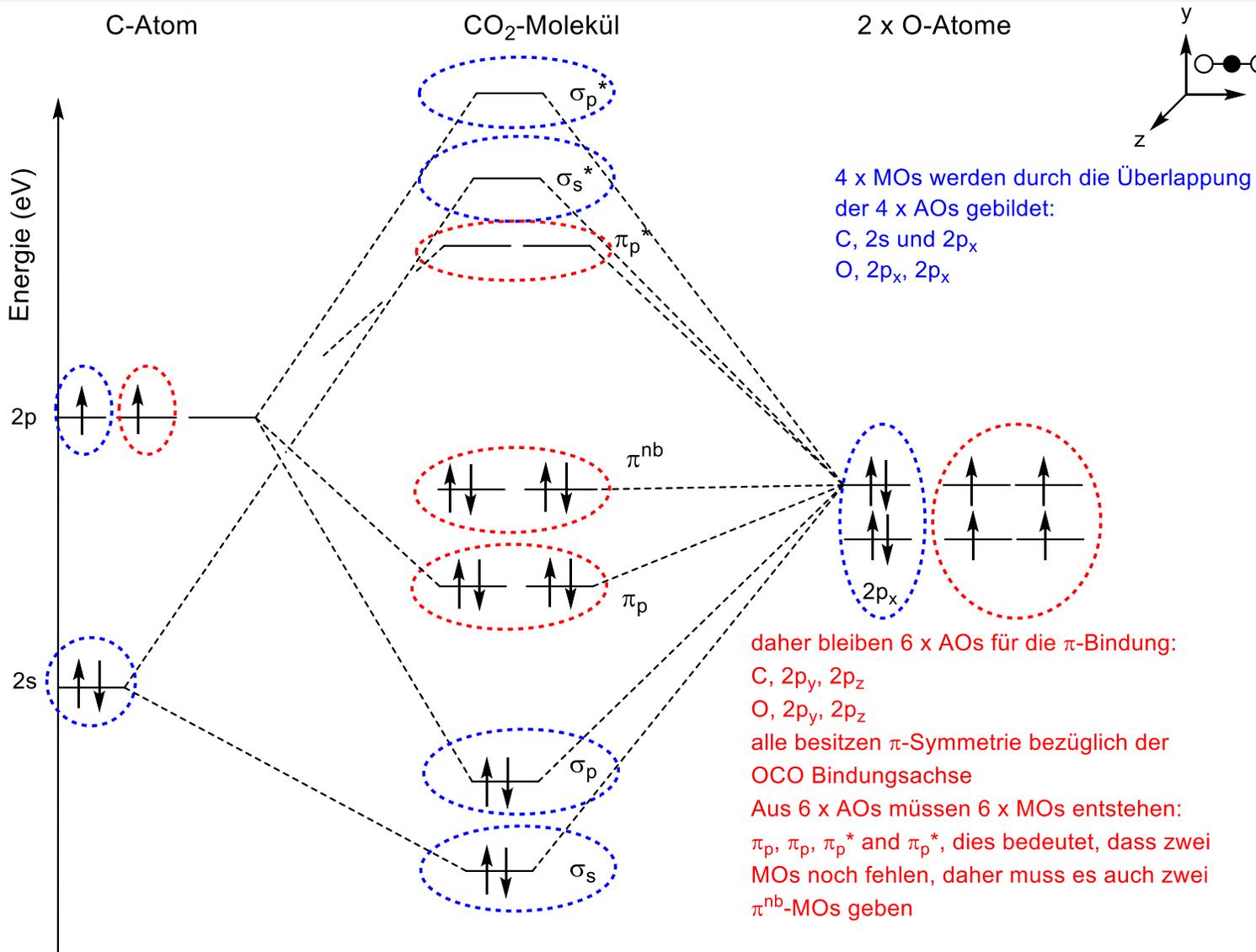


# BeH<sub>2</sub> und Hybridisierung



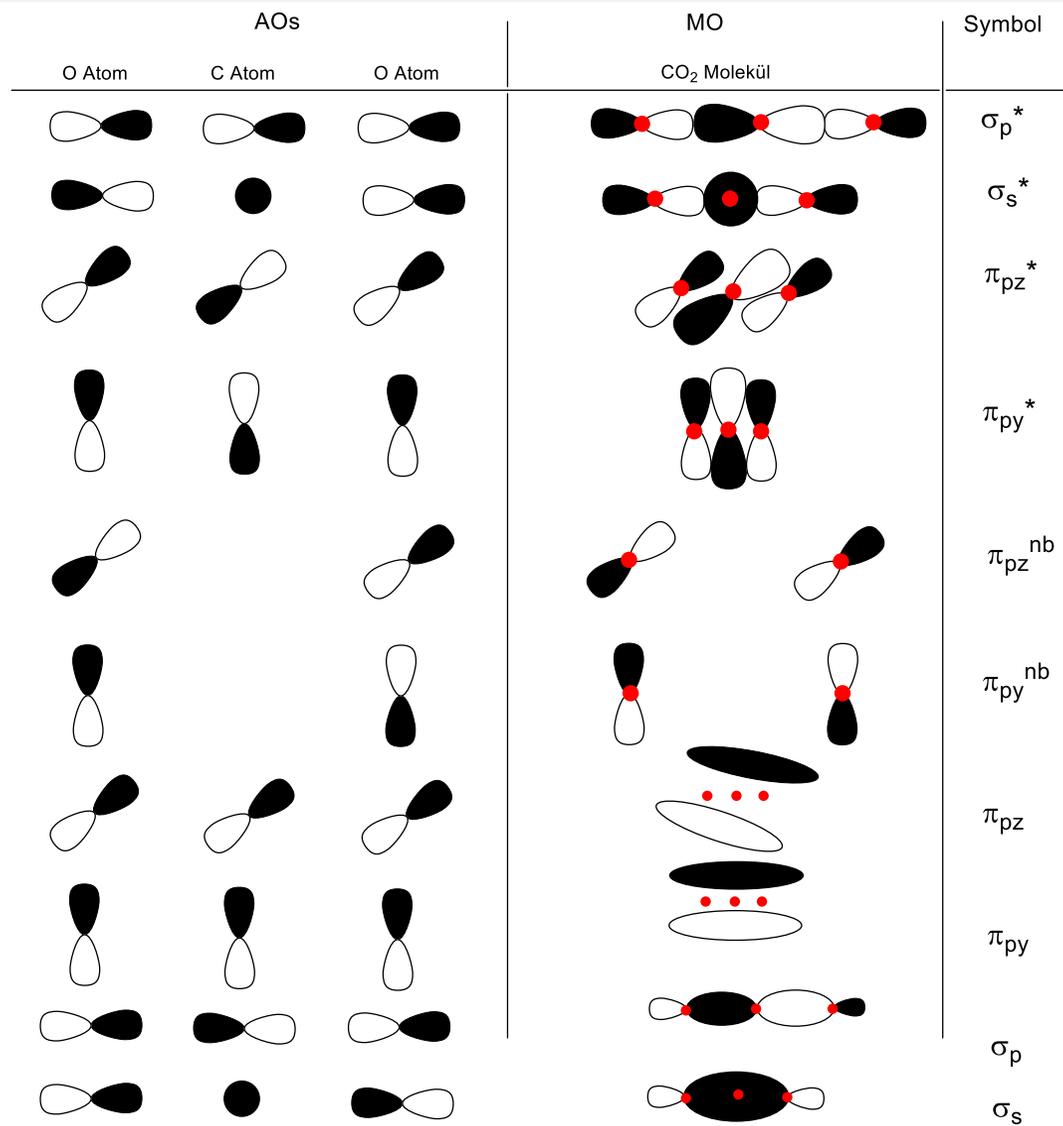


# Das MO-Schema des CO<sub>2</sub>-Moleküls

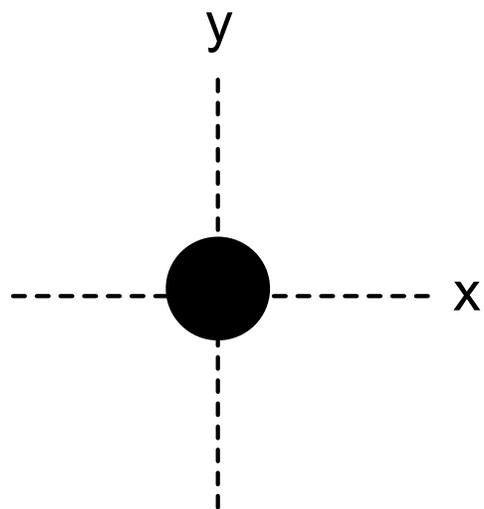




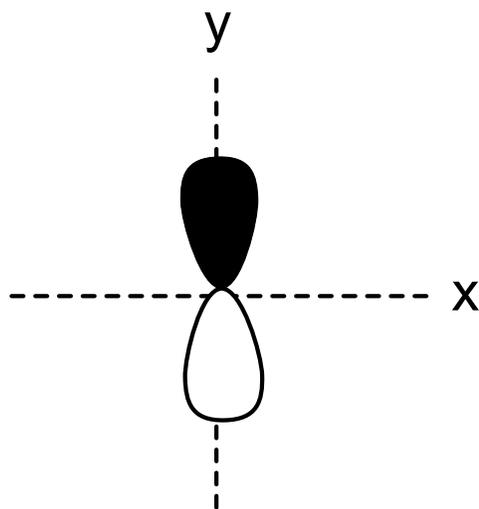
# Die Bildung der MOs des CO<sub>2</sub>-Moleküls



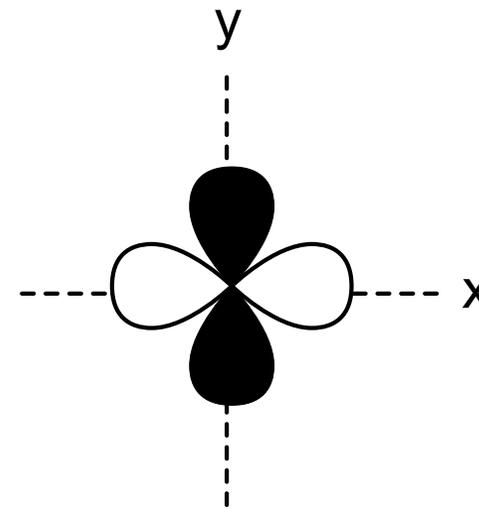
# Was sind gerade und ungerade AOs und MOs?



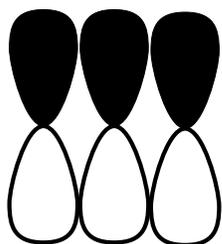
s AO ist gerade (g)



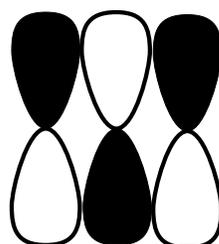
p AO ist ungerade (u)



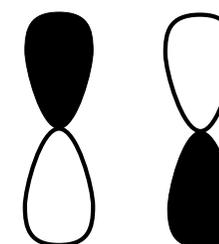
d AO ist gerade (g)



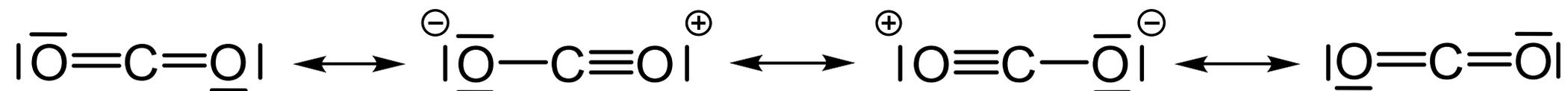
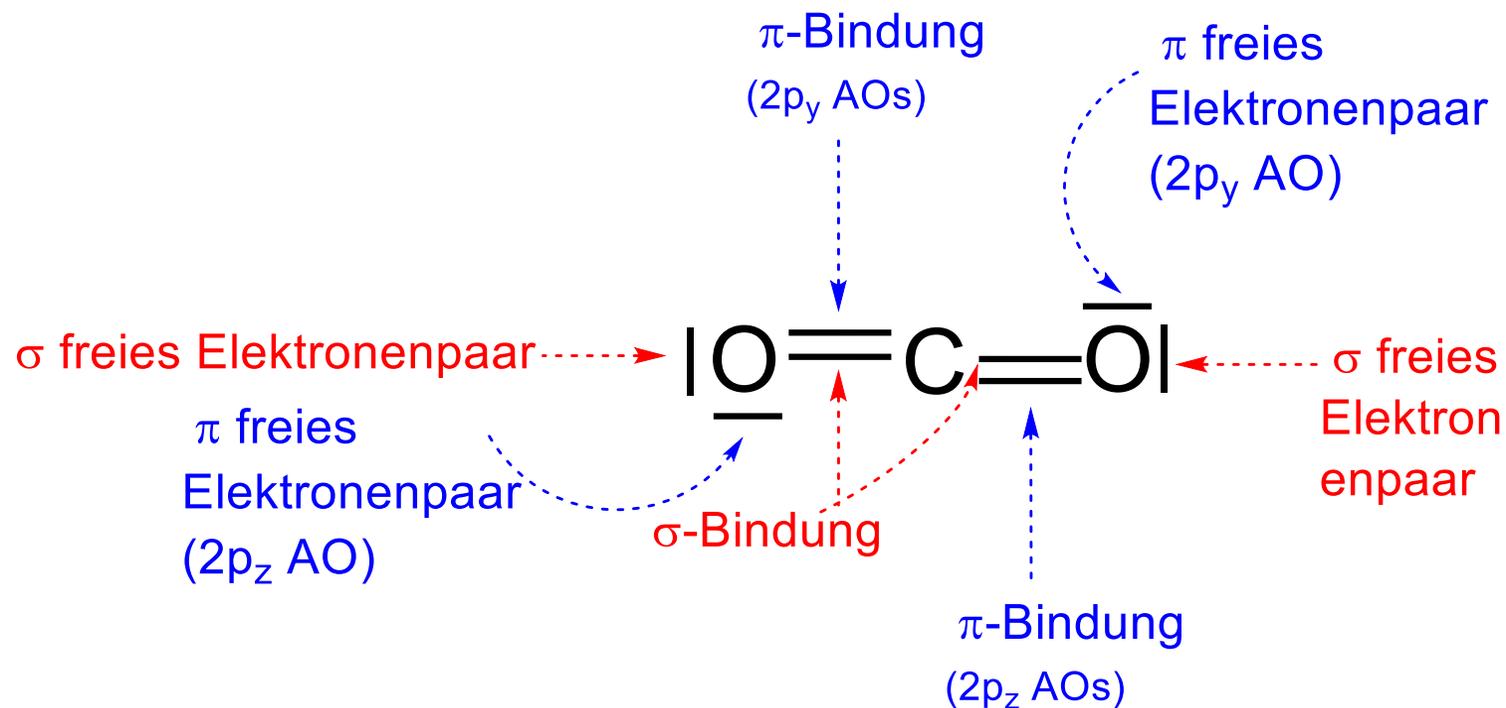
$\pi_y$  MO ist ungerade (u)



$\pi_y^*$  MO ist ungerade (u)

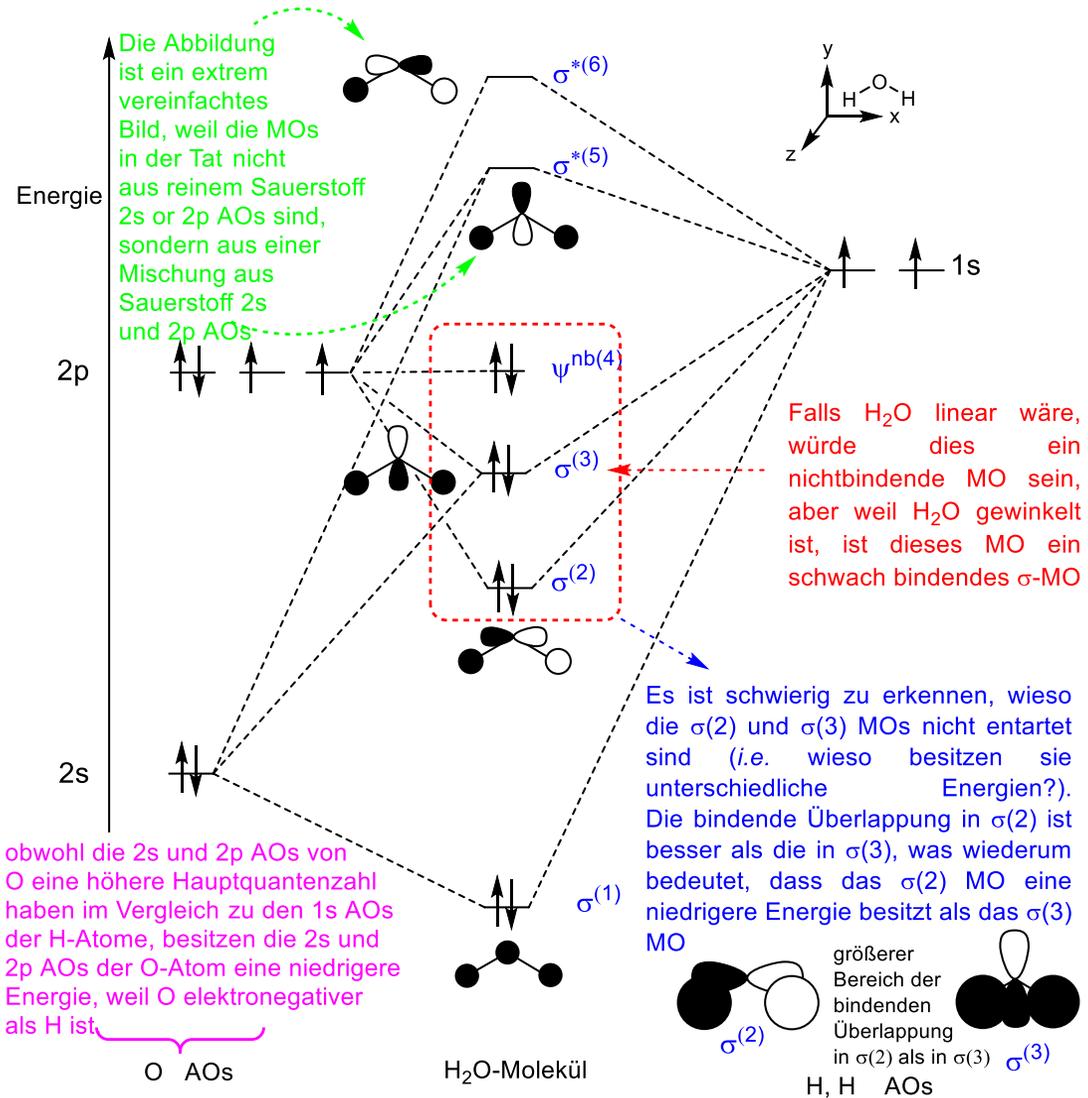


$\psi^{nb}$  MO ist gerade (g)

