

Kapitel X

Grundlagen der Molekülchemie

Unter »Molekülchemie« versteht man im weiteren Sinne die Lehre von der Synthese, der (räumlichen sowie elektronischen) Struktur und der Reaktivität molekularer (exakter niedermolekularer) Verbindungen der Hauptgruppenelemente (»Molekülverbindungen« der p-Block-Elemente untereinander und gegebenenfalls mit s-Block-Elementen). Im Zusammenhang hiermit befassen sich die nachfolgenden vier Unterkapitel mit den Strukturen (S. 343), den Bindungsmodellen (S. 359), den Reaktionsmechanismen (S. 406) sowie der Stereochemie (S. 443) derartiger Verbindungen. Die der Lehre molekularer Verbindungen der Hauptgruppenelemente zugrundeliegenden Gesetzmäßigkeiten gelten im Wesentlichen auch für die »Komplexchemie«, worunter man die Lehre von Synthese, Struktur und Reaktivität molekularer Verbindungen der Nebengruppenelemente versteht (»Komplexverbindungen« der d- und f-Blockelemente mit p-Block-Elementen), deren Grundlagen in einem eigenen Kapitel (S. 1550) besprochen werden. Einen sehr wichtigen Forschungszweig sowohl der Molekül- als auch der Komplexchemie stellt des weiteren die »Metallorganische Chemie« dar, d. h. die Lehre von Synthese, Struktur und Reaktivität der »Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff-Bindung« (über die Hälfte der Publikationen molekül- und komplexchemischen Charakters befassen sich mit Metallorganischer Chemie). Die Grundlagen letzteren Forschungszweigs sollen ebenfalls in eigenen Kapiteln behandelt werden (vgl. S. 2108, S. 2158).

Die Unterteilung der Chemie molekularer Verbindungen in Molekül- und Komplexchemie ist teils historisch bedingt, teils in gewissen Eigenschaftsunterschieden der Verbindungsklassen begründet. So bilden die vergleichsweise elektronegativen Nicht- und Halbmetalle meist farblose und diamagnetische Moleküle, die vergleichsweise elektropositiven Metalle vielfach farbige und paramagnetische Komplexe, wobei sich die Stufen unterschiedlich oxidierten Nicht- und Halbmetallatome fast immer um zwei Einheiten unterscheiden, während die Metallatome (ohne Hauptgruppenmetalle) auch in dazwischenliegenden Oxidationsstufen existieren. Die Abgrenzung der Molekül- von der Komplexchemie wird darüber hinaus auch in unterschiedlichen Modellen zur Beschreibung des Bindungszustands deutlich. Die Nichtmetallverbindungen höherer Ordnung (S. 163) bezeichnet man gelegentlich ebenfalls als Komplexe und unterscheidet sie als »Nichtmetall-Komplexe« von den »Metall-Komplexen« (Komplexe im engeren Sinn).

Von der Lehre (nieder)molekularer Verbindungen (Molekül- und Komplexchemie) grenzt man die Lehre hochmolekularer Verbindungen – nämlich der Salze (S. 129), hochmolekulare Atomverbindungen (S. 142) und Metalle sowie Legierungen (S. 122) – ab und fasst sie unter dem Begriff »Festkörperchemie« (engl. solid state chemistry) zusammen (»Festkörperverbindungen« werden von s-, p-, d-, f-Block-Elementen sowohl unter- wie miteinander gebildet). Die allgemeinen Kapitel über Molekülchemie (nachfolgend), Komplexchemie (S. 1550) und Festkörperchemie (S. 1648) ergänzen und vertiefen – zusammen mit dem Kapitel über »Kernchemie« (S. 2232) – die in den Kapiteln I–VII erarbeiteten Grundlagen der Chemie.

1 Strukturen der Moleküle

Nachfolgend wird in einem ersten Unterabschnitt 1.1 die – durch Bindungsabstände und -winkel charakterisierte – Gestalt von Molekülen besprochen. Ein sich anschließender zweiter Unterabschnitt 1.2 befasst sich dann mit der Isomerie von Molekülen (S. 152). Als Methode der – für den Chemiker bedeutungsvollen – Strukturvorhersage von Molekülen wird das »VSEPR-Modell« vorgestellt. Bezüglich weiterer Möglichkeiten für Vorhersagen vgl. das im Kapitel 2 beschriebene »LCAO-Modell« (S. 375) und »HO-Modell« (S. 394).

1.1 Der räumliche Bau der Moleküle

Strukturvorhersagen mit dem VSEPR-Modell



Geschichtliches. Zusammenhänge zwischen der Abstoßung von Elektronenpaaren in der Atomaußenschale und der Molekülgeometrie wurden erstmals von N. V. Sidgwick und H. E. Powell im Jahre 1940 gesehen (vgl. Proc. Roy. Soc. A 176 (1940) 153). R. J. Gillespie und R. S. Nyholm (1957) sowie J. L. Hoard und J. V. Silverton (1963) haben dann den Sachverhalt zum »Valence shell electron repulsion model« weiterentwickelt, wobei als physikalische Basis dieses VSEPR-Modells das Pauli-Prinzip erkannt wurde (vgl. hierzu auch J. W. Linnet: »The Electronic Structure of Molecules«, Wiley, New York 1964). Um das VSEPR-Modell anschaulicher und scheinbare Ausnahmen des Modells erklärbarer zu machen deutete man in der Folgezeit die – zunächst nur als Punkte betrachteten – gebundenen und freien Elektronenpaare der Moleküle $(:)_mZL_n$ in »formbehaftete« Elektronendomänen um und maß zudem der Tendenz der Liganden L und Pseudoliganden (:), sich dichtest zu packen, strukturbestimmende Bedeutung zu (R. J. Gillespie et al. [2]). Es wurde darüber hinaus vorgeschlagen, die Größe von LZL' -Bindungswinkeln über das Verhältnis so genannter »effektiver Bindungslängen« ZL und ZL' vorherzusagen (D. L. Kepert et al. [2]).

Die geometrische Anordnung (»Stereochemie«, S. 443) von n Liganden L (Atome oder Atomgruppen) sowie m Elektronenpaaren (:) um ein zentrales Hauptgruppenelementatom Z einer Verbindung $(:)_mZL_n$ lässt sich in besonders einfacher Weise durch das von R. J. Gillespie und R. S. Nyholm entwickelte »VSEPR-Modell« (valence shell electron pair repulsion) vorhersagen (vgl. auch S. 150). Letzteres ist allerdings nur anwendbar, wenn die Liganden eine dem Zentralatom ähnlich hohe Elektronegativität aufweisen, d. h. wenn die ZL -Bindungen deutlich kovalenter Natur sind. Die Regeln des VSEPR-Modells ermöglichen mit anderen Worten nur für Verbindungen der p-Block-Elemente untereinander sichere strukturelle Aussagen. Mithilfe von Zusatzannahmen lässt sich jedoch der Gültigkeitsbereich auch auf Verbindungen ML_n von Zentralmetallatomen M des s-, d- und f-Blocks, welche keine d-Außenelektronen aufweisen (z. B. Ca^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Cr^{6+} , Ln^{3+} , An^{3+}) mit p-Block-Liganden erweitern. Nachfolgend seien zunächst die VSEPR-Regeln, dann Anwendungen und schließlich Ausnahmen dieser Regeln besprochen¹. Bezüglich weiterer wichtiger Methoden zur Ableitung von Molekülstrukturen vgl. MO-Modell (»Walsh-Diagramme«; S. 390) und VB-Modell (»Hybridorbitale«; S. 394).

1.1.1 VSEPR-Regeln

Ideale $(:)_mZL_n$ -Strukturen

Regel 1: Bindende σ - und nichtbindende (freie) n -Elektronenpaare (»Elektronenpaardomänen«) suchen sich wegen ihrer gegenseitigen Abstoßung möglichst weit voneinander zu entfernen. Bindende π -Elektronenpaare müssen zur Vorhersage der idealen Molekülgestalt nicht berücksichtigt werden, da sie zusammen mit dem jeweils zugehörigen σ -Bindungselektronenpaar eine abstoßende Einheit (Domäne) bilden.

¹ Bezüglich der Molekülcluster aus Hauptgruppenelementen, auf die nachfolgend nicht eingegangen wird, vgl. bei den betreffenden Elementen sowie beim Bau der Komplexe von Nebengruppenelementen (S. 1550).

Die physikalische Basis für das VSEPR-Modell liefert das »Pauli-Prinzip« (s. dort), das sich auch wie folgt zum Ausdruck bringen lässt: Elektronen gleichen Spins sind bestrebt, im zur Verfügung stehenden Atomraum den größtmöglichen Abstand voneinander einzunehmen, wogegen sich für Elektronen ungleichen Spins keine derartigen Einschränkungen ergeben. Somit besteht beispielsweise für die 8 Außenelektronen (Elektronenoktett) eines Edelgasatoms $:\ddot{\text{E}}\text{g}:$ eine hohe Wahrscheinlichkeit dafür, dass jeweils vier Elektronen des einen Spins (\uparrow) bzw. des entgegengesetzten Spins (\downarrow) eine tetraedrische Anordnung einnehmen, wobei beiden Elektronentetraedern (\uparrow)₄ und (\downarrow)₄ freie Beweglichkeit zukommt, sodass insgesamt eine kugelsymmetrische Elektronendichteverteilung resultiert. Im Fluorwasserstoff $\text{H}:\ddot{\text{F}}:$ werden zwei Elektronen entgegengesetzten Spins ($\uparrow\downarrow$) in die Bindungsregion als »Elektronenpaardomäne« gezogen. Die beiden Elektronentetraeder (\uparrow)₄ und (\downarrow)₄ rotieren jedoch weiterhin frei um die H–F-Bindungsachse, sodass also die ungebundenen Valenzelektronen des F-Atoms keine Paare bilden, sondern als Folge ihrer elektrostatischen Abstoßung bestrebt sind, sich weit voneinander zu entfernen. Im Wasser $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$ werden Elektronen entgegengesetzten Spins ($\uparrow\downarrow$) sowohl in die eine als auch die andere H–O-Bindungsregion mit der Folge gezogen, dass die beiden Elektronentetraeder (\uparrow)₄ und (\downarrow)₄ nicht mehr frei rotieren können. Die gebundenen und freien Valenzelektronen des O-Atoms bilden demzufolge vier Domänen von Elektronenpaaren, die sich im Raum bevorzugt an den Ecken eines Tetraeders aufhalten. Von ihnen sind zwei als gebundene, zwei als ungebundene Elektronenpaardomänen zu klassifizieren. Dem H₂O-Molekül kommt mithin eine gewinkelte Gestalt zu. Es sei in diesem Zusammenhang noch darauf hingewiesen, dass vergleichsweise elektropositive Liganden L in $(:)_m\text{ZL}_n$, die – wie etwa in Dinatriumoxid $\text{Na}:\ddot{\text{O}}:\text{Na}$ – überwiegend elektrovalent mit Z verknüpft sind, keine Domänen bindender und freier Elektronenpaare ($\uparrow\downarrow$) zu bilden vermögen, sodass etwa den 8 Elektronen des O-Atoms in Na₂O freie Beweglichkeit wie in den Edelgasatomen zukommt und die Geometrie des (gasförmigen) Na₂O-Moleküls (linear) von der Ligand-Ligand-Abstoßung dominiert wird (vgl. hierzu Regel 4). Der betreffende Effekt zeigt sich auch noch bei Molekülen wie O(SiH₃)₂ mit etwas geringerem Elektronegativitätsunterschied zwischen Z und L, in welchem aber die Liganden noch deutlich elektropositiver als Z sind, sodass ZL-Bindungen mit hohem elektrovalenten Anteil vorliegen: zwar findet man in O(SiH₃)₂ keinen SiOSi-Winkel von 180°, er übertrifft aber mit 144.1° den HOH-Winkel des Wassermoleküls (104.5°) beachtlich (vgl. hierzu weiter unten und S. 150).

Entsprechend Regel 1 resultieren für Moleküle $(:)_m\text{ZL}_n$ bei zwei bis acht σ - und null m Elektronenpaaren ($n = 2 - 8$; $m = 0$) in der Außenschale der Z-Atome lineare, trigonal-planare, tetraedrische, trigonal-bipyramidale, oktaedrische, pentagonal-bipyramidale und antikubische Strukturen (für Beispiele s. weiter unten). Hierbei ergibt sich die Zahl der zu berücksichtigenden Elektronenpaare als halbe Summe der von Z und L für Bindungszwecke zur Verfügung gestellten Elektronen (Z liefert alle seine Außenelektronen, L = O, NR usw. 0 Elektronen, L = H, Hal, O⁻, OR, NR₂ usw. 1 Elektron, L = OR₂, NR₃ usw. 2 Elektronen). Weist das Zentralatom Z in $(:)_m\text{ZL}_n$ neben σ - auch n -Elektronenpaare auf ($m > 0$), so spricht man von »pseudo- oder ψ -trigonal-planaren, -tetraedrischen, -trigonal-bipyramidalen, -oktaedrischen Zentren usw. (ψ von griech. pseudos = Täuschung, Schein). Hierbei kann die Anzahl der n -Elektronenpaare durch eine hochgestellte Zahl an ψ angezeigt werden (z. B. ψ^1 - bzw. ψ^2 -tetraedrisch im Falle von $:\text{NH}_3$ bzw. $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$). Für Moleküle $(:)_m\text{ZL}_n$ mit zwei, drei bzw. vier σ -Elektronenpaaren ($n = 2, 3, 4$) resultieren dann im Falle $m = 1$ gewinkelte, trigonal-pyramidale (Z an der Pyramidenspitze) bzw. wippenförmige, im Falle $m = 2$ gewinkelte, lineare bzw. quadratische-planare Strukturen (für Beispiele s. weiter unten). Wegen der unterschiedlichen Abstoßungskräfte von gebundenen und ungebundenen Elektronenpaaren sowie anderen elektronischen Einflüssen haben die betreffenden Verbindungen allerdings keine ideale Geometrie, worauf nun näher eingegangen sei.

Reale $(:)_m\text{ZL}_n$ -Strukturen

Regel 2: Die Abstoßungskraft eines σ -Elektronenpaares (Domäne einer Einfachbindung) in $(:)_m\text{ZL}_n$ ist kleiner als die eines n-Elektronenpaares (Domäne eines freien Elektronenpaares) oder von $(\sigma + \pi)$ -Elektronenpaaren (Domäne einer Mehrfachbindung).

Die Ausdehnung der Elektronenpaardomänen ist im Falle gebundener Elektronenpaare dadurch eingeschränkt, dass die Bindungselektronen durch zwei positive Atomrümpfe angezogen werden, während im Falle ungebundener Elektronenpaare die Elektronen nur im Anziehungsbereich eines positiven Atomrumpfes stehen und demzufolge in der Valenzschale so viel Platz wie möglich beanspruchen. Der größere Raumbedarf der n-Elektronenpaardomänen – Entsprechendes gilt für Mehrfachbindungsdomänen – erklärt dann den Sachverhalt, dass in Molekülen $(:)_m\text{ZL}_n$ mit n- bzw. $(\sigma + \pi)$ - neben σ -Elektronenpaaren die Winkel zwischen den σ -Bindungen kleiner als im idealen Falle sind. Die Form der Elektronenpaardomänen ist für die Molekülgeometrie naturgemäß mitbestimmend, wie aus Nachfolgendem hervorgeht.

Regel 3: Die Abstoßungskraft eines ZL-Bindungselektronenpaares (Domäne einer Einfachbindung) in $(:)_m\text{ZL}_n$ erniedrigt sich mit wachsendem Elektronegativitätsunterschied $\chi_Z - \chi_L$ und vice versa. Die Differenz ist negativ (positiv), der Wert der Differenz und damit des LZL-Winkels klein (groß), wenn der Ligand elektronegativer (weniger elektronegativer) als das Zentralatom ist. Meist findet man wachsende Abstoßungskraft in der Reihe $\text{ZF} < \text{ZCl} < \text{ZBr} < \text{Z}(\text{CH}_3) < \text{Z}(\text{SiH}_3)$.

Die Elektronegativitätsdifferenz $\chi_Z - \chi_L$ bestimmt mit anderen Worten die Form der Elektronenpaardomänen in $(:)_m\text{ZL}_n$. Die Domänen von σ -Elektronenpaaren gleichen Keulen, deren dickeres Ende beim elektronegativeren Partner lokalisiert ist, wobei sich die Keulenform mit wachsender Elektronegativitätsdifferenz ($\chi_Z - \chi_L$) verstärkt. Mit wachsender Elektronegativität von L hinsichtlich weniger elektronegativerem Z nimmt die Elektronenpaardomäne somit weniger Platz in der Nähe von Z ein, sodass sich der Winkel zwischen den ZL-Bindungen verkleinert. Die betreffenden ZL-Bindungselektronenpaare verhalten sich also so, als kämen ihnen eine schwächere Abstoßungskraft zu. Da man eine n-Elektronenpaardomäne als ein Bindungselektronenpaar von Z auffassen kann, das einen imaginären Liganden der Elektronegativität Null bindet, erklärt sich zwanglos, weshalb Domänen ungebundener Elektronenpaare besonders viel Platz in der Nähe von Z benötigen. Etwas regelwidrig verhalten sich ZH-Bindungsdomänen, deren Abstoßungskraft vielfach kleiner als erwartet ist, so als wäre das Proton Bestandteil der Domäne (man nutzt für H-haltige Verbindungen besser Regel 4).

Regel 4: In Verbindungen $(:)_m\text{ZL}_n$ bestimmt die Tendenz der als harte Kugeln interpretierbaren Liganden L und Pseudoliganden (:), sich dichtest um das Zentralatom Z zu packen, die Molekülgeometrie. Als Folge hiervon verkleinern sich die LZL-Bindungswinkel in der Regel mit zunehmenden ZL-Bindungslängen und vice versa.

Regel 4 schließt die Regeln 2 und 3 mit ein und gestattet darüber hinaus noch qualitative Aussagen über ZL-Bindungslängen und LZL-Bindungswinkel (s. unten). Von Bedeutung ist die »Packungsregel« im Falle kleiner Zentren Z (2. Periode) bereits bei drei oder vier Liganden nebst n-Elektronenpaaren, bei größeren Zentren Z (höhere Perioden) erst bei mehr als vier Liganden nebst n-Elektronenpaaren. Insbesondere bei hoher Koordination des Zentralatoms kann die Neigung zu dichtester Ligandenpackung die abstoßende Wirkung eines freien Elektronenpaares (Regel 2) sogar übertreffen, sodass letzteres als »stereochemisch unwirksames Elektronenpaar« erscheint.

Bei der Besprechung der Ionen- und zwischenmolekularen Bindungen wurde darauf hingewiesen (vgl. S. 131, 172), dass abstoßende Kräfte (»Austauschabstoßung«) der sich durchdringenden Elektronenschalen der Ionen und Moleküle eine gegenseitige – auf anziehende Kräfte zurückgehende – Annäherung der betreffenden Spezies nur bis zu einem bestimmten Abstand d_0 zulassen. Die Austauschabstoßung ist hierbei eine Folge des weiter oben erwähnten »Pauli-

Prinzips«, wonach die Annäherung von Elektronen gleichen Spins energetisch ungünstig ist. Naturgemäß wirkt letzterer Effekt auch zwischen den Liganden L und Pseudoliganden (:) in $(:)_m\text{ZL}_n$ und ist für den in Regel 4 dargelegten Sachverhalt des »LCP-Modells« (ligand close-packing Modell) verantwortlich. Hiernach nähern sich gleichartige Liganden einander höchstens bis zum Abstand $2r_0$ mit r_0 = aktueller Ligandenradius.

Der Radius r_0 verkleinert sich mit abnehmender Partialladung eines bestimmten mit Z verknüpften Ligandenatoms. Beispielsweise nimmt r_0 der F-Atome in BeF_2 , BF_3 , CF_4 ($\chi_{\text{Be/B/C}} = 1.5/2.0/2.5$; Partialladungen des F-Atoms -0.88 , -0.81 , -0.61) von 1.28 über 1.13 nach 1.08 Å ab. Andererseits vergrößert sich r_0 eines bestimmten Liganden mit zunehmender Koordinationszahl von Z, was auf eine Z–L-Bindungsverlängerung hinausläuft (z. B. d_{BeF} in $\text{BeF}_3^-/\text{BeF}_4^{2-} = 1.49/1.55$ Å). Nur am Rande sei noch bemerkt, dass r_0 natürlich auch durch die Größe des Ligandenatoms (d. h. durch dessen Periodennummer), durch die Raumerfüllung der gegebenenfalls mit den Ligandenatomen zusätzlich verknüpften Atomgruppen bzw. durch den mesomeren Ladungsausgleich innerhalb der ZL-Gruppen bestimmt wird.

1.1.2 Anwendungen der VSEPR-Regeln

Lineare, trigonale, pseudotrigonale Strukturen. Umfasst die Valenzschale des Zentralatoms in einem Molekül zwei oder drei $(\sigma + n)$ -Elektronenpaare, so stoßen sich diese gemäß Regel 1 des VSEPR-Modells in entgegengesetzte (diagonale) Richtungen (a) bzw. nach den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks (b, c) ab, da sie dann den größtmöglichen Abstand voneinander aufweisen (für Verbindungsbeispiele vgl. Abb. 10.1 und Tab. 10.1).

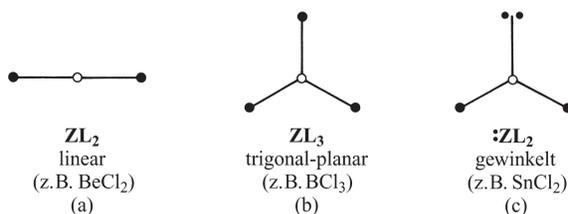


Abb. 10.1

Dementsprechend haben Moleküle wie $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ oder $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ eine lineare Gestalt und Moleküle wie BCl_3 , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_3 eine trigonal-planare Gestalt (Bindungswinkel 180° bzw. 120° ; für weitere Beispiele vgl. Tab. 10.5). Ist eines der drei strukturbedingenden Elektronenpaare wie im Falle von $\text{O}=\ddot{\text{O}}=\text{O}$, $\text{O}=\ddot{\text{N}}=\text{O}^-$ oder $\text{Cl}-\ddot{\text{N}}=\text{O}$ ein freies n -Elektronenpaar, so wird aus dem trigonal-planaren Molekül ZL_3 ein gewinkeltes Molekül $:\text{ZL}_2$ mit Bindungswinkeln um 120° (Abb. 10.1c, vgl. Tab. 10.5).

Die 3 Liganden in Molekülen wie SO_3 , NO_3^- , CO_3^{2-} sind nicht ausschließlich über σ -, sondern zusätzlich über π -Bindungen mit dem Zentralatom verknüpft (S. 642, 832, 1048). Da sich aber die π -Bindungen gleichmäßig über alle ZL-Bindungen verteilen, kommt es zu keinen Abweichungen der Strukturen von der »idealen« trigonal-planaren Molekülgeometrie. Erstreckt sich demgegenüber in einem Komplex $\text{L}_n\text{Z}=\text{L}'$ eine Doppelbindung wie z. B. in »Ethylenen« $\text{L}_2\text{C}=\text{CH}_2$ oder »Ketonen« $\text{L}_2\text{C}=\text{O}$ (L u. a. H, Halogen) im Wesentlichen nur zu einem Liganden, so resultieren im Sinne der Regel 2 »reale« Molekülgeometrien mit Bindungswinkeln $\text{LZL} < 120^\circ$ und $\text{LZL}' > 120^\circ$ (vgl. Tab. 10.1), da die Abstoßungskraft einer Mehrfachbindung etwas größer als die einer Einfachbindung ist (die Doppelbindungsdomäne hat in Ethylenen $\text{L}_2\text{C}=\text{CH}_2$ eine gestreckte ellipsoide Form; zur Minimierung der Wechselwirkungen mit den LC- und CH-Einfachbindungsdomänen liegen die L_2C - und CH_2 -Ebenen senkrecht zur langen Achse der Doppelbindungsdomäne). Dass sich die LZL-Winkel hierbei in der Richtung

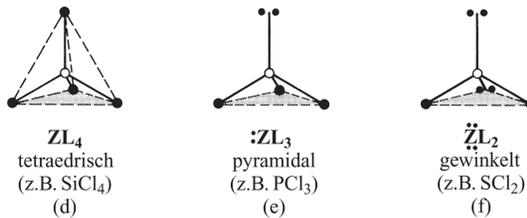
Tab. 10.1 Bindungswinkel (wachsend in Pfeilrichtung) einiger Moleküle $L_2C=L'$ und $L-\ddot{Z}=L'$.

$\angle LZL$ in $L_2C=L'$			$L-\ddot{Z}=L'$	$\angle LZL'$
$H_2C=CH_2$ (117.7°)	← $Cl_2C=CH_2$ (114.0°)	← $F_2C=CH_2$ (109.3°)	$O-\ddot{O}=O$ $O-\ddot{N}=O^-$ $F-\ddot{N}=O$	116.8° 115.4° 110°
↑	↑	↑		
$H_2C=O$ (115.8°)	← $Cl_2C=O$ (111.3°)	← $F_2C=O$ (108.0°)	$Cl-\ddot{N}=O$ $Br-\ddot{N}=O$	113° 117°

$H_2C=L' > Cl_2C=L' > F_2C=L'$ bzw. $L_2C=CH_2 > L_2C=O$ verkleinern (Tab. 10.1), beruht darauf, dass der Elektronegativitätsunterschied zwischen Kohlenstoff und L bzw. L' in gleicher Richtung wächst, was eine Verminderung der Abstoßungskraft der Bindungen LC bzw. CL' bedingt (Regel 3).

Auch im Falle der in Tab. 10.1 aufgeführten Moleküle des Typs $:ZL_2$ beobachtet man Bindungswinkel $< 120^\circ$ (Regel 2). Ersichtlicherweise ist mithin die Abstoßungskraft eines freien Elektronenpaares im Falle von O_3 oder NO_2^- sogar größer als die der vorliegenden Mehrfachbindungen $[O=O=O \leftrightarrow O=O-O]^-$, $[O=N=O \leftrightarrow O=N-O]^-$. Die Abnahme des Bindungswinkels in Richtung $BrNO > ClNO > FNO$ (Tab. 10.2) geht auf die wachsende Elektronegativitätsdifferenz $\chi_{Hal} - \chi_N$ zwischen Halogenen und Stickstoff in gleicher Richtung zurück (Regel 3).

Tetraedrische und pseudotetraedrische Strukturen. Gleiche Liganden. Vier ($\sigma + n$)-Valenzelektronenpaare richten sich nach den VSEPR-Modellvorstellungen (Regel 1) um ein Zentralatom tetraedrisch bzw. pseudotetraedrisch aus, was zu »tetraedrischen«, »trigonal-pyramidalen« bzw. »gewinkelten« Molekülen ZL_4 , $:ZL_3$ bzw. $\ddot{Z}L_2$ führt (für Verbindungsbeispiele vgl. Abb. 10.2 sowie Tab. 10.2).

**Abb. 10.2**

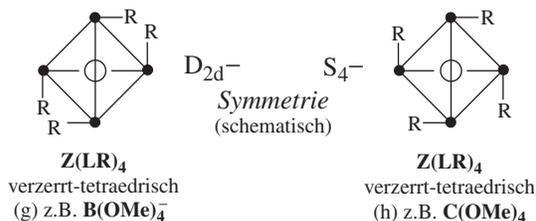
Allerdings entsprechen die LZL -Bindungswinkel aufgrund unterschiedlicher Abstoßungskräfte der freien und gebundenen Elektronenpaare von Z sowie Radien von L (vgl. Regeln 2, 3, 4) meist nicht dem Tetraederwinkel von 109.5° .

Der Bindungswinkel in »Wasserstoffverbindungen« ZH_4 , ZH_3 und ZH_2 der Tetrele, Pentele und Chalkogene erniedrigt sich gemäß Tab. 10.2 für Elemente der gleichen Periode in Richtung ZH_4 , ZH_3 , ZH_2 (wachsende Anzahl von freien Elektronenpaaren; Regel 2), für Elemente der gleichen Gruppe (ohne ZH_4 mit wachsender Ordnungszahl des Elements (Regel 4). Die Zunahme der Bindungswinkel im Falle von »Pentel«- und »Chalkogenhalogeniden« ZX_3 bzw. ZX_2 in Richtung $SbX_3 \rightarrow AsX_3 \rightarrow PX_3 \rightarrow NX_3$ bzw. $TeX_2 \rightarrow SeX_2 \rightarrow SX_2 \rightarrow OX_2$ (X jeweils F, Cl, Br oder I; vgl. Tab. 10.2) oder in Richtung $ZF_3 \rightarrow ZCl_3 \rightarrow ZBr_3 \rightarrow ZI_3$ bzw. $ZF_2 \rightarrow ZCl_2 \rightarrow ZBr_2$ (Z jeweils N bis Sb oder O bis Te; vgl. Tab. 10.2) lässt sich über den abnehmenden Radius des Pentels bis des Chalkogens oder den zunehmenden Radius des Halogens erklären (Regel 4; zum gleichen Ergebnis führt die Betrachtung der Elektronegativitätsdifferenzen von Z und L; Regel 3). Gemäß Regel 3 kann die Vergrößerung des Bindungswinkels in Richtung $NF_3 \rightarrow NH_3$ und $OF_2 \rightarrow OH_2$ gedeutet werden, aber nicht ohne weiteres die Winkelverkleinerung in Richtung

Tab. 10.2 Bindungswinkel (wachsend in Pfeilrichtung) einiger tetraedrischer und pseudotetraedrischer Moleküle ZL_4 , $:ZL_3$, $\ddot{Z}L_2$ (gasförmiger Zustand).

Wasserstoffverbindungen				Halogenverbindungen			
$CH_4 \leftarrow NH_3 \leftarrow H_2O$ (109.5°) (107.3°) (104.5°)	$NF_3 \rightarrow NCl_3 \rightarrow NBr_3 \rightarrow NI_3$ (102.4°) (107.4°) (?) (?)	$OF_2 \rightarrow OCl_2 \rightarrow OBr_2$ (103.7°) (110.9°) (112.3°)					
$SiH_4 \leftarrow PH_3 \leftarrow H_2S$ (109.5°) (93.4°) (92.3°)	$PF_3 \rightarrow PCl_3 \rightarrow PBr_3 \rightarrow PI_3$ (97.4°) (100.1°) (101.0°) (ca. 102°)	$SF_2 \rightarrow SCl_2 \rightarrow SBr_2$ (98.2°) (102.7°) (?)					
$GeH_4 \leftarrow AsH_3 \leftarrow H_2Se$ (109.5°) (92.1°) (91.0°)	$AsF_3 \rightarrow AsCl_3 \rightarrow AsBr_3 \rightarrow AsI_3$ (96.0°) (98.6°) (99.7°) (100.2°)	$SeF_2 \rightarrow SeCl_2 \rightarrow SeBr_2$ (95.8°) (99.6°) (100°)					
$SnH_4 \leftarrow SbH_3 \leftarrow H_2Te$ (109.5°) (91.6°) (89.5°)	$SbF_3 \rightarrow SbCl_3 \rightarrow SbBr_3 \rightarrow SbI_3$ (95.0°) (97.2°) (98.2°) (99.1°)	$TeF_2 \rightarrow TeCl_2 \rightarrow TeBr_2$ (93.3°) (97.0°) (98.3°)					

$NCl_3 \rightarrow NH_3$ bzw. $PCl_3 \rightarrow PH_3$ bzw. $Cl_2O \rightarrow H_2O$ usw. In letzteren Fällen hilft jedoch Regel 4 weiter. Interessanterweise besitzen Tetrelverbindungen ZL_4 mit vier gleichen, aber mehratomigen Liganden L wie OR, NR_2 , CR_2R' – anders als solche mit vier einatomigen oder linearen Liganden L wie H, Hal, CN – nichttetraedrische Strukturen mit vier gleichen ZL-Bindungslängen, aber unterschiedlichen LZL-Bindungswinkeln bzw. $L \cdots L$ -Abständen (vier LZL-Winkel größer, zwei kleiner 109.5° und umgekehrt). Als Beispiele mögen die isoelektronischen Verbindungen $B(OMe)_4^-$ (Abb. 10.3g) und $C(OMe)_4$ (Abb. 10.3h) dienen ($Me = CH_3$).

**Abb. 10.3**

Die Verzerrungen lassen sich wie folgt erklären: Anders als in einatomigen oder linearen Liganden ist die Ladungsverteilung der mit Z verknüpften Atome nicht linearer Liganden L axialasymmetrisch, sodass Ligandenatome von ZL_4 unterschiedliche Radien r_0 in unterschiedlichen Richtungen aufweisen. Es lässt sich zeigen, dass die Liganden in solchen Fällen besonders dicht gepackt sind, wenn die Moleküle ZL_4 die Symmetrie D_{2d} bzw. S_4 anstelle T_d besitzen (weitere Beispiele für ZL_4 mit D_{2d} -Symmetrie: $B(OH)_4^-$, $C(NHMe)_4$; mit S_4 -Symmetrie: $C(OH)_4$, $C(CH_2Cl)_4$, $C(CH_2CH_3)_4$, $Ti(NMe_2)_4$, $V(OtBu)_4$).

Ungleiche Liganden. Auffallenderweise liegt der HOF-Winkel in »Hypofluoriger Säure« HOF nicht zwischen dem H_2O - und OF_2 -Winkel (104.5° , 103.7°), sondern ist mit 97.2° wesentlich kleiner. Regel 4 ermöglicht eine einfache Erklärung für diesen Sachverhalt: der kleine HOF-Winkel ist – im Sinne der Formeln (Abb. 10.4) – eine Konsequenz der gegebenen Ligandenradien und der unterschiedlichen Bindungslängen in HOF.

In entsprechender Weise erklären sich die kleinen HOX-Winkel in HOCl sowie HO(OH). Die Tendenz zu dichtester Ligandenpackung zeigt sich auch eindrucksvoll im vergleichsweise konstanten $F \cdots F$ -Abstand von 2.27 \AA in Borverbindungen wie BF_2X ($X = F, Cl, OH, NH_2$) oder BF_3X ($X = F^-, NMe_3, CH_3^-, CF_3^-$) und von 2.16 \AA in Kohlenstoffverbindungen wie CF_2Y ($Y = CH_2, CF_2, O$) oder CF_3X ($X = F, Cl, O^-, OF$). In Verbindungen wie SO_2X_2 , POX_3 oder

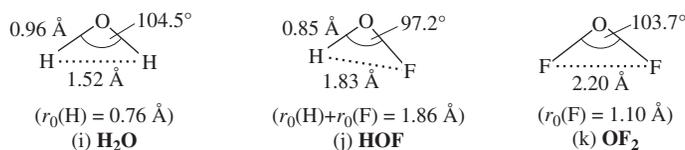


Abb. 10.4

SNF_3 beanspruchen die Mehrfachbindungsdomänen $\text{S}=\text{O}$, $\text{P}=\text{O}$, $\text{S}=\text{N}$ mehr Raum als die Einfachbindungsdomänen $\text{S}-\text{X}$, $\text{P}-\text{X}$, sodass die Winkel OSO , OSX , OPX größer als die von SXS , XPX sind (z. B. OSO/ClSCI in SO_2Cl_2 123.5/100.3°; Regel 2). Tatsächlich liegen in den betreffenden Molekülen neben kovalenten σ - noch elektrovalente SO -, PO -, SN -Bindungen vor (vgl. S. 166; nachfolgend werden die betreffenden Doppelbindungen als »formal« bezeichnet). Offensichtlich kommt O bzw. N mit hoher negativer Partialladung in Verbindungen $(:)_m\text{ZL}_n$ ein vergleichsweise großer Ligandenradius zu (Regel 4).

Trigonal-bipyramidale, pseudotrigonal-bipyramidale und quadratisch-pyramidale Strukturen.

Ideale Strukturen. Umfasst die Valenzschale des Zentralatoms in einem Molekül fünf ($\sigma + n$)-Elektronenpaare, so richten sich diese im Sinne des VSEPR-Modells nach den Ecken einer trigonalen Bipyramide aus. Zum Unterschied vom regulären Tetraeder (s. oben) oder Oktaeder (s. unten), dessen Eckplätze alle gleichwertig sind, muss man bei der trigonalen Bipyramide zwei Arten von Positionen unterscheiden: 3 gleichwertige äquatoriale und 2 davon verschiedene, gleichwertige axiale Plätze. Es gilt hierbei die Regel, dass die freien Elektronenpaare die äquatorialen Positionen einnehmen, was man folgendermaßen erklären kann: die axialen Elektronenpaare werden von drei äquatorialen, die äquatorialen aber nur (d. h. schwächer) von zwei axialen, im rechten Winkel angeordneten Elektronenpaaren abgestoßen (die Abstoßung der unter 120°-Winkeln angeordneten äquatorialen Elektronenpaare untereinander ist wegen ihrer großen Entfernung zu vernachlässigen); infolgedessen besetzen σ -Elektronenpaare erstere, freie Elektronenpaare letztere Positionen in der pseudo-trigonalen Bipyramide (Regel 2). Im Sinne des Besprochenen sind damit Moleküle $(:)_m\text{ZL}_n$ ($m + n = 5$) wie folgt gebaut: bei fünf Liganden (kein freies Elektronenpaar) gemäß (Abb. 10.5l) »trigonal-bipyramidal« (ZL_5 , z. B. PF_5), bei 4 Liganden (1 freies Elektronenpaar) gemäß (Abb. 10.5m) »verzerrt-tetraedrisch« \equiv »wippenförmig« ($:\text{ZL}_4$, z. B. $:\text{SF}_4$), bei 3 Liganden (2 freie Elektronenpaare) gemäß (Abb. 10.5n) »T-förmig« ($\ddot{\text{ZL}}_3$, z. B. $\ddot{\text{BrF}}_3$) und bei 2 Liganden (3 freie Elektronenpaare) gemäß (Abb. 10.5o) »linear« ($\ddot{\text{ZL}}_2$, z. B. $\ddot{\text{XeF}}_2$). Bezüglich weiterer Beispiele für trigonal-bipyramidale, wippenförmige, T-förmige, lineare Strukturen vgl. Tab. 10.3.

Nur wenig energiereicher als die Ausrichtung von fünf Elektronenpaaren nach den Ecken einer trigonalen Bipyramide ist die Ausrichtung nach den Ecken einer quadratischen Pyramide (vgl. Abb. sowie Berry-Pseudorotation von Molekülen ZL_5 auf S. 893). Kleine Effekte

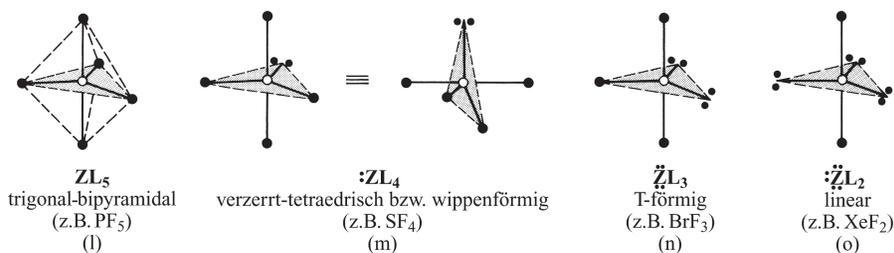


Abb. 10.5

Tab. 10.3 Bau von $(\cdot\cdot)_mZL_n$ ($Z =$ Hauptgruppenelement; $m + n = 2-9$; vgl. S. 150, 1570).

Elektronenpaare von Z Zahl	Anordnung	Verbindung		Beispiele (g = gasf., b = ber.; R = Organyl, py = Pyridin, Me = CH ₃)
		Typ	Geometrie	
2	linear	ZL ₂	linear	BO ₂ ⁻ , CO ₂ , NO ₂ ⁺ , N ₃ ⁻ , HCN, (Be, Mg)H ₂ (g), (Be, Mg)X ₂ (g), Ca(Br, Cl, F) ₂ (g), Sr(Br, I) ₂ (g)
	gewinkelt	ZL ₂	gewinkelt	Sr(F, Cl) ₂ (g), BaX ₂ (g), (Ca-Ba)(H, Me, NH ₂) ₂ (b)
3	(pseudo-)trigonal-planar	ZL ₃	trigonal-planar	BCl ₃ , GaI ₃ , InMe ₃ , CO ₃ ²⁻ , COX ₂ , NO ₂ X, NO ₃ ⁻ , SO ₃ , TeO ₃ (g), (Be-Ba)X ₃ ⁻ (b)
		ZL ₃	pyramidal	InH ₃ (g), (Sr, Ba)(OH ₂ , NH ₃) ₃ ²⁺
		:ZL ₂	gewinkelt	CF ₂ , SiCl ₂ , (Sn, Pb)X ₂ (g), NOX, NO ₂ ⁻ , O ₃ , SO ₂ , NSF, XO ₂ ⁻
4	(pseudo-)tetraedrisch	ZL ₄	tetraedrisch	BF ₄ ⁻ , CH ₄ , NH ₄ ⁺ , NR ₃ O, NSF ₃ , POX ₃ , PO ₃ F ₂ ⁻ , SO ₃ X ⁻ , R ₂ SO ₂ , SO ₂ X ₂ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , XeO ₄
		:ZL ₃	trigonal-pyramidal	CH ₃ ⁻ , NH ₃ , H ₃ O ⁺ , PX ₃ , SOX ₂ , SO ₃ ²⁻ , TeO ₃ ²⁻ , XO ₃ ⁻ , ClO ₂ F, XeO ₃
		:ZL ₂	gewinkelt	NH ₂ ⁻ , H ₂ O, H ₂ F ⁺ , SX ₂ , ClO ₂ ⁻ , Cl ₂ O, I ₃ ⁺ , XeO ₂
5	(pseudo-)trigonal-bipyramidal	ZL ₅	trigonal-bipyramidal	P(F, Cl, Ph, OPh) ₅ , A ₅ F ₅ , SbCl ₅ , SYF ₄ (Y = O, N, Me, CH ₂) (As, Sb)Ph ₅ · ½ C ₆ H ₁₂ , IO ₂ F ₃ , IO ₃ F ₂ ⁻ , XeO ₂ F ₂
		:ZL ₄	wippenförmig	(P, As)F ₄ ⁻ , (S, Se)F ₄ , RSX ₃ , R ₂ SX ₂ , R ₂ SeX ₂ , TeCl ₄ , R ₂ TeX ₂ , (Br, I)F ₄ ⁻ , ClOF ₃ , IO ₂ F ₂ ⁻ , XeO ₂ F ₂
		:ZL ₃	T-förmig	ClF ₃ , BrF ₃ , ICl ₃ , RIX ₂ , XeOF ₂ , XeF ₃ ⁺
	:ZL ₂	linear	ICl ₂ ⁻ , IBrCl ⁻ , I ₃ ⁻ , KrF ₂ , XeF ₂	
	quadratisch-pyramidal	ZL ₅	quadratisch-pyramidal	SbPh ₅ , BiPh ₅ , InCl ₅ ²⁻ , Mg(OPMe ₃) ₅ ²⁺
pentagonal-planar	ZL ₅	pentagonal-planar	In[Mn(CO) ₄] ₅ ²⁻	
6	(pseudo-)oktaedrisch (= trigonal antiprism.)	ZL ₆	oktaedrisch	AlF ₆ ³⁻ , SiF ₆ ²⁻ , PF ₆ ⁻ , SF ₆ , SeF ₆ , Te(OH) ₆ , ClF ₆ ⁺ , BrF ₆ ⁺ , IF ₆ ⁺ , IO ₆ ⁵⁻ , IOF ₅ , XeO ₆ ⁴⁻ , XeO ₂ F ₄
		:ZL ₅	quadratisch-pyramidal	SbF ₅ ²⁻ , SbCl ₅ ²⁻ , SF ₅ ⁻ , SeOCl ₂ py ₂ , TeF ₅ ⁻ , TeCl ₅ ⁻ , ClF ₅ , BrF ₅ , IF ₅ , ClOF ₄ ⁻ , XeF ₅ ⁺ , XeOF ₄
		:ZL ₄	quadratisch	BrF ₄ ⁻ , IF ₄ ⁻ , ICl ₄ ⁻ , XeF ₄
pentagonal-pyramidal	ZL ₆	pentagonal-pyramidal	SbCl(15-Krone-5) ²⁺ , BiCl(15-Krone-5) ²⁺ (15-Krone-5 = (-CH ₂ CH ₂ O-) ₅)	
7	(pseudo-)pentagonal-bipyramidal	ZL ₇	pentagonal-bipyramidal	IF ₇ , IOF ₆ ⁻ , TeF ₇ ⁻ , TeOF ₆ ²⁻ , TeF ₆ (OMe) ⁻ , TeF ₅ (OMe) ₂ ⁻ , SbF ₇ ²⁻ , BiF ₇ ²⁻
		:ZL ₆	pentagonal-pyramidal	XeOF ₅ ⁻
		:ZL ₅	pentagonal-planar	XeF ₅ ⁻ , IF ₅ ²⁻ , XeF ₄ CN ⁻
	(pseudo-)überkappt-oktaedrisch	:ZL ₆	verzerrt-oktaedrisch	SeF ₆ ²⁻ , TeF ₆ ²⁻ , IF ₆ ⁻ , XeF ₆
		regulär-oktaedrisch	SnX ₆ ⁴⁻ , PbX ₆ ⁴⁻ , SbX ₆ ³⁻ , BiX ₆ ³⁻ , SeX ₆ ²⁻ , TeX ₆ ²⁻ , BrF ₆ ⁻ (X = Cl, Br und z. T. I)	
8	antikubisch	ZL ₈	antikubisch	TeF ₈ ²⁻ , IF ₈ ⁻
	überkappt-prismatisch	:ZL ₇	überkappt-prismatisch	XeF ₇ ⁻
9	3fach-kappt-prismatisch	:ZL ₉	3fach-kappt-prismatisch	Bi(H ₂ O) ₉ ³⁺
	antikubisch	:ZL ₈	antikubisch	XeF ₈ ²⁻

(hervorgerufen durch Einflüsse der Kristallpackung oder der Liganden) genügen demgemäß, um die trigonal-bipyramidale Koordination (Abb. 10.51) eines zentralen Atoms in eine quadratisch-pyramidale überzuführen. Trotzdem sind die meisten Moleküle ZL_5 (z. B. $PHal_5$, $AsHal_5$, $SbHal_5$, aber auch $SbMe_5$, $BiMe_5$, $Sb(p-Tolyl)_5$, $Bi(o-FC_6H_4)_5$) trigonal-bipyramidal gebaut, doch finden sich in Kristallen manchmal quadratisch-pyramidale Strukturen ($Sb(C_6H_5)_5$), $Bi(C_6H_5)_5$; vgl. Tab. 10.3; trigonal-bipyramidales $Bi(o-FC_6H_4)_5$ steht in Lösung mit quadratisch-bipyramidalem $Bi(o-FC_6H_4)_5$ im Gleichgewicht). »Pseudo-quadratisch-pyramidal« gebaute Moleküle $(:)_mZL_n$ ($m+n=5$) sind bisher unbekannt. Deutlich energiereicher als die Ligandenausrichtung nach den Ecken einer trigonalen Bipyramide, ist eine solche nach den Ecken eines »Pentagons« (Beispiel in Tab. 10.3).

Reale Strukturen mit gleichartigen Liganden. (Vgl. Abb. 10.6) Die unterschiedliche Abstoßungskraft von freien und bindenden Elektronenpaaren führt zu gewissen Abweichungen der Atomlagen von den idealen Positionen der vorstehend behandelten geometrischen Körper. Und zwar bedingt die größere Abstoßungskraft der freien Elektronenpaare in Molekülen $(:)_mZL_n$ ($m+n=5$) eine Verkleinerung des idealen Bindungswinkels (Regel 2). Hierbei ist die Domäne eines äquatorialen freien Elektronenpaars – entsprechend der gegebenen Platzverhältnisse – mehr in äquatorialer als in axialer Richtung verteilt und verkleinert folglich äquatoriale Bindungswinkel stärker als axiale. So beträgt etwa beim $:SF_4$ -Molekül (m) der Winkel $F_{ax}SF_{ax}$ statt 180 nur 173° , der Winkel $F_{\text{äq}}SF_{\text{äq}}$ statt 120 sogar nur 101° . Im BrF_3 -Molekül (n) beträgt der Winkel $Br_{ax}FBr_{\text{äq}}$ statt 90 nur 86° ($\sphericalangle Br_{ax}FBr_{ax}$ also 172°). Das $:XeF_2$ -Molekül (o) ist verständlicherweise exakt linear, da die drei freien Elektronenpaare symmetrisch um die axiale Bindung angeordnet sind. Ebenso kommen auch im PF_5 -Molekül (l) den FPF-Winkeln die zu erwartenden idealen Werte von 90 bzw. 120° zu.

Besetzen in einem Molekül $(:)_mZL_n$ ($m+n=5$) gleichartige Liganden äquatoriale und axiale Plätze einer trigonalen Bipyramide, so sind die axialen Bindungen länger als die äquatorialen, da axiale Elektronenpaare von den Liganden stärker als äquatoriale abgestoßen werden (s. oben). Das »trigonal-bipyramidale« Zentralatom verhält sich so, als wäre sein Radius in der axialen Richtung größer als in der äquatorialen; man hat es sich also nicht als Kugel sondern als Ellipsoid vorzustellen. Im PF_5 -Molekül (l) beträgt z. B. $P-F_{ax} = 1.577$ und $P-F_{\text{äq}} = 1.534 \text{ \AA}$, im SF_4 -Molekül (m) $S-F_{ax} = 1.646$ und $S-F_{\text{äq}} = 1.545 \text{ \AA}$ und im BrF_3 -Molekül (n) $Br-F_{ax} = 1.810$ und $Br-F_{\text{äq}} = 1.721 \text{ \AA}$. In quadratisch-pyramidalen Molekülen ZL_5 ist umgekehrt die axiale Bindung kürzer als die Bindung zu einem Liganden in der Basis.

Reale Strukturen mit ungleichartigen Liganden. Die unterschiedliche Abstoßungskraft der Ligandenbindungen (Regel 3) hat zur Folge, dass Liganden in Molekülen $(:)_mZL_n$ ($m+n=5$), falls sie verschiedenartig sind, bevorzugt axiale oder äquatoriale Plätze in der trigonalen Bipyramide einnehmen. Und zwar besetzen die Liganden mit der größten Abstoßungskraft der zugehörigen Bindungselektronen erwartungsgemäß äquatoriale Plätze, die ja auch von den freien Elektronenpaaren aus den oben besprochenen Gründen bevorzugt werden. So sind die stark elektronegativen Fluoratome in PCl_4F bzw. PCl_3F_2 axial, die weniger elektronegativen Methylgruppen in PF_4Me bzw. PF_3Me_2 äquatorial gebunden.

In analoger Weise nehmen die »formal« doppelt gebundenen Sauerstoff-Liganden (s. oben) in den isoelektronischen Molekülen SOF_4 und XeO_2F_2 äquatoriale Stellungen ein (vgl. Abb. 10.6). Entsprechendes wie für SOF_4 gilt für Moleküle SYF_4 ($Y = NMe, CH_2$), wobei die $S=NMe$ - bzw. $S=CH_2$ -Ebenen senkrecht zur äquatorialen Molekülebene orientiert sind (Folge der Ausrichtung ovaler Doppelbindungsdomänen senkrecht zur $S=NMe$ - bzw. $S=CH_2$ -Ebene und parallel zur Äquatorebene der trigonalen Bipyramide (s. oben)). Bemerkenswerterweise ist der $F_{ax}ZF_{ax}$ -Winkel in SOF_4 auf der Sauerstoffseite $> 180^\circ$, was andeutet, dass die $S=O$ -Domäne in Abb. 10.6p F_{ax} stärker abstößt als zwei $S=F_{\text{äq}}$ -Domänen, während die beiden $Xe=O_{\text{äq}}$ -Domänen



Abb. 10.6

in Abb. 10.6q stärkere Abstoßungskräfte auf F_{ax} entwickeln als das freie, in der Äquatorebene ausgebreitete Elektronenpaar.

Oktaedrische und pseudooktaedrische Strukturen. Ideale Strukturen. Sechs ($\sigma + n$) Valenzelektronenpaare richten sich nach den VSEPR-Modellvorstellungen (Regel 1) um ein Zentralatom oktaedrisch bzw. pseudooktaedrisch aus, was zu »oktaedrischen«, »quadratisch-pyramidalen« bzw. »quadratisch-planaren« Molekülen ZL_6 , $:\text{ZL}_5$, $\ddot{\text{ZL}}_4$ führt (z. B. SF_6 , $:\text{BrF}_5$, $\ddot{\text{XeF}}_4$, vgl. Abb. 10.7r–t und bezüglich weiterer Verbindungsbeispiele Tab. 10.3; erwartungsgemäß besetzen zwei freie Elektronenpaare in pseudooktaedrischen Molekülen $\ddot{\text{ZL}}_4$ gegenüberliegende Plätze (»trans-Stellung«), in denen sie am weitesten voneinander entfernt sind).

