

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 – Symmetrioperationen | 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 – Relaxationszeitmessung 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 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 4.8.1 | Multipolbeschreibung der molekulären Ladungsverteilung | 256 |
| | Elektrisches Dipolmoment 258 | |
| 4.8.2 | Elektrische Polarisaton | 259 |
| | Polarisierbarkeit 260 | |
| 4.8.3 | Meßmethoden | 263 |
| | Messung der Dielektrizitätskonstante ϵ 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 |