

Adolf Zschunke

Molekülstruktur

Form · Dynamik · Funktionalität

Mit 339 Abbildungen und 56 Tabellen

Inhalt

1.	Konzept der Molekülstruktur	13
1.1	Der Begriff Molekül	13
	Analytische Definition 13 – Synthetische Definition 14 – Definition des Existenzbereichs 14	
1.2	Aspekte der Molekülstruktur	15
2.	Molekülgeometrie	17
2.1	Atomkoordinaten	17
2.1.1	Bindungslängen	19
2.1.2	Bindungswinkel	21
2.1.3	Torsionswinkel	22
2.1.4	Elektronenradien	22
2.2	Geometrie und Koordinationszahl	23
2.2.1	Valence-Shell-Electron-Pair-Repulsion-(VSEPR-)Modell	23
2.2.2	Hybridisierung	25
	s,p-Hybridisierung 28 – sp ³ -Hybridisierung 28 – sp ² -Hybridisierung 29 – sp ³ -Hybridisierung mit ungleichen Liganden 29 – Grenzen des Hybridisierungsmodells 30	
2.2.3	Qualitatives MO-Modell	31
2.2.3.1	AX ₂ -Moleküle	32
2.2.3.2	AX ₃ -Moleküle	34
2.3	Geometrie vielatomiger Moleküle	35
2.3.1	Elektronenmangelmoleküle	35
2.3.2	Elektronenreiche Moleküle	37
2.4	Beschreibung mittels Graphen	38
2.5	Abbildung der Molekülgeometrie	40
2.5.1	Zeichnerische Darstellung	40
2.5.2	Mechanische Modelle	41
	Kugel-Stab-Modelle 41 – Kalottenmodelle 42 – Orbitallappenmodelle 42	
2.5.3	Computergraphik	43
2.6	Molekülsymmetrie	43
2.6.1	Stereomodelle	43
2.6.2	Symmetrieelemente – Symmetrieoperationen	44
2.6.3	Bestimmung der Punktgruppe	45
2.6.4	Charakterdarstellung	47

2.6.5	Benutzung der Charaktertafeln	49
2.7	Stereoisomerie	51
2.7.1	Isomerenklassen	51
2.7.2	Topien	53
2.7.3	Konfiguration	54
2.7.4	Chiralität	55
2.7.5	Anwendung des CIP-Systems	57
	Chiralitätsregel 57 – Helicitätsregel 58	
2.7.6	Kennzeichnung der Stereoisomere	59
2.7.7	Anzahl der Stereoisomere	61
2.8	Untersuchungsmethoden der Molekülgeometrie	63
3.	Intramolekulare Beweglichkeit	65
3.1	Charakterisierung der intramolekularen Beweglichkeit	65
3.1.1	Raster und Hierarchie der Beschreibung	65
3.1.2	Koordinatenänderung	66
3.1.3	Antriebskräfte – Prinzip der Aktivierung	67
3.1.4	Geschwindigkeit	68
3.1.5	Auswirkung der Molekülbewegung	70
3.2	Geometrische Beschreibung	71
3.2.1	Merisierungen	71
3.2.2	Permutationen	73
3.3	Beschreibung der Mechanismen	76
3.3.1	Sprungmodell	76
3.3.2	Konzept der Potentialhyperfläche	76
	Born-Oppenheimer-Näherung 76 – Schwingungszustände 78 – Konfor- mationen–Konformere 79	
3.3.3	Aktivierungsparameter	80
	Übergangszustand 80 – Statistische Größen 81 – Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstante 82	
3.3.4	Tunneleffekt	84
3.3.5	Intramolekularität	85
	Molekulare Spezies und Zustände 85 – Topologie 85 – Beeinflußbar- keit 85 – Barrierenhöhe 86	
3.3.6	Klassifizierungsprinzipien	87
3.3.6.1	Erhalt oder Wechsel der Elektronenstruktur	87
3.3.6.2	Auslösende Schwingungsmoden	87
3.3.6.3	Änderung der Wechselwirkungen	89
3.3.6.4	Schema der Klassen intramolekularer Prozesse	92
3.4	Statistische Beschreibung	92
3.4.1	Charakterisierung	92
3.4.2	Zustandssummen	93
3.4.3	Berechnung eines Gleichgewichts	97

