

- [24] G. Winter, S. Fields, *Nucleic Acids Res.* 8, 1965 (1980).
 [25] D. C. Shaw, J. E. Walker, F. D. Northrop, B. G. Barrell, G. N. Godson, J. C. Fiddes, *Nature* 272, 510 (1978).
 [26] G. J. Steffens, G. Buse, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 360, 613 (1979).
 [27] B. G. Barrell, A. T. Bankier, J. Drouin, *Nature* 282, 189 (1979).
 [28] I. G. Young, S. Anderson, *Gene* 12, 257 (1980).
 [29] G. Macino, G. Coruzzi, F. G. Nobrega, M. Li, A. Tzagoloff, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 76, 3784 (1979).
 [30] G. Macino, A. Tzagoloff, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 76, 131 (1979).
 [31] R. Staden, *Nucleic Acids Res.* 8, 817 (1980).
 [32] M. H. L. de Bruijn, P. H. Schreier, I. C. Eperon, B. G. Barrell, E. Y. Chen, P. W. Armstrong, J. F. H. Wong, B. A. Roe, *Nucleic Acids Res.* 8, 5213 (1980).
 [33] P. Arcari, G. G. Brownlee, *Nucleic Acids Res.* 8, 5207 (1980).
 [34] B. G. Barrell, S. Anderson, A. T. Bankier, M. H. L. de Bruijn, E. Chen, A. R. Coulson, J. Drouin, I. C. Eperon, D. P. Nierlich, B. A. Roe, F. Sanger, P. H. Schreier, A. J. H. Smith, R. Staden, I. G. Young, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 77, 3164 (1980).
 [35] J. E. Heckman, J. Sarnoff, B. Alzner-De Weerd, S. Yin, U. L. RajBhandary, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 77, 3159 (1980).
 [36] S. G. Bonitz, R. Berlini, G. Coruzzi, M. Li, G. Macino, F. G. Nobrega, M. P. Nobrega, B. E. Thalenfeld, A. Tzagoloff, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 77, 3167 (1980).
 [37] J. Montoya, D. Ojala, G. Attardi, *Nature* 290, 465 (1980).
 [38] D. Ojala, J. Montoya, G. Attardi, *Nature* 290, 470 (1980).

Hybridorbitale und ihre Anwendungen in der Strukturchemie

Von Werner A. Bingel und Wolfgang Lüttke^[*]

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

Es wird eine einheitliche, systematische und vollständige Übersicht über die s-p-Hybridorbitale gegeben, mit denen ein Zentralatom Z über σ -Bindungen mit zwei bis vier Liganden L verknüpft ist. Dabei werden sämtliche möglichen Symmetriefälle behandelt: bei Viererkoordination von T_d -Symmetrie bei ZL_4 -Molekülen bis zum asymmetrischen Fall bei vier verschiedenen Liganden; bei Dreierkoordination von D_{3h} -Symmetrie bei ZL_3 - bis zu C_s -Symmetrie bei $ZLL'L''$ -Molekülen. Für einige Fälle werden die Formeln erstmalig angegeben. Dabei wird gezeigt, daß die allgemeinsten sp^3 - und sp^2 -Hybride noch drei bzw. zwei freie Parameter enthalten. Das Auftreten von Hybridorbitalen beim Übergang von der „delokalisierten“ zu einer „lokalisierten“ Beschreibung der Bindungsverhältnisse wird anhand von Beispielen erläutert. Schließlich werden Anwendungsmöglichkeiten bei der Beschreibung der Bindungsverhältnisse von Molekülen und der Interpretation der Ergebnisse spektroskopischer Methoden zur Bestimmung der Molekülstruktur aufgezeigt sowie durch einige Beispiele illustriert.

1. Hybridorbitale früher und heute

Die s-p-Hybridorbitale, mit denen ein Zentralatom Z zwei, drei oder vier gleiche Ligandenatome L bindet, dürfen jedem Chemiker bekannt sein. Abbildungen ihrer räumlichen Anordnung und auch Formeln, mit denen sie durch das s- und die drei p-Atomorbitale (AOs) des Zentralatoms Z ausgedrückt werden, sind in vielen einführenden Lehrbüchern der Allgemeinen, der Anorganischen und der Organischen Chemie zu finden^[1]. Es sind dies die speziellen digonalen (sp), trigonalen (sp^2) und tetraedrischen (sp^3) Hybrid-AOs, die schon 1928 von Pauling zur Erklärung der gerichteten Valenz in linearen ZL_2 -, ebenen ZL_3 - und tetraedrischen ZL_4 -Molekülen eingeführt wurden^[2].

Wir nennen sie *speziell*, weil bei ihnen die Valenz- oder Interorbitalwinkel^[3] alle gleich sind (180° , 120° bzw.

109.5°). Da damit auch der prozentuale s- und p-Charakter festgelegt ist, enthalten diese speziellen Hybrid-AOs keinerlei freie Parameter mehr. Sie sind außerdem dadurch ausgezeichnet, daß bei ihnen aus Symmetriegründen Bindungs- und Valenzwinkel^[3] übereinstimmen müssen.

Bindet das Zentralatom Z dagegen *verschiedenartige* Liganden, L, L', L'' usw., so werden die Bindungswinkel je nach der Natur der Liganden mehr oder weniger stark von diesen speziellen Werten abweichen. Man benötigt *allgemeinere* Hybridorbitale, bei denen die Parameter (Valenzwinkel sowie s- und p-Charakter) noch – innerhalb gewisser Grenzen – frei variabel sind, um sie dem jeweiligen Molekül anpassen zu können.

Eine Reihe solcher Hybridorbitale für ebene ZL_2L' -Moleküle wie $F_2C=O$ oder pyramidale ZL_3L' -Moleküle wie CH_3Cl wurde in den Jahren zwischen 1930 und 1950 beschrieben^[4-6,88], doch fehlt bis heute eine *einheitliche und vollständige* Darstellung. Sie soll in diesem Beitrag gegeben werden.

Im zweiten Abschnitt werden zunächst die Formeln für beliebige Hybridorbitale, die aus s- und p-Orbitalen erhalten werden, zusammengestellt, einschließlich der Neben-

[*] Prof. Dr. W. A. Bingel
 Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität
 Tammannstraße 6, D-3400 Göttingen
 Prof. Dr. W. Lüttke
 Organisch-chemisches Institut der Universität
 Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

bedingungen, denen die in den Hybridorbitalen vorkommenden Parameter genügen müssen. Es wird sich zeigen, daß die *allgemeinsten* sp^3 -Orbitale, die also die maximal mögliche Anzahl noch frei wählbarer Parameter enthalten, bisher noch gar nicht bekannt waren. Sie werden daher in den Abschnitten 2.1–2.11 erstmalig angegeben; der Vollständigkeit halber sind dort auch die Ergebnisse für die bisher schon bekannten *allgemeinsten* sp - und sp^2 -Hybridorbitale erwähnt. Eine Übersicht über alle vorkommenden Fälle (mit Beispielen) gibt Tabelle 1 (Abschnitt 2).

Zur Klärung der Begriffe sei schon hier darauf hingewiesen, daß z. B. mit der Bezeichnung sp^2 nicht, wie dies fälschlich oft geschieht, nur die drei speziellen trigonalen Hybridorbitale, sondern auch die drei allgemeinen Hybridorbitale bezeichnet werden, zu deren Konstruktion insgesamt ein s - und zwei p -AOs verwendet werden. Die Aufteilung etwa des s -AOs auf die drei Hybridorbitale ist bei den *speziellen gleichmäßig* (mit je 33%), bei den *allgemeinen* jedoch *ungleichmäßig*^[7].

Die hier diskutierten Hybrid-AOs von Z werden für die Bildung lokalisierter σ -Bindungen Z—L mit den Liganden L benötigt. Daneben können natürlich auch noch (lokalisierte oder delokalisierte) π -Bindungen zwischen Z und seinen Liganden gebildet werden, sofern dafür noch geeignete Orbitale sowie Valenzelektronen verfügbar sind.

Außerdem können eine oder auch mehrere σ -Bindungen zwischen Z und den Liganden L durch einsame oder „freie“ Elektronenpaare E an Z ersetzt werden. So lassen sich die Hybrid-AOs von $ZL_2L'_2$ -Molekülen auch für die Bindungen in ZL_2E_2 -Molekülen wie H_2O , die Hybrid-AOs von ZL_3L' -Molekülen für ZL_3E -Moleküle wie NH_3 verwenden usw.

Der Leser mag kritisch fragen, ob in der heutigen Quantenchemie Hybridorbitale noch von solcher Bedeutung sind, daß ein eigener Artikel über diesen doch recht speziellen Gegenstand gerechtfertigt ist. Hybridorbitale spielen als Basisfunktionen bei Molekülberechnungen mit der „valence bond“- (VB-) Methode eine wichtige Rolle^[8–10]. Bei den heute fast ausschließlich verwendeten Molekülorbital- (MO-) Methoden kommen sie jedoch zunächst einmal nicht vor; die MOs werden vielmehr durch unhybridisierte AOs der beteiligten Atome beschrieben. Diese MOs sind *delokalisiert*, d. h. sie erstrecken sich über das ganze Molekül, und zwar *auch bei gesättigten* Verbindungen. Will man also die Ergebnisse solcher Rechnungen mit den üblichen chemischen Vorstellungen in Einklang bringen, so müssen die MOs durch eine geeignete Transformation *lokalisiert* werden^[11–14] (siehe unten). In Analogie zu dem Valenzstrich des Chemikers werden so lokalisierte Zweizentren-MOs erhalten, die jetzt durch Hybrid-AOs der benachbarten Atomzentren ausgedrückt sind, sowie lokalisierte Einzentren-Hybridorbitale für die „einsamen“ oder „freien“ Elektronenpaare. Diese Lokalisierung läßt sich im allgemeinen gerade für *jene* Moleküle durchführen, deren Bindungsverhältnisse der Chemiker durch eine *einzige* Valenzstrichformel darstellt.

Daß in solchen Fällen die lokalisierte und die delokalisierte Beschreibung völlig *äquivalent* sind, ist schon in der Frühzeit der Theoretischen Chemie erkannt worden. Der Grund dafür scheint jedoch auch heute noch nicht allgemein bekannt zu sein. Deshalb soll an einfachen Beispielen versucht werden, diesen Grund zumindest plausibel zu

machen. Eingehender wird dieses Problem in der theoretisch-chemischen Literatur behandelt^[15,16].

1.1. Lokalisierte und delokalisierte Orbitale

Betrachten wir das Stickstoffmolekül $N\equiv N$, so erwartet der Chemiker, die folgenden *lokalisierten* Orbitale vorzufinden: 1) für die K-Schalen der beiden Atome je ein $1s$ -AO; 2) zwei Hybrid-AOs für die beiden „freien“ Elektronenpaare; 3) ein σ - und zwei π -MOs, die zusammen die Dreifachbindung bilden. Das gibt die in (1) beschriebene MO-Konfiguration (der Exponent 2 zeigt die *doppelte Besetzung* für jedes Orbital an).

$$(1s_a)^2(1s_b)^2(n_s)^2(n_p)^2\sigma^2\pi_x^2\pi_y^2 \quad (1)$$

Eine MO-Rechnung führt dagegen zunächst zu einer anderen, mehr *delokalisierten* Beschreibung durch „kanonische“ MOs, die *alle* zweizentrig sind:

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2\pi_x^2\pi_y^2(3\sigma_g)^2 \quad (2)$$

Trotzdem werden alle chemischen Eigenschaften des N_2 -Moleküls durch (1) oder (2) in völlig äquivalenter Weise beschrieben. Betrachten wir etwa den Beitrag der beiden energetisch niedrigsten Orbitale zur *Elektronendichte*: In der delokalisierten Beschreibung (2) sind dieselben in guter Näherung durch die LCAO-Formen

$$\begin{aligned} 1\sigma_g &= (2)^{-1/2} \cdot (1s_a + 1s_b) \\ 1\sigma_u &= (2)^{-1/2} \cdot (1s_a - 1s_b) \end{aligned} \quad (3)$$

gegeben, und ihr Beitrag zur Elektronendichte ist die zweifache Quadratsumme

$$\Delta\rho = 2(1\sigma_g^2 + 1\sigma_u^2) \quad (4)$$

Setzt man in Gl. (4) die Ausdrücke (3) ein, so ergibt sich unter Verwendung der algebraischen Identität

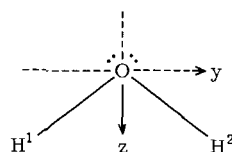
$$(a+b)^2 + (a-b)^2 = 2a^2 + 2b^2$$

daß $\Delta\rho$ nach Gl. (4) mit $\Delta\rho$ nach Gl. (5) identisch ist.

$$\Delta\rho = 2(1s_a^2 + 1s_b^2) \quad (5)$$

Dies ist genau der Anteil der Ladungsdichte ρ , den die beiden K-Schalen von (1) zu ρ beitragen. Auch für die restlichen Orbitale von (1) und (2) läßt sich zeigen, daß sie durch eine Verallgemeinerung der Transformationsgleichungen (3) so ineinander umgewandelt werden können, daß auch ihr Beitrag zur Ladungsdichte nach beiden Bildern gleich ist.