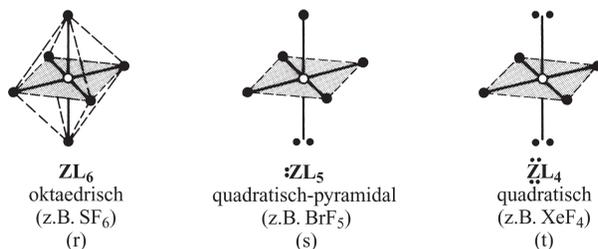


Abb. 10.7

Etwas energiereicher als die Ausrichtung von sechs Elektronenpaaren nach den Ecken eines Oktaeders (trigonales Antiprisma) ist die Ausrichtung nach den Ecken eines »trigonales Prisma« (vgl. Abb. 10.8z ohne Kappe) oder einer »pentagonalen Pyramide«.

Reale Strukturen. Die unterschiedliche Abstoßungskraft von freien und bindenden Elektronenpaaren (Regel 2) bedingt im Falle von $:\text{ZL}_5$ -Molekülen Abweichungen der Atomlagen von der idealen Position. Und zwar werden die vier in der quadratischen Basisfläche liegenden σ -Bindungen von dem nicht bindenden Elektronenpaar stärker abgestoßen als von dem zur oberen Spitze der Pyramide führenden bindenden Elektronenpaar, sodass das Zentralatom unterhalb dieser Basisfläche liegt, und die Bindungen zu den Basisliganden länger sind als die zum axialen Liganden. So beträgt etwa der Valenzwinkel $F_{\text{Achse}}\text{Br}F_{\text{Basis}}$ in $:\text{BrF}_5$ statt 90° nur 85° ; auch ist der Bindungsabstand $F_{\text{Achse}}\text{Br}$ mit 1.69 \AA kleiner als der Abstand $\text{Br}F_{\text{Basis}}$ (1.77 \AA). Die Bindungswinkel LZL von ZL_6 - und $\ddot{\text{ZL}}_4$ -Molekülen (alle ZL -Bindungen bei gleichartigen Liganden gleich lang) entsprechen der Erwartung von 90° .

Enthält ein Molekül $(:)_m\text{ZL}_n$ ($m + n = 6$) ungleichartige Liganden, so besetzen die Liganden mit der größeren Abstoßungskraft der zugehörigen Bindungselektronen wiederum Positionen, die auch von den freien Elektronenpaaren eingenommen würden. So nimmt etwa im quadratisch-pyramidal gebauten Molekül $:\text{XeOF}_4$ (isoelektronisch mit IF_5) der »formal« doppelt gebundene Sauerstoff-Ligand die axiale Stellung eines der beiden freien Elektronenpaare im $\ddot{\text{XeF}}_4$ -Molekül (Abb. 10.7t) ein.

Strukturen von Molekülen $(:)_m\text{ZL}_n$ mit $(m+n) > 6$. Keine freien Elektronenpaare. Umfasst die Valenzschale des Zentralatoms in einem Molekül ZL_n sieben, acht oder neun bindende σ -Elektronenpaare, so richten sich diese nach den Ecken einer »pentagonalen Bipyramide« (Abb. 10.8u), eines »Antikubus« (Abb. 10.8 α) oder eines »dreifach-überkappten trigonalen Prismas« (Abb. 10.8 γ) aus. Sieben, acht oder neun Liganden in Verbindungen ZL_n (kein freies Elektronenpaar) ordnen sich infolgedessen »pentagonal-bipyramidal«, »antikubisch« oder »dreifach-überkappt prismatisch« an (für Verbindungsbeispiele vgl. Abb. 10.8u, α , γ und Tab. 10.3). Energetisch vergleichbar mit ZL_n ist – im Rahmen des VSEPR-Modells – anstelle von (Abb. 10.8u) auch das »überkappte Oktaeder« (Abb. 10.8x) sowie das »überkappte trigonale Prisma« (Abb. 10.8z), anstelle von (Abb. 10.8 α) auch das »Dodekaeder« (Abb. 10.8 β). In keinem Falle sind bisher Beispiele für Verbindungen ohne freie Z-Elektronenpaare mit letzteren Geometrien für $\text{Z} = \text{p-Block-Element}$, sondern nur solche für $\text{Z} = \text{d-Block-Element}$ bekannt geworden (vgl. Abb. 10.8x, z, β).

Im Gegensatz zum Antikubus (Abb. 10.8 α), dessen Eckplätze alle gleichartig sind, gibt es bei der pentagonalen Bipyramide (Abb. 10.8u) äquatoriale und – davon verschiedene – axiale Plätze. Im Falle pentagonal-bipyramidal gebauter Moleküle ZL_7 sind dabei – anders als im Falle trigonal-bipyramidal strukturierter Moleküle ZL_5 – die äquatorialen Bindungen länger (stärkere Abstoßung der unter 72° zueinander stehenden äquatorialen Elektronenpaare), die axialen kürzer (schwächere Abstoßung der unter 90° zu den äquatorialen Elektronenpaaren stehenden axialen Elektronenpaare), sodass Liganden mit der größeren Abstoßungskraft der zugehörigen Bindungselektronen axiale Plätze einnehmen (z. B. OMe in $\text{TeF}_5(\text{OMe})^-$ und $\text{TeF}_4(\text{OMe})_2^-$; O in IOF_6^-). Als Folge ihrer hohen gegenseitigen Abstoßung ist die Planarität der äquatorialen Bindungen in Abb. 10.8u nicht streng erfüllt. Auch im dreifach-überkappten Prisma (Abb. 10.8 γ) liegen unterschiedliche Bindungen in Richtung der Dreiecksflächen (nicht eingezeichnet) und in Richtung der Kappen des Prismas vor.

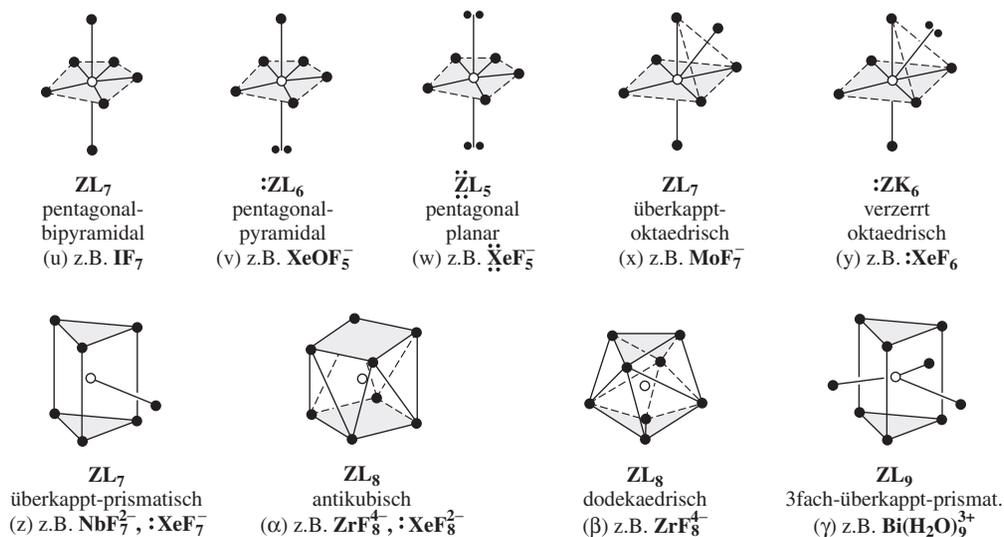


Abb. 10.8

Freie Elektronenpaare. Moleküle $:\text{ZL}_6$ mit sechs Liganden und einem freien Elektronenpaar bzw. Moleküle $\ddot{\text{ZL}}_5$ mit fünf Liganden und zwei freien Elektronenpaaren leiten sich von der pentagonalen Bipyramide (Abb. 10.8u) ab, in welcher die axialen Positionen durch freie Elektronenpaare besetzt sind (vgl. Abb. 10.8v, w). Sie haben dementsprechend einen »pentagonal-pyramidalen« oder »pentagonal-planaren« Bau (z. B. $:\text{XeOF}_5^-$, $\ddot{\text{XeF}}_5^-$). Moleküle $:\text{ZL}_6$ mit

sechs Liganden und einem freien Elektronenpaar leiten sich zudem vom überkappten Oktaeder (Abb. 10.8x) ab, in welchem die »Kappe« durch ein freies Elektronenpaar ersetzt ist (vgl. Abb. 10.8y) bzw. vom regulären Oktaeder (Abb. 10.8r) und weisen dann sowohl eine »verzerrt oktaedrische« (z. B. $:\text{XeF}_6$) als auch eine »regulär oktaedrische« Ligandenkoordination (z. B. $:\text{BrF}_6^-$) auf, während Moleküle $:\text{ZL}_7$ bzw. $:\text{ZL}_8$ »einfach-überkappt-trigonal-prismatisch« (Abb. 10.8z, z. B. $:\text{XeF}_7^-$) bzw. »antikubisch« (Abb. 10.8α, z. B. $:\text{XeF}_8^{2-}$) gebaut sind. In den Fällen Abb. 10.8v und 10.8w sind die freien Elektronenpaare stereochemisch deutlich, im Falle von Abb. 10.8y schwach und in den Fällen Abb. 10.8z und 10.8α nicht wirksam.

Offenbar erniedrigt sich im Sinne der Regel 4 (Tendenz zu dichtester Ligandenpackung) die stereochemische Wirksamkeit eines freien Elektronenpaares in Molekülen $:\text{ZL}_n$ (vgl. Tab. 10.3) mit abnehmender Periodennummer von Z innerhalb einer Elementgruppe ($:\text{IF}_6^-$ verzerrt oktaedrisch; $:\text{BrF}_6^-$ oktaedrisch), mit wachsender Koordinationszahl n ($:\text{XeF}_6$ überkappt-oktaedrisch; $:\text{XeF}_7^-$, $:\text{XeF}_8^{2-}$ überkappt-prismatisch, antikubisch) und mit wachsendem Ligandenradius ($:\text{SeF}_6^{2-}$ überkappt-oktaedrisch; $:\text{SeCl}_6^{2-}$ oktaedrisch). Das stereochemisch wirksame (unwirksame) freie Elektronenpaar verteilt sich wegen Platzmangels in der Ligandenhülle hauptsächlich (ausschließlich) um den Atomrumpf Z und wird in ersterem Falle als »schwaches« freies Elektronenpaar, in letzterem Falle als »inertes« s-Elektronenpaar klassifiziert. Die stereochemisch schwach wirksamen Elektronenpaare führen dabei nur zu geringen LZL-Winkelverzerrungen (Abb. 10.8x), die stereochemisch unwirksamen Elektronenpaare zu geringen ZL-Bindungsverlängerungen.

1.1.3 Ausnahmen der VSEPR-Regeln

Wie dem vorstehenden Unterkapitel zu entnehmen ist, liefert das VSEPR-Modell sehr erfolgreich richtige Aussagen über die prinzipiellen Strukturmerkmale von Nichtmetall-Verbindungen $(\cdot)_m\text{ZL}_n = (\cdot)_m\text{EL}_n$, in welchen sowohl Z als auch das mit Z verbundene Atom in L ein p-Block-Element E darstellt und die ZL-Bindungen vorwiegend kovalent sind (für »scheinbare« Ausnahmen und Erklärungen hierfür vergleiche: unerwartet große Bindungswinkel in Verbindungen ZL_2 (S. 1074), Bildung von quadratisch-pyramidalen statt trigonal-bipyramidalen Verbindungen ML_5 (S. 981), stereochemische Unwirksamkeit eines Elektronenpaares in Verbindungen $:\text{ZL}_{>6}$, s. oben). Ausnahmen des VSEPR-Modells, d. h. Abweichungen von der durch die VSEPR-Regeln (S. 343) vorherbestimmten Geometrie der Moleküle (Anordnung der Liganden um das Zentrum, relative Länge der ZL-Bindungen, relative Größe von LZL-Winkeln) ergeben sich aber vielfach bei Metall-Verbindungen $(\cdot)_m\text{ZL}_n = (\cdot)_m\text{ML}_n$ (L wie oben), in welchen das Zentrum ein s-, d- oder f-Block-Element M darstellt, und die ZL-Bindungen vorwiegend elektrovalent sind. Die Vorhersage von Molekülstrukturen durch das VSEPR-Modell geht im Falle der Nichtmetallverbindungen EL_n von der – durch Berechnungen bestätigten – grundlegenden Annahme aus, dass die Rumpfelektronen der Nichtmetallatome E (das sind alle Elektronen außer den Valenzelektronen; Elektronenkonfiguration der äußersten Rumpfschale von E: s^2 bzw. s^2p^6 bzw. $s^2p^6d^{10}$) eine sphärische Verteilung aufweisen und somit keinen Einfluss auf die Anordnung der das Atom umgebenden Liganden ausüben. Dieser Sachverhalt scheint aber für Metallverbindungen ML_n mit M in der der Gruppennummer entsprechenden Oxidationsstufe (Elektronenkonfiguration der äußersten Rumpfschale: $s^2p^6d^0$) nicht zuzutreffen. In der Tat lassen sich Ausnahmen des VSEPR-Modells im Falle von ML_n vielfach durch eine, von den Liganden verursachte nichtsphärische Verteilung der M-Rumpfelektronen erklären (vgl. hierzu den an anderer Stelle (S. 1592) im Rahmen der Ligandenfeld-Theorie zu besprechenden Einfluss von L in $(\cdot)_m\text{ML}_n$ auf die Valenzelektronen der Metallatome mit $s^2p^6d^{1-9}$ Außenelektronenschale).

Der betreffende – über Berechnungen abgesicherte – Einfluss lässt sich etwa im Rahmen des VSEPR-Modells durch folgende Regel 5 beschreiben (bzgl. Regel 1–4 vgl. S. 343): Die Polarisierung von d^0 -Metallkationrümpfen durch Ligandenanionen erzeugt auf der L gegenüberliegenden

Metallrumpffseite negative Ladungskonzentrationen, deren elektrostatische Ligandenabstoßung die Geometrie von ML_n mitbestimmt.

ML_2 -, ML_3 - und ML_4 -Moleküle. Gleiche Liganden. Gemäß Tab. 10.5 kommt einigen Erdalkalimetalldihalogeniden ML_2 ($L = \text{Hal}$) in der Gasphase nicht die vom VSEPR-Modell vorhergesagte lineare, sondern eine gewinkelte Struktur zu. Berechnungen lehren in letzteren Fällen, dass die – als »inverse Polarisierung« zu deutende – Wechselwirkung der Halogen-Monoanionen mit den Erdalkalimetall-Dikationen zu einer mehr oder weniger starken Lokalisierung der M^{2+} -Rumpfaußenelektronen an den Ecken eines Tetraeders führt (die »Ladungskonzentrationen« sind in (Abb. 10.9a) durch e^- symbolisiert). Die zwei negativ geladenen Liganden besetzen dann aus elektrostatischen Gründen »ladungsfreie« Ecken des Würfels (Abb. 10.9a), d. h. überlappen Flächen des Ladungs-Tetraeders, und bilden dadurch ein gewinkeltes ML_2 -Molekül (Abb. 10.9b), sofern die Halogen-Anionen hinreichend stark polarisierend auf die M^{2+} -Rumpfelektronen einwirken. Diesem Modell zufolge sollte der LML-Bindungswinkel mit wachsender Polarisierbarkeit des Erdalkalimetallions – also in Richtung $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ – und mit zunehmender Polarisierbarkeit der Liganden – also in Richtung $\text{I}^- \rightarrow \text{F}^-$ – immer stärker von 180° abrücken, d. h. immer stärker der elektrostatischen $L \cdots L$ -Abstoßung entgegenwirken, was gemäß Tab. 10.3 der Fall ist (in Tab. 10.3 wurden ML_2 -Moleküle mit LML-Winkeln $> 160^\circ$ noch als quasilinear eingeordnet). Nach Berechnungen sollten aus den gleichen Gründen auch die Moleküle ML_2 mit $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ln}$ und $L = \text{H}, \text{Me}$ in der Gasphase gewinkelt sein (Abb. 10.9b) und eine Reihe von gasförmigen Molekülen ML_3 pyramidale Strukturen (Abb. 10.9c) aufweisen (vgl. Tab. 10.3; die Tendenz zur Abwinkelung von ML_3 ist aus elektrostatischen Gründen kleiner als die von ML_2 , sodass etwa alle gasförmigen Trihalogenide $M\text{Hal}_3$ von Metallen der III. Nebengruppe, einschließlich der Lanthanoiden planar sind). Alle bisher studierten ML_4 d^0 -Übergangsmetallmoleküle sind tetraedrisch (vgl. Abb. 10.9d) gebaut (z. B. $\text{TiHal}_4, \text{TiH}_4, \text{ZrHal}_4, \text{HfHal}_4, \text{MO}_4^{2-}, \text{RuO}_4, \text{OsO}_4$).

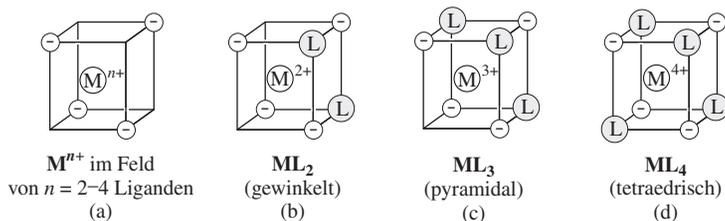


Abb. 10.9

Ungleiche Liganden. In tetraedrischen Molekülen $ML_n\text{Hal}_{4-n}$ ($n = 1, 2$) mit mehrfach gebundenen Liganden L wie O oder N (z. B. $\text{VOHal}_3, \text{CrO}_2\text{F}_2, \text{MoNF}_3, \text{WNF}_3$) weichen die Bindungswinkel dadurch in unerwarteter Weise vom Idealwinkel ab, dass entgegen Regel 1 des VSEPR-Modells die LML-Winkel kleiner, die HalMHal -Winkel größer als der Tetraederwinkel sind (z. B. CrO_2F_2 : $\angle \text{OCrO}/\text{FCrF} = 107.8^\circ/111.9^\circ$; zum Vergleich $\angle \text{OSO}/\text{FSF}$ in SO_2F_2 $124/96^\circ$). Nach Berechnungen sind die Ladungskonzentrationen in $ML_n\text{Hal}_{4-n}$ auf der M -Rumpffseite gegenüber von L größer als gegenüber von Hal , was eine stärkere (schwächere) Abstoßung ersterer (letzterer) Ladungskonzentrationen und als Folge hiervon einen kleineren LML-Winkel (größeren HalMHal -Winkel) bedingt (man setzt hierbei voraus, dass Ladungskonzentration, Metallion und Verursacher der Ladungskonzentration auf einer Geraden liegen).

ML_5 - und ML_6 -Moleküle. Gleiche Liganden. Zwei Strukturtypen konnten jeweils für ML_5 - sowie ML_6 -Moleküle gefunden werden: die mit dem VSEPR-Modell konforme trigonalbipyramidale Struktur (vgl. Abb. 10.10e, z. B. $\text{VHal}_5, \text{NbHal}_5, \text{TaHal}_5$) mit längeren axialen und

kürzeren äquatorialen Bindungen bzw. oktaedrische ML_6 -Struktur (vgl. Abb. 10.10g, z. B. ScH_6^{3-} (ber.), TiH_6^{2-} (ber.), TiF_6^{2-} , $ZrCl_6^{2-}$, CrF_6 (ber.), MoF_6 , $WHal_6$, $W(OMe)_6$, $W(NMe_2)_6$) und die mit dem VSEPR-Modell nichtkonforme quadratisch-pyramidale ML_5 -Struktur (vgl. Abb. 10.10f, z. B. $TeMe_5$, VH_5 (ber.), TaH_5 (ber.), VMe_5 (ber.)) mit kürzerer axialer Bindung und längeren Bindungen zu den Basisatomen bzw. trigonal-prismatische ML_6 -Struktur (vgl. Abb. 10.10h, z. B. $ZrMe_6^{2-}$, $TaMe_6^-$, VH_6^- (ber.), CrH_6 (ber.), $CrMe_6$ (ber.), $MoMe_6$, WMe_6 , MnH_6^+ (ber.)).

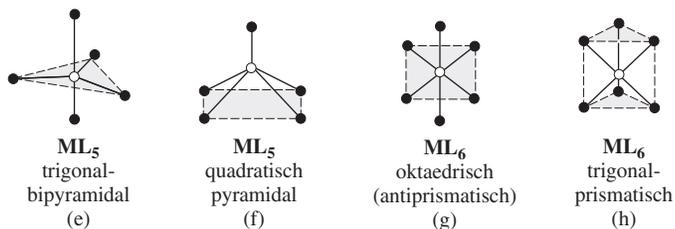


Abb. 10.10

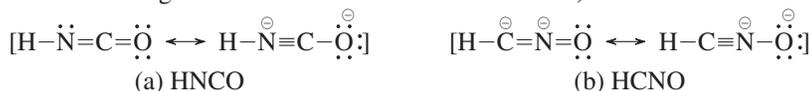
Berechnungen geben im Falle von ML_5 Hinweise auf fünf Ladungskonzentrationen der äußeren Rumpfelektronen sowohl im Falle von (e) als auch (f), und zwar jeweils auf der von den Liganden abgewandten Rumpfseite, sodass also im Falle der trigonalen Bipyramide die beiden axialen Ladungskonzentrationen auf die beiden axialen Liganden weisen, während diese Situation in der quadratischen Pyramide nicht gegeben ist. Hiernach sollte die quadratisch-pyramidale Koordination bei hinreichend großer Wechselwirkung der Ligandenelektronen mit den Ladungskonzentrationen ($F \ll H, Me$) bevorzugt sein (s. oben). Im Falle von ML_6 berechnen sich bei oktaedrischer Koordination (Abb. 10.10g) sechs oktaedrisch ausgerichtete Ladungskonzentrationen, sodass also jeder Ligand mit einer derartigen Ladung konfrontiert wird, während sich bei trigonal-prismatischer Koordination (Abb. 10.10h) fünf trigonal-bipyramidal ausgerichtete Ladungskonzentrationen ergeben, wobei die Liganden jeweils Plätze über den 6 Flächen des Polyeders, d. h. eine trigonal-prismatische Anordnung einnehmen. Die oktaedrische Koordination ist also hinsichtlich der Ligand-Ladungs-Konzentrationsabstoßung energetisch viel ungünstiger als die trigonal-prismatische Koordination. Trotzdem ist natürlich das Oktaeder (trigonales Antiprisma) wegen der deutlich kleineren Ligand-Ligand Abstoßungen vor dem trigonalen Prisma eindeutig bevorzugt und deshalb auch das häufigste Polyeder für die Koordinationszahl 6. Bei hinreichend großer Wechselwirkung der Ligandenelektronen mit den Ladungskonzentrationen ($F \ll H, Me$) kann aber in Ausnahmefällen auch die trigonal-prismatische Koordination die Bevorzugtere sein (s. oben).

Ungleiche Liganden. Alle bekannten ML_5 -Moleküle mit einem mehrfach gebundenen Liganden L wie O, S, N (z. B. $CrOF_4$, $MoOF_4$, WCl_4 , $MoNF_4^-$) haben quadratisch-pyramidale Strukturen (Abb. 10.10f) mit axialem L, aber nicht die vom VSEPR-Modell vorhergesagten trigonal-bipyramidalen Strukturen mit äquatorialem L (vgl. z. B. SOF_4). Tatsächlich bedingen mehrfach gebundene Liganden auf der Gegenseite des M-Rumpfes deutlich stärkere Ladungskonzentrationen als die Halogen-Liganden, womit die betreffenden Moleküle näherungsweise mit den pseudo-oktaedrischen $:ZL_5$ -Nichtmetallmolekülen (quadratisch-pyramidaler Bau) verglichen werden können. Natürlich ist die Ladungskonzentration in $MLHal_4$ -Molekülen auf der M-Rumpfseite gegenüber L deutlich kleiner als jene in $:ZL_5$ mit der Folge, dass die Winkel zwischen axialem und äquatorialem Liganden in ersteren Fällen $> 90^\circ$, in letzteren Fällen $< 90^\circ$ sind.

1.2 Die Isomerie der Moleküle

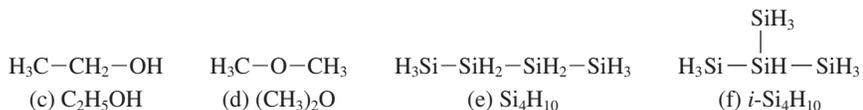
Wie auf S. 152 bereits angedeutet wurde, versteht man unter Isomerie die häufig zu beobachtende Erscheinung, dass zwei Stoffe, die sich in allen (oder wenigstens einigen) Eigenschaften voneinander unterscheiden, dieselbe Zusammensetzung (Summenformel) und Molekülgröße besitzen. Je nach den Ursachen für die unterschiedlichen Eigenschaften der Isomeren unterscheidet man dabei zwischen Konstitutions-, Konfigurations- und Konformationsisomerie, wobei die Konfigurations- und Konformationsisomerie unter dem Oberbegriff Stereoisomerie zusammengefasst werden.

Beim Vorliegen von »Konstitutionsisomerie« (»Strukturisomerie«) haben die Atome der formelgleichen Isomeren nicht überall dieselben Bindungspartner wie am Beispiel der Isocyansäure (a) und der strukturisomeren Knallsäure (b) gezeigt sei (anhand von (a) und (b) wurde die Isomerie durch J. v. Liebig und F. Wöhler im Jahre 1822 entdeckt):



Konstitutionsisomere weisen mithin eine unterschiedliche Atomverkettung (Atomfolge) auf. Zur gegenseitigen Überführung von Konstitutionsisomeren müssen Atome oder Atomgruppen umgeordnet, d. h. chemische Bindungen gespalten und neu geknüpft werden, was nur unter Zufuhr von Aktivierungsenergie (S. 208) möglich ist. Die aufzubringende Energie kann hierbei sehr große Beträge annehmen, sie kann aber ebensogut sehr klein sein (vgl. S. 417). Für die Konstitutionsisomerie gibt es insbesondere in der organischen Chemie (vgl. einschlägige Lehrbücher), der anorganischen Molekülchemie des Siliciums und Phosphors (S. 1083, 866) sowie der anorganischen Komplexchemie (S. 1550) zahlreiche Beispiele.

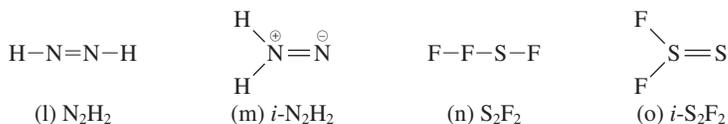
Die Konstitutionsisomerie äußert sich bei den molekularen Elementwasserstoffen, die sich ganz allgemein aus einem mit Wasserstoff abgesättigten Gerüst von miteinander verknüpften gleich- oder ungleichartigen Atomen aufbauen wie im Falle der Molekülpaare Isocyansäure/Knallsäure (a/b) bzw. Ethylalkohol/Dimethylether (c/d) bzw. Tetrasilan/Isotetrasilan (e/f) in einer unterschiedlichen Anordnung der Gerüstatome (»Isomerie des Gerüsts«):



Bei Derivaten der Elementwasserstoffe kann sie darüber hinaus wie im Falle der Molekülpaare 1-Organyltriphosphan/2-Organyltriphosphan (g/h) bzw. 1,2-Dichlordisilan/1,1-Dichlordisilan (i/k) darin bestehen, dass Substituenten X ihre Plätze vertauschen (»Isomerie der Gerüstsubstitution«):



Eine besondere Art von Isomerie der Gerüstsubstitution liegt dann vor, wenn sich wie im Falle der Paare Diimin/Isodiimin (l/m) bzw. Difluordisulfan/Thiothionyl difluorid (n/o) Isomere nur in der Stellung eines Gerüstsubstituenten unterscheiden (vgl. hierzu auch »Tautomerie«, S. 419):



Bei Vorliegen von »Stereoisomerie« (»Raumisomerie«) haben die Atome der isomeren (formelgleichen) Moleküle zwar alle dieselben Bindungspartner, besitzen also die gleiche Konstitution, sind aber räumlich verschieden angeordnet. Stereoisomere weisen mithin bei gleicher

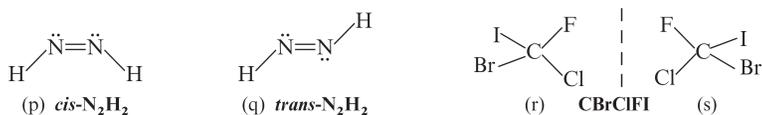


Abb. 10.11

Atomfolge verschiedene räumliche Anordnungen der Atome und Bindungen auf. Besteht dabei die unterschiedliche räumliche Anordnung wie im Falle von *cis*-Diimin (Abb. 10.11p) und stereoisomerem *trans*-Diimin (Abb. 10.11q) in der verschiedenen Raumlage zweier an ein Element oder eine Elementgruppe gebundener Atome oder Atomgruppen, so spricht man speziell auch von »geometrischer Isomerie« (Diastereomerie, »*cis-trans*-Isomerie«; Näheres S. 451). Besteht sie nur darin, dass sich die stereoisomeren Moleküle wie im Falle eines mit vier verschiedenen Gruppen (z. B. Halogenen) umgebenen Kohlenstoffs bei gleicher geometrischer Anordnung der Liganden wie in Bild (Abb. 10.11r) und Spiegelbild (Abb. 10.11s) verhalten und daher nicht zur Deckung gebracht werden können, so spricht man von »Spiegelbildisomerie« (Enantiomerie »Chiralitätsisomerie«). Spiegelbildisomere (Enantiomere, Chiralitätsisomere, optische Antipoden) zeichnen sich dadurch aus, dass sie »optisch aktiv« sind, d. h. dass sie die Ebene des linear-polarisierten Lichts um den gleichen Betrag einmal nach links und einmal nach rechts drehen (Näheres S. 443).

Zur gegenseitigen Überführung von Stereoisomeren müssen Atome oder Atomgruppen aneinander vorbeibewegt oder -gedreht werden, wobei Bindungen nur zum Teil oder überhaupt nicht gespalten werden müssen (s. unten). Sind für den wechselseitigen Übergang von Stereoisomeren hierbei Aktivierungsenergien (S. 208) von der Größenordnung chemischer Bindungsenergien aufzubringen, so liegt ein Fall der »Konfigurationsisomerie« vor. Beispielsweise lässt sich *cis*-N₂H₂ (Abb. 10.11p) durch Drehen um die N=N-Doppelbindung nur dann in *trans*-N₂H₂ (Abb. 10.11q) verwandeln, wenn während des Drehvorgangs die π -Bindung unter Energieaufwand zeitweilig aufgebrochen wird (S. 398). Ist andererseits der wechselseitige Übergang von konstitutionsgleichen Molekülen ohne allzu großen Energieaufwand möglich, so spricht man von »Konformationsisomerie«, wobei – wegen der energiebezogenen Abgrenzung – der Übergang von der Konfigurations- zur Konformationsisomerie naturgemäß gleitend ist. Unter den Spezialfällen der Konformationsisomerie seien genannt die »Rotationsisomerie« (»Konstellationsisomerie«), bei der sich die isomeren Moleküle durch Drehung von Atomgruppen um Einfachbindungen ineinander überführen lassen (vgl. innere Molekülrotationen, S. 770), und die »Inversionsisomerie« (»Pseudorotationsisomerie«), bei der die isomeren Moleküle durch Aneinandervorbeischieben von Atomen und Atomgruppen ineinander übergehen (vgl. Pseudorotationen, S. 763, S. 893).

Zusammenfassend ergibt sich damit folgendes Bild: Im Sinne des nachfolgenden Schemas lassen sich Isomere (gleiche Summenformel und Molekülgröße) in Konstitutionsisomere (unterschiedliche Atomfolge) und Stereoisomere (gleiche Atomfolge, unterschiedliche Atomlagen) einteilen. Bei den Stereoisomeren kann man wiederum Diastereomere (keine Bild/Spiegelbild-Beziehung) und Enantiomere (Bild/Spiegelbild-Beziehung) unterscheiden, wobei in beiden Fällen sowohl Konfigurationsisomere (hohe Isomerisierungsbarrieren) als auch Konformationsisomere (kleine Isomerisierungsbarrieren) beobachtet werden (s. Abb. 10.12).

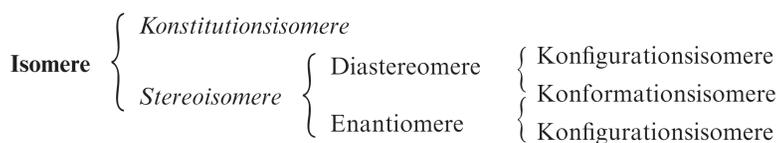


Abb. 10.12

2 Bindungsmodelle der Moleküle

Die chemische Bindung, Teil II (Teil I: S. 121, Teil III: S. 1587)

2.1 Die Atomorbitale (AO)

Wie in Kapitel V (Abschnitt Bauprinzip der Elektronenhülle) besprochen wurde, verteilen sich die Atomelektronen der bisher bekannten Elemente in gesetzmäßiger Weise auf sieben räumliche Schalen der Hauptquantenzahlen $n = 1$ bis 7 und besetzen innerhalb dieser Schalen s-, p-, d- und f-Atomorbitale. Für jede Schale existiert dabei ein s-Orbital. Ferner weisen Schalen der Hauptquantenzahl $n > 1$ drei p-Schalen, der Hauptquantenzahl $n > 2$ zusätzlich fünf d- und Schalen der Hauptquantenzahl $n > 3$ darüber hinaus sieben f-Atomorbitale auf. Jedes Orbital kann maximal zwei Elektronen entgegengesetzten Spins aufnehmen.

Man nahm zunächst an, dass die Elektronen in den erwähnten Schalen planetengleich auf gegebenen Kreisbahnen (Niels Bohr, 1913) bzw. Ellipsenbahnen (Arnold Sommerfeld, 1915) den Kern umrunden würden. Dieses anschauliche Atommodell konnte jedoch mit Ausnahme der Spektren von Atomen mit nur einem Elektron in der äußeren Schale (z. B. H, He⁺, Li⁺⁺, Li, Na, K) nichts erklären und stand zudem mit naturwissenschaftlichen Tatsachen in Widerspruch. Man ist deshalb von dem Bohr'schen bzw. Bohr-Sommerfeld'schen Elektronenbahn-Modell (»Orbitalmodell«) wieder abgekommen.

Eine kleine Überlegung möge auf einen der Widersprüche des Bohr'schen Modells aufmerksam machen: Das nach Art eines Sonnenplaneten um den positiven Atomkern, also in einem elektrischen Felde kreisende negative Elektron muss, wie die klassische Physik lehrt, Energie ausstrahlen. Infolge dieses Energieverlustes müssten sich die Umlauffrequenzen und damit die Wellenlänge des ausgestrahlten Lichts kontinuierlich ändern, bis das Elektron schließlich in den Atomkern stürzte. Dies steht jedoch im Widerspruch zu der Erfahrung, wonach einerseits statt eines kontinuierlichen Spektrums nur Licht ganz bestimmter Frequenzen ausgestrahlt wird (vgl. Atomspektren), andererseits für jedes Atom ein strahlungsloser Grundzustand existiert, bei dem die Elektronen offenbar nicht in den Kern gefallen sind. Dieser Diskrepanz mit der klassischen Physik begegnete Bohr durch die Aufstellung zweier ad hoc-Postulate: 1. Existenz stationärer Zustände; 2. Frequenzbedingung (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie).

Heute bedient man sich zur Erklärung des Baus der Elektronenhülle von Atomen (bzw. auch Molekülen, vgl. S. 375) eines weniger anschaulichen, aber dafür bisher in jeder Hinsicht befriedigenden »Orbital-Modells«, dessen Grundlage die von Werner Heisenberg, Erwin Schrödinger und Paul Adrien Dirac um 1925 entwickelte »Quantenmechanik« (»Wellenmechanik«) bildet. Einige Grundbegriffe des Modells seien nachfolgend anhand des besonders einfach gebauten Wasserstoffatoms erarbeitet.

2.1.1 Das Wasserstoffatom

Nähert man einem Proton ein Elektron aus unendlicher Entfernung, so gibt das System Proton/Elektron als Folge der elektrostatischen Coulombanziehung der Elementarteilchen potentielle Energie (Lageenergie) E_{pot} ab. Allerdings wird hiervon nur ein bestimmter Energieanteil E nach außen hin frei, da sich die gewonnene potentielle Energie teilweise in kinetische Energie (Bewegungsenergie) E_{kin} des Systems verwandelt (vgl. Abb. 10.13)². Nun lässt sich quantenmechanisch (im Gedankenexperiment) berechnen, dass mit zunehmender Annäherung des Elektrons an den Wasserstoffkern zunächst die potentielle Energie rascher abnimmt, als die kinetische Energie zunimmt (Abb. 10.13), sodass also insgesamt Energie frei wird ($E = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} = \text{negativ}$), was einer Stabilisierung des Systems entspricht. Im weiteren Verlauf der Elektronenannäherung wird

² Man vergleiche etwa ein schwingendes Pendel, bei welchem während des Schwingvorganges die potentielle Energie vollständig in kinetische Energie übergeht, diese dann wieder in potentielle usw.

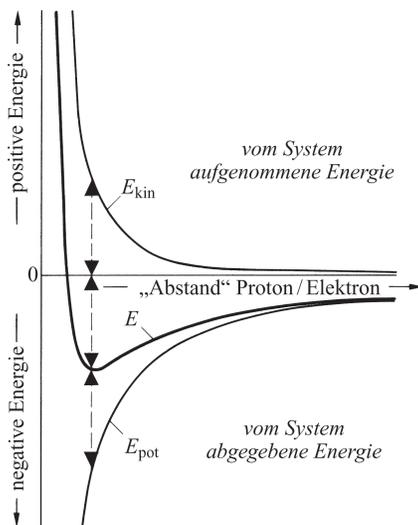


Abb. 10.13 Veranschaulichung des Verlaufs der kinetischen Energie E_{kin} , potentiellen Energie E_{pot} und Gesamtenergie $E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$ beim Vereinigen eines Elektrons mit einem Proton (bezüglich des »Abstands« Proton/Elektron vgl. Text); die abgegebene Energie wird stufenweise und nicht kontinuierlich frei.

aber dann umgekehrt weniger potentielle Energie gewonnen, als kinetische Energie verbraucht wird (Abb. 10.13), sodass die Annäherung nunmehr mit einer Energieaufnahme verbunden ist ($E = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} = \text{positiv}$), was einer Destabilisierung des Systems entspricht. Somit durchläuft die Kurve für E bei bestimmten – weiter unten noch zu erläuterndem – »Abstand« Proton/Elektron ein Minimum (Abb. 10.13) und die Stabilität des Systems Proton/Elektron ein Maximum. Es existiert offensichtlich ein stabiler Grundzustand des Wasserstoffatoms, in welchem sich das Elektron dem Proton noch nicht vollständig genähert hat. Dieser Zustand ist zudem dadurch ausgezeichnet, dass die bei seiner Bildung gewonnene potentielle Energie (-27.190 eV) gerade zur Hälfte (-13.595 eV) freigesetzt und zur anderen Hälfte in kinetische Elektronenenergie umgewandelt wurde (vgl. Abb. 10.13):

$$-E = E_{\text{kin}} = -\frac{1}{2}E_{\text{pot}}. \quad (10.1)$$

Die als »Virialtheorem« (»Virialsatz«) bekannte Beziehung (10.1) gilt ganz allgemein für Systeme mit Coulomb-Wechselwirkungen. Fügt man hiernach Atomkerne und Elektronen zu Atomen (bzw. Molekülen, S. 375f) im Grund- oder angeregten Zustand zusammen, so entspricht die nach außen abgegebene Energie ($-E$) immer exakt der vom atomaren (bzw. molekularen) System aufgenommenen kinetischen Energie ($+E_{\text{kin}}$) bzw. der Hälfte der vom System abgegebenen potentiellen Energie ($-E_{\text{pot}}$). Da sich in den Atomen (und Molekülen) hauptsächlich die leichten Elektronen und nicht die vergleichsweise schweren Atomkerne bewegen, ist die vom System aufgenommene kinetische Energie praktisch gleich der Elektronenbewegungsenergie.

Man kann sich nun fragen, in welcher Weise sich die Elektronen in den Atomen bewegen. Nach den älteren atomistischen Vorstellungen sollte etwa das Elektron des Wasserstoffatoms im Grundzustand den Kern auf einer Kreisbahn im Abstand von 0.529167 \AA (= »Bohr'scher Radius« r_B) mit einer Geschwindigkeit von $2.187 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$ ³ ca. 10^{15} mal pro Sekunde umrunden. Tatsächlich hat man sich nach dem neuen, heute allgemein akzeptierten Atommodell jedoch vorzustellen, dass sich das Wasserstoffelektron im gesamten, den Wasserstoffkern umgebenden

³ Die Elektronengeschwindigkeit v folgt aus der Beziehung $E_{\text{kin}} = m_e v^2/2$ mit $E_{\text{kin}} = 13.595 \text{ eV} = 21.7834 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ (s. oben) und $m_e = 9.1095 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ zu: $v = \sqrt{2 \cdot E_{\text{kin}}/m_e} = \sqrt{2 \times (21.7834 \cdot 10^{-19} / 9.1095 \cdot 10^{-31})} = 2.1869 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$.

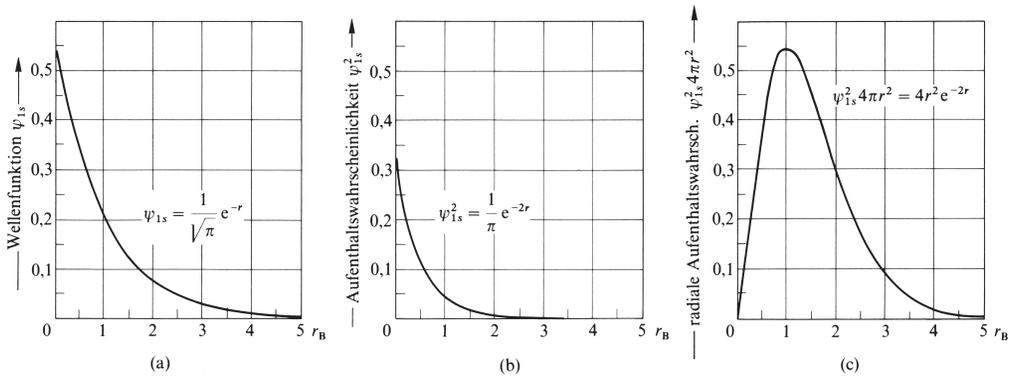


Abb. 10.14 1s-Orbital des Wasserstoffatoms: Graphische Darstellung (a) der Wellenfunktion ψ_{1s} , (b) ihres Quadrates ψ_{1s}^2 (Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit pro Volumenelement), (c) ihres mit $4\pi r^2$ multiplizierten Quadrats (Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit pro Kugelschale).

Raum auf experimentell und mathematisch nicht erfassbaren Bahnen bewegt⁴. Somit kann über die Bahn des Wasserstoffelektrons nichts bestimmtes ausgesagt werden. Es lässt sich jedoch exakt angeben, mit welcher Wahrscheinlichkeit das Elektron bei seinem raschen Flug einen bestimmten Punkt im Abstand r vom Atomkern erreicht oder – gleichbedeutend – mit welcher Wahrscheinlichkeit sich das Elektron in einem kleinen Volumenelement im Abstand r aufhält. Die im folgenden Unterkapitel näher zu besprechende »Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit« ergibt sich dabei als Quadrat (ψ^2) so genannter »Wellenfunktionen« ψ des Wasserstoffelektrons, die in einem anschließenden Unterkapitel (S. 366) behandelt werden sollen.

Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des Wasserstoffelektrons

Volumenbezogene Elektronendichte. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung eines 1s-Wasserstoffatomlektrons (s-»Elektronendichte« ψ_{1s}^2) ist durch die Beziehung

$$\psi_{1s}^2 = \frac{1}{\pi} \cdot e^{-2r} \quad (10.2)$$

(r = Abstand des Elektrons vom Wasserstoffkern in atomaren Einheiten $r_B = 0.529167 \text{ \AA}$) gegeben. Wie aus einer graphischen Darstellung dieser Funktion (Abb. 10.14b) unmittelbar folgt, nimmt die Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit mit wachsendem r radialsymmetrisch zunächst rasch, dann zunehmend langsamer ab. Die Wahrscheinlichkeit, das 1s-Elektron in einem kleinen Volumenelement $dV = dx dy dz$ im Abstand r vom Wasserstoffkern vorzufinden, ist gleich $\psi_{1s}^2 dV$. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in der Summe aller Volumenteile anzutreffen, ist naturgemäß gleich 1 ($\int \psi_{1s}^2 dV = 1$).

Die Größe $\psi_{1s}^2 dV$ kann auch als durchschnittliche »Elektronendichte« und die mit der Elektronenladung e multiplizierte Größe $\psi_{1s}^2 dV$ auch als mittlere »Ladungsdichte« im betreffenden Volumenelement dV in einer großen Anzahl von Wasserstoffatomen interpretiert und wie in Abb. 10.15a als »Elektronenladungswolke« (»verschmiertes« Elektron) veranschaulicht werden (die Dichte der Punktierung entspricht in dieser Figur der jeweiligen Elektronendichte)⁵. Die

⁴ Das Elektron gleicht hier in mancher (wenn auch nicht in jeder) Beziehung einer Mücke, die eine kugelförmige Lichtquelle umschwirrt.

⁵ Die Elektronendichte von freien und gebundenen Atomen spielt in der Röntgenstrukturanalyse (S. 138) eine wichtige Rolle; die von Brill, Grimm, Herrmann und Peters 1939 erstmals eingeführte und seitdem intensiv ausgebaut »Fourier-Analyse« von Kristallstrukturen liefert aus den absoluten Röntgenintensitäten bei der Beugung der Röntgenstrahlen an den Elektronen des Kristalls die Elektronendichte an jedem Punkt des Kristalls.

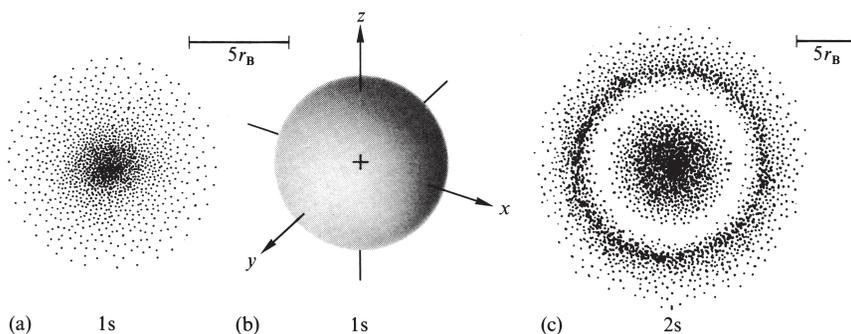


Abb. 10.15 (a) Bildliche Darstellung der Dichte des 1s-Wasserstoffelektrons (Elektronendichte). – (b) Gestalt des kugelsymmetrischen 1s-Orbitals (der 1s-Elektronenladungswolke) des Wasserstoffatoms (das positive – und gegebenenfalls negative – Zeichen im Orbital stellt keine Ladung dar, sondern bezieht sich auf das Vorzeichen von ψ im betreffenden Raumteil). – (c) Bildliche Wiedergabe der Dichte des 2s-Wasserstoffelektrons.

sphärische Gestalt der 1s-Elektronenladungswolke des Wasserstoffatoms kommt dabei besonders gut durch die in Abb. 10.15b gewählte Darstellungsweise zum Ausdruck (wiedergegeben ist eine Fläche gleichen ψ_{1s}^2 -Wertes). Aus der Dichteverteilung des Elektrons im Grundzustand des Wasserstoffatoms ergibt sich unter Zuhilfenahme des Coulomb'schen Gesetzes in einfacher Weise die potentielle Energie und damit auch (vgl. Virial-Theorem) die kinetische sowie gesamte Energie des Systems Proton/Elektron.

Wegen der starken Abnahme der Elektronendichte bereits in nächster Nähe des Protons erscheint das Wasserstoffatom als kugelförmiges Teilchen sehr kleiner, endlicher Ausdehnung (»Kugelmodell« des Wasserstoffatoms zum Unterschied vom Bohrschen »Scheibchenmodell«). Tatsächlich hält sich das 1s-Elektron des Wasserstoffatoms zu 99 % innerhalb einer Kugel mit dem Radius von 4.2 atomaren Einheiten (2.2 Å) auf (vgl. Abb. 10.15b ; die Wahrscheinlichkeit, das 1s-Elektron aufzufinden, verschwindet erst im Unendlichen).

Da sich das Wasserstoffelektron im gesamten, den Atomkern umgebenden Raum aufhält, kann man natürlich nicht von einem bestimmten Abstand Proton/Elektron sprechen. Der weiter oben benutzte Begriff »Abstand« (in Gänsefüßchen) ist somit als durchschnittlicher Elektronenabstand zu interpretieren. In analoger Weise veranschaulichen die in Abb. 10.13 wiedergegebenen Kurven für E_{pot} und E_{kin} nur Kurven durchschnittlicher Energie (»Erwartungswerte« der Energie) des 1s-Wasserstoffelektrons, dem ja entsprechend seinem mehr oder minder großen Abstand vom Kern eine mehr oder minder kleine potentielle bzw. mehr oder minder große kinetische Energie zukommt. Die Abb. 10.13 bringt somit zum Ausdruck, dass sich mit abnehmendem mittleren »Abstand« (also mit kleiner werdendem »Aufenthaltsraum«) des 1s-Wasserstoffelektrons dessen kinetische Energie vergrößert und dessen potentielle Energie verkleinert.

Dieser allgemein für Atom- und Molekülelektronen gültige Sachverhalt folgt direkt aus einem von Werner Heisenberg im Jahre 1927 aufgefundenen Prinzip, wonach es unmöglich ist, gleichzeitig sowohl den durch die Koordinaten x , y und z festgelegten Ort eines Teilchens (etwa eines Elektrons) als auch die x -, y - und z -Komponente des Teilchenimpulses $p = m \cdot v$ (m = Masse, v = Geschwindigkeit des Teilchens) mit absoluter Genauigkeit zu kennen. Vielmehr kann das Produkt aus der Unschärfe des Teilchenortes (Δx , Δy , Δz) und der Unschärfe des Teilchenimpulses (Δp_x , Δp_y , Δp_z) nie kleiner als das durch 4π dividierte Plancksche Wirkungsquantum $h = 6.626176 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ sein, z. B.:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h/4\pi \quad (10.3)$$

(»Heisenberg'sche Unschärferelation«). Eine genaue Kenntnis des Orts eines Atomelektrons (Δx sehr klein) bedingt somit eine entsprechend vage Kenntnis des Impulses (bzw. der Geschwindigkeit) des Teilchens und umgekehrt. In Übereinstimmung mit der Heisenberg'schen Unschärferelation muss also eine Verkleinerung des Elektronenaufenthaltsraums, d. h. eine Verkleinerung der Ortsunschärfe des Elektrons zu einer Vergrößerung der Impulsunschärfe führen. Folglich werden große Elektronenimpulse wahrscheinlicher, was der Zunahme der kinetischen Energie entspricht.

Die Wahrscheinlichkeit, das 1s-Wasserstoffelektron in einer Kugelschale $dV_r = 4\pi r^2 dr$ des Radius r und der verschwindenden Dicke dr aufzufinden, beträgt $\psi_{1s}^2 dV_r = \psi_{1s}^2 4\pi r^2 dr$. Die »radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit« (»radiale Elektronendichte«) des 1s-Elektrons ergibt sich demnach zu $\psi_{1s}^2 4\pi r^2$. Sie nimmt, wie aus der graphischen Darstellung dieser Funktion unmittelbar folgt (Abb. 10.14c), mit wachsendem Abstand r vom Wasserstoffatomkern erst rasch zu, dann wieder ab. Das Maximum der Elektronendichte liegt genau beim Radius r_B der alten Bohr'schen Elektronengrundbahn. Während sich aber das Elektron nach der Bohr'schen Vorstellung ausschließlich auf einer Kreisbahn im Abstand r_B aufhält, ist das Elektron nach den neuen atomistischen Vorstellungen auch auf Schalen kleineren und größeren Durchmessers anzutreffen, allerdings mit geringerer Wahrscheinlichkeit.

