

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 <sup>3</sup> -Hybridisierung 28 – sp <sup>2</sup> -Hybridisierung 29 – sp <sup>3</sup> -Hybridisierung mit ungleichen Liganden 29 – Grenzen des Hybridisierungsmodells 30	
2.2.3	Qualitatives MO-Modell . . . . .	31
2.2.3.1	AX <sub>2</sub> -Moleküle . . . . .	32
2.2.3.2	AX <sub>3</sub> -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	$\pi$ -Bindungsfluktuation an Annulenen . . . . .	138
3.5.2.3	$\sigma$ -Bindungsfluktuation . . . . .	141
3.5.2.4	$\sigma$ - $\pi$ -Bindungsfluktuation . . . . .	148
3.5.2.5	$\pi$ - $\sigma$ -Wechsel an Übergangsmetallkomplexen . . . . .	148
3.5.2.6	Übergangsmetallrestverschiebung an $\pi$ -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 <sub>2</sub> 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 $\sigma$ -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

4.8.1	Multipolbeschreibung der molekularen Ladungsverteilung . . . . .	256
	Elektrisches Dipolmoment 258	
4.8.2	Elektrische Polarisation . . . . .	259
	Polarisierbarkeit 260	
4.8.3	Meßmethoden . . . . .	263
	Messung der Dielektrizitätskonstante $\epsilon$ 263 – Kerr-Effekt 265	
4.9	Externe Wechselwirkung mit dem Magnetfeld . . . . .	265
	Einteilung magnetischer Stoffe 265	
4.9.1	Paramagnetismus . . . . .	266
	Bahnmagnetismus 267 – Spinmagnetismus 270 – Atommagnetismus 271	
	Kernmagnetismus 273 – Molekülmagnetismus 275 – Magnetische Wechselwirkungen 276	
4.9.2	Diamagnetismus . . . . .	280
	Kernabschirmung 284 – Induzierte molekulare Magnetfelder 286	
4.9.3	Meßmethoden . . . . .	288
	Magnetische Waage 289 – EPR-Spektroskopie 290 – Myon-Spin-Rotation 293 – NMR-Spektroskopie 293 – Cotton-Mouton-Effekt 295	
4.10	Externe Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung . . . . .	297
4.10.1	Erzwungene Schwingungen im UV/Vis-Gebiet . . . . .	297
	Brechungsindex 297 – Streuung des Lichts 298 – Optische Drehung 298	
4.10.2	Beugung von Röntgenstrahlen, Elektronen und Neutronen . . . . .	300
	Röntgenbeugung 300 – Elektronenbeugung 301 – Neutronenstreuexperimente 302	
4.10.3	Anregung diskreter Molekülzustände . . . . .	302
	Mikrowellenspektroskopie 305 – IR-Spektroskopie 309 – Raman-Spektroskopie 313 – UV/Vis-Spektroskopie 315 – Röntgen-Absorptionsspektroskopie 319 – Mößbauer-Spektroskopie 320	
4.10.4	Ionisierung durch elektromagnetische Strahlung . . . . .	321
	Photoelektronenspektroskopie mit UV-Strahlung 321 – Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (ESCA) 322 – Multiphotonen-Ionisations-Massenspektrometrie 322	
4.11	Externe Wechselwirkung mit Teilchenstrahlung . . . . .	324
4.11.1	Elektron-energy-loss-Spektroskopie . . . . .	324
4.11.2	Elektronentransmissionsspektroskopie . . . . .	326
4.11.3	Massenspektrometrie . . . . .	327
	Ionisierung der Moleküle 327 – Fragmentierung der Molekülradikationen 328 – Ionentrennung 328	
	Literatur . . . . .	330
	Sachverzeichnis . . . . .	338