Als zweites Beispiel betrachten wir das Wassermolekül. Die *lokalisierte* Beschreibung, die der Valenzstrichformel



(6)

entspricht, wird durch die MO-Konfiguration

$$(1s_0)^2(b_1)^2(b_2)^2(n_1)^2(n_2)^2 \quad (7)$$

beschrieben, in der b_1 und b_2 die Zweizentren-Orbitale der beiden OH-Bindungen und n_1 und n_2 die Einzentren-Hybridorbitale für die beiden einsamen Elektronenpaare am O-Atom sind.

Durch eine SCF-MO-Rechnung werden dagegen fünf doppelt-besetzte MOs erhalten, die zu einer der vier Symmetrierassen der Symmetriegruppe C_{2v} von (6) gehören, was anstelle von (7) zu der MO-Konfiguration

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2 \quad (8)$$

führt. Diese kanonischen MOs haben in einem „minimalen“ AO-Basisatz die LCAO-Formen

$$1a_1 \approx 1s_0 \quad (9a)$$

$$na_1 = \alpha_n \cdot 2s_0 + \beta_n \cdot 2p_z + \gamma_n \cdot (1s_1 + 1s_2) \quad n = 2, 3 \quad (9b)$$

$$1b_2 = \delta \cdot 2p_y + \epsilon(1s_1 - 1s_2) \quad (9c)$$

$$1b_1 = 2p_x \quad (9d)$$

Das energetisch niedrigste $1a_1$ -MO ist nach (9a) in guter Näherung mit dem $1s$ -Orbital des Sauerstoffatoms, und das $1b_1$ -MO ist aus Symmetriegründen *exakt* mit dem senkrecht zur Molekülebene orientierten [vgl. (6)] $2p_x$ -AO des O-Atoms identisch. Die übrigen drei MOs sind dagegen gemäß Gl. (9b, c) *völlig*, d. h. über alle drei Atome *delokalisiert*. Durch eine Gl. (3) verallgemeinernde Transformation können jedoch diese drei MOs zusammen mit dem $1b_1$ -MO von Gl. (9d) durch vier *weitgehend lokalisierte* MOs ersetzt werden, die mit den vier „höchsten“ MOs der lokalisierten Beschreibung (7) *fast* identisch sind. Genauer gesagt erhält man so das eine OH-Bindungsorbital der Form

$$B_1 = (\alpha h_1 + \beta 1s_1) + \gamma 1s_2 \quad (10)$$

und ein dazu äquivalentes (B_2) für die andere OH-Bindung, das aus Gl. (10) durch die Vertauschung $1 \leftrightarrow 2$ hervorgeht; daneben entstehen zwei Einzentren-Hybrid-AOs, N_1 und N_2 , für die einsamen Elektronenpaare. Die Einschränkung „fast“ zeigt sich bei dem Vergleich von B_1 und b_1 : 1) Das *Hybrid*-AO h_1 in Gl. (10) weicht von der Bindungsrichtung OH^1 etwas ab, d. h. der Interorbital- oder Valenzwinkel ist im allgemeinen nicht mit dem Bindungswinkel $\angle \text{H}^1\text{OH}^2$ identisch („gebogene“ Bindungen, siehe Abschnitt 3); 2) B_1 ist nicht *völlig* in der OH^1 -Bindung lokalisiert, es besteht ein – allerdings in der Regel kleiner – „Lokalisationsdefekt“, der in einem kleinen, aber nicht verschwindenden Wert des Koeffizienten γ für das „falsche“ H-Orbital in Gl. (10) zum Ausdruck kommt.

Werden diese fast immer kleinen Korrekturen ignoriert, so sind auch bei diesem Beispiel die lokalisierte und die delokalisierte Beschreibung der Bindungsverhältnisse *völlig* äquivalent.

Vom Speziellen zum Allgemeinen gehend läßt sich sagen, daß diese Äquivalenz für alle Zustände – nicht notwendigerweise Grundzustände – von Molekülen mit gleicher Elektronenzahl und abgeschlossenen Schalen (doppelt-besetzten MOs) gültig ist, die durch eine einzige Valenz-

strukturformel beschrieben werden können. Wenn bei solchen Molekülen durch Ionisation oder Anregung eines Elektrons die Doppelbesetzung der delokalisierten MOs teilweise verlorengeht, so ist für die so entstehenden Zustände des Moleküls oder für angeregte Zustände des Moleküls eine lokalisierte Beschreibung im allgemeinen nicht mehr möglich. Als Beispiel hierfür kann die Interpretation des ESCA-Spektrums von H_2O dienen^[17]. In den drei Zuständen von H_2O^+ , die durch Austritt eines Elektrons aus einem der drei delokalisierten MOs $2a_1$, $1b_2$ und $3a_1$ von (8) entstehen, läßt sich eine Transformation auf lokalisierte MOs von H_2O^+ nicht mehr durchführen. Der Grund ist einfacher bei dem Zustand von N_2^+ zu illustrieren, der dem $1s$ -„peak“ im ESCA-Spektrum von N_2 ^[17] entspricht. Es wird hier eines der beiden, energetisch niedrigsten, eng beieinanderliegenden (Abstand ≈ 0.1 eV) MOs von (2) ionisiert. Das entstehende hochangeregte N_2^+ befindet sich dann in einem der Zustände

$$(1\sigma_g)^1(1\sigma_u)^2 \dots \Sigma_g^+ \quad (11)$$

oder

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^1 \dots \Sigma_u^+ \quad (12)$$

mit den folgenden Beiträgen zur Elektronendichte für (11) bzw. (12):

$$\begin{aligned} \Delta\rho &= 2 \cdot (1\sigma_g)^2 + 1 \cdot (1\sigma_u)^2 \\ \Delta\rho &= 1 \cdot (1\sigma_g)^2 + 2 \cdot (1\sigma_u)^2 \end{aligned} \quad (13)$$

Die gleiche Umrechnung, die beim N_2 von Gl. (4) zu Gl. (5) führt, gibt hier

$$\Delta\rho = (1s_a)^2 + (1s_b)^2 + (1\sigma_u)^2 \quad \text{bzw.} \quad (1s_a)^2 + (1s_b)^2 + (1\sigma_u)^2 \quad (14)$$

d. h. zwei Elektronen sind in den jetzt *einfach* besetzten K-Schalen lokalisiert, während sich das dritte in beiden Fällen in einem delokalisierten Zweizentren-MO befindet. Dieser Sachverhalt kann auch mit Valenzstrichformeln gedeutet werden: Die Zustände (11) und (12) von N_2^+ können nicht mehr durch eine einzige Valenzstruktur beschrieben werden. Vielmehr sind die beiden Strukturen (*A*) und (*B*) erforderlich, die nur ein Elektron in jeweils einer der beiden K-Schalen enthalten.



„Resonanz“ oder Mesomerie zwischen diesen beiden Grenzstrukturen führt dann zu den VB-Wellenfunktionen (*A*) + (*B*) und (*A*) – (*B*), die (11) bzw. (12) entsprechen.

Dieser Exkurs über die Beziehung zwischen delokalisierter und lokalisierter Beschreibung der Bindungsverhältnisse von Molekülen soll zugleich das oben erwähnte notwendige Auftreten von Hybridorbitalen bei der Lokalisierung illustrieren. Daher haben Hybrid-AOs auch bei den heutigen quantenchemischen Rechnungen einen festen Platz, sollen diese in einer Sprache erläutert werden, die dem Chemiker vertraut ist.

Darüber hinaus werden sie bei der Interpretation von Ergebnissen spektroskopischer Methoden der *Strukturbestimmung* benutzt: In der NMR-Spektroskopie schließt man von gemessenen CH- und CC-Kopplungskonstanten

auf den prozentualen s-Charakter von Hybridorbitalen der beteiligten Bindungen^[18]; aus gemessenen Kernquadrupolkopplungskonstanten werden – unter Verwendung von Hybridorbitalen – Bindungswinkel und der prozentuale Ionencharakter von Bindungen ermittelt^[19]. Sie werden auch bei der Diskussion von Bindungslängen^[20], von Kraftkonstanten und Dipolmomenten^[21] sowie von anderen Molekülkonstanten herangezogen.

Zwar sind die dabei verwendeten Zusammenhänge zwischen gemessenen und errechneten Werten oft nur näherungsweise gültig; sie sind aber die einzige Deutungsmöglichkeit in all den Fällen – und das ist die Mehrzahl –, in denen eine direkte quantenmechanische ab-initio-Berechnung dieser Meßgrößen mit ausreichender Genauigkeit auch heute noch nicht möglich ist. Auf diese Anwendungen wird in Abschnitt 3 noch näher eingegangen.

1.2. Konstruktion von s-p-Hybridorbitalen

Das Zentralatom Z stellt sein s-Orbital und die drei p-Orbitale seiner Valenzschale zur Verfügung. Dabei transformieren sich die drei reellen und normierten p-AOs

$$p_x = R(r) \frac{x}{r}, \quad p_y = R(r) \frac{y}{r}, \quad p_z = R(r) \frac{z}{r} \quad (15)$$

bei Drehungen wie Einheitsvektoren in den drei Achsenrichtungen. Daher läßt sich das Orbital p_i , dessen Symmetrieachse mit einer beliebigen Valenzrichtung i – beschrieben durch den Einheitsvektor n_i – zusammenfällt, in der Form

$$p_i = \mathbf{p} \cdot \mathbf{n}_i = \frac{R(r)}{r} \mathbf{r} \cdot \mathbf{n}_i \quad \mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z) \quad (16)$$

d. h. als Skalarprodukt von n_i mit dem Zeilen-, „Vektor“ \mathbf{p} schreiben. In Abbildung 1 ist diese Konstruktion für den

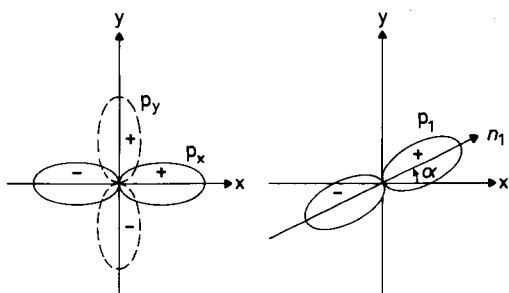


Abb. 1. p-Orbital in der xy-Ebene, dessen Valenzrichtung n mit der x-Achse den Winkel α bildet. Gl. (16) hat hier die spezielle Form $p = p_x \cos \alpha + p_y \sin \alpha$.