Der Sachverhalt, dass die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit des 1s-Wasserstoffelektrons zum Unterschied von der volumenelementbezogenen Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein Wahrscheinlichkeitsmaximum aufweist, ist in Abb. 10.16, welche einen in lauter gleich große Volumenelemente eingeteilten Querschnitt durch das Wasserstoffatom wiedergibt, veranschaulicht. Die Dichte der Punktierung entspricht hierbei der Elektronendichte im betreffenden Volumenelement. Sie nimmt forderungsgemäß (10.2) mit zunehmendem Abstand vom Atommittelpunkt ab. Demgegenüber durchläuft die Elektronendichte pro Kugelschalenring ein Maximum (1. Schale: 8, 2. Schale: 18, 3. Schale: 20, 4. Schale 14 Punkte).

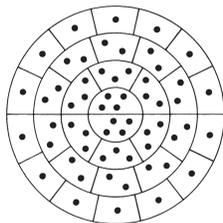


Abb. 10.16 Veranschaulichung der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit pro Volumeneinheit und pro Kugelschale.

Atomorbitale als Elektronenaufenthaltsraum. Ganz allgemein kommt dem Elektron in den verschiedenen ns -Orbitalen (exakter: »Atomorbitalen« AO) des Wasserstoffatoms (n = Hauptquantenzahl) eine kugelsymmetrische Wahrscheinlichkeitsverteilung zu, d. h. die Elektronendichte ist in Zonen gleichen Abstands r vom Kern jeweils gleich (sphärische Gestalt der ns -Elektronenladungswolken). Zum Unterschied vom Wasserstoffelektron im 1s-Grundzustand ($n = 1$) enthält die Dichteverteilung eines ns -Elektrons im angeregten Wasserstoff ($n > 1$) jedoch jeweils $n - 1$ Kugelschalen, auf denen die Elektronendichte gleich null ist (»Knotenflächen«, s. hierzu folgendes Unterkapitel).

So nimmt etwa die volumenelementbezogene Aufenthaltswahrscheinlichkeit ψ_{2s}^2 des 2s-Wasserstoffelektrons mit zunehmendem Abstand r vom Proton zunächst rasch bis auf den Wert null (beim Abstand $2r_B$) ab, dann rasch zu und schließlich wieder ab (Abb. 10.14c). Die radiale Elektronendichte $\psi_{2s}^2 4\pi r^2$ des 2s-Wasserstoffelektrons (Abb. 10.17a) weist zwei Maxima – ein kleines inneres und ein größeres äußeres – auf (zwischen den Maxima geht – wie erwähnt – die

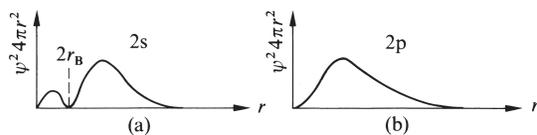


Abb. 10.17 Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit (a) eines 2s-, (b) eines 2p-Elektrons (bezüglich der p-Elektronendichte vgl. Text).

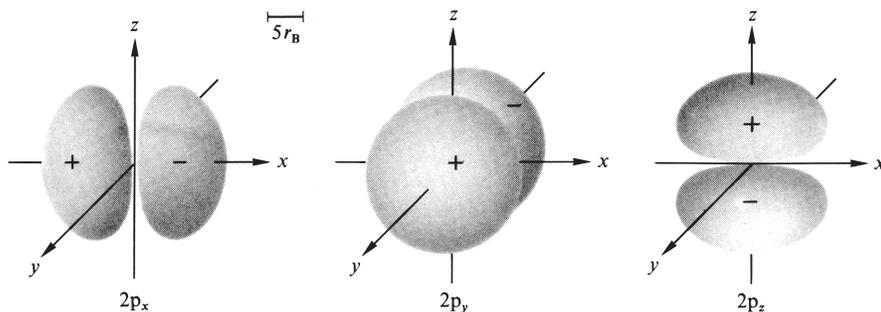


Abb. 10.18 Gestalt der drei axialsymmetrischen 2p-Orbitale (der 2p-Elektronenladungswolken) des Wasserstoffatoms (vgl. das bei Abb. 10.14b Gesagte).

Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit im Abstand $2r_B$ auf null zurück). Der Radius des äußeren Dichtemaximums ist dabei etwas größer als der Radius der von Bohr für $n = 2$ berechneten Kreisbahn ($4r_B$). Innerhalb des Bereichs geringer Elektronendichte beträgt die gesamte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons nur 5.4 %, außerhalb 94.6 %. Ganz allgemein weist die radiale Dichte eines ns -Elektrons $n - 1$ von innen nach außen wachsende Maxima auf (vgl. Abb. 10.14c, 10.17a, 10.20a), zwischen denen $n - 1$ Nullstellen liegen. Dabei hält sich das Elektron im Wesentlichen außerhalb des äußersten Minimums auf.

Zum Unterschied von der kugelsymmetrischen Dichteverteilung des Wasserstoffelektrons in den verschiedenen ns -Zuständen weist das Elektron in jedem der drei möglichen np -Orbitale einer bestimmten Hauptschale $n > 1$ des angeregten Wasserstoffatoms nur eine axialsymmetrische Wahrscheinlichkeitsverteilung auf. Die Gestalt der drei 2p-Elektronenladungswolken gleicht dabei Hantelformen, die nach den drei Raumkoordinaten x , y bzw. z ausgerichtet sind und daher als p_x -, p_y - bzw. p_z -Orbital bezeichnet werden (Abb. 10.18). Die Elektronenwahrscheinlichkeitsverteilung ist in allen Hantelhälften der drei np -Zustände gleich. Das Maximum der volumenelementbezogenen $2p_x$ -, $2p_y$ - bzw. $2p_z$ -Elektronendichte liegt auf der betreffenden x -, y - bzw. z -Symmetrieachse beiderseits des Wasserstoffkerns im gleichen Abstand (im Falle des 2p-Elektrons bei ca. ± 5 atomaren Einheiten $\approx 2.6 \text{ \AA}$). Ausgehend hiervon verringert sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit nach allen Richtungen unter Wahrung der Axialsymmetrie (jedoch nicht der Kugelsymmetrie).

Ähnlich wie im Falle des Wasserstoffelektrons in ns -Zuständen weist auch die Dichteverteilung des Elektrons in einem np_x -, np_y - bzw. np_z -Wasserstoffatomzustand $n - 1$ Knotenflächen auf. Eine dieser Knotenflächen ist allerdings eben und verläuft zu der im Orbital-Index angegebenen Achse senkrecht durch den Atommittelpunkt; $n - 2$ Knotenflächen (also null im Falle der 2p-, eine im Falle der 3p-Orbitale usw.) liegen wie im Falle der ns -Zustände ($n > 1$) konzentrisch zum Atommittelpunkt (vgl. z. B. Abb. 10.17b, 10.20b, 10.22).

Wegen der axialsymmetrischen Wahrscheinlichkeitsverteilung eines p-Elektrons ist die Elektronendichte auf Kugelschalen mit dem Radius r nicht an allen Orten gleich groß. Nun kommt aber einem Wasserstoffelektron im p_x -, p_y - sowie p_z -Atomorbital einer bestimmten Hauptquantenzahl jeweils gleiche Energie zu. Es besetzt demzufolge die drei »energieentarteten« p-Zustän-

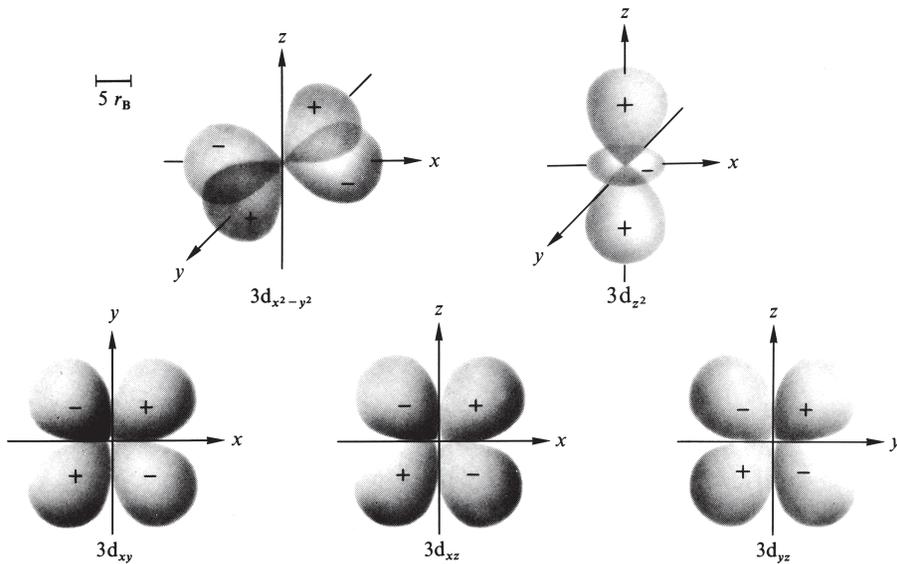


Abb. 10.19 Gestalt der fünf 3d-Orbitale (der 3d-Elektronenladungswolken) des Wasserstoffatoms (vgl. das bei Abb. 10.14b Gesagte).

de mit gleicher Wahrscheinlichkeit. Da bei der Addition der Dichteverteilung $\psi_{p_x}^2 + \psi_{p_y}^2 + \psi_{p_z}^2$ des Wasserstoffelektrons im p_x -, p_y - und p_z -Zustand eine sphärische Gesamtelektronendichteverteilung resultiert, erscheint auch ein angeregtes Wasserstoffatom mit einem np -Elektron als kugelförmiges Teilchen.

Von den fünf möglichen nd -Orbitalen einer bestimmten Hauptschale $n > 2$ des angeregten Wasserstoffatoms haben vier d-Orbitale (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$) eine rosettenförmige Gestalt, während ein d-Orbital (d_{z^2}) einem hantelförmigen Gebilde gleicht, das von einem ringförmigen Wulst umgeben ist. Zur Gestalt der fünf 3d-Elektronenladungswolken vgl. Abb. 10.19⁶. Die Elektronenwahrscheinlichkeitsverteilung ist in allen Rosettenteilen der Orbitale gleichartig und z. B. im Falle der 3d-Orbitale mit der Dichteverteilung der 2p-Orbitale vergleichbar. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung des d_{z^2} -Elektrons ist bezüglich der z -Achse axialsymmetrisch.

Wie im Falle des Wasserstoffelektrons in ns - und np -Zuständen weist die Dichteverteilung des Elektrons in einem nd -Wasserstoffatomzustand wiederum $n - 1$ Knotenflächen auf. Zwei dieser Knotenflächen sind im Falle des d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitals eben und verlaufen zu den im Orbital-Index genannten Achsen jeweils senkrecht durch den Atomkern. Auch das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital besitzt zwei durch den Kern verlaufende, jedoch auf der Winkelhalbierenden der x - und y -Achse senkrecht stehende Knotenebenen, während die entsprechenden beiden Knotenflächen des d_{z^2} -Orbitals nicht mehr eben sind, sondern zwei Kegelmäntel bilden, an deren gemeinsamer Spitze sich der Atomkern befindet. Zusätzlich zu den erwähnten Knotenflächen liegen $n - 3$ Knotenflächen (also null im Falle der 3d-, eine im Falle der 4d-Orbitale usw.) konzentrisch zum Atommittelpunkt (vgl. z. B. Abb. 10.20c).

Wie im Falle der p -Elektronen ändert sich auch im Falle der d -Elektronen die Dichte im Abstand r vom Kern von Ort zu Ort. Da jedoch einem Elektron in jedem d-Orbital eines Wasserstoffatoms gleiche Energie zukommt, hält es sich in den fünf d-Orbitalen mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf. Wieder resultiert bei der Addition der Elektronendichten der fünf d-Orbitale

⁶ Die andersartige Form des d_{z^2} -Orbitals im Vergleich mit dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital rührt daher, dass man die dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital (Rosette längs der x - und y -Achse) entsprechenden zwei Orbitale $d_{y^2-z^2}$ (Rosetten längs der y - und z -Achse) und $d_{x^2-z^2}$ (Rosette längs der x - und z -Achse) aus mathematischen Gründen kombiniert. Prinzipiell ließen sich die d-Orbitale auch in anderer Form repräsentieren, doch haben sich die in Abb. 10.19 dargestellten Gestalten allgemein eingebürgert.

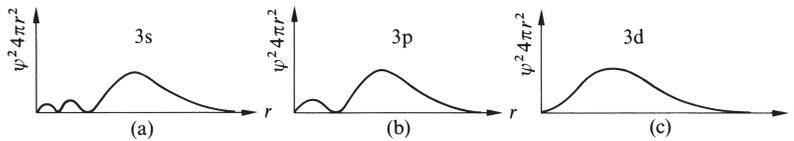


Abb. 10.20 Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit (a) eines 3s-, (b) eines 3p- und (c) eines 3d-Elektrons.

einer bestimmten Hauptquantenzahl eine sphärische Gesamtelektronendichteverteilung. Infolgedessen erscheint auch ein angeregtes Wasserstoffatom mit einem nd -Elektron als kugelförmiges Teilchen.

Wellenfunktionen des Wasserstoffelektrons

Wellencharakter des Elektrons. Nach dem auf S. 107 Besprochenen kommt einem Elektron sowohl Teilchen- als auch Wellencharakter zu. Während sich nun die durch das Quadrat von ψ gegebene Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit ψ^2 anschaulich deuten lässt, wenn man das Atom- (bzw. Molekül-) Elektron als Teilchen behandelt (s. oben), geht man zur Deutung der Funktion ψ besser vom Wellencharakter des Elektrons aus.

Um einen kleinen Anhaltspunkt für die Richtung der Gedankengänge zu geben, sei ein Beispiel erläutert, das mit dem hier zu behandelnden Problem in einem gewissen Zusammenhang steht. Regt man eine, an zwei Stellen eingespannte Saite zu einer stehenden Welle an, so schwingt diese Saite (Energieverluste durch Reibung seien ausgeschlossen) unendlich lange im gleichen Rhythmus weiter. Stehende Wellen (»stationäre Schwingungen«) solcher Art sind bei gegebener Saitenlänge l jedoch nur mit ganz bestimmten Frequenzen möglich. Die Wellenlängen λ_n besitzen bekanntlich die Werte $2l/n$ (also $2l, l, 2/3l, 1/2l, 2/5l, 1/3l$ usw.) entsprechend der Grundschwingung ($n = 1$) und den verschiedenen Oberschwingungen ($n = 2, 3, 4, 5, 6$, usw.) des betrachteten Systems. Je nachdem das Seil mit der einen oder anderen Frequenz schwingt, kommt ihm als schwingendes System ein bestimmter Energieinhalt zu. Um das System in die einzelnen Schwingungszustände zu überführen, müssen bestimmte »Energiequanten« zu- oder abgeführt werden.

Die Schwingungsamplitude ψ' in einer Entfernung x von der Einspannung der Saite ist (im Zeitpunkt maximaler Saitenauslenkung) durch die Wellenfunktion

$$\psi' \sim \sin(180 nx)$$

gegeben (x in l -Einheiten gemessen: x läuft also von 0 bis 1). Wie aus der graphischen Darstellung der für die Grundschwingung ($n = 1$) und die 1. Oberschwingung ($n = 2$) gültigen Funktionen $\psi'_1 \sim \sin(180x)$ und $\psi'_2 \sim \sin(360x)$ hervorgeht (s. Abb. 10.21), weist erstere Funktion im ganzen x -Bereich nur positive Werte, letztere Funktion im Bereich $x < 0.5$ positive und im Bereich $x > 0.5$ negative Schwingungsamplituden auf. Abgesehen von den Stellen, an denen die Saite eingespannt ist, wird im Falle von ψ'_1 (Grundschwingung) keine, im Falle von ψ'_2 eine Nullstelle (»Knotenpunkt«) bei $x = 0.5$ aufgefunden (die 2., 3., 4. Oberschwingung usw. weist 2, 3, 4 Knotenpunkte usw. auf).

Analoges wie für die Schwingungszustände der Saite als eines eindimensionalen Schwingungssystems gilt für die Schwingungszustände einer eingespannten Metallplatte als eines zwei-

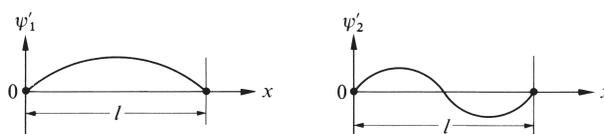


Abb. 10.21

dimensionalen Schwingungssystem. Damit ähneln die eindimensionale Saite und die schwingende zweidimensionale Metallplatte der dreidimensionalen Elektronenhülle des Wasserstoffatoms, die ebenfalls durch bestimmte Energiequanten in ganz bestimmte Energiezustände (Schwingungszustände) gebracht werden kann. Wie bei der schwingenden Saite und der schwingenden Platte lässt sich auch im Falle der »negativen Elektrizität« des Wasserstoffatoms eine stationäre »Grundschiwingung« und eine stationäre 1., 2., 3. usw. Oberschiwingung unterscheiden. Den (schwingungsfreien) Knotenpunkten der eindimensionalen und den schwingungsfreien Knotenlinien der zweidimensionalen Schwingungen entsprechen dabei schwingungsfreie Knotenflächen der dreidimensionalen Schwingungen (Knotenanzahl bei der Grundschiwingung = 0, bei der 1. Oberschiwingung = 1, bei der 2. Oberschiwingung = 2 usw.). Jeder Schwingungszustand des Wasserstoffelektrons lässt sich durch eine »Wellenfunktion« (»Orbital«, exakter: »Atomorbital« AO) ψ mathematisch erfassen. Sie hat an jedem Punkt des Wasserstoffatoms einen bestimmten endlichen, als Schwingungsamplitude deutbaren positiven oder – gegebenenfalls – negativen oder – an Stellen einer Knotenfläche – verschwindenden Wert, dessen stets positives Quadrat die weiter oben besprochene Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Wasserstoffelektrons am betreffenden Punkt ergibt.

Atomorbitale als Wellenfunktion. Die Wellenfunktion des Wasserstoffelektrons im Zustand der »Grundschiwingung« (1s-Zustand; keine Knotenfläche) lautet:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-r} \quad (10.4)$$

(r = Abstand des Elektrons vom Wasserstoffkern in atomaren Einheiten r_B). Sie ist in Abb. 10.14a graphisch dargestellt. Die sphärische Symmetrie der Funktion (10.4) kommt besonders gut in der Darstellungsweise der Abb. 10.22 (erste Reihe) zum Ausdruck, in welcher die wiedergegebene kreisförmige Konturlinie eine Linie gleichen ψ_{1s} -Wertes repräsentiert. Durch Rotation dieser Konturlinie um den Kreismittelpunkt entsteht eine kugelförmige Konturfläche konstanten ψ_{1s} -Wertes (Abb. 10.15b), welche die 1s-Schwingungsform (Gestalt des 1s-Orbitals) veranschaulicht. Zweckmäßigerweise wählt man die Knotenfläche so, dass sich das 1s-Elektron innerhalb der Fläche zu einem hohen Prozentsatz (z. B. 99 %) aufhält. Das in den Kreis der Abb. 10.22 (erste Reihe) bzw. in die Kugelschale der Abb. 10.15b eingezeichnete Pluszeichen bringt zum Ausdruck, dass die ψ -Werte des 1s-Orbitals im gesamten Funktionsbereich positiv sind.

Führt man dem Wasserstoffatom im Grundzustand (Hauptquantenzahl $n = 1$) Energie zu, so geht es in den durch $n = 2$ charakterisierten Zustand der »1. Oberschiwingung« (eine Knotenfläche) über. Es hat in diesem Zustand die Möglichkeiten zu zwei verschiedenen, als 2s- und 2p-Zustände bezeichneten Schwingungsformen (vgl. Konturliniendiagramm Abb. 10.22 (zweite Reihe) sowie Gestalt des p_x -, p_y - und p_z -Orbitals: Abb. 10.18). Sowohl das 2s- als auch jedes der drei 2p-Orbitale weist jeweils einen Bereich mit positiven und negativen Schwingungsamplituden auf. Beide Bereiche sind im ersten Fall durch eine sphärische, in den letzten Fällen durch eine ebene Knotenfläche voneinander getrennt.

Noch größere Energiezufuhr zum Wasserstoffatom bedingt die Ausbildung der durch $n = 3$ charakterisierten »2. Oberschiwingung« (zwei Knotenflächen). Hier lassen sich drei verschiedene, als 3s-, 3p- und 3d-Zustände bezeichnete Schwingungsformen unterscheiden (vgl. Konturliniendiagramm Abb. 10.22 (dritte Reihe) sowie Gestalt der d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -, $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitale: Abb. 10.19). Im Zustand der »3. Oberschiwingung« ($n = 4$) der Wasserstoffelektronenhülle lassen sich vier als 4s-, 4p-, 4d- und 4f-Zustände bezeichnete Schwingungsmöglichkeiten unterscheiden (jeweils drei Knotenflächen). Bezüglich der Gestalt der f-Orbitale vgl. Lehrbücher der theoretischen Chemie.

Wie aus den maßstabgerechten Konturliniendiagrammen (Abb. 10.22) hervorgeht, bestimmt die Hauptquantenzahl n ($= 1, 2, 3$) die Größe, die Nebenquantenzahl l ($= 0, 1, 2$ entsprechend s, p, d) die Gestalt des betreffenden Orbitals.

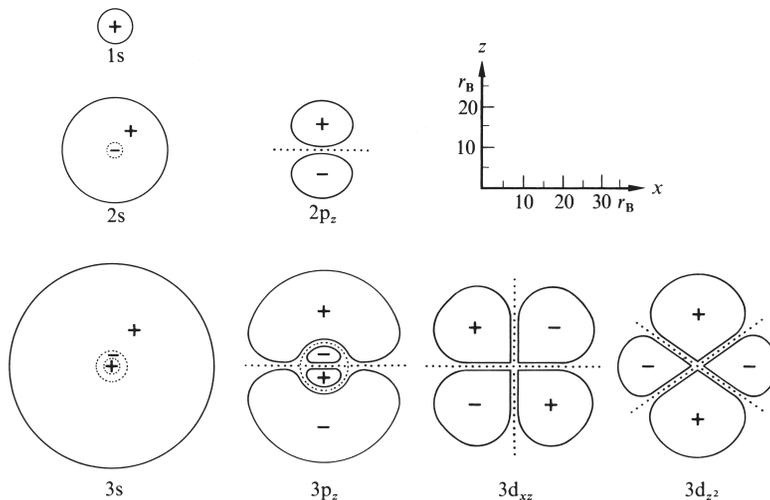


Abb. 10.22 Maßstäbliche Konturliniendiagramme der $1s$ -, $2s$ -, $2p_z$ -, $3s$ -, $3p_z$ -, $3d_{xz}$ -, $3d_{z^2}$ -Atomorbitale des Wasserstoffs (wiedergegeben sind jeweils die 99% Konturen; die punktierten Linien repräsentieren Knotenflächen der betreffenden Orbitale).

2.1.2 Atome mit mehreren Elektronen

Die korrekte Wellenfunktion für Atome mit mehreren Elektronen hängt von den jeweils drei Koordinaten aller Elektronen gleichzeitig ab (für die $1s$ -Wellenfunktion des Wasserstoffelektrons genügte demgegenüber bereits eine Koordinate, nämlich der Abstand r ; vgl. S. 361). Genau genommen lässt sich deshalb das Orbitalkonzept nicht auf Mehrelektronensysteme übertragen (Orbitale stellen definitionsgemäß Einzelelektronenwellenfunktionen dar). Näherungsweise kann jedoch ein herausgegriffenes Elektron eines Mehrelektronenatoms so behandelt werden, als würde es sich in einem kugelsymmetrischen Feld des positiven Kerns und der negativen Ladungswolke der übrigen Elektronen bewegen, wobei die Bewegungsdetails der übrigen Elektronen ohne Einfluss auf die Bewegung des betreffenden Elektrons sind (»Modell des unabhängigen Elektrons«, »Einelektronen-Näherung«). Die Mehrelektronenwellenfunktion ergibt sich dann näherungsweise als Produkt $\psi_1 \psi_2 \psi_3 \dots$ (so genanntes »Hartree-Fock-Produkt«) aller Einzelelektronenfunktionen $\psi_1, \psi_2, \psi_3 \dots$ (s. unten).

Nach dem von Wolfgang Pauli (1900–1958) aufgefundenen Antisymmetrie-Prinzip (»Pauli-Prinzip«, S. 102, 379) sind nur solche Mehrelektronenfunktionen erlaubt, die bei Vertauschung der Koordinaten zweier beliebiger Elektronen ihren Betrag beibehalten, aber ihr Vorzeichen umkehren. Daher genügt nicht ein einziges Hartree-Fock-Produkt; denn dieses verhält sich immer symmetrisch bezüglich eines Koordinatentauschs. Man benötigt eine Summe von Hartree-Fock-Produkten, einschließlich der Elektronenspinfunktionen mit geeignet gewählten positiven und negativen Vorzeichen. Hierbei werden die Einzelelektronenfunktionen in geschickter Weise so gewählt, dass sich die antisymmetrisierte Hartree-Fock-Produktfunktion der korrekten Mehrelektronenfunktion optimal anpasst (vgl. S. 370). Den Fehler, den man macht, weil das zur Beschreibung von Mehrelektronensystemen benutzte Einelektronenmodell Details der Elektronenbewegung nicht berücksichtigt, nennt man den »Korrelationsfehler« und den hiermit verknüpften Energiefehler die »Korrelationsenergie«.

Im Rahmen dieser Näherung kommt den ns -, np -, nd - und nf -Orbitalen von Atomen der Ordnungszahl > 1 die gleiche Gestalt wie den entsprechenden Orbitalen des Wasserstoffatoms (s. oben) zu. Ihre Größe unterscheidet sich jedoch. Des weiteren sind in Atomen mit mehreren Elektronen – anders als in solchen mit nur einem Elektron (z. B. H, He^+ , Li^{2+} usw.) – die Nebenschalen einer Hauptschale nicht mehr energieentartet. Auch hängt der Energiegehalt ei-

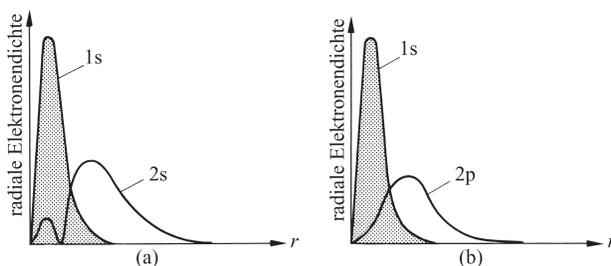


Abb. 10.23 Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen in 1s-, 2s-, und 2p-Atomorbitalen des Wasserstoffatoms.

nes Elektrons in einem bestimmten Atomorbital wesentlich von der Zahl und Art der übrigen Elektronen des Atoms ab. Denn letztere schirmen die positive Ladung des Atomkerns mehr oder weniger gut ab (S. 100) und mindern damit die für den Energiegehalt des betrachteten Elektrons u. a. mitverantwortliche elektrostatische Kernanziehung. So durchdringt etwa die Ladungswolke des äußeren 2s-Elektrons des Lithiumatoms (Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^1$) nur zum Teil die Ladungswolke der beiden 1s-Atomelektronen (vgl. Abb. 10.15c, S. 361): Die 1s-Elektronen schirmen deshalb die drei positiven Kernladungen des Lithiums gegenüber dem 2s-Elektron erheblich ab. Der Energiegehalt eines 2s-Elektrons in einem Lithiumatom ist damit um vieles kleiner als der Energiegehalt eines 2s-Elektrons in einem Lithiumkation Li^{2+} mit fehlenden 1s-Elektronen.

Weniger als eine 2s- durchdringt eine 2p-Elektronenladungswolke die Ladungswolke eines 1s-Elektrons (Abb. 10.23). Als Folge hiervon ist ein 2p-Elektron (allgemein np -Elektron) schwächer als ein 2s-Elektron (allgemein ns -Elektron) an den Kern eines Atoms mit mehreren Elektronen gebunden. Einem angeregten Lithiumatom der Elektronenkonfiguration $1s^2 2p^1$ kommt deshalb ein um 745 kJ mol^{-1} größerer Energiegehalt als einem Lithiumatom im Grundzustand ($1s^2 2s^1$) zu. Noch weniger »durchdringend« als eine p-Elektronenladungswolke wirkt eine d- und insbesondere eine f-Elektronenladungswolke. Folglich wird ein Elektron vorgegebener Hauptquantenzahl n in der Reihe s-, p-, d-, f-Elektron zunehmend stärker durch die anderen Atomelektronen abgeschirmt.

Bezüglich eines Elektrons e der Hauptquantenzahl n und Nebenquantenzahl l ($= 1, 2, 3 \dots$, entsprechend s, p, d, ...) wird die Kernladung in guter Näherung nur durch Elektronen e' kleinerer bzw. gleicher Hauptquantenzahl abgeschirmt ($n' \leq n$). Bei gleicher Hauptquantenzahl ($n' = n$) wirken überdies nur Elektronen kleinerer bzw. gleicher Nebenquantenzahl ($l' \leq l$). Elektronen im gleichen Zustand ($n' = n; l' = l$) verringern die Kernladung jeweils um ca. $\frac{1}{2}$ Ladungseinheit. Elektronen in anderen Zuständen ($n' < n$ und/oder $l' < l$) bewirken meist eine mehr oder minder vollständige Abschirmung einer Kernladung pro Elektron (vgl. Lehrbücher der theoretischen Chemie).

Die Atome lassen sich in der Reihenfolge wachsender Ordnungszahlen aus Kernen und Elektronen dadurch aufbauen, dass man unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips sowie der 1. Hund'schen Regel das jeweils neu hinzukommende Elektron in dasjenige wasserstoffähnliche Atomorbital einfügt, in welchem es den niedrigsten Energiegehalt aufweist. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass sich mit dem »Einbau« jedes weiteren Elektrons die Energien der übrigen Atomelektronen ändern, was in einigen wenigen Fällen sogar einen Elektronenumbau zur Folge hat. So kommt etwa dem Vanadium die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$, dem im Periodensystem nachfolgenden Chrom aber die Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ zu. Beim Übergang vom Vanadium zum Chrom führt mithin der weitere Einbau eines 3d-Elektrons gleichzeitig zu einem Wechsel eines Elektrons aus dem 4s- in den 3d-Zustand. Bezüglich weiterer Einzelheiten des »Aufbauprinzips der Atome« vgl. S. 327, 1528, 2227.

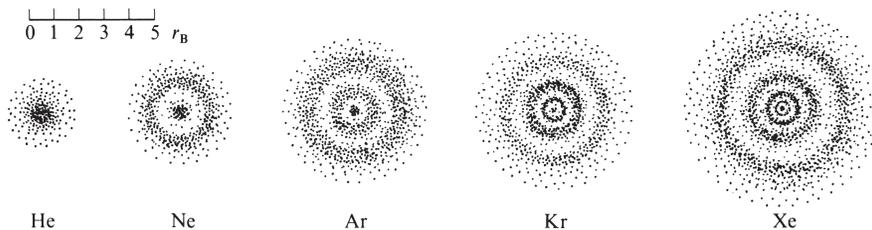


Abb. 10.24 Bildliche Wiedergabe der Dichte der Elektronen in den Atomen der Edelgase ($r_B = 0.529 \text{ \AA}$).

Jedes Elektron eines Atoms mit mehreren Elektronen lässt sich in guter Näherung (s. unten) durch eine Wellenfunktion beschreiben, deren Quadrat die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung (Dichteverteilung) des betreffenden Elektrons liefert. Die Dichteverteilung aller Elektronen eines beliebigen Atoms kann dann als Summe der Dichteverteilung der einzelnen Atom-elektronen dargestellt werden. Wie im Falle des Wasserstoffatoms im Grund- bzw. angeregten Zustand ergibt sich hierbei in jedem Falle eine kugelsymmetrische Elektronendichteverteilung. Letztere weist sphärische Dichtemaxima auf, deren Zahl der Anzahl von Hauptschalen entspricht, die im betreffenden Atom mit Elektronen besetzt sind (vgl. Abb. 10.24). Bezüglich des – experimentell nachweisbaren – schalenartigen Aufbaus der Elektronenhülle kommen mithin das alte und das neue Atommodell zu entsprechenden Ergebnissen. Während jedoch nach den Bohr'schen Vorstellungen jedes Elektron eines Mehrelektronenatoms einer bestimmten Schale zugeordnet wird, auf der es ausschließlich anzutreffen ist, hält sich das betreffende Elektron nach den neuen atomistischen Vorstellungen im gesamten Raum um den Atomkern auf. Damit trägt es gleichzeitig zur Dichte aller sphärischen Elektronendichtemaxima eines Atoms bei.

Die bereits mehrfach erwähnten Wellenfunktionen der Atomelektronen stellen Lösungen der – in ihrer mathematischen Form hier nicht näher behandelten – »Schrödinger-Gleichung« dar:

$$H\psi = E\psi$$

(H = Hamilton-Operator, ψ = Wellenfunktion, E = der zu ψ gehörende Energiewert (»Eigenwert«); vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie). Anders als für Einelektronensysteme (H , He^+ , Li^{++}) ist für Mehrelektronensysteme (z. B. He, Li, Be) eine Lösung dieser Gleichung in geschlossener Form grundsätzlich unmöglich. Eine »exakte« Lösung der Schrödinger-Gleichung, d. h. die Bestimmung der exakten Wellenfunktion eines Mehrelektronensystems ist für beliebig komplizierte atomare oder molekulare Systeme aber ebenso zugänglich wie die »exakte« Lösung etwa der Gleichung $x = \sqrt{2}$, nämlich durch eine konvergente Entwicklung in eine unendliche Reihe. Allerdings erfordert die angesprochene Lösung schon im Falle einfacher Probleme einen enormen rechnerischen und damit auch finanziellen Aufwand. In allen Fällen, in denen dieser Aufwand nicht gescheut wurde, konnten theoretische Ergebnisse erzielt werden, die ohne eine einzige Ausnahme mit den experimentellen Ergebnissen völlig übereinstimmen.

Durch geeignete Methoden (z. B. »Hartree-Fock-Näherung« der Wellenfunktion für Atome mit mehreren Elektronen) lassen sich zudem Näherungswellenfunktionen errechnen, aus welchen etwa Elektronendichteverteilungen folgen, die mit experimentell durch Röntgen- und Elektronenbeugungsmessungen ermittelten Dichteverteilungen in dem betreffenden Atom (oder Molekül) gut übereinstimmen (vgl. etwa Abb. 10.25). Von großer Hilfe ist hierbei ein theoretisch begründeter Satz (Variationsprinzip), wonach keine, versuchsweise für ein Mehrelektronensystem verwendete und in die Schrödinger-Gleichung eingesetzte Wellenfunktion eine niedrigere Energie der Atom- bzw. Molekülelektronen ergeben kann, als der exakten Energie des Systems entspricht. Führen damit versuchsweise eingeführte Wellenfunktionen nach vorgenommenen Änderungen zu niedrigeren Energiewerten, so entsprechen sie in besserem Maße den exakten Wellenfunktionen, sind also besser angepasst. Die Anpassung der Wellenfunktionen kann z. B.

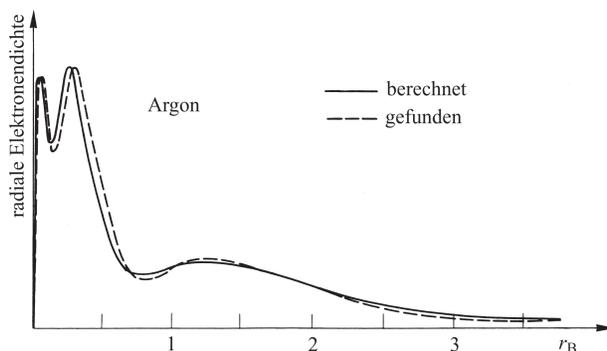


Abb. 10.25 Berechnete und gefundene radiale Elektronendichte in Argonatomen ($r_B = 0.529 \text{ \AA}$).

dadurch erfolgen, dass man in die Funktion einen Parameter einführt und mathematisch das Funktionsminimum in Abhängigkeit von der Energie aufsucht.

Im Falle der »self-consistent field (SCF-) Methode« (»Methode des selbstkonsistenten Feldes«, »Hartree-Fock-Methode«) verfährt man im Einzelnen zur Anpassung der Atomelektronenwellenfunktionen etwa wie folgt: Man nimmt für $n - 1$ der n Atomelektronen plausible Wellenfunktionen an, berechnet mit ihrer Hilfe die sphärische Feldwirkung der $n - 1$ Elektronen und bestimmt über die Schrödinger-Gleichung unter Berücksichtigung der Feldwirkung des Atomkerns und der $n - 1$ Elektronen die Wellenfunktion des n -ten Elektrons. Dann greift man ein anderes Elektron heraus und bestimmt dessen Wellenfunktion unter Berücksichtigung eines »verbesserten« Feldes (berechnet aus $n - 2$ angenommener Wellenfunktionen und der erhaltenen Wellenfunktion für das n -te Elektron). Nachdem auf diese Weise für jedes Atomelektron die Wellenfunktion verbessert wurde, beginnt der Zyklus erneut. Es folgen so viele Zyklen bis die Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen bei einem zusätzlichen Zyklus keine Änderung mehr erfahren und somit selbstkonsistent geworden sind.

2.1.3 Mehratomige Systeme (Moleküle)

Ein einfaches, auf W. Heitler und F. London (1927) zurückgehendes und von J. C. Slater sowie L. Pauling weiterentwickeltes Näherungsverfahren (Valenzstruktur-Methode bzw. -Theorie, Valence-Bond- (VB-) Theorie, »Elektronenpaar-Theorie«, cf. [4]) behandelt Bindungselektronen in mehratomigen Systemen (Molekülen) ähnlich wie Atomelektronen, deren Gesamtwellenfunktion sich als Produkt der mit Elektronen besetzten Atomorbitale ergibt (s. oben). Das Verfahren sei nachfolgend anhand des Wasserstoffmoleküls erläutert.

Wasserstoffmolekül. In zwei weit voneinander entfernten Wasserstoffatomen H und H' besetzt ein Elektron (Elektron (1)) das s-Atomorbital (exakter: $1s$ Atomorbital) ψ_s des einen, das andere Elektron (Elektron (2)) das s' -Atomorbital $\psi_{s'}$ des anderen Wasserstoffatoms. Die Zweielektronenwellenfunktion des Atomsystems ergibt sich dann als Produkt $\psi_s(1) \psi_{s'}(2)$ der elektronenbesetzten s-Orbitale. Sind die Wasserstoffatome andererseits wie im Wasserstoffmolekül nahe benachbart, so kommt es im Sinne des auf S. 142 Besprochenen dadurch zu einer kovalenten chemischen Bindung zwischen den H-Atomen, dass sich die Bindungspartner gemeinsam in ein Elektronenpaar teilen. Mit anderen Worten besetzt das Elektron (1) bzw. (2) nunmehr nicht länger ausschließlich das Orbital ψ_s bzw. $\psi_{s'}$, sondern mit gleicher Wahrscheinlichkeit zusätzlich das Orbital $\psi_{s'}$ bzw. ψ_s . Dies lässt sich durch die Zweielektronenwellenfunktion

$$\psi_{\text{kov}} = \psi_s(1) \psi_{s'}(2) + \psi_s(2) \psi_{s'}(1)$$

zum Ausdruck bringen. Einsetzen von ψ_{kov} in die Schrödinger-Gleichung liefert bei Berücksichtigung der Wirkung effektiver Kernladungen (Abschirmung der Kernladung durch das an-

dere Elektron) für den Bindungsabstand von 0.743 \AA ein Energieminimum von -365 kJ mol^{-1} (experimentelle Werte: 0.742 \AA , -458 kJ mol^{-1}). Die Wellenfunktion (»Bindungsorbital«) des Wasserstoffmoleküls lässt sich durch zusätzliche Berücksichtigung von Ionen- neben Kovalenzstrukturen im Rahmen der Resonanz (S. 1025)



d. h. von Funktionen, die wie $\psi_s(1) \psi_s(2)$ bzw. $\psi_{s'}(1) \psi_{s'}(2)$ die Besetzung des s-Orbitals von H bzw. H' mit zwei Elektronen zum Ausdruck bringen, weiter verbessern:

$$\psi = \psi_{\text{kov}} + \lambda \psi_{\text{ion}} \quad \text{mit} \quad \psi_{\text{ion}} = \psi_s(1) \psi_s(2) + \psi_{s'}(1) \psi_{s'}(2)$$

(λ , das Gewicht der Ionengrenzstruktur an der Mesomerie beträgt ca. 0.25). Berücksichtigt man schließlich noch die Elektronenkorrelation (s. oben) und verwendet »verbesserte« s-Wellenfunktionen (vgl. S. 380), so liefert die Rechnung fast exakt die experimentell gefundenen Werte für die Bindungslänge und -energie. Eine Bindung zwischen den Wasserstoffatomen tritt aber in jedem Falle nur dann ein, d. h. eine negative Bindungsenergie wird nur dann erhalten, falls die beiden Elektronen entgegengesetzten Spin haben (»Paaren von Elektronen«).

Andere Moleküle. In entsprechender Weise wie die s-Elektronen halb-besetzter s-Orbitale (s. oben) bilden die p-Elektronen halbbesetzter p-Orbitale zweier Hauptgruppenelemente Zweielektronenbindungen. Die »Bindungsorbitale« können hierbei vom σ - oder π -Typ sein, auch können mehrere Elektronenpaare den Zusammenhalt der Bindungspartner verursachen. Tatsächlich wurde das Bindungsmodell der Elektronenpaarung (VB-Methode) stillschweigend vielen Ausführungen in Kapitel IV zugrunde gelegt.

2.1.4 Relativistische Effekte

Im Zusammenhang mit der Besprechung von Trends einiger Eigenschaften der Hauptgruppenelemente (S. 330) wurde verdeutlicht, dass die Eigenschaftsänderungen dieser Elemente in freiem oder gebundenem Zustande beim Fortschreiten von einem zum nächsten Element innerhalb der einzelnen Perioden und Gruppen jeweils den gleichen Gang aufweisen. Bei den schweren Hauptgruppenelementen Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra (Ordnungszahlen 81–88) beobachtet man jedoch vielfach Eigenschaften (Metallcharakter, Wertigkeit, Ionisierungsenergie, Elektronenaffinität, Atom- und Ionenradien, Bindungsenergien, -längen und -winkel, Farben der Elemente und ihrer Verbindungen), die nicht dem erwarteten Eigenschaftsgang entsprechen (vgl. etwa die Abb. 9.3). In analoger Weise unterscheiden sich die Eigenschaften der schweren Nebengruppenelemente Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg (Ordnungszahlen 72–80) zum Teil auffällig von denen der leichteren Gruppenhomologen (vgl. S. 1542f). Schließlich differieren die berechneten Energien der betreffenden Atome trotz Berücksichtigung der Korrelationsenergien deutlich von den tatsächlichen Energien. Entsprechendes gilt für Moleküle, welche die betreffenden Atome enthalten sowie – in geringerem bis sehr geringem Ausmaß – auch für »leichtere« Atome und Moleküle.

Die Eigenschaftsanomalien der schweren Elemente gehen in erster Linie auf relativistische Effekte der Elektronen zurück. Und zwar beobachtet man direkte relativistische Effekte insbesondere für Elektronen in s-Atomorbitalen und (abgeschwächt) p-Atomorbitalen (bzw. Molekülorbitalen mit s- und p-Orbitalbeteiligung; vgl. Unterabschnitt 2.2). Die überaus großen Geschwindigkeiten der s- und p-Elektronen in Kernnähe (s-Elektronen halten sich im Unterschied zu anderen Elektronen sogar an Stellen der Atomkerne auf) führen zu einer deutlichen relativistischen Erhöhung der s- und p-Elektronen-Massen (vgl. S. 18) und damit zu einer relativistischen Abnahme des mittleren Elektronen/Kern-Abstandes (»relativistische s- und p-Orbitalkontraktion«). Z. B. erreichen 1s-Elektronen des »Quecksilbers« im Mittel 58 % der Lichtgeschwindigkeit, entsprechend einer 20 %-igen Erhöhung ihrer Masse bzw.

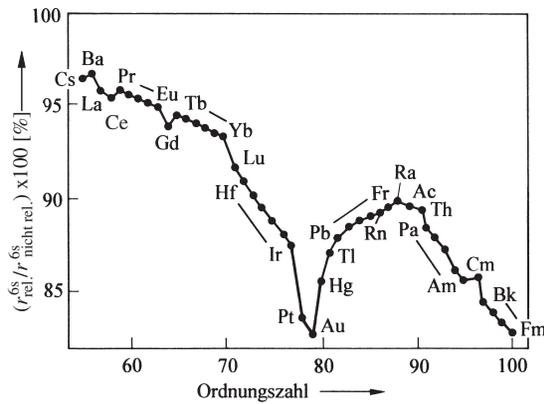


Abb. 10.26 Durch relativistische Effekte bedingte Kontraktion der 6s-Atomorbitale der Elemente Cs (Ordnungszahl 55) bis Fermium (Ordnungszahl 109) vom »mittleren nichtrelativistischen« Radius $r_{\text{nichtrel.}}$ (= 100%) zum »mittleren relativistischen« Radius $r_{\text{rel.}}$ (< 100%).

20%-igen Verkleinerung ihres mittleren Kernabstandes (mit der Elektronenmasse m_e wächst gemäß $E_{\text{kin}} = m_e v^2 / 2$ die kinetische Energie des Elektrons, was im Sinne der Ausführungen auf S. 360 (Abb. 10.13) und S. 381 eine »Schrumpfung« des betreffenden Atomorbitals bewirkt). Als Folge der relativistischen Radienkontraktion der Atome beobachtet man naturgemäß eine relativistische Bindungskontraktion der Moleküle, die annähernd proportional zu Z^2 (Z = Kernladung) ist.

Der mit einer Absenkung der Energie der s- und p-Orbitale (bzw. Molekülorbitale mit s- und p-Orbitalbeteiligung) verbundene Effekt ist naturgemäß in Atomen mit massenreichen (»schweren«) Kernen größer als in solchen mit massenarmen (»leichten«) Kernen. Relativistische Effekte in Valenzschalen nehmen etwa mit Z^2 zu und werden in der 6. Periode ($Z = 55\text{--}86$) ähnlich groß wie einige andere Schalenstruktureffekte (vgl. z. B. H-Brückenbindung). Wegen der gegenseitigen Elektronenabschirmung (S. 117) nimmt die relativistische Orbitalkontraktion allerdings nicht stetig mit steigender Kernladung der Atome zu. Z. B. wächst sie für 6s-Elektronen gemäß Abb. 10.26 von »Cäsium« (Ordnungszahl 55) zunächst bis zum »Gold« (Ordnungszahl 79), vermindert sich dann bis zum »Radium« (Ordnungszahl 88) und nimmt schließlich bis zum »Fermium« (Ordnungszahl 100) hin wieder zu (Unregelmäßigkeiten bei Ba, La, Ce, Gd, Cm). Die »Anomalie« des Golds rührt teilweise von der Überlappung der d-Orbitale der 5. mit den s-Orbitalen der 6. Periode her.

Weniger ausgeprägt als die Kontraktion der s- und p-Orbitale ist die der d- und f-Atomorbitale. Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in d- und f-Orbitalen in der Nähe der Atomkerne klein ist, werden die d- und f-Elektronen von den s- und p-Elektronen vor der Kernladung gut abgeschirmt (cf. [5]). Die relativistische Kontraktion der s- und p-Orbitale erhöht noch den Abschirmungseffekt der s- und p-Elektronen. Letzterer fällt stärker als der Effekt der relativistischen d- und f-Orbitalkontraktion ins Gewicht, sodass man bei schweren Elementen insgesamt als Folge indirekter relativistischer Effekte eine »relativistische d- und f-Orbitalexpansion« beobachtet.

Einige Beispiele mögen den Einfluss relativistischer Effekte auf die Eigenschaften der schweren Elemente sowie die Spin-Bahn-Kopplung verdeutlichen.

I. und II. Hauptgruppe. Die Ionisierungsenergien nehmen innerhalb der Elemente der Alkali- und Erdalkaligruppe (s^1 - bzw. s^2 -AußenElektronenkonfiguration) bis Cs bzw. Ba als Folge des wachsenden mittleren Abstands der s-Valenzelektronen vom Kern ab, dann beim Übergang zu Fr bzw. Ra als Folge der relativistischen s-Orbitalkontraktion wieder zu (Rb/Cs/Fr: 4.18/3.89/4.15 eV; Sr/Ba/Ra: 5.70/5.21/5.28 eV; vgl. Tafel III). Cäsium hat unter allen Atomsor-

ten die kleinste Ionisierungsenergie und zugleich den größten Atomradius. Da die Ionenradien der Alkali- und Erdalkalikationen M^+ und M^{2+} durch die (relativistisch weniger beeinflussten) p-Orbitale der zweitinnersten Hauptschale bestimmt werden, steigen diese stetig mit zunehmender Ordnungszahl der Gruppenelemente an (vgl. Anhang IV).

I. und II. Nebengruppe. Die Ionisierungsenergien nehmen innerhalb der Elemente der Kupfer- und Zinkgruppe (s^1 - bzw. s^2 -AußenElektronenkonfiguration) mit steigender Ordnungszahl als Folge des wachsenden Abstands der Valenzelektronen vom Kern und der (gegenläufigen) steigenden relativistischen s-Orbitalkontraktion zunächst ab, dann wieder zu (Cu/Ag/Au: 7.73/7.58/9.22 eV; Zn/Cd/Hg: 9.39/8.99/10.44 eV; vgl. Tafel IV). Wegen der in Richtung Cs/Ba \rightarrow Au/Hg stark zunehmenden Kernladungszahl sind die relativistischen Effekte bei letzterem Elementpaar viel deutlicher ausgeprägt als bei ersteren. So nimmt beim Übergang von der 5. zur 6. Periode im Falle der I. und II. Hauptgruppe (Rb \rightarrow Cs; Sr \rightarrow Ba) die Ionisierungsenergie noch ab (Zunahme erst für Cs \rightarrow Fr; Ba \rightarrow Ra), im Falle der I. und II. Nebengruppe (Ag \rightarrow Au; Cd \rightarrow Hg) bereits zu, wobei naturgemäß die Ionisierungsenergien von Ag, Au, Cd, Hg deutlich höher liegen als die von Rb, Cs, Sr, Ba. Hierbei sind wiederum die Elemente Au und Hg auffallend edler als die leichteren Homologen der I. und II. Nebengruppe, wogegen sich die in der gleichen Periode stehenden Elemente Cs und Ba unedler als ihre leichteren Homologen in der I. und II. Hauptgruppe verhalten. Wegen der erwähnten gegenläufigen Effekte (Schalenerhöhung, Orbitalkontraktion) vergrößert und verkleinert sich darüber hinaus der Atomradius von E (1.278/1.445/1.442 Å) beim Übergang von E = Cu über Ag nach Au, während die Dissoziationsenthalpie von E_2 in gleicher Richtung sinkt und wächst (194/159/221 kJ mol⁻¹). Auffallende Stabilität weist auch das mit Au₂ isoelektronische Hg₂²⁺-Ion auf, wogegen Cd₂²⁺ vergleichsweise instabil ist. Als Folge der hohen s-Orbitalkontraktion (Abb. 10.26) ist die Elektronenaffinität von Au (-2.31 eV) wesentlich größer als die von Cu und Ag (-1.23/-1.30 eV). Gold verhält sich demgemäß in mancher Beziehung »iodanalog« und bildet wie Iod mit Rb und Cs anionisches Au⁻. In analoger Weise verhält sich Hg »edelgasanalog« (gefüllte s-Unterschale) und ist anders als das feste Nachbarlement Au (starke Metallbindungen) flüssig (schwache Metallbindungen). Der der s-Orbitalkontraktion entgegengesetzte Effekt der d-Orbitalexpansion von Au zeigt sich in einer vergleichsweise niedrigen 2. Ionisierungsenergie (20.52 statt 21.48 eV bei Ag) und in der – bei Ag nur wenig ausgeprägten – Tendenz von Au zur Ausbildung höherer Wertigkeiten (insbesondere drei aber auch noch fünf).