Resonanzstrukturen des CO<sub>2</sub>-Moleküls



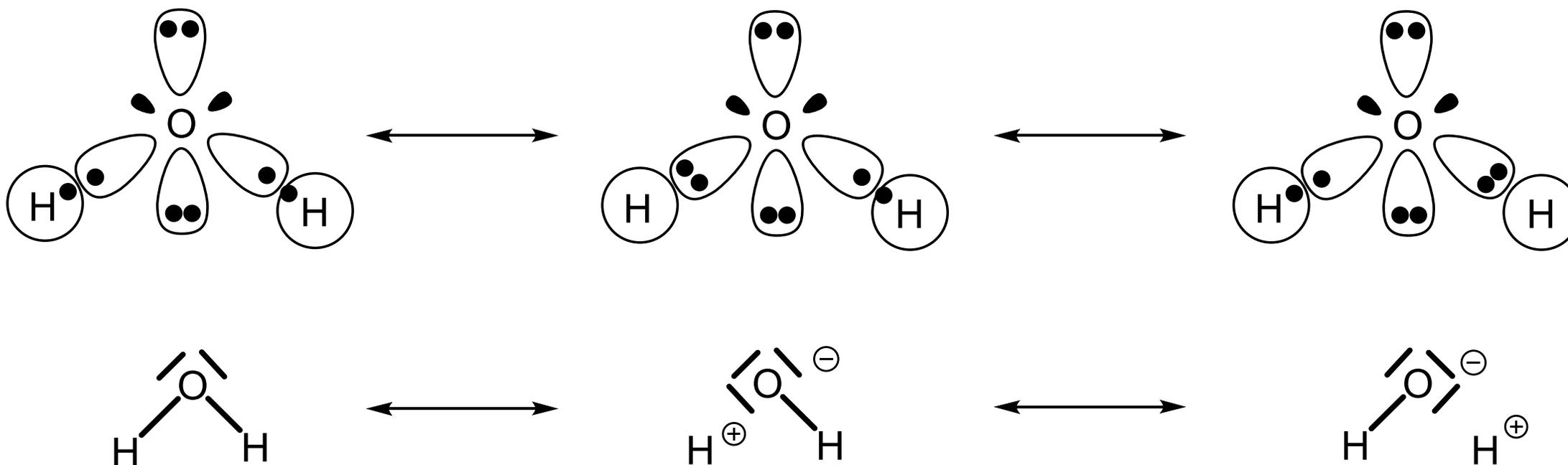
# Das MO-Schema von H<sub>2</sub>O



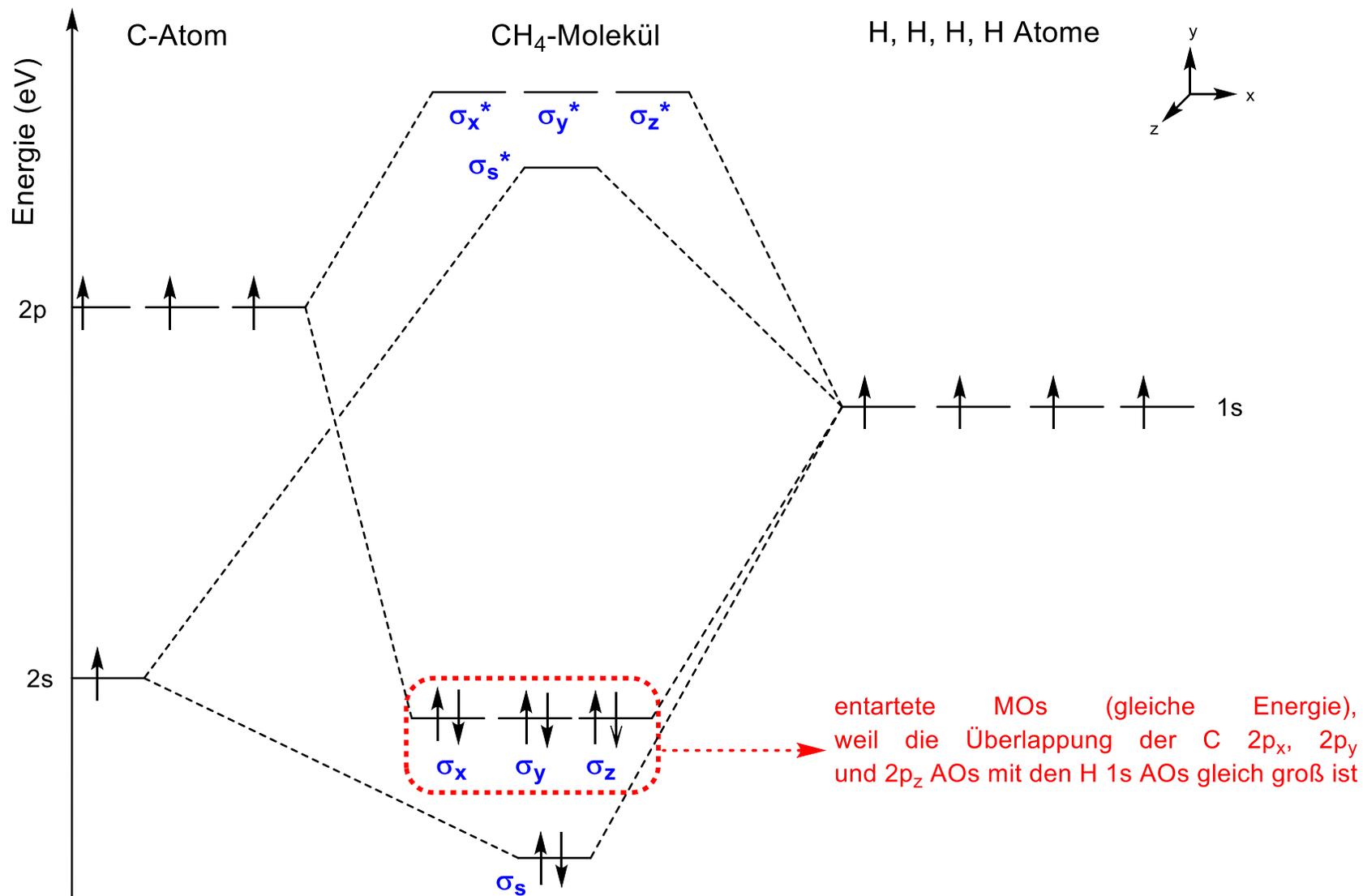
$$\begin{aligned} \text{Gesamtzahl der beteiligten AOs} &= 1s(\text{H}) + 1s(\text{H}) + 2s(\text{O}) + 2p_x(\text{O}) + 2p_y(\text{O}) + 2p_z(\text{O}) \\ &= 6 \text{ AOs} \end{aligned}$$

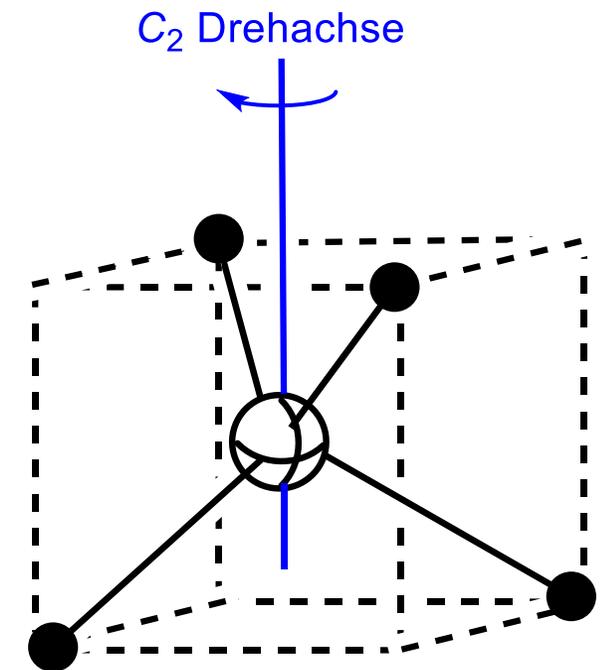
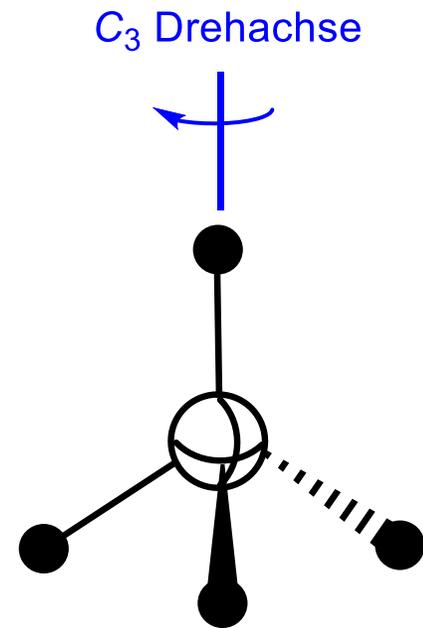
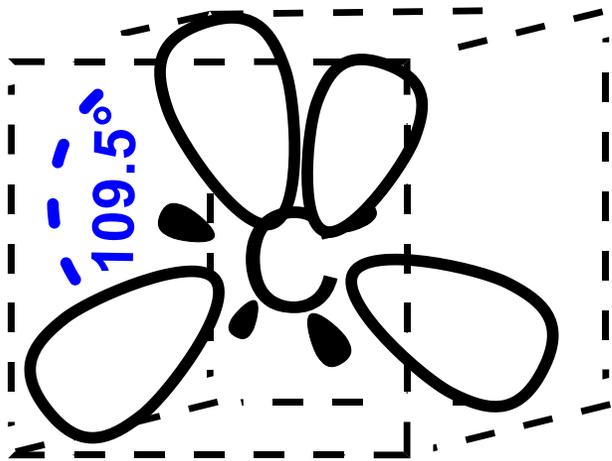
$$\begin{aligned} \text{Gesamtzahl der gebildeten MOs} &= \sigma(1) + \sigma(2) + \sigma(3) + \psi^{\text{nb}}(4) + \sigma^*(5) + \sigma^*(6) \\ &= 6 \text{ MOs} \end{aligned}$$

# $\text{H}_2\text{O}$ : $sp^3$ Hybridorbitale und Resonanzstrukturen



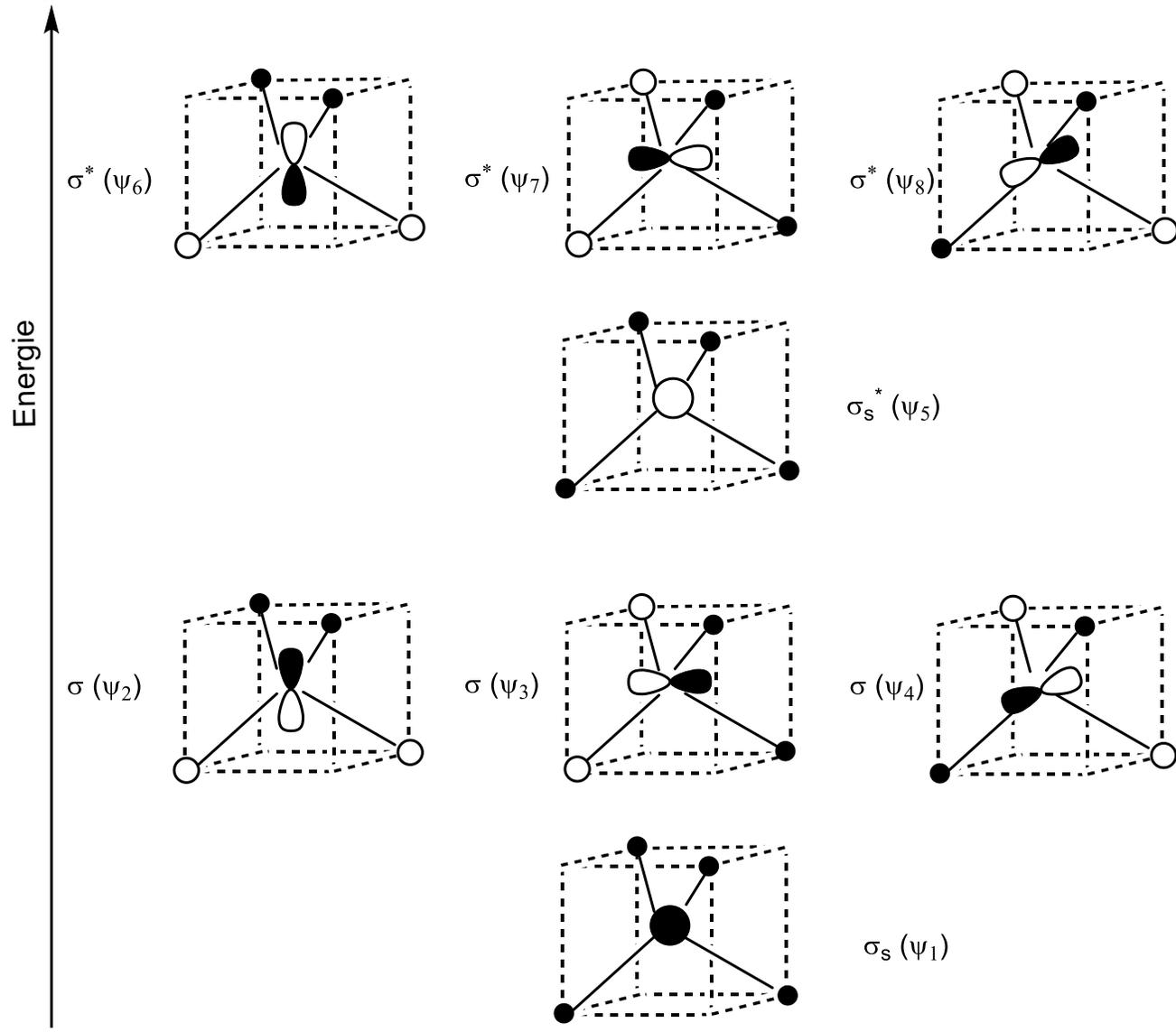
# Das MO-Schema von CH<sub>4</sub>



Die Drehachsen von  $\text{CH}_4$ 

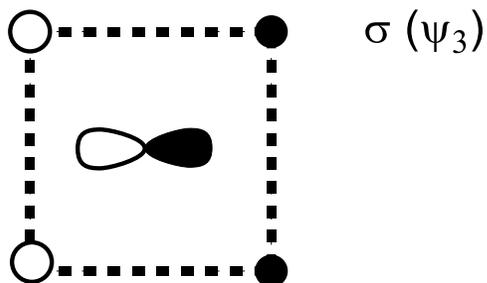


# Die Bildung von MOs für das CH<sub>4</sub>-Molekül

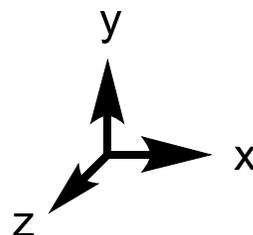


# Eine Erklärung für die $\sigma$ -bindenden und $\sigma^*$ -MOs in $\text{CH}_4$

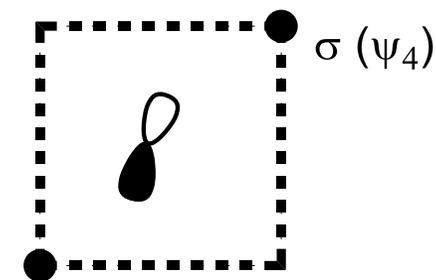
Wenn man den Würfel durch die Mitte schneiden würde und dann nur die Seite des Würfels gezeigt wird auf der die H 1s AOs liegen (aber nicht in 3-D Perspektive), ist es einfach zu sehen, wieso diese Kombination eine  $\sigma^b$ -Kombination ist



(z zeigt in der Richtung  
aus der Papierebene)

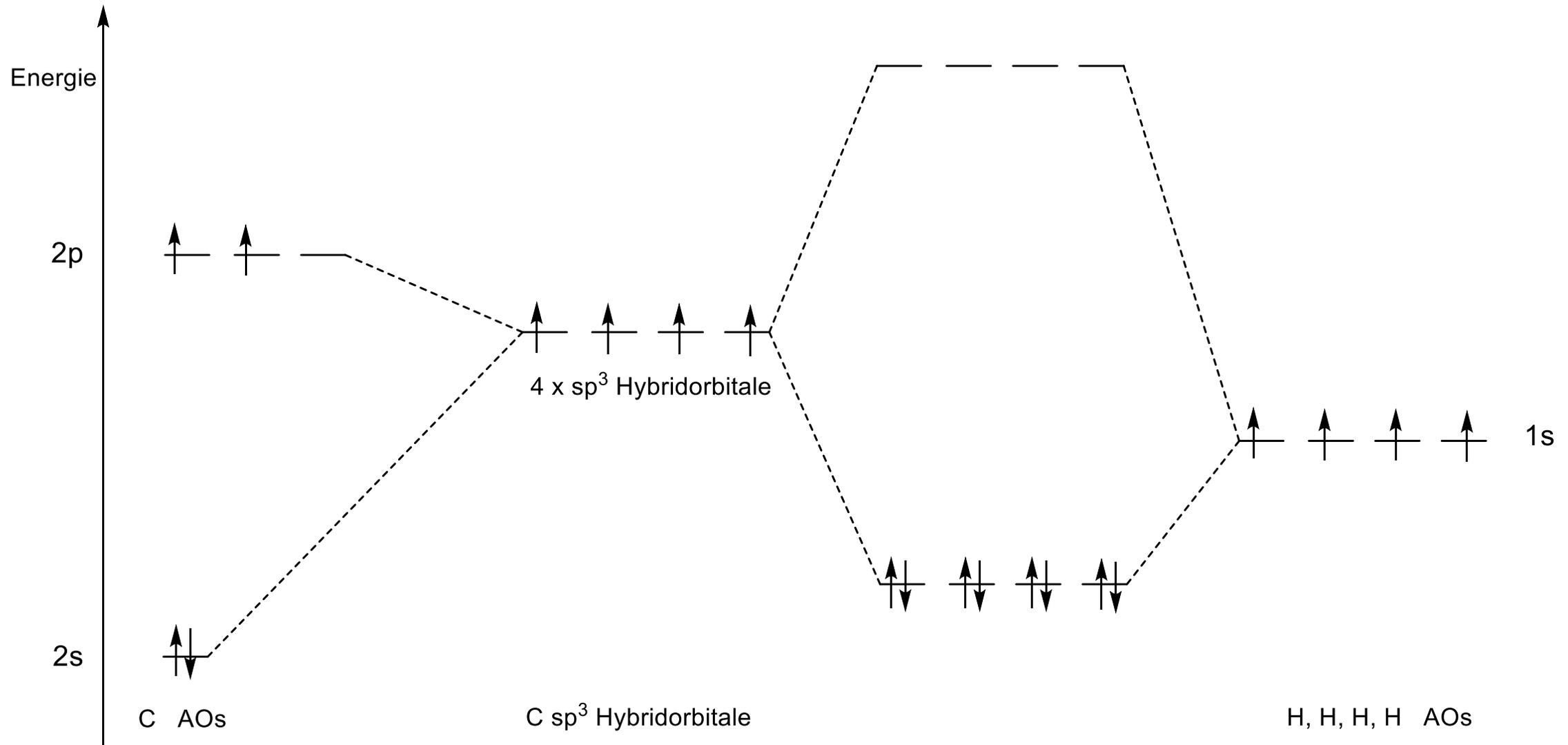


Wenn nur die vordere Fläche des Würfels betrachtet wird, und nur die H 1s AOs, die auf dieser Fläche liegen gezeigt werden, ist es einfach zu sehen, warum diese Kombination eine  $\sigma^b$ -Kombination ist, wenn das C  $2p_z$  AO entlang der z-Achse liegt (die z-Achse zeigt senkrecht raus aus der Papierebene)