Spezialfall eines sich in der xy-Ebene erstreckenden p-Orbitals erläutert.

Ein s-p-Hybridorbital in der Richtung i ist dann von der Form

$$h_i = (s + \lambda_i p_i) / \sqrt{1 + \lambda_i^2} \quad (17)$$

mit dem Hybridisierungsparameter $\lambda_i \geq 0$ ^[22], dem s-Anteil $1/(1 + \lambda_i^2)$ und dem p-Anteil $\lambda_i^2/(1 + \lambda_i^2)$ ^[23]. Durch den Wur-

zelfaktor wird h_i auf 1 normiert. Der kleinstmögliche Wert $\lambda_i = 0$ gibt das reine s-Orbital und $\lambda_i = \infty$ das reine, d. h. unhybridisierte p-Orbital. Aus einem s- und drei p-AOs lassen sich so vier Hybrid-AOs (17) mit vier Valenzrichtungen ($i = 1, 2, 3, 4$) bilden.

Denkt man sich – zur Veranschaulichung – das Zentralatom Z in den Mittelpunkt einer Einheitskugel gelegt, so befinden sich die Spitzen der von Z ausgehenden vier Valenzrichtungsvektoren n_i auf dieser Kugel und bilden dort die Ecken eines sphärischen Vierecks.

Der Winkel zwischen den Valenzrichtungen i und j ist der Valenzwinkel Θ_{ij} , der als Seite oder Diagonale dieses sphärischen Vierecks gedacht werden kann (Abb. 2).

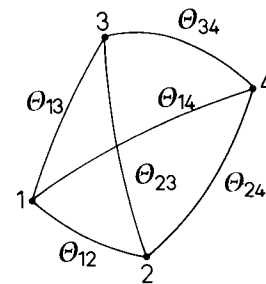


Abb. 2. Das von den vier Valenzrichtungen gebildete sphärische Viereck und die sechs Valenz-, d. h. Interorbitalwinkel Θ_{ij} .

Die vier Hybrid-AOs h_i in (17) müssen – wie die unhybridisierten s- und p-AOs auch – zueinander orthogonal sein, d. h., daß das über den ganzen Raum erstreckte Integral

$$\iiint h_i h_j dx dy dz = 0 \quad \text{für alle } i \neq j \quad (18)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (17) und der Normierung der AOs folgt daraus

$$1 + \lambda_i \lambda_j \iiint p_i p_j dx dy dz = 0 \quad \text{für alle } i \neq j \quad (19)$$

Das Integral in Gl. (19) ist dabei – wie aus Gl. (16) folgt – gleich $\cos \Theta_{ij}$. Man erhält so die sechs Orthogonalitätsrelationen (OR)

$$\cos \Theta_{ij} = -1/\lambda_i \lambda_j \quad \text{für alle } i \neq j \quad (20)$$

Zwei weitere Nebenbedingungen ergeben sich aus der Forderung, daß die Summe aller s-Anteile in den vier Hybrid-AOs 1 und die der p-Anteile 3 sein muß [Gl. (21a, b)].

$$\sum_{i=1}^4 \frac{1}{1 + \lambda_i^2} = 1 \quad (21a)$$

$$\sum_{i=1}^4 \frac{\lambda_i^2}{1 + \lambda_i^2} = 3 \quad (21b)$$

Eine vorläufige Bilanz könnte so zu ziehen sein: Es gibt sechs Θ - und vier λ -Werte, insgesamt also zehn Parameter. Diese müssen noch den sechs OR von Gl. (20) und den beiden Bedingungen von Gl. (21a, b) genügen. Also verbleiben $10 - 6 - 2 = 2$ unabhängige Parameter.

Diese Überlegung ist jedoch aus mehreren Gründen falsch: Erstens wird selbst ein *allgemeines* sphärisches Viereck (Abb. 2) nicht durch sechs, sondern schon durch fünf Parameter festgelegt: Die vier Seiten und eine Diagonale in Abbildung 2 bestimmen bereits die zweite Diagonale. Zweitens gibt es selbst in einem Molekül mit vier verschiedenen Liganden wie ZLL'L''L''' nicht fünf, sondern nur drei unabhängige Valenzwinkel Θ_{ij} , da die spezielle Form der OR in Gl. (20) bedingt, daß die schon von *van Vleck* angegebene Identität

$$\cos \Theta_{12} \cos \Theta_{34} = \cos \Theta_{13} \cos \Theta_{24} = \cos \Theta_{14} \cos \Theta_{23} = (\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4)^{-1} \quad (22)$$

erfüllt sein muß. Für die Valenzwinkel Θ_{ij} sind dies *zwei* zusätzliche Bedingungen, die die obige Reduktion von fünf auf drei erklären.

Andererseits gibt es auch nicht $4-2=2$ unabhängige Werte für λ , sondern ebenfalls derer drei, da auch die beiden Nebenbedingungen (21a, b) nicht voneinander unabhängig sind. Ist die eine erfüllt, so gilt auch die andere automatisch.

Wenn es nun möglich ist, zum einen aus drei voneinander unabhängigen Valenzwinkeln Θ die restlichen drei Winkel sowie alle Werte für λ und zum anderen bei Vor-

gabe von drei unabhängigen Werten für λ den vierten und alle sechs Winkel Θ zu bestimmen, so sollten die *allgemeinsten* sp^3 -Hybridorbitale in jedem Fall *drei unabhängige* Parameter enthalten. Daß dies in der Tat der Fall ist, wird im Abschnitt 2.1 gezeigt.

Neben den Gleichungen (20) bis (22) müssen die Hybridisierungsparameter λ_i auch noch die folgenden Ungleichungen erfüllen:

$$\lambda_i \geq 0 \quad \text{für alle } i \quad (23)$$

$$\lambda_i \lambda_j \geq 1 \quad \text{für alle Paare } i, j \quad \text{mit } i \neq j \quad (24)$$

Die Ungleichung (23) wurde schon vorher als Konvention eingeführt^[22]. Gl. (24) folgt aus den Gl. (20), da der \cos für reelle Winkel Θ nur Werte zwischen -1 und $+1$ annehmen kann. Hierdurch werden die zulässigen λ -Werte auf gewisse Intervalle der positiven λ -Achse beschränkt. Schließlich folgt aus Gl. (20) und (24), daß $\cos \Theta_{ij}$ negativ ist, die Valenzwinkel Θ_{ij} selbst also $\geq 90^\circ$ sein müssen.

Mit Kenntnis obiger Beziehungen können wir nun in den folgenden Abschnitten die allgemeinsten Hybridorbitale und deren Spezialfälle ableiten.

In Tabelle 1 sind alle möglichen sich so ergebenden Fälle zusammengefaßt.

Tabelle 1. Zusammenstellung aller möglichen Hybridisierungsfälle mit der Zahl der *unabhängigen* Bindungs- (α) und Valenzwinkel (α^{val}) sowie der Hybridisierungsparameter λ .

Hybridisierung	Fall [b]	Symmetrie	Molekül	Zahl der unabhängigen Werte für			Beispiele
				α	α^{val}	λ	
sp	1	$C_{\infty v}$	LZL'	0	0	1	OCS, N ₂ O, HCN OCO, N ₃ ⁻
	2	$D_{\infty h}$	LZL	0	0	0	
sp ²	3	C_s		2	2	2	
	4	C_{2v}		1	1	1	H ₂ C=CH ₂ , H ₂ C=O
	5	D_{3h}		0	0	0	CO ₃ ²⁻ , BF ₃
sp ³	6	C_1		5	3	3	
	7 [a]	C_1		4	3	3	?
	8	C_s		3	2	2	CH ₂ ClBr
	9	C_{2v}		2	1	1	CH ₂ Cl ₂
	10	C_{3v}		1	1	1	CH ₃ Cl
	11	T_d		0	0	0	CH ₄ , NH ₄ ⁺ , C(Me) ₄

[a] In diesem (hypothetischen?) Fall ist der Diederwinkel zwischen den Ebenen LZL'' und L'ZL''' gleich 90° . [b] Die Fallbezeichnungen stimmen mit denen der entsprechenden Teile des zweiten Abschnitts überein.

2. Typen von Hybridorbitalen

2.1. Die allgemeinsten digonalen sp-Hybridorbitale der Symmetrie $C_{\infty v}$

Die Form von zwei *allgemeinen*, d. h. nicht äquivalenten kollinearen Hybridorbitalen ist seit langem bekannt^[2]. Das Hybridorbital

$$h_1 = (s + \lambda_1 p_z) / \sqrt{1 + \lambda_1^2} \quad (25a)$$

d. h. $p_1 = p_z$, wird durch das „Ortho-Hybrid“ mit $p_2 = -p_1$ und $\lambda_2 = 1/\lambda_1$ (nur *ein* freier Parameter)

$$h_2 = (\lambda_1 s - p_z) / \sqrt{1 + \lambda_1^2} \quad (25b)$$

so ergänzt, daß sich die s- und die p-Anteile beider zu 1 addieren. Die beiden noch nicht beanspruchten p-AOs, $h_3 = p_x$ und $h_4 = p_y$, des Zentralatoms Z stehen zur Bildung von π -Bindungen mit den beiden Liganden in linearen LZL'-Molekülen, z. B. OCS, zur Verfügung. Da für die reinen p-AOs $\lambda_3 = \lambda_4 = \infty$ (siehe Abschnitt 1.2), sind sowohl die sechs OR [Gl. (20)] und die beiden Nebenbedingungen (21a, b) als auch die Ungleichungen (23) und (24) erfüllt. Dabei sind die Valenzwinkel in Gl. (20) und (22) bei der hier vorliegenden linearen Anordnung $\Theta_{12} = 180^\circ$ und für alle anderen Paare $\Theta_{ij} = 90^\circ$.

2.2. Die speziellen digonalen sp-Hybridorbitale der Symmetrie $D_{\infty h}$

Bei zwei *gleichen* Liganden, wie im CO_2 -Molekül, erhöht sich die Symmetriegruppe auf $D_{\infty h}$, und die beiden Hybrid-AOs (25a, b) müssen *äquivalent* werden, d. h. $\lambda_1 = 1/\lambda_1$ oder $\lambda_1^2 = 1$, was nach Gl. (23) $\lambda_1 = +1$ zur Folge hat. Man erhält so die beiden digonalen sp-Hybridorbitale di_1 und di_2 :

$$di_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (s + p_z) \quad (26a)$$

$$di_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (s - p_z) \quad (26b)$$

2.3. Die allgemeinsten sp^2 -Hybridorbitale der Symmetrie C_s

Sie treten bei planaren Molekülen mit drei verschiedenen Liganden (ZLL'L') auf. Die drei Hybrid-AOs in der x,y-Ebene (Abb. 3a) sind alle von der Form der Gl. (17);

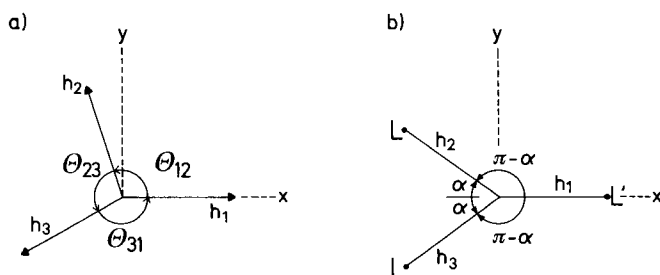


Abb. 3. a) Die drei allgemeinsten planaren sp^2 -Hybride mit C_s -Symmetrie. b) Spezielle sp^2 -Hybride für L_2ZL' -Moleküle mit C_{2v} -Symmetrie.

hinzu tritt $h_4 = p_z$, also $\lambda_4 = \infty$ (siehe Abschnitt 2.1). Daher sind die drei OR

$$\cos \Theta_{i4} = 0 \quad i = 1, 2, 3$$

ebenso wie die van-Vleck-Identität [Gl. (22)] automatisch erfüllt. Von den verbleibenden drei OR

$$\cos \Theta_{12} = -1/\lambda_1 \lambda_2 \quad (27a)$$

$$\cos \Theta_{23} = -1/\lambda_2 \lambda_3 \quad (27b)$$

$$\cos \Theta_{31} = -1/\lambda_3 \lambda_1 \quad (27c)$$

sind nur zwei voneinander unabhängig, da

$$\Theta_{12} + \Theta_{23} + \Theta_{31} = 360^\circ$$

Die Bedingungen (21a, b) nehmen, da $\lambda_4 = \infty$, hier die folgende Form an:

$$\sum_{i=1}^3 \frac{1}{1 + \lambda_i^2} = 1 \quad \sum_{i=1}^3 \frac{\lambda_i^2}{1 + \lambda_i^2} = 2 \quad (28a, b)$$

In diesem Falle existieren also nur *zwei* unabhängige Hybridisierungsparameter, z. B. λ_1 und λ_2 . Sind diese vorgegeben, so sind die drei Valenzwinkel mit Gl. (27 a-c) zu berechnen.

