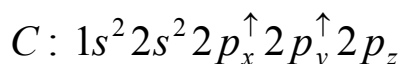
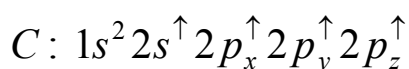


Mühazirə 7. ATOM ORBİTALLARININ HİBRİDLƏŞMƏSİ

Valent rabitələri metodu ilə NH_3 və H_2O tipli molekulların fəza quruluşunu izah etmək mümkündür. Bu metodu C atomunun birləşmələrinə tətbiq etdikdə müəyyən ziddiyyətlər alınır. C -un əsas halının elektron konfigurasiyası aşağıdakı kimidir:



Bu konfigurasiyaya uyğun valentlik ikidir. C əksər birləşmələrdə dörd valentlik göstərilir. Məlumdur ki, $2s$ və $2p$ orbitləri energetik cəhətdən bir-birinə çox yaxındırlar. Kiçik həyəcanlanma ilə $2s$ elektronlarından birini $2p$ -yə keçirmək olar.



konfigurasiyanın valentliyi dördür.

Valent rabitələri metoduna görə bu rabitələrdən üçü uyğun olaraq x, y və z oxlarının «+» istiqamətlərində yaranmalı, s orbitalı sfera formasında olduğundan onun iştirakı ilə yaranan dördüncü rabitə istənilən istiqamətdə ola bilər.

p orbitallar s orbitallarına nisbətən nüvədən daha uzaq məsafələrə yayıldığından onların digər atomun atom orbitalları ilə örtməsi daha çox olacaqdır. Yəni, p -nin iştirakı ilə yaranan rabitələr s -ə nisbətən daha möhkəm olmalıdır. Deyilənlərdən aydın olur ki, valent rabitələri metoduna əsasən C -un yaratdığı dörd rabitə bir-birindən bütün xassələrinə görə fərqlənməlidir. Təcrübə isə bunun əksini göstərir. Məlumdur ki, CH_4 molekulunda karbonun yaratdığı rabitənin dördü də fəzada istiqamətləri istisna olmaqla bütün digər xassələrinə görə (rabitənin möhkəmliyi, enerjisi, dipol momenti və s.) bir-birilə ekvivalent olurlar. CH_4 molekulunda bu rabitələr tetraedrin mərkəzindən təpələrinə doğru yönəlir. Rabitələr arasında bucağın qiymətləri $109^{\circ}, 28'$ olur. Bu istiqamətlərə çox vaxt tetraedik istiqamətlər deyilir.

$2s$ və $2p$ orbitallarının enerjiləri bir-birinə yaxın olduğundan rabitə

yanarmamışdan əvvəl onların xətti kombinasiyadan elə 4 yeni orbital yaranır ki, bu orbitallar öz xassələrinə görə bir-birinə ekvivalent olurlar. Təmiz atom orbitallarından ekvivalent olan atom orbitallarına keçid prosesi **hibridləşmə**, ekvivalent orbitallara isə **hibridləşmiş orbitallar** deyilir. Kvant mexanikası təsəvvürlərinə əsasən hibridləşmiş orbitalların dalğa funksiyaları aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$\psi_i = a_i\psi_{2s} + b_i\psi_{2p_x} + c_i\psi_{2p_y} + d_i\psi_{2p_z}, \quad i = 1,2,3,4$$

Bu ifadəyə 16 məhcul əmsal daxildir. Onların qiymətləri hibridləşmiş orbitalların ödədiyi aşağıdakı 3 şərt əsasında tapılır.

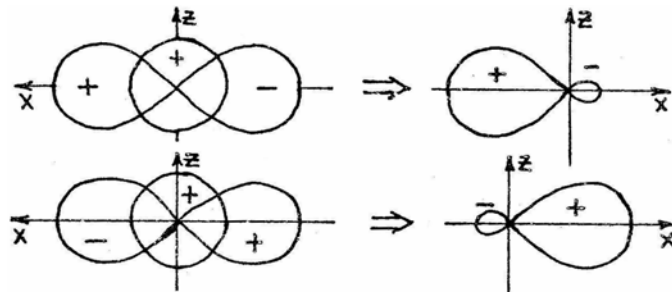
1. Hibridləşmiş orbitallar təmiz orbitallar kimi ortonormallıq şərtini ödəyirlər.