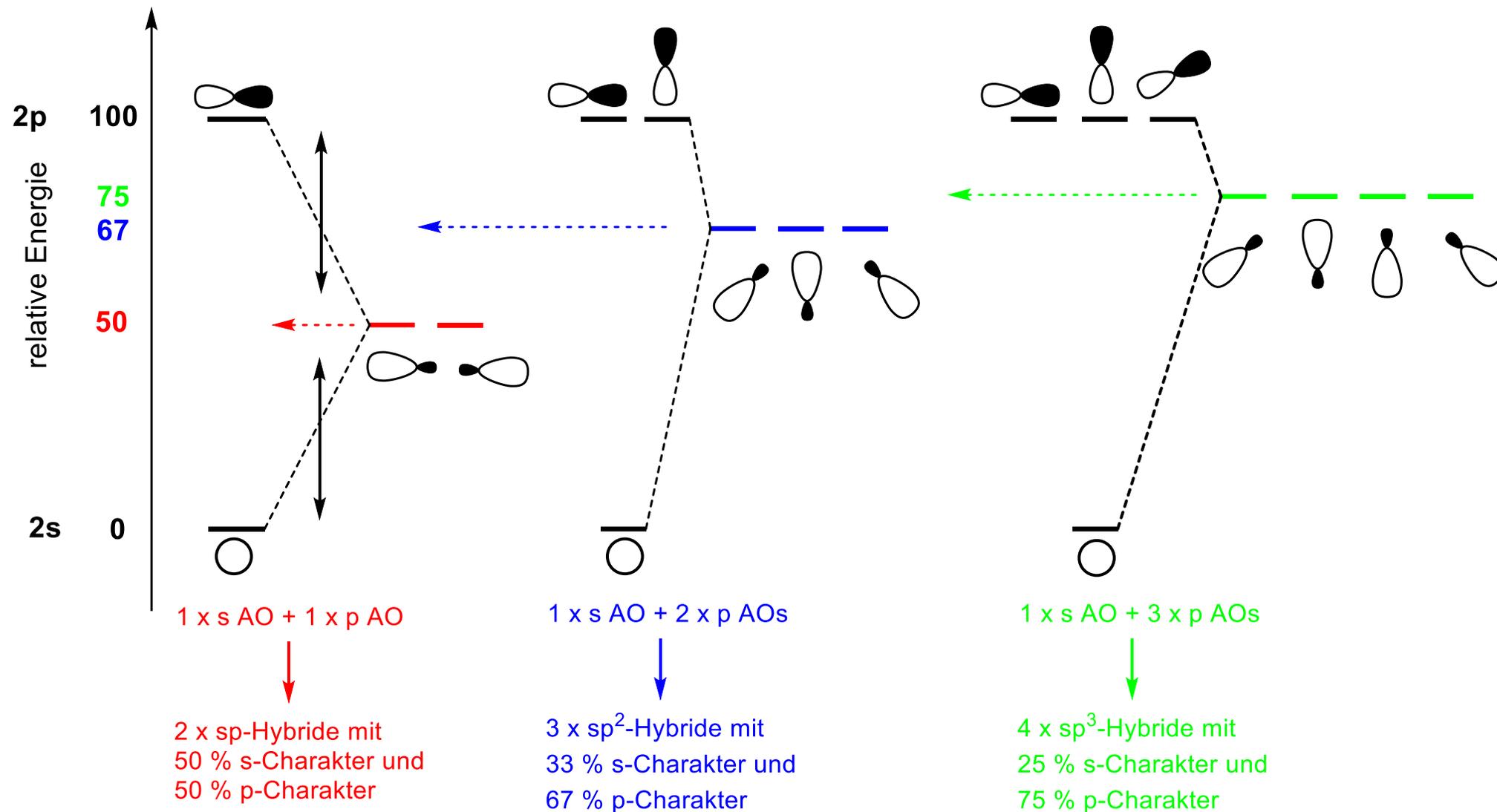


# Das MO-Schema von CH<sub>4</sub> mit Hybridisierung

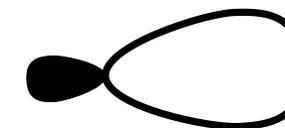
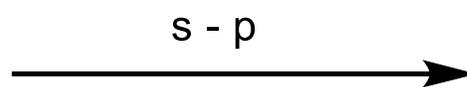
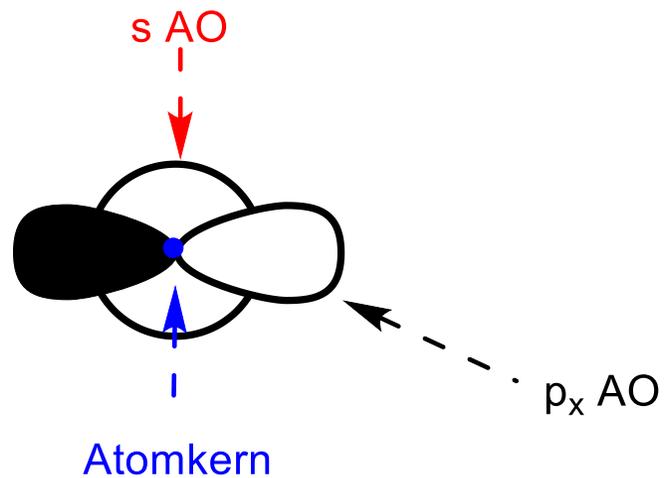
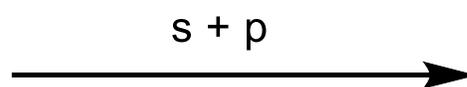
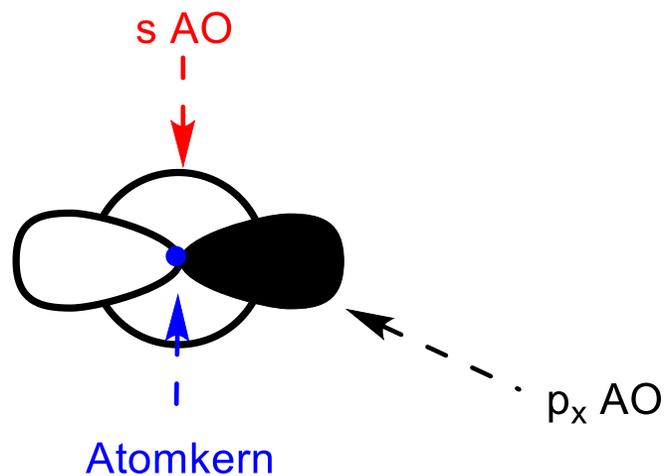




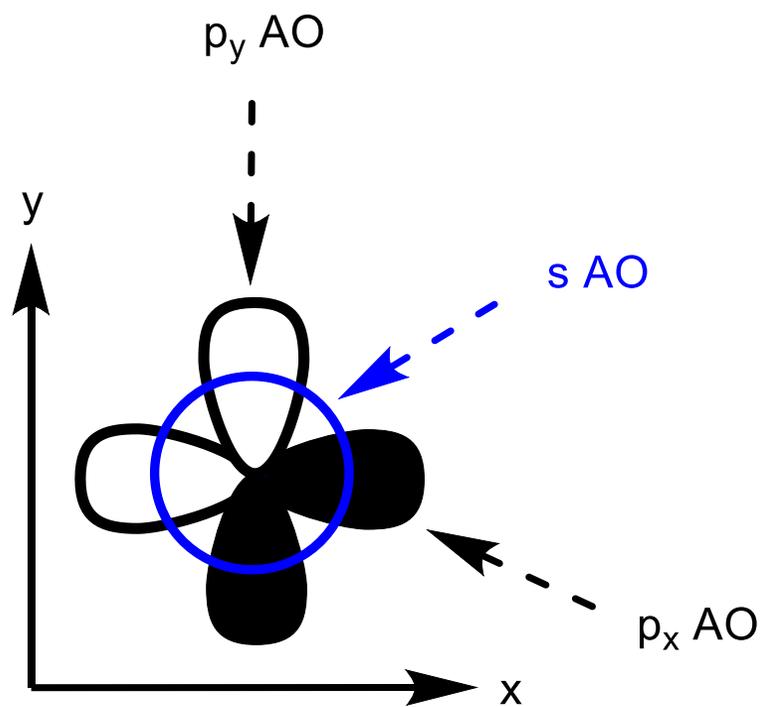
# Die Bildung von $sp$ -, $sp^2$ - und $sp^3$ -Hybridorbitalen



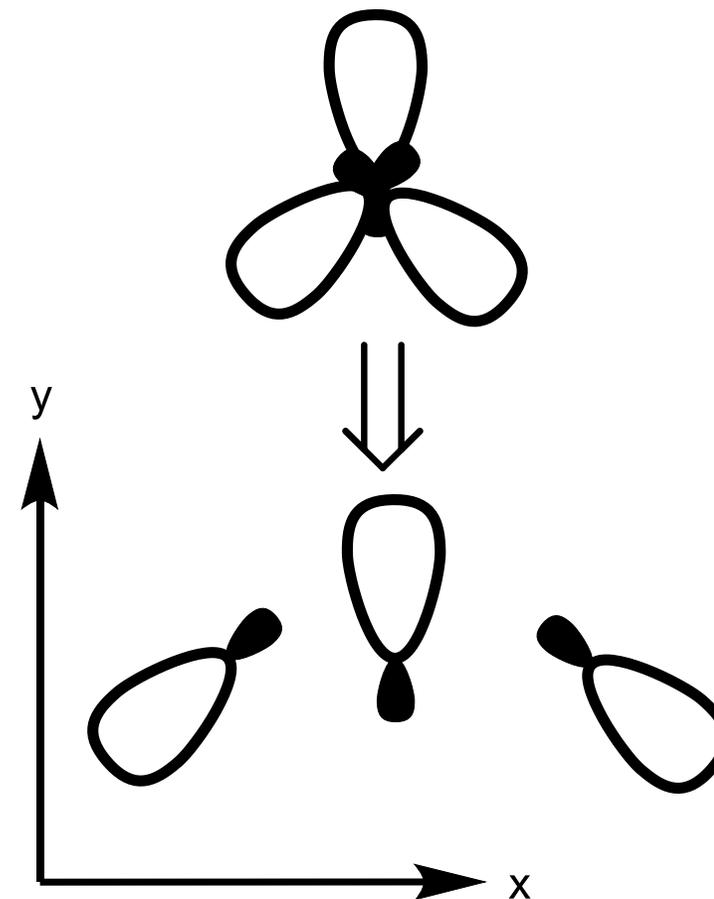
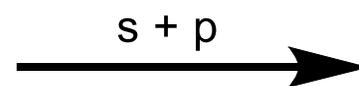
# Die Bildung von $sp$ -Hybridorbitalen



# Die Bildung von $sp^2$ -Hybridorbitalen

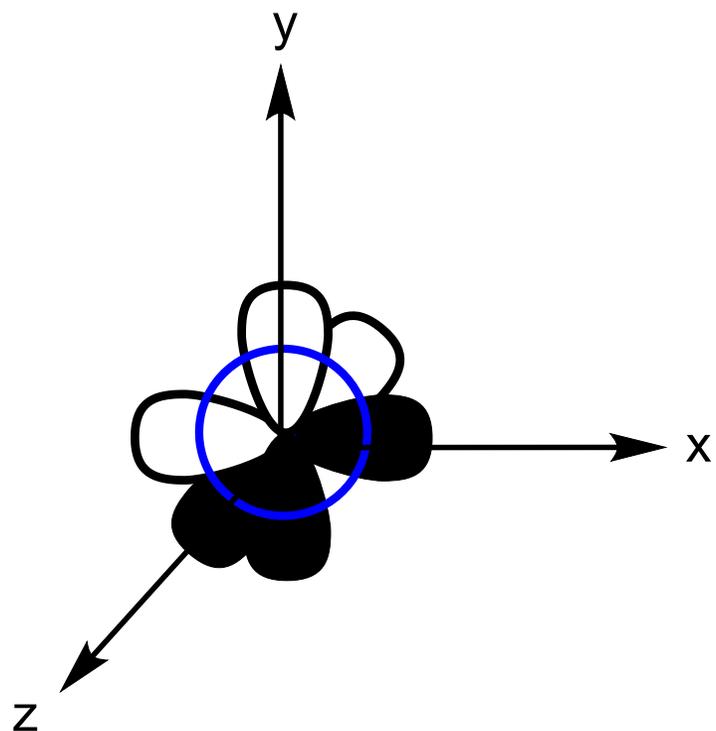


$1 \times s \text{ AO} + 1 \times p_x \text{ AO} + 1 \times p_y \text{ AO}$

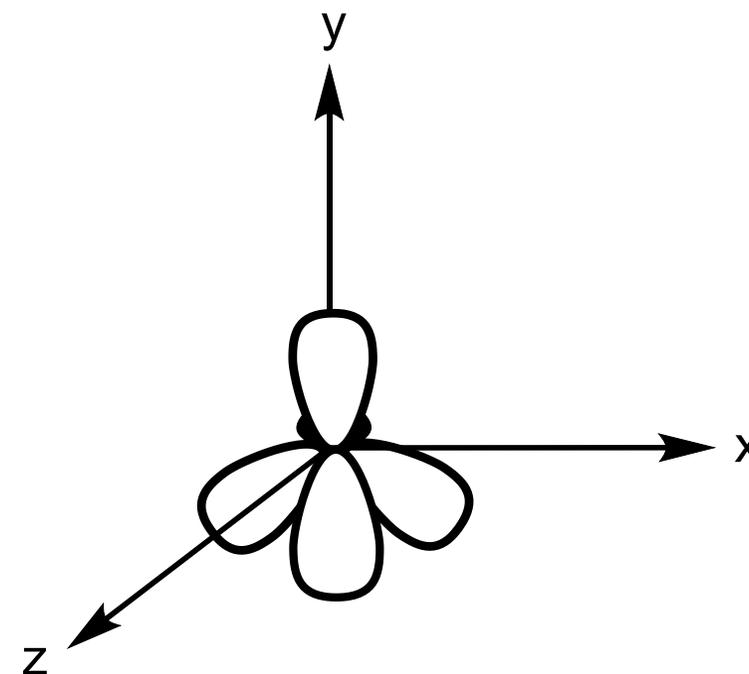


$3 \times sp^2$ -Hybridorbitale, alle liegen  
in der  $xy$ -Ebene

# Die Bildung von $sp^3$ -Hybridorbitalen



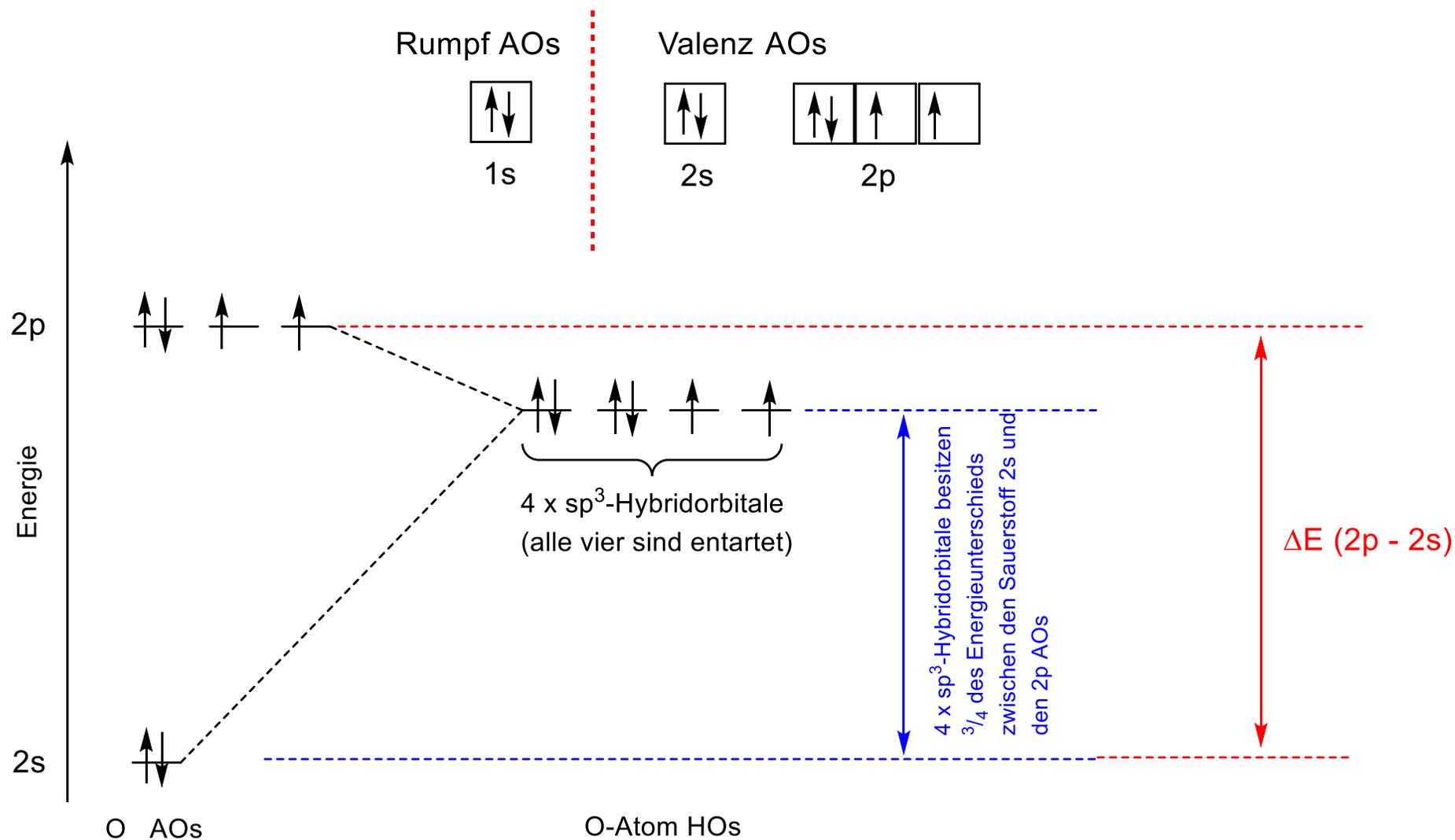
1 x s-AO + 3 x p-AOs



4 x  $sp^3$ -Hybridorbitale

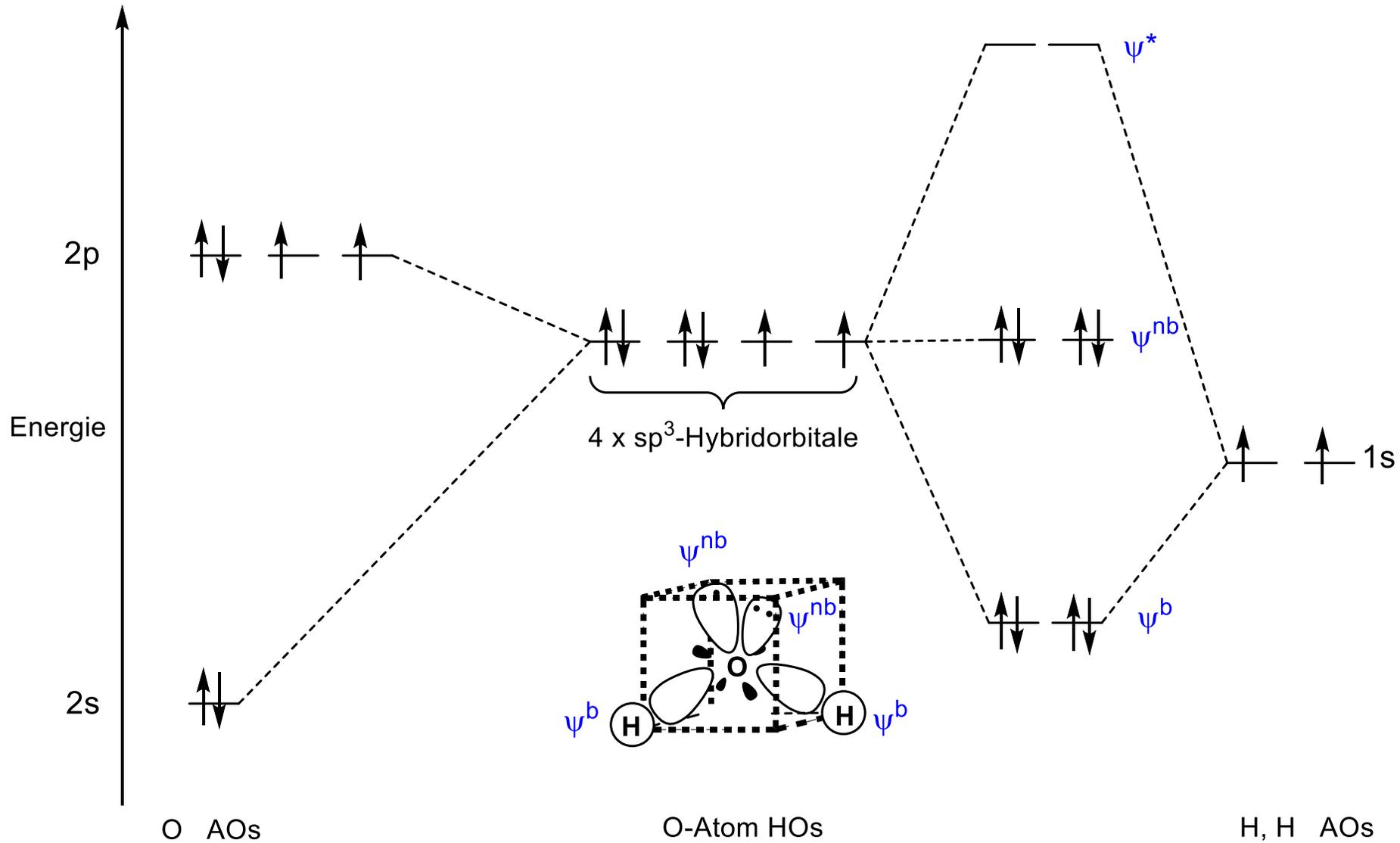


# Wie werden die Hybridorbitale der O-Atom in H<sub>2</sub>O gebildet?

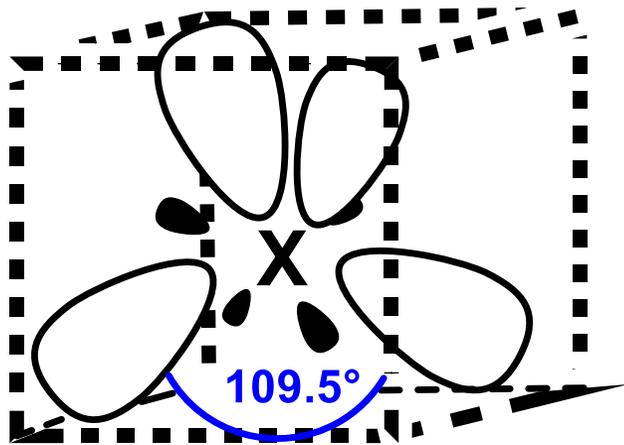




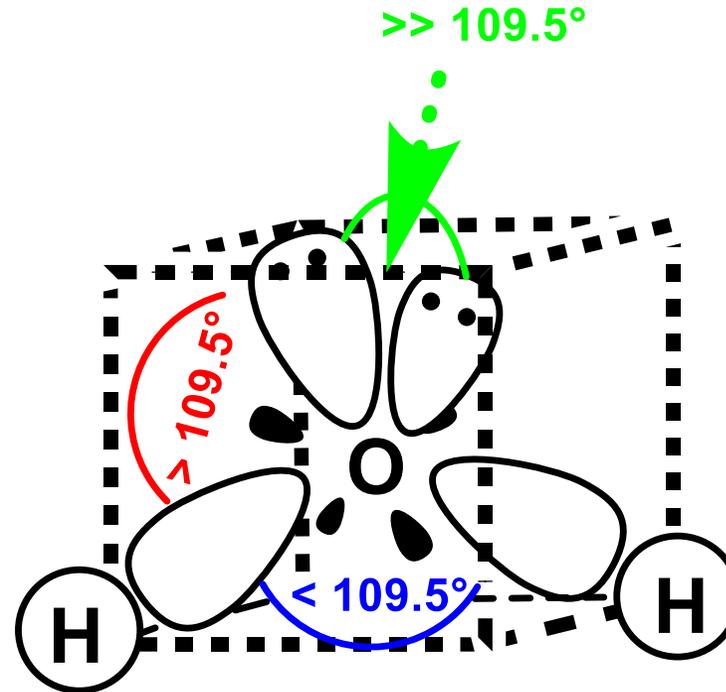
# Das MO-Schema von H<sub>2</sub>O mit Hybridisierung



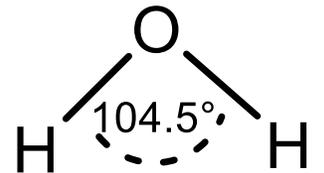
# Ist die Hybridisierung im $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül ideal oder nicht-ideal?