Sind umgekehrt zwei unabhängige Valenzwinkel Θ bekannt, so lassen sich die drei λ -Werte aus den Ausdrücken^[24]

$$\lambda_1^2 = -\cos \Theta_{23} / \cos \Theta_{12} \cos \Theta_{13} \quad (29a)$$

$$\lambda_2^2 = -\cos \Theta_{31} / \cos \Theta_{23} \cos \Theta_{21} \quad (29b)$$

$$\lambda_3^2 = -\cos \Theta_{12} / \cos \Theta_{31} \cos \Theta_{32} \quad (29c)$$

bestimmen, die aus den Gleichungen (27) durch Auflösen nach den einzelnen λ_i erhalten werden. Alle drei Hybridisierungsparameter λ genügen dabei den Nebenbedingungen (28a, b). Damit ist die in der Einleitung aufgestellte Behauptung bewiesen, daß die allgemeinsten sp^2 -Hybrid-AOs *zwei* freie Parameter enthalten.

Aus den Gleichungen (29) läßt sich noch ein expliziter Ausdruck für das allgemeinste Hybridorbital h_1 ableiten:

$$h_1 = \left(s - \frac{\cos \Theta_{23}}{N} p_z \right) \cdot (\text{ctg } \Theta_{12} \text{ctg } \Theta_{31})^{1/2} \quad (30a)$$

mit der Abkürzung

$$N = (-\cos \Theta_{12} \cos \Theta_{23} \cos \Theta_{31})^{1/2} \quad (30b)$$

Die expliziten Ausdrücke für h_2 und h_3 folgen aus den Gleichungen (30a, b) durch ein- bzw. zweimalige cyclische Vertauschung der Indices $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$.

2.4. Die sp^2 -Hybridorbitale für L_2ZL' -Moleküle mit C_{2v} -Symmetrie

Diesen Spezialfall mit *zwei äquivalenten* Hybrid-AOs für die beiden gleichen Liganden erhält man aus den Formeln von Abschnitt 2.3 mit $\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda$. Dann folgt aus Gl. (27 a-c), daß $\Theta_{23} = 2\alpha$ und $\Theta_{12} = \Theta_{31} = 180^\circ - \alpha$, d. h., daß die beiden äquivalenten Hybridorbitale h_2 und h_3 gleiche Winkel mit der Symmetrieachse einschließen (Abb. 3b).

Insgesamt ergeben sich für diese einparametrischen Hybrid-AOs folgende explizite Formeln^[5]:

$$h_1 = (\cos \alpha \cdot s + (-\cos 2\alpha)^{1/2} p_1) / \sin \alpha \quad (31a)$$

$$h_i = ((-\cos 2\alpha)^{1/2} \cdot s + p_i) / \sqrt{2} \sin \alpha \quad i = 2, 3 \quad (31b)$$

2.5. Die speziellen trigonalen sp^2 -Hybridorbitale mit D_{3h} -Symmetrie

Sie werden aus den Gleichungen (31a, b) für $\alpha = 60^\circ$ erhalten, und sie enthalten keinen freien Parameter mehr. Ihre Form ist^[2]:

$$\text{tri}_i = \frac{1}{\sqrt{3}} (s + \sqrt{2} p_i) \quad i = 1, 2, 3 \quad (31c)$$

2.6. Die allgemeinsten sp^3 -Hybridorbitale der Symmetrie C_1

Für sie gelten die Gleichungen (20) bis (22) von Abschnitt 1.2. Dort wurde auch gezeigt, daß es nur *drei* unabhängige Valenzwinkel Θ_{ij} oder Hybridisierungsparameter λ_i gibt. Es bleibt zu beweisen, daß es bei Vorgabe des einen oder anderen Parametersatzes möglich ist, alle übrigen Parameter eindeutig zu bestimmen.

Wenn vier Werte für λ , die der einen Nebenbedingung (21a) sowie den Ungleichungen (23) und (24) genügen müssen, vorgegeben sind, so lassen sich alle sechs Valenzwinkel aus den OR nach Gl. (20) bestimmen. Die Identität (22), die ja eine Konsequenz der speziellen Form der OR ist, ist dabei automatisch erfüllt.

Sind umgekehrt *drei* Valenzwinkel, z. B. Θ_{12} , Θ_{23} und Θ_{31} , vorgegeben, so lassen sich zunächst die Werte für λ aus den die Gleichungen (29a-c) verallgemeinernden Relationen

$$\lambda_i^2 = -\cos \Theta_{jk} / \cos \Theta_{ij} \cos \Theta_{ik} \quad (32)$$

bestimmen. Hierbei ist das Indextripel i, j, k irgendeine Auswahl von drei Zahlen aus der Indexmenge 1, 2, 3, 4. Die restlichen drei Valenzwinkel $\Theta_{i,4}$ mit $i = 1, 2, 3$ erhält man dann aus den OR nach Gl. (20).

Aus den Gleichungen (20) bis (22) und (32) lassen sich *speziellere* sp^3 -Hybridorbitale ableiten (Abschnitte 2.7-2.11).

2.7. Allgemeine sp^3 -Hybridorbitale für „senkrechte“ $ZLL'L''$ -Moleküle mit C_1 -Symmetrie

Dieser Spezialfall, bei dem die beiden Ebenen LZL'' und $L'ZL''$ zueinander senkrecht sind, ist nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Beispiele sind nicht bekannt, daher wird auf Formeln verzichtet. Man erhält sie – falls nötig – aus denen des Abschnitts 2.6, wenn die beiden „digonalen“ Valenzwinkel Θ_{14} und Θ_{23} von Abbildung 2 senkrecht zueinander sind.

Eine *mögliche* Realisierung ergäbe sich bei den $L_2ZL'L''$ -Molekülen des nächsten Abschnitts, wenn die beiden gleichen Liganden L nicht – wie dort angenommen – spiegelbildlich, sondern unsymmetrisch zu der von L', Z, L'' aufgespannten Ebene angeordnet wären. Ein solches Zentral-

atom wäre dann trotz nur dreier verschiedener Ligandensorten *chiral*, bei symmetrischer Lage der beiden gleichen Liganden *prochiral*.

2.8. sp^3 -Hybridorbitale für $L_2ZL'L''$ -Moleküle mit C_s -Symmetrie

Normalerweise sind die beiden gleichen Liganden L *spiegelbildlich* zu der durch L', Z und L'' definierten Ebene angeordnet, d. h. sie befinden sich an *äquivalenten* Positionen im Molekül. Das sphärische Viereck von Abbildung 2 nimmt dann die spezielle Form an, wie sie in Abbildung 4a dargestellt ist, woraus sich ergibt, daß $\Theta_{12} = \Theta_{13} = \Theta$ und $\Theta_{24} = \Theta_{34} = \vartheta$ ist. Von den sechs OR von Gl. (20) werden je zwei Paare identisch:

$$\cos \Theta = -1/\lambda_1 \lambda_2 = -1/\lambda_1 \lambda_3 \quad (33a)$$

$$\cos \vartheta = -1/\lambda_2 \lambda_4 = -1/\lambda_3 \lambda_4 \quad (33b)$$

d. h., es ist $\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda$.

Den beiden gleichen Liganden sind natürlich auch äquivalente Hybrid-AOs zugeordnet. Die zwei freien Parameter sind entweder die beiden Winkel Θ und ϑ , aus denen man die Werte von λ_i nach Gl. (32) unter Erfüllung von Gl. (21a) bestimmen kann, oder die beiden Hybridisierungsparameter λ , aus denen die beiden Winkel nach Gl. (21a) und (33a, b) erhalten werden können.

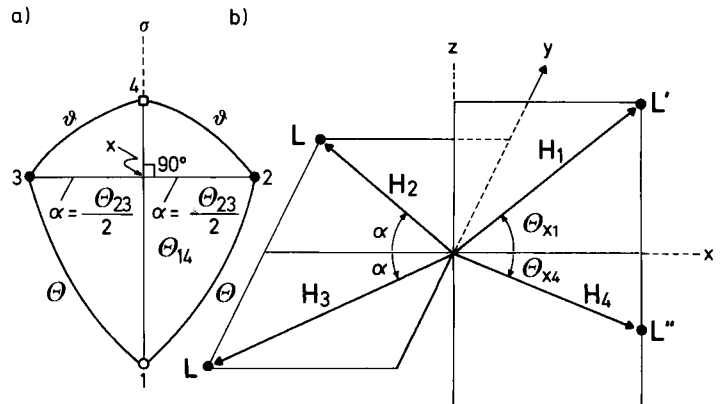


Abb. 4. sp^3 -Hybride für $L_2ZL'L''$ -Moleküle mit C_s -Symmetrie. a) Die Valenzwinkel im sphärischen Viereck. Die L -, L' -, L'' -Liganden befinden sich an den Ecken 2 und 3, 1, 4. b) Räumliche Orientierung im xyz-Koordinatensystem.

Für eine Berechnung ist dieser Weg allerdings unzureichend, da man in jedem Fall erst noch die beiden anderen Winkel Θ_{14} und Θ_{23} mit trigonometrischen Umformungen bestimmen muß. Es führt schneller zum Ziel, von den expliziten Formeln (31a, b) für L_2ZL' -Moleküle auszugehen. Man mischt das h_1 -Hybrid von Gl. (31a) in unsymmetrischer Weise mit dem dort noch nicht benutzten p_z -AO, führt also in Analogie zu den Gleichungen (25a, b) die *neuen* Hybridorbitale

$$H_1 = \cos \beta \cdot h_1 + \sin \beta \cdot p_z$$

und

$$H_4 = \sin \beta \cdot h_1 - \cos \beta \cdot p_z$$

mit dem Mischungsparameter β (kein Valenz- oder Bindungswinkel!) ein. Zur Unterscheidung von den h_i von Gl. (31a, b) sind sie mit Großbuchstaben bezeichnet.

Einsetzen von (31a) gibt die folgenden beiden *nichtäquivalenten* Hybridorbitale:

$$H_1 = (\cos\beta \cdot s + \sqrt{\text{tg}^2\alpha - \cos^2\beta} \cdot p_1) \cdot \text{ctg}\alpha \quad (34a)$$

$$H_4 = (\sin\beta \cdot s + \sqrt{\text{tg}^2\alpha - \sin^2\beta} \cdot p_4) \cdot \text{ctg}\alpha \quad (34b)$$

Die Valenzrichtungen n_1 und n_4 beider Orbitale liegen in der xz -Ebene (vgl. Abb. 4b), die gleichzeitig die Spiegelebene des Moleküls ist, bilden aber *unterschiedlich* große Winkel mit der x -Achse:

$$\text{tg}\Theta_{x1} = \text{tg}\beta \frac{\sin\alpha}{(-\cos 2\alpha)^{1/2}} \quad (35a)$$

$$\text{tg}\Theta_{x4} = -\text{ctg}\beta \frac{\sin\alpha}{(-\cos 2\alpha)^{1/2}} \quad (35b)$$

Die beiden *äquivalenten* Hybridorbitale werden ungeändert aus Gl. (31b) übernommen und jetzt, um Übereinstimmung mit Gl. (34a, b) zu haben, auch mit Großbuchstaben bezeichnet:

$$H_i = ((-\cos 2\alpha)^{1/2} \cdot s + p_i) / \sqrt{2} \sin\alpha \quad i=2, 3 \quad (34c, d)$$

Ihre Valenzrichtungen n_2 und n_3 liegen in der xy -Ebene, spiegelbildlich zu der σ_{xz} -Spiegelebene (Abb. 4b).