Yəni,

$$\int \psi_i^* \psi_j dV = \delta_{ij}$$

1. Hibridləşmiş orbitallar fəzada istiqamətləri istisna olmaqla bütün digər xassələrinə əsasən bir-biri ilə ekvivalentdirlər.
2. Hibridləşmiş orbitallar nüvədən bir istiqamətdə, təmiz orbitallara nisbətən daha uzaq məsafəyə yayılır və digər atomun orbitalı ilə daha çox örtülür. Nəticədə hibridləşmiş orbitallar daha möhkəm rabitə yaradır.

Aşağıdakı 1 dənə s və 1 dənə p orbitalarının iştirakı ilə baş verən hibridləşmə göstərilmişdir.



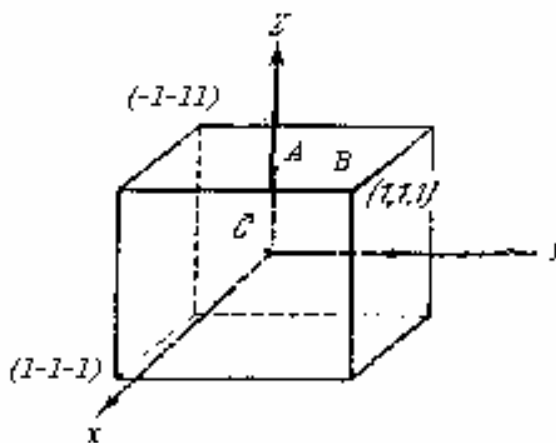
Şəkil s – və p – orbitallardan hibridləşmiş atom orbitallarının alınması sxemi

sp^3 HİBRİDLƏŞMƏ. METAN MOLEKULU

1 dənə s və 3 dənə p orbitalının iştirakı ilə yaranan hibridləşməyə sp^3 hibridləşmə deyilir. Belə hibridləşmə C atomunun $CH_4, CCl_4, C(CH_3)_4$ birləşmələri üçün səciyyəvidir. Qeyd olunduğu kimi C -un təmiz $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ orbitalları energetik cəhətdən bir-birinə yaxındırlar. C rəbitəyə girərkən bu 4 orbitaldan 4 yeni hibridləşmiş orbital yaranır. Bu orbitalların dalğa funksiyaları ümumi şəkildə aşağıdakı kimi olacaq:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= a_1\psi_{2s} + b_1\psi_{2p_x} + c_1\psi_{2p_y} + d_1\psi_{2p_z} & (1,1,1) \\ \psi_2 &= a_2\psi_{2s} + b_2\psi_{2p_x} + c_2\psi_{2p_y} + d_2\psi_{2p_z} & (1,-1,-1) \\ \psi_3 &= a_3\psi_{2s} + b_3\psi_{2p_x} + c_3\psi_{2p_y} + d_3\psi_{2p_z} & (-1,1,-1) \\ \psi_4 &= a_4\psi_{2s} + b_4\psi_{2p_x} + c_4\psi_{2p_y} + d_4\psi_{2p_z} & (-1,-1,+1)\end{aligned}\tag{1}$$

Bu hibridləşmiş orbitallar C atomundan başlayaraq tetraedrik istiqamətlərdə yönəlirlər. Bu istiqamətləri kristalloqrafiyada qeydə alınmış qaydalar üzrə işarələyək. Bu məqsədlə C atomunu koordinat başlanğıcında yerləşdirək və koordinat başlanğıcı olaraq kubun mərkəzini seçək.