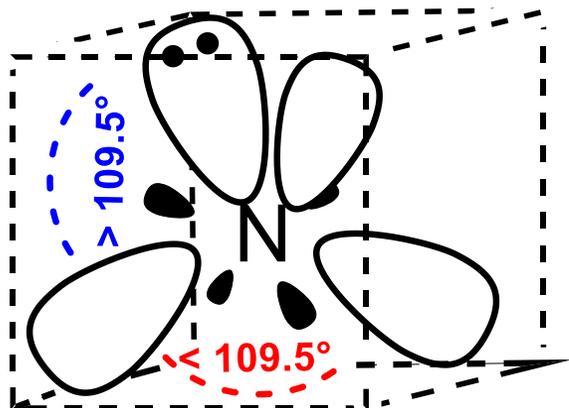
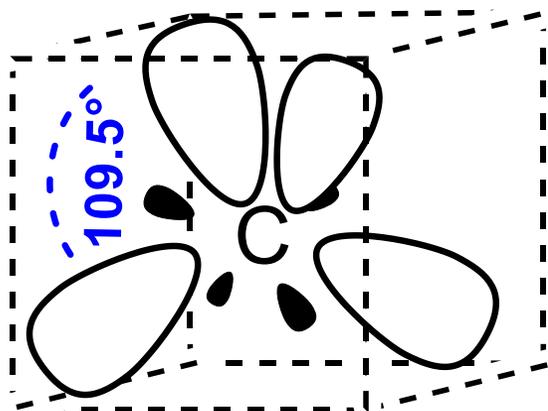
'ideale'  $sp^3$ -Hybridisierung  
alle Bindungswinkel betragen  $109.5^\circ$



'Nicht-ideale'  $sp^3$ -Hybridisierung,  
weil die  $\angle(\text{HOH})$  Winkel kleiner  
als  $109.5^\circ$  sind und die anderen  
Winkel größer



# Ideale und nicht-ideale Hybridisierung



Ideale Hybridisierung	Nicht-ideale Hybridisierung
H-C≡C-H (C = sp)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (N = sp <sup>2</sup> )
BF <sub>3</sub> (B = sp <sup>2</sup> )	NH <sub>3</sub> (N = sp <sup>3</sup> )
CH <sub>4</sub> (C = sp <sup>3</sup> )	H <sub>2</sub> O (O = sp <sup>3</sup> )
CF <sub>4</sub> (C = sp <sup>3</sup> )	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (O = sp <sup>3</sup> )
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> (B = sp <sup>3</sup> )	
NF <sub>4</sub> <sup>+</sup> (N = sp <sup>3</sup> )	



# ***Valenzbindungstheorie (VB)***



# Das Wörterbuch der VB-Theorie

Symbol/Wort/ Begriff	Bedeutung	Beispiel
—	2-Zentren-2-Elektronenbindung d.h. ein bindendes Elektronenpaar mit entgegengesetztem Spin  ODER  Ein freies Elektronenpaar (die Elektronen besitzen entgegengesetzten Spin) in einem AO	H—H
●	2-Zentren-1-Elektronenbindung, d.h. ein einzelnes bindendes Elektron  ODER  Ein nichtbindendes Elektron (ein halbes freies Elektronenpaar) in einem AO, das an einem Atom lokalisiert ist	$[H \bullet H]^+$
x      o	Weisen auf den Spin der/des Elektrons(en) hin, d.h. Elektronen mit x besitzen den gleichen Spin; Elektronen mit o besitzen den gleichen Spin; aber ein Elektron mit x und ein anderes Elektron mit o Spin bedeutet, dass die Elektronen unterschiedliche Spins besitzen d.h. ein Paar von bindenden Elektronen im gleichen Orbital muss einen x und einen o Spin besitzen (nicht beide x oder beide o Spin) UND ein freies Elektronenpaar muss auch ein Elektron mit x Spin und ein zweites Elektron mit o Spin besitzen (nicht beide x oder beide o Spin)	H x o H

# Das Wörterbuch der VB-Theorie

Symbol/Wort/  
Begriff

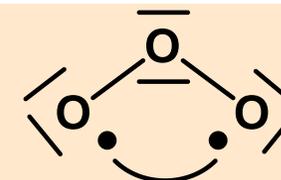
Bedeutung

Long bond



eine "long bond" ist die Spinpaarung von Elektronen, mit entgegengesetztem Spin, die auf nicht benachbarten Atomen lokalisiert sind

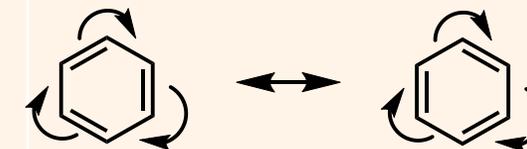
Ozon



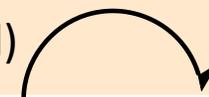
gebogener Pfeil



wird benutzt, um die Verschiebung von zwei Elektronen zu zeigen d.h. die Verschiebung von zwei Elektronen (ein Elektronenpaar) innerhalb eines Moleküls/Ions oder zwischen Molekülen/Ionen. Zeigt die Verschiebung eines Elektronenpaares.



Fish hook Pfeil  
(Angelhacken Pfeil)



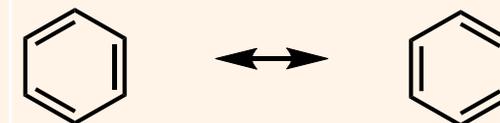
wird benutzt, um die Verschiebung eines einzelnen Elektrons zu zeigen



Resonanz Pfeil



wird benutzt um die Resonanz zwischen > 1 Lewisstrukturen für ein Molekül/Ion zu zeigen. Er zeigt die Strukturen, die zur gesamten Beschreibung eines Molekül/Ions beitragen und verdeutlicht, dass nicht nur eine einzige Struktur die Bindungen innerhalb eine Moleküls/Ions mit VB-Theorie beschreiben kann



NICHT mit dem Gleichgewichtspfeil ( $\rightleftharpoons$ ) zu verwechseln !!

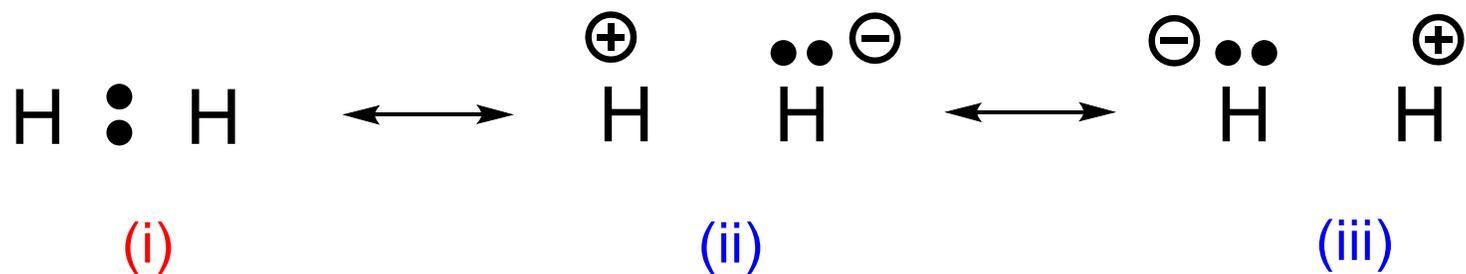
# Das Wörterbuch der VB-Theorie



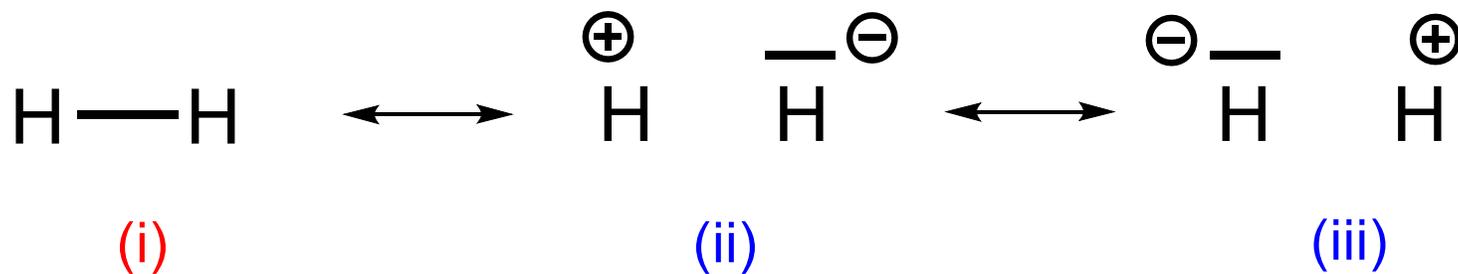
Symbol/Wort/ Begriff	Bedeutung	Beispiel
Oktettregel	Die Oktettregel besagt, dass kein Hauptgruppen-Atom aus der 2. oder höheren Periode des Periodensystems mehr als 8 Elektronen in der Valenzschale besitzen kann.  AUSNAHMEN!!! H und He sind Elemente aus der 1. Periode, besitzen daher nur das 1 s AO in der Valenzschale und können daher nur maximal 2 Elektronen in der Valenzschale besitzen	$\boxed{\text{F}}^{\ominus} 8 e^{-}$
Formalladung  (+) (-)	Entspricht der Zahl der Elektronen: mehr (- Ladung) oder weniger (+ Ladung), die ein Atom in einer Lewisstruktur besitzt im Vergleich mit der Zahl der Valenzelektronen, die ein neutrales Atom besitzt	<p style="text-align: center;"><b>Formalladungen</b></p>
Valenzelektronen	Valenzelektronen (VE) sind die Elektronen, die in den Atomorbitalen mit der höchstem Hauptquantenzahl (n) sind	$1s^2, 2s^2, 2p^3$ (n = 2)



# Kovalente und ionische VB-Strukturen für das H<sub>2</sub>-Molekül



kann auch wie folgt geschrieben werden:

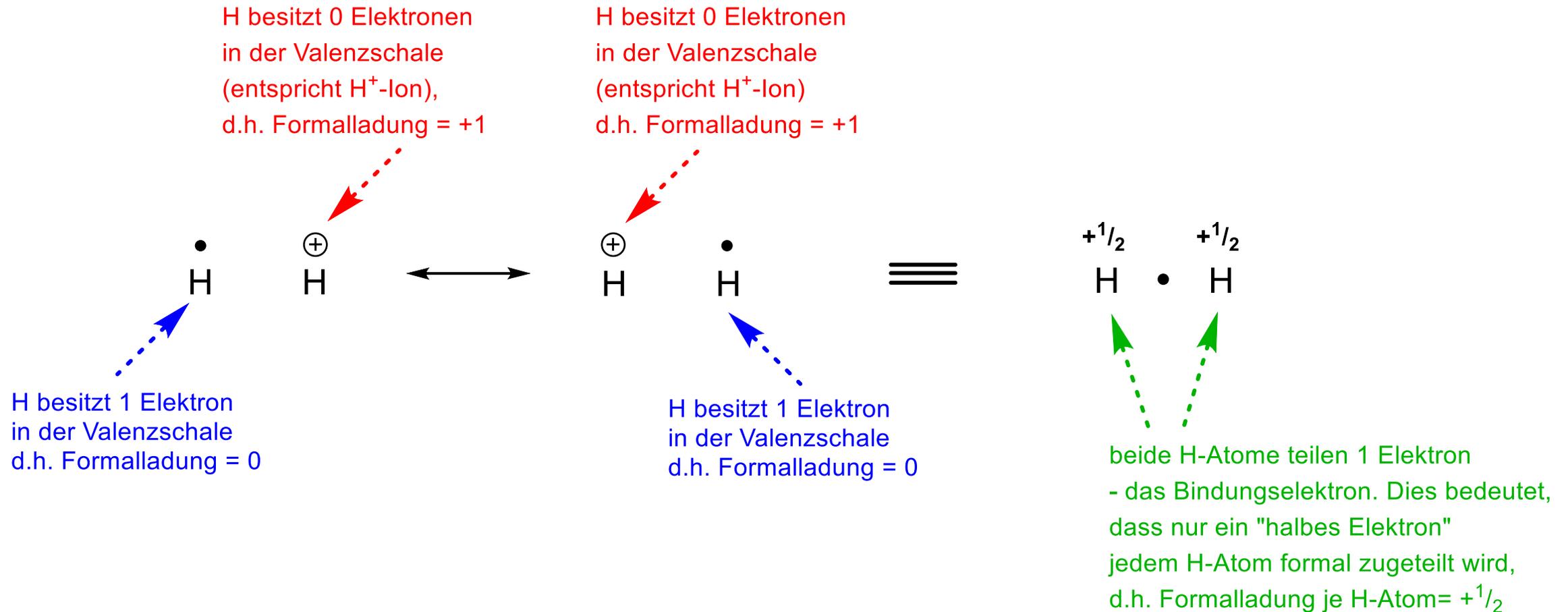


Kovalente (Kekule) Struktur

Ionische Struktur

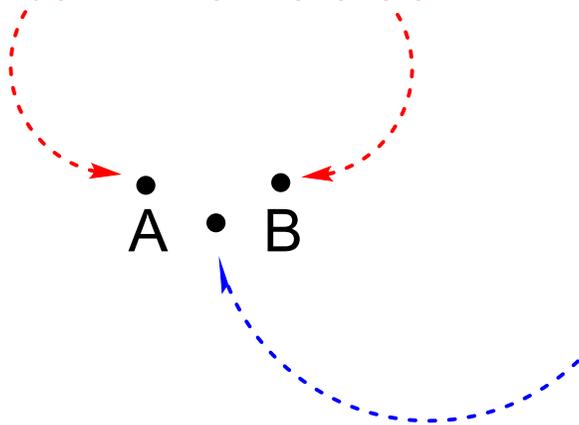
Ionische Struktur

# Das $H_2^+$ -Ion: Ein Beispiel einer 2-Zentren-1-Elektronen-Bindung



# Die 2-Zentren-3-Elektronenbindung

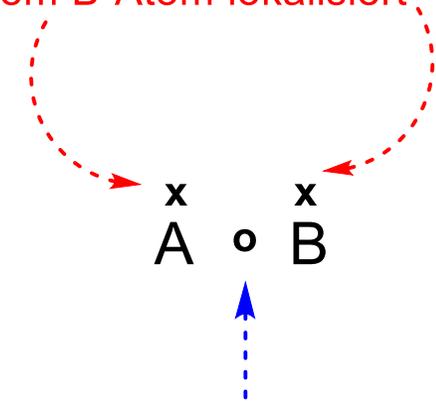
die 2  $e^-$  mit parallelem (gleichem) Spin sind in den AOs an dem A- und dem B-Atom lokalisiert



von den 3  $e^-$ , die an dieser Bindung beteiligt sind, ist nur das  $e^-$  mit entgegengesetztem Spin (im Vergleich zu den anderen beiden  $e^-$ ) zwischen den Atomen A und B verteilt

Green und Linnett Darstellung

die 2  $e^-$  mit parallelem (gleichem) Spin sind in AOs an dem A- und dem B-Atom lokalisiert



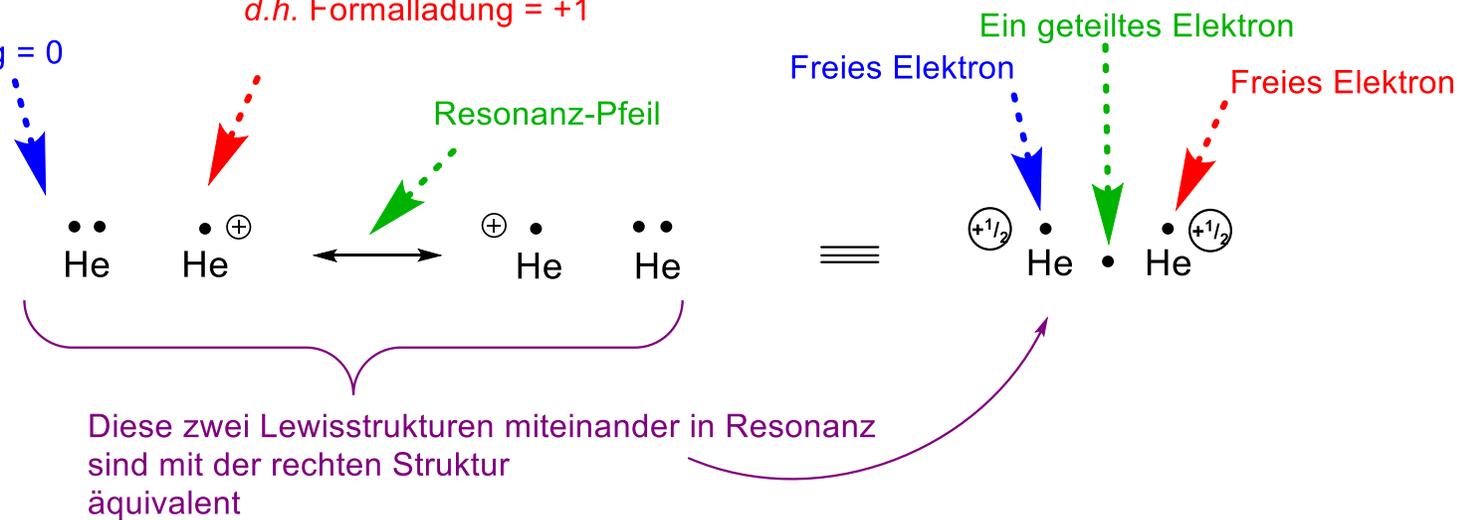
die Spins der Elektronen sind mit x und o dargestellt. Zwei Elektronen mit jeweils x haben den gleichen Spin, während ein Elektron mit o einen entgegengesetzten Spin hat



# Ein Beispiel einer 2-Zentren-3-Elektronen $\sigma$ -Bindung

Dieses He-Atom besitzt 2  $e^-$  in der Valenzschale, daher hat es die gleiche Anzahl an Valenzelektronen wie ein He-Atom, d.h. Formalladung = 0

Dieses He-Atom besitzt 1  $e^-$  in der Valenzschale, daher hat es ein Valenzelektron weniger als ein He-Atom, d.h. Formalladung = +1