Torkington hatte im Anhang II einer Arbeit^[6] aus dem Jahre 1951 behauptet, es gebe „keinen Satz von vier sp^3 -Hybridorbitalen der Symmetrie C_s “. Daß diese Behauptung sowie der dafür gegebene Beweis falsch sind, wird durch die Gleichungen (34) explizit gezeigt. Die vier sp^3 -Hybridorbitale enthalten auch – wie behauptet – zwei Parameter, den Bindungswinkel $LZL = \Theta_{23} = 2\alpha$ sowie den Mischungsparameter β (der auf den Bereich 0 bis 45° beschränkt werden kann).

Für den Valenzwinkel Θ_{14} in Abbildung 4b erhält man aus den Gleichungen (35a, b):

$$\text{tg}\Theta_{14} = -2 \text{tg}\alpha \sqrt{\text{tg}^2\alpha - 1} / \sin 2\beta \quad (36)$$

Folgende Spezialfälle sind – auch zur Überprüfung der Richtigkeit der abgeleiteten Formeln – für spezielle Werte des Mischungsparameters β von Interesse:

1) $\beta = 0$, also keine Mischung von h_1 und p_z , gibt die ursprünglichen sp^2 -Hybridorbitale (31) und das p_z -Orbital:

$$H_1 \rightarrow h_1, H_4 \rightarrow p_z, H_2 = h_2 \text{ und } H_3 = h_3$$

2) $\beta = 45^\circ$, hier werden H_1 und H_4 *äquivalent* und bilden nach Gl. (35a, b) den gleichen Winkel mit der x -Achse; so werden die Hybridorbitale von Gl. (39) für $L_2ZL'_2$ -Moleküle erhalten.

2.9. sp^3 -Hybridorbitale für $L_2ZL'_2$ -Moleküle mit C_{2v} -Symmetrie

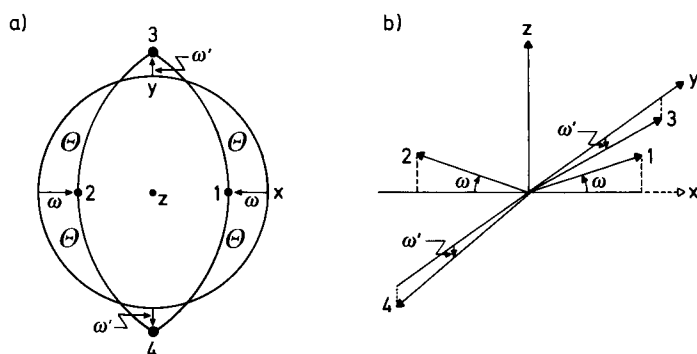


Abb. 5. sp^3 -Hybride für $L_2ZL'_2$ -Moleküle mit C_{2v} -Symmetrie. a) Darstellung des sphärischen Vierecks; $\Theta_{12} = 180^\circ - 2\omega$, $\Theta_{34} = 180^\circ - 2\omega'$. b) Räumliche Darstellung (ω -Modell von van Vleck [4]).

Hier werden zwei Paare von je zwei äquivalenten Hybrid-AOs benötigt. Daher setzt man $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$, $\lambda_3 = \lambda_4 = \mu$ und erhält aus Gl. (21a) folgende Beziehungen:

$$\mu = \left(\frac{\lambda^2 + 3}{\lambda^2 - 1} \right)^{1/2} \quad \text{und} \quad \lambda = \left(\frac{\mu^2 + 3}{\mu^2 - 1} \right)^{1/2} \quad (37)$$

Von den OR bleiben drei übrig, je eine für die beiden ZL - und ZL' -Bindungen (Abb. 5a, b)

$$\cos 2\omega = 1/\lambda^2 \quad (38a)$$

$$\cos 2\omega' = 1/\mu^2 \quad (38b)$$

und eine *zwischen* beiden Gruppen, also für den $\angle LZL' = \Theta$

$$\cos \Theta = -1/\lambda\mu \quad (38c)$$

Eine längere Zwischenrechnung gibt die Endformeln^[5]

$$h_i = \begin{cases} ((\cos 2\omega)^{1/2} \cdot s + p_i) / \sqrt{2} \cos \omega & i=1, 2 \\ ((\cos 2\omega')^{1/2} \cdot s + p_i) / \sqrt{2} \cos \omega' & i=3, 4 \end{cases} \quad (39a)$$

$$(39b)$$

sowie die aus den Gleichungen (37) und (38) ableitbare Winkelbeziehung

$$\cos \Theta = -\sin \omega \cdot \sin \omega' = -(\cos 2\omega \cos 2\omega')^{1/2} \quad (40)$$

aus der noch

$$\text{tg}^2 \omega + \text{tg}^2 \omega' = 1 \quad (41)$$

folgt. Wieder ist alles durch *einen* Winkel, etwa ω , festgelegt. Zu beachten ist zum einen, daß nach Gl. (41) $|\omega|$ und $|\omega'| < 45^\circ$ gelten muß, was bedeutet, daß mit Hybriden aus s - und p -AOs Valenzwinkel $< 90^\circ$ nicht „machbar“ sind (siehe Abschnitt 1.2).

Die Winkel ω und ω' sind – abweichend von van Vleck^[4] – so definiert, daß sie *beide* positiv sind. In Abbildung 5b muß also *ein* Hybridpaar in Richtung der negativen z -Achse weisen^[25].

Wird das Hybridorbital h_1 von Gl. (31a) *symmetrisch* mit dem p_z -AO gemischt, so geben die beiden neuen Orbitale, $(h_1 + p_z)/\sqrt{2}$ und $(h_1 - p_z)/\sqrt{2}$, zusammen mit h_2 und h_3 von

Gl. (31b) das gleiche Ergebnis (39a, b) wie obige Ableitung.

Setzt man $\lambda = \mu = \sqrt{3}$, so erhalten wir den in Abschnitt 2.11 beschriebenen Spezialfall der tetraedrischen sp^3 -Hybrid-AOs ohne freien Parameter ($\text{tg } \omega = \text{tg } \omega' = 1/\sqrt{2}$).

2.10. sp^3 -Hybridorbitale für L_3ZL' -Moleküle mit C_{3v} -Symmetrie

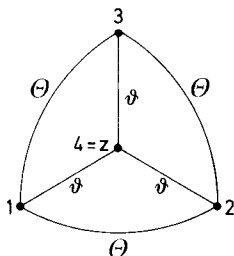


Abb. 6. sp^3 -Hybride für L_3ZL' -Moleküle mit C_{3v} -Symmetrie. Es ist $2 \cos \Theta = 3 \cos^2 \vartheta - 1$.

Dieser Fall erfordert drei äquivalente Hybridorbitale. Setzt man daher $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda$ und $\lambda_4 = \mu$, so ergibt Gl. (21a)

$$\mu = \left(\frac{3}{\lambda^2 - 2} \right)^{1/2} \quad \text{und} \quad \lambda = \left(\frac{3 + 2\mu^2}{\mu^2} \right)^{1/2} \quad (42)$$

Von den OR [Gl. (20)] werden je drei identisch; mit $\Theta_{12} = \Theta_{23} = \Theta_{31} = \Theta$ und $\Theta_{i4} = \vartheta$ für $i = 1, 2, 3$ folgt

$$\cos \Theta = -1/\lambda^2 \quad (43a)$$

$$\cos \vartheta = -1/\lambda\mu \quad (43b)$$

sowie aus (42) und (43a, b) die Relation

$$2 \cos \Theta = 3 \cos^2 \vartheta - 1 \quad (44)$$

die man aus dem sphärischen Dreieck 1, 2, 4 von Abbildung 6 abliest. Nach kurzer Zwischenrechnung ergibt sich^[4]

$$h_i = \left[(1 - 2 \text{ctg}^2 \vartheta)^{1/2} \cdot s + \frac{\sqrt{2}}{\sin \vartheta} \cdot p_i \right] / \sqrt{3} \quad i = 1, 2, 3 \quad (45a)$$

$$h_4 = [-\sqrt{2} \text{ctg} \vartheta \cdot s + (1 - 2 \text{ctg}^2 \vartheta)^{1/2} \cdot p_4] \quad (45b)$$

Alle Größen sind damit durch den *einen* Valenzwinkel ϑ ausgedrückt, der andere wird aus Gl. (44) erhalten. Gibt man umgekehrt einen der beiden Hybridisierungsparameter λ oder μ vor, so ergibt sich der andere aus Gl. (42) und die beiden Winkel aus (43a, b)^[25]. Wird $\lambda = \mu = \sqrt{3}$ gesetzt, so folgen aus den obigen Gleichungen die speziellen tetraedrischen sp^3 -Hybridorbitale (siehe Abschnitt 2.11), da nach Gl. (43) $\cos \Theta = \cos \vartheta = -1/2$ wird.

2.11. Die speziellen tetraedrischen sp^3 -Hybridorbitale für ZL_4 -Moleküle der Symmetrie T_d

Sie werden z. B. durch die am Ende von Abschnitt 2.10 angegebene Spezialisierung erhalten und haben die bekannte Form:

$$h_i = \frac{1}{2} (1 + \sqrt{3} p_i) \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (46)$$

Die p-Orbitale des Zentralatoms weisen zu den Ecken eines Tetraeders.

3. Anwendungen: Beispiele und Möglichkeiten

Da die Struktureigenschaften eines Moleküls durch dessen Elektronenverteilung bedingt sind, und da die konstituierenden Atome ihre Individualität im Molekülverband näherungsweise beibehalten („atoms in molecules“^[(26)]), trägt jedes Atom Z zur Gesamtstruktur des Moleküls entsprechend der Hybridisierung seiner Elektronenanordnung bei. Daher sollten sich alle Strukturgrößen (besonders Geometrie, Energetik, Ladungsverteilung und folglich auch die Reaktivität) durch den Charakter der an den Bindungen beteiligten Hybridorbitale beschreiben lassen^[(10, 16, 27)].

3.1. Molekülgeometrie

Kovalente Moleküle zeichnen sich durch eine bestimmte geometrische Struktur aus, die sich im Auftreten gerichteter Bindungen und definierter Atomabstände äußert. Dies hat seine Ursache darin, daß jeweils einer bestimmten räumlichen Anordnung der Kerne und der Elektronen eine Minimalenergie zukommt.

Soweit die Stereochemie eines Moleküls durch seine *Bindungswinkel* gegeben ist, wird sie durch die im Abschnitt 1.2 zusammengefaßten Beziehungen zwischen dem s- und p-Charakter der Hybridorbitale einerseits und den Valenzwinkeln andererseits beschrieben. Bekanntlich sind danach die Winkel der von einem Atom Z ausgehenden Bindungen umso größer, je höher der s-Charakter seiner Hybridorbitale ist. Für sterisch spannungsfreie Verbindungen kommen nach neueren theoretischen Untersuchungen^[(27, 28)] die Bindungswinkel den Valenzwinkeln sehr nahe oder sind ihnen sogar gleich.