III.–VIII. Nebengruppe. Wie an anderer Stelle noch ausführlich behandelt wird (S. 2229), führt die Zunahme der positiven Kernladung innerhalb der Reihe der Lanthanoide Ln (6. Periode; Ordnungszahlen 57–71; Füllung der 4f-Schale mit Elektronen) bzw. der Actinoide An (7. Periode; Ordnungszahlen 89–103; Füllung der 5f-Schale mit Elektronen) zu einer Verkleinerung der Ln³⁺- und An³⁺-Ionenradien als Folge der wachsenden Anziehung der 5sp- bzw. 6sp-Elektronen seitens der durch die f-Elektronen nur wenig abgeschirmten Kernprotonen, deren Zahl in gleicher Richtung zunimmt. Die relativistische s- und p-Orbitalkontraktion verstärkt hierbei die angesprochene Lanthanoid- bzw. Actinoidkontraktion (vgl. S. 2229). Der Effekt der relativistischen f-Orbitalexpansion, der sich naturgemäß bei den Actinoiden (größere Kernmasse) stärker als bei den Lanthanoiden (kleinere Kernmasse) auswirkt, zeigt sich u. a. in der – bei den Lanthanoiden nur wenig ausgeprägten – Tendenz der frühen Actinoide zur Ausbildung hoher Wertigkeiten (vier bei Th, fünf bei Pa, sechs bei U, sieben bei Np, Pu, Am; vgl. S. 2322). In analoger Weise ist die Tendenz der Nebengruppenelemente Hf bis Au zur Ausbildung hoher Oxidationsstufen aufgrund der relativistischen 5d-Orbitalexpansion größer als die der leichteren Homologen Zr bis Ag (vgl. S. 1542). Die Ln-Kontraktion bewirkt, dass der Atomradius des auf Ln folgenden Elements Hf (1.564 Å) sogar kleiner ist als der des leichteren Homologen Zr (1.590 Å). Hierbei heben sich die entgegengesetzt wirkenden relativistischen Effekte der s, p-Orbitalkontraktion und der d, f-Orbitalexpansion bei Hf – wie sich berechnen lässt – gerade auf. Bei den rechts von Hf stehenden Elementen wirken sich die radienvergrößernden Effekte stärker

als die radienverkleinernden Effekte aus, sodass die Atomradien von Nb und Ta gleich (1.47 Å), die von W, Re, Os, Ir, Hg größer als die der Gruppenhomologen sind (vgl. Tafel IV; die Radien von Pt und Au mit ihrem sehr starken relativistischen Kontraktionseffekt sind mit 1.37 Å bzw. 1.44 Å vergleichbar mit denen von Pd und Ag). Die d-Orbitalexpansion der späteren Elemente der 3. Übergangsreihe (Os, Ir, Pt, Au, Hg) ist u. a. auch der Grund für das besonders weiche Lewis-saure Verhalten dieser Elemente (vgl. S. 275).

III.–VIII. Hauptgruppe. Die relativistische s-Orbitalkontraktion zeigt sich bei den Elementen Tl bis Rn darin, dass das s-Valenzelektronenpaar chemisch vergleichsweise inert ist (Effekt des inertesten Elektronenpaares). Demgemäß existiert Thallium bevorzugt in der einwertigen, Blei bevorzugt in der zweiwertigen Form, während die zugehörigen leichteren Homologen bevorzugt drei- und vierwertig auftreten.

Spin-Bahn-Kopplungen. Die Elektronen in p-Orbitalen (Entsprechendes gilt für d- und f-Orbitale) teilen sich aufgrund der »relativistischen Spin-Bahn-Kopplung« in zwei Gruppen: Elektronen in stärker kontrahierten $p_{1/2}$ -Orbitalen mit der Spin-Bahn-Quantenzahl $j = 1 - s = 1 - 1/2 = 1/2$ (Fassungsvermögen: 2 Elektronen) und Elektronen in weniger stark kontrahierten $p_{3/2}$ -Orbitalen mit der Spin-Bahn-Quantenzahl $j = 1 + s = 1 + 1/2 = 3/2$ (Fassungsvermögen: 4 Elektronen; bezüglich der Spin-Bahn-Kopplung vgl. S. 104). Als Folge hiervon zeigt »Thallium« (Außenelektronenkonfiguration $6s^2 6p_{1/2}^1$ in mancher Beziehung »halogenähnliches«, »Blei« (Konfiguration $6s^2 6p_{1/2}^2$) »edelgasähnliches« und »Bismut« (Konfiguration $6s^2 6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^1$) »alkalimetallähnliches« Verhalten. So ist etwa die Elektronenaffinität von Thallium (-0.31 eV) nur unwesentlich kleiner als die von Blei (-0.36 eV), trotz seiner niedrigeren Kernladung, wogegen sie sich beim entsprechenden Übergang zwischen den leichteren Homologen In/Sn, Ga/Ge, Al/Si, B/C stark erhöht (vgl. Abb. 9.3). Auch weist die Ionisierungsenthalpie beim Übergang Tl/Pb/Bi (6.107/7.415/7.285 eV) bei Pb ein lokales Maximum auf, das im Falle der leichteren Homologen, für welche die relativistischen Effekte kleiner sind, nicht beobachtet wird (vgl. Abb. 9.3). Die Stabilität einer vollbesetzten $p_{1/2}$ -Unterschale zeigt sich schließlich darin, dass das Pb ($6s^2 6p_{1/2}^2$) wie die Edelgase in dichtester Packung kristallisiert (leichtere Homologe: Diamantgitter) und das Bi ($6s^2 6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^1$) einwertig, Po ($6s^2 6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^2$) zweiwertig aufzutreten imstande sind (offenbar bildet Rn ebenfalls höherwertige Kationen, vgl. S. 469).

2.2 Die Molekülorbitale (MO)

Strukturvorhersagen mit dem LCAO-Modell

Bezüglich ihres Baus unterscheiden sich Moleküle von den Atomen hauptsächlich nur dadurch, dass sie statt eines Atomkerns mehrere in eine »Wolke von Elektronen« eingebettete positive Kerne aufweisen, dass sich also ihre Elektronen nicht nur im Felde eines, sondern mehrerer positiver Zentren bewegen. Das vorstehend für Atome Besprochene lässt sich demgemäß im Wesentlichen auf die Moleküle übertragen. So wird etwa die bei der Bildung von Molekülen aus den zugehörigen Atomkernen und -elektronen gewonnene potentielle Coulomb-Energie E_{pot} wie im Falle der Bildung der Atome aus ihren geladenen Bestandteilen zur einen Hälfte in kinetische Energie E_{kin} der Elektronen umgewandelt und zur anderen Hälfte nach außen abgegeben (vgl. Virial-Theorem).

Beispielsweise wird bei der Vereinigung von 2 Protonen und 2 Elektronen zu einem Wasserstoffmolekül H_2 im Grundzustand ein potentieller Energiebetrag von -63.874 eV gewonnen, wobei die Hälfte (+31.937 eV) dem System als kinetische Energie verbleibt, während die andere Hälfte (-31.937 eV) freigesetzt wird. Letzterer Energiebetrag ist hierbei größer als der durch Vereinigung von 2 Protonen und 2 Elektronen zu zwei Wasserstoffatomen im Grundzustand erhältliche Energiebetrag von $2 \times (-13.595) = -27.190 \text{ eV}$. Die Differenz beider Be-

träge (-4.747 eV) stellt dann die bei der Vereinigung von zwei Atomen Wasserstoff zu einem Wasserstoffmolekül abgegebene chemische Bindungsenergie dar.

Wie im Falle der Atomelektronen lässt sich naturgemäß auch im Falle der Molekülelektronen nichts bestimmtes über deren Bahn aussagen. Es kann jedoch wieder eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Aufenthalt der einzelnen Elektronen angegeben werden, welche sich als Quadrat (ψ^2) von Elektronenwellenfunktionen (»Orbitalen«; exakter: »Molekülorbitalen«, MOs) ψ ergibt. Das heißt, ähnlich den Atomelektronen »besetzen« auch die Molekülelektronen einzelne Orbitale (hier: Molekülorbitale), in welchen ihnen jeweils ein ganz bestimmter Energiegehalt zukommt. Jedes Molekülorbital kann wiederum maximal 2 Elektronen entgegengesetzten Spins aufnehmen. Darüber hinaus ergibt sich im Rahmen der Einelektronen-Näherung die Mehrelektronenwellenfunktion als Produkt aller Einelektronenwellenfunktionen (vgl. S. 370). Wie nun in den nachfolgenden beiden Unterkapiteln anhand zwei- und mehratomiger Moleküle demonstriert sei, lassen sich die betreffenden Molekülorbitale, deren Kenntnis nicht nur die Berechnung von Elektronendichten, sondern u. a. auch von Elektronenenergien ermöglicht, in guter Näherung aus Atomorbitalen der am Molekülaufbau beteiligten Atome herleiten.

2.2.1 Zweiatomige Moleküle

Allgemeines

Vereinigung von Atomen zu zweiatomigen Molekülen. Nähert man zwei Atome (bzw. Atomgruppen) A und B einander, die eine stabile chemische Verbindung AB bilden, so nimmt der Energiegehalt des Systems A/B zunächst ab, dann – bei kleinen AB-Abständen – wieder zu. Als Beispiel ist in Abb. 10.27 der Energieverlauf der Bildung von Wasserstoffmolekülen H_2 beim absoluten Nullpunkt als Funktion des Abstandes zweier Wasserstoffatome H wiedergegeben. Der Gleichgewichtsabstand der Atomkerne im Molekül AB (im Falle von H_2 : $0.741\,66 \text{ \AA}$) ist durch das Energieminimum gegeben. Die bei der Annäherung der Atome A und B bis auf diesen Abstand freigesetzte Energie entspricht in Übereinstimmung mit dem Virial-Theorem (s. dort) der vom A/B-System aufgenommenen kinetischen Energie der Elektronen (und Kerne, s. unten) bzw. der Hälfte der bei der Atomvereinigung gewonnenen potentiellen Energie. Wollte man die Atomkerne einander noch über den Gleichgewichtsabstand im Molekül AB annähern, so müsste man dem A/B-System Energie zuführen, da sich im Zuge der Kernabstandsverkürzung die kinetische Energie der (auf einen kleineren Raum zusammengedrängten) Elektronen in weit stärkerem Maße erhöht, als sich die potentielle Energie erniedrigt. Bei sehr kleinen Kernabständen nimmt die potentielle Energie infolge der elektrostatischen Kernabstoßung sogar wieder zu. Umgekehrt erfordert die Trennung der Atomkerne des Moleküls AB wegen der starken Zunahme der potentiellen und der vergleichsweise geringeren Abnahme der kinetischen Systemenergie eine Energiezufuhr.

Ähnlich wie die Elektronen, so sind auch die Kerne eines zweiatomigen (bzw. mehratomigen) Moleküls im Grundzustand nicht in Ruhe: Selbst beim absoluten Nullpunkt (0 K) schwingen sie um ihre Gleichgewichtslage, sodass also nicht von einem bestimmten, sondern nur von einem durchschnittlichen Kernabstand gesprochen werden kann. Im Falle des Wasserstoffmoleküls können die Protonen etwa jeden Abstand unter der in der Energiekurve der Abb. 10.27 eingezeichneten ausgezogenen waagrechten Linie einnehmen. Die Mitte dieser Linie ($0.741\,66 \text{ \AA}$) repräsentiert dann den durchschnittlichen Kernabstand.

Man bezeichnet die besprochene Schwingung der Molekülkerne als »Nullpunktsschwingung« und die mit ihr verbundene Energie, d. h. der im Molekül selbst bei beliebig niedriger Temperatur verbleibende Rest an Schwingungsenergie als »Nullpunktsenergie«. Die Nullpunktsschwingung stellt eine nichtklassische Schwingung dar, für die kein klassisches Analogon existiert. Der Unterschied zwischen der klassischen und der Nullpunktsschwingung besteht insbesondere darin, dass bei ersterer die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der schwingenden Massen bei minimaler bzw. maximaler Auslenkung, bei letzterer aber in der Gleichgewichtslage am größten ist.

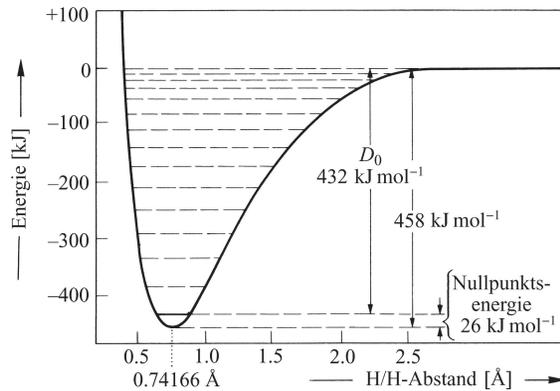


Abb. 10.27 Verlauf der Gesamtenergie der Bildung von Wasserstoffmolekülen H_2 als Funktion des Abstands zweier Wasserstoffatome ^1H (D_0 = experimentelle H_2 -Dissoziationsenergie bei 0 K; bei 25 °C beträgt letztere 436.22 kJ mol⁻¹).

Der Betrag E_0 der Nullpunktenergie ergibt sich für zweiatomige Moleküle AB zu:

$$E_0 = \frac{1}{2} h \cdot \nu_0$$

(ν_0 = Frequenz der Nullpunktsschwingung). Da zwei miteinander durch eine elastische Feder (= chemische Bindung) verknüpfte Kugeln (= Atome A und B) bekanntlich umso häufiger gegeneinander schwingen, je stärker die Federkraft und je leichter die Kugeln sind, kommt dem Wasserstoffmolekül $^1\text{H}_2$ (Diprotium), in welchem besonders leichte Atome relativ fest miteinander verbunden sind, eine vergleichsweise hohe Nullpunktenergie von 26.0 kJ mol⁻¹ zu (vgl. Abb. 10.27). Entsprechend der höheren Kernmasse des Dideuteriums und insbesondere des Dtritiums beträgt die Nullpunktenergie des Wasserstoffmoleküls $^2\text{H}_2$ bzw. $^3\text{H}_2$ nur 18.5 bzw. 15.2 kJ mol⁻¹ (vgl. Tab. 8.4). Da der Energieverlauf der $^1\text{H}_2$ -, $^2\text{H}_2$ - bzw. $^3\text{H}_2$ -Bildung aus ^1H -, ^2H - bzw. ^3H -Wasserstoffatomen jeweils in der gleichen Weise vom Wasserstoffkernabstand abhängt (Energeminimum: 458 kJ mol⁻¹), nimmt die experimentell messbare Dissoziationsenergie der Moleküle in der Reihe $^1\text{H}_2$, $^2\text{H}_2$, $^3\text{H}_2$ zu (436.2, 443.6, 447.2 kJ mol⁻¹ bei 298 K; vgl. Tab. 8.4).

Ähnlich wie nun die Elektronenhülle eines Atoms oder Moleküls durch Zufuhr bestimmter Energiemengen in angeregte Zustände übergeführt werden kann (vgl. S. 357), lässt sich auch das schwingende Kernsystem zwei- bzw. mehratomiger Moleküle durch Zufuhr geeigneter Energiequanten in verschieden angeregte Schwingungszustände versetzen (vgl. Schwingungsspektroskopie). So führt etwa ein Energiebetrag von 49.8 kJ mol⁻¹ das Molekül Diprotium $^1\text{H}_2$ in den ersten angeregten Schwingungszustand über (in Abb. 10.27 sind die angeregten Schwingungszustände von $^1\text{H}_2$ durch gestrichelte, in die Energiekurve eingezeichnete waagrechte Linien charakterisiert). Einem aus n Atomen zusammengesetzten mehratomigen Molekül kommen im Normalfall $3n - 6$ Schwingungsmöglichkeiten zu (vgl. Schwingungsspektroskopie). Die gesamte Nullpunktenergie eines mehratomigen Moleküls stellt dann die Summe der durch $E_0^i = \frac{1}{2} h \nu_0^i$ (i = i -te Molekülschwingung) gegebenen Energien der $3n - 6$ Nullpunktsschwingungen dar. Ist n sehr groß, so nimmt die gesamte Nullpunktenergie eines Moleküls zum Teil recht große Beträge an.

Orbitale zweiatomiger Moleküle. Die Abb. 10.28a gibt die Dichteverteilung ψ^2 der beiden Elektronen im Grundzustand eines Wasserstoffmoleküls wieder. Ersichtlicherweise halten sich die Elektronen bevorzugt in der Nähe der Wasserstoffatomkerne sowie der Kernverbindungsachse auf. Somit kommt in der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Wasserstoffmolekülelektronen die durch einen Valenzstrich symbolisierte chemische Bindung zwischen zwei Wasserstoffatomen

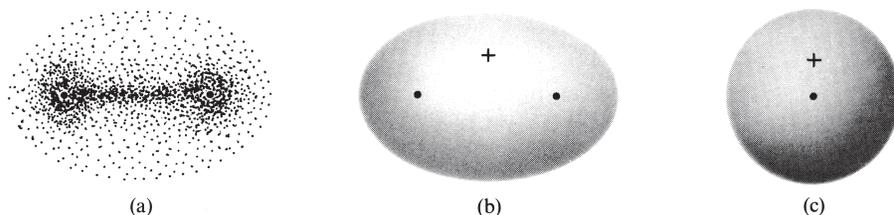


Abb. 10.28 (a) Dichteverteilung eines Elektrons im energieärmsten σ -Molekülorbital des Wasserstoffmoleküls. (b, c) Gestalt des σ -Molekülorbitals des Wasserstoffatoms im Grundzustand (in (c) in Richtung der Bindungsachsen gesehen).

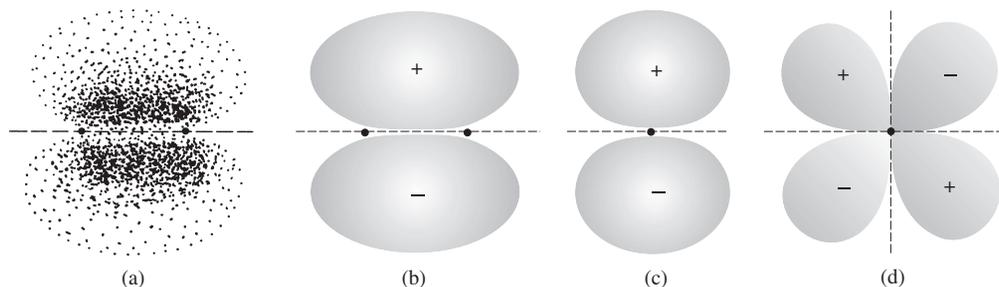


Abb. 10.29 (a) Dichteverteilung des Elektrons eines π -Molekülorbitals. – (b, c) Gestalt eines π -Molekülorbitals (in (c) in Richtung der Bindungsachse gesehen). Die gestrichelten Linien repräsentieren Knotenebenen senkrecht zur Papierebene. – (d) Gestalt eines δ -Molekülorbitals in Richtung der Bindungsachse gesehen (Gestalt quer zur Bindungsachse analog (b)).

sichtbar zum Ausdruck. Die bezüglich der Bindungsachse rotationssymmetrische Gestalt der Ladungswolke der Wasserstoffmolekülelektronen wird besonders gut durch die Abb. 10.28b und c veranschaulicht (wiedergegeben sind jeweils Flächen gleichen ψ^2 -Wertes).

Sowohl Abb. 10.28b wie c repräsentieren zugleich die Gestalt des mit zwei Elektronen »besetzten« Molekülorbitals ψ des Wasserstoffmoleküls im Grundzustand. Man nennt es wegen seiner Ähnlichkeit mit einem s-Atomorbital (vgl. Abb. 10.28c) auch σ -Molekülorbital. In analoger Weise werden ganz allgemein Molekülorbitale zweiatomiger Moleküle, die bezüglich der Bindungsachse rotationssymmetrisch sind, als σ -Molekülorbitale bezeichnet. Alle Elektronen von Einfachbindungen (σ -Bindungen, S. 144) besetzen Orbitale letzteren bzw. angenähert letzteren Typus. Von den σ -Molekülorbitalen unterscheidet man die π -Molekülorbitale, welche den p-Atomorbitalen ähnlich sind und (gegebenenfalls neben anderen, nichtebenen Knotenflächen) eine ebene Knotenfläche aufweisen, die in Richtung der Bindungsachse verläuft (vgl. Abb. 10.29b und c). Wie im Falle der p-Orbitale sind auch die ψ -Werte der π -Orbitale auf beiden Seiten der betreffenden Knotenebene spiegelbildlich gleich, haben aber ein unterschiedliches Vorzeichen (in Abb. 10.29b und c durch + und – symbolisiert). Die durch ψ^2 gegebene Elektronendichte hat hierbei in bestimmtem Abstand beiderseits der Knotenebene oberhalb und unterhalb der Bindungsachse besonders hohe Werte (Abb. 10.29a). π -Molekülorbitale werden von Elektronen der über Einfachbindungen hinausgehenden Bindungen (π -Bindungen, S. 144) zwischen mehrfach miteinander verknüpften Atomen (z. B. $N \equiv N$) besetzt.

Die den Atomorbitalen vergleichbaren, nur für Bindungen zwischen Nebengruppenelementen bedeutungsvollen δ -Molekülorbitale weisen zwei ebene Knotenflächen auf (gegebenenfalls neben anderen nicht ebenen Knotenflächen), die in Richtung der Bindungsachse senkrecht zueinander verlaufen (vgl. Abb. 10.29d). Die Gestalt der betreffenden δ -MOs gleicht von der Seite gesehen der des π -MOs in Abb. 10.29b, wobei allerdings nicht nur zwei, sondern vier Orbi-

talbereiche existieren, und diese liegen nicht nur über und unter der Bindungsachse wie im Falle der π -MOs, sondern oberhalb vor und hinter sowie unterhalb vor und hinter der Bindungsachse. Die ψ -Werte der δ -Orbitale sind wie die ψ -Werte der π -Orbitale auf beiden Seiten der Knotenebenen spiegelbildlich gleich, haben aber unterschiedliche Vorzeichen, wobei der Verlauf der durch ψ^2 gegebenen Elektronendichte der vier δ -Orbitaluntereinheiten dem der Elektronendichte der zwei π -Orbitaluntereinheiten gleicht. Ähnlich wie s-, p-, d-... Atomorbitale (lateinische Buchstaben) sind somit σ -, π -, δ -... Molekülorbitale (griechische Buchstaben) durch 0, 1, 2 ... ebene, in Richtung der Bindungsachse verlaufende Knotenflächen charakterisiert.

Pauli-Prinzip. Vergleicht man die ψ -Orbitalwerte an den Orten mit den Koordinaten x, y, z und $-x, -y, -z$ (Spiegelung der ψ -Werte am Koordinatenursprung), so bleibt der Betrag der ψ -Werte erhalten. Das Werte-Vorzeichen ändert sich im Falle der s-, d-, σ -, δ -Orbitale nicht und kehrt sich im Falle der p-, π -Orbitale um. Man bringt diesen Sachverhalt auch wie folgt zum Ausdruck: Beim Vertauschen der Orts- (Raum-, Bahn-)koordination eines Paares von Elektronen in einem bestimmten Quantenzustand (Orbital) bleibt die Orts- (Raum-, Bahn-)funktion ψ des Systems entweder gleich oder es ändert sich lediglich das Vorzeichen. In ersterem Falle bezeichnet man die »Ortsfunktion« als symmetrisch (abgekürzt: sym), in letzterem als antisymmetrisch (abgekürzt: asym). In entsprechender Weise verhält sich die »Spinfunktion« zweier Elektronen bei Koordinatenaustausch: symmetrisch bzw. antisymmetrisch bei paralleler ($\uparrow\uparrow$) bzw. antiparalleler ($\uparrow\downarrow$) Spinausrichtung.

Nach einem wichtigen, von dem österreichischen Physiker Wolfgang Pauli (1900–1958) in den Jahren 1924/1925 formulierten Gesetz (»Pauli-Prinzip«) müssen Gesamtwellenfunktionen für Teilchen mit halbzahligen Spin (»Fermionen«) antisymmetrisch ($\psi \rightarrow -\psi$), mit ganzzahligen Spin (»Bosonen«) symmetrisch ($\psi \rightarrow \psi$) in Bezug auf den Austausch der Orts- und Spinkoordinaten für ein beliebiges Teilchenpaar sein. Die Symmetrie einer Gesamtwellenfunktion von Teilchen ergibt sich hierbei als Produkt der Symmetrie von deren Orts- und Spinfunktion, wobei gilt: $\text{sym} \times \text{sym} = \text{sym}$; $\text{asym} \times \text{asym} = \text{sym}$; $\text{sym} \times \text{asym} = \text{asym}$; Beispiele für Fermionen sind das Elektron, das Proton, das Neutron, der Kern des Tritiums (Spin jeweils $1/2$), ein Beispiel für ein Boson der Kern des Deuteriums (Spin gleich 1; vgl. Anhang II).

Als Anwendung des Pauli-Prinzips wurde auf S. 102 das Elektronenaufbauprinzip der Atome besprochen, wonach jedes Orbital maximal 2 Elektronen entgegengesetzten Spins aufnehmen kann. Da die als Produkt der Symmetrie der Elektronenortsfunktionen gegebene Symmetrie der Gesamtortsfunktion beider Elektronen – unabhängig davon, ob die Elektronen ein symmetrisches oder antisymmetrisches Orbital besetzen ($\text{sym} \times \text{sym} = \text{sym}$; $\text{asym} \times \text{asym} = \text{sym}$) – symmetrisch ist, fordert das für Elektronen (Fermionen) gültige Antisymmetrieprinzip eine antisymmetrische Spinfunktion ($\text{sym}(\text{Ort}) \times \text{asym}(\text{Spin}) = \text{asym}$), d. h. Orbitale (z. B. s-AO von He, σ -MO von H_2) können höchstens von zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt werden (unterschiedliche Orbitale wie das 1s- und 2s-AO von He oder das $2p_x$ - und $2p_y$ -AO von C dürfen natürlich mit je einem Elektron gleichen Spins besetzt werden).

Im Zusammenhang mit dem Pauli-Prinzip sei des weiteren auf den Ortho- und Parawasserstoff eingegangen (vgl. S. 300). Die Spinfunktion der Protonen ist für o- H_2 voraussetzungsgemäß symmetrisch, für p- H_2 antisymmetrisch (andere Bezeichnungen für ortho bzw. para). Das Pauli-Prinzip fordert für Protonen (Fermionen) eine antisymmetrische Gesamtwellenfunktion, d. h. eine antisymmetrische bzw. symmetrische Ortsfunktion für o- H_2 bzw. p- H_2 . Die Protonenbewegungen beziehen sich in H_2 auf Molekül-Rotationen und -Schwingungen ν , wobei Rotations-Schwingungszustände für $\nu_0, \nu_2, \nu_4 \dots$ symmetrisch, für $\nu_1, \nu_3, \nu_5 \dots$ antisymmetrisch sind. Mithin kann Orthowasserstoff in der energieärmsten Form nur den Rotationszustand ν_1 einnehmen (Rotationen sind energieärmer als Schwingungen) und ist damit energiereicher als Parawasserstoff, der im Grundzustand ν_0 existieren darf: $\text{p-H}_2 + 0.08 \text{ kJ} \rightleftharpoons \text{o-H}_2$ (S. 300). Da die Kerne (Deuteronen) von Dideuterium D_2 zu den Bosonen gehören (Spin gleich 1), fordert hier das Pauli-Prinzip eine symmetrische Gesamtwellenfunktion. Als Folge hiervon ist o- D_2 etwas

energieärmer als p-D₂ (vgl. S. 302). Die Verhältnisse im Falle von Ditrutium (Kerne mit dem Spin gleich 1/2) entsprechen jenen im Falle von Diprotium.

Lineare Kombination von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen

Ein einfaches, auf F. Hund (1928) zurückgehendes und u. a. von E. Hückel, R. S. Mulliken, J. E. Lennard-Jones und C. A. Coulson weiterentwickeltes Näherungsverfahren zur Herleitung von Molekülorbitalen zwei- (und mehr-)atomiger Moleküle stellt die lineare Kombination von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen dar (»Linear Combination of Atomic Orbitals to Molecular Orbitals«, »LCAO-MO-Methode« bzw. -Theorie; häufig kurz als Molekülorbital- (MO-)Theorie bezeichnet)⁷. Das Verfahren sei nachfolgend anhand des Wasserstoffmoleküls H₂ sowie anderer zweiatomiger Moleküle (u. a. N₂, O₂, F₂, HF) näher erläutert.

Das Wasserstoffmolekül. Unter der erwähnten linearen Kombination von Atomorbitalen zu angenäherten Molekülorbitalen versteht man explizit die Addition bzw. Subtraktion von Atomorbitalen (Wellenfunktionen) der an einer chemischen Bindung beteiligten Atome. Demgemäß folgt etwa das in Abb. 10.28 wiedergegebene σ -Molekülorbital der Wasserstoffmolekülelektronen im Grundzustand näherungsweise aus einer Addition der 1s-Atomorbitale zweier Wasserstoffatome H und H' (vgl. Abb. 10.30; der Index s am MO-Symbol σ soll dessen Herkunft aus s-Atomorbitalen aufzeigen). Durch diese als »positive Interferenz« von Schwingungsamplituden deutbare »Überlappung« (symmetrische Kombination) der 1s-Wellenfunktionen zweier Wasserstoffatome erhöhen sich die Funktionswerte ψ (Schwingungsamplituden) und damit auch deren Quadrate ψ^2 (Elektronendichte) – wie zu fordern (Abb. 10.28) – insbesondere in der Gegend der Kernverbindungsline (vgl. Abb. 10.31). Die Zweielektronenwellenfunktion ψ_σ des Wasserstoffmoleküls mit den Elektronen (1) und (2) ergibt sich dann – abgesehen vom Normierungsfaktor N⁸ – als Produkt der σ -Molekülorbitale $\psi_{1s} + \psi_{1s'}$:

$$\psi_\sigma = [\psi_{1s}(1) + \psi_{1s'}(1)] [\psi_{1s}(2) + \psi_{1s'}(2)].$$

Mit der Näherungswellenfunktion ψ_σ lässt sich der in Abb. 10.27 dargestellte Verlauf der Gesamtenergie der Bildung von Wasserstoff-Molekülen aus -Atomen als Funktion des Wasserstoffkernabstandes qualitativ richtig wiedergeben: Die Berechnung führt zu einem Energiemi-

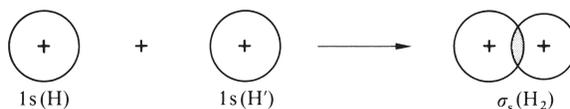


Abb. 10.30 Zustandekommen des bindenden σ -Molekülorbitals von H₂ durch Überlappung (positive Interferenz) von 1s-Wasserstoffatomorbitalen.

⁷ Bezüglich der Valence-Bond- (VB-)Methode, einem anderen Näherungsverfahren, vgl. S. 371 und S. 394.

⁸ Normierungsfaktor, Überlappungsintegral. Das durch Überlagerung der s-Atomorbitale von Wasserstoffatomen gebildete σ_s - (bzw. σ_s^+ -) Molekülorbital des Wasserstoffmoleküls lautet explizit:

$$\psi_{\sigma(\sigma^+)} = N \cdot (\psi_{1s}(\pm) \psi_{1s'}).$$

Der »Normierungsfaktor« N ergibt sich dabei aus der Forderung, dass die Wahrscheinlichkeit, 1 Wasserstoffelektron in der Summe aller Volumenelemente dV des Raums um den Wasserstoffkern anzutreffen, naturgemäß gleich 1 sein muss (vgl. S. 361):

$$\int \psi_{\sigma(\sigma^+)}^2 dV = \int N^2 (\psi_{1s}(\pm) \psi_{1s'})^2 dV = N^2 \int (\psi_{1s}^2(\pm) 2\psi_{1s} \psi_{1s'} + \psi_{1s'}^2) dV = N^2 (\int \psi_{1s}^2 dV (\pm) 2 \int \psi_{1s} \psi_{1s'} dV + \int \psi_{1s'}^2 dV) = N^2 (1(\pm) 2S + 1) = 1.$$

Bei der Rechnung wurde berücksichtigt, dass die Integrale $\int \psi_{1s}^2 dV$ und $\int \psi_{1s'}^2 dV$ gleich 1 sind (vgl. S. 361). S ist das so genannte »Überlappungsintegral« $\int \psi_{1s} \psi_{1s'} dV$, welches das Ausmaß der Überlappung beider Atomorbitale zum Ausdruck bringt. Es folgt somit: $N(N^*)N = 1/\sqrt{2(1(\pm)S)}$. Da im vorliegenden Falle S ca. 0.6 ist, folgt darüber hinaus: $N = 0.56$ und $N^* = 1.12$.

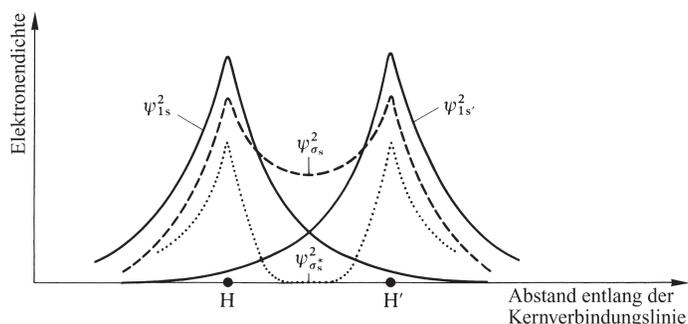


Abb. 10.31 Elektronendichte eines Elektrons im Wasserstoffatom und im Wasserstoffmolekül entlang der Wasserstoffverbindungsline ($\psi_{1s(1s')}^2$ = Dichtefunktion des Elektrons im 1s-Wasserstoffatomorbital, vgl. Abb. 10.14b auf S. 361); $\psi_{\sigma(\sigma^*)}^2 = N^2(\psi_{1s(\pm)}\psi_{1s'})^2$.

nimum des H_2 -Moleküls. D. h., mit ψ_{σ_s} wird die chemische Bindung zwischen den Wasserstoffatomen erfasst. Allerdings liegt das errechnete Energieminimum mit -260 kJ mol^{-1} noch beachtlich oberhalb des tatsächlichen Minimums (-458 kJ mol^{-1} ; vgl. Abb. 10.27). Auch wird es bei einem Kernabstand von 0.850 statt 0.7417 \AA aufgefunden. Dies ist aber von geringer Bedeutung. Zudem können die Werte für die Energie sowie den Kernabstand durch geeignete Korrekturen (Berücksichtigen der Elektronenkorrelation (S. 368) und der Konfigurationswechselwirkung, Verwendung geeigneter Ausgangswellenfunktionen für die Atomelektronen, s. unten) noch erheblich verbessert werden.

Man kann sich fragen, welcher physikalische Mechanismus für die chemische Bindung im Rahmen der LCAO-MO-Näherung für die chemische Bindung des H_2 -Moleküls verantwortlich ist. Denkbar wäre etwa, dass die mit der H_2 -Bildung verbundene Konzentrierung der Wasserstoffelektronen in der Bindungsregion, also in einer Gegend, in welcher die Elektronen von beiden H_2 -Kernen gleichzeitig angezogen werden, eine Abnahme der potentiellen Systemenergie bewirkt. Tatsächlich führt die positive Interferenz der 1s-Wasserstofforbitale jedoch zu einer geringfügigen Erhöhung der potentiellen Energie; denn die der Bindungsregion aus anderen Molekülgegenden zugeführte Ladung wird – wie sich berechnen lässt – im wesentlichen gerade an Stellen in unmittelbarer Nähe der Wasserstoffkerne, also an Orten besonders kleiner potentieller Elektronenenergie weggenommen (vgl. hierzu Abb. 10.31; darüber hinaus führt die gegenseitige Abstoßung beider H_2 -Elektronen zu einer Erhöhung von E_{pot}). Entscheidend für die chemische Bindung des H_2 -Moleküls ist (bei Zugrundelegen der LCAO-MO-Näherung) demgegenüber eine starke Abnahme der kinetischen Energie der Wasserstoffelektronen im Zuge der H-Atomvereinigung.

Offensichtlich steht dann die LCAO-MO-Näherung nicht in Übereinstimmung mit dem Virial-Theorem (s. dort); denn der beachtlichen Erniedrigung der kinetischen Energie entspricht zwar eine gewisse, jedoch bei weitem keine doppelte Erhöhung der potentiellen Energie. Um eine das Virial-Theorem besser erfüllende und demgemäß auch richtigere Näherungsfunktion für die H_2 -Elektronen zu erhalten (exakte Wellenfunktionen erfüllen das Virial-Theorem exakt), ohne auf die dem Chemiker sehr entgegenkommende LCAO-MO-Näherungsmethode verzichten zu müssen (Aufbau von Molekülen bzw. MOs aus Atomen bzw. AOs), geht man zweckmäßig von geeignet veränderten (»vorbereiteten«, »promovierten«), nämlich verkleinerten 1s-Wasserstoffatomorbitalen aus⁹. Diese Orbitalverkleinerung führt laut Abb. 10.13 zu einer drastischen Erhöhung der kinetischen Energie und einer weniger drastischen Erniedrigung der potentiellen Systemenergie, sodass nunmehr die kinetische Energie E_{kin} des Wasserstoffatomelektrons

⁹ Man verwendet statt der Wellenfunktion $\psi_{1s} = N \cdot e^{-r}$ (N = Normierungsfaktor, s. dort) etwa die Wellenfunktion $\psi_{1s} = N \cdot e^{-\eta r}$ ($\eta > 1$) für das Wasserstoffelektron. η wird dabei so gewählt, dass sich mit der betreffenden Wellenfunktion im Sinne der Abb. 10.27 ein besonders tiefes Energieminimum für das H_2 -Molekül berechnet.

nicht mehr – wie gefordert – gleich der Hälfte seiner potentiellen Energie E_{pot} , sondern größer ist: $|E_{\text{kin}}| > |\frac{1}{2}E_{\text{pot}}|$. Mit Vorteil wählt man nun die promovierten Wasserstoffatomorbitale in der Weise, dass die mit der positiven 1s-Orbitalinterferenz verbundene Abnahme der kinetischen Elektronenenergie gerade so groß ist, dass die dem H-System verbleibende kinetische Energie näherungsweise gleich der Hälfte der potentiellen Elektronenenergie wird ($|E_{\text{kin}}| \approx |\frac{1}{2}E_{\text{pot}}|$).

Wie sich theoretisch begründen lässt, führt die lineare Kombination einer bestimmten Anzahl von Atomorbitalen jeweils zur gleichen Anzahl von Molekülorbitalen. Infolgedessen resultieren aus der Überlappung der 1s-Orbitale zweier Wasserstoffatome H und H' zwei Molekülorbitale von denen eines – wie besprochen (Abb. 10.30) – durch Addition, das andere jedoch durch Subtraktion der betreffenden Atomorbitale erhalten wird (vgl. Abb. 10.32).

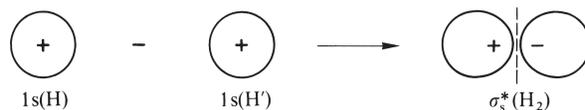


Abb. 10.32 Zustandekommen des antibindenden σ_s^* -Molekülorbitals des Wasserstoffmoleküls durch Überlappung (negative Interferenz) von 1s-Wasserstoffatomorbitalen (die gestrichelte Linie stellt eine senkrecht zur Kernverbindungsachse verlaufende Knotenebene dar).

Durch die in Abb. 10.32 wiedergegebene, auch als »negative Interferenz« von Schwingungszuständen deutbare »Überlappung« (antisymmetrische Kombination) der 1s-Wellenfunktionen zweier Wasserstoffatome erniedrigen sich die Funktionswerte ψ und damit auch deren als Elektronendichte deutbaren Quadrate ψ^2 insbesondere in der Gegend der Kernverbindungslineie. Wie aus Abb. 10.32 auch hervorgeht, führt die negative Kombination der 1s-Atomorbitale zudem zu einer senkrecht zur Kernverbindungsachse verlaufenden Knotenebene. Es kommt somit gar keine Bindung zustande. Man bezeichnet das betreffende Molekülorbital demzufolge als »antibindendes« MO und unterscheidet es dadurch von dem in Abb. 10.30 veranschaulichten »bindenden« MO, das aus einer positiven Kombination der 1s-Wasserstoffatomorbitale resultierte. Ganz allgemein werden Orbitale zweiatomiger Moleküle mit einer senkrecht zur Bindungsachse verlaufenden Knotenebene von den bindenden Molekülorbitalen, die keine derartigen Knotenebenen aufweisen, als antibindende Molekülorbitale unterschieden und durch einen am Orbitalensymbol rechts oben angebrachten Stern* gekennzeichnet (bezüglich der so genannten »nicht bindenden« Molekülorbitale vgl. weiter unten). Demgemäß bezeichnet man das H_2 -Orbital der Abb. 10.32 auch als σ_s^* -Molekülorbital.

Während Elektronen im σ_s -Molekülorbital des Wasserstoffmoleküls einen kleineren Energiegehalt aufweisen als die 1s-Atomorbitale der getrennten Wasserstoffatome, kommt Elektronen im σ_s^* -Molekülorbital umgekehrt ein größerer Energiegehalt zu. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 10.33a, welche die durch waagrechte Striche (»Energieniveaus«) symbolisierten Energiegehalte der Wasserstoffelektronen im 1s-Atomorbital sowie im bindenden σ_s - bzw. antibindenden σ_s^* -Molekülorbital wiedergibt, in Form eines »Energieniveau-Schemas« des Wasserstoffmoleküls bildlich veranschaulicht. Die beiden (im Schema durch Pfeile symbolisierten) Elektronen des Wasserstoffmoleküls im Grundzustand besetzen – mit entgegengesetztem Spin (vgl. Pauli-Prinzip) – naturgemäß das energieärmere Molekülorbital¹⁰.

Bei der Bildung eines Wasserstoffmoleküls aus zwei Wasserstoffatomen wird gemäß Abb. 10.33a zweimal der Energiebetrag E freigesetzt, da zwei 1s-Wasserstoffatomelektronen

¹⁰ Konfigurationswechselwirkung. VB- und LCAO-MO-Methode werden für H_2 äquivalent, falls man über das Stadium der ersten Näherung hinausgeht und neben kovalenten auch ionische VB-Strukturen berücksichtigt (»Resonanzwechselwirkung«: $\psi_{\text{VB}} = \psi_{\text{kov}} + \lambda \psi_{\text{ion}} = \psi_{\text{A}}(1)\psi_{\text{B}}(2) + \psi_{\text{A}}(2)\psi_{\text{B}}(1) + \lambda \psi_{\text{A}}(1)\psi_{\text{A}}(2) + \lambda \psi_{\text{B}}(1)\psi_{\text{B}}(2)$; vgl. S. 371) bzw. neben den bindenden auch antibindende MO-Konfigurationen erfasst (»Konfigurationswechselwirkung«: $\psi_{\text{MO}} = \psi_{\text{bind}} + k \psi_{\text{antibind}} = [\psi_{\text{A}}(1) + \psi_{\text{B}}(1)][\psi_{\text{A}}(2) + \psi_{\text{B}}(2)] + k[\psi_{\text{A}}(1) - \psi_{\text{B}}(1)][\psi_{\text{A}}(2) - \psi_{\text{B}}(2)]$). Wie sich durch Ausmultiplizieren leicht zeigen lässt wird ψ_{VB} (abgesehen vom Normierungsfaktor) gleich ψ_{MO} , falls man $\lambda = (1+k)/(1-k)$ setzt.

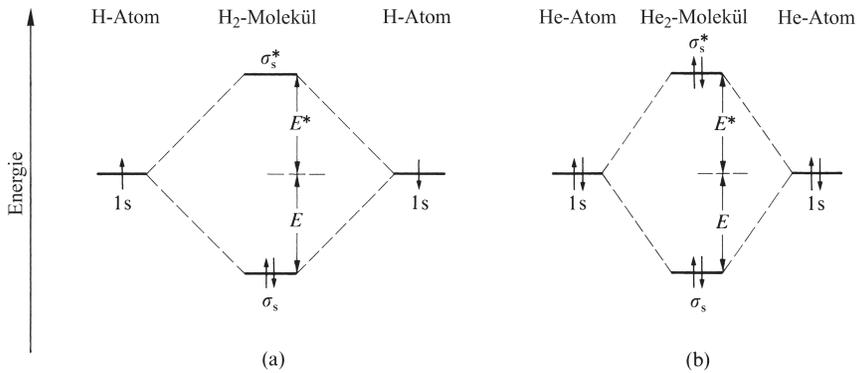


Abb. 10.33 Energieniveauschema der Bildung von σ_s - und σ_s^* -Molekülorbitalen (a) des H_2 -Moleküls bzw. (b) des He_2 -Moleküls durch Interferenz von $1s$ -Atomorbitalen des Wasserstoffs bzw. Heliums (nicht maßstabsgerecht).

in das gemeinsame, um den Betrag E energieärmere σ_s -Wasserstoffmolekülorbital übergehen ($E = \text{Ionisierungsenergie}$). Nur einmal erhält man diesen Energiebetrag im Falle der Vereinigung eines Wasserstoffatoms H mit einem Wasserstoffatom-Ion H^+ zum Wasserstoffmolekül-Ion H_2^+ , da das u. a. durch Ionisierung von H_2 in der Gasphase zugängliche H_2^+ -Kation nur über ein einziges Elektron im σ_s -Molekülorbital verfügt. Demgemäß ist die Dissoziationsenergie von H_2^+ bei 25°C mit 255 kJ mol^{-1} erheblich kleiner als von H_2 (432 kJ mol^{-1}). Dass sie nicht exakt halb so groß ist wie die Dissoziationsenergie von H_2 , hängt u. a. mit der gegenseitigen Abstoßung der beiden Elektronen im Wasserstoffmolekül H_2 zusammen, die eine gewisse Destabilisierung von dessen σ_s -Molekülorbital bewirkt.

Abb. 10.33b gibt auch das dem Energieniveauschema der Wasserstoffmolekülorbitale (Abb. 10.33a) entsprechende Schema der Bildung von σ_s - und σ_s^* -Molekülorbitalen des hypothetischen Heliummoleküls He_2 durch Überlappung der betreffenden $1s$ -Heliumorbitale wieder. Da das He_2 -Molekül über 4 Elektronen verfügt, jedes Molekülorbital aber maximal nur zwei Elektronen aufnehmen kann, sind sowohl das bindende σ_s - als auch das antibindende σ_s^* -Molekülorbital vollständig mit Elektronen besetzt. Bei der Bildung eines Heliummoleküls aus zwei Heliumatomen gehen also im Sinne des in Abb. 10.33b wiedergegebenen Schemas zwei von den vier Heliumatomelektronen in das um den Betrag E energieärmere σ_s -Molekülorbital und die restlichen zwei Elektronen in das um den Betrag E^* energiereichere σ_s^* -Molekülorbital über. Nun ist jedoch E^* dem absoluten Betrag nach größer als E (Analoges gilt für das H_2 -Molekül). Infolgedessen ist das He_2 -Molekül im Grundzustand instabiler als die isolierten Atome; es existiert in Übereinstimmung mit der Erfahrung nicht. Zum Unterschied vom Heliummolekül He_2 existiert aber das Heliummolekül-Ion He_2^+ in der Gasphase. Dies ist im Rahmen der LCAO-MO-Näherungsmethode auch zu erwarten. Denn von den drei Elektronen des Molekülions He_2^+ muss nur eines das antibindende σ_s^* -Molekülorbital besetzen. Bezogen auf die $1s$ -Atomorbitale des Heliums wird somit zweimal der Energiebetrag E erhalten (zwei Elektronen im σ_s -MO), während nur einmal der Betrag E^* aufzuwenden ist (ein Elektron im σ_s^* -MO). Da nun $2|E| > |E^*|$, wird bei der Vereinigung von He und He^+ zu He_2^+ insgesamt Energie gewonnen. Die destabilisierende Wirkung des antibindenden He_2^+ -Elektrons zeigt sich jedoch darin, dass die Dissoziationsenergie des He_2^+ -Kations mit 251 kJ mol^{-1} erheblich kleiner ist als die Dissoziationsenergie des H_2 -Moleküls (432 kJ mol^{-1}), dessen σ_s^* -Molekülorbital »elektronenleer« ist.

Andere zweiatomige Moleküle. Da Atome der zweiten und höheren Elementperiode neben s - auch p -Orbitale in der Valenzschale aufweisen, muss im Falle zweiatomiger Moleküle, die nicht ausschließlich Wasserstoff und/oder Heliumatome enthalten, auch die Möglichkeit einer positiven und negativen Überlappung (Interferenz) von p - mit p - bzw. s -Atomorbitalen berücksichtigt

werden. Die betreffenden Orbitalkombinationen führen im Prinzip zu den gleichen Ergebnissen wie die oben besprochene Wechselwirkung von s- mit s-Atomorbitalen. So kombinieren etwa p_z - mit p_z -Atomorbitalen zu energieärmeren bindenden σ_p - und energiereicheren antibindenden σ_p^* -Molekülorbitalen (Abb. 10.34a) und p_z - mit s-Atomorbitalen zu energieärmeren bindenden σ_{sp} - und energiereicheren antibindenden σ_{sp}^* -Molekülorbitalen (Abb. 10.34b).

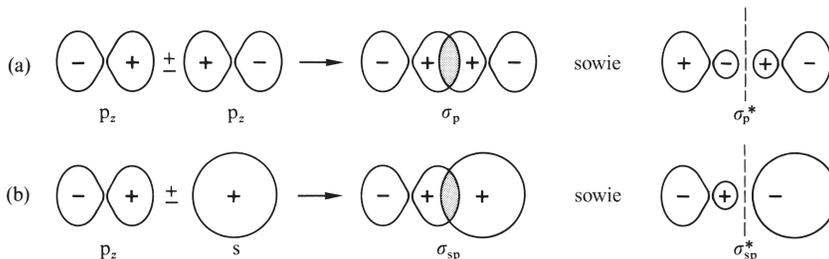


Abb. 10.34 Zustandekommen eines bindenden σ - und antibindenden σ^* -Molekülorbitals eines zweiatomigen Moleküls durch positive und negative Überlappung der p_z -Atomorbitale eines Molekülatoms mit (a) dem p_z - bzw. (b) dem s-Atomorbital des anderen Molekülatoms (die z -Achse verläuft jeweils entlang der Kernverbindungsline; die gestrichelte Linie stellt eine senkrecht zur Bindungsachse orientierte Knotenebene dar).

In entsprechender Weise führt die Interferenz von p_x - bzw. p_y - mit p_x - bzw. p_y -Atomorbitalen zweiatomiger Moleküle in der in Abb. 10.35 veranschaulichten Weise zu energieärmeren bindenden π_x - bzw. π_y - sowie energiereicheren antibindenden π_x^* - bzw. π_y^* -Molekülorbitalen (die x - bzw. y -Achse verläuft jeweils senkrecht zur Bindungsachse; bezüglich der aus einer geeigneten Wechselwirkung von d-AOs, z. B. von d_{xy} mit d_{xy} in Richtung z , hervorgehenden δ -MOs vgl. S. 1865).

Die zu bindenden π -Molekülorbitalen führende Überlappung von p-Atomorbitalen senkrecht zu ihrer Symmetrieachse (Abb. 10.35a) ist – insbesondere bei großen Kernabständen – meist kleiner als die zu bindenden σ -Molekülorbitalen führende p-Orbitalüberlappung in Richtung der Orbitalachsen (Abb. 10.34a). Infolgedessen sind π -Bindungen des erwähnten Typs ($\gg p_\pi p_\pi$ -Bindungen \ll) zwischen Atomen (und zwar insbesondere großen) meist schwächer als σ -Bindungen zwischen den gleichen Atomen. So beträgt etwa im Falle von CC-Gruppierungen

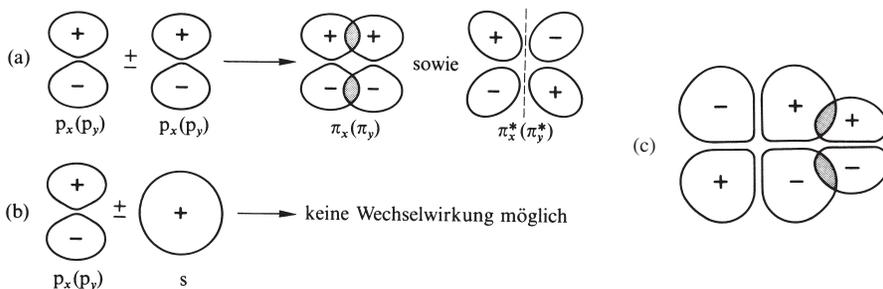


Abb. 10.35 (a) Zustandekommen eines bindenden π - und antibindenden π^* -MOs eines zweiatomigen Moleküls durch positive und negative Interferenz eines p_x - bzw. p_y -AOs eines Molekülatoms mit dem p_x - bzw. p_y -AO des anderen Molekülatoms (die x - bzw. y -Achse verläuft senkrecht zur Bindungsachse; die gestrichelte Linie stellt eine senkrecht zur Bindungsachse orientierte Knotenebene dar). – (b) Eine Interferenz von p_x - bzw. p_y - mit einem s-AO ist in der verschaulichten Weise unmöglich, da die Orbitale bezüglich der Bindungsachse eine unterschiedliche Symmetrie aufweisen (vgl. Vorzeichen der Wellenfunktionswerte). – (c) Zustandekommen eines bindenden π -MOs durch positive Interferenz eines p- mit einem d-AO zweier Molekülatome.

die molare Energie einer σ -Bindung ca. 345 kJ mol^{-1} und einer (nicht mesomeriestabilisierten) π -Bindung ca. 270 kJ mol^{-1} . In analoger Weise ist die Energie von $p_{\pi}p_{\pi}$ -Bindungen zwischen anderen Atomen der ersten Achterperiode häufig und zwischen den (insgesamt voluminöseren) Atomen der höheren Achterperioden immer kleiner als die diesbezügliche Energie von σ -Bindungen. Dass Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen Atomen der ersten Achterperiode anders als ungesättigte Verbindungen von Elementen der höheren Achterperioden auch dann unter Normalbedingungen existieren und nicht unter Übergang von π - in σ -Bindungen polymerisieren (vgl. Doppelbindungsregel), wenn dieser Übergang wie im Falle der exothermen Polymerisation von Ethylen $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ aus thermodynamischen Gründen erfolgen könnte, hat kinetische Ursachen (vgl. S. 439). Die in Abb. 10.35c veranschaulichte, zu einer π -Bindung führenden Überlappung eines p- mit einem d-AO ($d_{\pi}p_{\pi}$ -Bindung) hat nur bei vergleichbarem Energiegehalt der beiden Atomorbitale, d. h. etwa bei der Kombination von Haupt- mit Nebengruppenelementen, aber nicht bei einer Kombination von Haupt- mit Hauptgruppenelementen Bedeutung (vgl. hierzu auch Abb. 10.37 und das dort Besprochene).