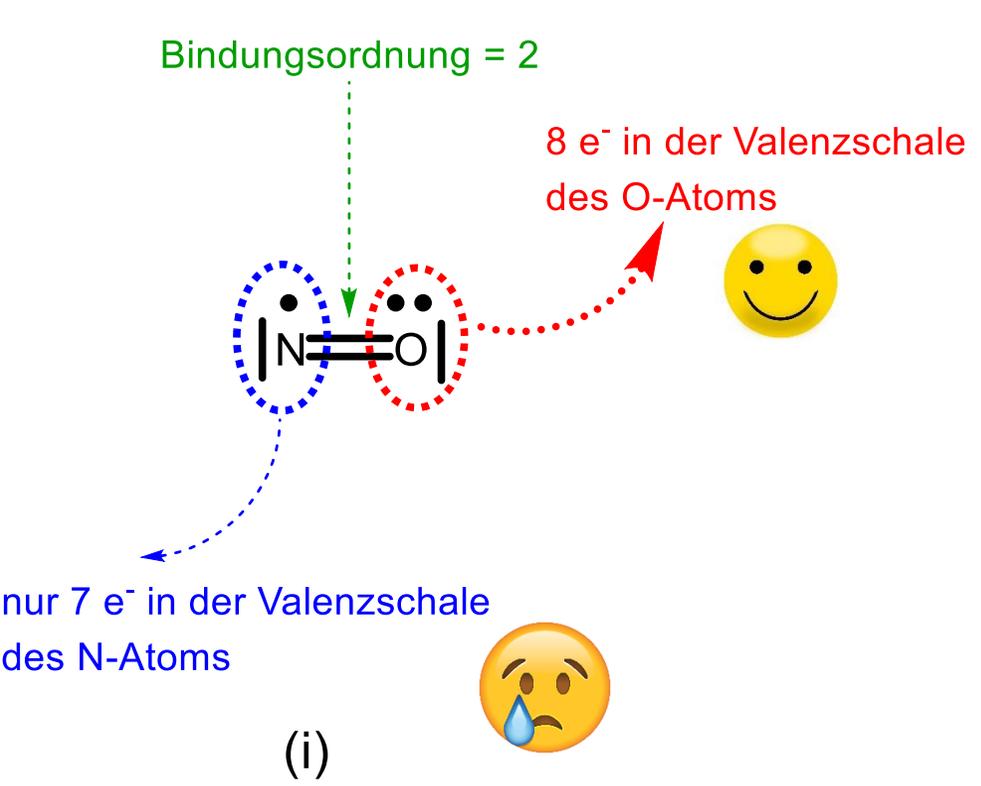
Das folgende Resonanzschema ist genau das gleiche wie das, das oben gezeigt wurde, nur die Spins der Elektronen werden auch noch gezeigt



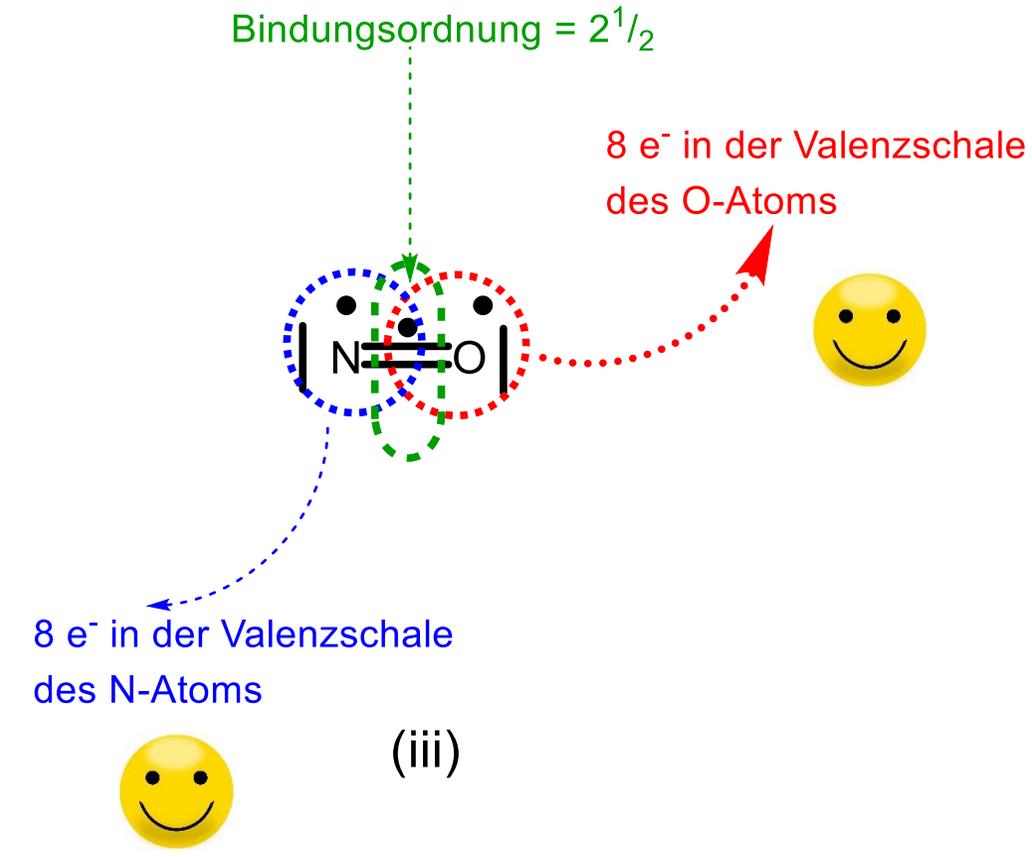
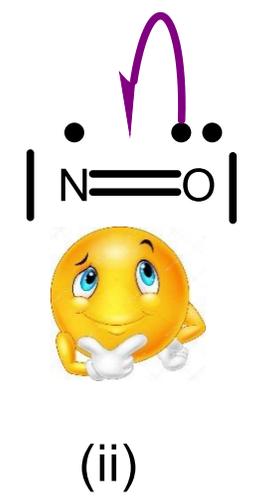


# Ein Beispiel einer 2-Zentren-3-Elektronen $\pi$ -Bindung: NO

Diese 2-Zentren-3-Elektronen-Bindungs-Beschreibung betrifft nur die  $\pi$ -Elektronen, das Gerüst ist eine 2-Zentren-2-Elektronen  $\sigma$ -Bindung (normale Bindung)



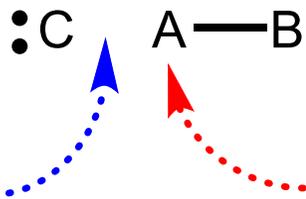
Wie können wir diese Struktur verbessern?



# Multizentren-Bindungen: Die 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung



Zentrales A-Atom besitzt 1 x AO, das für die Bildung von einer 2-Zentren-2-e<sup>-</sup>  $\sigma$ -Bindung zur Verfügung steht, entweder C-A oder A-B



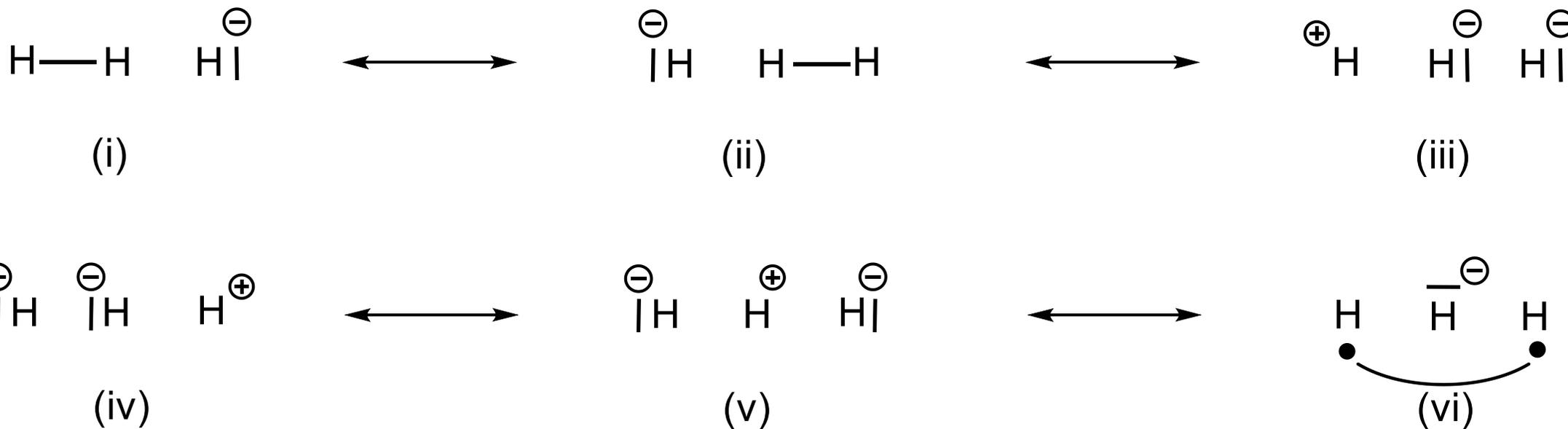
Kein AO mit der richtigen Symmetrie steht zur Verfügung am Atom A, um eine Bindung mit Atom C zu bilden, daher befindet sich ein freies Elektronenpaar am Atom C



Das Zentral-A-Atom besitzt nur 1 AO, das für  $\sigma$ -Bindungen zur Verfügung steht. Wenn es mit dem AO von Atom B überlappt, dann steht es nicht zur Verfügung, um mit Atom C zu überlappen

Diese Struktur ist genau das Spiegelbild der linken Struktur. Wenn die Atome B und C vom gleichen Atomtyp sind, dann sind die Beiträge dieser beiden Strukturen zum Resonanzschema gleich groß

# Das $\text{H}_3^-$ -Ion: Eine 3-Zentren-4-Elektronen Bindung

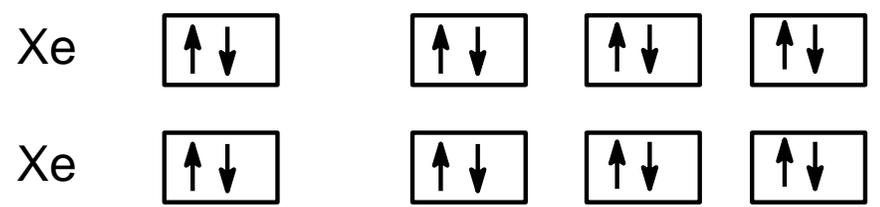




# Nicht-Bindungen – Die 2-Zentren-4-Elektronen-Bindung

Wieso gibt es kein stabiles He<sub>2</sub>- oder Xe<sub>2</sub>-Molekül?

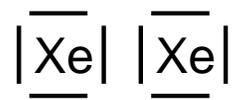
Die Valenzelektronen des He-Atoms befinden sich in der 1s Schale. Das He-Atom besitzt eine volle Valenzschale



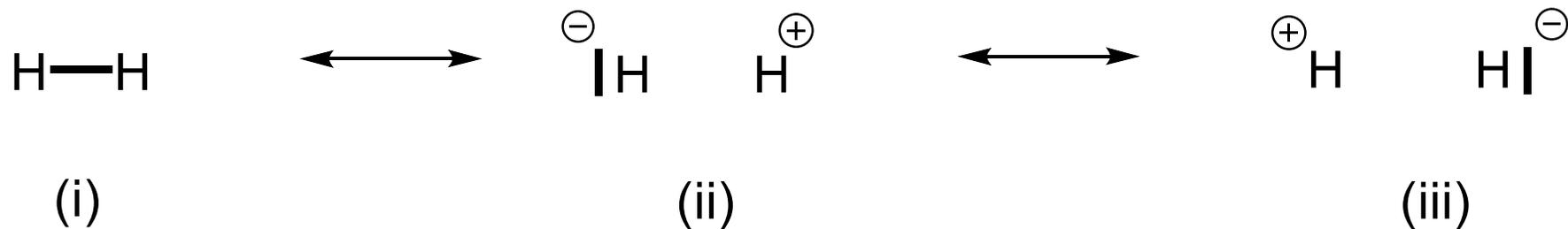
Die zwei Valenzelektronen des He-Atoms entsprechen je einem freien Elektronenpaar in der Lewisstruktur



kein Bindungs-Elektron oder Bindungs-Elektronenpaar



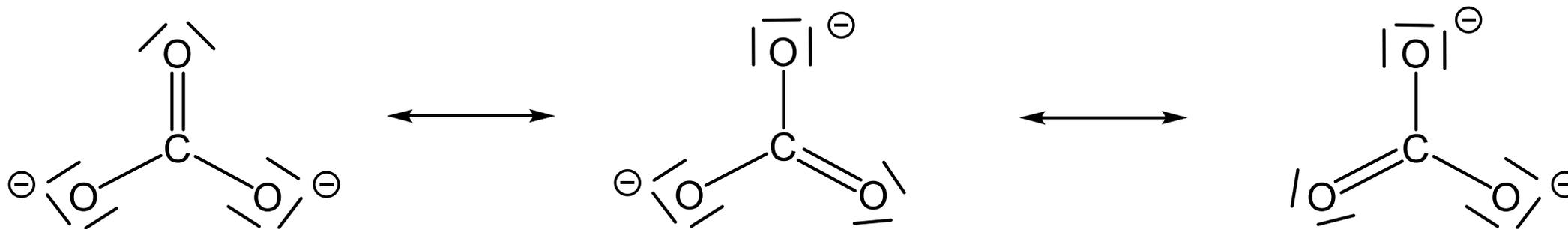
# Resonanz in Molekülen/Ionen mit $\sigma$ -Bindungen



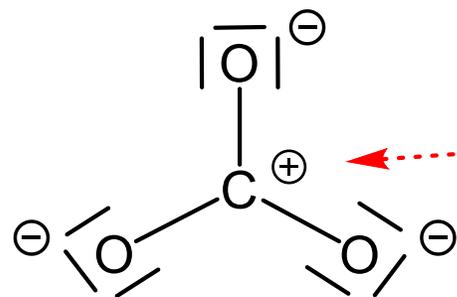
Resonanzstrukturen (ii) und (iii) müssen so geschrieben werden, dass das freie Elektronenpaar nach links oder rechts an dem H-Atom plaziert ist und nicht über oder unter dem H-Atom, weil das freie Elektronenpaar  $\sigma$ - und nicht  $\pi$ -Symmetrie besitzt.



# Resonanz in Molekülen/Ionen mit $\pi$ -Bindungen

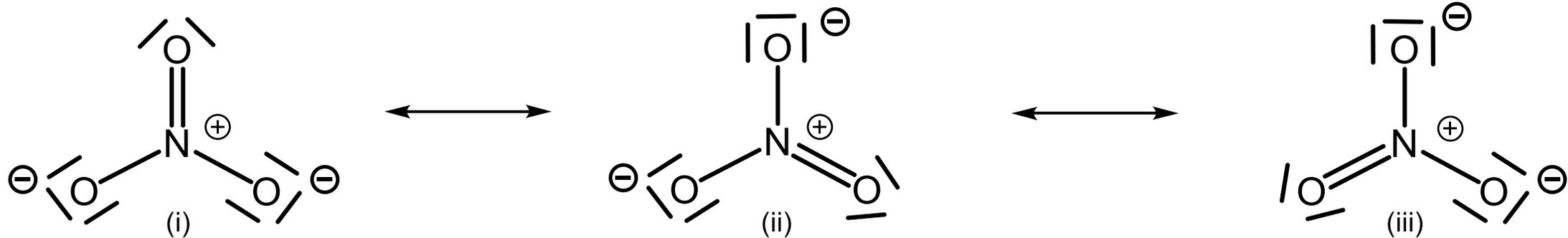


Diese Strukturen sind wichtige Resonanzstrukturen für das  $\text{CO}_3^{2-}$ -Anion. Alle zeigen  $\pi$ -Resonanz *d.h.* die Resonanzstrukturen involvieren nur die Verschiebung von  $\pi$ -Elektronen. Das  $\sigma$ -Gerüst bleibt unverändert.

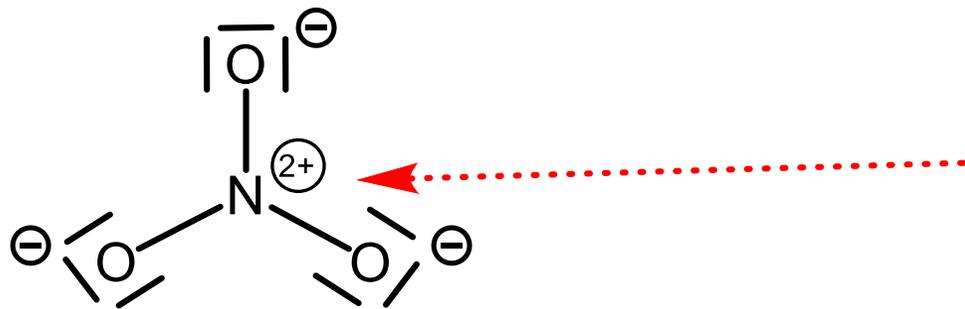


C besitzt kein Oktett (nur 6  $e^-$  in der Valenzschale, deshalb verstößt es nicht gegen die Oktettregel. Es ist aber trotzdem eine nicht wichtige Resonanzstruktur aufgrund der Tatsache, dass C kein Oktett besitzt).

## Resonanz in Molekülen/Ionen mit $\pi$ -Bindungen: das Resonanzschema von $\text{NO}_3^-$



Diese drei Strukturen sind wichtige Resonanzstrukturen für das  $\text{NO}_3^-$ -Anion. Alle zeigen  $\pi$ -Resonanz, *d.h.* die Resonanzstrukturen involvieren nur die Verschiebung von  $\pi$ -Elektronen. Das  $\sigma$ -Gerüst bleibt unverändert.

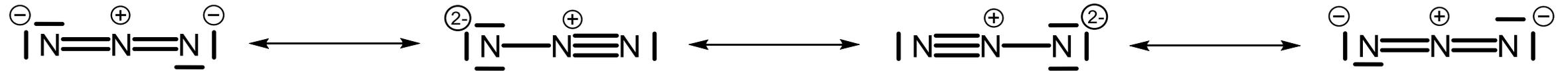


N besitzt kein Oktett (nur 6  $e^-$  in der Valenzschale, daher verstößt es (*d.h.* überschreitet) nicht die Oktettregel, aber es ist eine unwichtige Resonanzstruktur, weil die Strukturen (i) - (iii) den Vorteil haben, dass alle Atome ein Oktett besitzen)

# Resonanz in Molekülen/Ionen mit $\pi$ -Bindungen

Das lineare Azid  $\text{N}_3^-$ -Anion:

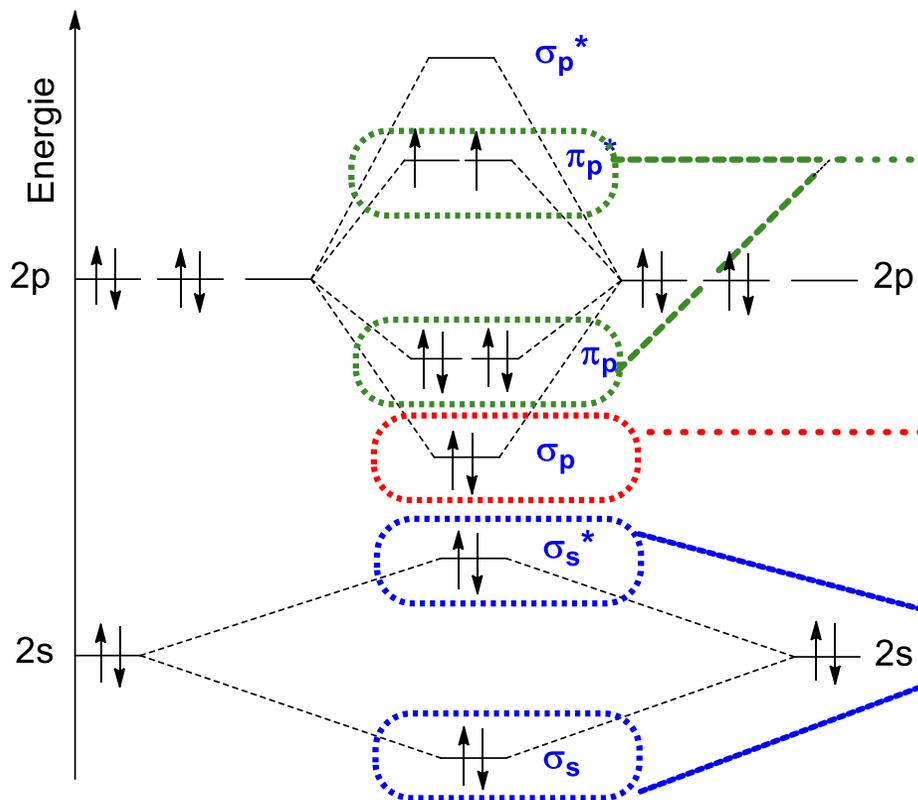
In allen drei Resonanzstrukturen bleibt das  $\sigma$ -Gerüst unverändert.  
Die Resonanz betrifft in diesem Fall nur die  $\pi$ -Elektronen.