In Molekülen mit Ringspannung weichen jedoch – nach Rechnung und Experiment – die Richtungen der Achsen der Hybridorbitale von denen der Atomverbindungslinien wesentlich ab („bent bonds“^[(29)]); so hat man z. B. beim Cyclopropan und seinen Derivaten Winkelabweichungen von etwa 22° errechnet^[(27, 29–32)] und durch Röntgen-Bestimmung der sogenannten *Deformationsdichte* der Elektronen gemessen^[(33–36)]. Es liegt auf der Hand, die Größe dieser Winkelabweichungen zur Ringspannungsenergie in Beziehung zu setzen.

Das Vorkommen definierter, aber je nach Stoffklasse unterschiedlicher CC- und CH-*Bindungslängen* bei organischen Verbindungen, besonders bei Kohlenwasserstoffen, haben zuerst *Coulson*^[(37)], dann besonders nachdrücklich *Dewar* und *Schmeising*^[(38)] darauf zurückgeführt, daß dem C-Atom ein *Kovalenzradius* R_c zukommt, der vom Charakter des Hybridorbitals abhängt: R_c ist um so kleiner, je größer der s-Charakter des an der Bindung beteiligten C-Orbitals ist. Als Faustregel gilt, daß die Länge beim Übergang von einer sp^3 - sp^3 - zur sp^2 - sp^2 - und schließlich zur sp - sp -Bindung jeweils um ca. 0.04 Å abnimmt; werden die CC- σ -Bindungen außerdem noch durch eine oder zwei π -Bindungen überlagert, so tritt eine zusätzliche Kontraktion

ein, die sich in konjugierten Verbindungen in schwächerem Maße auch auf formale Einfachbindungen erstreckt.

Für die Abhängigkeit des Kovalenzradius R_c des Atoms vom Hybridisierungsparameter λ gilt nach *Coulson*^[37]:

$$R_c [\text{Å}] = \text{Const.} \cdot \frac{1 + (4/3)\sqrt{3} \cdot \lambda + (3/2) \cdot \lambda^2}{1 + \sqrt{3} \cdot \lambda + \lambda^2} \quad (47)$$

Diese Beziehung gilt nur für die CC-Bindungen ungespannter Verbindungen; sie gibt aber nicht die ungewöhnlich kleinen Bindungslängen gespannter Verbindungen mit anomaler Hybridisierung (z. B. von Cyclopropan oder Bicyclobutan) wieder; deshalb haben *Maksić* und *Eckert-Maksić*^[39] hierfür eine andersartige Gleichung vorgeschlagen, die die Strecke längs der „bent bonds“ durch eine Parabel approximiert. Weitere Beziehungen für $R_c = f(\lambda)$ haben *Brown*^[40], *Somayajulu*^[41], *Zeil et al.*^[20a, 42], *Bak et al.*^[20b, 43, 44], *Mikhailov*^[45], *Dewar* und *Schmeising*^[38], *Bastiansen* und *Traetteberg*^[46] und andere angegeben. Im übrigen sei auf den Symposiumsbericht „An Epistologue on Carbon Bonds“ verwiesen^[47].

3.2. Molekülenergie

Daß nicht nur die Molekülgeometrie, sondern auch die *Energie* der einzelnen Bindungen vom Charakter der Hybridorbitale der an der Bindung beteiligten Atome abhängt, hat *Förster*^[8] schon 1939 am Beispiel gespannter und ungespannter Kohlenwasserstoffe dargelegt. Als Ursache unterschiedlicher Bindungsenergie erkannte er die je nach der Hybridisierung unterschiedliche Elektronendichte zwischen den gebundenen Atomen: Danach entsprechen einem höheren s-Charakter stärkere und schwerer dehnbare CC- und CH-Bindungen. Dies erklärt sich als Folge des Prinzips der maximalen Überlappung der Hybridorbitale^[16, 48]. Besonders überzeugend ist *Försters* Analyse der Beobachtung, daß die Energie von CH-Bindungen und somit auch CH-Kraftkonstanten und Schwingungsfrequenzen^[49, 50] durch den Hybridcharakter der an der Bindung beteiligten Orbitale der C-Atome bedingt sind.

3.3. Bindungspolaritäten

Eine weitere wichtige Eigenschaft chemischer Bindungen ist ihre *Polarität*^[16, 51, 52], eine Größe, die wesentlich durch die *Elektronegativität* der beteiligten Atome bestimmt wird. Wie besonders *Walsh*^[53] 1948 zeigte und *Zeil*^[20a] experimentell nachwies, ist die Elektronegativität, die ein Atom in einer Bindung hat, umso höher, je größer der s-Charakter seines an der Bindung beteiligten Hybridorbitals ist. Nach *Hinze* und *Jaffé et al.*^[54, 55] wächst die Elektronegativität eines C-Orbitals linear mit seinem s-Charakter. Diesem neuerdings durch quantenchemische Analyse^[56] bestätigten Prinzip entspricht es, daß bei Angliederung eines elektronegativeren Substituenten an ein Kohlenstoff-Atom dessen Hybridorbitale derart polarisiert werden, daß der p-Charakter des auf den Substituenten gerichteten C-Orbitals zunimmt. Nach Gl. (21a) muß dann der p-Charakter der übrigen Hybridorbitale dieses C-Atoms entsprechend ab- und ihr s-Charakter zunehmen.

Hierdurch ändern sich nicht nur die Polaritäten, sondern auch die Längen und Winkel der Bindungen. *Domenicano, Vaciego* und *Coulson*^[57, 58] haben dies für unterschiedlich substituierte Benzol-Derivate an vielen Beispielen überzeugend nachgewiesen.

3.4. NMR-Kopplungskonstanten

Die Hybridisierung prägt weitgehend auch die charakteristischen Größen der *Kernresonanzspektren*. So konzentrieren sich die ¹H- und die ¹³C-NMR-Signale organischer Verbindungen nach ihrer chemischen Verschiebung in charakteristischen, durch die Hybridisierung des C-Atoms bestimmten Bereichen. Das gilt analog auch für die HH-, die CH- und die CC-Kopplungskonstanten – dadurch bedingt, daß die Spin-Spin-Kopplung maßgeblich durch den s-Anteil der Bindungselektronen am Kernort vermittelt wird. Dementsprechend ist ¹J_{CH} nach Gl. (48) dem s-Charakter des an der CH-Bindung beteiligten Hybridorbitals des C-Atoms^[59, 60], ¹J_{CC} nach Gl. (49) dem Produkt der s-Anteile der an der CC-Bindung beteiligten Hybridorbitale der C-Atome^[28, 61–63] proportional. Die theoretische Begründung dieser Beziehungen haben *Pople et al.* gegeben^[64–66, 18].

$${}^1J_{\text{CH}} = \frac{500}{1 + \lambda^2} \quad [\text{Hz}] \quad (48)$$

$${}^1J_{\text{CC}} = A \frac{1}{1 + \lambda_1^2} \cdot \frac{1}{1 + \lambda_2^2} - B \quad [\text{Hz}] \quad (49)$$

Auf weitere mit der Hybridisierung verknüpfte Struktureigenschaften kann hier nicht eingegangen werden; es sei dazu auf Übersichtsartikel verwiesen^[67, 68].

Bisher war dargelegt worden, wie sich Struktureigenschaften durch die jeweilige Hybridisierung erklären lassen. Nun ist die umgekehrte Zielsetzung, die quantitative Kennzeichnung der Elektronenanordnung anhand experimentell bestimmter Strukturgrößen ins Auge zu fassen. Hierzu sind explizite Beziehungen Struktur → λ (oder s-Charakter des jeweiligen Hybridorbitals) erforderlich, die es ermöglichen, aus Experimentaldaten Zahlenwerte etwa für den s-Charakter aller Hybridorbitale eines Zentralatoms Z oder für die Abweichung zwischen Bindungs- und Valenzwinkeln zu gewinnen.

Quantitative Verknüpfungen wie (47) sind – teils eher empirischer Natur, teils durch die Theorie begründet – bisher nur für manche, nicht für alle wichtigen und gut meßbaren Strukturgrößen bekannt. Auskunft über die λ -Werte erhält man aus Bindungslängen mit Formeln wie (47) und aus Bindungswinkeln mit den Formeln des Abschnitts 2. Dabei werden am vorteilhaftesten die CCH-, HCH- oder CH₃-Winkel benutzt, weil sich diese selbst bei gespannten Verbindungen im allgemeinen nur geringfügig von den für den Hybridcharakter wesentlichen Valenzwinkeln unterscheiden.

Der größte Variationsbereich der Daten bei guter Meßgenauigkeit ist bei den NMR-Kopplungskonstanten ¹J_{CH}^[59, 60] und ¹J_{CC}^[18, 63] zu finden; von diesen sind die CH-Kopplungskonstanten als Hybridisierungsindikatoren vorzuziehen, da sie nahezu nur durch den – von der C-Hybridisierung abhängigen – Fermi-Kontakt-Term bestimmt sind^[59, 66], während sich auf ¹J_{CC} alle drei möglichen Kopplungsmechanismen auswirken^[69–72].

So lassen sich aus $^1\text{H-NMR}$ -Messungen an Molekülen mit natürlicher ^{13}C -Häufigkeit Kopplungskonstanten $^1J_{\text{CH}}$ erhalten, die in erstaunlich guter Weise gemäß der empirischen Relation (48) dem s-Anteil $1/(1+\lambda^2)$ des sp-Hybridorbitals des C-Atoms für die lokalisierte CH-Bindung proportional sind^[59,60,66]. Es werden so experimentelle Werte für λ erhalten, aus denen mittels der hier zusammengestellten Formeln experimentelle Valenzwinkel α^{val} errechnet werden können, die dann mit den aus anderen Experimenten erhaltenen Bindungswinkeln α zu vergleichen sind.

In ähnlicher Weise läßt sich – bei Beachtung der oben genannten Einschränkungen – aus gemessenen CC-Kopplungskonstanten direkt gebundener C-Atome auf das Produkt der s-Anteile der beiden an der CC-Bindung beteiligten Hybrid-AOs schließen^[61–63,70].

Hybridorbital-Daten, die so experimentell gewonnen werden, lassen sich zur Prüfung von Theorien der chemischen Bindung und damit zusammenhängender Rechenmethoden verwenden, indem sie den durch quantenchemische Rechnung (etwa nach dem Maximum-Overlap-Verfahren^[72], nach der INDO-Methode^[14] oder nach einer ab-initio-Methode mit anschließender Lokalisierung^[27]) gewonnenen Daten gegenübergestellt werden.

Bei der Suche nach Zusammenhängen zwischen Struktur und Hybridisierung haben Kleinring-Kohlenwasserstoffe und unter ihnen die Bi-, Tri- und Tetracyclen stets das Interesse der Theoretiker^[27], der Spektroskopiker und der präparativ arbeitenden Chemiker^[73–81] herausgefordert, weil man es hier in der Hand hat, durch Variation der Ringgröße die Hybridisierung in weiten Grenzen und bis zu „abnormen“ Werten zu verändern. Als weitere „Struktur-Variable“ kann die Substitution durch polare Gruppen dienen, deren Effekte auf die σ -Bindungen sich nach Walsh^[53,56] ebenfalls durch Hybridisierungsänderung erklären lassen.

Die Forderung, daß alle molekularen Strukturgrößen durch die Elektronenverteilung, bei Benutzung lokalisierter Orbitale also durch deren Hybrid-Charakter, bestimmt werden, kann schließlich auch dazu verhelfen, daß zum Teil schon lange bekannte empirische Korrelationen zwischen experimentellen Größen von der Theorie her verständlich und damit besser nutzbar gemacht werden können.