Şəkil

Hibridləşmiş orbitalların ifadələrindəki məchul əmsallar hibridləşmiş orbitalın ödədiyi 3 şərt əsasında tapılır. Məs: s orbitallar sfera formasında olduğundan onun

hibridləşmiş orbitallardan hər birinə verdiyi pay eyni olmalıdır. Yəni,

$$a_1^2 = a_2^2 = a_3^2 = a_4^2 = \frac{1}{4} \Rightarrow a_1 = \frac{1}{2}$$

(1,1,1) istiqamətindəki hibridləşmiş orbitalına $2p_x, 2p_y$ və $2p_z$ orbitallarının verdiyi payı da eyni olmalıdır. Yəni,

$$b_1 = c_1 = d_1$$

şerti ödənməlidir. Onda həmin istiqamətdə hibridləşmiş orbital

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\psi_{2s} + b(\psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}) \quad (2)$$

şəklində olacaqdır. b_1 - əmsalının qiyməti ψ_1 - in normallıq şərtindən tapılır:

$$\int \psi_1^2 dV = 1 \Rightarrow \frac{1}{4} \int \psi_{2s}^2 dV + 3b_1^2 = 1 \Rightarrow \frac{1}{4} + 3b_1^2 = 1$$

$$3b_1^2 = \frac{3}{4} \Rightarrow b_1^2 = \frac{1}{4} \Rightarrow b_1 = \frac{1}{2} = c_1 = d_1$$

Beləliklə, I hibridləşmiş orbitalda bütün əmsallar eynidir və $\frac{1}{2}$ - yə bərabərdir. Eyni

qayda ilə digər hibridləşmiş orbitalların əmsallarını da tapa bilərik:

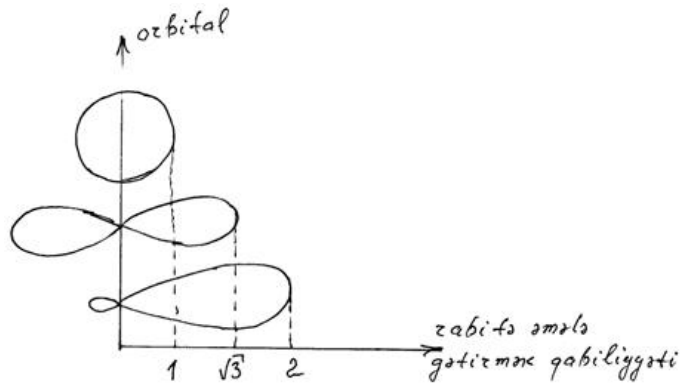
$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}) \\ \psi_2 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}) \\ \psi_3 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}) \\ \psi_4 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}) \end{aligned} \quad (3)$$

Qeyd etdiyimiz kimi, hibridləşmiş orbitalların rabitə əmələ gətirmək qabiliyyəti təmiz orbitallardan çox olmalıdır. Orbitalın rabitə əmələ gətirmək qabiliyyəti həmin orbitalın ifadəsində bucaqdan asılı hissəsinin maksimum qiyməti ilə xarakterizə olunur. Təmiz orbitalların rabitə əmələ gətirmək qabiliyyətini tapaq:

$$\begin{aligned}
\psi_{2s} &\Rightarrow S_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4}} \\
\psi_{2p_x} &\Rightarrow S_{11}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4}} \sqrt{3} \sin \theta \cos \varphi \\
\psi_{2p_y} &\Rightarrow S_{1-1}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4}} \sqrt{3} \sin \theta \sin \varphi \\
\psi_{2p_z} &\Rightarrow S_{10}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4}} \sqrt{3} \cos \theta
\end{aligned}
\tag{4}$$

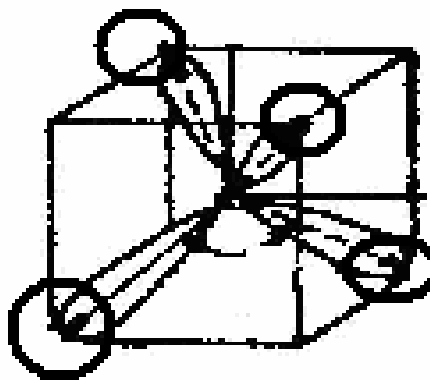
Göründüyü kimi bütün orbitallarda eyni olan $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ vuruğu vardır. Onu nəzərə almasaq ψ_{2s} -ni maksimum qiymətinin 1, $\psi_{2p_x}, \psi_{2p_y}, \psi_{2p_z}$ -in maksimum qiymətinin isə $\sqrt{3}$ olduğu görünür.