Molekül/ion	$d(\text{N-N}) / \text{Å}$	% Unterschied in der Bindungslänge im Vergleich zu einer N-N Einfachbindung
$\text{N}_3^-$ (Azidion)	1.181	23% kürzer als N-N
N-N in $\text{N}_2\text{H}_4$	1.45	-
N=N in $\text{N}_2\text{H}_2$	1.238	17% kürzer als N-N
$\text{N}\equiv\text{N}$ in $\text{N}_2$	1.0975	32% kürzer als N-N



# Herleiten der O<sub>2</sub> Grundzustands-Lewisstruktur aus dem MO-Schema



### Schritt 3

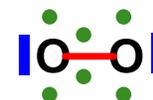
Beide  $\pi_p$  MOs enthalten 2 e<sup>-</sup> mit entgegengesetztem Spin, aber die entsprechenden  $\pi_p^*$  MOs sind nur mit je 1 e<sup>-</sup> besetzt. Ein Elektron in jedem der  $\pi_p$  MOs ist ein bindendes e<sup>-</sup>, während das andere Elektron 'ausgeglichen' wird durch das e<sup>-</sup> mit gleichem Spin in dem entsprechenden  $\pi_p^*$  MO; dies ergibt zwei nichtbindende e<sup>-</sup>.

### Schritt 2

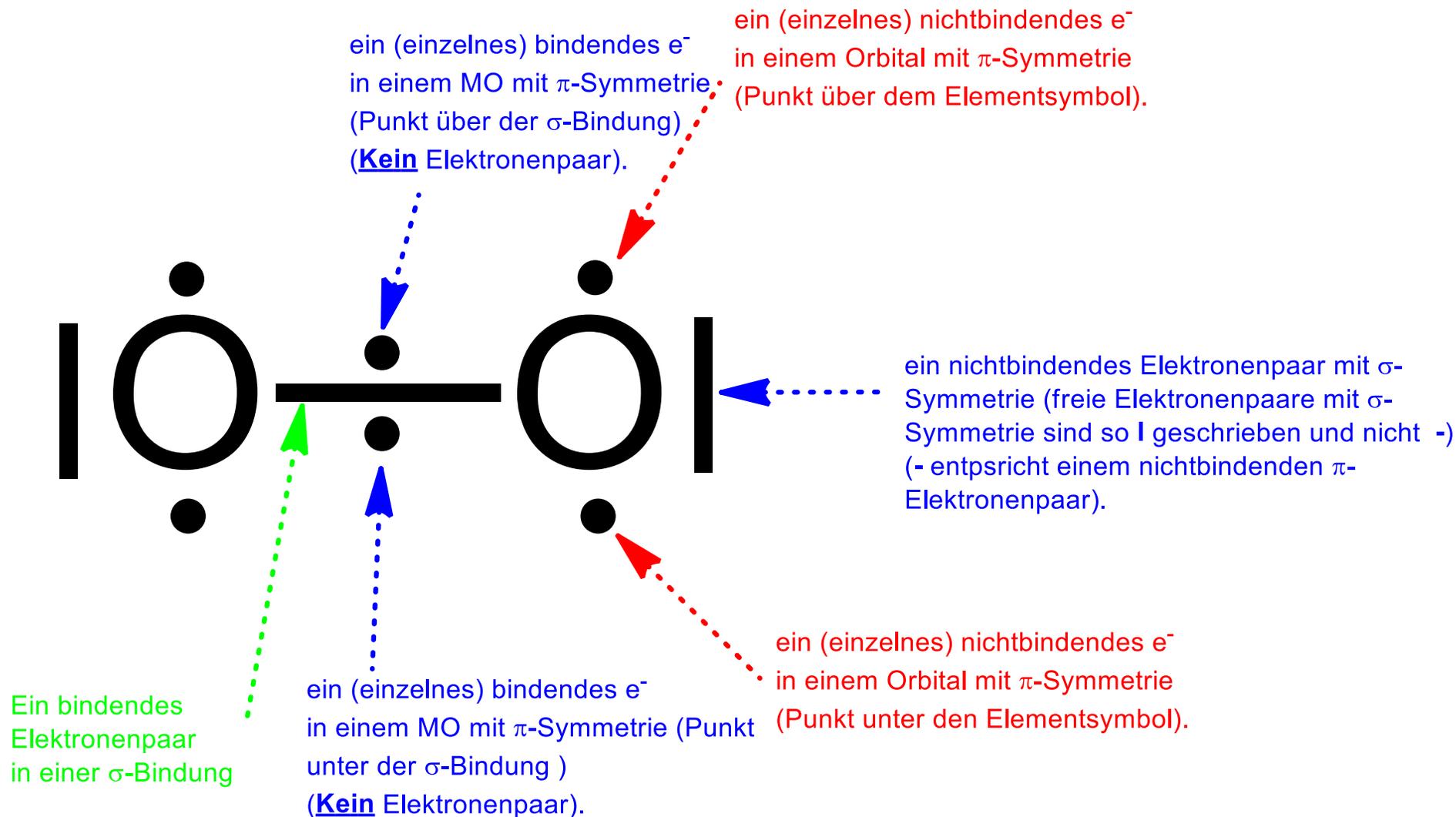
Ein vollbesetztes  $\sigma_p$  MO (enthält 2 e<sup>-</sup> mit entgegengesetztem Spin). Da es keine besetzten  $\sigma_p^*$  gibt, die die  $\sigma_p$  e<sup>-</sup> "ausgleichen" könnten, entspricht dieses Elektronenpaar einer  $\sigma$ -Bindung.

### Schritt 1

2 e<sup>-</sup> in  $\sigma_s$  (vollbesetzt) und 2 e<sup>-</sup> in  $\sigma_s^*$  (vollbesetzt) die 'sich ausgleichen' und somit zwei nichtbindende Elektronenpaaren (freie Elektronenpaare) ergeben. Ein freies Elektronenpaar wird jedem O-Atom zugeteilt.



# Herleiten der O<sub>2</sub> Grundzustands-Lewisstruktur aus dem MO-Schema





# Herleiten der O<sub>2</sub> Grundzustands-Lewisstruktur aus dem MO-Schema

In der VB-Struktur befindet sich eine  $\sigma$ -Bindung und zwei halbe- $\pi$ -Bindungen, dies ergibt auch eine Gesamt-Bindungsordnung von 2

## Achtung!

Kein O-Atom überschreitet die Oktettregel.

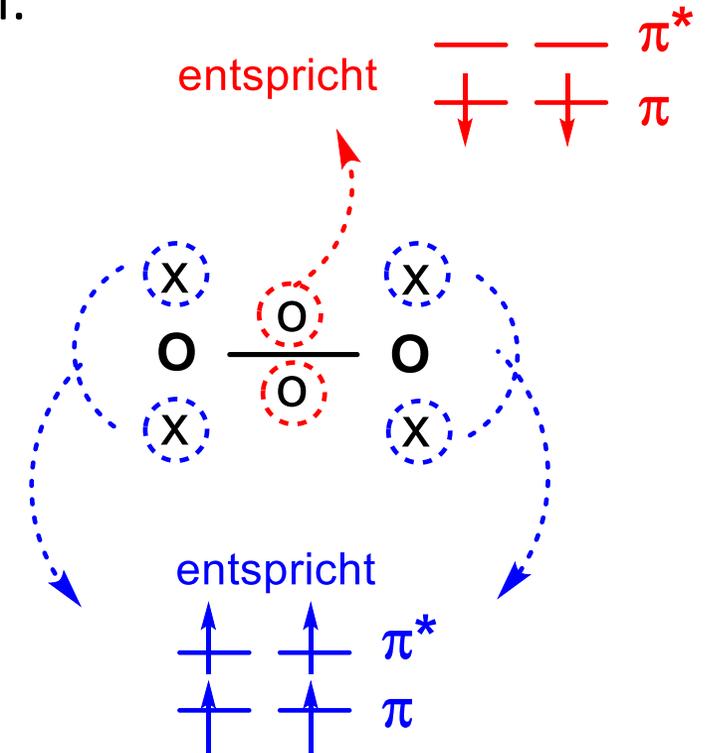
Formalladungen sind nicht nötig.

Nicht alle der Elektronen sind gepaart

(d.h. O<sub>2</sub> ist paramagnetisch - im Grundzustand).

*Diese Vorgehensweise eignet sich nur für einfache Moleküle wie z.B. diatomare Moleküle wie O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, HF.*

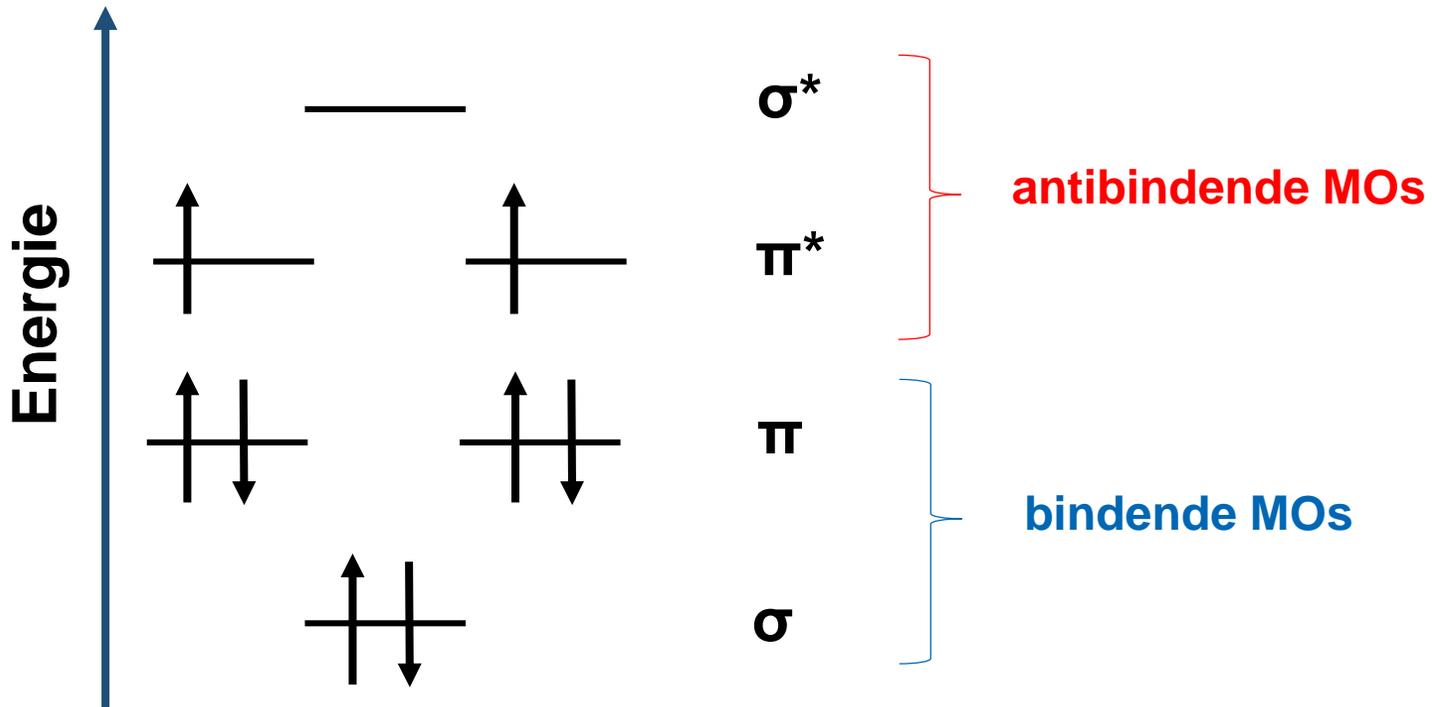
Linnetts-Regel:



X O sind entgegengesetzter Spin  
 ↑ ↓



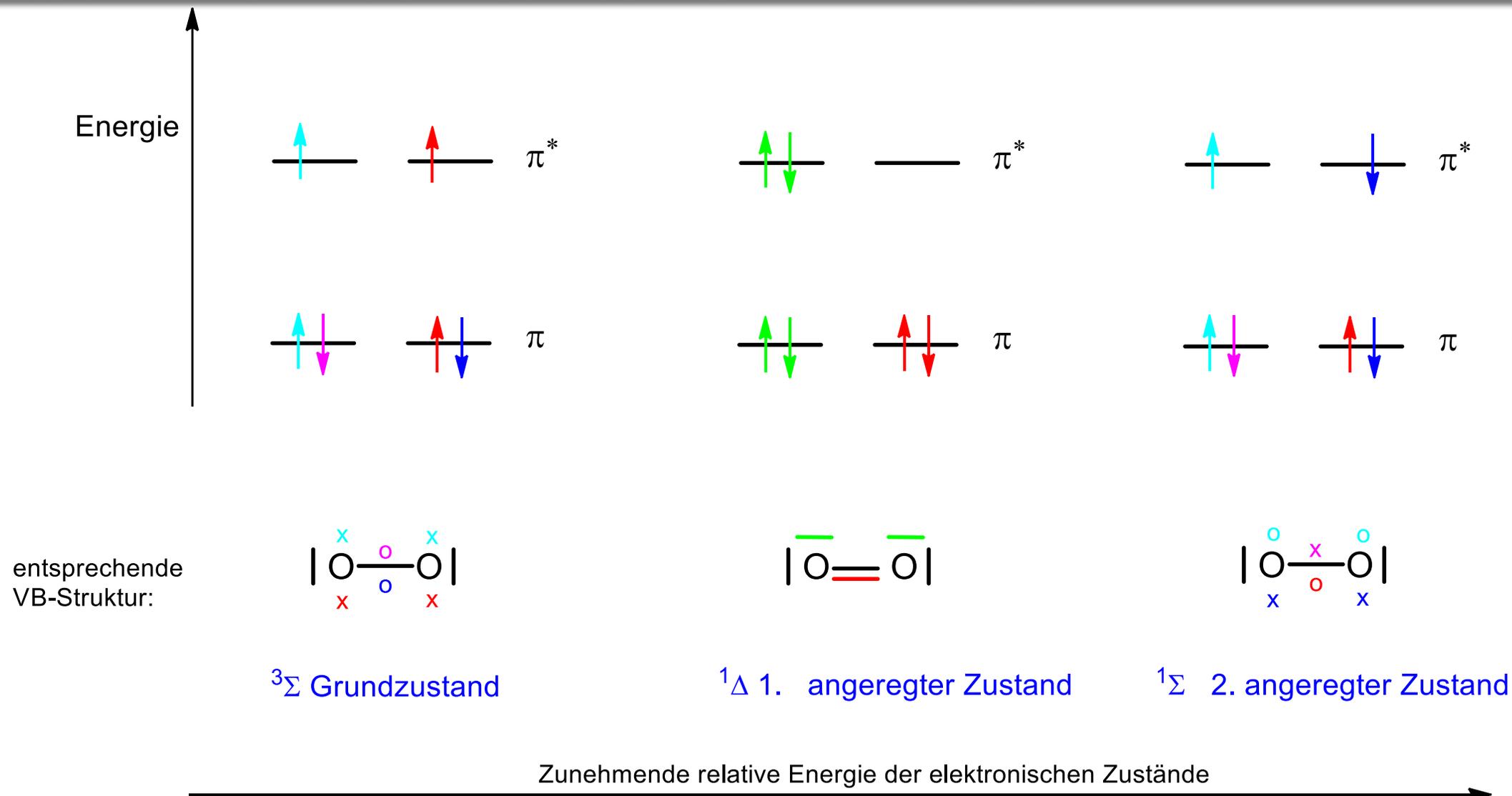
# Berechnung der Bindungsordnung des O<sub>2</sub>-Moleküls



$$\text{Bindungsordnung} = \frac{6 - 2}{2} = 2$$

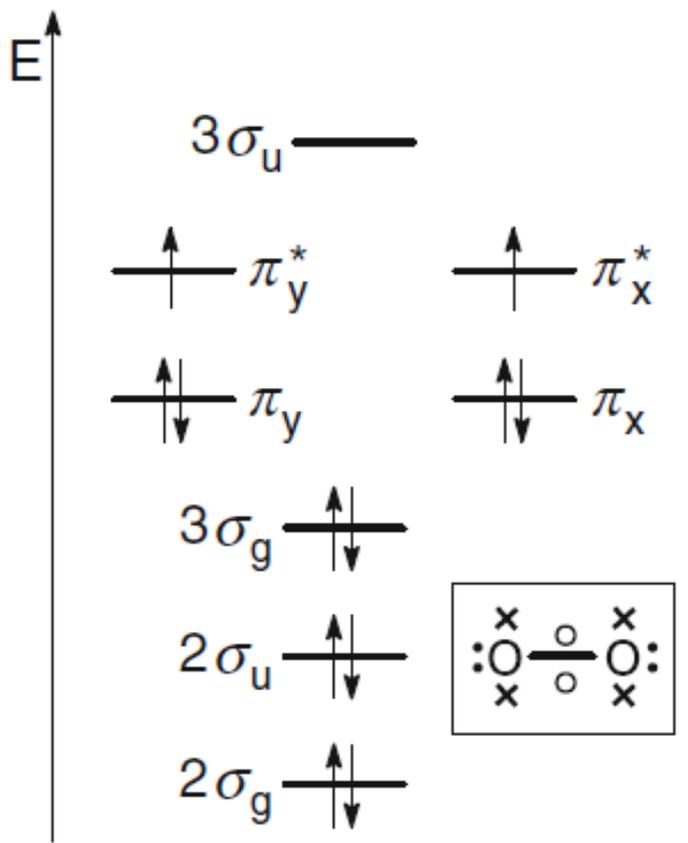


# Lewisstrukturen der verschiedenen elektronischen Zustände des O<sub>2</sub>-Moleküls

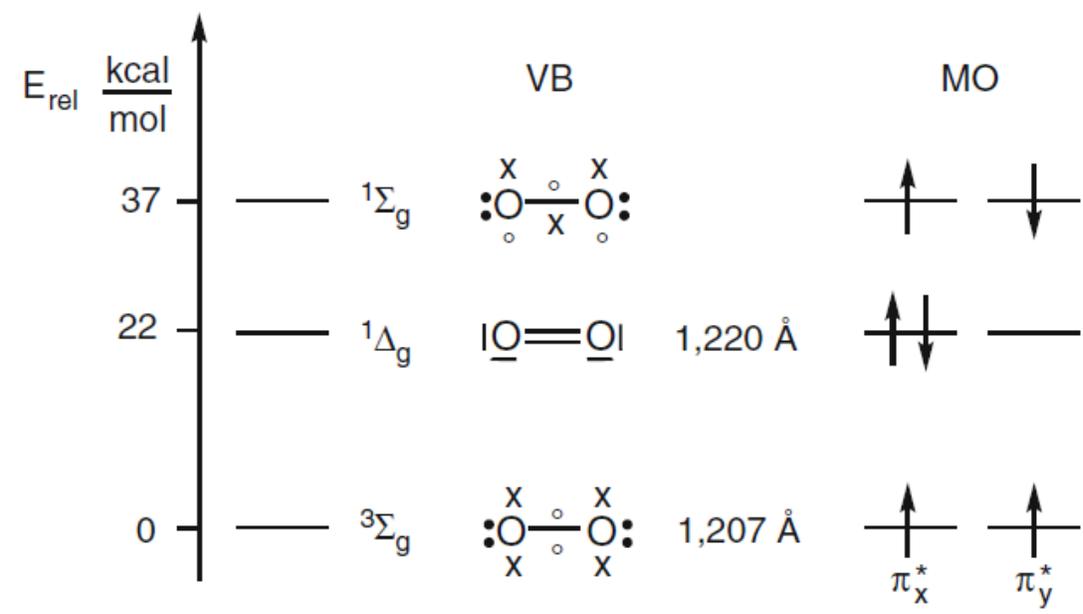




# Lewisstrukturen der verschiedenen elektronischen Zustände des O<sub>2</sub>-Moleküls



**Abb. 19.5** MO-Schema und VB-Repräsentation für den Triplett-Grundzustand von O<sub>2</sub>



**Abb. 19.6** Einfachste MO- und VB-Beschreibungen für den Triplett-Grundzustand ( $^3\Sigma$ ) und die beiden ersten angeregten Singulett-Zustände ( $^1\Delta$  und  $^1\Sigma$ ) im O<sub>2</sub>-Molekül



# Was sagen die Bindungsordnungen in diatomaren Sauerstoff-Ionen aus?

Molekül/Ion	Besetzung der $\pi^*$ -Orbitale	Berechnete Bindungsordnung	Trends
$O_2^{2+}$	— —	$\frac{6 - 0}{2} = 3$	Abnahme der Zahl der $e^-$ in $\pi^*$ ↑ Zunahme der Bindungsordnung ↑ Abnahme der Bindungslänge ↑
$O_2^+$	↑ —	$\frac{6 - 1}{2} = 2.5$	
$O_2$	↑ ↑	$\frac{6 - 2}{2} = 2$	
$O_2^-$	↑↓ ↑	$\frac{6 - 3}{2} = 1.5$	
$O_2^{2-}$	↑↓ ↑↓	$\frac{6 - 4}{2} = 1$	