3.4.4	Zeitkorrelationsfunktionen	99
3.4.5	Computersimulationen	101
	Moleküldynamiksimulation 101 – Monte-Carlo-Simulation 102	
3.5	Klassen der intramolekularen Beweglichkeit	103
3.5.1	Konformative Beweglichkeit	103
3.5.1.1	Rotationen	103
3.5.1.2	Inversionen	111
3.5.1.3	Kombinierte Rotation und Inversion an Ringverbindungen	118
3.5.2	Bindungsfluktuationen	136
3.5.2.1	Grenzfälle	137
3.5.2.2	π -Bindungsfluktuation an Annulenen	138
3.5.2.3	σ -Bindungsfluktuation	141
3.5.2.4	σ - π -Bindungsfluktuation	148
3.5.2.5	π - σ -Wechsel an Übergangsmetallkomplexen	148
3.5.2.6	Übergangsmetallrestverschiebung an π -Systemen	149
	Verschiebung am Cyclopolyen 149 – Verschiebung entlang einer Kette	150
3.6	Untersuchungsmethoden der intramolekularen Beweglichkeit	151
3.6.1	Auswahl der Methoden	151
3.6.1.1	Modell der Rotationsdiffusion	151
3.6.1.2	Modell des thermischen Gleichgewichts	151
3.6.2	Zeitskala einer Methode	152
3.6.2.1	Zeitskala im Modell der Rotationsdiffusion	152
3.6.2.2	Zeitskala im Modell des thermischen Gleichgewichts	155
3.6.3	NMR-spektroskopische Untersuchung der intramolekularen Beweglichkeit	157
3.6.3.1	Symmetriebeziehungen in Konformeren	157
3.6.3.2	Bestimmung der Konformerengleichgewichte	159
	Messung der Fläche unter den Signalen 159 – Messung der chemischen	
	Verschiebung 159 – Messung der Kopplungskonstanten und Signalbreiten	161
3.6.3.3	Dynamische NMR-Spektroskopie – DNMR	162
	Linienformanalyse 163 – Magnetisierungstransfer 165 – Relaxationszeit-	
	messung 166	
3.6.4	Mikrowellenspektroskopie	172
3.6.5	Infrarot- und Raman-Spektroskopie	173
3.6.6	EPR-Spektroskopie	175
3.6.7	Kalorische Methoden	175
3.6.8	Andere Methoden	176
4.	Wechselwirkungen	177
4.1	Physikalische Beschreibung der Wechselwirkungen	177
4.2	Elektronenstruktur der Atome	179

4.2.1	Eigenwertproblem	179
	Wellenfunktion 180 – Schrödingergleichung 180 – Wasserstoffatom 182	
4.2.2	Drehimpuls	184
4.2.3	Orbitale	185
4.2.4	Pauli-Prinzip	187
4.2.5	Elektronenabstoßung	188
4.2.6	Aufbauprinzip	190
4.3.	Chemische Bindung	191
4.3.1	Ionenbindung	192
4.3.2	Kovalenz	193
4.3.3	Qualitative MO-Theorie	197
4.3.3.1	Wechselwirkung der Atomorbitale	197
	Anordnung der Energieniveaus 198	
4.3.3.2	H ₂ O-Molekül	199
4.3.3.3	Übergangsmetallkomplexe	201
4.4	Zwischenmolekulare Wechselwirkungen	203
4.4.1	Mechanismen der zwischenmolekularen Wechselwirkung	204
4.4.2	Effekte der zwischenmolekularen Wechselwirkung	207
	Van-der-Waals-Wechselwirkung 207 – Wasserstoffbrückenbindung 208	
	– Donor-Akzeptor-Wechselwirkung 209 – Hydrophobe Wechselwirkung 210 – Solvation 212	
4.5	Energieinhalt von Konformationen	217
4.5.1	Molekülmechanische Berechnungen	218
4.5.2	Empirische Regeln	219
	„antiperiplanar“-Effekt 219 – Transannulare Wechselwirkung 221 – Apikophilie 223	
4.6	Elektronenstruktur der Moleküle	224
4.6.1	Elektronendichte	224
4.6.2	Ladungsverteilung im Molekül	228
4.6.3	Elektronegativität	228
4.6.4	Molekülzustände	231
	Aufstellung der MOs des Benzens 231	
4.7	Reaktivität	237
4.7.1	Beschreibungsmuster	237
	Beschreibung des Übergangszustands 240 – Konzept der Wechselwirkung von Grenzorbitalen 241 – Beispiel der Cyclisierung von 1,3-Butadien zu Cyclobutan 241 – Zustandskorrelationsdiagramm 243	
4.7.2	Funktionalität	243
4.7.3	Stabilität	245
4.7.4	Transmissionseffekte	246
	Induktiver Effekt 246 – Hammettsche σ -Werte 247 – Trans-Effekt und trans-Einfluß an Metallkomplexen 249	
4.7.5	Affinität	250
	Säure-Basen-Beziehung 251 – HSAB-Konzept 253	
4.8	Externe Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld	255