Über die empirischen Regeln der *Molekülspektroskopie* für zweiatomige Moleküle, anwendbar auch auf die entsprechenden Gruppen vielatomiger Moleküle, berichteten Müller und Bräuer^[82] zusammenfassend. Für CH-Bindungen hat McKean^[83] vielfältige, für die Strukturbestimmung wertvolle Korrelationen zwischen den Schwingungsfrequenzen und den Bindungslängen, Dissoziationsenergien und Kopplungskonstanten erarbeitet. Besondere Beachtung verdient der neuerdings von Kamienska-Trela^[84] aufgefundene Zusammenhang zwischen CC-Kraftkonstanten und den CC-Kopplungskonstanten $^1J_{\text{CC}}$.

3.5. Bindungs- und Valenzwinkel

Was die *Bindungswinkel* und ihre Beziehung zu den *Valenzwinkeln* angeht, so lassen sich die in Tabelle 1 zusammengefaßten Fälle in drei Gruppen einteilen:

1) In der ersten Gruppe findet man die speziellen Hybridorbitale der Fälle 2, 5 und 11. Wie schon in der Einlei-

tung erwähnt, enthalten sie keine freien Parameter mehr. Außerdem müssen bei ihnen aus Symmetriegründen die Bindungswinkel α mit den Valenzwinkeln α^{val} übereinstimmen und die speziellen Werte 180° , 120° bzw. 109.5° haben^[85]. Nur in diesen Fällen sind wir sicher, daß die Bindungen ungespannt sind.

Bei allen anderen Fällen besteht zunächst kein zwingender Grund für exakte Gleichheit dieser beiden Winkel. Wie schon erwähnt, ist hier mit mehr oder weniger großen Abweichungen $\delta\alpha = \alpha - \alpha^{\text{val}}$ zu rechnen, die „gebogenen“ Bindungen^[29] entsprechen. Solche Abweichungen *müssen* natürlich immer dann auftreten, wenn in der Gleichgewichtsgeometrie eines Moleküls Bindungswinkel $\leq 90^\circ$ auftreten, wie z. B. bei den Kleinring-Kohlenwasserstoffen $(\text{CH}_2)_3$ und $(\text{CH}_2)_4$.

Man wird – wenn auch geringere – Abweichungen erwarten bei Molekülen mit stark *polaren* Bindungen wie CH_2Cl_2 und CH_2Br_2 (Nr. 3 und 1 in Tabelle 2). Schließlich sollten auch sterische Behinderungen zu derartigen Abweichungen führen. Wenn jedoch keiner dieser Gründe vorliegt, so ist weitgehende Gleichheit von Bindungs- und Valenzwinkel zu erwarten, wie bei dem Beispiel Nr. 8 in Tabelle 2, dem Propan.

2) Zur zweiten Gruppe gehören die Fälle 3, 4 und 10 mit zwei bzw. einem freien Parameter und der *gleichen* Anzahl unabhängiger Bindungs- und Valenzwinkel. Daher helfen die hier angegebenen Formeln zunächst nicht bei der Beantwortung der Frage, ob ein bestimmtes Molekül dieser Gruppe „gespannte“ Bindungen enthält. Vielmehr sind zunächst auf anderem Wege Werte für α^{val} zu bestimmen. Das kann auf theoretischem Wege geschehen, indem quantenchemische MO-Rechnungen, optimiert für die energetisch günstigste Konfiguration des jeweiligen Moleküls, einem Lokalisierungsverfahren unterzogen werden^[12–15] (siehe Abschnitt 1). Aus den lokalisierten Bindungsorbitalen sowie den Orbitalen einsamer Elektronenpaare können dann die Hybrid-AOs der beteiligten Atome abgelesen werden. Allerdings ist dieses Vorgehen nur beschränkt anwendbar, da es – besonders bei Molekülen mit niedriger Symmetrie – nicht immer *eindeutige* Ergebnisse liefert^[86].

Tabelle 2. Bindungswinkel und deren Abweichungen von den Valenzwinkeln für einige L_2ZL_2 -Moleküle.

Nr.	Molekül L_2ZL_2	Nr. nach [a]	$\angle \text{LZL} = \alpha$	$\angle \text{L}'\text{ZL}' = \beta$	$\delta\beta'$ [b]
1	H_2CBr_2	68	113.6	112.7	6.9
2	$(\text{NH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$	316	135.0	101.2	5.8
3	H_2CCl_2	70	113.0	111.8	5.5
4	$\text{H}_2\text{C}(\text{SiH}_3)_2$	140	108.1	114.4	3.5
4	$(\text{SiH}_3)_2\text{CH}_2$	140	114.4	108.1	2.9
5	H_2CF_2	74	113.7	108.3	2.6
5	F_2CH_2	74	108.3	113.7	3.0
6	$\text{O}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$	299	121.0	103.3	2.3
7	$\text{Cl}_2\text{Si}(\text{NCO})_2$	152	107.7	113.0	1.7
7	$(\text{NCO})_2\text{SiCl}_2$	152	113.0	107.7	1.4
8	$\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$	428	106.1	112.8	-0.4
8	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	428	112.8	106.1	-0.7
9	$\text{H}_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$	314	108.5	110.0	-0.5
9	$(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$	314	110.0	108.5	-0.5
10	$(\text{CN})_2\text{CH}_2$	350	109.4	108.7	-0.8
10	$\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2$	350	108.7	109.4	-0.9

[a] Aus K. H. Hellwege, A. M. Hellwege: Landolt-Börnstein, Neue Serie Bd. 7 (Strukturdaten freier mehratomiger Moleküle), Springer, Berlin 1976, sind die experimentellen Bindungswinkel der vierten und fünften Spalte entnommen. [b] Berechnete Winkelabweichungen (siehe Text), nach abnehmenden Werten geordnet.

Für größere Moleküle von chemischem Interesse dürften in vielen Fällen noch keine ausreichend genauen MO-Rechnungen zur Verfügung stehen.

3) In die dritte Gruppe schließlich gehören die Fälle 6–9 mit einem bis maximal drei freien Parametern, bei denen die Anzahl der unabhängigen Bindungswinkel *größer* ist als die Zahl der unabhängigen Valenzwinkel. Auch hier können natürlich die für die zweite Gruppe beschriebenen Methoden verwendet werden. Darüber hinaus besteht hier aber auch die Möglichkeit, *allein* aus den experimentell bestimmten Bindungswinkeln auf das Vorhandensein gespannter Bindungen zu schließen. Betrachten wir als Beispiel die in Tabelle 2 aufgeführten L_2ZL_2 -Moleküle.

Für diesen Fall 9 von Tabelle 1 (vgl. Abschnitt 2.9) sind die beiden Bindungswinkel α und β voneinander unabhängig. Dagegen gibt es nur einen unabhängigen Valenzwinkel, da $\alpha^{val} = 180^\circ - 2\omega$ und $\beta^{val} = 180^\circ - 2\omega'$ (vgl. Abb. 5) durch die aus Gl. (41) folgende Beziehung

$$\operatorname{ctg}^2 \frac{\alpha^{val}}{2} + \operatorname{ctg}^2 \frac{\beta^{val}}{2} = 1 \quad (50)$$

miteinander verknüpft sind. In Abbildung 7 ist dieser Zusammenhang graphisch dargestellt.

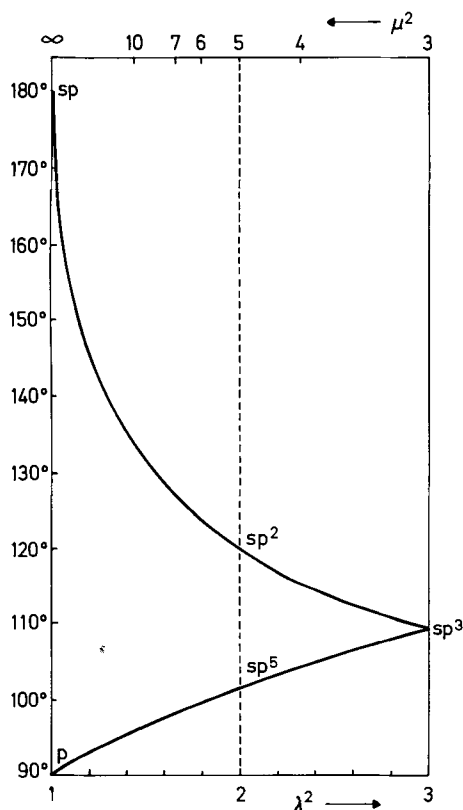


Abb. 7. Die beiden Valenzwinkel $\alpha^{val} = \Theta_{12}$ und $\beta^{val} = \Theta_{34}$ von Abbildung 5, in Abhängigkeit von $\lambda^2 (= \lambda_1^2 = \lambda_2^2)$ und $\mu^2 (= \lambda_3^2 = \lambda_4^2)$.

Es ist zu sehen, daß – ausgehend von dem gemeinsamen Wert $\alpha^{val} = \beta^{val} = 109.5^\circ$ (rechte Seite der Abb. 7) – eine Vergrößerung des einen Winkels automatisch eine Verkleinerung des anderen zur Folge haben muß. Bei den Beispielen 1 und 3 in Tabelle 2, bei denen *beide* Bindungswinkel größer als der Tetraederwinkel von 109.5° sind, kann man

daher auf das Vorliegen von „gespannten“ Bindungen auch ohne quantenchemische Berechnungen der Valenzwinkel allein aus den experimentellen Werten der Bindungswinkel schließen^[87]. Bei den anderen Beispielen der Tabelle 2 ist mit den dort zusammengestellten Bindungswinkeln α und β aus Abbildung 7 abzulesen, ob ungespannte Bindungen vorliegen. Dies ist nur dann der Fall, wenn die beiden Punkte α und β auf den beiden Kurvenästen senkrecht übereinanderliegen, also zum *gleichen* unteren Abszissenwert λ^2 gehören. Dieser gibt dann, zusammen mit dem μ^2 -Wert der oberen Abszisse die s-Anteile für die ZL- oder ZL'-Bindungen.

Wenn diese Konstruktion nicht möglich ist, müssen für mindestens einen – wahrscheinlich sogar beide – Bindungswinkel Abweichungen, $\delta\alpha$ und $\delta\beta$, auftreten. Rechnerisch läßt sich die *Summe* der Abweichungen wie folgt ermitteln: Man setzt zunächst $\alpha^{val} = \alpha$ aus der vierten Spalte von Tabelle 2 (setzt also $\delta\alpha = 0$) und errechnet aus Gl. (50) den zugehörigen Wert von β^{val} . Dessen Differenz zu dem Bindungswinkel β aus Spalte fünf gibt dann den in der sechsten Spalte angegebenen Wert $\delta\beta' = \beta - \beta^{val}$. Wird dieser Wert zu gleichen Teilen auf beide Winkel verteilt, so ergeben sich mit $\delta\alpha = \delta\beta = \delta\beta'/2$ Näherungswerte für die Winkelabweichungen. Soll die diesem Verfahren anhaftende Unsymmetrie vermieden werden, so können obige einfachere Rechnungen unter Vertauschung von α und β wiederholt (bei Nr. 4, 5, 7–10 geschehen) und beide Resultate gemittelt werden.

Die Ergebnisse in Tabelle 2 bestätigen im allgemeinen die vorangestellten Behauptungen bezüglich der Gründe für das Auftreten von gespannten Bindungen. Die kleinsten $\delta\beta$ -Werte haben erwartungsgemäß Propan (Nr. 8) und die analoge Germanium-Verbindung (Nr. 9). Aber auch bei diesen üblicherweise als ungespannt angesehenen Verbindungen sind kleine, außerhalb der Fehlergrenze der Bindungswinkel liegende Abweichungen festzustellen.

3.6. Schlußbemerkung

Abschließend sei hervorgehoben, daß der Experimentator die hier verdeutlichte Möglichkeit mehr oder weniger gespannter Bindungen auch in solchen Fällen, in denen er sie vielleicht nicht erwartet, bei der Interpretation seiner Daten mit Hybrid-AOs berücksichtigen muß.