# Lewisstrukturen einiger Moleküle

	$\sigma_{2s}$	$\sigma^*_{2s}$	$\pi_x$	$\pi_y$	$\sigma_{2p}$	$\pi^*_x$	$\pi^*_y$	$\sigma^*_{2p}$	$n$	
$\text{Li}_2$	2								1	$\text{Li} \text{---} \text{Li}$
$\text{Be}_2$	2	2							0	$:\text{Be} \quad \text{Be}:$
$\text{B}_2$	2	2	1	1					1	$:\text{B} \begin{matrix} \times \\ \times \end{matrix} \text{B}:$
$\text{C}_2$	2	2	2	2					2	$:\text{C} \equiv \text{C}:$
$\text{N}_2$	2	2	2	2	2				3	$:\text{N} \equiv \text{N}:$
$\text{O}_2$	2	2	2	2	2	1	1		2	$:\overset{\times}{\underset{\times}{\text{O}}}-\overset{\circ}{\text{O}}-\overset{\times}{\underset{\times}{\text{O}}}: \quad \text{Bond order } 2$
$\text{O}_2^+$	2	2	2	2	2	2			2	$:\ddot{\text{O}} \equiv \ddot{\text{O}}:$
$\text{O}_2^{2-}, \text{F}_2$	2	2	2	2	2	2	2		1	$:\overset{(-)}{\ddot{\text{O}}}-\overset{(-)}{\ddot{\text{O}}}: , \quad :\ddot{\text{F}}-\ddot{\text{F}}:$
$\text{O}_2^+$	2	2	2	2	2	1			2.5	$:\overset{(+\frac{1}{2})}{\times}\overset{\circ}{\text{O}}-\overset{(+\frac{1}{2})}{\times}\overset{\circ}{\text{O}}:$
$\text{O}_2^-$	2	2	2	2	2	2	1		1.5	$:\overset{(-\frac{1}{2})}{\times}\overset{\circ}{\text{O}}-\overset{(-\frac{1}{2})}{\times}\overset{\circ}{\text{O}}:$

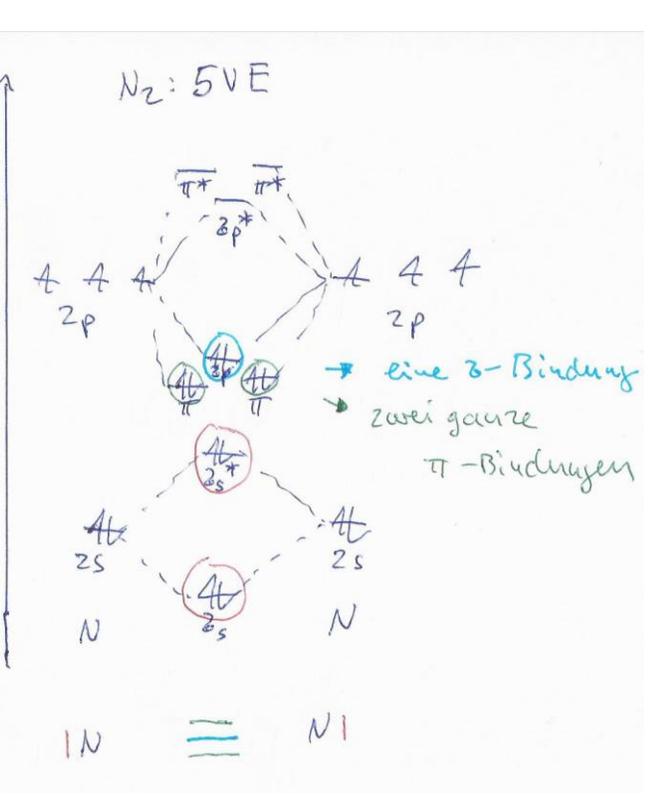
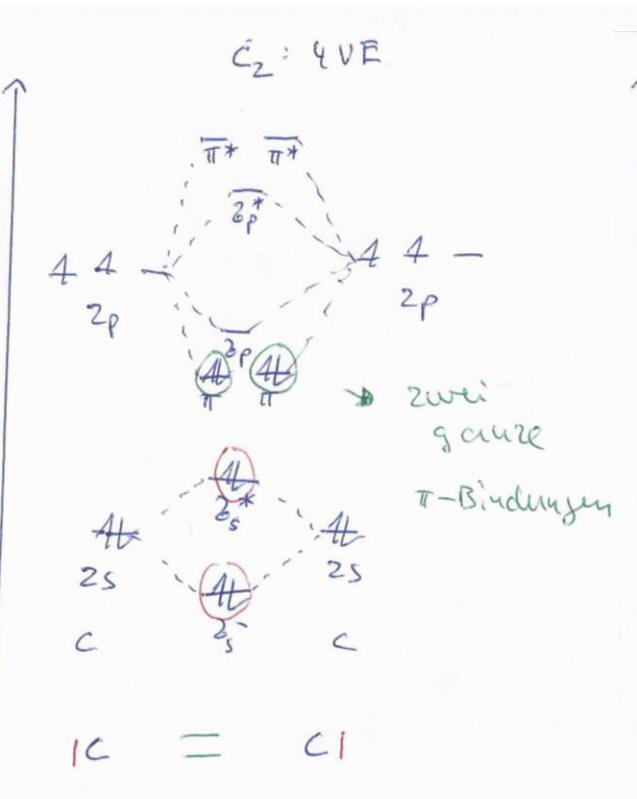
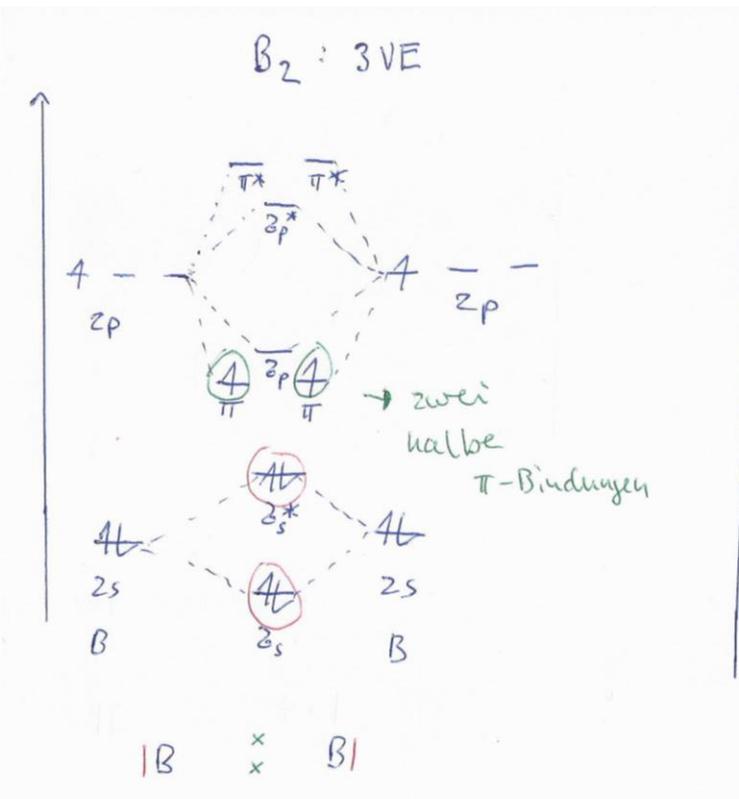
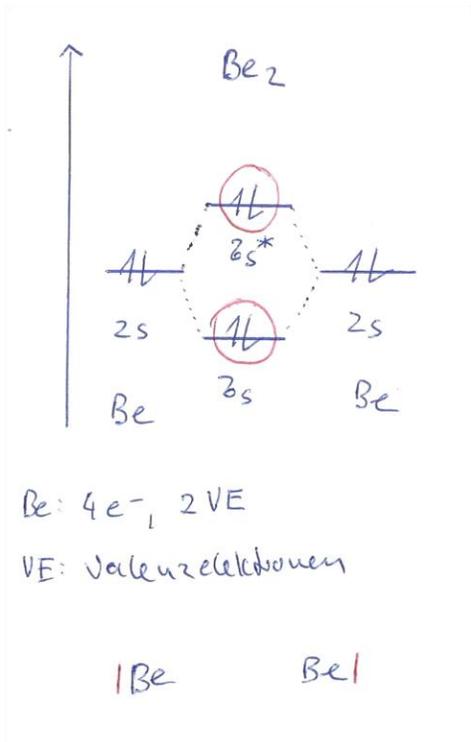
Table 4-1 Molecular orbital configurations and valence-bond structures for diatomic molecule ground-states, and an  $\text{O}_2$  excited state ( $\text{O}_2^*$ ). (For  $\text{O}_2^*$ ,  $\text{O}_2^+$  and  $\text{O}_2^-$ , degenerate configurations are not reported here. See also Fig. 4-3).

† Bond-lengths for diatomic species are taken from Ref. 2.



# Lewisstrukturen einiger Moleküle

## Übung





# Wie kann man die wichtigsten Lewisstrukturen herausfinden?

(diese Vorgehensweise gilt nur für H-und He-freie Moleküle und Ionen, es hilft nicht bei der Konnektivität, dass muss man wissen)

**Schritt 1:** Schreibe die Elementsymbole für alle Atome, die in dem Molekül/Ion anwesend sind.

**Schritt 2:** Schreibe die Elektronenkonfigurationen für alle diese Atome.

**Schritt 3:** Berechne wie viele Valenzelektronen (VE) jedes Atom besitzt (nur Elektronen in AOs mit höchster Hauptquantenzahl).

**Schritt 4:** Addiere alle Valenzelektronen im Molekül/Ion, um die Gesamtzahl der Valenzelektronen zu bestimmen.

**Schritt 5:** Berechne durch die folgende Gleichung wie viele Bindungen es gibt :

$$\text{Zahl der Bindungen} = \frac{8n - \text{VE}}{2}$$

n = Anzahl der Atome



# Wie kann man die wichtigsten Lewisstrukturen herausfinden?

Schritt 6:

Verbinde alle Atome, die miteinander verbunden sein sollen zuerst mit Einfachbindungen, danach mit Doppelbindungen, falls noch Bindungen übrig bleiben.

Schritt 7:

Subtrahiere die Zahl der Elektronen, die gebraucht wurden, um die Bindungen zu schreiben von der Gesamtzahl der Valenzelektronen. Danach teile diese Zahl durch zwei, um die Zahl der freien Elektronenpaare zu bekommen.

Schritt 8:

Verteile die freien Elektronenpaare auf die Atome, die sie aufnehmen können, bis alle verteilt sind.

Schritt 9:

Überprüfe, dass jedes Atom nicht mehr oder weniger Elektronen in der Valenzschale besitzt als ein Oktett

Schritt 10:

Zähle die Elektronen, die jedem Atom zugeteilt wurden und schreibe Formalladungen dazu falls nötig (falls dem Atom mehr Elektronen zugeteilt wurden als ein neutrales Atom besitzen würde: – Formalladung(en). Wenn weniger Elektronen zugeteilt wurden als das neutrale Atom besitzt: + Formalladung(en))

Schritt 11:

Überprüfe, dass die Gesamtsumme der Formalladungen gleich der Gesamtladung des Ions ist (Moleküle = neutral)

Schritt 12:

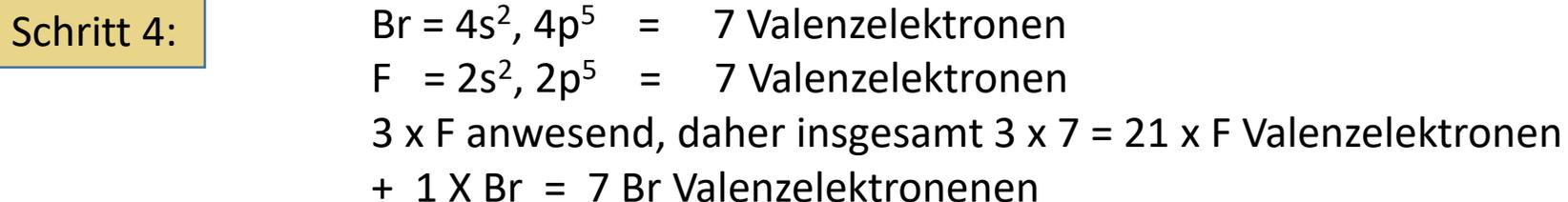
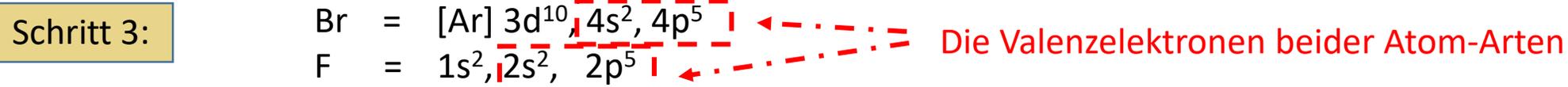
Überlege, ob es weitere Resonanzstrukturen gibt, die auch wichtig für das Resonanzschema sind





# Beispiel: Schreibe eine wichtige Lewisstruktur für das $\text{BrF}_3$ Molekül

Hintergrund-Info: Konnektivität zeigt 3 x F-Atome, die an das zentrale Br-Atom gebunden sind



Insgesamt sind 28 Valenzelektronen im  $\text{BrF}_3$ -Molekül vorhanden

Schritt 5:

$$\text{Zahl der Bindungen} = \frac{(8 \times 4) - 28}{2}$$

Zahl der Bindungen = 2 Bindungen



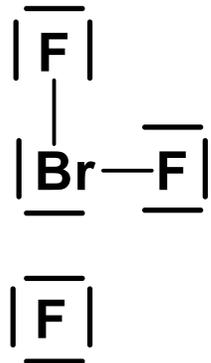
## Beispiel: Schreibe eine wichtige Lewisstruktur für das $\text{BrF}_3$ Molekül

Schritt 6: Aus Schritt 5 wissen wir, dass 2 Bindungen zur Verfügung stehen



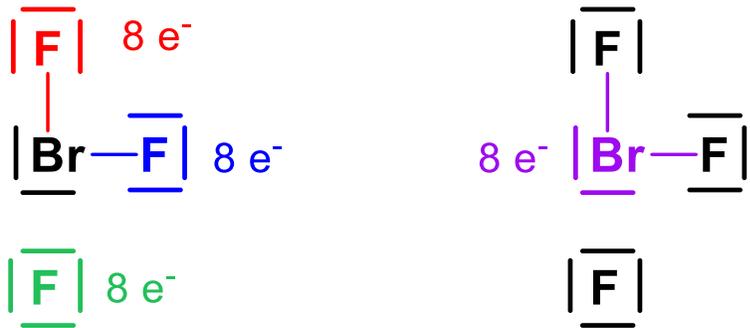
Schritt 7: 4 VE werden für die Bindungen gebraucht; Gesamtzahl der VE =  $28 \text{ e}^-$ ;  $28 - 4 = 24$  Elektronen  
24 Elektronen geteilt durch 2 = 12 freie Elektronenpaare

Schritt 8: Die Verteilung von 12 freien Elektronenpaaren:



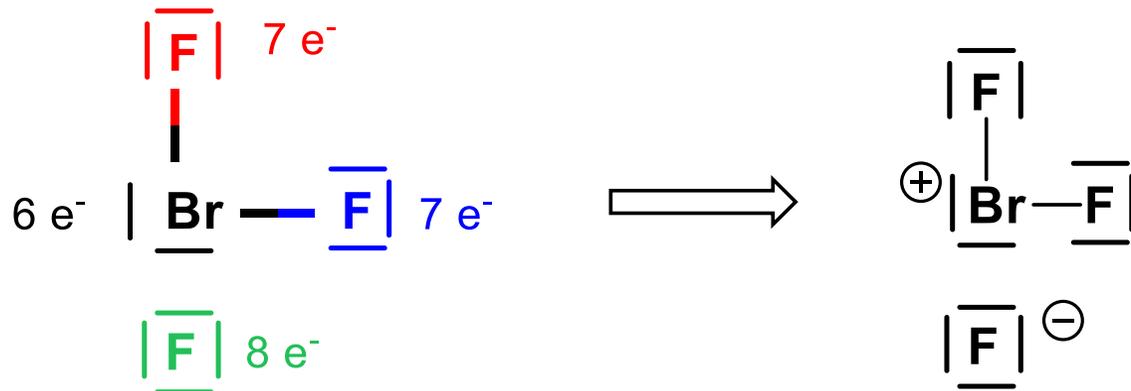
# Beispiel: Schreibe eine wichtige Lewisstruktur für das $\text{BrF}_3$ Molekül

Schritt 9: Überprüfe, dass jedes Atom ein Oktett besitzt:



Schritt 10: Sind Formalladungen nötig?

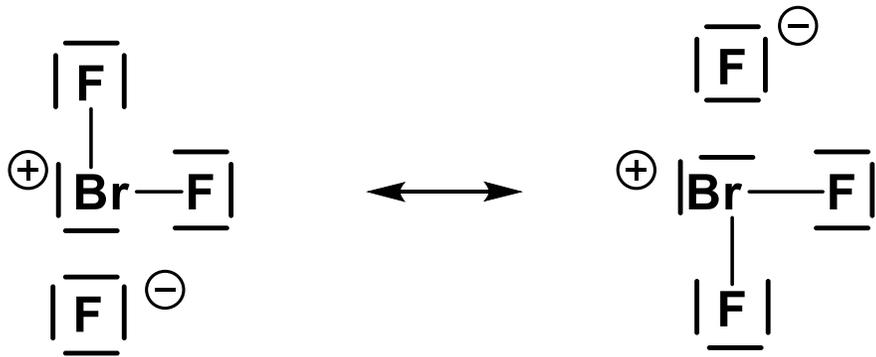
(neutrales) F-Atom = 7 VE, (neutrales) Br-Atom = 7 VE



Schritt 11: Summe der Formalladungen = 0;  $\text{BrF}_3$  ist ein neutrals Molekül, also Gesamtladung = 0

# Beispiel: Schreibe eine wichtige Lewisstruktur für das $\text{BrF}_3$ Molekül

Schritt 12: Andere Resonanzstrukturen möglich? z.B. Spiegelbilder?