Zum Unterschied von den p_x - bzw. p_y -Atomorbitalen können s-Atomorbitale nicht mit p_x - bzw. p_y -Atomorbitalen interferieren, weil sie bezüglich der Bindungsachse nicht die gleiche Symmetrie aufweisen: im Falle eines s-Atomorbitals sind sowohl die absoluten Funktionswerte als auch die Vorzeichen dieser Werte bezüglich der Kernverbindungslineie spiegelbildlich gleich, während im Falle eines p_x - bzw. p_y -Atomorbitals nur die absoluten Funktionswerte diese Eigenschaft haben; das Vorzeichen der Funktionswerte ändert sich jedoch bei Spiegelung an der Kernverbindungslineie (vgl. hierzu Abb. 10.35b). Ganz allgemein lassen sich, wie theoretisch leicht begründet werden kann (vgl. einschlägige Lehrbücher), Atomorbitale benachbarter Atome dann nicht zur Interferenz bringen (»nicht bindende« Situation), wenn bei ihrer Kombination positive (bzw. negative) Bereiche des einen Orbitals sowohl mit positiven als auch mit exakt gleich großen negativen Bereichen des anderen Orbitals zusammentreffen (bei bindender bzw. antibindender Situation haben alle wechselwirkenden Orbitalbereiche gleiches bzw. entgegengesetztes Vorzeichen). Infolgedessen ist etwa auch eine Kombination von p_x - mit p_y - bzw. von p_x - mit p_z - bzw. von p_y - mit p_z -Atomorbitalen unmöglich.

Abgesehen von jenen Fällen, in welchen eine Interferenz von Atomorbitalen zweiatomiger Moleküle aus den genannten Gründen unterbleibt, kombinieren auch in den übrigen Fällen, in welchen eine Möglichkeit zur Interferenz besteht, Atomorbitale häufig so schlecht, dass die betreffende Orbitalüberlappung näherungsweise vernachlässigt werden kann. Eine wirkungsvolle Kombination von Atom- und Molekülorbitalen erfolgt insbesondere unter der Voraussetzung, dass

1. der Energiegehalt der interferierenden Atomorbitale von vergleichbarer Größenordnung ist und
2. die gegenseitige Durchdringung der interferierenden Atomorbitale aufgrund ihrer vergleichbaren Ausdehnung in genügend hohem Maße erfolgt.

So müssen etwa aufgrund der Regel 2 jeweils nur Kombinationen von Orbitalen der Valenzschale der betreffenden Molekülátome berücksichtigt werden; denn die Orbitale der inneren Atomelektronen sind erheblich kleiner als die Orbitale der Valenzelektronen und durchdringen sich infolgedessen bei gegebenem Kernabstand auch erheblich schlechter als diese. Andererseits ist im Falle zweiatomiger Moleküle A_2 die Wechselwirkung des s-Orbitals der Valenzschale eines Atoms A mit dem p_z -Orbital der Valenzschale des anderen Atoms A (vgl. Abb. 10.34b) aufgrund der Regel 1 dann unerheblich, wenn sich der Energiegehalt der Elektronen in beiden Atomorbitalen sehr stark voneinander unterscheidet. Letzteres trifft beispielsweise für die Sauerstoffátome des Sauerstoffmoleküls O_2 zu (vgl. Tab. 5.5).

Das Sauerstoffmolekül. Die Molekülorbitale des O_2 -Moleküls lassen sich wie folgt aus den s- und p-Orbitalen der Valenzschale (= 2. Hauptschale) der O-Atome herleiten: Die 2s-Orbitale der beiden Sauerstoffátome kombinieren ähnlich wie die 1s-Wasserstoffátomorbitale (Abb. 10.30

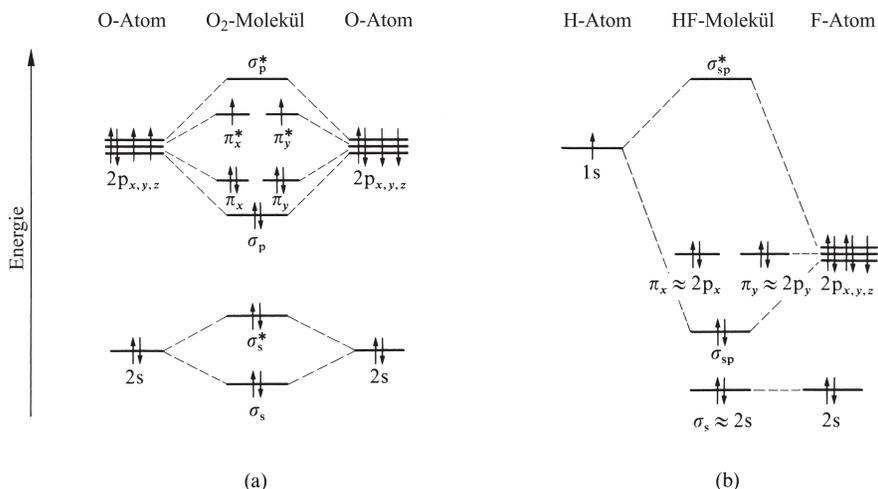


Abb. 10.36 Energieniveauschema der Bildung der σ - und π -Molekülorbitale (a) des O_2 -Moleküls und (b) des HF-Moleküls (nicht maßstabsgerecht).

und 10.32) zu einem bindenden σ_s - und einem antibindenden σ_s^* -Molekülorbital. In analoger Weise führt die Interferenz der p_z -Orbitale der Sauerstoffatome nach der in Abb. 10.34a veranschaulichten Weise zu zwei σ_p -Molekülorbitalen. Durch Überlappung der p_x - bzw. p_y -Orbitale der Sauerstoffatome erhält man gemäß Abb. 10.35a schließlich Paare bindender und antibindender π -Molekülorbitale.

Weitere Interferenzen von Sauerstoffatomorbitalen sind nicht zu berücksichtigen, da sie aus den oben erörterten Gründen entweder schlecht (s/p_z -Kombination) oder unmöglich sind (s/p_x -, s/p_y -, p_x/p_y -, p_x/p_z -, p_y/p_z -Kombinationen).

Die Abb. 10.36a veranschaulicht in Form eines Energieniveauschemas die Bildung der Molekülorbitale des Sauerstoffs aus den Atomorbitalen der Valenzschale der beiden Sauerstoffatome. Hiernach erhält man, wie gefordert, aus den acht Atomorbitalen der Valenzschale der beiden Sauerstoffatome auch acht Molekülorbitale. Unter ihnen hat das σ_s -Molekülorbital die geringste Energie. Es schließen sich – in energetischer Reihenfolge – das σ_s^* -, das σ_p -, das π_x - sowie π_y -, das π_x^* - sowie das π_y^* - und das σ_p^* -Molekülorbital an. Den beiden bindenden π -Molekülorbitalen (Analoges gilt für die beiden π^* -Orbitale) kommt hierbei die gleiche Energie (und auch die gleiche Gestalt) zu. Dies beruht verständlicherweise darauf, dass sich die zum π_x -Molekülorbital interferierenden p_x - und die zum π_y -Molekülorbital interferierenden p_y -Orbitale der beiden Sauerstoffatome außer in ihrer räumlichen Lage durch nichts unterscheiden.

Dass die Energiedifferenz zwischen bindenden und antibindenden π -Molekülorbitalen kleiner als die Energieaufspaltung des bindenden und antibindenden σ_p -Molekülorbitals ist, rührt daher, dass die in Abb. 10.35a veranschaulichte Kombination der p_x - bzw. p_y -Atomorbitale zu einer vergleichsweise schlechteren p-Orbitalüberlappung führt als die in Abb. 10.34a wiedergegebene Möglichkeit der p_z -Orbitalkombination (vgl. hierzu obige Regel 2 sowie auf S. 384, unten).

Die Elektronenkonfiguration $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_p^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$ des Sauerstoffmoleküls im Grundzustand ergibt sich nunmehr in einfacher Weise dadurch, dass die nach steigender Energie geordneten Molekülorbitale der Reihe nach mit den $2 \times 6 = 12$ Valenzelektronen des O_2 -Moleküls aufgefüllt werden (Abb. 10.36a). Hierbei ist zu berücksichtigen, dass jedes Molekülorbital maximal zwei Elektronen entgegengesetzten Spins aufnehmen kann (vgl. Pauli-Prinzip) und dass energieentartete Molekülorbitale zunächst einfach mit Elektronen gleichen Spins besetzt werden (vgl. 1. Hundsche Regel). Wie nun im einzelnen aus Abb. 10.36a hervorgeht, enthält das nicht angeregte O_2 -Molekül zwei ungepaarte, in den antibindenden π^* -Molekülorbitalen lokalisierte

Elektronen: Sauerstoff ist ein paramagnetisches Gas. Dieser aus der Valenzstrichformel (vgl. S. 143) nicht hervorgehende Sachverhalt steht in Übereinstimmung mit dem Experiment.

Da sich die Spinmultiplizität bei Vorliegen von zwei ungepaarten Elektronen mit dem Gesamtspin $S = 1/2 + 1/2 = 1$ zu $2S + 1 = 2 \times 1 + 1 = 3$ (= Triplett) ergibt (vgl. hierzu S. 103), bezeichnet man den Sauerstoff im Grundzustand auch als »Triplett-Sauerstoff«. Durch Zufuhr von 95 kJ mol^{-1} lässt sich der Triplett-Sauerstoff in den reaktiven und chemisch vielseitig nutzbaren »Singulett-Sauerstoff« überführen (vgl. Kapitel über Sauerstoff), in welchem die beiden energiereichsten Elektronen mit entgegengesetztem Spin ein einziges π^* -Molekülorbital besetzen.

Moleküle E_2 mit $E = \text{Li bis Ne}$. Da nach einer (mehr formalen) Regel die Differenz zwischen der Anzahl bindender und antibindender Elektronen eines zweiatomigen (bzw. auch mehratomigen) Moleküls der Zahl halber chemischer Bindungen im Molekül entspricht, ergibt sich die Bindungsordnung des Sauerstoffmoleküls aus dessen Elektronenkonfiguration (8 bindende und 4 antibindende Elektronen; vgl. Abb. 10.36a) zu $(8 - 4)/2 = 2$. Geht man zum Fluormolekül F_2 (14 Valenzelektronen) bzw. zum Stickstoffmolekül N_2 (10 Valenzelektronen) über, deren Energieniveauschemata sich von dem in Abb. 10.36a wiedergegebenen Schema des Sauerstoffmoleküls O_2 (12 Valenzelektronen) dadurch unterscheiden, dass die antibindenden π^* -Molekülorbitale vollständig (F_2) bzw. überhaupt nicht (N_2) mit Elektronen besetzt sind, so muss sich entsprechend der um 2 erhöhten bzw. erniedrigten Zahl antibindender Elektronen die Bindungsordnung um 1 vermindern (F_2) bzw. erhöhen (N_2). Die LCAO-MO-Modellbetrachtungen führen mithin zu den gleichen Bindungsordnungen 1, 2 bzw. 3 für die Moleküle F_2 , O_2 bzw. N_2 , die bereits früher (S. 143) aus den Elektronenformeln abgeleitet wurden.

Im Falle des N_2 -Moleküls muss allerdings beachtet werden, dass aufgrund des vergleichsweise kleinen energetischen Abstands zwischen dem s- und dem p-Orbital des Stickstoffatoms (vgl. Tab. 5.5) – anders als im Falle des O_2 -Moleküls – auch mit einer gewissen Interferenz zwischen dem s-Orbital eines Stickstoffatoms und dem p_z -Orbital des anderen Stickstoffatoms zu rechnen ist. Als wesentliche Folge hiervon erniedrigt sich die Energie des σ_s -Molekülorbitals und erhöht sich die Energie des σ_p -Molekülorbitals. Die energetische Anhebung letzteren Orbitals ist dabei so groß, dass es im Energieniveauschema oberhalb der bindenden π -Molekülorbitale zu liegen kommt. Geordnet nach steigender Energie lautet also nunmehr die Reihenfolge der Molekülorbitale: σ_s , σ_s^* , π , σ_p , π^* , σ_p^* . Die gleiche Orbitalreihenfolge trifft auch für die Molekülorbitale der in der Gasphase unter besonderen Bedingungen erhältlichen Moleküle C_2 (8 Valenzelektronen), B_2 (6 Valenzelektronen), Be_2 (4 Valenzelektronen) und Li_2 (2 Valenzelektronen) zu. Demgegenüber wird für F_2 die gleiche Reihenfolge der Molekülorbitale wie im Falle des O_2 -Moleküls aufgefunden. Nachfolgende Zusammenstellung gibt die jeweils zutreffende Elektronenkonfiguration (EK) und die daraus folgende Bindungsordnung (BO) für die erwähnten, aus jeweils zwei gleichen Atomen von Elementen der ersten Achterperiode aufgebauten Moleküle – geordnet nach steigender Ordnungszahl der Elemente – wieder (DE von $Be_2 = 9.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ bezieht sich auf ein »van-der-Waals-Minimum« = »van-der-Waals-Bindung«, vgl. S. 171).

Der Gang der aus LCAO-MO-Betrachtungen abgeleiteten Bindungsordnungen steht dabei in guter Übereinstimmung mit dem Gang der experimentell bestimmten Dissoziationsenergien (DE) sowie Bindungslängen (BL) der betreffenden zweiatomigen Moleküle (hohe BO $\hat{=}$

Tab. 10.4

	Li_2	» Be_2 «	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2
EK	σ_s^2	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2}$	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi^2$	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi^4$	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi^4 \sigma_p^2$	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_p^2 \pi^4 \pi^{*2}$	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_p^2 \pi^4 \pi^{*4}$
BO	1	0	1	2	3	2	1
DE [kJ mol^{-1}]	106	9.7	297	607	945	498	158
BL [Å]	2.67	2.51	1.59	1.24	1.10	1.21	1.42

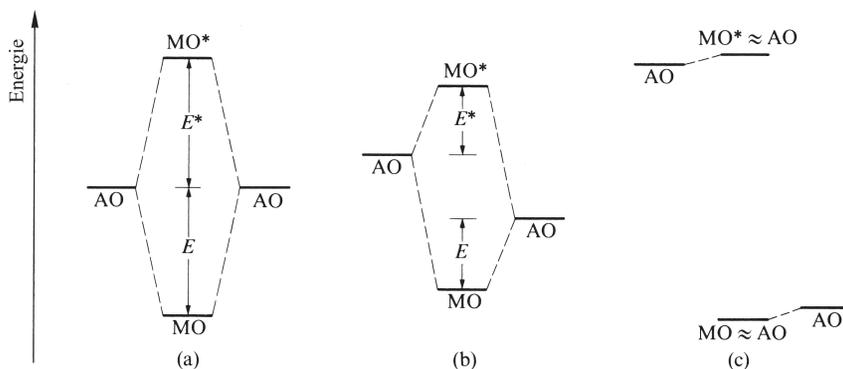


Abb. 10.37 Veranschaulichung der Energieaufspaltung bei der Überlappung zweier Atomorbitale (a) gleicher Energie, (b) unterschiedlicher Energie, (c) stark unterschiedlicher Energie (nicht maßstabsgerecht).

hohe $DE \hat{=}$ kurz (Bindungslänge) BL). Auch die Forderung der Theorie, dass die Moleküle Li_2 , C_2 , N_2 und F_2 nur gepaarte, die Moleküle B_2 und O_2 demgegenüber zwei ungepaarte Elektronen enthalten, wird durch das Experiment bestätigt.

Das Fluorwasserstoffmolekül. Als Beispiel eines nicht aus zwei gleichen Atomen zusammengesetzten (»homonuklearen«), sondern aus zwei verschiedenen Atomen aufgebauten (»heteronuklearen«) Moleküls ist in Abb. 10.36b das Energieniveauschema der Bildung der Orbitale des Fluorwasserstoffs HF aus dem 1s-Orbital des Wasserstoffatoms und den 2s- sowie 2p-Orbitalen des Fluoratoms wiedergegeben. Ersichtlicherweise führt hier nur die Kombination des 1s-Wasserstoff- mit dem 2p_z-Fluoratomorbital in der in Abb. 10.34b veranschaulichten Weise zu einer effektiven Interferenz; denn eine Überlappung des 1s-Wasserstoffatomorbitals ist im Falle des 2p_x- und 2p_y-Fluoratomorbitals aus Symmetriegründen unmöglich (vgl. Abb. 10.35b) und im Falle des 2s-Fluoratomorbitals wegen des großen Energieunterschiedes der Atomorbitale von untergeordneter Bedeutung.

Nach einer weiter oben besprochenen Regel ist ja nur zwischen zwei Atomorbitalen nicht zu großen Energieunterschieds eine wirkungsvolle Kombination zu erwarten. Mit zunehmender Energiedifferenz zweier interferierender Atomorbitale verringert sich deren Wechselwirkung und damit der Betrag E (bzw. E^*), um welchen das bindende (bzw. antibindende) Molekülorbital unter dem energieärmeren (über dem energiereicheren) der beiden kombinierten Atomorbitale liegt (vgl. Abb. 10.37). Die Energieaufspaltung $|E| + |E^*|$ miteinander interferierender Atomorbitale verringert sich also mit wachsendem Energieunterschied der beiden Atomorbitale (vgl. Abb. 10.37a und 10.37b) und verschwindet bei sehr großer Energiedifferenz (vgl. Abb. 10.37c). In der gleichen Richtung werden die resultierenden Molekülorbitale den Ausgangsatomorbitalen zunehmend ähnlicher, und zwar das bindende dem energieärmeren, das antibindende dem energiereicheren Atomorbital. Bei sehr großem Energieunterschied sind demzufolge die Molekülorbitale im wesentlichen identisch mit den betreffenden Atomorbitalen.

Die energetische Reihenfolge der fünf Orbitale des HF-Moleküls lautet: σ_s -, σ_{sp} -, π_x - sowie π_y -, σ_{sp}^* -Molekülorbital. Da HF über $1 + 7 = 8$ Valenzelektronen verfügt, sind bis auf das antibindende σ_{sp}^* -Molekülorbital alle verfügbaren Orbitale vollständig mit Elektronen besetzt. Drei unter ihnen (σ_s , π_x , π_y) sind im Wesentlichen identisch mit dem 2s-, p_x- sowie p_y-Atomorbital des Fluoratoms. Die in ihnen untergebrachten 3×2 Elektronen stellen somit die 3 nichtbindenden Elektronenpaare (»freie« Elektronenpaare) am Fluor des HF-Moleküls dar. Das restliche »bindende« Elektronenpaar besetzt das für die kovalente Bindung im HF-Molekül verantwortliche σ_{sp} -Molekülorbital. Die LCAO-MO-Betrachtungsweise bestätigt mithin die aus der HF-Elektronenformel $H-\ddot{F}:$ bereits erhaltenen Ergebnisse.

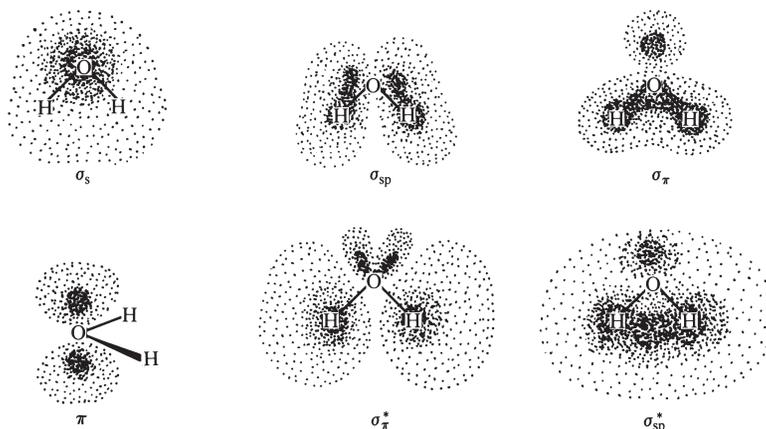


Abb. 10.38 Veranschaulichung der Dichteverteilung der Elektronen in den sechs Molekülorbitalen des H₂O-Moleküls (im Falle der unbesetzten Orbitale σ_π^* und σ_{sp}^* kommt der berechneten Dichteverteilung keine Realität zu).

2.2.2 Mehratomige Moleküle

Delokalisierte Molekülorbitale. In analoger Weise wie bei den zweiatomigen Molekülen verteilen sich auch die Elektronen mehratomiger Moleküle auf verschiedene (maximal mit zwei Elektronen besetzbare) Molekülorbitale, die sich – abgesehen von den Orbitalen der inneren Atomelektronen – über das ganze Molekül erstrecken (»delokalisierte« bzw. »polyzentrische« Molekülorbitale). Wiederum können die einzelnen Molekülorbitale näherungsweise über eine lineare Kombination von Atomorbitalen hergeleitet werden. Im Falle der Dihydride AH₂ von Hauptgruppenelementen (z. B. lineares BeH₂ bzw. gewinkeltes H₂O) erhält man etwa durch Kombination der zur Verfügung stehenden sechs Atomorbitale der Atomvalenzschalen (zwei 1s-Orbitale der Wasserstoffatome sowie 2s-, 2p_x-, 2p_y-, 2p_z-Orbital des Hauptgruppenatoms) sechs Molekülorbitale (vgl. Abb. 10.40, links für lineares, rechts für gewinkeltes AH₂), die für gewinkeltes H₂O in Abb. 10.38 veranschaulicht sind (die Molekülorbitale sind in der Reihenfolge zunehmenden Energiegehalts wiedergegeben). Da H₂O über $2 + 6 = 8$ Valenzelektronen verfügt, sind im Molekülgrundzustand vier Molekülorbitale (σ_s , σ_{sp} , σ_π , π) mit Elektronen besetzt. Zwei unter ihnen (σ_s und π) sind mehr oder weniger identisch mit dem 2s- bzw. 2p_x-Orbital des Sauerstoffatoms (die x-Achse verläuft senkrecht zur Molekülebene). Die in ihnen untergebrachten $2 \times 2 = 4$ Elektronen stellen im Sinne der Elektronenformel H– \ddot{O} –H somit die 2 »freien« (»nichtbindenden«), am Sauerstoff lokalisierten Elektronenpaare des Moleküls dar. Die verbleibenden 4 Elektronen besetzen paarweise die beiden »bindenden« Molekülorbitale σ_{sp} und σ_π . Die »antibindenden« Molekülorbitale σ_π^* und σ_{sp}^* sind im Grundzustand des H₂O-Moleküls nicht mit Elektronen besetzt.

Zur Ableitung der sechs Molekülorbitale im Falle linearer Moleküle AH₂ bildet man mit Vorteil zunächst Kombinationen der beiden 1s-Orbitale der Wasserstoffatome, indem man die betreffenden Orbitale addiert sowie voneinander subtrahiert (vgl. Abb. 10.39, zweite Spalte). Erstere Kombination kann nun ersichtlicherweise nur mit dem s-Orbital von A effektiv interferieren (Bildung der σ_s - und σ_s^* -Molekülorbitale), letztere Kombination nur mit dem p_z-Orbital von A (Bildung der σ_{sp} - und σ_{sp}^* -Molekülorbitale; z-Achse = Molekülachse); denn eine Überlappung der Kombination $s_H + s_{H'}$ ist im Falle der p_{x,y,z}-Orbitale, eine Überlappung der Kombination $s_H - s_{H'}$ im Falle der s- und p_{x,y}-Orbitale von A aus Symmetriegründen unmöglich (vgl. Abb. 10.35b auf S. 384). Für die p_{x,y}-Orbitale besteht demnach keine Möglichkeit einer Wechselwirkung mit den s-Orbitalen des Wasserstoffs; sie sind als π_x - und π_y -Molekülorbitale von AH₂ am Zentralatom lokalisiert. Die Abb. 10.39 (dritte Spalte) und 10.40 (linke Seite) geben

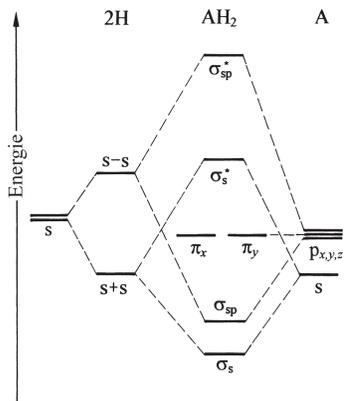


Abb. 10.39 Energieniveauschema der Bildung der σ - und π -MOs linearer AH_2 -Moleküle (die Energielagen der Molekülorbitale hängen wesentlich von A ab).

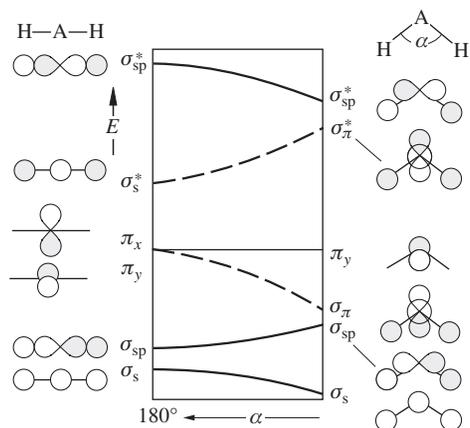


Abb. 10.40 Walsh-Diagramm für lineare bis gewinkelte AH_2 -Moleküle (leere und ausgefüllte Orbitalbereiche beziehen sich auf unterschiedliche Funktionsvorzeichen; anstelle σ_π kann π_σ gesetzt werden).

die durch Interferenz aus den Valenzorbitalen von linearen AH_2 -Teilchen hervorgehenden Molekülorbitale als »Energieniveaudiagramm« und in Form von »Orbitalbildchen« wieder (vgl. hierzu auch HF-Energieniveaudiagramm, Abb. 10.36).

Beim Überführen der linearen in gewinkelte Moleküle AH_2 (Grenzfall: dreigliedrige AH_2 -Ringe) ändern sich die Lagen der Energieniveaus; auch wandelt sich eines der beiden π -Molekülorbitale in zunehmendem Maße in ein σ -Molekülorbital um (das andere π -Molekülorbital ändert seinen Charakter und seine Energie nicht). Wie hierbei in Abb. 10.40 (linke und rechte Seite) anhand der betreffenden Orbitalbildchen verdeutlicht wird, führt die Abwinkelung im Falle des σ_s -Molekülorbitals zu einer zusätzlich energieabsenkenden bindenden Wechselwirkung, im Falle des σ_{sp} -Molekülorbitals zu einer zusätzlich energieanhebenden antibindenden Wechselwirkung zwischen den beiden H-Atomen. Mit der Abwinkelung nimmt zudem eines der π -Molekülorbitale die Symmetrie des σ_π -Molekülorbitals an. Als Folge der dadurch möglichen Kopplung beider Orbitale erniedrigt sich die Energie des ersteren und erhöht sich die Energie des letzteren Molekülorbitals mit zunehmender AH_2 -Abwinkelung in wachsendem Maße ($\pi \rightarrow \sigma_\pi$; $\sigma_s^* \rightarrow \sigma_\pi^*$; vgl. Abb. 10.40). Der Gang des σ_{sp}^* -Energieniveaus ist weniger einsichtig. Das Ausmaß der Energieänderungen im Zuge der AH_2 -Abwinkelung und damit gegebenenfalls die Reihenfolge der Molekülorbitale σ_{sp}/σ_π bzw. $\sigma_{sp}^*/\sigma_\pi^*$ auf der rechten Seite von Abb. 10.40 bestimmt das Atom A. Es legt durch seine Elektronegativität (u. a.) zudem die örtliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in den einzelnen Molekülorbitalen fest (z. B. halten sich die beiden Elektronen des σ_s -Molekülorbitals in linearen BeH_2 hauptsächlich in Nähe der Wasserstoffatome, in gewinkelten H_2O hauptsächlich in Nähe des Zentralatoms auf).

Die Abb. 10.40 gibt den Energieverlauf der sechs Molekülorbitale von AH_2 mit abnehmendem HAH-Bindungswinkel α in Form eines »Walsh-Diagramms« wieder. Ihm lässt sich u. a. entnehmen, ob ein AH_2 -Molekül bei gegebener Valenzelektronenzahl linear oder gewinkelt gebaut ist, und welches von zwei nichtlinearen AH_2 -Molekülen mit gleicher Valenzelektronenzahl stärker oder schwächer gewinkelt ist.

Geometrie von AH_2 -Molekülen. Ersichtlicherweise liegen die σ_s - und σ_π -Molekülorbitale im Falle gewinklter AH_2 -Moleküle energetisch niedriger, das σ_{sp} -Molekülorbital energetisch höher als im Falle linearer AH_2 -Moleküle. Das – nur unter besonderen Bedingungen existierende – Kation H_3^+ (zwei Valenzelektronen; Elektronenkonfiguration σ_s^2) hat demgemäß gewinkelten

Bau (genauer: trigonal-planaren Bau mit $\alpha = 60^\circ$), während das – nur in der Gasphase bei höheren Temperaturen erzeugbare – Molekül BeH_2 (vier Valenzelektronen; Elektronenkonfiguration $\sigma_s^2 \sigma_{sp}^2$) linear strukturiert ist, da die Energieerhöhung des σ_{sp} -MOs bei Abwinkelung von AH_2 stärker ins Gewicht fällt als die Energieerniedrigung des σ_s -MOs. BeH_2^+ (drei Valenzelektronen; Elektronenkonfiguration $\sigma_s^2 \sigma_{sp}^1$; $\alpha = 20^\circ$) und BH_2 (fünf Valenzelektronen; Elektronenkonfiguration $\sigma_s^2 \sigma_{sp}^2 \sigma_\pi^1$; $\alpha = 131^\circ$) sind wiederum gewinkelt, da der Energiegewinn (im ersteren Falle 2 Elektronen in σ_s , in letzterem Falle 1 Elektron in σ_π) den Energieverlust (1 bzw. 2 Elektronen in σ_{sp}) übertrifft (BeH_2^+ ist als Komplex von Be^+ und H_2 zu beschreiben). Aus gleichen Gründen sind Teilchen wie CH_2 , NH_2 , H_2O (sechs, sieben, acht Valenzelektronen; Elektronenkonfigurationen $\sigma_s^2 \sigma_{sp}^2 \sigma_\pi^2 \pi^{0,1}$ bzw. 2 ; $\alpha = 136, 103.4, 104.5^\circ$) gewinkelt. Somit haben AH_2 -Moleküle mit ein bis drei sowie fünf bis acht Valenzelektronen gewinkelten Bau, solche mit vier Valenzelektronen linearen Bau (vgl. Tab. 10.5).

Der Energieverlauf der AH_2 -Molekülorbitale mit dem HAH-Bindungswinkel α bestimmt letztendlich das Ausmaß der AH_2 -Abwinkelung. Beispielsweise erhöht sich die Interferenz zwischen dem π_x - und σ_s^* -Molekülorbital und damit das Ausmaß der Energieabsenkung von σ_π bzw. Energieanhebung von σ_π^* im Zuge der Abwinkelung linearer AH_2 -Moleküle mit abnehmendem Energieabstand beider Orbitale in den linearen AH_2 -Molekülen. Alle Effekte, die in derartigen Molekülen mit fünf bis acht Valenzelektronen zu einer energetischen Annäherung von π_x - und σ_s^* -Molekülorbitalen führen, haben somit eine Valenzwinkelverkleinerung zur Folge. Zwei Beispiele mögen das Gesagte verdeutlichen: (i) Wegen der Lokalisation der π -Molekülorbitale in linearen AH_2 -Molekülen am Zentralatom bedingt eine Elektronegativitätsabnahme von A eine stärkere energetische Anhebung des π_x -Molekülorbitals und nur eine schwächere des σ_s^* -Molekülorbitals. Insgesamt kommt es dann zu einer Verkleinerung der Energiedifferenz von π_x - und σ_s^* -MO und damit zu einer Verkleinerung von α . Von den beiden Molekülen H_2O und H_2S (jeweils 8 Valenzelektronen; Elektronenkonfiguration jeweils $\sigma_s^2 \sigma_{sp}^2 \sigma_\pi^2 \pi^2$; Elektronegativität der Zentralatome $\text{O/S} = 3.50/2.44$) weist demgemäß H_2S den kleineren Valenzwinkel auf (α von $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S} = 104.5/92.3^\circ$; vgl. hierzu S. 348, 398). – (ii) Der Ersatz von Wasserstoff in AH_2 -Molekülen durch elektropositivere Gruppen wie den Silylrest SiH_3 führt zu einer stärkeren energetischen Anhebung des σ_s^* -Molekülorbitals und nur zu einer schwächeren des π_x -Molekülorbitals. Insgesamt kommt es nunmehr zu einer Vergrößerung der Energiedifferenz von π_x - und σ_s^* -MO und somit zu einer Vergrößerung von α . Von den beiden Molekülen H_2O und $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ weist demgemäß $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ den größeren Valenzwinkel auf (α von $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O} = 104.5/144.1^\circ$).

In analoger Weise wie die sechs Molekülorbitale von AH_2 -Molekülen lassen sich die zwölf Molekülorbitale von linearen oder gewinkelten AB_2 -Molekülen (z. B. CO_2 , N_2O , N_3^- , NO_2 , O_3 , SO_2 , NO_2^- , OF_2 , I_3^- , XeF_2), die sieben Molekülorbitale von planaren oder pyramidalen AH_3 -Molekülen (z. B. BH_3 , CH_3^- , NH_3 , H_3O^+) und die sechzehn Molekülorbitale von planaren oder pyramidalen AB_3 -Molekülen (z. B. BF_3 , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_3 , SO_3^{2-} , NF_3 , ClF_3) über eine lineare Kombination der Valenzorbitale des Wasserstoffs und der Hauptgruppenatome A bzw. B herleiten (bzgl. der Ableitung der MOs von AB_2 -Molekülen vgl. Holleman-Wiberg, 101. Aufl.). Der aus Walsh-Diagrammen von Molekülen AB_2 , AH_3 und AB_3 neben Molekülen AH_2 folgende Zusammenhang zwischen Valenzelektronenzahl und Molekülgeometrie ist der Tab. 10.5 zu entnehmen. Somit lassen sich mit Walsh-Diagrammen Strukturvorhersagen von Molekülen machen. Allerdings werden mit wachsender Zahl der Atome in AB_n die Diagramme zunehmend komplexer, was Strukturzuordnungen nach dem VSEPR-Modell einfachheitshalber favorisiert.

Lokalisierte Molekülorbitale. Die Delokalisierung der Orbitale über das gesamte Molekül widerspricht vielfach der chemischen Erfahrung, wonach eine große Anzahl der bekannten Moleküle diskrete chemische Bindungen mit ganz bestimmten additiven Eigenschaften wie Bindungslänge (S. 145), Bindungsenergie (S. 152) oder Bindungspolarität (S. 158) aufweisen. In der Tat können nun die mit Elektronen besetzten delokalisierten Orbitale eines Moleküls in

Tab. 10.5 Geometrie von AH_2 -, AB_2 -, AH_3 - und AB_3 -Molekülen in Abhängigkeit von der Anzahl Z_e der Valenzelektronen (gew. = gewinkelt, lin. = linear, plan. = planar, pyr. = pyramidal; AB_3 -Moleküle mit $Z_e = 28$ sind T-förmig planar).

	Z_e	Geom.	Beispiele		Z_e	Geom.	Beispiele
AH_2	1–3	gew.	H_3^+ , LiH_2^+ , BeH_2^+	AH_3	1–6	plan.	BeH_3^+ , BH_3 , CH_3^+
	4	lin.	BeH_2 , BH_2^+		7–9	pyr.	CH_3^- , NH_3 , H_3O^+
	5–9	gew.	BH_2 , CH_2 , NH_2^- , NH_2^+ , H_2O , H_2S		10–14	plan.	–
	10–12	lin.	–				
AB_2	2–16	lin.	C_3 , C_2N , CN_2 , BO_2 , CO_2 , N_2O , N_3^-	AB_3	2–24	plan.	BF_3 , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_3
	17–20	gew.	NO_2 , CF_2 , O_3 , NO_2^- , NF_2 , O_3^- , OF_2		25–27	pyr.	CF_3 , NF_3 , SO_3^{2-} , PF_3
	21–24	lin.	I_3^- , IF_2^- , KrF_2 , XeF_2		28–30	plan.	IF_3 , ClF_3 , BrF_3 , XeF_3^+

vielen Fällen mathematisch in gleichwertige andere Orbitale umgeformt werden, die in guter Näherung an der Stelle jeweils einer Molekülbindung bzw. eines Molekülatoms lokalisiert sind (»lokalisierte Molekülorbitale«; »bizen­trisch« für bindende, »monozentrisch« für nichtbindende Elektronen). Die »Lokalisierung« lässt sich – und zwar gegebenenfalls getrennt für σ - und π -Molekülorbitale – im Allgemeinen für solche mehratomigen Moleküle durchführen, deren σ - bzw. π -Bindungsverhältnisse durch eine einzige Valenzstrichformel dargestellt werden können.

Ist im Falle eines zweiatomigen Moleküls ein bindendes und das zugehörige antibindende Molekülorbital mit jeweils 2 Elektronen besetzt, so können die betreffenden beiden Molekülorbitale in Atomorbitale umgeformt werden. Beispielsweise lassen sich die beiden besetzten Orbitale σ_s und σ_s^* des Heliummoleküls He_2 im Grundzustand (vgl. Abb. 10.33b) in zwei äquivalente und jeweils doppelt mit Elektronen besetzte 1s-Heliumatomorbitale transformieren, wodurch besonders eindrucksvoll veranschaulicht wird, dass gar kein Molekül He_2 existiert; statt dessen liegen zwei Atome He vor. In analoger Weise wie bei He_2 lassen sich etwa von den besetzten Orbitalen des Fluormoleküls F_2 (vgl. Abb. 10.36a) die Paare σ_s/σ_{sp}^* , π_x/π_x^* und π_y/π_y^* in 6 Atomorbitale der Fluoratome umwandeln, die mit 6 nichtbindenden Elektronenpaaren besetzt sind. Es verbleibt das σ_{sp} -Molekülorbital für die Bindungselektronen.

Ein Beispiel eines mehratomigen Moleküls, dessen delokalisierte Molekülorbitale sich in lokalisierte Molekülorbitale umwandeln lassen, bietet etwa das durch eine Valenzstrichformel beschreibbare dreiatomige Wassermolekül H_2O im Grundzustand. Seine Eigenschaften lassen sich nämlich außer durch die oben erwähnten vier elektronenbesetzten und zum Teil delokalisierten Molekülorbitale (σ_s , σ_{sp} , σ_π und π in Abb. 10.38) auch – in völlig äquivalenter Weise – durch vier lokalisierte Molekülorbitale beschreiben, die aus ersteren durch geeignete mathematische Transformationen hergeleitet werden können. Zwei der vier Molekülorbitale stellen am Sauerstoff lokalisierte Orbitale der beiden »einsamen« Elektronenpaare des H_2O -Moleküls dar. Das dritte Molekülorbital ist im Bereich einer OH-Bindung, das vierte im Bereich der anderen OH-Bindung lokalisiert und mit jeweils einem Bindungselektronenpaar des H_2O -Moleküls besetzt.

Moleküle mit lokalisierten und delokalisierten MO-Bereichen. Im Unterschied zu den Molekülorbitalen des H_2O -Moleküls lassen sich unter den MOs etwa des gewinkelten »Ozonmoleküls« O_3 (vgl. S. 1025, 393) nur die delokalisierten σ -, nicht dagegen die delokalisierten π -Molekülorbitale in lokalisierte Orbitale umwandeln, da das π -Bindungssystem des Moleküls – anders als das σ -Bindungssystem – nicht durch eine einzige Allotett-Valenzstrichformel beschrieben werden kann (Abb. 10.41a): von den $3 \times 6 = 18$ Valenzelektronen = 9 Elektronenpaaren des Moleküls O_3 besetzen 2 Paare lokalisierte σ - und 2 weitere Paare delokalisierte π -Bindungsmolekülorbitale (letztere repräsentieren Dreizentren-Vierelektronen- π -Bindungen, s. unten). In weiteren 3 lokalisierten Molekülorbitalen sind die restlichen 5 Paare als nichtbindende Elektronen an Atomen des O_3 -Moleküls lokalisiert. Des weiteren lassen sich unter den MOs des linearen »Triiodids« I_3^- (Analoges gilt für viele andere Teilchen wie Br_3^- , Cl_3^- , IF_2^- , KrF_2 , XeF_2 ; vgl. S. 393 und hypervalente Verbindungen ZL_n , weiter unten) die delokalisierten



Abb. 10.41

σ -Orbitale nicht durch eine einzige Allokett-Valenzstrichformel beschreiben (Abb. 10.41b): von den 22 vorhandenen Valenzelektronen = 11 Elektronenpaare des Moleküls I_3^- besetzen 2 Elektronenpaare die betreffenden delokalisierten MOs (letztere repräsentieren Dreizentren-Vierelektronen- σ -Bindungen). Die restlichen 9 Paare sind als nichtbindende Elektronen an Atomen des I_3^- -Moleküls lokalisiert.

»Diboran« (BH_3)₂ (Abb. 10.42c) (S. 178) und »Halogendifluorid« HF_2^- (Abb. 10.42d) (S. 173) stellen weitere Beispiele für Moleküle dar, deren Molekülorbitale teilweise lokalisierbar sind (vier BH-Bindungen in B_2H_6 , sechs n-Elektronenpaare in HF_2^-) und teilweise nicht (zwei BHB-Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen in B_2H_6 , eine FHF-Dreizentren-Vierelektronen-Bindung in HF_2^-).

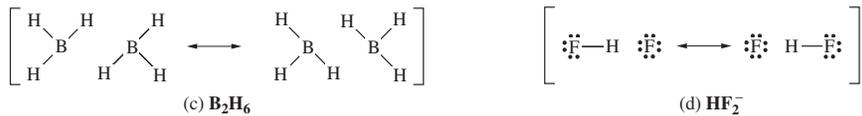


Abb. 10.42

Die Molekülorbitale der angesprochenen Dreizentren-Zweielektronen- bzw. -Vierelektronen-Bindungen ($3z2e$, $3z4e$, s. unten) der Gruppierungen L–Z–L in (Abb. 10.41a)–(Abb. 10.42d) resultieren aus einer Kombination dreier Orbitale, nämlich eines Atomorbitals des Zentralatoms Z (= O, I, H) und je eines Orbitals der beiden Nachbaratome L (O, I, B, F), die zu drei delokalisierten Molekülorbitalen führt, unter denen eines energieärmer und bindend, eines von mittlerer Energie und nicht bindend, und eines energiereicher und antibindend ist (vgl. Abb. 10.43a). Die betreffenden Kombinationen von AOs und MOs sind in Abb. 10.43b für das Ion I_3^- als Beispiel wiedergegeben. Die Elektronenpaare besetzen das bindende σ - und zusätzlich das nichtbindende σ^n -MO, während das antibindende σ^* -MO unbesetzt bleibt. Hiernach ist im Falle der $3z4e$ -Bindung ein einziges Elektronenpaar für die chemische Bindung von drei Atomen LZL verantwortlich.

Für das O_3 -Molekül, die B–H–B-Gruppierung in B_2H_6 sowie das Ion F–H–F⁻ gilt im Prinzip die in Abb. 10.43 wiedergegebene Kombination von AOs zu MOs, nur müssen im Falle von O_3 – in welchem statt einer $3z4e$ - σ -Bindung eine $3z4e$ - π -Bindung vorliegt – die p-AOs um 90° gedreht werden, und zwar die äußeren AOs im Uhrzeiger-, das mittlere AO im Gegenuhrzeiger-

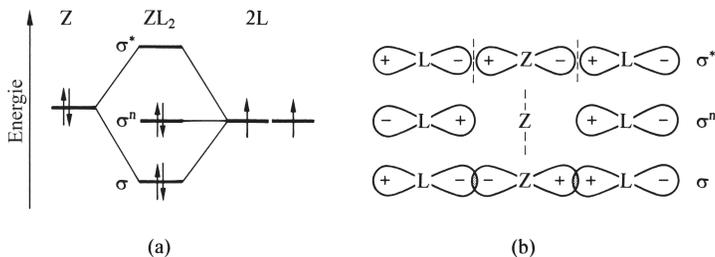


Abb. 10.43 Überlappung eines p-Atomorbitals des Zentralatoms in ZL_2 mit p-Orbitalen zweier Liganden (»Dreizentrenbindung«). Veranschaulichung (a) der Energieaufspaltung, (b) der durch p-Orbital-Überlappung gebildeten Molekülorbitale (gestrichelte Linien entsprechen Knotenebenen).

sinn, wogegen im Falle von BHB und FHF das p-AO der Zentralatome (hier H) durch ein s-AO zu ersetzen und die Phasen der p-AOs der rechten Liganden (hier B bzw. F) zu vertauschen sind.

Auch im – aus I_2^+ durch reversible Dimerisierung hervorgehenden – »Tetraiod-Dikation« I_4^{2+} , in welchem die I-Atome gemäß Abb. 10.44a an den Ecken eines planaren Rechtecks lokalisiert sind, besetzen die Valenzelektronen sowohl lokalisierte MOs (σ -Bindungen und n-Elektronenpaare von I_2^{2+}) als auch delokalisierte MOs (hier: Vierzentren-Zweielektronen-Bindung). Letztere resultieren aus einer Kombination der mit je einem Elektron besetzten π^* -MOs der I_2 -Kationen (vgl. hierzu MO-Schema zweiatomiger Moleküle auf S. 493), die zu zwei delokalisierten Molekülorbitalen vom σ -Typus führt (Abb. 10.44c), unter denen eines energieärmer und bindend, eines energiereicher und antibindend ist (Abb. 10.44b). Die beiden erwähnten π^* -Elektronen der I_2^+ -Kationen besetzen dann das bindende σ_{π^*} -MO, während das antibindende $\sigma_{\pi^*}^*$ -MO unbesetzt bleibt, sodass also ein Elektronenpaar vier Atome miteinander verknüpft.

Beispiele für andere Moleküle mit entsprechenden $\pi^* - \pi^*$ -Bindungen sind etwa Cl_4^+ (S. 492), $Cl_2O_2^+$ (S. 538), $(ClO_2)_2$ (S. 537) oder $S_3I_4^{2-}$ (S. 636). Im »Tetrachlor-Monokation« Cl_4^+ besetzen die hier zu berücksichtigenden drei π^* -Elektronen (2 von Cl_2 , 1 von Cl_2^+) das σ_{π^*} -MO vollständig, das $\sigma_{\pi^*}^*$ -MO zur Hälfte (Vierzentren-Dreielektronen-Bindung). Ersichtlicherweise sind dann Halogenmoleküle X_4 , aufgebaut aus zwei X_2 -Molekülen, nicht existenzfähig, da hier sowohl das σ_{π^*} - als auch das $\sigma_{\pi^*}^*$ -MO vollständig mit Elektronen besetzt ist (je zwei π^* -Elektronen von X_2 ; vgl. die analogen Verhältnisse im Falle des He_2^+ -Ions und des He_2 -Moleküls, S. 383).

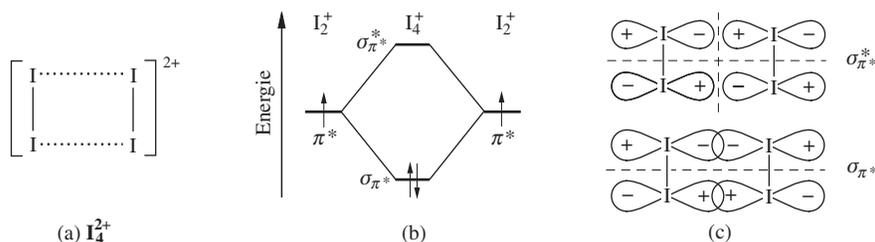


Abb. 10.44 Überlappung je eines π^* -Molekülorbitals zweier I_2^+ -Kationen in dessen Dimerem $(I_2)_2^{2+}$ vom Bau (a). Veranschaulichung (b) der Energieaufspaltung, (c) der durch π^* -Orbitalüberlappung gebildeten Molekülorbitale (gestrichelte Linien entsprechen Knotenebenen).

Weitere Beispiele chemischer Stoffe, deren delokalisierte Molekülorbitale nicht »lokalisiert« werden können, sind etwa die Metalle (vgl. S. 1670). Analoges gilt für die Orbitale elektronisch angeregter sowie ionisierter Moleküle.

Die lokalisierten Molekülorbitale lassen sich durch lineare Kombination geeigneter veränderter (»promovierter«) Atomorbitale auch direkt herleiten. Im nachfolgenden Unterkapitel sei nun auf diese, als Hybridorbitale bezeichneten, als Hilfsmittel für Strukturvorhersagen nützlichen, promovierten Atomorbitale näher eingegangen.

2.3 Die Hybridorbitale (HO)

Strukturvorhersagen mit dem HO-Modell

2.3.1 Allgemeines

Gestalt der Hybridorbitale

sp^n -Hybridorbitale. Im linear gebauten Berylliumdihydrid BeH_2 , trigonal gebauten Boran BH_3 bzw. tetraedrisch gebauten Methan CH_4 liegen nach chemischer Anschauung 2, 3 bzw. 4 äquivalente digonal (BeH_2), trigonal (BH_3) bzw. tetraedrisch (CH_4) ausgerichtete Element-Wasserstoff-Einfachbindungen vor, welche im Sinne des oben Besprochenen 2, 3 bzw. 4 äquivalente, an

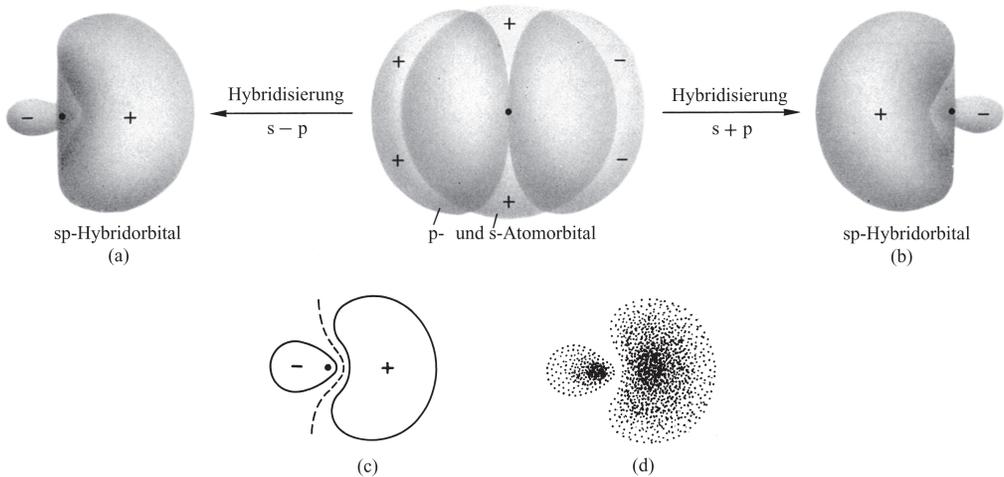


Abb. 10.45 Veranschaulichung der Bildung von zwei äquivalenten atomaren sp -Hybridorbitalen aus je einem s - und p -Orbital eines Atoms (a, b). – (c) Konturliniendiagramm (die gestrichelte Linie symbolisiert eine Knotenfläche) und (d) Elektronendichteverteilung im sp -HO (vergleichbar mit der Gestalt der beiden digonal ausgerichteten sp -HOs ist jene der drei trigonal bzw. vier tetraedrisch ausgerichteten sp^2 - bzw. sp^3 -HOs).