Beləliklə, $2p$ orbitalların rabitə əmələ gətirmək qabiliyyəti $2s$ -dən böyükdür. Hesablamalarla müəyyən edilmişdir ki, hibridləşmiş orbitalların hər birinin rabitə əmələ gətirmək qabiliyyəti 2-yə bərabərdir. Bu fakt sxematik aşağıdakı kimi göstərilmişdir:



Şəkil

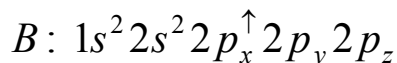
Yuxarıda deyilənlərə əsasən CH_4 molekulunun fəza quruluşunu aşağıdakı kimi çəkmək olar:



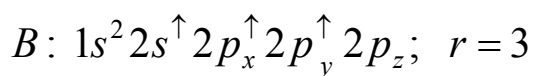
Şəkil CH_4 molekulunun fəza quruluşu

sp^2 HİBRİDLƏŞMƏ. C_2H_4 MOLEKULU

1 dənə s və 2 dənə p orbitalın iştirakı ilə yaranan hibridləşməyə sp^2 hibridləşmə deyilir. Belə hibridləşmə Bor atomunun birləşmələri üçün xarakterikdir. Əsas halda Borun elektron konfigurasiyası aşağıdakı kimidir:



Bu konfigurasiyaya uyğun olaraq B özünü bir valentli atom kimi aparmalıdır. Lakin əsasən üç valentli kimi aparır. $2s$ və $2p$ təbəqələri energetik cəhətdən bir-birinə çox yaxındır. Kiçik həyəcanlanma ilə $2s$ -dəki elektronlardan biri $2p$ -yə keçə bilər:

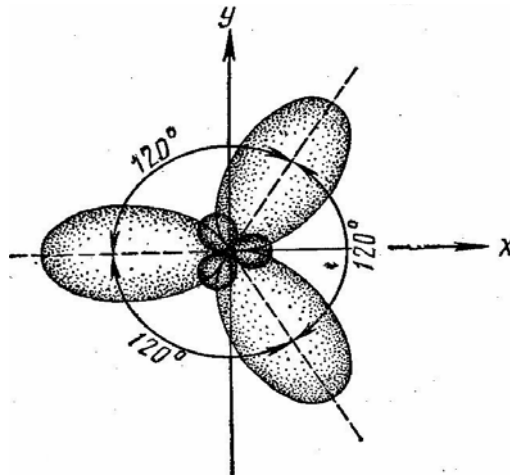


Bu konfigurasiyaya uyğun olaraq B üç rabitənin yaranmasında iştirak edir. Valent rabitələri metoduna əsasən bu rabitələrdən ikisi uyğun olaraq x və y oxlarının «+» istiqamətdə yaradılmalıdır. $2s$ orbitalı sfera olduğundan onun iştirakı ilə yaranan rabitə ixtiyari istiqamətdə ola bilər. Təcrübi faktlar isə göstərir ki, B -un iştirak etdiyi rabitələrin üçü də fəzada istiqamətləri istisna olmaqla bütün digər xassələrinə görə bir-birinə ekvivalent olurlar. Məs: BH_3 molekulunda bu rabitələr bir müstəvi üzərində yerləşir və bir-biri ilə 120° -li bucaq əmələ gətirir. Burada da CH_4

molekulunda olduğu kimi hibridləşmə baş vermişdir. Rabitələr yaranmamışdan əvvəl Borun $2s, 2p_x$ və $2p_y$ orbitallarının xətti kombinasiyası olan 3 yeni orbital yaranır və onlar bir-birinə ekvivalent olurlar. Bu orbitallar sp^2 hibridləşmiş orbitallardır. Orbitalların dalğa funksiyası aşağıdakı kimi olur:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= a_1\psi_{2s} + b_1\psi_{2p_x} + c_1\psi_{2p_y} \\ \psi_2 &= a_2\psi_{2s} + b_2\psi_{2p_x} + c_2\psi_{2p_y} \\ \psi_3 &= a_3\psi_{2s} + b_3\psi_{2p_x} + c_3\psi_{2p_y} \\ \psi_4 &= \psi_{2p_z}\end{aligned}\tag{1}$$