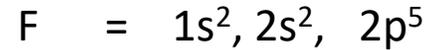
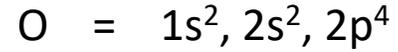
# Beispiel: Schreib eine wichtige Lewisstruktur für das $O_2F_2$ Molekül

Hintergrund-Info: Konnektivität zeigt 2 x O-Atome, die aneinander gebunden sind und mit jeweils einem F-Atom verbunden sind, d.h. FOOF

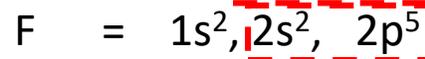
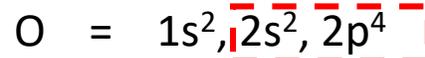
Schritt 1:

&amp;

Schritt 2:



Schritt 3:



Die Valenzelektronen beider Atom-Arten

Schritt 4:



2 x F anwesend, daher insgesamt  $2 \times 7 = 14$  x F Valenzelektronen

sowie 2 x O daher insgesamt  $2 \times 6 = 12$  x O Valenzelektronen

Insgesamt sind 26 Valenzelektronen im  $O_2F_2$ -Molekül vorhanden

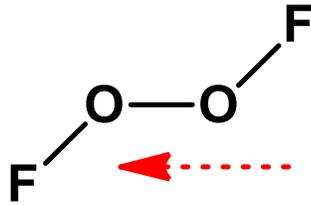
Schritt 5:

$$\text{Zahl der Bindungen} = \frac{(8 \times 4) - 26}{2}$$

Zahl der Bindungen = 3 Bindungen

# Beispiel: Schreib eine wichtige Lewisstruktur für das $O_2F_2$ Molekül

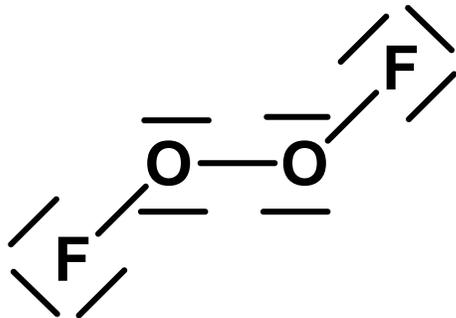
Schritt 6: Aus Schritt 5 wissen wir, dass 3 Bindungen zur Verfügung stehen



Genügend Bindungen stehen zur Verfügung, um alle Atome zu verknüpfen (die miteinander verknüpft werden sollen)

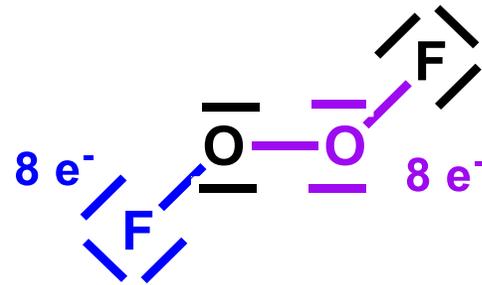
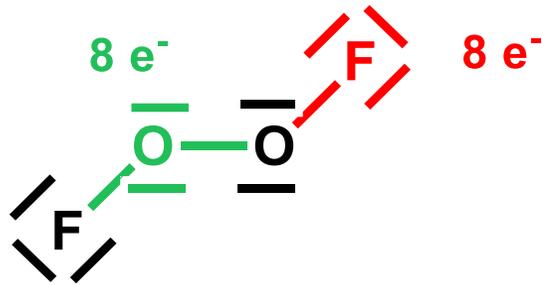
Schritt 7: 6 VE werden gebraucht für die Bindungen, Gesamtzahl der VE = 26 e<sup>-</sup>; 26 - 6 = 20 Elektronen  
20 Elektronen geteilt durch 2 = 10 freie Elektronenpaare

Schritt 8: Die Verteilung von 10 freien Elektronenpaaren:



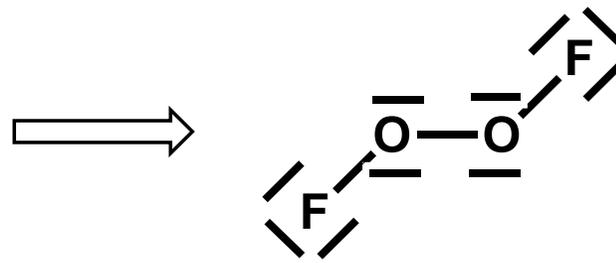
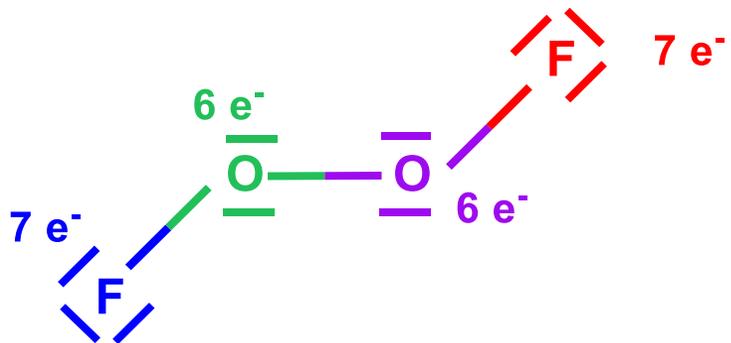
# Beispiel: Schreib eine wichtige Lewisstruktur für das $O_2F_2$ Molekül

Schritt 9: Überprüfe, dass jedes Atom ein Oktett besitzt:



Schritt 10: Sind Formalladungen nötig?

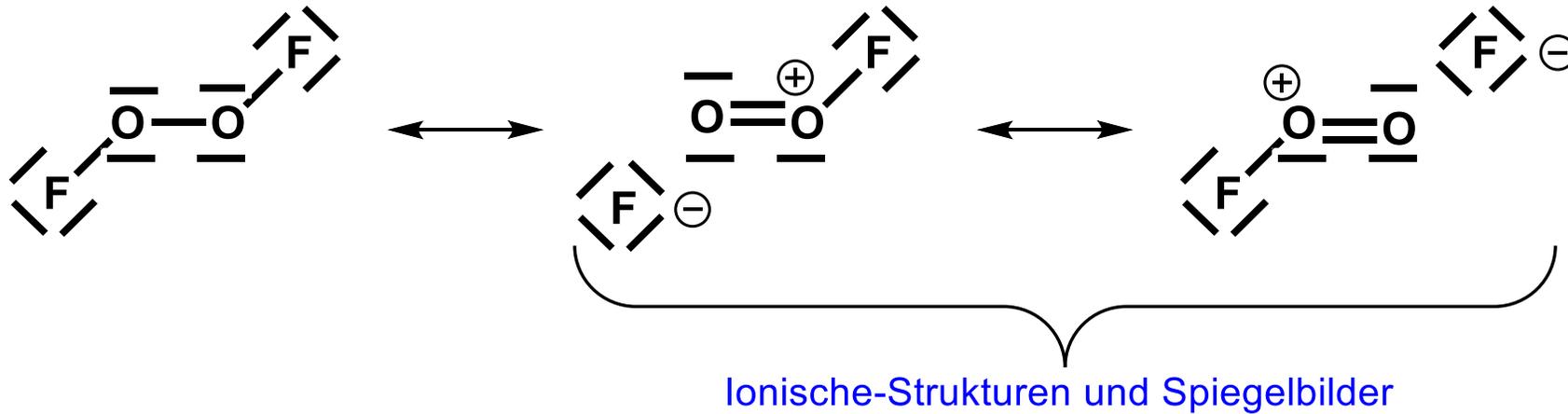
(neutrales) F-Atom = 7 VE, (neutrales) O-Atom = 6 VE



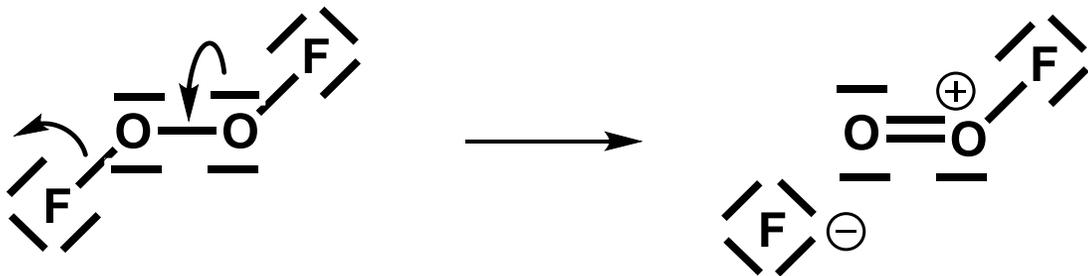
Schritt 11: Summe der Formalladungen = 0;  $O_2F_2$  ist ein neutrales Molekül, also Gesamtladung = 0

# Beispiel: Schreib eine wichtige Lewisstruktur für das $O_2F_2$ Molekül

Schritt 12: Andere Resonanzstrukturen möglich? z.B. Spiegelbilder? Ionische Strukturen?



(Woher kommen ionische Strukturen?):



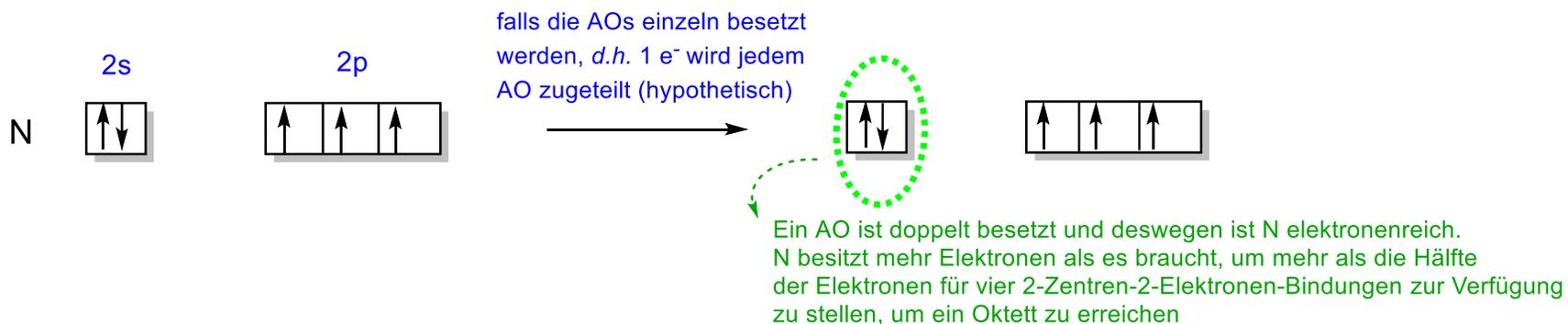
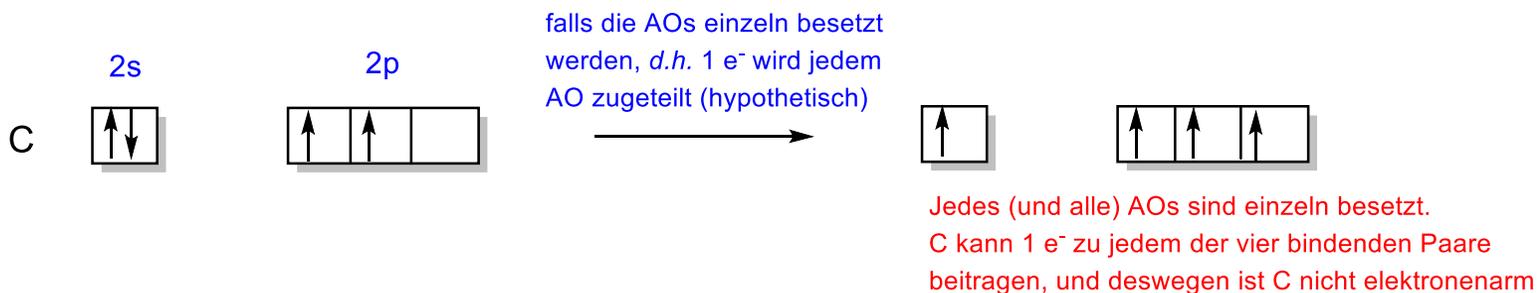
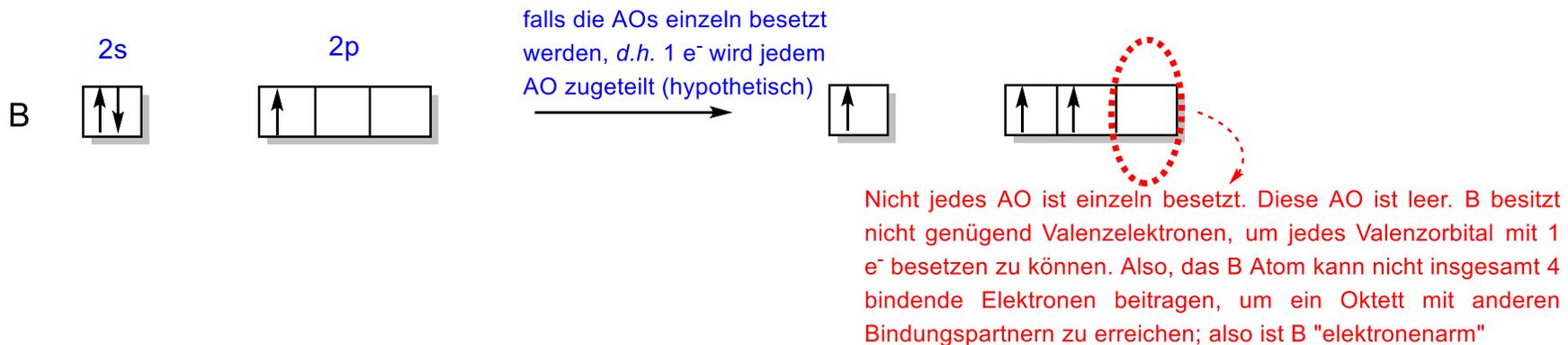


## Allgemeine Regeln, um die Wichtigkeit einzelner Resonanzstrukturen zu bewerten

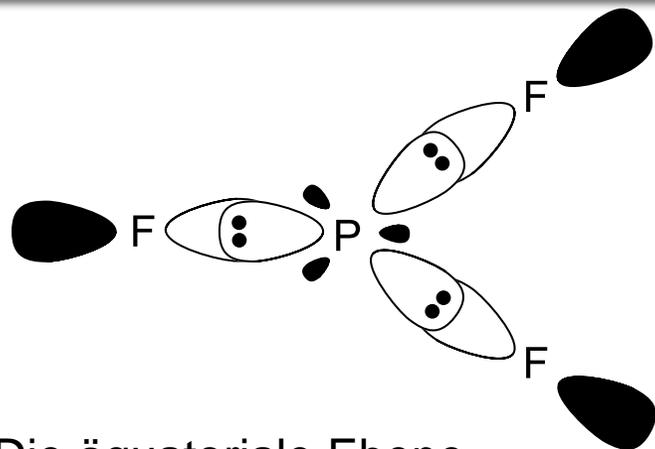
Falls es möglich ist, mehrere Resonanzstrukturen zu schreiben, wie kann man wissen, welche Strukturen qualitativ am wichtigsten sind? Welche Strukturen werden den prozentual höchsten Beitrag in einem Resonanzschema haben?

- (i) **maximiere** die Zahl der **Bindungen**
- (ii) **minimiere** die Zahl der **Formalladungen**
- (iii) **minimiere** die **Größe** die **Formalladungen** (z.B. +1 ist besser als +2)
- (iv) Falls Formalladungen geschrieben werden müssen, dann:  
**Formalladungen** mit **gleichem** Vorzeichen (+ und + oder - und -) so weit **auseinander** wie möglich;  
**Formalladungen** mit **entgegengesetztem** Vorzeichen (+ und -) so nah **zusammen** wie möglich
- (v) **Formalladungen** mit **- Vorzeichen** dem **elektronegativeren Atom** zuteilen (wenn möglich)  
**Formalladungen** mit **+ Vorzeichen** dem **weniger elektronegativen** Atom zuteilen (wenn möglich)

# Elektronenreiche und elektronenarme Atome

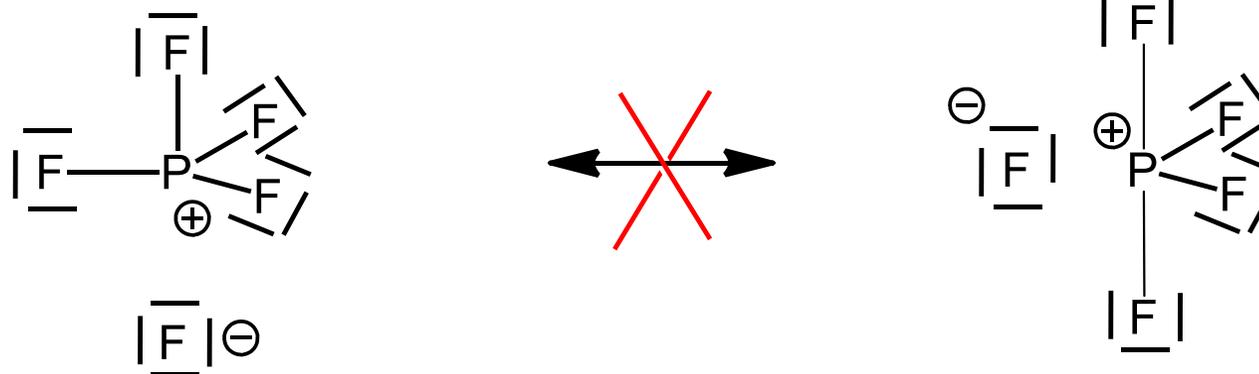
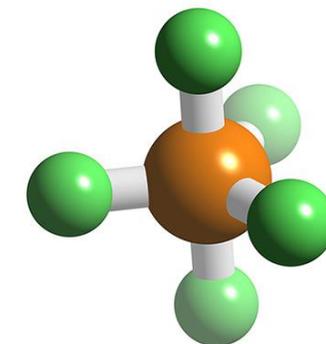
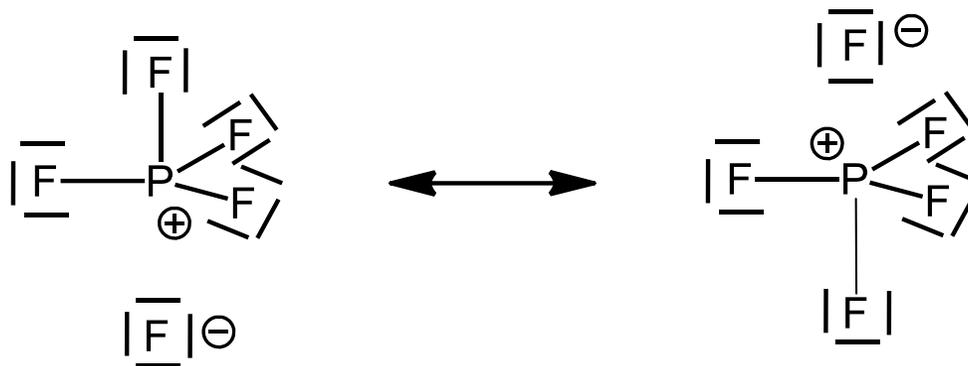


# Eine einfache Beschreibung der Bindungen im PF<sub>5</sub>-Molekül



Die äquatoriale Ebene kann als  $sp^2$  betrachtet werden bzgl. des Zentral-P-Atoms

Das übrig gebliebene  $3p$  AO des P-Atoms bildet entlang der axialen F-P-F Achse eine 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung



3-Zentren-4-Elektronen-Bindung liegt entlang der axialen Achse

Eine 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung ist meist linear und kann daher nicht Teil der äquatorialen Ebene sein



## Eine Übersicht: Unterschiede und wichtige Aspekte der VB- und MO-Theorie

	Klassische VB-Theorie	MO-Theorie
Orbital-Typ	Atomorbitale (AOs) direkt benutzt	AOs werden benutzt, um kanonische MOs zu bilden, die eine Linearkombination (+ oder -) von AOs (LCAO) sind. Es kann ein bindendes (+), antibindendes (-) oder nichtbindendes MO entstehen.
Hybridisierung	Manchmal hilfreich, aber nicht erforderlich. Linearkombination von AOs, die Hybridorbitale (HOs) bilden	selten benutzt
Orbital-Überlappungs-Bild	AOs bleiben unverändert	AOs die überlappen, werden benutzt, um delokalisierte, nicht-überlappende MOs mit $\sigma$ - oder $\pi$ -Symmetrie zu erzeugen.
orthogonal	Aos, die überlappen, sind nicht orthogonal	Die MOs, die gebildet werden, sind orthogonal – sie überlappen nicht
Oktettregel	Ja, falls nur s- und p-Orbitale für Hauptgruppenmoleküle benutzt werden.	Ja, falls nur s- und p-Orbitale für die Bildung von MOs in Hauptgruppenmolekülen benutzt werden.



## Eine Übersicht: Unterschiede und wichtige Aspekte der VB- und MO-Theorie

	Klassische VB Theorie	MO-Theorie
Bindungen (Spin-Paarung) zwischen nicht-benachbarten Atomen möglich?	Ja, "Long bonds" oder "Dewar bonds"	Nein
Ionische Resonanz-Strukturen?	Ja, falls reine AOs benutzt werden	Nein
Was passiert, wenn die Elektronen nicht vollständig lokalisiert sind in den Bindungen (z.B. in Benzol, $\text{NO}_3^-$ )?	Resonanz zwischen verschiedenen mesomeren Resonanz-Strukturen, "Resonance Stabilization Energy (RSE)"	Nein, MOs sind über das gesamte Molekül delokalisiert - Delokalisierungsenergie
Grundlegender Unterschied zwischen den Theorien	Die resultierende Wellenfunktion ist das Produkt aus einzeln (oder doppelt) besetzten <b>AOs</b>	Die resultierende Wellenfunktion ist das Produkt aus einzeln (oder doppelt) besetzten <b>MOs</b>

# Einige Begriffe

Begriff	Erklärung
Atomorbital (AO)	Ein-Elektron-Wellenfunktion als Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein Atom.
Aufbau-Prinzip	Regel für den Aufbau der Elektronenkonfiguration für Atome und Moleküle. Maximal zwei Elektronen sind je Orbital zugeteilt in der Reihenfolge der steigenden Orbitalenergie, d.h. Orbitale mit niedrigerer Energie werden zuerst gefüllt vor Orbitalen mit höherer Energie.
Pauli-Prinzip	Maximal zwei Elektronen kann ein Orbital besitzen, und dann nur wenn die Spins der Elektronen entgegengesetzt sind. Die Wellenfunktion eines Mehrelektronen-Systems muss antisymmetrisch sein bzgl. der <b>Permutation</b> der Raum-Spin-Koordinaten für jedes Elektronenpaar.
HOMO	<b>H</b> ighest <b>O</b> ccupied <b>M</b> olecular <b>O</b> rbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
LUMO	<b>L</b> owest <b>U</b> noccupied <b>M</b> olecular <b>O</b> rbital (niedrigstes, unbesetztes Molekülorbital)
SOMO	<b>S</b> ingly ( <b>S</b> emi) <b>O</b> ccupied <b>M</b> olecular <b>O</b> rbital (einfach besetztes Molekülorbital) Ein einfach besetztes MO – z.B. das HOMO eines Radikals