Stellen der chemischen Bindungen lokalisierte σ -Molekülorbitale bedingen. Zu ihrer Herleitung durch lineare Kombination von Orbitalen der an den Bindungen beteiligten Atome sollten infolgedessen für das Beryllium-, Bor- bzw. Kohlenstoffatom 2, 3 bzw. 4 Orbitale verfügbar sein, die unter sich gleichwertig sind und zudem in entgegengesetzte Richtung (Be), in die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks (B) bzw. in die Ecken eines Tetraeders (C) weisen.

Wie Linus Pauling 1931 erstmals demonstrierte, erhält man derartige »Hybridorbitale« (HOs), die sich nicht nur zur Herleitung lokalisierter MOs im Rahmen der »MO-Methode« bewähren (s. oben), sondern auch willkommene Ausgangswellenfunktionen im Rahmen der »VB-Methode« (S. 370) darstellen, aus einer geeigneten Linearkombination (»Mischung«, »Hybridisierung«) der s - und p -Orbitale der Valenzschale der betreffenden Atome. So ergeben sich etwa aus der positiven bzw. negativen Kombination $\psi_s + \psi_p$ bzw. $\psi_s - \psi_p$ eines s -Orbitals ψ_s mit einem p -Orbital ψ_p der Valenzschale eines Atoms zwei äquivalente, bezüglich der gleichen Achse axialsymmetrische, in entgegengesetzte Richtung weisende (digonale) » sp -Hybridorbitale« (vgl. Abb. 10.45a,b). Da die Funktionswerte eines p -Atomorbitals auf der einen Seite das gleiche, auf der anderen Seite das entgegengesetzte Vorzeichen haben wie die Werte der im gesamten Raum positiven s -Wellenfunktion, werden bei der Kombination von s - und p -Orbital naturgemäß Hybridfunktionen gewonnen, deren Funktionswerte auf der einen Seite des Atomkerns größer, auf der anderen Seite kleiner sind als zuvor. Demzufolge haben die beiden sp -Hybridorbitale ψ_{sp} eine pilzartige Gestalt und weisen einen sehr ausgedehnten Bereich hoher positiver Funktionswerte auf der einen Seite und einen hiervon durch eine (nicht durch das Atomzentrum verlaufende und nicht planare) Knotenfläche abgetrennten wenig ausgedehnten Bereich vergleichbar hoher negativer Funktionswerte auf der anderen Seite auf (vgl. Abb. 10.45a, b, c).¹¹ Die durch das Quadrat ψ_{sp}^2 gegebene Dichteverteilung eines Elektrons in einem sp -Hybridorbital ist also auf einer Seite des Atomkerns besonders hoch (vgl. Abb. 10.45d).

Eine ähnliche Gestalt wie dem sp -Hybridorbital kommt den durch Hybridisierung von einem s - mit zwei p -Atomorbitalen resultierenden drei äquivalenten trigonalen » sp^2 -Hybridorbitalen« sowie den durch Hybridisierung von einem s - mit drei p -Atomorbitalen resultierenden vier äqui-

¹¹ Bei Vorliegen von radialen Knotenflächen (ab $2s$ bzw. $3p$) wechselt das Vorzeichen der Hybridorbitale in Kernnähe. Dieser für die beschriebenen Betrachtungen unwesentliche Vorzeichenwechsel ist in Abb. 10.45 nicht berücksichtigt.

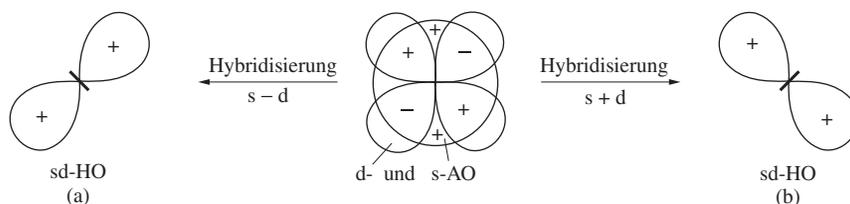


Abb. 10.46 Veranschaulichung (schematisiert) der Bildung von zwei äquivalenten atomaren sd-Hybridorbitalen aus einem s- und d-Orbital eines Atoms.

valenten tetraedrischen » sp^3 -Hybridorbitalen« zu. Die Achsen der jeweils axialsymmetrischen Hybridorbitale weisen bei ersteren in die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks bei letzteren in die Ecken eines Tetraeders.

$sp^n d^m$ -Hybridorbitale. Ganz entsprechend führen andere Kombinationen von Atomorbitalen zu charakteristischen Hybridorbitalen. So ergibt etwa die Vereinigung von s-, p- und zusätzlich d-Atomorbitalen $sp^n d^m$ -Hybridorbitale von der in Abb. 10.45 wiedergegebenen Gestalt. Sie sind nach den Ecken eines Quadrats ($sp^2 d$ -HOs), einer trigonalen Bipyramide ($sp^3 d_{z^2}$ -HOs), einer quadratischen Pyramide ($sp^3 d_{x^2-y^2}$ -HOs), eines Oktaeders ($sp^3 d^2$ -HOs), einer pentagonalen Bipyramide bzw. eines überkappten Oktaeders ($sp^3 d^3$ -HOs) oder eines Antikubus bzw. eines Dodekaeders ($sp^3 d^4$ -HOs) ausgerichtet. Tatsächlich sprechen quantenmechanische Berechnungen und einige experimentelle Studien (kernmagnetische Quadrupol-Resonanz) für eine verschwindend kleine Beteiligung der energiereichen äußeren d-Atomorbitale von p-Block-Elementen an Hybridorbitalen, sodass also an lokalisierten Bindungen von Verbindungen der p-Block-Elemente – anders als an jenen der d-Block-Elemente – ausschließlich sp -, sp^2 - und sp^3 -, aber keine $sp^x d^y$ -Hybridorbitale beteiligt sind.

sd^n -Hybridorbitale. Die Beteiligung von d-Atomorbitalen an Hybridorbitalen spielt bei den d-Block-Elementen – anders als bei den p-Block-Elementen – eine wesentliche Rolle, wobei umgekehrt die energiereichen p-Atomorbitale dieser Elemente weniger hybridisierungsfähig sind. So ergeben sich etwa aus den Kombinationen $\psi_s + \psi_d$ bzw. $\psi_s - \psi_d$ eines s-Orbitals ψ der Valenzschale n (Hauptquantenzahl) mit einem d-Orbital ψ_d der nächstniedrigen Valenzschale $n - 1$ (derartige AOs haben vergleichbare Energien) zwei äquivalente axialsymmetrische »sd-Hybridorbitale«, deren Symmetrieachsen senkrecht zueinander verlaufen (vgl. Abb. 10.46a, b). Da die Funktionswerte eines d-Orbitals entlang einer seiner Symmetrieachsen positiv, bezüglich der anderen negativ sind (vgl. Abb. 10.19), werden bei der Kombination mit einem s-Orbital, deren Funktionswerte im gesamten Raum positives Vorzeichen haben, naturgemäß Hybridfunktionen gewonnen, deren Funktionswerte entlang der einen d-Atomorbital-Achse größer, entlang der anderen kleiner sind. Demzufolge haben die beiden Hybridorbitale eine ähnliche Gestalt wie ein p-Orbital, aber mit gleichen Vorzeichen der Funktionswerte in beiden Hantelteilen und zudem mit einem sehr kleinen Torus um die Orbitalmitte. Die sd-HOs gleichen mit anderen Worten einem d_{z^2} -AO mit verkleinertem ringförmigem Wulst (vgl. Abb. 10.19).¹¹

Eine ähnliche Gestalt wie den sd-Hybridorbitalen kommt den aus einer Hybridisierung von einem s-AO der Schale n mit zwei, drei, vier oder fünf d-AOs der Schale $n - 1$ resultierenden sd^2 -, sd^3 -, sd^4 -, oder sd^5 -Hybridorbitalen zu. Hierbei verlaufen die Achsen der sd^2 - bzw. sd^3 -HOs unter 90° Winkeln (gewinkelte bzw. pyramidale Anordnung), die der sd^3 -HOs durch die Tetraederflächen zu den gegenüberliegenden Tetraederecken (tetraedrische Anordnung; Winkel zwischen den Achsen 109.5° bzw. 70.5°), die der sd^4 -HOs zu den Ecken einer quadratischen Pyramide (Winkel zwischen den Achsen 114° bzw. 66°), die der sd^5 -HOs zu den Ecken einer spitzengekappten Pyramide (= trigonales Prisma mit unterschiedlich großen Dreiecksflächen: C_{3v} -Symmetrie statt der D_{3h} -Symmetrie des trigonalen Prismas; Winkel zwischen den Achsen 125° bzw. 55°).

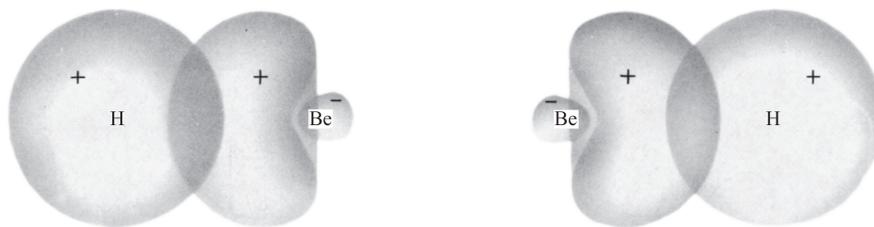


Abb. 10.47 Zustandekommen der beiden bindenden lokalisierten Molekülorbitale des linear gebauten Berylliumdihydrids durch Überlappung der beiden sp -Hybridorbitale des Be mit jeweils einem $1s$ -Wasserstoffatomorbital.

Strukturvorhersage mithilfe von Hybridorbitalen

Durch positive Überlappung sowohl des einen als auch des anderen sp -Hybridorbitals des Berylliumatoms mit dem $1s$ -Atomorbital jeweils eines Wasserstoffatoms resultieren die in Abb. 10.47 bildlich veranschaulichten äquivalenten, mit den zwei Valenzelektronenpaaren des BeH_2 -Moleküls besetzten σ -Molekülorbitale, von denen das eine im Bereich der einen und das andere im Bereich der anderen BeH_2 -Molekülbindung lokalisiert ist. Berücksichtigt man hierbei, dass sich die größtmögliche Orbitalüberlappung und somit die stabilste Atomanordnung jeweils dann ergibt, wenn sich die Bindungspartner auf den Symmetrieachsen der Hybrid- und anderer Orbitale befinden (»Prinzip der maximalen Überlappung«), so folgt aus der digonalen Orientierung der sp -Hybridorbitale automatisch eine lineare Struktur des BeH_2 -Moleküls. Entsprechend führen die Hybridorbitale in anderen Fällen zu den Strukturen betrachteter Moleküle (s. unten: in kleinen Ringen stimmen die Kernverbindungsachsen nicht mit den Orbitalsymmetrieachsen überein). Wegen ihrer starken Ausrichtung (vgl. Abb. 10.45) eignen sich die Hybridorbitale von Atomen weit besser zur Überlappung mit Orbitalen der Bindungsnachbarn als eines der Atomorbitale, durch deren Hybridisierung sie gewonnen wurden. Demzufolge führt ihre Kombination mit anderen Orbitalen zu besonders stabilen Bindungen (»Bindungswilligkeit der Hybridorbitale«; die relativen Bindungsstärken der Orbitale von p -Elementatomen der 2. Periode $s : p : sp : sp^2 : sp^3$ verhalten sich wie $1 : 1.7 : 1.9 : 2 : 2$). Die zur Überführung der Atome vom Grundzustand (Elektronen in Atomorbitalen) in den real nicht erreichbaren, sondern nur errechenbaren »Valenzzustand« (Elektronen in Hybridorbitalen = promovierte Atomorbitale; vgl. hierzu auch S. 153) notwendige Energiezufuhr wird in vielen Fällen durch den erhöhten Energiegewinn bei der Bildung von Bindungen mittels der betreffenden Hybridorbitale mehr als ausgeglichen.

So sind ca. 400 kJ mol^{-1} erforderlich um Kohlenstoffatome im s^2p^2 -Grundzustand (3P_0 -Zustand) in den angeregten sp^3 -Zustand (5S -Zustand) mit je einem Elektron gleichen Spins im $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - und $2p_z$ -AO zu erzeugen (vgl. S. 153). Um letzteren Zustand in den »nicht realen« (sp^3)⁴-Valenzzustand (4 sp^3 -Hybridorbitale) zu überführen, in welchen die vier Valenzelektronen Spin-Bahn ungekoppelt sind, müssen nochmals ca. 314 kJ mol^{-1} aufgewendet werden. Die C-Atome verbinden sich nun durch Überlappung ihrer vier sp^3 -HOs mit den Orbitalen von vier Liganden zu tetraedrisch gebauten Molekülen CL_4 (gleichlange CL-Bindungen, LCL-Winkel jeweils 109.5°). Die zur Überführung der angeregten sp^3 -C-Atome in den »hypothetischen« Valenzzustand zusätzlich aufzuwendenden 314 kJ mol^{-1} werden durch die Bildung besonders starker CL-Bindungen mithilfe von sp^3 -HOs mehr als wiedergewonnen.

Die experimentell nicht zugänglichen Valenzzustände von Atomen stellen für den Chemiker geeignete Hilfsmittel für fundierte und gleichzeitig anschauliche Korrelationen von Experimentalgößen der Strukturchemie dar (zum Unterschied von den Valenzzuständen ist die Dichteverteilung ungebundener Elektronen eines Molekülatoms in einem Hybridorbital experimentell sogar zugänglich). Denn aus der Hybridisierung des Zentralatoms Z einer bestimmten Verbin-

derung folgt, wie besprochen, die räumliche Anordnung der Liganden und freien Elektronenpaare um Z. Dabei gilt als Regel, dass p-Block-Elementatome ausschließlich np -AOs, d-Block-Elementatome ausschließlich $(n-1)$ d-AOs zur Hybridisierung mit den ns -AOs nutzen (in letzteren Fällen folgt offensichtlich zudem Hybridisierung mit np -AOs, sofern π -Bindungen zwischen d-Block-Elementatomen und Liganden – wie etwa bei Metallcarbonylen $M(CO)_n$ (s. dort) – zu berücksichtigen sind). Die zunächst einfach erscheinende Strukturvorhersage mittels Hybridorbitalen im Rahmen der »VB-Methode« (S. 371) hat sich in unserer Zeit durch zusätzlich zu berücksichtigende Details erschwert (z. B. Einbeziehung nicht äquivalenter HOs sowie delokalisierte $3z4e$ -Bindungen, s. unten). In diesen Fällen ist die Strukturzuordnung mithilfe der anschaulichen »VSEPR-Methode« problemloser.

2.3.2 Struktur von Molekülen mit Einfachbindungen

Nichtmetallverbindungen $(:)_mZL_n$ ($m+n \leq 4$). Äquivalente Hybridorbitale. In einer Verbindung $(:)_mZL_n$ eines p-Block-Elements Z mit n Liganden L (p-Block-Atome oder -Atomgruppen) bringt das Zentrum zwei, drei oder vier Elektronenpaare in zwei digonal ausgerichtete sp -, drei trigonal ausgerichtete sp^2 - oder vier tetraedrisch ausgerichtete sp^3 -Hybridorbitalen unter, welche zur Überlappung mit Orbitalen der Liganden zu Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen oder zum Aufenthalt freier Elektronenpaare genutzt werden.

Aus der diagonalen, trigonalen oder tetraedrischen Orientierung der sp -, sp^2 -, sp^3 -HOs von Be, B oder C ergibt sich zwangsläufig die diagonale, trigonale oder tetraedrische Struktur des BeH_2 -, BH_3 - oder CH_4 -Moleküls (zwei, drei oder vier lokalisierte MOs als Folge der positiven Interferenz von sp -, sp^2 -, sp^3 -HOs mit den $1s$ -AOs von zwei, drei, vier H-Atomen; vgl. Abb. 10.48. Im Falle der Moleküle $:NH_3$ bzw. $H_2\ddot{O}$, deren Zentralatom wie in CH_4 sp^3 hybridisiert sind (3 bzw. 2 gebundene, 1 bzw. 2 freie Elektronenpaare; vgl. Abb. 10.48), überlappen drei bzw. zwei sp^3 -HOs der Zentralatome mit den $1s$ -AOs von drei oder zwei H-Atomen, während ein bzw. zwei HOs mit freien Elektronenpaaren der Moleküle besetzt sind. Aus der tetraedrischen Orientierung der sp^3 -HOs folgt dann eine pyramidale Struktur für NH_3 bzw. gewinkelte Struktur für H_2O .

Nicht äquivalente Hybridorbitale. Besitzt das p-Block-Elementatom Z in einer Verbindung ZL_n im valenzmäßig gesättigten Zustand neben σ - auch freie Elektronenpaare bzw. sind an das Zentralatom unterschiedliche Liganden L geknüpft, so können sich natürlich keine äquivalenten Hybridorbitale ausbilden.

Eine Folge davon ist u. a., dass die Winkel zwischen den Symmetrieachsen der Hybridorbitale und folglich auch die Bindungswinkel LZL von den Erwartungswerten abweichen. So verringert sich der Winkel HZH in Wasserstoffverbindungen ZH_n gemäß Tab. 10.2 in der Reihe CH_4 (109.5°), NH_3 (106.8°), H_2O (104.5°) bzw. in der Reihe NH_3 (106.8°), PH_3 (93.5°), AsH_3 (92.0°), SbH_3 (91.5°) bzw. in der Reihe H_2O (104.5°), H_2S (92.3°), H_2Se (91.0°), H_2Te (89.5°) vom Tetraederwinkel (109.5°) bis auf den Wert ca. 90° . Dies entspricht einer Abnahme des

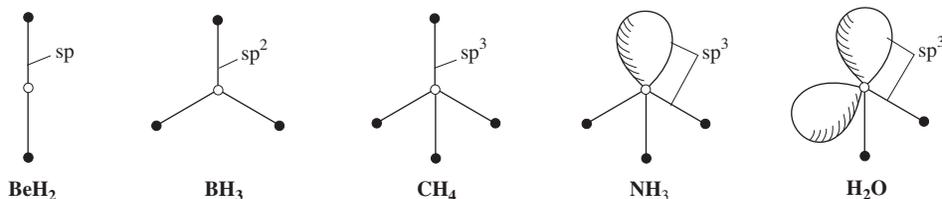


Abb. 10.48 Veranschaulichung der Strukturen von BeH_2 , BH_3 , CH_4 , NH_3 , H_2O (\circ = Be, B, C, N, O; \bullet = H). Die ausgezogenen Striche repräsentieren $2z2e$ -Bindungen als Resultat aus Überlappungen von sp -, sp^2 -, sp^3 -HOs, die Keulen Aufenthaltsräume freier Elektronenpaare.

s-Charakters der mit den H-Atomorbitalen überlappenden s^2p^n -Hybridorbitale der Zentralatome in Richtung $n = 1$ (reine sp^3 -HOs) mit HZH-Winkeln = 109.5°) bis $n = 0$ (reine p^3 -HOs mit HZH-Winkeln = 90°).

Die Verkleinerung des Bindungswinkels lässt sich dadurch erklären, dass sich die nicht bindenden Elektronenpaare der Zentralatome, insbesondere bei hoher Kernladung der betreffenden Atome, mit Vorteil im energetisch tiefliegenden s-AO der betreffenden Valenzschale aufhalten. Es werden sich demzufolge umso bevorzugter Hybridorbitale für die Molekülbindungen mit weniger s- und mehr p-Charakter ausbilden, je höher die Kernladung der Zentralatome ist. Allerdings ist die starke Abnahme der Hybridisierungswilligkeit des s- mit den p-AOs beim Übergang der Hauptgruppenelemente der 2. Periode (Li bis Ne) zu den schwereren Homologen tatsächlich weniger auf die zunehmenden Energiedifferenzen der s- und p-Atomorbitale zurückzuführen (z. B. beträgt der Energieabstand zwischen s- und p-AO sowohl für C als auch Si ca. 5.3 eV) als vielmehr auf die wachsenden Größenunterschiede der betreffenden Atomorbitale. Als Folge einer quantenmechanisch bedingten (vom Orthogonalitätsprinzip geforderten) Abstoßung der 1s- und 2s-AOs dehnen sich die 2s-AOs aus und nehmen dadurch den gleichen Raum wie die etwas größeren 2p-AOs ein, welche – wegen Fehlens von 1p-AOs – keine zusätzliche Vergrößerung erfahren. 2s- und 2p-AOs erweisen sich demgemäß als hybridisierungswillig. Die 3s- und 3p-AOs dehnen sich andererseits – aufgrund der Existenz sowohl von 2s- als auch 2p-AOs – gleichermaßen räumlich aus, sodass die 3s-AOs nunmehr kleiner als die 2p-AOs und damit weniger hybridisierungswillig als letztere sind.

Die Bindungsverhältnisse lassen sich dann z. B. im Falle des Schwefelwasserstoffs H_2S (HSH-Winkel 92.3°) bzw. Phosphorwasserstoffs PH_3 (HPH-Winkel 93.5°) folgendermaßen erklären: Die bindenden lokalisierten σ -Molekülorbitale für die Bindungselektronenpaare resultieren aus der positiven Interferenz von zwei bzw. drei p-AOs des Schwefels bzw. Phosphors. Die verbleibenden s-AOs von S bzw. P sowie das verbleibende p-AO von S sind mit je einem Elektronenpaar besetzt. Im Falle des Siliciumwasserstoffs SiH_4 erzwingen die vier H-Atome eine sp^3 -Hybridisierung des Zentralatoms, sodass das Silan SiH_4 wie Methan CH_4 regulär tetraedrischen Bau aufweist. Die verglichen mit Wasserstoff geringere Tendenz von Silicium zur s-/p-Hybridisierung zeigt sich aber darin, dass Silylen $:SiH_2$ einen geringeren HZH-Winkel (92.8°) als Methylen CH_2 (134°) aufweist; auch führt die » sp^3 -Hybridisierung« des Kohlenstoffs in Methylen zu einem Molekül-Triplettgrundzustand, die » p^3 -Hybridisierung« des Siliciums im Silylen zu einem Singulettgrundzustand (zwei sp^3 -HOs von C werden für die beiden CH-Bindungen genutzt, während die verbleibenden »energiegleichen« sp^3 -HOs von C mit je einem Elektron gleichen Spins und das s-AO von Si mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt werden).

Ein Beispiel für eine Verbindung mit unterschiedlichen Liganden ist Dimethyldichlorsilan $(CH_3)_2SiCl_2$, dessen $CSiC$ -Winkel ($114^\circ C$) größer, der $ClSiCl$ -Winkel ($107^\circ C$) kleiner als der Tetraederwinkel (109.5°) ist. Folglich weisen die sp^3 -Hybridorbitale von Si, die für die Bindungen der elektropositiveren Substituenten genutzt werden, mehr s-Charakter auf, während die sp^3 -HOs für die Bindungen der elektronegativeren Substituenten (Cl) mehr p-Charakter besitzen (»Bent'sche Regel«).

Nichtmetallverbindungen ($:_nZL_n$ ($m + n > 4$)). Da entgegengesetzt früherer Auffassungen eine Erweiterung der Außenelektronenschale von p-Block-Elementatomen durch zusätzliche Beteiligung von d-Atomorbitalen aus energetischen Gründen praktisch unterbleibt (s. oben) kann ein solches Atom maximal vier Elektronenpaare in seiner s- und p-Außenschale aufnehmen. Zentralatome in ($:_nZL_n$ mit fünf, sechs oder sieben Außenelektronen (z. B. PF_5 , SF_6 , $:BrF_6^-$) bewältigen ihren »Elektronenreichtum« dadurch, dass sie mit einem, zwei oder allein drei p-AOs delokalisierte Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen (S. 393) mit Orbitalen zweier Liganden aufbauen, wobei die verbleibenden AOs von Z (ein s- und zwei p- bzw. ein s- und ein p- bzw. ein s-AO) Hybridorbitale (sp^2 -, sp -HO) bilden oder – falls die Hybridisierungswilligkeit von

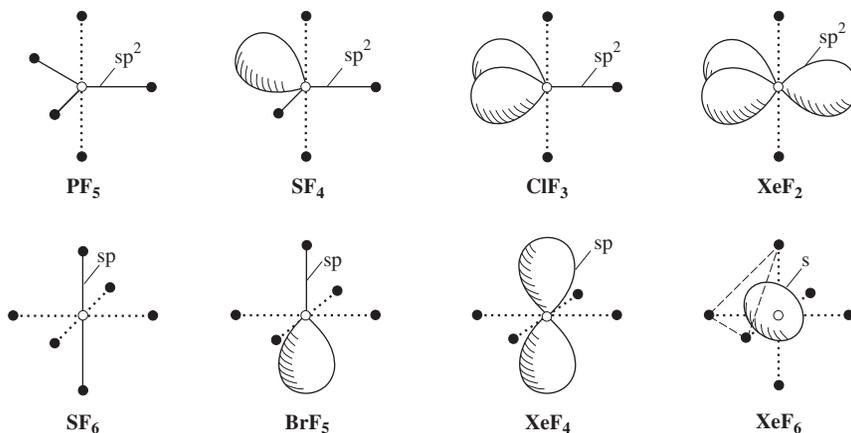


Abb. 10.49 Veranschaulichung der Strukturen von PF_5 , SF_4 , ClF_3 , XeF_2 , SF_6 , BrF_5 , XeF_4 , XeF_6 ($\circ = \text{P}$, S , Cl , Br , Xe ; $\bullet = \text{F}$). Die ausgezogenen Striche repräsentieren $2z2e$ -Bindungen als Resultat aus Überlagerungen von sp -, sp^2 -HOs, die gepunkteten Striche $3z4e$ -Bindungen und die Keulen Aufenthaltsräume freier Elektronenpaare.

s-Orbitalen der Atome höherer Perioden berücksichtigt wird – als s- und p-AOs verbleiben. Für Zentralatome mit mehr als sieben Außenelektronenpaaren werden Strukturvorhersagen für $(:)_m\text{ZL}_n$ problematisch.

Man hat Verbindungen wie PF_5 , SF_6 , $:\text{BrF}_6^-$ als »hypervalent« bezeichnet (von griech. hyper = über, mehr als gewöhnlich), obwohl deren Zentralatomen nach wie vor ein Elektronenoktett zukommt. Tatsächlich stellen sie »hyperkoordinierte« Verbindungen dar.

In Molekülen ZL_5 wie PF_5 mit fünf-Außenelektronenpaaren ist Z mit zwei Liganden durch eine $3z4e$ -Bindung und mit drei Liganden durch sp^2 -HOs verknüpft, was in Übereinstimmung mit dem Experiment zu einem trigonal-bipyramidalen Molekülbau mit längeren axialen und kürzeren äquatorialen Bindungen führt (Abb. 10.49). Die äquatorialen Liganden sind in $:\text{SF}_4$, $:\text{ClF}_3$ bzw. $:\text{XeF}_2$ durch freie Elektronenpaare ersetzt, was gemäß Abb. 10.49 zu einer wippenförmigen, T-förmigen bzw. linearen Struktur führt (die freien Elektronenpaare besetzen wohl als Folge der vorliegenden Hybridisierungswilligkeit mehr oder weniger polarisierte s-Atomorbitale neben p-Atomorbitalen). In Molekülen ZL_6 wie SF_6 mit sechs Außenelektronenpaaren ist Z mit vier Liganden durch zwei $3z4e$ -Bindungen und mit zwei Liganden durch sp -AOs verbunden, was einen oktaedrischen Molekülbau bedingt. Da allerdings – laut Experiment – die sechs ZL -Bindungen gleich lang sind, müssen Moleküle ZL_6 als Resonanzhybrid dreier Grenzformeln beschrieben werden, in welchen die in Abb. 10.49 wiedergegebenen unterschiedlichen Bindungen vertauscht vorliegen. Bis zu zwei Liganden lassen sich in ZL_6 durch freie (gegebenenfalls gegenüberliegende) Elektronenpaare ersetzen, was gemäß Abb. 10.49 eine quadratisch-pyramidale (z. B. $:\text{BrF}_5$) bzw. quadratisch-planare Struktur (z. B. XeF_4) bedingt. Die Beteiligung von drei $3z4e$ -Bindungen wie in $:\text{BrF}_6^-$, $:\text{SeCl}_6^{2-}$, $:\text{BiBr}_6^{3-}$ (sieben Außenelektronenpaare) führt zum oktaedrischen Molekülbau, wobei das freie Elektronenpaar das kugelsymmetrische s-AO besetzt und somit stereochemisch unwirksam ist. Hiervon abweichend weist $:\text{XeF}_6$ einen überkappt-oktaedrischen Bau auf, wobei das freie Elektronenpaar die Kappe einer Oktaederdreiecksfläche bildet. Offensichtlich vermögen die 6 F-Atome im vorliegenden Falle das betreffende s-Elektronenpaar zu polarisieren, wodurch es eine gewisse stereochemische Wirksamkeit erhält.

Metallverbindungen ML_n . Vorstehend wurde der Bau von Nichtmetallverbindungen $(:)_m\text{ZL}_n$ mit zentralem p-Block-Element und n Liganden aus p-Block-Atomen oder -Atomgruppen besprochen, deren Atome Z nach Abzug der gebundenen und freien Elektronenpaare eine $d^{10}s^2p^6$ -»Rumpfelektronenkonfiguration« aufweisen. Nunmehr seien Molekülstrukturen von

Metallverbindungen ML_n mit zentralem s- oder d-Block-Element, n Liganden (wie oben) und einer $d^0s^2p^6$ -Rumpfelektronenkonfiguration (d^0 -Komplexe) ebenfalls hier im Zusammenhang mit den Grundlagen der Molekülchemie behandelt, da die Rumpfe der Hauptgruppenelemente (z. B. K^+ , Ca^{2+}) mit jenen der benachbarten Übergangsmetalle (z. B. Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} , usw.) isoelektronisch sind. Auch bilden Haupt- und Nebengruppenelemente in ihren höchsten Oxidationsstufen vielfach Verbindungen gleicher Zusammensetzung (z. B. $SiCl_4/TiCl_4$, $POCl_3/VOCl_3$, SO_4^{2-}/CrO_4^{2-} , SO_2F_2/CrO_2F_2 usw.). Zahlreiche d^0 - ML_n -Komplexe und ihre Strukturen sind dabei von erheblicher Bedeutung in der homogenen und heterogenen Katalyse, in der Biotechnologie oder in der Materialforschung. Bezüglich der Geometrie von Komplexen $(\cdot)_mML_n$ (m auch halbzahlige) mit $d^1-9s^2p^8$ -Rumpfelektronenkonfiguration (z. B. Ti^{2+} , V^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} usw.) vgl. das Kapitel über Grundlagen der Komplexchemie (S. 1550).

In d^0 - ML_n -Verbindungen bringt das zentrale Metallatom zwei, drei, vier, fünf oder sechs Elektronenpaare in zwei gewinkelt ausgerichteten sd -, drei pyramidal ausgerichteten sd^2 -, vier tetraedrisch ausgerichteten sd^3 -, fünf quadratisch-pyramidal ausgerichteten sd^4 - oder sechs gekappt-trigonal-pyramidal ausgerichteten sd^5 -Hybridorbitalen unter, welche zur Überlappung mit Orbitalen der Liganden zu Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen genutzt werden. Zur Hybridisierung dienen hierbei die ns -AOs der Außenschale ($n =$ Hauptquantenzahl) und die $(n - 1)d$ -AOs der nächst inneren Atomshale. Die np -AOs haben – sieht man von Komplexen ML_n mit Koordinationszahlen größer sechs sowie ausgeprägten $ML-\pi$ -Bindungen ab – höchstens sekundäre Bedeutung, d. h. nehmen aus energetischen Gründen nicht an der Hybridisierung mit den ns - und $(n - 1)d$ -AOs teil (s. oben). Weist M sieben und mehr Außenelektronenpaare auf (»hypervalente Systeme«), so können die Metallatome in den Metallverbindungen ihren »Elektronenreichtum« durch Ausbildung von delokalisierten Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen bewältigen (man diskutiert allerdings auch eine Beteiligung von np -AOs an den sd^5 -HOs).

Die Strukturvorhersage für d^0 - ML_n -Verbindungen mithilfe der Hybridorbitale (VB-Modell) setzt kovalente ML -Bindungen voraus; sie ist damit konträr zur Strukturvorhersage mithilfe der Rumpfelektronenpolarisation (VSEPR-Modell, S. 354), welche für elektrovalente Bindungen abgeleitet wurde. Tatsächlich sind Hybridisierung und Elektronenpolarisation immer gleichzeitig wirksam, wobei die relative Bedeutung für die Beschreibung der ML_n -Strukturen naturgemäß von der Art des Metalls (Beteiligung von s- und d-AOs an σ - und π -Bindungen; Rumpfelektronen, Metallladung) und seiner Liganden (Beteiligung von L-Orbitalen an σ - und π -Bindungen, Ligandenabstoßung) abhängt: Während Alkali- und Erdalkali-Metallkationen (M^+ und M^{2+}) ihre Liganden überwiegend elektrovalent binden, wächst der kovalente Bindungsanteil in Richtung der Sc-, Ti-, V-, Cr-Gruppen-Kationen usw. (M^{3+} , M^{4+} , M^{5+} , M^{6+}) wegen der zunehmender Oxidationsstufe und formaler Ladung von M drastisch an und ist dann generell wichtiger für Strukturvorhersagen als der elektrovalente Bindungsanteil, d. h. als der Einfluss der Rumpfpolarisation.

So könnten unter den »Halogenverbindungen« d^0 - $MHal_n$ die Bindungen gewinkelter gasförmiger Dihalogenide $MHal_2$ von Ca, Sr, Ba (2. Gruppe; vgl. Tab. 10.3) als Folge der Wechselwirkung von sd -HOs und Orbitalen der Halogenatome interpretiert werden, womit ein optimaler Winkel von 90° resultieren würde. Sicherlich liegen aber die betreffenden, relativ ionisch gebauten Verbindungen außerhalb des Anwendungsbereichs des Hybridisierungsmodells. Das hier zutreffendere Rumpfpolarisations-Modell lässt Tetraederbindungswinkel erwarten, die aufgrund der Ligand-Ligand-Abstoßungen (bei $CaHal_2$ mit kleinem Z am größten) allerdings meist überschritten werden (CaF_2 fast linear). Entsprechendes gilt für gasförmige Trihalogenide $MHal_3$ von Sc, Y, La und Lanthanoiden (3. Gruppe) sowie für Komplexe $MHal_3^-$ ($M = Ca, Sr, Ba$), welche – wegen der stärkeren Ligand-Ligand-Abstoßung – bereits planar bzw. quasilanar gebaut sind. Bei den gasförmigen Tetrahalogeniden $MHal_4$ von Ti, Zr, Hf (4. Gruppe), für die Hybridierungs- und VSEPR-Modell in Übereinstimmung mit dem Experiment tetraedrischen Bau vorhersagen, ist die Beteiligung von sd^3 -HOs an den $MHal$ -Bindungen bereits wesentlicher. Letztere wächst in Richtung der gasförmigen Pentahalogenide $MHal_5$ von V, Nb, Ta (5. Gruppe),

Tab. 10.6 Berechnete Strukturen [2] gasförmiger Wasserstoffverbindungen $d^0\text{-MH}_n$ (CaH_2 , SrH_2 , und BaH_2 sind als Feststoffe isolierbar; die Existenz von TiH_4 ist in der Gasphase nachgewiesen; gew. = gewinkelt, pyr. = pyramidal, tetr. = tetraedrisch, q-pyr. = quadratisch pyramidal, v-prism. = verzerrt-trigonal-prismatisch = gekappt-trigonal-pyramidal, k-prism. = überkappt-trigonal-prismatisch, a-kub. = antikubisch, 3k-prism = dreifach überkappt trigonal-prismatisch)^a.

Gruppe	2	3	4	5	6	7	8	9
Struktur	gew.	pyr.	tetr.	q-pyr.	v-prism.	k-prism.	a-kub.	3k-prism
	CaH_2	ScH_3	TiH_4	VH_5	CrH_6	(MnH_7)	(FeH_8)	(CoH_9)
	SrH_2	YH_3	ZrH_4	NbH_5	MoH_6	TcH_7	RuH_8^b	RhH_9
	BaH_2^c	LaH_3^c	HfH_4	TaH_5	WH_6	ReH_7	OsH_8^b	IrH_9

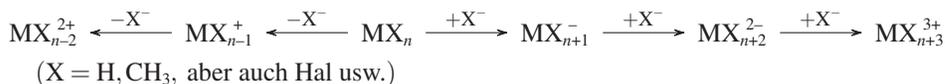
a Analoger Bau gasförmiger Methylverbindungen $d^0\text{-MMe}_n$ (isolierbar: $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})\text{Me}_2$, $(\text{Ti},\text{Zr},\text{Hf})\text{Me}_4$, $(\text{V},\text{Mo},\text{Ta})\text{Me}_5$, $(\text{Mo},\text{W})\text{Me}_{5/6}$, $\text{ReMe}_{3/4/6}$, TcMe_6 , ReMe_6 , RuMe_6 und OsMe_6 sind unverzerrt trigonal-prismatisch.

b Rechnungen deuten auf komplexe Strukturen (Diwasserstoff-Komplexe ?).

c Analoger Bau wie $\text{BaH}_2/\text{LaH}_3$ haben Lanthanoid-dihydride und -trihydride.

Hexahalogenide MHal_6 von Mo, W (6. Gruppe; keine Beispiele für CrHal_6) und Heptahalogenide MHal_7 von Re (7. Gruppe; keine Beispiele für MnHal_7 , TcHal_7 ; Entsprechendes gilt für MHal_8 von Fe, Ru, Os). Allerdings erzeugen die Ligandenabstoßungen sowie gegebenenfalls $\text{MHal}\text{-}\pi$ -Bindungen symmetrischere Strukturen für ML_n als vom Hybridisierungsmodell vorhergesagt wird: trigonal-bipyramidale Penta-, oktaedrisches Hexa-, pentagonal-bipyramidale Hepta- und antikubische Octahalogenide (Strukturen bisher unbekannter Halogenide berechnet). Demgegenüber haben »Wasserstoffverbindungen« $d^0\text{-MH}_n$ (vgl. Tab. 10.6 und »Methylverbindungen« $d^0\text{-MMe}_n$ in der Gasphase nach Berechnungen [2] und Röntgenstrukturanalysen (im Falle einiger isolierbarer Methylverbindungen) die vom Hybridisierungsmodell vorhergesagten Strukturen – wohl als Folge der Unmöglichkeit von H- und CH_3 -Liganden zur Ausbildung von π -Bindungen.

Durch Eliminierung bzw. Addition von $\text{H}^- = \text{X}^-$ erhält man gemäß folgende Gleichung



kationische und anionische Hydridokomplexe, deren Strukturen nach Berechnungen [2] den neutralen H-Verbindungen mit gleicherer Anzahl von H-Atomen vielfach ähneln (NbH_4^+ soll demgegenüber quadratisch-pyramidal, HfH_5^- trigonal-bipyramidal, WH_5^+ verzerrt-pentagonal-pyramidal, $(\text{Ru},\text{Os})\text{H}_7^+ / (\text{Rh},\text{Ir})\text{H}_8^+$ komplex (H_2 -Komplexe?) strukturiert sein). In der Reihe ScH_6^{3+} , TiH_6^{2+} , VH_6^+ , CrH_6 , MnH_6^+ nehmen die für den Wechsel von den gekappt-trigonal-pyramidalen zu oktaedrischen Strukturen aufzuwendenden Energien wegen der abnehmenden Ligand·Ligand-Abstoßungen zu.

In entsprechender Weise leiten sich auch von den Methylverbindungen kationische und anionische Spezies (obige Gleichung, X = CH_3) ab, deren Strukturen vielfach jenen der neutralen Spezies mit gleicher Zahl von CH_3 -Gruppen ähneln. Allerdings spielen die zu symmetrischerem Molekülbau führenden Ligand-Ligand-Abstoßungen der – verglichen mit H – voluminöseren Methylgruppen bereits eine größere Rolle bei den ligandreicheren Verbindungen. So sind etwa $(\text{Ti},\text{Zr},\text{Hf})\text{Me}_6^{2-}$ und $(\text{V},\text{Nb},\text{Ta})\text{Me}_6^-$ unverzerrt-trigonal-prismatisch, $(\text{Mo},\text{W})\text{Me}_7^-$ überkappt-oktaedrisch, ReMe_8^- wie RuMe_8 oder OsMe_8 (berechnet) antikubisch strukturiert. Da 5d-Metalle in $d^0\text{-ML}_n$ -Komplexen aufgrund ihrer relativistischen d-Orbitalexpansion (S. 372) höhere heterovalente ML-Bindungsanteile als 4d-Metalle aufweisen (geringere Hybridisierungswilligkeit von 5d-/6s-AOs), ist etwa MoMe_6 verzerrter trigonal-prismatisch als WMe_6 ($r_{\text{Mo}} \approx r_{\text{W}}$). Raumerfüllendere organische Liganden bewirken naturgemäß bereits bei ligandärmeren Verbindungen symmetrischere Strukturen (allerdings haben selbst CaTsi_2 gewinkelten, LaDsi_3 pyramidalen und $\text{Ta}(\text{CH}_2\text{Tol})_5$ quadratisch-pyramidalen Bau, während $\text{ScDsi}_3/\text{VDsi}_3/\text{CrDsi}_3$ trigonal-planar strukturiert sind ($\text{Tsi}/\text{Dsi} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3/\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$).

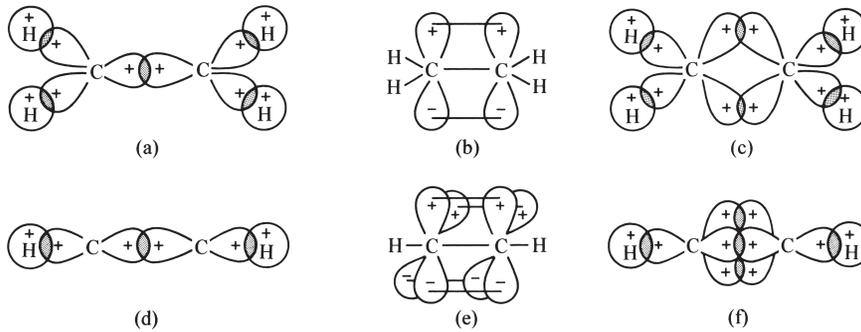


Abb. 10.50 σ/π -Bindungsmodell (a/b und d/e) sowie reines σ -Bindungsmodell (c und f) für Ethylen C_2H_4 und Acetylen C_2H_2 . (Die sp^2 - bzw. sp -Hybridorbitale (a, c, d, f) bzw. p-Atomorbitale (b, e) sind nicht maßstabsgerecht und im Falle der Hybridorbitale auch nicht vollständig wiedergegeben; die Überlappung der p-Orbitale ist durch einen Strich angedeutet.)

2.3.3 Struktur von Molekülen mit Mehrfachbindungen

Nichtmetallverbindungen. Die Bindungsverhältnisse im planar gebauten »Ethylen« $H_2C=CH_2$, das nach chemischer Anschauung fünf lokalisierte σ -Bindungen (vier CH-, eine CC-Bindung) und eine lokalisierte π -Bindung (CC-Bindung) aufweist, lassen sich besonders gut durch folgendes Modell wiedergeben: Jedes Kohlenstoffatom betätigt drei sp^2 -Hybridorbitale, von denen jeweils zwei mit 1s-Wasserstoffatomorbitalen überlappen, während das dritte mit einem sp^2 -Hybridorbital des anderen Kohlenstoffatoms in Wechselwirkung tritt (Abb. 10.50a). Insgesamt resultieren also fünf bindende lokalisierte σ -Molekülorbitale für die fünf σ -Elektronenpaare der CH- und CC-Bindungen sowie fünf antibindende, elektronenleere σ^* -Molekülorbitale. Das lokalisierte bindende π^* -Molekülorbital für das π -Elektronenpaar ergibt sich dann (neben einem antibindenden, elektronenleeren π^* -Molekülorbital) durch Interferenz der nicht in die Hybridisierung mit einbezogenen p-Orbitale der Kohlenstoffatome (Abb. 10.50b). Aus der trigonalplanaren Orientierung der sp^2 -Hybridorbitale und der hierzu senkrechten Orientierung der für die π -Bindung verantwortlichen p-Orbitale der Kohlenstoffatome folgt nunmehr zwangsläufig, dass alle Atome des Moleküls in einer Ebene liegen. Eine gegenseitige Verdrehung der CH_2 -Gruppen des Moleküls um die CC-Kernverbindungsline führt zu einer Abnahme der p-Orbitalüberlappung und ist – in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen (s. innere Molekülrotationen, S. 770) – nur unter Energiezufuhr möglich.

In entsprechender Weise wie beim Ethylen lassen sich die Bindungsverhältnisse in anderen Molekülen mit Mehrfachbindungen dadurch befriedigend erklären, dass man das σ - und π -Bindungssystem der Verbindungen getrennt voneinander betrachtet. Dabei bestimmt jeweils die Zahl der σ - und n -Elektronenpaare der einzelnen Molekülátome im Sinne der Regel auf S. 343 die Hybridisierung der betreffenden Atome und damit die räumliche Anordnung ihrer Bindungspartner. Demgemäß sind etwa die Kohlenstoffatome in linear gebautem »Acetylen« $HC\equiv CH$ sp -hybridisiert, da ihnen jeweils zwei σ -Elektronenpaare zukommen. Eines der beiden sp -Hybridorbitale der Kohlenstoffatome steht für eine der beiden σ -CH-Bindungen, das andere für die σ -CC-Bindung zur Verfügung (Abb. 10.50d). Aus der gegenseitigen positiven Überlappung der beiden verbleibenden nicht hybridisierten p-Orbitale jedes Kohlenstoffatoms resultieren die zueinander senkrechte angeordneten π -Molekülorbitale für die beiden π -Elektronenpaare (Abb. 10.50e). Die digonale Orientierung der sp -Hybridorbitale bedingt hierbei eine lineare Struktur des C_2H_2 -Moleküls.

Die Bindungsverhältnisse des Ethylens $H_2C=CH_2$ könnten auch damit erklärt werden, dass jedes Kohlenstoffatom vier sp^3 -Hybridorbitale betätigt, von denen jeweils zwei mit 1s-Wasserstoffatomorbitalen überlappen, während die restlichen Hybridorbitale gemäß Abb. 10.50c in

eine gegenseitige Wechselbeziehung treten, aus denen zwei äquivalente bindende lokalisierte σ -Molekülorbitale (»Bananenbindungen«) für die zwei CC-Bindungselektronenpaare resultieren. In analoger Weise lässt sich der Bindungszustand im Acetylen $\text{HC}\equiv\text{CH}$ damit beschreiben, dass drei der vier sp^3 -Hybridorbitale der Kohlenstoffatome eine CC-Wechselbeziehung eingehen, während ein sp^3 -Orbital für eine CH-Bindung genutzt wird (Abb. 10.50f). Das diskutierte Bindungsmodell führt jedoch zu einer geringeren Gesamtüberlappung der Orbitale als das oben für Ethylen und Acetylen vorgestellte Modell mit nicht äquivalenten bindenden lokalisierten σ - sowie π -Molekülorbitalen für die beiden CC-Bindungselektronenpaare. Auch der experimentell gefundene HCH-Bindungswinkel des Ethylens von 117.7° spricht im Falle von C_2H_4 für eine sp^2 - und gegen eine sp^3 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome.

Im Falle des Ethylens und Acetylens lässt sich der Bindungszustand durch lokalisierte Molekülorbitale sowohl des σ - als auch π -Typus beschreiben. In anderen Fällen wie etwa dem gewinkelt gebautem »Ozon« O_3 trifft dies aber nur für das σ -Bindungssystem zu (vgl. hierzu das auf S. 393 Besprochene). Wie aus der Mesomerieformel (s. Abb. 10.51) folgt, weist das O_3 -Molekül zwei bindende σ -, fünf freie n- sowie zwei bindende π -Elektronenpaare auf. Da jedem Sauerstoffatom drei Elektronenpaare des σ - und n-Typus zukommen, sind alle O-Atome – formal betrachtet – sp^2 -hybridisiert (letzteres trifft sicher nicht für die endständigen O-Atome zu, was aber für die folgenden Ausführungen ohne Bedeutung ist). Fünf der insgesamt neun sp^2 -Hybridorbitale sind mit den nicht bindenden Elektronenpaaren besetzt. Die gegenseitige Überlappung der restlichen vier sp^2 -Hybridorbitale führt zu den lokalisierten σ -Molekülorbitalen für die beiden Bindungselektronenpaare. Die sp^2 -Hybridisierung des mittleren Sauerstoffatoms bedingt hierbei eine gewinkelte Struktur des O_3 -Moleküls. Jedes Sauerstoffatom des O_3 -Moleküls weist noch ein nicht in die Hybridisierung einbezogenes, senkrecht zu den sp^2 -Hybridorbitalen orientiertes p-Atomorbital auf. Die Kombination der betreffenden p-Orbitale führt im Sinne des auf S. 393 Besprochenen (Abb. 10.43) zu drei delokalisierten π -Molekülorbitalen, unter denen eines bindend, eines nichtbindend und eines antibindend ist (Dreizentren-Vierelektronen- π -Bindung). Die beiden π -Elektronenpaare besetzen das bindende π - und das nichtbindende π^n -Molekülorbital, während das antibindende π^* -Molekülorbital unbesetzt bleibt.

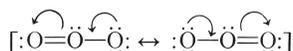


Abb. 10.51

Als weitere Moleküle mit lokalisierten σ - und delokalisierten π -MOs seien etwa das linear gebaute »Azid-Ion« N_3^- (S. 775), das ringförmig gebaute »Benzol« C_6H_6 (S. 1026) sowie das trigonal-planar gebaute »Bortrifluorid« (S. 148) genannt. In derartigen Molekülen weisen die mehrfach gebundenen Atome ein bis drei Bindungsnachbarn auf, wobei die vorliegenden σ -Bindungen die Molekülstruktur bestimmen. Besitzen die betreffenden Atome mehr als drei Bindungsnachbarn, so können sich – da d-AOs der Außenschale aus energetischen Gründen nicht für Bindungsbeziehungen zur Verfügung stehen (S. 396) – (kovalente) Mehrfachbindungen nicht mehr ausbilden.

Metallverbindungen. In den weiter oben diskutierten d^0 - ML_n -Komplexen bilden sich im Sinne der Mesomerieformel (Abb. 10.52g) π -Bindungen, falls die Liganden ungebundene Elektronenpaare zur Verfügung stellen können. Die Liganden wirken dann als π -Donatoren, das Metall als π -Akzeptor (» π -Hinbindungen«). Umgekehrt kann im Falle von d^{1-9} - ML_n -Komplexen (z. B. Metallcarbonylen $\text{M}(\text{CO})_n$, vgl. S. 2108) gemäß Abb. 10.52h auch das Metallatom als π -Donator, die Liganden als π -Akzeptoren wirken (» π -Rückbindungen«), wie an anderer Stelle (Grundlagen der Komplexchemie, S. 1550) näher erläutert sei. Die Stärke der π -Hinbindungen (Abb. 10.52g) wächst für Liganden in Richtung $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ bzw. $\text{O} < \text{S} < \text{Se} < \text{Te}$ bzw. $\text{F} < \text{O} < \text{N}$ an.



Abb. 10.52

Die Formelbilder (Abb. 10.53i–m) veranschaulichen jeweils zwei bindende Dreizentren-Vierelektronen- π -MOs für lineare (Abb. 10.53i, k) bzw. gewinkelte (Abb. 10.53l, m) d^0 - ML_2 -Komplexe (leere und ausgefüllte Orbitalbereiche beziehen sich auf unterschiedliche Funktionsvorzeichen). Die Energien der betreffenden π -MOs erhöhen sich sowohl beim Abwinkeln linearer ML_2 -Komplexe in der Zeichenebene (und zwar Abb. 10.53i stärker als Abb. 10.53k) als auch beim Linearisieren gewinklter ML_2 -Komplexe (und zwar Abb. 10.53m stärker als Abb. 10.53l; Abb. 10.53m erlangt erst bei kleinen LML-Winkeln an Bedeutung). Die Größe des LML-Winkels wird dann durch das Minimum der gesamten Bindungsenergie bestimmt, die sich als Summe der σ - und π -Bindungsenergien sowie der Ligand-Ligand-Abstoßungsenergie ergibt. Entsprechendes wie für d^0 - ML_2 -Komplexe gilt allgemein für d^0 - ML_n -Komplexe.