Göründüyü kimi, Borun 4-cü valent orbitalı ($2p_z$) hibridləşmədə iştirak etmir. O, sərbəst şəkildə rəbitə yarada bilər. Məs: donör-akseptor rəbitəsi. sp^2 hibridləşmiş orbitalların sxematik təsviri aşağıdakı kimidir:



Şəkil sp^2 -hibridləşmədən alınmış orbitallar

(1)-dəki naməlum əmsallar hibridləşmiş orbitalların xassələrindən istifadə etməklə tapılır. $2s$ orbitalı sfera formasında olduğundan hər 3 orbitala verdiyi pay eynidir və

$$a_1^2 = a_2^2 = a_3^2 = \frac{1}{3} \Rightarrow a_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

I hibridləşmiş orbital x oxu boyunca yönəldiyindən $2p_y$ orbitalın ona verdiyi pay 0-a bərabər olur. Yəni, $c_1 = 0$ olur. Onda, I hibridləşmiş orbital,

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} + b_1\psi_{2p_x} \quad (2)$$

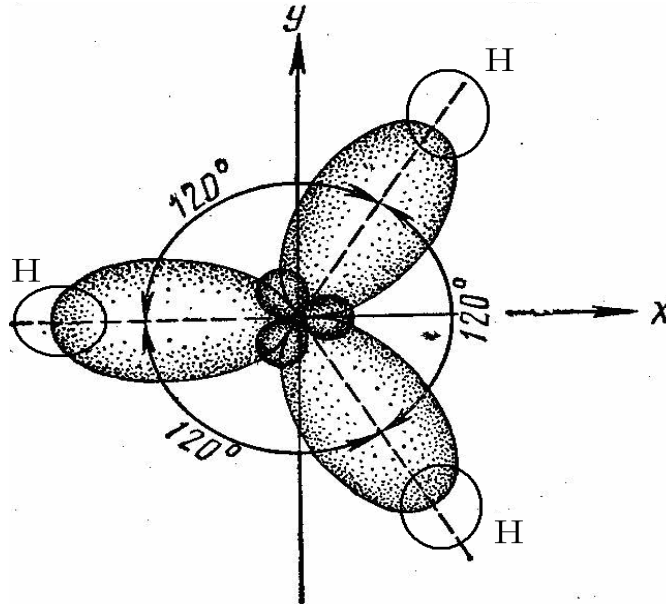
şəklinə düşər. Burada b_1 əmsalının qiyməti ψ_1 - in normallıq şərtindən tapılır:

$$\int |\psi_1|^2 dV = 1 \Rightarrow \frac{1}{3} \int \psi_{2s}^2 dV + 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} b_1 \int \psi_{2s} \psi_{2p_x} dV - b_1^2 \int \psi_{2s}^2 dV = \frac{1}{3} + b_1^2 = 1 \Rightarrow b_1 = \sqrt{1 - \frac{1}{3}} = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

Digər hibridləşmiş orbitaldakı əmsallar da eyni qaydada tapıla bilər. Beləliklə, sp^2 hibridləşmiş orbitalların analitik ifadələri aşağıdakı kimi olur:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{2p_x} \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2p_y} \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2p_y} \end{aligned} \quad (3)$$

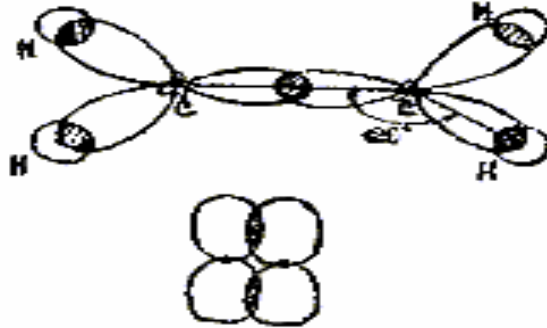
Yuxarıda deyilənlərə əsasən BH_3 molekuluğunun fəza quruluşu aşağıdakı kimi olur:



Şəkil BH_3 - molekuluğunun fəza quruluşu

Molekul yüksək simmetriyaya malikdir. Onun dipol momenti 0-a bərabərdir. sp^2 hibridləşməyə C atomunun birləşmələrində də rast gəlinir. Məs: C_2H_4 molekuluunda

C atomlarının yaratdıqları 4 rabitədən 3-ü sp^2 hibridləşmiş orbitallarla yaranır. 4-cü rabitə isə hibridləşmədə iştirak etməyən $2p_z$ orbitalı vasitəsilə yaranır. Molekulun fəza quruluşu aşağıdakı kimi olur:



Şəkil C_2H_4 molekulunda elektron buludlarının paylanması sxemi.

C atomları arasındakı ikiqat rabitədən biri σ , biri isə π rabitədir. σ rabitə sp^2 hibridləşmiş orbitalla yaranmışdır. π rabitə isə hibridləşmədə iştirak etməyən $2p_z$ orbital vasitəsilə yaranır.

σ rabitə halında elektron buludlarının bir-birini örtməsi π rabitə halındakından çox olur. Deməli, σ rabitənin möhkəmliyi və enerjisi də π rabitədən çox olmalıdır.

Müəyyən edilmişdir ki, C atomları arasında ikiqat rabitənin enerjisi iki dənə σ rabitənin enerjisindən azdır.

$$C - C \quad 59 \text{ kkal} / \text{mol}$$

$$C = C \quad 100 \text{ kkal} / \text{mol}$$

Buna görə də bir tip rabitələri olan molekullara doymamış korbhidrogenlər deyilir.

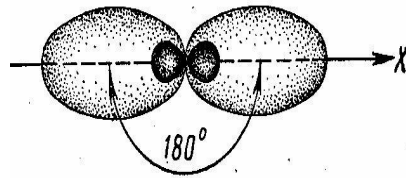
sp HİBRİDLƏŞMƏ

1 dənə s və 1 dənə p orbitalın iştirakı ilə yaranan hibridləşməyə sp hibridləşmə deyilir. Belə hibridləşməyə C atomunun birləşmələrində rast gəlinir. C

atomunun $1s, 2p_x, 2p_y$ və $2p_z$ valent orbitallarından ikisi ($2s, 2p_x$) hibridləşmədə iştirak edirlər. Digər iki orbital isə müstəqil şəkildə rəbitə yarada bilirlər. Orbitalların dalğa funksiyaları aşağıdakı kimi olur:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= a_1\psi_{2s} + b_1\psi_{2p_x} \\ \psi_2 &= a_2\psi_{2s} + b_2\psi_{2p_x} \\ \psi_3 &= \psi_{2p_y} \\ \psi_4 &= \psi_{2p_z}\end{aligned}\tag{1}$$

Maksimum örtmə prinsipinə əsasən sp hibridləşmiş orbitallar bir düz xətt boyunca əks istiqamətlərdə yönəliirlər və onlar arasında bucaq 180° olur.



Şəkil sp -hibridləşmədən alınmış atom orbitalları

(1)-dəki naməlum əmsallar hibridləşmiş orbitalların xassələri əsasında tapılır. $2s$ orbitallar sfera formasında olduğundan onun hər iki hibridləşmiş orbitala verdiyi pay bərabər olmalıdır. Yəni,

$$a_1^2 = a_2^2 = \frac{1}{2} \Rightarrow a_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\tag{2}$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2s} + b_1\psi_{2p_x}$$

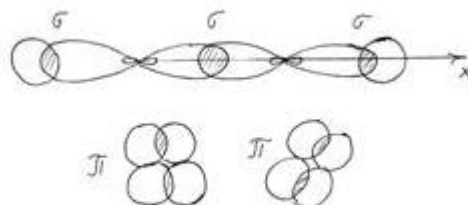
$$\int |\psi_1|^2 dV = 1 \Rightarrow \frac{1}{2} \int \psi_{2s}^2 + 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} b_1 \int \psi_{2s} \psi_{2p_x} dV +$$

$$+ b_1 \int \psi_{2p_x}^2 dV = \frac{1}{2} + b_1^2 = 1 \Rightarrow b_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\tag{3}$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x})$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x})$$

C_2H_2 molekulunda C atomları arasında üçqat rabitə mövcuddur. Bu rabitələrdən biri sp hibridləşmiş orbital yaradılır, digər ikisi isə hibridləşmədə iştirak etməyən $2p_y$ və $2p_z$ orbitalları hesabına yaranır.