Insgesamt hat sich die Verwendung lokalisierter Hybridorbitale dadurch bewährt, daß sie einerseits dem Formalismus der Quantenchemie eine Fassung gab, die der Vorstellungweise des Experimentalchemikers entgegenkommt, andererseits eine theoretisch fundierte und zugleich anschauliche Korrelation von Experimentalgrößen der Strukturchemie eröffnet.

Herrn Dr. B. Klahn (Göttingen) danken wir für seine hilfreiche Unterstützung durch numerische Rechnungen und bei der Literatursuche, Herrn Prof. M. Klessinger (Münster) für die kritische Durchsicht des Manuskripts. Dem Fonds der Chemischen Industrie sei für seine fortwährende Förderung unserer Arbeiten gedankt.

Eingegangen am 27. Februar 1980,
in geänderter Fassung am 5. März 1981 [A 387]

- [1] So z. B. die stereoskopischen Bilder 1 bis 6 in der Beilage zu A. F. Holleman, E. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 71.-80. Aufl., de Gruyter, Berlin 1971.
- [2] L. Pauling, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 14, 359 (1928); J. Am. Chem. Soc. 53, 1367 (1931).
- [3] Wir verwenden Valenzwinkel also nicht als Synonym für Bindungs- oder Interatomwinkel und folgen hierin Förster [8].
- [4] J. H. van Vleck, J. Chem. Phys. 1, 219 (1933).
- [5] W. G. Penney, Proc. R. Soc. London A 144, 166 (1934); A 146, 233 (1934).
- [6] P. Torkington, J. Chem. Phys. 19, 528 (1951).
- [7] Abweichend von diesem Sprachgebrauch wird in der Literatur das einzelne Hybrid-AO von Gl. (3) häufig auch als sp^{k^2} -Hybrid bezeichnet, wobei λ^2 jetzt nicht mehr ganzzahlig zu sein braucht.
- [8] Th. Förster, Z. Phys. Chem. B 43, 58 (1939).
- [9] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- [10] R. McWeeny: Coulson's Valence, 3. Aufl., Oxford University Press, Oxford 1979, Kap. 5.
- [11] J. E. Lennard-Jones, J. A. Pople, Proc. R. Soc. London A 210, 190 (1951).
- [12] J. M. Foster, S. F. Boys, Rev. Mod. Phys. 32, 296 (1960).
- [13] W. England, L. S. Salmon, K. Ruedenberg, Fortschr. Chem. Forsch. 23, 31 (1971).
- [14] J. P. Foster, F. Weinhold, J. Am. Chem. Soc. 102, 7211 (1980).
- [15] O. Chalvet, R. Daudel, S. Diner, J. P. Malrieu: Localisation and Delocalisation in Quantum Chemistry, Vol. I: Atoms and Molecules in the Ground State, Reidel, Boston 1975.
- [16] W. Kutzelnigg: Einführung in die Theoretische Chemie, Bd. 2: Die chemische Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1978, spez. Kap. 10.
- [17] K. Siegbahn et al.: ESCA Applied to Free Molecules, North Holland, Amsterdam 1971.
- [18] Übersicht über die Theorie der Kernspin-Kopplungskonstanten: J. Kowalewski, Prog. NMR-Spectrosc. 11, 1 (1977).
- [19] C. H. Townes, A. L. Schawlow: Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill, New York 1955; E. A. C. Lucken: Nuclear Quadrupole Coupling Constants, Academic Press, London 1969.
- [20] Aus der Vielzahl von Arbeiten seien nur zwei exemplarisch zitiert: a) W. Zeil, Angew. Chem. 73, 751 (1961); b) B. Bak, J. J. Led. J. Mol. Struct. 3, 379 (1969).
- [21] Siehe z. B. W. J. Orville-Thomas: The Structure of Small Molecules, Elsevier, Amsterdam 1966.
- [22] Dies ist keine Einschränkung der Allgemeinheit, sondern läßt sich durch Wahl des Vorzeichens von p , immer erreichen.
- [23] Das Hundertfache dieser Größen wird auch als prozentualer s- bzw. p-Charakter bezeichnet.
- [24] Diese Beziehungen scheinen erstmals bei C. A. Coulson: Victor Henri Memorial Volume, Contribution à l'Étude de la Structure Moléculaire, Maison Desoer, Liège 1947-48, angegeben zu sein.
- [25] Die von Torkington [6] erwähnte zweite Lösung, bei der alle vier h , wie die Rippen eines Regenschirms angeordnet sind, ist unreal, da sie zu Valenzwinkeln $< 90^\circ$ führt, was für reelle s-p-Hybridorbitale nicht möglich ist.
- [26] W. Moffitt, Proc. R. Soc. London A 210, 245 (1951).
- [27] M. D. Newton: „Strained Organic Molecules“ in H. F. Schaefer III: Modern Theoretical Chemistry, Vol. 4 (Applications of Electronic Structure Theory), Plenum Press, New York 1977, Kap. 6.
- [28] D. M. Chipman, J. Am. Chem. Soc. 102, 3377 (1980).
- [29] C. A. Coulson, W. Moffitt, Philos. Mag. 40, 1 (1949).
- [30] C. A. Coulson, T. H. Goodwin, J. Chem. Soc. 1962, 2851; 1963, 3161.
- [31] G. Wipf: Thèse d'État, Université Strasbourg 1974.
- [32] M. Randić, Z. Maksić, Theor. Chim. Acta 3, 59 (1965).
- [33] C. R. Fritchie, Acta Crystallogr. 20, 27 (1966).
- [34] A. Hartman, F. L. Hirschfeld, Acta Crystallogr. 20, 80 (1966).
- [35] T. Ito, S. Sakurai, Acta Crystallogr. B 29, 1594 (1973).
- [36] T. Ito, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 3035 (1975).
- [37] C. A. Coulson in [24], S. 16.
- [38] M. J. S. Dewar, H. N. Schmeising, Tetrahedron 5, 166 (1959); 11, 96 (1960).
- [39] Z. B. Maksić, M. Eckert-Maksić, Croat. Chem. Acta 42, 433 (1970).
- [40] M. G. Brown, Trans. Faraday Soc. 55, 694 (1969).
- [41] G. R. Somayajulu, J. Chem. Phys. 31, 919 (1969).
- [42] W. Zeil, J. Haase, M. Dakkouri, Z. Naturforsch. A 22, 1644 (1967).
- [43] B. Bak, L. Hansen-Nygaard, J. Chem. Phys. 33, 418 (1966).
- [44] B. Bak, L. Hansen-Nygaard, J. Mol. Struct. 2, 209 (1968).
- [45] B. M. Mikhailov, Tetrahedron 21, 1227 (1965).
- [46] O. Bastiansen, M. Traetteberg, Tetrahedron 17, 147 (1962).
- [47] Tetrahedron 17, 123 (1962).
- [48] A. Maccoll, Trans. Faraday Soc. 46, 369 (1950).
- [49] Z. B. Maksić, Z. Meić, K. Kouacević, Z. Naturforsch. A 28, 797 (1973).
- [50] D. C. McKean, Chem. Soc. Rev. 7, 398 (1978).
- [51] M. Klessinger, Angew. Chem. 82, 534 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 500 (1970).
- [52] Lit. [10], S. 153 ff., S. 171 ff.
- [53] A. D. Walsh, Discuss. Faraday Soc. 2, 18 (1947).
- [54] J. Hinze, H. H. Jaffé, J. Am. Chem. Soc. 84, 540 (1962).
- [55] J. Hinze, M. Whitehead, H. H. Jaffé, J. Am. Chem. Soc. 85, 148 (1963).
- [56] E. Shustorovitch, P. A. Dobosh, J. Am. Chem. Soc. 100, 7513 (1978); 101, 4090 (1979); E. Shustorovich, Inorg. Chem. 18, 1030, 1039, 2108 (1979).
- [57] A. Domenicano, A. Vacicgo, C. A. Coulson, Acta Crystallogr. Sect. B 31, 221, 1630 (1978); B 35, 1382 (1979).
- [58] Vgl. auch Z. V. Zvonkova, Russ. Chem. Rev. 46, 479 (1977).
- [59] N. Muller, D. E. Prichard, J. Chem. Phys. 31, 768, 1471 (1959).
- [60] Übersicht: P. E. Hansen, Prog. NMR Spectrosc. 15, 65 (1981).
- [61] N. Sheppard, R. M. Lynden-Bell, Proc. R. Soc. London A 269, 385 (1962).
- [62] K. Frei, H. J. Bernstein, J. Chem. Phys. 38, 1216 (1963).
- [63] Übersichten: a) V. Wray, Prog. NMR-Spectrosc. 13, 177 (1979); b) siehe auch [60].
- [64] J. A. Pople, D. P. Santry, Mol. Phys. 8, 1 (1964).
- [65] J. A. Pople, J. W. McIver, N. S. Ostlund, J. Chem. Phys. 49, 2960, 2965 (1968).
- [66] G. E. Maciel, J. W. McIver, N. S. Ostlund, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 92, 1 (1970).
- [67] H. A. Bent, Chem. Rev. 61, 276 (1961).
- [68] H. A. Bent, J. Chem. Educ. 37, 616 (1960).
- [69] A. C. Blizard, D. P. Santry, J. Chem. Phys. 55, 950 (1971); 58, 4714 (1973).
- [70] J. M. Schulman, M. D. Newton, J. Am. Chem. Soc. 96, 6295 (1974).
- [71] a) J. M. Schulman, T. Venanzi, J. Am. Chem. Soc. 98, 6739 (1976); b) W. S. Lee, J. M. Schulman, ibid. 101, 3182 (1979); 102, 5184 (1980).
- [72] M. Randić, Z. B. Maksić, Chem. Rev. 72, 43 (1972).
- [73] E. Vogel, Angew. Chem. 72, 4 (1960).
- [74] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, Angew. Chem. 90, 552 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 520 (1978).
- [75] A. de Meijere, Angew. Chem. 91, 867 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 809 (1979).
- [76] H. Musso, U. Biethan, Chem. Ber. 100, 119 (1967).
- [77] K. B. Wiberg, Adv. Alicyclic Chem. 2, 185 (1965).
- [78] K. B. Wiberg, J. Am. Chem. Soc. 102, 7467 (1980).
- [79] K. B. Wiberg, G. B. Ellison, Tetrahedron 30, 1573 (1974).
- [80] L. N. Ferguson, J. Chem. Educ. 46, 404 (1969).
- [81] A. Greenberg, J. F. Liebman: Strained Organic Molecules, Academic Press, New York 1978.
- [82] H. Müller, P. Bräuer, Z. Chem. 5, 241 (1965).
- [83] D. C. McKean, Chem. Soc. Rev. 7, 399 (1978).
- [84] K. Kamienska-Trela, Spectrochim. Acta, Part A 36, 239 (1980).
- [85] Der Fall 1 hat auch den speziellen Wert von $\alpha = \alpha^{\text{val}} = 180^\circ$, enthält aber mit dem Hybridisierungsparameter λ noch einen freien Parameter.
- [86] Ein Beispiel hierfür gibt die folgende Arbeit: D. Peters, J. Chem. Soc. London 1963, 4017, in der für die Moleküle H_2O , NH_3 und H_2CO jeweils ein Satz delocalisierter MOs auf zwei Arten lokalisiert wurde. Man beachte in der dortigen Abb. 1, daß hierbei unter Umständen auch Valenzwinkel $< 90^\circ$ auftreten können, da die in den orthogonalen lokalisierten MOs enthaltenen Hybrid-AOs selbst nicht mehr orthogonal zu sein brauchen.
- [87] Hierauf haben schon R. J. Myers und W. D. Gwinn (J. Chem. Phys. 20, 1420 (1952)) hingewiesen.
- [88] Einige der in diesem Beitrag zusammengestellten Gleichungen für Hybridorbitale findet man schon bei K. Mislow: Einführung in die Stereochemie, Kap. 1, Verlag Chemie, Weinheim 1972.