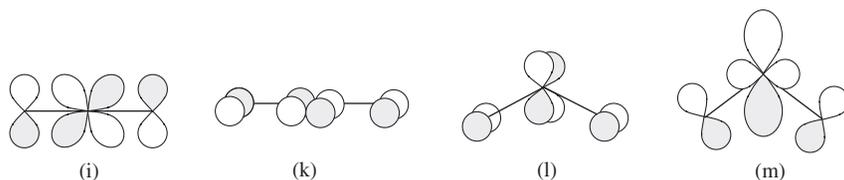


Abb. 10.53

Unter den ML_2 - und ML_3 -Komplexen (Koordinationszahlen von M: zwei, drei) sind etwa ScF_2^+ linear, ScF_3 trigonal-planar, MO_2 ($M = Ti, Zr, Hf$), MO_2^+ (Nb, Ta), MO_2^{2+} (Mo, W) gewinkelt, MO_3 (Cr, Mo, W) pyramidal gebaut (Gasphase; nach Berechnungen und zum Teil nach Strukturbestimmungen; der MO_2^{2+} -Winkel liegt typischerweise um 103°). Hiernach führt der schwächere π -Donator Fluor zu größeren, der stärkere π -Donator Sauerstoff zu kleineren LML-Winkeln.

Unter den ML_4 -Komplexen (Koordinationszahl von M: vier) vermag Chrom(VI) in »Chromat« CrO_4^{2-} , das als Folge der sd^3 -Hybridisierung des Zentralatoms tetraedrisch gebaut ist, noch zusätzlich CrO - π -Hinbindungen mit seinen verbleibenden zwei elektronenleeren d-AOs auszubilden. Somit lässt sich das Dianion schematisch durch die Valenzstrichformel (Abb. 10.54n) beschreiben, während Schwefel(VI) im hauptgruppenhomologen »Sulfat« SO_4^{2-} nach Betätigung seiner vier sp^3 -HOs keine weiteren AOs für π -Bindungen zur Verfügung stellen kann, was die Valenzstrichformel (Abb. 10.54o) mit kovalenten und heterovalenten SO -Bindungen bedingt (vgl. S. 658). Auch vermag Chrom(VI) in »Chromylfluorid« CrO_2F_2 π -Hinbindungen auszubilden, Schwefel(VI) im hauptgruppenhomologen »Sulfurylfluorid« SO_2F_2 nicht. Im Falle von SO_2F_2 ist der OSO -Winkel größer als der FSF -Winkel (Abb. 10.54q), was auf die größere Abstoßungskraft der formal negativ geladenen O-Atome zurückgeführt wird (vgl. S. 345). Im Falle

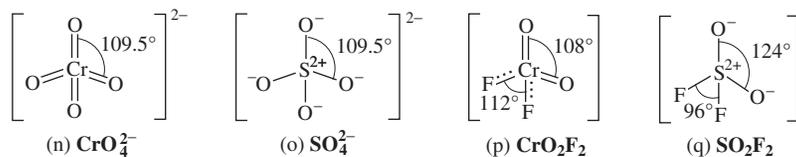


Abb. 10.54

von CrO_2F_2 ist umgekehrt der OCrO -Winkel kleiner als der FCrF -Winkel (p), was an die oben geschilderten Winkelverhältnisse in ScF_2^+ und CrO_2^{2+} erinnert.

Unter den ML_5 - bzw. ML_6 -Komplexen (Koordinationszahlen von M: fünf, sechs) weisen die »Halogenide« trigonal-bipyramidalen bzw. oktaedrischen, die »Hydride« sowie »Methyle« (nach Berechnungen) quadratisch-pyramidalen bzw. verzerrt-trigonal-prismatischen Bau auf. Dabei werden die symmetrischeren Strukturen durch Ausbildung der nur im Falle der Halogenverbindungen möglichen π -Bindungen verursacht, welche in den betreffenden Strukturen deutlich stärker ausgeprägt sind als in den weniger symmetrischen. Als Folge der Ligand- π -Donorstärke ($\text{F} < \text{Cl}, \text{Br}$) ist die Energiebarriere der trigonalen Verdrillung von WCl_6 und WBr_6 nach Berechnungen nahezu doppelt so groß wie die von WF_6 (oktaedrisches MeWCl_5 ist nach Berechnungen nur noch wenig stabiler als prismatisches, MeWF_5 bereits instabiler).

3 Reaktionsmechanismen der Moleküle

Die chemische Reaktion, Teil III

(Teil I: S. 47, Teil II S. 206, Teil IV S. 1623)

Wie in früheren Kapiteln (chemische Reaktion, Teil I und II) bereits dargelegt wurde, sind chemische Reaktionen stets mit einem materiellen, energetischen und zeitlichen Stoffumsatz verknüpft. Dieser wird durch die betreffende »Reaktionsstöchiometrie«, »Reaktionsenergie« und »Reaktionsgeschwindigkeit« zum Ausdruck gebracht. Neben Stöchiometrie, Energie und Geschwindigkeit ist darüber hinaus der »Reaktionsmechanismus« von besonderem Interesse. Man versteht unter einem chemischen Mechanismus im weiteren Sinne die Summe aller gleichzeitig oder nacheinander ablaufenden Teilreaktionen einer chemischen Umsetzung und im engeren Sinne darüber hinaus die Art und Weise, in der die aktivierten Komplexe (S. 209) aus den Reaktionspartnern unter Änderung der Bindungslängen und -winkel entstehen. Nachfolgend wollen wir uns mit einigen typischen Mechanismen chemischer Umsetzungen näher befassen. Zuvor sei aber noch kurz auf Geschwindigkeitsgesetze sowie Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen eingegangen, da deren Kenntnisse u. a. wertvolle Einblicke in die Reaktionsmechanismen gewähren können.

3.1 Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

3.1.1 Chemische Geschwindigkeitsgesetze

Die Geschwindigkeitsbestimmung einer chemischen Reaktion läuft immer auf die Ermittlung einer Geschwindigkeitskonstante k hinaus (vgl. S. 207), da bei Kenntnis der letzteren sowie des der Reaktion zugrundeliegenden Geschwindigkeitsgesetzes die Reaktionsgeschwindigkeit für jede Konzentration der Reaktionsteilnehmer gegeben ist. Handelt es sich hierbei um »einmolekulare« (»unimolekulare«, »monomolekulare«) Reaktionen, also um Reaktionen etwa des Typus (10.5a) so erfolgt die Bestimmung der Konstante k_{\rightarrow} mittels der Gleichung (10.5b) (durch die »Molekularität« wird die Anzahl der an einer Stoßreaktion beteiligten Moleküle zum Ausdruck gebracht):



Bei »zweimolekularen« (»bimolekularen«, »dimolekularen«) Reaktionen etwa des Typus (10.6a) oder (10.6c) gelten die Gleichungen (10.6b) oder (10.6d):



»Dreimolekulare« (»termolekulare«, »trimolekulare«) Reaktionen kommen selten, höher- als trimolekulare Reaktionen nicht vor, da die Wahrscheinlichkeit des gleichzeitigen Zusammenpralls von mehr als zwei reaktionsbereiten Molekülen sehr klein ist. In Reaktionsgleichungen, die die chemische Umsetzung mehrerer Moleküle zum Ausdruck bringen, sind daher meist mehrere, nacheinander sich abspielende ein- oder zweimolekulare Reaktionen zusammengefasst, über die sich die Endprodukte insgesamt rascher als auf dem »Direktweg« bilden (s. unten).

Sind alle Reaktionen einer aus vielen chemischen Einzelvorgängen zusammengesetzten Gesamtreaktion zu berücksichtigen, so beobachtet man nicht mehr so einfache Geschwindigkeitsgesetze, wie sie in den Gleichungen (10.5) und (10.6) zum Ausdruck gebracht sind. So geht das einfache, für die einsinnig von links nach rechts verlaufende bimolekulare Reaktion $AB + CD \rightarrow AD + BC$ gültige Gesetz (10.6b) in den komplizierteren Ausdruck (10.7) über (vgl. S. 207),

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot c_{AB} \cdot c_{CD} - k_{\leftarrow} \cdot c_{AD} \cdot c_{BC}, \quad (10.7)$$

wenn neben der Hinreaktion eine simultane Rückreaktion $AD + BC \rightarrow AB + CD$ zu berücksichtigen ist. Weitere Reaktionen, welche häufig gleichzeitig mit einer bestimmten Hinreaktion ablaufen, sind die »Parallelreaktion«, also im Falle unseres Beispiels etwa die Reaktion $AB + CD \rightarrow AC + BD$, sowie insbesondere die »Folgereaktion«, also beispielsweise die Reaktion $AD + BC \rightarrow AC + BD$. In letzterem Reaktionsbeispiel verwandeln sich die Edukte AB und CD über »Zwischenprodukte« AD und BC in die Produkte AC und BD, wobei man unter Zwischenprodukten allgemein chemische Stoffe versteht, die während einer Reaktion auf mono-, bi- oder gegebenenfalls trimolekularem Wege langsamer entstehen als weiter reagieren, anderenfalls wäre der betreffende Stoff isolierbar. Reaktionszwischenprodukte sind demzufolge kurzlebige und deshalb nur in kleiner Konzentration gebildete, auch als »reaktive Zwischenstufen«¹² bezeichnete chemische Teilchen.

Häufig setzen sich Gesamtreaktionen aus einer ganzen Reihe von einsinnigen oder auch rückläufigen Folge- und Parallelreaktionen zusammen. Dabei gilt jedoch immer, dass sich gleichzeitig verlaufende Reaktionen gegenseitig nicht beeinflussen und häufig, dass jeweils der langsamste Einzelvorgang geschwindigkeitsbestimmend ist (»geschwindigkeitsbestimmender Schritt«; vgl. hierzu Geschwindigkeitsgesetze der HHal-Bildung aus H_2 und Hal_2 : Lehrbuch der anorganischen Chemie, Holleman-Wiberg, 101. Aufl.).

Für den speziellen, doch häufig anzutreffenden Fall, dass das empirisch ermittelte Geschwindigkeitsgesetz irgendeiner Gesamtreaktion von Molekülen A mit B, C usw. dem Ausdruck

$$v_{\rightarrow} = - \frac{dc_A}{dt} = k_{\rightarrow} \cdot c_A^a \cdot c_B^b \cdot c_C^c \dots \quad (10.8)$$

genügt, ist der Begriff der »Reaktionsordnung« n , welche die Summe der Exponenten aller Konzentrationen darstellt, definiert:

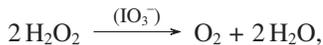
$$n = a + b + c + \dots$$

Findet man demnach experimentell das Gesetz (10.5), so spricht man von einer »Reaktion 1. Ordnung«, bei einem Gesetz (10.6) von einer »Reaktion 2. Ordnung«. Dabei ist zu beachten, dass Stöchiometrie, Molekularität und Ordnung einer Reaktion keineswegs miteinander übereinstimmen müssen. Beispielsweise wäre nach den stöchiometrischen Reaktionsgleichungen häufig eine vier-, fünf- oder noch höhermolekulare Reaktion zu erwarten, während in Wirklichkeit praktisch ausschließlich ein- bzw. zweimolekulare Reaktionen auftreten. Die Reaktionsordnungen n ergeben sich experimentell zu $n = 0$ bis $n = 3$ (einschließlich gebrochener Zahlen). Liegen

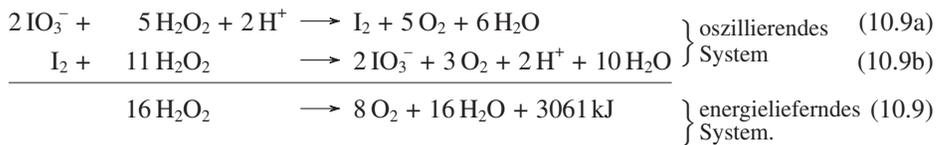
¹² »Zwischenstufen« sind nicht zu verwechseln mit »Übergangszuständen« (auch inkorrekt als »Übergangsstufen« bezeichnet). Erstere zeichnen sich im Energieprofil durch Energiemulden, letztere durch Energieberge aus.

einige Edukte einer Reaktion $A + B + C \dots \rightarrow$ Produkte, deren Geschwindigkeit einer Beziehung des Typs (10.8) folgt, in weit größerer Konzentration als die übrigen Reaktionsteilnehmer vor, so bleibt die Konzentration dieser Partner während der Reaktion nahezu konstant, sodass ihre Konzentrationen mit in die Konstante k einbezogen werden können. Damit erniedrigt sich die Reaktionsordnung n um die Exponenten, welche den Konzentrationen in der Beziehung (10.8) zukommen, auf den Wert m , und man spricht dann von einer »Reaktion pseudo- m -ter Ordnung«.

Besonders komplizierte Geschwindigkeitsgesetze findet man im Falle »oszillierender Reaktionen«, worunter man chemische Umsetzungen versteht, die periodisch in der einen und der entgegengesetzten Richtung ablaufen. Ein Beispiel bietet die von W. C. Bray im Jahre 1921 als erste homogene, oszillierende chemische Reaktion aufgefundene und zusammen mit A. H. Liebafsky näher untersuchte iodatkatalysierte Wasserstoffperoxid-Zersetzung im sauren Milieu (»Bray-Liebafsky-Reaktion«):



bei der man (nach kurzer Induktionsperiode) rhythmische Schwankungen der Konzentration von gebildetem gelösten Iod sowie Sauerstoff (d. h. von violetten und farblosen Lösungen) im Gegenteil beobachtet. Die Oszillationen beruhen darauf, dass Iodat von H_2O_2 über ionische Zwischenstufen zu Iod reduziert (10.9a) und dieses anschließend von H_2O_2 über radikalische Zwischenstufen wieder zu Iodat oxidiert wird (10.9b). Das Wasserstoffperoxid zersetzt sich dabei gleichzeitig in Sauerstoff und Wasser (10.9) und liefert mit diesem Zerfall die Energie für die chemische Oszillation:



Wie eine Pendeluhr, die als wesentliche Bestandteile einen Energielieferanten – das Gewicht – sowie ein schwingungsfähiges System – das Pendel – enthält, weist mithin auch eine oszillierende Reaktion ein energielieferndes und ein geeignetes, zu Oszillationen befähigtes chemisches System auf.

3.1.2 Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen

Während sich Wasserstoff und Iod gemäß $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$ bei 350°C im Zeitraum von einigen Stunden zu Iodwasserstoff vereinigen, erfolgt eine Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff unter Bildung von Wasser ($2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$) bei 350°C noch extrem langsam und ist auch nach sehr vielen Jahren nicht abgeschlossen. Andere Reaktionen wie die Vereinigung von in Wasser gelösten Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen zu Wasser ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) laufen wiederum so rasch ab, dass man ihre Geschwindigkeit lange Zeit für unmessbar groß gehalten hat. Die Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen erstrecken sich mithin über einen ansehnlichen Zahlenbereich. Besonders augenfällig kommen die beobachteten Geschwindigkeitsunterschiede chemischer Reaktionen in deren Halbwertszeiten zum Ausdruck. Mit ihnen wollen wir uns daher zunächst beschäftigen, um uns anschließend dem Zeitmaßstab chemischer Vorgänge zuzuwenden.

Halbwertszeit chemischer Vorgänge

Unter der »Halbwertszeit« $t_{1/2} = \tau$ eines einsinnig reagierenden chemischen Systems, in welchem die Reaktionspartner in stöchiometrischem Verhältnis vorliegen, versteht man jene Zeit, die für den Übergang der Hälfte der vorhandenen Edukt- in Produktmoleküle benötigt wird.

Nach τ Sekunden sinkt mithin die ursprüngliche, zur Zeit $t = 0$ Sekunden vorliegende Konzentration c_0 der Reaktionspartner auf den halben Wert: $c = c_0/2$. Hiernach ergibt sich beispielsweise für eine bimolekulare Reaktion des Typs $AB + CD \rightarrow$ Produkte, für die das Geschwindigkeitsgesetz $v_{\rightarrow} = -dc/dt = k \cdot c_{AB} \cdot c_{CD} = k \cdot c^2$ ($c_{AB} = c_{CD} = c$) bzw. nach Gleichungsumstellung ($-dc/c^2 = k \cdot dt$) und anschließender Integration zwischen den Grenzen c_0 und c die Beziehung (10.10a), der Ausdruck (10.10b) für die Halbwertszeit gilt (Einsetzen von $c_0/2$ für c sowie τ für t in (10.10a):

$$(a) \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot t \qquad (b) \tau_{\text{bimolekular}} = \frac{1}{k \cdot c_0} \quad (10.10)$$

Ganz entsprechend erhält man für monomolekulare Reaktionen des Typs $AB \rightarrow$ Produkte aus dem für diesen Fall gültigen Zeitgesetz $v_{\rightarrow} = -dc/dt = k \cdot c$ ($c = c_{AB}$) die Beziehung (10.11a) und für trimolekulare Reaktionen des Typs $AB + CD + EF \rightarrow$ Produkte unter Berücksichtigung des Geschwindigkeitsgesetzes $v_{\rightarrow} = -dc/dt = k \cdot c^3$ ($c = c_{AB} = c_{CD} = c_{EF}$) den Ausdruck (10.11b):

$$(a) \tau_{\text{monomolekular}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \qquad (b) \tau_{\text{trimolekular}} = \frac{1.5}{k \cdot c_0^2} \quad (10.11)$$

Liegen mithin die Reaktanden monomolekularer Reaktionen in variabler, Reaktanden di- und trimolekularer Reaktionen in einmolarer Konzentration vor (c_0 oder kurz $c = 1$), so ist die Reaktionshalbwertszeit überschlagsmäßig (bei bimolekularen Reaktionen sogar exakt) gleich dem Kehrwert der Geschwindigkeitskonstante (10.12a).

Im Falle monomolekularer Zerfallsreaktionen ist neben der Halbwertszeit auch die »Lebensdauer« τ' definiert. Man versteht hierunter jene Zeit, die für den Zerfall von $2/e$ -tel Edukt- in Produktmoleküle benötigt wird. Nach τ' Sekunden sinkt mithin die ursprünglich vorliegende Konzentration c_0 des Reaktanden auf $1/e$ ($\approx 1/3$): $c = c_0/e$ (Basis der natürlichen Logarithmen $e = 2.71828$). Man erhält dann aus dem für monomolekulare Reaktionen gültigen Zeitgesetz $\ln(c_0/c) = k \cdot t$ die Beziehung (10.12b) ($\tau_{\text{monomolekular}} = 0.7\tau'_{\text{monomolekular}}$). Die Lebensdauer eines nach 1. Ordnung zerfallenden Reaktanden ist mithin exakt gleich dem Kehrwert der Geschwindigkeitskonstanten.

$$(a) \tau_{c=1} \approx \frac{1}{k} \qquad (b) \tau'_{\text{monomolekular}} = \frac{\ln e}{k} = \frac{1}{k} \quad (10.12)$$

Während die Halbwertszeiten monomolekularer Reaktionen nach Gl. (10.11a) von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer unabhängig sind, nehmen die Halbwertszeiten von di- und insbesondere von trimolekularen Reaktionen gemäß (10.10b) und (10.11b) mit wachsender Anfangskonzentration der Reaktanden ab. Durch ausreichende »Verdünnung« der Reaktanden lässt sich mithin jedes kinetisch instabile (labile) chemische System in ein stabiles (metastabiles, inertes), d. h. mit »genügend« großer Halbwertszeit abreagierendes System, überführen, falls im Zuge der chemischen Umwandlung ein Teilschritt der Molekularität > 1 durchlaufen wird. Beispielsweise zersetzt sich Diimin N_2H_2 (S. 779) sehr rasch nach zweiter Reaktionsordnung gemäß $2 H-N=N-H \rightarrow N \equiv N + H_2N-NH_2$. Es lässt sich deshalb unter Normalbedingungen nicht isolieren. Die Verbindung ist jedoch in der Gasphase bei Partialdrücken $< 10^{-3}$ mbar metastabil. Das Weltall ist wegen seiner hohen Materieverdünnung demgemäß ein idealer Ort für »exotische« Moleküle (vgl. hierzu auch die Matrix-Technik, S. 584).

Wegen der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur der Reaktionsteilnehmer sind demgemäß auch die Halbwertszeiten temperaturabhängig; sie nehmen mit sinkender Temperatur unabhängig von der Reaktionsmolekularität zu (vgl. Arrhenius'sche Gleichung). Ein chemisches System lässt sich mithin auch durch »Einfrieren« in einen metastabilen Zustand überführen. So wird beispielsweise das erwähnte, bei Raumtemperatur beachtlich instabile Diimin N_2H_2 (S. 779) unterhalb $-180^\circ C$ metastabil, selbst wenn es in reiner, also hochkonzentrierter Form vorliegt.

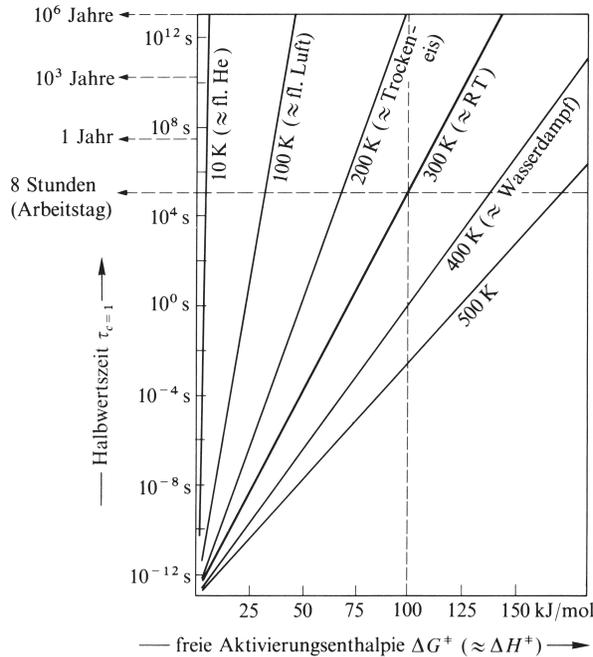


Abb. 10.55 Zusammenhang von Halbwertszeiten $\tau_{c=1}$ chemischer Reaktionen mit deren freien Aktivierungsenergien ΔG^\ddagger bei verschiedenen Reaktionstemperaturen T .

Die Abb. 10.55 gibt den Zusammenhang von Halbwertszeiten $\tau_{c=1}$ chemischer Reaktionen mit ihren freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger (vgl. weiter unten), die bei nicht allzu hohen Temperaturen den Aktivierungsenergien E_a bzw. -enthalpien ΔH^\ddagger näherungsweise gleichgesetzt werden können, graphisch wieder (bezüglich der gewählten logarithmischen Zeitskala vgl. auch Abb. 10.56 und das dort Gesagte). Man erkennt, dass die Halbwertszeiten erwartungsgemäß mit steigender freier Aktivierungsenthalpie zunehmen, und zwar umso rascher, je kleiner die Temperatur ist, bei der die Umsetzung durchgeführt wird. Bei vorgegebener freier Aktivierungsenthalpie (z. B. 100 kJ) wachsen mithin die Halbwertszeiten mit abnehmender Reaktionstemperatur überproportional.

So zerfällt beispielsweise eine thermodynamisch instabile Verbindung, für deren Zersetzung eine freie Aktivierungsenthalpie von 100 kJ mol⁻¹ aufgebracht werden muss (vgl. gestrichelte Senkrechte in Abb. 10.55), bei 500 K (227 °C) sehr rasch ($\tau \approx 1/1000$ s), bei 400 K (127 °C) noch rasch ($\tau \approx 1$ s), bei 300 K (27 °C) bereits langsam ($\tau \approx 8$ Stdn. = 1 Arbeitstag) und bei 200 K (-73 °C) sehr langsam ($\tau \approx 1000000$ Jahre) zur Hälfte. Die fragliche Verbindung ist mithin oberhalb Raumtemperatur kinetisch instabil und geht unterhalb Raumtemperatur in den metastabilen Zustand über.

Ist die für den Verbindungszerfall benötigte freie Aktivierungsenthalpie größer als oben angenommen, so ist die Verbindung auch noch bei höheren Temperaturen metastabil (vgl. gestrichelte Waagrechte in Abb. 10.55). Zum Beispiel ließe sie sich ohne sichtbare Zersetzung auf 100 °C (373 K) erwärmen, würde ΔG^\ddagger mehr als 150 kJ mol⁻¹ betragen (vgl. z. B. den Iodwasserstoffzerfall, S. 212). Muss andererseits zum Zerfall nur eine freie Aktivierungsenthalpie von 50 oder gar 20 kJ mol⁻¹ aufgebracht werden, so kann die Verbindung nur unterhalb -100 °C bzw. -200 °C (173 bzw. 73 K) längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden.

Zeitmaßstab physikalischer und chemischer Vorgänge

In der Abb. 10.56 ist ein logarithmischer Sekundenmaßstab mit einigen charakteristischen Fixpunkten unserer Erfahrungswelt wiedergegeben. Die Skala nimmt ihren Anfang bei der kleinsten Zeiteinheit, der Planck'schen Elementarzeit ($5 \cdot 10^{-44}$ s), und endet mit dem zur Zeit gültigen Alter des Universums (14–15 Milliarden Jahre $\approx 4.4 \cdot 10^{17}$ s). Dabei versteht man unter der »Elementarzeit« jene sehr kurze Zeit, die das mit maximal möglicher Geschwindigkeit von etwa $3.0 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ fortschreitende Licht zum Passieren der Planck'schen Elementarlänge von $1.6 \cdot 10^{-35} \text{ m}$ benötigt ($t_{\text{Planck}} = l_{\text{Planck}}/c$)¹³.

Der logarithmische Maßstab der Abb. 10.56 bedingt dabei, dass beim Voranschreiten um einen äquidistanten Abschnitt auf der Zeitskala die Zeit lawinenartig um jeweils den zehnfachen Betrag anschwillt. Demzufolge ist der Skalenabstand zwischen 1 s und 10 s doppelt so groß wie der Abstand zwischen dem – kosmisch gesehen – jungen Alter der Erde (6 Milliarden Jahre = $10^{17.3}$ s) und dem Alter des Universums (20 Milliarden Jahre = $10^{17.8}$ s).

Außer den erwähnten Fixpunkten finden sich in der Zeitskala Halbwertszeiten »chemischer Vorgänge« sowie Perioden (Dauern) einiger, insbesondere im Zusammenhang mit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen interessierender »physikalischer Vorgänge«, die zunächst diskutiert werden sollen (bzgl. der in Abb. 10.56 bei den physikalischen Vorgängen mit aufgeführten inneren Molekülrotationen und Pseudorotationen vgl. S. 763, 770, 893).

Physikalische Molekülvorgänge. Zur Anregung von Molekülrotationen bzw. -schwingungen benötigt man Mikrowellen bzw. Licht des infraroten Bereichs (Schwingungsperioden $<10^{-9}$ s bzw. $<10^{-11}$ s; vgl. Abb. 10.56 sowie S. 185). Die Anregung von Atom- und Molekülelektronen bzw. die Anregung der Atomkerne (Schwingungsperioden $<10^{-14}$ s bzw. $<10^{-18}$ s) erfordert kürzerwelliges Licht.

Da die Rotations- bzw. Schwingungsperioden rotierender bzw. schwingender Moleküle im Bereich von ca. 10^{-9} bis 10^{-13} bzw. 10^{-11} bis 10^{-15} s liegen (vgl. Abb. 10.56, ausgezogene Pfeile), beträgt die mittlere Dauer einer Molekülrotation bzw. einer Molekülschwingung mithin etwa 10^{-11} bzw. 10^{-13} s. Rotiert also ein Molekül einmal um eine seiner drei Trägheitsachsen, so kann es in dieser Zeit durchschnittlich 100 Schwingungen ausführen. Da andererseits die mittlere Stoßzeit zweier Moleküle im Gasraum (Abb. 10.56) bzw. in Lösung (S. 413) unter Normalbedingungen etwa 10^{-10} s beträgt, kann ein Molekül zwischen zwei Zusammenstößen ungefähr 10-mal rotieren und 1000-mal schwingen.

Die Anregung äußerer Molekülelektronen durch sichtbares bzw. ultraviolettes Licht erfolgt im Mittel in 10^{-15} s, also in einer Zeit, die wesentlich kürzer ist, als die Periode einer Molekülschwingung (etwa 10^{-13} s). Wird mithin ein Molekül elektronisch angeregt, so ändern sich die Atomabstände während des Anregungsaktes nur unwesentlich (»Franck-Condon-Prinzip«, 1927). Da nun die Atomgleichgewichtslagen im Molekülgrundzustand und im elektronisch angeregten Zustand im allgemeinen verschieden sind, ist die Elektronenanregung eines Moleküls häufig mit einer Schwingungsanregung gekoppelt. Ist letztere sehr groß, so kann das Molekül als Folge der Elektronenanregung sogar in Molekülbruchstücke (Radikale) zerfallen (»Photo-dissoziation«).

Die Desaktivierung angeregter Molekülzustände erfolgt im Allgemeinen rasch. So übertragen etwa rotations- bzw. schwingungsangeregte Moleküle in Lösungsmitteln ihre Rotations- bzw. Schwingungsenergie in ca. 10^{-13} bis 10^{-12} s auf die sie umgebenden Lösungsmittelmoleküle (»Rotations-« bzw. »Schwingungsrelaxation«; Abb. 10.56). Elektronisch angeregte Moleküle verbleiben ähnlich wie die Atome (vgl. Atomspektren) im Allgemeinen 10^{-9} bis 10^{-4} s (häufig 10^{-9} bis 10^{-8} s) im Anregungszustand, um dann unter Abgabe von Licht (»Fluoreszenz«;

¹³ Die Planck'sche Elementarlänge ergibt sich nach $l_{\text{Planck}} = \sqrt{G \cdot h/c^3}$ [m] mit G = Gravitationskonstante = $6.68 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \cdot \text{s}^2$, $h = h/2\pi$, h = Planck'sches Wirkungsquantum = $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ und c = Lichtgeschwindigkeit = $2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$.

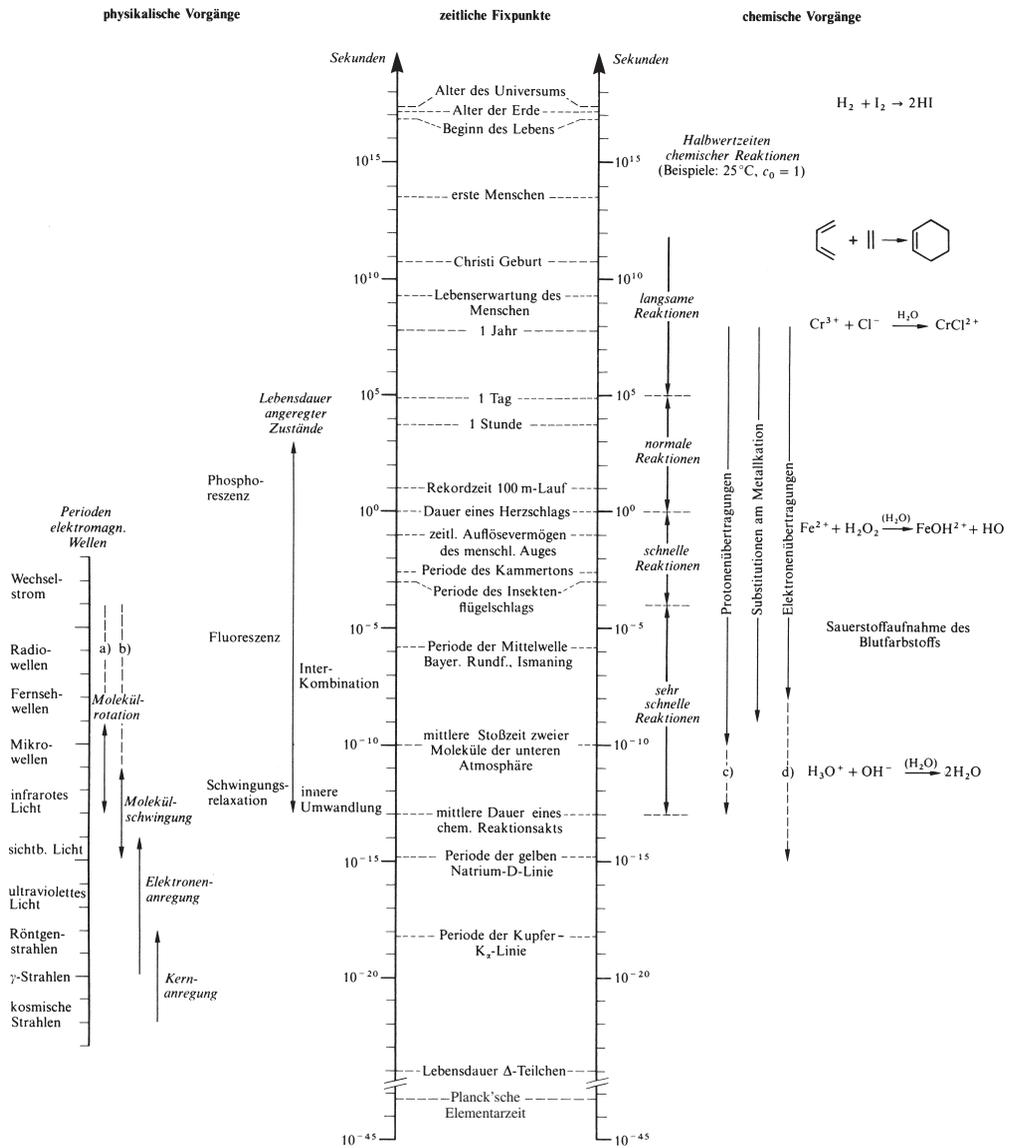


Abb. 10.56 Zeitskala einiger historischer, biologischer, physikalischer und chemischer Vorgänge. (Die gestrichelten Linien beziehen sich auf innere Molekülvorgänge: a) innere Molekülrotation, S. 770 ; b) Pseudorotation, S. 763, 893 ; c) S. 413; d) S. 415.)

vgl. Abb. 10.56 und S. 110) in den Grundzustand überzugehen. Erfolgt hierbei eine Änderung des Elektronengesamtspins (S. 439) des Moleküls, d.h. ändert sich hierbei die Anzahl der ungepaarten Molekülelektronen, so kann sich die Lebensdauer eines elektronisch angeregten Moleküls oft beträchtlich erhöhen, der Übergang in den Grundzustand unter Abgabe von Licht mithin verzögern. Diese dann als »Phosphoreszenz« bezeichnete Art der »langsam fluoreszenz« (vgl. Abb. 10.56 und S. 110) beobachtet man vielfach beim Übergang der Moleküle vom angeregten Triplett-Zustand in ihren Singulett-Grundzustand. (Im üblicherweise anzutreffenden Singulett-Grundzustand sind alle Molekülelektronen spingepaart, im – durch optische Molekülanregung erreichbaren (s. unten) – Triplett-Zustand liegen zwei ungepaarte Elektronen

vor; vgl. Spinmultiplizität.) Für elektronisch angeregte Moleküle besteht darüber hinaus auch eine Möglichkeit, sich viel rascher als durch Fluoreszenz ohne Abgabe von Licht zu deaktivieren (»strahlungslose Übergänge«). So können Moleküle ihre elektronische Energie ähnlich wie rotations- und schwingungsangeregte Moleküle (s. oben) über Stoßreaktionen auf andere Moleküle übertragen (»äußere Umwandlung«). Häufig erfolgt aber auch in 10^{-13} bis 10^{-11} s eine sogenannte »innere Umwandlung« (Abb. 10.56) eines elektronisch angeregten Molekülzustandes unter Erhalt des Elektronengesamtspins (s. oben) in einen stark schwingungsangeregten, energieärmeren elektronischen Molekülzustand (z. B. Grundzustand). Die freigesetzte Elektronenenergie wird also in diesem Falle in Schwingungsenergie des betreffenden Moleküls verwandelt. Eine innere Umwandlung vollzieht sich insbesondere bei großen, flexiblen Molekülen mit vielen Schwingungsmöglichkeiten leicht. Fluoreszenz beobachtet man demzufolge bevorzugt bei starren Molekülen wie den organischen Aromaten. Die Schwingungsenergie wird ihrerseits rasch durch Stoß auf andere Moleküle übertragen (s. oben) bzw. für Moleküldissoziationsprozesse verbraucht. Zum Unterschied von der als »Photodissoziation« bezeichneten (S. 411) direkt vom elektronisch angeregten Zustand ausgehenden Molekülsplattung nennt man die nach innerer Umwandlung des Elektronenzustands erfolgte Spaltung in Molekülbruchstücke »Prädissoziation«.

Durchschnittlich langsamer (in 10^{-13} bis 10^{-7} s), vermögen sich elektronisch angeregte Molekülzustände auch unter Änderung des Elektronengesamtspins in schwingungsangeregte Molekülzustände umzuwandeln. Durch diesen, als »Interkombination« bezeichneten Vorgang gehen angeregte Singulett-Zustände, die durch Lichteinwirkung aus Molekülen im Singulett-Grundzustand zunächst entstehen, unter Spinumkehr eines Elektrons in energetisch günstigere Triplett-Zustände über. Die Desaktivierung eines gebildeten Triplett-Zustandes (Übergang in den Singulett-Grundzustand) kann dann unter Abgabe von Licht (Phosphoreszenz, s. oben) oder strahlungslos erfolgen.

Chemische Molekülvorgänge. Wie der Abb. 10.56 zu entnehmen ist, überstreichen die Halbwertszeiten normaler Reaktionen, deren Geschwindigkeiten mit klassischen Untersuchungsmethoden (vgl. S. 207) bestimmt werden, einen Bereich von etwa 10^0 – 10^5 s. Sehr viele chemische Reaktionen wickeln sich jedoch mit Halbwertszeiten $>10^5$ s (langsame Reaktionen) bzw. mit Halbwertszeiten $<10^0$ s (schnelle Reaktionen) oder gar $<10^{-3}$ s (sehr schnelle Reaktionen) ab. Zur zeitlichen Verfolgung schneller und sehr schneller Reaktionen benutzt man Strömungs- bzw. Relaxationsmethoden (z. B. zeitabhängige NMR-Phänomene; vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie).

Während die Halbwertszeit chemischer Reaktionen in Richtung großer Werte nicht begrenzt ist, existiert offenbar eine untere Zeitgrenze für chemische Umwandlungen, die der Dauer des eigentlichen chemischen Reaktionsaktes entspricht und bei Raumtemperatur etwa bei 10^{-13} s (Abb. 10.56)¹⁴, d. h. der mittleren Zeit einer Molekülschwingungsperiode liegt. Z. B. ist der Primärprozess des Sehvorganges im menschlichen Auge eine chemische Reaktion, die in einer Zeit von weniger als 100 Femtosekunden (vgl. Abb. 10.56) abläuft (»Femtosekundenchemie«). Allerdings erreichen aber selbst die schnellsten bimolekularen chemischen Reaktionen im Allgemeinen nicht die maximal mögliche Geschwindigkeit, da die mittlere Stoßzeit zweier Moleküle in der Gasphase bzw. in der Lösung bei den Einheiten des Drucks bzw. der Konzentration nur etwa 10^{-10} s beträgt.

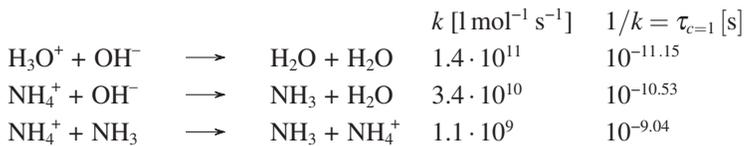
¹⁴ Gemäß Gleichung (7.12) auf S. 211 hängt die Reaktionshalbwertszeit folgendermaßen mit der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger zusammen: $\tau_{c=1} \approx 1/k = (h/k_B T) \cdot e^{\Delta G^\ddagger/RT}$. Verschwindet ΔG^\ddagger , so folgt: $\tau_{c=1} \approx h/k_B T$. Mit h (Planck'sches Wirkungsquantum) = $6.266 \cdot 10^{-34}$ J · s und k_B (Boltzmann'sche Konstante) = $1.381 \cdot 10^{-23}$ JK⁻¹ ergeben sich dann bei Reaktionstemperaturen von 30, 300 bzw. 3000 K näherungsweise die Werte 10^{-12} , 10^{-13} bzw. 10^{-14} s als untere Zeitgrenze für chemische Reaktionen. Die minimale Halbwertszeit einer chemischen Reaktion (10^{-13} s) ist mithin noch 100-mal größer als die Anregungsdauer äußerer Molekülelektronen (10^{-15} s). Wegen der relativ langen Lebensdauer elektronisch angeregter Moleküle (10^{-9} s) können letztere aber chemisch abreagieren. Um die Ermittlung der Geschwindigkeiten sehr schneller Reaktionen hat sich der deutsche Nobelpreisträger Manfred Eigen verdient gemacht.

Tatsächlich beträgt die Stoßzahl von Molekülen in Lösung bei Konzentrationen von 1 mol/l etwa 10^{11} pro Sekunde; sie ist mithin größer als die Stoßzahl von Molekülen in der Gasphase unter Normalbedingungen (10^{10} s^{-1} , was u. a. einfach auf die größere Bezugskonzentration der Moleküle in Lösung zurückzuführen ist (bei 1 atm. \approx 1 bar beträgt die Gasmolekülkonzentration $1/22.4 \approx 0.05 \text{ mol/l}$). Nun besteht aber zudem ein wesentlicher Unterschied zwischen den Zusammenstößen von Molekülen in der Gasphase und in der Lösung. Gelöste Moleküle werden im Gegensatz zu gasförmigen Molekülen durch Lösungsmittelmoleküle wie von einem Käfig umgeben, in welchem sie – abhängig von der Viskosität des Lösungsmittels – einige Zeit verharren, bevor sie aus dem Käfig durch Diffusion wieder entweichen (»Käfig-Effekt«). Aus diesem Grunde stoßen zwei Moleküle, die sich zufällig gleichzeitig in einem Lösungsmittelkäfig befinden, mehrmals zusammen. Bei extrem schnellen Umsetzungen, bei denen jeder Stoß zur Reaktion führt (ΔG^\ddagger verschwindet), ist nur die Anzahl der »ersten« Zusammenstöße maßgebend, die für gelöste Stoffe bei den Einheiten der Konzentration und 25°C etwa $10^{9.5} \text{ s}^{-1}$ beträgt, was einer chemisch wirksamen Stoßzeit von $10^{-9.5} \text{ s}$ entspricht.

Unter den chemischen Umsetzungen zählen die Protonenübertragungen, die sich nach dem Schema



abwickeln und nucleophile, nach 2. Ordnung ablaufende Substitutionsreaktionen (S. 430) am Proton darstellen, zu den besonders schnellen Reaktionen (Abb. 10.56). Drei Beispiele mögen dies belegen:



Hiernach haben sich also bei einer Neutralisation nach einer hundertmilliardstel Sekunde bereits über die Hälfte der H_3O^+ - und OH^- -Ionen zu Wasser vereinigt, falls ursprünglich $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = 1 \text{ mol l}^{-1}$ betrug. Die Neutralisation erfolgt demzufolge mit einer Halbwertszeit, die sogar kleiner als die mittlere normale Stoßzeit zweier Moleküle in Lösung ist (s. oben). Dies beruht weniger darauf, dass sich die Stoßzahl entgegengesetzt geladener Teilchen erhöht (s. oben), sondern hauptsächlich auf dem speziellen Bewegungsmechanismus von Oxonium- und Hydroxid-Ionen. Da nämlich die Wassermoleküle des Lösungsmittels Wasser über Wasserstoffbrücken (s. dort) untereinander sowie auch mit den H_3O^+ - und OH^- -Ionen »vernetzt« sind, kann der Transport eines Oxonium- bzw. Hydroxid-Ions im Sinne folgender Kettenreaktionen (Abb. 10.57a) und (Abb. 10.57b) schematisch durch rasche Weitergabe von Protonen nach rechts (Abb. 10.57a) bzw. links (Abb. 10.57b) erfolgen.

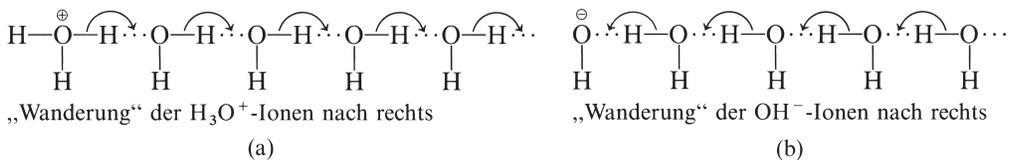


Abb. 10.57

Der auf das »Umklappen« von Wasserstoffbindungen (s. dort) zurückgehende Protonentransport wickelt sich also innerhalb eines großen, aus vielen H_2O -Molekülen sowie H_3O^+ - und OH^- -Ionen zusammengesetzten Moleküls ab und kann daher rascher, als es die Stoßreaktion erlauben würde, erfolgen (Abb. 10.56, gestrichelte Linie).

Die einzelnen Protonenübergänge laufen sehr schnell ab. So überträgt etwa das H_3O^+ -Ion nach durchschnittlich 10^{-13} s eines seiner drei Protonen auf ein benachbartes H_2O -Molekül (und hat damit eine extrem kurze Lebenszeit). Wären etwa H_2O -Moleküle über H-Brücken zu einer sehr langen, mit einem H_3O^+ -Ion beginnenden Kette vereinigt und würde sich das Proton entlang dieser Kette gemäß dem obigen Mechanismus fortbewegen, so ergäbe sich bei diesem »Stafettenlauf« der Protonenweitergabe eine beachtliche Protonenwanderungsgeschwindigkeit von etwa $10\,000\text{ km h}^{-1}$, sodass das Proton in Wasser bei geradliniger Bewegung die Erde in 4 Stunden umrasen könnte. Wegen der rasch vor sich gehenden Protonenübergänge in Wasser (»Protonenleitfähigkeit«) »wandern« H_3O^+ - und OH^- -Ionen auch im elektrischen Feld unvergleichlich schneller als andere Ionen (Weitergabe von Protonen in Richtung zur Kathode).

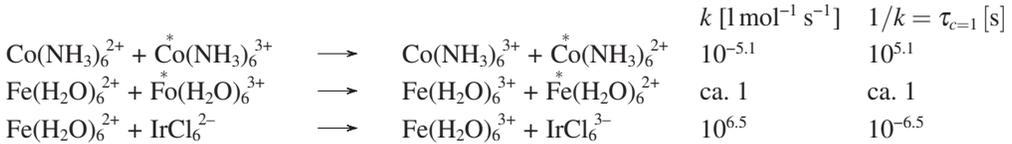
Ähnlich rasch wie in den oben wiedergegebenen Reaktionsbeispielen wickeln sich viele andere Protonenübergänge zwischen Nichtmetallen ab (eine Ausnahme bilden z. B. Deprotonierungen CH-acider Verbindungen, deren Halbwertszeiten im Minutenbereich liegen). Die hohen Protonenübertragungsgeschwindigkeiten sind u. a. für den raschen Ablauf biologischer Vorgänge (z. B. Genreproduktion, Enzymsynthesen), die sich im allgemeinen aus sehr vielen und häufig mit Protonenübergängen verbundenen Einzelreaktionen zusammensetzen, von wesentlicher Bedeutung (vgl. Lehrbücher der Biochemie).

Natürlich erfolgen nur freiwillig (also unter Energieabgabe) verlaufende Protonenübergänge sehr rasch. Die Halbwertszeit eines energieverbrauchenden Protonenübergangs, wie sie die Rückreaktion der Neutralisation, d. h. die Dissoziation des Wassers darstellt:



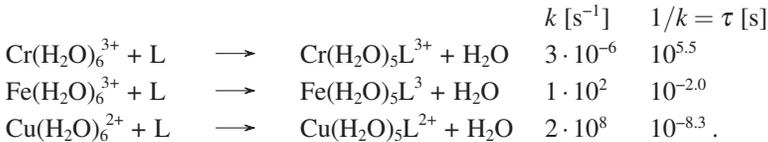
ist erwartungsgemäß sehr groß.

Langsamer als Protonenübergänge erfolgen im Allgemeinen die – in ihrer Geschwindigkeit stark reaktandenabhängigen – Elektronenübertragungen:



Wie den nach 2. Reaktionsordnung ablaufenden Umsetzungsbeispielen zu entnehmen ist, überdecken die Halbwertszeiten der Elektronenübertragungen einen sehr weiten Bereich, der sich auf der Seite sehr schneller Reaktionen bis zu Werten von 10^{-8} s erstreckt (Elektronenübergänge innerhalb eines Moleküls verlaufen ähnlich wie Protonenübergänge innerhalb eines Moleküls (s. oben) noch rascher in ca. 10^{-15} s; vgl. Abb. 10.56, gestrichelte Linie).

Langsamer als die im Sinne nucleophiler Substitutionsreaktionen am Proton zu klassifizierenden Protonenübertragungen (s. oben) erfolgen im Allgemeinen auch Substitutionen (Abb. 10.56), wie folgende, nach 1. Reaktionsordnung ablaufende nucleophile Substitutionen an Metallkationen lehren (L = Ligand, z. B. Halogenid, Ammoniak):



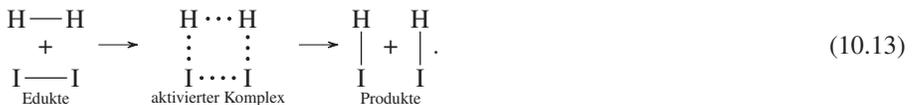
Als Ligand L kann in den vorstehenden Gleichungen natürlich auch das Wasser fungieren. Mithin tauschen in Wasser gelöste Cr(III)-, Fe(III)- bzw. Cu(II)-Ionen (Entsprechendes gilt für andere Metallkationen) Wassermoleküle ihrer Hydrathülle mit den Lösungsmittelmolekülen aus. Wachsende Geschwindigkeit der H_2O -Substitution bedingt dann eine Abnahme der »Lebenserwartung« des betreffenden hydratisierten Ions in Wasser. Viele hydratisierte Metallionen wie

z. B. das $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Ion existieren in Wasser nicht länger als etwa ein elektronisch angeregtes Molekül (s. weiter oben).

3.2 Der Mechanismus chemischer Reaktionen

Die aus experimentellen Untersuchungen der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen (»kinetische Untersuchungen«) abgeleiteten Geschwindigkeitsgesetze liefern meist wertvolle Informationen über die den betreffenden Reaktionen zugrundeliegenden chemischen Mechanismen (für eine Definition vgl. S. 406). So lässt sich etwa aus einem experimentell aufgefundenen Geschwindigkeitsgesetz des Typus $v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot c_A^a \cdot c_B^b \cdot c_C^c \dots$ (vgl. Formel (10.4) auf S. 407) häufig folgern, dass sich der aktivierte Komplex, dessen Bildung und Zerfall die Geschwindigkeit der betreffenden Gesamtreaktion bestimmt, aus a Molekülen des Reaktionsteilnehmers A, b Molekülen des Reaktionsteilnehmers B, c Molekülen des Reaktionsteilnehmers C usw. zusammensetzt (vgl. hierzu das weiter unten besprochene Beispiel)¹⁵. Die Information beschränkt sich in diesem Falle allerdings auf die Stöchiometrie des aktivierten Komplexes und betrifft weder seine Struktur noch den Reaktionsweg, auf dem er in raschen, dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vor- bzw. nachgelagerten Teilreaktionen entsteht bzw. weiterreagiert. Aufgrund kinetischer Untersuchungen alleine kann somit kein Reaktionsmechanismus »bewiesen« werden; vielmehr lässt sich nur die Zahl der in Betracht gezogenen reaktionsmechanistischen Alternativen einschränken, da natürlich von mehreren denkbaren Mechanismen einer chemischen Reaktion nur solche in Frage kommen, die mit dem experimentell ermittelten Geschwindigkeitsgesetz vereinbar sind. Zur eindeutigen Klärung eines chemischen Reaktionsmechanismus müssen stets weitere experimentelle Methoden herangezogen werden. Zu ihnen gehören neben »stereochemischen Untersuchungen« (S. 437) z. B. der Nachweis gebildeter reaktiver Zwischenstufen auf physikalischem Wege durch »spektroskopische Untersuchungen« (vgl. Molekülspektroskopie) oder auf chemischem Wege durch »Abfangen der Zwischenstufe« mit Reaktanden, die sich mit den betreffenden Zwischenstufen vor deren Weiterreaktion rasch zu Produkten umsetzen, aus denen die zwischenzeitliche Existenz der Zwischenstufen hervorgeht.