Şəkil

$$E(C \equiv C) = 123 \text{ kkal / mol}$$

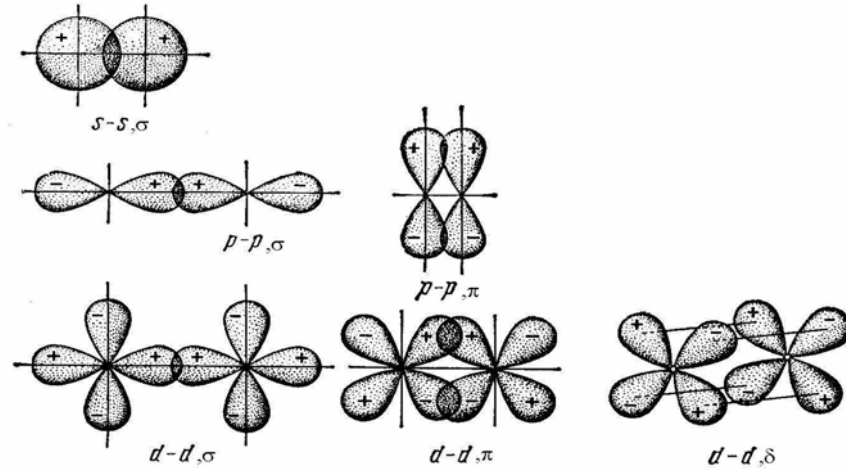
σ -, π VƏ δ – RABİTƏLƏRİ

Məlumdur ki, müxtəlif atom orbitallarına uyğun elektron buludları bir-birindən fərqlənir. Kimyəvi rabitə yaranarkən atom orbitallarına uyğun elektron buludları deformasiya olunur. Hər bir rabitə üçün elektron buludunun özünə məxsus paylanması yaranır. Rabitənin hansı atom orbitallarından yaranmasından və rabitənin elektron buludunun simmetriyadan asılı olaraq σ , π və δ rabitələrdən danışılır.

σ rabitə halında elektron buludları bir-birini rabitə xətti boyunca örtürlər. Rabitənin elektron buludu rabitə xəttinə nəzərən simmetrik paylanmış olur. Belə rabitəni yaradan elektronların impuls momentinin rabitə xəttinə proyeksiyası 0-a bərabər olur. Bu elektronları çox vaxt σ elektronlar adlanırlar. σ rabitə 2 dənə s , s və p , 2 dənə p , p və d orbitallar arasında yarana bilər. Əgər rabitənin elektron buludları rabitə xəttinin hər iki tərəfində olmaqla bir-birini örtərsə, rabitəyə π rabitə deyilir. Belə rabitəni yaradan elektronlara π elektronlar deyilir. π elektronların impuls momentinin rabitə xəttinə proyeksiyası +1 və -1 olmaqla 2 qiymət alır. Belə rabitə 2 dənə p , p və d , 2 dənə d orbitalı arasında yarana bilər. Əgər rabitədə

iştirak edən elektronların elektron buludu paralel müstəvilərdə olmaqla bir-birilərini örtərsə rəbitəyə δ rəbitə deyilir. Belə rəbitəni yaradan elektronların impuls momentinin rəbitə xəttinə proyeksiyası $+2$ və -2 olmaqla 2 qiymət alır. δ rəbitə d orbitallar arasında yaranır.

Yuxarıdakı rəbitələr halında elektron buludlarının bir-birini örtməsinin mənzərəsi aşağıdakı kimidir:



Şəkil σ -, π - və δ -rəbitələr əmələ gələrkən elektron buludlarının bir-birini örtməsi sxemləri