Aus dem Geschwindigkeitsgesetz $v_{\text{HI-Bildung}} = k \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}$ der bereits erwähnten Bildung von Iodwasserstoff aus Wasserstoff und Iod in der Gasphase folgt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der HI-Bildung über einen aktivierten Komplex der Stöchiometrie H_2I_2 verläuft. Demnach könnte Iodwasserstoff etwa auf dem Wege (10.13) aus je einem Wasserstoff- und Iodmolekül entstehen, wobei die Eduktmoleküle unter stetiger Lockerung der Bindungen H–H und I–I bei gleichzeitiger Ausbildung zusätzlicher chemischer Bindungen zwischen H und I in die Produktmoleküle übergingen:

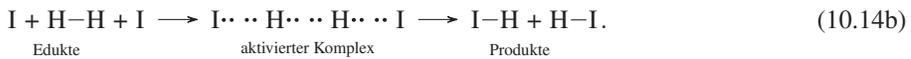


Iodwasserstoff könnte sich aber ebensogut nach vorausgegangener Spaltung von Iodmolekülen in Iodatome,



¹⁵ Treten in dem zur Diskussion stehenden Geschwindigkeitsgesetz auch Konzentrationen im Nenner auf, d. h. enthält das Gesetz auch negative Exponenten a , b und/oder c , so ist zur Ableitung der Zusammensetzung des aktivierten Komplexes wie folgt zu verfahren: unter Berücksichtigung der im Geschwindigkeitsgesetz auftretenden Exponenten als Faktoren addiert man die Formeln der Reaktionspartner, deren Konzentrationen im Zähler stehen, und subtrahiert hiervon die Formeln der Reaktionspartner, deren Konzentrationen im Nenner stehen. Werden während des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts Moleküle des Reaktionsmediums (z. B. Wasser) gebildet oder verbraucht, so geht deren – praktisch konstant bleibende – Konzentration nicht in das Geschwindigkeitsgesetz ein (vgl. Massenwirkungsgesetz). Dies ist bei der Ableitung der Formel des aktivierten Komplexes zu berücksichtigen.

aus einem Wasserstoffmolekül und zwei Iodatomen bilden, wobei sich diesmal die Edukte des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritts (10.14b) unter stetiger Lockerung der Bindung H–H bei gleichzeitiger Ausbildung chemischer Bindungen zwischen H und I in die Produkte verwandeln würden:



Die beiden, unter mehreren denkbaren mechanistischen Alternativen ausgewählten und mit dem gefundenen Geschwindigkeitsgesetz für die HI-Bildung in Einklang stehenden Reaktionswege (10.13) und (10.14) verlaufen über aktivierte Komplexe der geforderten Stöchiometrie, aber unterschiedlicher Struktur (der Verlauf von (10.14b) kann seinerseits durch trimolekularen Stoß oder – alternativ und wahrscheinlicher – gemäß $\text{H}_2 + \text{I} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{I}$ (rasch), $\text{H}_2\text{I} + \text{I} \longrightarrow 2\text{HI}$ (geschwindigkeitsbestimmend) erfolgen).

Tatsächlich verleiteten die kinetischen Ergebnisse (M. Bodenstein, 1894; vgl. S. 212) zunächst zu dem Schluss, dass Iodwasserstoff auf dem Wege (10.13) durch bimolekulare Stoßreaktion aus Wasserstoff und Iod entstehen würde. Neuere Untersuchungen (J. H. Sullivan, 1967) ergaben jedoch, dass die Iodwasserstoffbildung stark beschleunigt wird (Umsetzung bereits bei 140 °C), wenn man ein H_2/I_2 -Gasgemisch mit Licht der Wellenlänge 578 nm bestrahlt, also mit Licht, welches eine photochemische Spaltung (S. 109), der Iodmoleküle bewirkt. Darüber hinaus wurde gefunden, dass die HI-Bildungsgeschwindigkeit in Übereinstimmung mit dem Reaktionsablauf (10.14b) proportional dem Quadrat der Konzentration der Iodatome ist (c_1 lässt sich durch die Lichtintensität einstellen). Somit erfolgt die Bildung von Iodwasserstoff offensichtlich auf dem Wege (10.14) und nicht auf dem Wege (10.13), der sich zudem aus Gründen der Nichterhaltung der Orbitalsymmetrie (S. 439) verbietet. Aufgrund des Gesetzes der mikroskopischen Reversibilität (S. 209) führt dann auch die Iodwasserstoffspaltung nicht direkt, sondern indirekt auf dem Wege über H_2 -Moleküle und sich ihrerseits dimerisierende Iodatome zu den Produkten H_2 und I_2 . Da die Teilreaktion: $160.8 \text{ kJ} + 2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{I}$ ($E_a = 184 \text{ kJ mol}^{-1}$) stark endotherm ist, sind im aktivierten Komplex der HI-Spaltung gemäß dem Prinzip von Hammond (S. 209) das H_2 -Molekül sowie die beiden I-Atome bereits weitgehend vorgebildet.

Eingehende Studien des Ablaufs chemischer Umsetzungen haben in zahlreichen Fällen zu detaillierten Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus geführt, sodass sich heute bereits viele Reaktionen aufgrund ihres Mechanismus klassifizieren lassen. Nachfolgend wollen wir uns nunmehr etwas näher mit Kinetik und Mechanismus einiger wichtiger chemischer Vorgänge beschäftigen, und zwar im Unterkapitel 3.2.1 zunächst mit Reaktionen des Typus $\text{A} \rightleftharpoons \text{A}'$ (»Isomerisierungen«), an denen einschließlich des Produktes nur zwei Reaktionspartner teilnehmen. Anschließend werden im Unterkapitel 3.2.2 Umsetzungen des Typus $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A} + \text{B}$ (»Dissoziationen« bzw. »Assoziationen«) und im Unterkapitel 3.2.3 Vorgänge des Typus $\text{AB} + \text{C} \rightleftharpoons \text{AC} + \text{B}$ (»Substitutionen«) behandelt, also Reaktionen mit drei bzw. vier stöchiometrisch wirkenden Reaktionsteilnehmern.

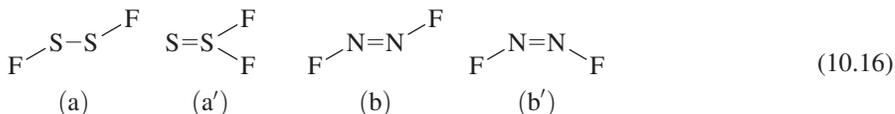
3.2.1 Isomerisierungen

Der mit einer Änderung der Atomfolge bzw. -anordnung verbundene Übergang eines Moleküls A in sein Konstitutions- bzw. Stereoisomeres A' (S. 357) wird als Verbindungsisomerisierung bezeichnet:



Je nach der absoluten bzw. relativen Größe der Geschwindigkeitskonstanten k_{+} und k_{-} für die »Hin«- und »Rück«-Isomerisierung (10.15) erfolgt die wechselseitige Umwandlung der Isomeren A und A' mehr oder minder rasch bzw. mehr oder minder vollständig (vgl. Massenwirkungsgesetz, S. 213). Sind beide Konstanten relativ klein (große Aktivierungsbarrieren E_a , verglichen

mit der kinetischen Molekülenergie $E_{\text{kin}} \approx 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei 25°C), d. h. wickelt sich die Isomerisierung in beiden Richtungen sehr langsam ab wie z. B. im Falle der Isomerenpaare (10.16a/a') bzw. (10.16b/b'),



so lassen sich die Isomeren A und A' unabhängig von der durch $K = k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow}$ gegebenen Gleichgewichtslage der Reaktion (10.15) in Substanz isolieren. Die Moleküle A und A' sind in diesem Falle isomerisierungsstabil bzw. -metastabil; sie zeigen unter Normalbedingungen keine Tendenz zur Änderung ihrer Konstitution (vgl. 10.16a/a') bzw. Konfiguration (vgl. 10.16b/b') und werden demgemäß hinsichtlich dieser Isomerisierungen als »starre Moleküle« bezeichnet (»starr« bezieht sich nicht auf Molekülschwingungen). Eine Einstellung des Isomerisierungsgleichgewichts (10.15) erfolgt hier erst in Anwesenheit geeigneter Katalysatoren oder gegebenenfalls bei ausreichender Erwärmung. So wandelt sich etwa Difluordisulfan (10.16a) in Anwesenheit von Spuren HF bereits unterhalb Raumtemperatur rasch in sein thermodynamisch stabiles Konstitutionsisomeres (10.16a') (Thiothionylfluorid) und *trans*-Difluordiimin (10.16b) bei Erwärmung auf höhere Temperaturen in sein stabiles Konfigurationsisomeres (10.16b') (*cis*-Difluordiimin) um.

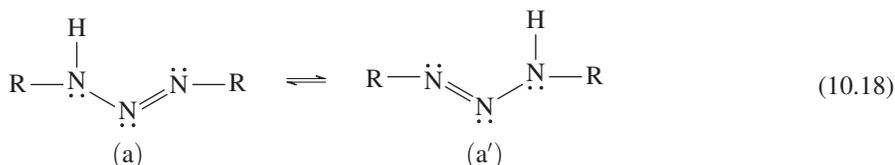
Ist eine der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (10.15) relativ groß (E_a vergleichbar E_{kin} , s. oben), die andere relativ klein, d. h. erfolgt die wechselseitige Isomerisierung in der einen Richtung sehr rasch, in der anderen sehr langsam, so liegt das Isomerisierungsgleichgewicht vollständig auf einer Seite und stellt sich zudem rasch ein. Unter diesen Bedingungen (k_{\rightarrow} klein, k_{\leftarrow} groß bzw. umgekehrt) lässt sich somit nur eines der beiden Isomeren isolieren, nämlich das thermodynamisch stabile. So existiert etwa die Phosphor (III)-Säure nur in Form der thermodynamisch stabilen Phosphonsäure (10.17a') und nicht in Form der kinetisch sowie thermodynamisch bezüglich (10.17a') instabilen Phosphorigen Säure (10.17a):



Da Isomere des zuletzt besprochenen Typus (z. B. (10.17a')) selbst keine Isomerisierungstendenz aufweisen, sind sie ebenfalls als »starr« zu beschreiben (sowohl von (10.17a) wie (10.17a')) leiten sich isolierbare Ester $\text{P}(\text{OR})_3$ (metastabil) und $\text{RPO}(\text{OR})_2$ (stabil) ab).

Sind schließlich beide Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (10.15) relativ groß, d. h. erfolgt die Isomerisierung in beiden Richtungen rasch, so ist jeweils nur ein Gemisch der wechselseitig ineinander übergehenden Isomeren isolierbar. Die Moleküle A und A' sind in diesem Falle bezüglich ihrer Isomerisierung instabil; sie zeigen zum Unterschied von den starren Molekülen, denen wohl-definierte Strukturen zukommen, flexible Atomanordnungen und werden demzufolge als »nicht-starre« bzw. »fluktuierende Moleküle« bezeichnet. Tatsächlich gehört die Mehrzahl der chemischen Stoffe diesem Molekültypus an. So wandert etwa der stickstoffgebundene Wasserstoff des Triazens (10.18) rasch zwischen den beiden äußeren Stickstoffatomen des aus drei N-Atomen bestehenden Triazengerüsts >N-N=N- hin und her (R = organischer

Rest):



Man bezeichnet Isomere wie (10.18a) und (10.18a'), die durch Wanderung von Atomen oder Atomgruppen wechselseitig rasch ineinander übergehen und nebeneinander bestehen auch als »Tautomere«¹⁶ und den »Isomerisierungsvorgang« als »Tautomerie« (»Tautomerisierung«).

Die Tautomerie (10.18) stellt insofern einen Spezialfall dar, als sich die an der Tautomerisierung beteiligten Tautomeren in keiner Eigenschaft unterscheiden, wogegen sie im Normalfall verschiedenartig sind. Selbst zwischen (10.18a) und (10.18a') bestünde bereits ein Unterschied, wenn eines der beiden äußeren Stickstoffatome ¹⁵N-isotopenmarkiert oder mit einem anderen Rest R' verknüpft wäre. Da chemisch unterschiedlichen Tautomeren naturgemäß auch ein verschiedener Energiegehalt zukommt, liegt das – sich rasch einstellende – Tautomeriegleichgewicht im zuletzt besprochenen Falle mehr oder minder auf einer Seite. So enthält etwa das »Keton« Aceton CH₃COCH₃ nur weniger als 0.1% seines thermodynamisch instabileren »Enol«-Tautomeren (wegen des Geschwindigkeitsbezugs ist die Abgrenzung der Tautomerie von einer – langsam erfolgenden – Isomerisierung wie (10.16a) ⇌ (10.16a') naturgemäß gleitend, s. Abb. 10.58).

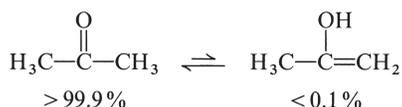


Abb. 10.58

Bei etwas größerem Energieunterschied zwischen den Reaktionspartnern liegt das Tautomeriegleichgewicht praktisch vollständig auf einer Seite. So existiert von den beiden oben erwähnten Isomeren (10.17a) und (10.17a') praktisch nur (10.17a') und von den beiden Isomeren: Cyanwasserstoffsäure (»Blausäure«) HCN und Isocyanwasserstoffsäure CNH praktisch nur die Cyanwasserstoffsäure:



(In letzteren Fällen bestehen die Isomeren also nicht mehr nebeneinander, sodass – streng genommen – auch keine Tautomerie vorliegt; trotzdem spricht man aber üblicherweise von Tautomerie.)

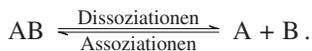
Für den Reaktionstyp der raschen Molekülumlagerung gibt es in der metallorganischen Chemie zahlreiche und bei Bor- und Kohlenwasserstoffen viele Beispiele (insbesondere die durch Ionisation im Massenspektrometer (S. 66) erzeugten Kohlenwasserstoff-Kationen tautomerisieren im Allgemeinen extrem rasch mit Halbwertszeiten um 10⁻¹⁰ s unter H-Umlagerung). Weitere Beispiele für Fluktuationvorgänge werden wir mit den inneren Molekülrotationen (S. 770) sowie Pseudorotationen (S. 763 und 782) kennenlernen.

Mechanistisch verlaufen Molekülisomerisierungen sowohl unter molekülinterner Umordnung von Atomen bzw. Atomgruppen (»intramolekulare« Isomerisierungen; vgl. S. 770, 763 und 893) als auch unter zwischen molekularer Umordnung von Atomen bzw. Atomgruppen (»intermolekulare« Isomerisierungen). Umlagerungen letzteren Typs erfolgen häufig über Moleküldissoziationen sowie -assoziationen, auf die im nachfolgenden Unterkapitel eingegangen sei.

¹⁶ Von tautos (griech.) = derselbe; meros (griech.) = Teil.

3.2.2 Dissoziationen und Assoziationen

Man bezeichnet die Spaltung eines Moleküls oder Ions AB in ungeladene oder geladene Unter-einheiten A und B als Moleküldissoziation¹⁷, die Umkehrung dieses Vorganges als Molekül-assoziatio¹⁷:



Dissoziationen und Assoziationen können mit der Trennung und Knüpfung nur einer chemischen Bindung (Dissoziationen und Assoziationen (Rekombinationen) in engerem Sinn) oder mehreren Bindungen (Eliminierungen und Additionen) verbunden sein. Nachfolgend seien zunächst Reaktionen des ersten, dann des zweiten Typs besprochen.

Dissoziationen und Rekombinationen

Wird bei einer Molekülspaltung eine chemische Bindung unter gleichmäßiger Verteilung der Bindungselektronen auf die Molekülpaltstücke gebrochen, so spricht man von einer homolytischen Moleküldissoziation. Verbleiben die Bindungselektronen demgegenüber bei einem Molekülbruchstück, so liegt eine heterolytische Moleküldissoziation vor. Im ersten Falle führt die Dissoziation zu Radikalen (vgl. z. B. (10.19)), im zweiten Falle zu Ionen (z. B. (10.20)) oder Neutralkmolekülen (z. B. (10.21)):



(R = organischer Rest). Die Umkehrung der homolytischen bzw. heterolytischen Dissoziationsvorgänge stellen die Assoziationsreaktionen von Radikalen (Radikalrekombinationen), Ionen (Ionenrekombinationen) und Molekülen (Molekül-assoziatioen) dar. Die Ionenrekombinationen sowie die Molekül-assoziatioen sind hierbei als Lewis-Säure-Base-Reaktionen zu klassifizieren.

Im Allgemeinen stellen die Molekül-Dissoziationen endotherme, also nur unter Energiezufuhr ablaufende Prozesse dar. Führt man die Energie in Form von thermischer Energie zu, indem man die Verbindung auf zunehmend erhöhte Temperatur bringt, so wird sich – falls man von anderen Reaktionsmöglichkeiten einmal absieht – bei ausreichender Erwärmung zunächst jener Dissoziationsvorgang abwickeln, der am wenigsten Energie benötigt. Da eine Dissoziation in geladene Teilchen meist viel energieaufwendiger ist als eine Spaltung in neutrale Produkte (z. B. erfordert die HCl-Homolyse 429, die HCl-Heterolyse (10.20) 1392 kJ mol⁻¹), führt die »thermische Moleküldissoziation« bevorzugt zur Bildung von Radikalen bzw. molekularen Produkten unter Spaltung der jeweils schwächsten Bindung (im Falle von F₃B:NR₃ z. B. der BN-Bindung, vgl. (10.21)). Eine – teils geringe, teils erhebliche – Dissoziation in Ionen wird aber häufig nach Lösen eines polaren chemischen Stoffs in polaren Medien (z. B. Wasser, Alkohole, Acetonitril), welche die gebildeten Ionen durch energieliefernde Solvation zu stabilisieren vermögen, beobachtet (z. B. dissoziiert HCl in Wasser vollständig in H⁺- und Cl⁻-Ionen; vgl. »elektrolytische Moleküldissoziation«; bzgl. der Bildung von Ionen durch Elektronenstoß vgl. S. 66).

In Abb. 10.59 ist die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ioddissoziation (10.19) graphisch wiedergegeben. Ersichtlicherweise wächst die I₂-Dissoziation, welche u. a. die Voraussetzung für die HI-Bildung aus H₂ und I₂ ist (S. 416), zunächst langsam, dann rasch und schließlich – in der Nähe 100 %-iger Dissoziation – wieder langsam. Unterhalb 550 °C (823 K) sind weniger als 1 %, bei 1200 °C (1473 K) etwa 50 % und oberhalb 2200 °C (2473 K) mehr als 99 % der Iodmoleküle dissoziiert (die Werte beziehen sich jeweils auf 1.013 bar Gesamtdruck; bei

¹⁷ dissociatio (lat.) = Trennung; associatio (lat.) = Vereinigung.

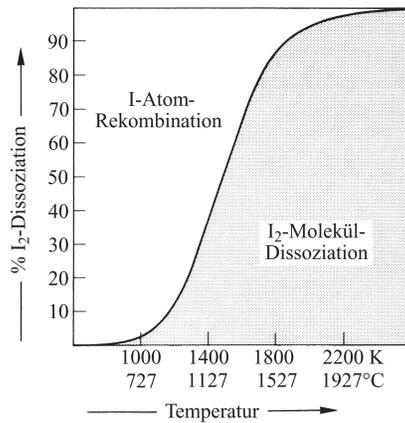


Abb. 10.59 Thermische Dissoziation des Iods (die Angaben beziehen sich auf einen Gesamtdruck $p_1 + p_{I_2} = 1.013 \text{ bar}$).

kleineren Drücken steigt das Dissoziationsausmaß und umgekehrt; vgl. Ostwald'sches Verdünnungsgesetz). Die Kurven der thermischen Dissoziation haben bei allen Stoffen ein ähnliches Aussehen, nur sind sie entsprechend der verschiedenen Werte der Bindungsdissoziationsenergien E_D längs der Abzisse mehr nach links ($E_D < E_D(I_2)$) oder mehr nach rechts ($E_D > E_D(I_2)$) verschoben. Wegen der großen Unterschiede in den Dissoziationsenergien E_D chemischer Bindungen erfolgen Moleküldissoziationen bei sehr unterschiedlichen Temperaturen, wie der Tab. 10.7 zu entnehmen ist. Ersichtlicherweise werden die Dissoziationsenergien zweier miteinander verknüpfter Atome ganz wesentlich durch die weiteren Liganden der betreffenden Atome beeinflusst. So nimmt die NN-Dissoziationsenergie beim Übergang vom Hydrazin H_2N-NH_2 zum dimeren Stickstoffmonoxid $ON-NO$ (Ersatz der 4 einbindigen Wasserstoffatome durch 2 zweibindige Sauerstoffatome) um beinahe 250 kJ mol^{-1} auf einen Wert $< 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ab. N_2O_2 ist demzufolge selbst bei tiefen Temperaturen weitgehend in Radikale $\cdot NO$ dissoziiert. Werden an die Stickstoffatome von N_2O_2 zusätzliche Sauerstoffatome angelagert, so verfestigt sich die NN-Bindung zunehmend: N_2O_3 ist erst ab Raumtemperatur (S. 810), N_2O_4 erst ab $100^\circ C$ (S. 811) weitgehend in Radikale aufgespalten. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch, dass mit der Substitution der Wasserstoffatome des Wasserstoffperoxids H_2O_2 bzw. des Hydrazins N_2H_4 durch Fluoratome ($\rightarrow O_2F_2, N_2F_4$) die zentrale Molekülbindung im ersten Falle

Tab. 10.7 Homolytische Moleküldissoziationsvorgänge.

Dissoziationsvorgang		ED (kJ mol^{-1})	T ($^\circ C$) ^a	Dissoziationsvorgang		ED (kJ mol^{-1})	T ($^\circ C$) ^a
flüss. He	\rightleftharpoons gasf. He	0.08	-268	Br-Br	\rightleftharpoons 2 Br	193	2300
ON-NO	\rightleftharpoons 2 NO	< 10	-150	HO-OH	\rightleftharpoons 2 OH	211	^c
ON-NO ₂	\rightleftharpoons ON + NO ₂	39.7	25	Cl-Cl	\rightleftharpoons 2 Cl	244	2650
O ₂ N-NO ₂	\rightleftharpoons 2 NO ₂	57.2	100	H ₂ N-NH ₂	\rightleftharpoons 2 NH ₂	251	^c
F-OOF	\rightleftharpoons F + OOF ^b	ca. 75	^c	H-H	\rightleftharpoons 2 H	436	4700
F ₂ N-NF ₂	\rightleftharpoons 2 NF ₂ ^b	83.3	300	O=O	\rightleftharpoons 2 O	498	4700
F-F	\rightleftharpoons 2 F	158	1650	N \equiv N	\rightleftharpoons 2 N	946	8500

^a Dissoziation jeweils $>90\%$ bei 1 bar Gesamtdruck.

^b $E_{D,F_2O-O_2F_2}$ ca. 430 kJ mol^{-1} ; $E_{D,F_2N-N_2F_4}$ ca. 290 kJ mol^{-1} .

^c Die Gleichgewichtseinstellung wird durch Radikalfolgereaktionen gestört.

gestärkt, im zweiten Falle geschwächt wird (den 19-Elektronenradikalen O_2F und NF_2 kommt besondere Stabilität zu).

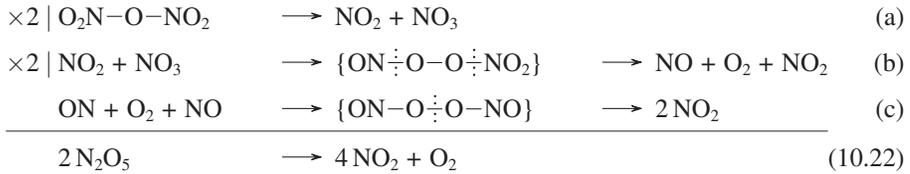
Die Übergangsstufen der endothermen Dissoziations- bzw. der rückläufigen exothermen Assoziationsvorgänge gleichen strukturell und energetisch mehr den dissoziierten Produkten (vgl. Postulat von Hammond). Im aktivierten Komplex einer Radikal-, Ionen- oder Molekül-Rekombination besitzen also die reagierenden Teilchen weitgehend die Geometrie und den Energieinhalt, der ihnen im freien Zustand zukommt. Im Zuge der Bildung von $F_3B : NMe_3$ (Rückreaktion (10.21)) erfolgt also die Pyramidalisierung des im freien Zustand planaren, im komplexgebundenen Zustand pyramidalen Bortrifluorids auf der Reaktionskoordinate hauptsächlich erst nach Überschreiten der Aktivierungsbarriere. Die Aktivierungsenthalpien der Assoziationsvorgänge ΔH_A^\ddagger sind im Allgemeinen sehr klein und die Aktivierungsenthalpien der Dissoziationsvorgänge ΔH_D^\ddagger näherungsweise gleich den Dissoziationsenthalpien ΔH_D ($\Delta H_D = \Delta H_D^\ddagger - \Delta H_A^\ddagger \approx \Delta H_D^\ddagger$; vgl. Theorie des Übergangszustandes). Die über die Reaktionskinetik zugänglichen Aktivierungsenthalpien werden im Falle stark endothermer Dissoziationen (z. B. $(N_2H_4 \rightarrow 2NH_2)$ häufig als Näherungswert für die betreffenden Dissoziationsenthalpien benutzt.

Wegen der verhältnismäßig kleinen Aktivierungsenthalpien verlaufen die Rekombinationen im Allgemeinen mit großer Geschwindigkeit. So beträgt etwa die Halbwertszeit für die Rekombination von Methylradikalen ($2CH_3 \rightarrow H_3C-CH_3$) unter Normalbedingungen nur $10^{-10.5}$ s. Entsprechend kleine Halbwertszeiten werden für Ionenrekombinationen in der Gas- und Lösungsphase (vgl. z. B. die extrem rasche Neutralisationsreaktion) sowie für Molekülassoziationen aufgefunden (z. B. Rückreaktion (10.21): $\tau_{c=1} = 10^{-9.4}$ s). In der Gasphase wird die Rekombination einatomiger (bzw. nur aus sehr wenig Atomen bestehender) Teilchen allerdings dadurch verzögert, dass diese nur in Anwesenheit eines »kalten« Stoßpartners M (= Molekül des Reaktionsraums bzw. Wand des Reaktionsgefäßes) abläuft, welcher die frei werdende Rekombinationsenergie in Form von Translations-, Rotations- bzw. Schwingungsenergie aufnimmt (vgl. atomaren Wasserstoff). In diesen Fällen bilden sich die Assoziats somit nicht mehr auf dem üblichen Wege einer raschen bimolekularen, sondern einer langsameren trimolekularen Stoßreaktion: $A + B + M \rightarrow AB + M^*$. In analoger Weise muss bei der umgekehrten Bildung einatomiger (bzw. wenig atomiger) Teilchen durch Moleküldissoziation die für die endotherme Dissoziation benötigte Aktivierungsenergie durch Stoß mit einem »heißen« Stoßpartner M^* zugeführt werden (bimolekulare, statt monomolekulare Dissoziation). Bei der Vereinigung vielatomiger Radikale kann sich die Rekombinationsenergie rasch auf die zahlreichen Bindungen des gebildeten Assoziats in Form von Schwingungsenergie verteilen.

In vielen Fällen setzen sich chemische Reaktionen aus einer Folge von Dissoziations- und Rekombinationsvorgängen zusammen. So bilden sich etwa beim Erwärmen von gasförmigem Dioxygendifluorid O_2F_2 über $-95^\circ C$ nicht nur Fluoratome und Dioxygenfluorid-Radikale in reversibler Reaktion ($F-O_2F \rightleftharpoons F\cdot + \cdot O_2F$), sondern auch Fluor- und Sauerstoffmoleküle durch irreversible Assoziationsvorgänge: $2F\cdot \rightarrow F_2$; $2\cdot O_2F \rightarrow 2O_2 + F_2$. Dioxygendifluorid zerfällt somit bei tiefen Temperaturen langsam in Fluor und Sauerstoff ($O_2F_2 \rightarrow O_2 + F_2$). Da die Rekombination der Fluoratome rascher als die Reaktion der $\cdot O_2F$ -Radikale untereinander abläuft, enthält teilweise zersetztes O_2F_2 neben F_2 und O_2 immer auch $\cdot O_2F$.

Ein weiteres Beispiel aus dem Bereich der Radikaldissoziationen und -asoziationen mit besonders vielen Folgeschritten bietet die bei erhöhter Temperatur ablaufende Thermolyse von Distickstoffpentaoxid N_2O_5 (10.22), die auf dem Wege mehrerer Dissoziations- und Assoziati-

onsprozesse (10.22a–c) schließlich zu Stickstoffdioxid und Sauerstoff führt:



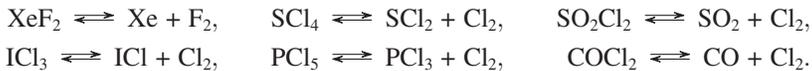
Sehr zahlreich sind in der anorganischen Chemie Reaktionen, die sich aus einer Folge von Ionen-Dissoziationen und -Assoziationen zusammensetzen. Als Beispiele seien etwa die Ligandenaustauschprozesse genannt (S. 893), die bei einer Reihe von Molekülen AX_n mit elektronegativen Resten X beobachtet werden. Auch vielen heterolytischen Substitutionsreaktionen liegen kombinierte Dissoziations- und Rekombinationsreaktionen zugrunde (vgl. S. 431).

Eliminierungen und Additionen

Müssen zur Abspaltung eines chemischen Teilchens aus einem Molekül zwei Bindungen aufgebrochen werden, so spricht man von »Eliminierungen« und im umgekehrten Falle von »Additionen«. In der anorganischen Chemie beobachtet man sehr häufig α - (bzw. 1,1-) Eliminierungen und -Additionen, worunter man Molekülreaktionen des Typus (10.23) versteht:



Hiernach erfolgt eine α -Eliminierung in der Weise, dass sich zwei an ein gemeinsames Molekülzentrum A gebundene Reste B und C als Molekül BC von diesem Zentrum abtrennen, während sich das betreffende Zentrum A im Falle der rückläufigen α -Addition in das BC-Molekül einschleibt. Als Beispiele für diesen Reaktionstyp seien etwa gasförmige Elementhalogenide EHal_n genannt, die in vielen Fällen bei höheren Temperaturen im Sinne von (10.23) unter α -Eliminierung von Halogenen Hal_2 zerfallen, während sich die Dissoziationsprodukte EHal_{n-2} und Hal_2 bei niedrigeren Temperaturen umgekehrt unter α -Addition miteinander vereinigen, z. B.:



Da α -Eliminierungen (10.23) praktisch immer mit einer Reduktion, α -Additionen mit einer Oxidation des Reaktionszentrums A verbunden sind, bezeichnet man die betreffenden Vorgänge häufig auch als »reduktive Eliminierungen« bzw. »oxidative Additionen«.

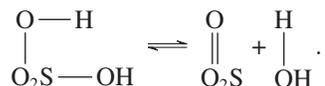
Chemische Reaktionen können in einer Folge von oxidativen Additionen und reduktiven Eliminierungen bestehen (vgl. die analogen Verhältnisse bei Assoziationen und Rekombinationen, S. 422). So bildet sich etwa Bromtrifluorid BrF_3 aus Brom und Fluor rasch auf dem Wege: $\text{BrBr} + \text{F}_2 \rightleftharpoons \text{BrBrF}_2$ (oxidative Addition); $\text{BrBrF}_2 \rightleftharpoons 2 \text{BrF}$ (reduktive Eliminierung); $\text{BrF} + \text{F}_2 \rightleftharpoons \text{BrF}_3$ (oxidative Addition). Ein anderes Beispiel bietet die rasch erfolgende chlorierende Spaltung von Dischwefeldichlorid ($\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SCl}_2$), die offenbar auf dem Wege einer α -Addition von Cl_2 an S_2Cl_2 mit anschließender α -Eliminierung von SCl_2 aus dem gebildeten instabilen Reaktionszwischenprodukt abläuft: $\text{ClS}-\text{SCl} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{ClS}-\text{SCl}_3 \rightleftharpoons 2 \text{SCl}_2$.

Beteiligen sich an der Eliminierung bzw. Addition von BC nicht wie im Falle (10.23) nur drei, sondern wie im Falle (10.24) vier Zentren, die zudem chemisch benachbart sind, so spricht

man nicht mehr von α - (bzw. 1,1-) Eliminierungen und -Additionen, sondern von β - (bzw. 1,2-) Eliminierungen und -Additionen:

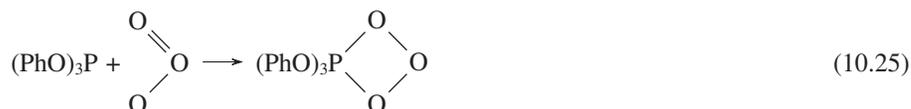


So zerfällt etwa Schwefelsäure H_2SO_4 bei höheren Temperaturen ($>300^\circ\text{C}$) unter β -Eliminierung von Wasser in Schwefeltrioxid. Umgekehrt vereinigt sich H_2O bei niedrigeren Temperaturen unter β -Addition mit SO_3 ¹⁸:

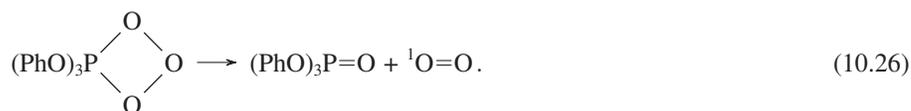


Für den Reaktionstyp (10.24) gibt es insbesondere in der organischen Chemie viele Beispiele.

In Weiterführung des Besprochenen kann man die Vereinigung des Phosphans $(\text{PhO})_3\text{P}$ ($\text{Ph} =$ Phenyl C_6H_5) mit Ozon unterhalb von -15°C ,



als γ - (bzw. 1,3-) Addition von $(\text{PhO})_3\text{P}$ an O_3 bezeichnen (man könnte ebensogut von einer α -Addition des Ozons an das Phosphan sprechen). Bei Temperaturen oberhalb von -15°C zerfällt das Ozonaddukt wieder, allerdings nicht in Umkehrung von (10.25), sondern unter β -Eliminierung von O_2 (in Form von Singulett-Sauerstoff, vgl. Erhaltung der Spinsymmetrie, S. 439):



Reaktionen, die wie (10.25) bzw. (10.26) zur Bildung bzw. Spaltung einer Ringverbindung («Cyclo-» führen, nennt man auch «Cycloadditionen» bzw. «Cycloreversionen» und spricht speziell im Falle von (10.25) von einer [1 + 3]-Cycloaddition, im Falle von (10.26) von einer [2 + 2]-Cycloreversion, da der 4-Ring des Phosphanozonids aus 1 und 3 Atomen beider Cycloadditions-Edukte gebildet wird, und in den beiden Cycloreversions-Produkten jeweils 2 Atome des 4-Rings erscheinen.

Eliminierungen und Additionen können nach zwei verschiedenen Mechanismen ablaufen. Entweder verwandeln sich die Edukte unter gleichzeitiger (synchroner, konzertierter) Bindungstrennung bzw. -knüpfung direkt in die Produkte («Einstufen-», «Synchron-», «konzertierter Mechanismus») oder die Produkte entstehen aus den Edukten in zwei oder mehreren Stufen über Reaktionszwischenprodukte («Mehrstufen-», «Zwischenstufenmechanismus»). Nach ersterem Mechanismus erfolgt beispielsweise die α -Addition von Fluor an Br_2 oder I_2 bzw. von Chlor an R_2S oder PCl_3 in der Gasphase bzw. in unpolaren Lösungsmitteln bereits bei Raumtemperatur sehr rasch (in polaren Medien erfolgen Ionenstufenmechanismen, z. B. $\text{R}_2\text{S} + \text{Cl}_2 \longrightarrow$

¹⁸ Den β -Eliminierungen und -Additionen entsprechen in gewissem Sinne die «Kondensationen» (von condensatio (lat.) = Verdichtung) und «Solvolysen» (von solvere (lat.) = (auflösen): $\text{A}-\text{B} + \text{C}-\text{D} \rightleftharpoons \text{A}-\text{D} + \text{B}-\text{C}$. So vermögen etwa zwei Moleküle Hypochlorige Säure HOCl unter Wasserabspaltung zu einem Molekül Dichloroxid zu kondensieren, während umgekehrt Dichloroxid Cl_2O durch Hydrolyse leicht in Hypochlorige Säure verwandelt wird: $\text{ClO}-\text{H} + \text{HO}-\text{Cl} \rightleftharpoons \text{ClO}-\text{Cl} + \text{H}-\text{OH}$. Ein weiteres Beispiel dieses Reaktionstyps bietet die bereits häufiger erwähnte Dehydrierung von Iodwasserstoff bzw. Hydrierung (Hydrogenolyse) von Iod: $\text{I}-\text{H} + \text{H}-\text{I} \rightleftharpoons \text{I}-\text{I} + \text{H}-\text{H}$.

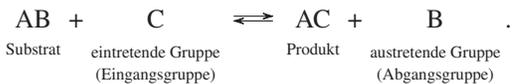
$R_2SCl^+ + Cl^- \rightleftharpoons R_2SCl_2$), nach letzterem Mechanismus etwa die Fluorierung von Xe oder Cl_2 bzw. die Chlorierung von SO_2 oder CO in der Gasphase bei erhöhter Temperatur.

Die Einstufenadditionen und -eliminierungen verlaufen, wie im Einzelnen noch besprochen wird (vgl. S. 440), nur dann glatt, wenn bestimmte elektronische Voraussetzungen gegeben sind (vgl. Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie, S. 439). Die Mehrstufen eliminierungen und -additionen können sowohl radikalisch als auch ionisch ablaufen. So wird etwa die bei hohen Temperaturen mögliche α -Addition von Chlor an Schwefeldioxid in der Gasphase von einer Spaltung einzelner Chlormoleküle in Chloratome eingeleitet: $Cl_2 \rightleftharpoons 2 Cl$. Die gebildeten Chloratome addieren sich dann an SO_2 ($SO_2 + Cl \rightleftharpoons SO_2Cl$), worauf sich die entstandenen Radikale SO_2Cl mit Chlormolekülen unter Rückbildung von Chloratomen zu SO_2Cl_2 umsetzen ($SO_2Cl + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2 + Cl$). Die Cl-Atome vereinigen sich ihrerseits wieder mit SO_2 usf. (vgl. Radikalkettenreaktionen). Nach einem ionischen Mechanismus erfolgen z. B. viele α -Additionen an Molekülatomen mit freien Elektronenpaaren sowie viele β -Additionen an Doppelbindungsmoleküle (vgl. Lehrbücher der organischen Chemie).

Der Mechanismus der SO_2 -Chlorierung veranschaulicht, dass radikalische Mehrstufeneliminierungen und -additionen (Analoges gilt für ionische Eliminierungen und Additionen) Substitutionsreaktionen beinhalten können (hier etwa $SO_2Cl + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2 + Cl$: Substitution eines Cl-Atoms in $Cl-Cl$ durch die SO_2Cl -Gruppe). Wir wollen uns nunmehr diesem Typus von Reaktionen näher zuwenden.

3.2.3 Substitutionen

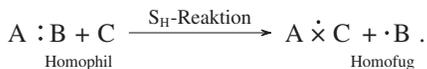
In der Chemie trifft man sehr häufig auf Substitutionsreaktionen, worunter man Umsetzungen versteht, die unter Ersatz (»Substitution«) einer ungeladenen oder geladenen Atomgruppe B in Molekülen AB (A = Molekülrest) durch eine andere ungeladene oder geladene Atomgruppe C ablaufen:



Im Zuge einer Substitutionsreaktion wird somit eine chemische Bindung (zwischen A und B) gespalten und eine andere Bindung (zwischen A und C) neu geknüpft. Erfolgt die Bindungsspaltung hierbei homolytisch, so spricht man von einer homolytischen Substitution, erfolgt sie heterolytisch, so spricht man von einer heterolytischen Substitution.

Homolytische Substitutionsreaktionen

Bei homolytischen Substitutionsreaktionen (» S_H -Reaktionen«) stellen ein- und austretende Gruppe C und B in der oben wiedergegebenen allgemeinen Substitutionsgleichung Teilchen mit einem ungepaarten Elektron (Radikale) dar. Formal liefert hierbei die Eingangsgruppe (»Homophil«) ein Elektron für die neu zu bildende Bindung AC, während die Abgangsgruppe B (»Homofug«) ein Elektron der zu spaltenden Bindung AB mit sich nimmt (\cdot bzw. \times = Elektron):



Die sowohl in der Gasphase als auch in der Lösungsphase anzutreffenden homolytischen Substitutionsreaktionen erfolgen, falls es sich um exotherme Reaktionen handelt, unter Normalbedingungen meist rasch (häufig gilt: $E_a < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$). Beispiele bieten etwa die Umsetzungen von Wasserstoffatomen mit Halogenen ($X_2 + H \rightarrow XH + X$) oder von Halogenatomen mit Wasserstoff ($H_2 + X \rightarrow HX + H$). Bezüglich der Stereochemie homolytischer Substitutionen vgl. S. 439.

Da – von wenigen Ausnahmen wie NO, NO₂, ClO₂ abgesehen – Radikale als »elektronen- ungesättigte« Teilchen unter normalen Verhältnissen nur in dimerer Form existieren, muss die für eine S_H-Reaktion benötigte Eingangsgruppe C im Allgemeinen zunächst gebildet werden. Dies geschieht häufig durch thermische oder photochemische Spaltung der Radikaldimeren oder geeigneten, unter Bildung der gewünschten Radikale zerfallenden Verbindungen (z. B. R–N=N–R + Wärme oder Licht → 2 R· + N≡N).

Die durch homolytische Substitution gebildeten radikalischen Abgangsgruppen B verschwinden im einfachsten Fall durch Radikaldimerisierung. Häufig setzen sie sich jedoch wieder mit einem Reaktionsteilnehmer unter homolytischer Substitution und Bildung neuer, ihrerseits weiterreagierender Radikale um, sodass sich dann insgesamt eine als »Radikalkettenreaktion« bezeichnete Folge homolytischer Substitutionsreaktionen ergibt. Beispiele für Umsetzungen letzteren Typus bieten etwa die zu Halogenwasserstoffen führenden Reaktionen von Wasserstoff und Halogenen sowie die zu Wasser führende Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff auf die nachfolgend näher eingegangen sei.

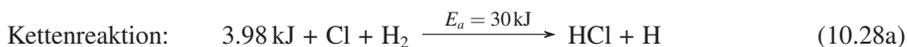
Radikalkettenreaktionen

Mischt man Chlor und Wasserstoff unter Lichtausschluss im Molverhältnis 1 : 1, so kann man das Gasgemisch bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln unverändert aufbewahren, ohne dass eine merkliche Reaktion einsetzt. Im diffusen Tageslicht dagegen entsteht allmählich, im Sonnenlicht oder bei Bestrahlung mit blauem oder kürzerwelligem Licht oder bei lokaler Erhitzung explosionsartig Chlorwasserstoffgas: H₂ + Cl₂ → 2 HCl + 184.74 kJ. Man nennt daher das Chlor-Wasserstoff-Gemisch auch »Chlorknallgas«.

Die reaktionsbeschleunigende Wirkung des Lichts oder der Wärme beruht darauf, dass unter Einwirkung dieser Energiezufuhr eine Spaltung einzelner Chlormoleküle in Chloratome (Chlorradikale) erfolgt (vgl. photochemische sowie thermische Dissoziation, S. 411, 420):



Die so durch die »Kettenstartreaktion« (10.27) gebildeten Chloratome reagieren nach der Gleichung (10.28a) mit Wasserstoffmolekülen unter homolytischer Substitution (S_H-Reaktion, s. oben) und Bildung von Wasserstoffatomen, die sich ihrerseits wieder gemäß (10.28b) in einer stark exothermen S_H-Reaktion mit Chlormolekülen unter Rückbildung von Chloratomen weiter umsetzen. Die entstandenen Chloratome treten dann von neuem gemäß (10.28a) in die Reaktion (»Radikalkettenreaktion«), bis sich die Reaktionsgeschwindigkeit infolge des raschen Temperaturanstiegs zur Explosion¹⁹ steigert:



Eine einmal eingeleitete Reaktionskette bricht dann ab (»Kettenabbruchreaktion«), wenn die »Kettenträger« der Reaktion (H bzw. Cl) in Anwesenheit eines dritten Stoßpartners (Molekül oder Wand; vgl. S. 422) rekombinieren:



¹⁹ Verpuffungen, Explosionen, Detonationen beruhen auf einer rasch erfolgenden Umwandlung potentieller in kinetische Gasenergie, verbunden mit einer Ausdehnung und/oder Verdichtung der Gase mit einer Geschwindigkeit im Bereich 0.01–1 m/s (Verpuffung), 1–1000 m/s (Explosion), 1000–10 000 m/s (Detonation). In letzteren beiden Fällen treten zudem Stoßwellen auf.

oder durch eine Umsetzung mit einem Fremdstoff (»Inhibitor«)²⁰ beseitigt werden (etwa gemäß $\text{Cl} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{ClO}_2$). Ein Kettenabbruch bzw. eine Inhibierung tritt bei geeigneten Versuchsbedingungen verhältnismäßig selten ein, sodass dann mehrere Millionen Chlorwasserstoffmoleküle gemäß (10.28a) und (10.28b) gebildet werden können (»Kettenlänge«), bevor die Kette abreißt.

Entsprechend Chlor setzt sich Fluor bereits bei Raumtemperatur explosionsartig sowie Brom und Iod bei erhöhter Temperatur (um 300 °C) allmählich mit Wasserstoff um (vgl. »chemische Laser«, S. 194f). Auch andere Gasphasenhalogenierungen (z. B. Chlorierung von SO_2 zu SO_2Cl_2 (S. 425) oder von CO zu COCl_2) sowie ganz allgemein viele weitere chemische Umsetzungen in der Gas- und Lösungsphase erfolgen nach Radikalkettenprozessen. Das wesentliche Merkmal derartiger Prozesse ist in allen Fällen das Auftreten radikalischer Zwischenprodukte (»Ketten-träger«) in kleinen Konzentrationen, welche durch Umsetzen mit den Edukten eine Reaktion auslösen, aus der sie neben den Reaktionsprodukten immer wieder selbst hervorgehen. Als »Kettenstarter« bildet sich jeweils der energieärmste aller möglichen Kettenträger. So wird etwa die radikalische Halogenwasserstoffbildung durch die weniger endotherme Dissoziation der Halogenmoleküle und nicht durch die stärker endotherme Dissoziation von Wasserstoffmolekülen eingeleitet. Umgekehrt wickelt sich unter den möglichen exothermen »Kettenabbrüchen« jene Reaktion bevorzugt ab, bei der die energieärmsten und deshalb in besonders hoher Konzentration vorliegenden Kettenträger verschwinden. So wird z. B. die Kette der Bromwasserstoffbildung praktisch ausschließlich durch den Vorgang $2 \text{Br} \longrightarrow \text{Br}_2$ und nicht durch die Reaktionen $2 \text{H} \longrightarrow \text{H}_2$ oder $\text{H} + \text{Br} \longrightarrow \text{HBr}$ abgebrochen, da entsprechend dem Energiegehalt von Brom- und Wasserstoffatomen (vgl. Tab. 3.1) erstere etwa 1 Million mal häufiger im Reaktionsgemisch auftreten.

Gehen chemische Explosionen wie im Falle der Chlorknallgasreaktion darauf zurück, dass die Geschwindigkeit einer Radikalkettenreaktion infolge eines Wärmestaus sehr stark beschleunigt wird, so spricht man von »thermischen Explosionen« (die Wärme staut sich, wenn bei einer Reaktion mehr Wärme pro Zeiteinheit entsteht als durch Wärmeleitung oder -strahlung abgeführt werden kann). Man unterscheidet sie von den »isothermen Explosionen«, die dann beobachtet werden, wenn bei einer Kettenreaktion pro Fortpflanzungsschritt nicht wie im Falle »unverzweigter Radikalketten« (z. B. (10.28)) nur ein, sondern mehrere Kettenträger entstehen, die ihrerseits neue Radikalketten auslösen (»verzweigte Radikalketten«)¹⁹. Bei Kettenreaktionen des letzten Typus wächst mithin die Anzahl der Radikalketten lawinenartig an, was auch ohne Wärmeentwicklung, d. h. bei isothermem Reaktionsverlauf zu einer sehr starken Reaktionsbeschleunigung und gegebenenfalls zu einer Explosion führt.

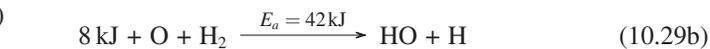
Als Beispiel für eine Reaktion, die sich zur isothermen Explosion steigern kann, bietet sich die bereits erörterte (S. 291) Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff (»Knallgas«) zu Wasser an: $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 241.98 \text{ kJ}$. Sie wird durch eine komplexe Kettenstartreaktion ausgelöst, deren Folge die Bildung von Wasserstoffatomen ist:



Die H-Atome reagieren dann in einer Kettenreaktion mit Sauerstoffmolekülen unter Bildung von Sauerstoffatomen (10.29a), welche ihrerseits durch Reaktion mit Wasserstoffmolekülen wieder Wasserstoffatome zurückbilden (10.29b). Neben Sauerstoff- und Wasserstoffatomen entstehen im Zuge der Reaktionen (10.29a) und (10.29b) aber noch Hydroxyl-Radikale HO, die sich mit

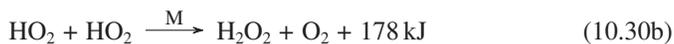
²⁰ inhibitiō (lat.) = die Hemmung.

Wasserstoffmolekülen zu Wasser und Wasserstoffatomen umsetzen (10.29c):



Die Gleichungen (10.29a), (10.29b) und $2 \times (10.29\text{c})$ ergeben addiert die Gesamtgleichung (10.29), der zu entnehmen ist, dass pro gebildetes Wassermolekül praktisch keine Energie ($24 \text{ kJ mol}^{-1} \text{H}_2\text{O}$), dafür aber ein zusätzlicher Kettenträger (H) entsteht, welcher seinerseits als Starter einer neuen Radikalkette wirkt (»Kettenverzweigung«). Ein häufiges Durchlaufen der fast thermoneutralen (isothermen) Reaktionsfolge (10.29) kann somit zu einer beachtlichen Geschwindigkeitssteigerung bis zur isothermen Explosion führen¹⁹.

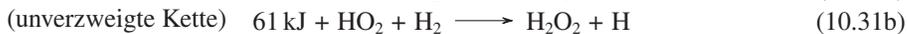
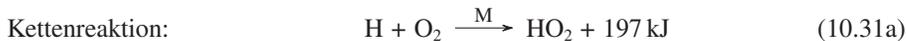
Der Kettenabbruch der radikalischen Knallgasreaktion erfolgt im Wesentlichen über das stabile, langlebige, d. h. in vergleichsweise hoher Konzentration vorliegende Hydrogenperoxyradikal HO_2 , welches durch Addition von Wasserstoffatomen an Sauerstoffmoleküle entsteht (10.30a) und durch Reaktion mit einem anderen HO_2 -Radikal in Wasserstoffperoxid übergeht (10.30b) (wegen des stark exothermen Charakters sind die Radikalreaktionen (10.30a) und (10.30b) an Stoßpartner M (Wand, Molekül) gebunden, welche die frei werdende Reaktionsenthalpie aufnehmen):



Die Gleichungen (10.30a) (zweimal genommen) und (10.30b) ergeben addiert die Gesamtgleichung (10.30), wonach der Knallgasreaktion pro gebildetes Wasserstoffperoxidmolekül zwei Wasserstoffatome durch Reaktion mit Sauerstoff entzogen werden. Die hierbei freigesetzte erhebliche Wärmemenge von $572 \text{ kJ mol}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ trägt ganz wesentlich zu der hohen Temperatur einer Knallgasflamme bei (vgl. Knallgasgebläse). Allerdings bleibt die aktuelle H_2O_2 -Konzentration stets klein, weil das gebildete H_2O_2 unter den Bedingungen der Knallgasreaktion laufend wieder zersetzt wird (z. B. gemäß: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}^* \longrightarrow 2 \text{HO} + \text{M}$).

Wasserstoffperoxid stellt hiernach nur ein Zwischenprodukt der zu Wasser führenden Knallgasreaktion dar. Die intermediäre Bildung von H_2O_2 lässt sich aber dadurch sichtbar machen, dass man eine Knallgasflamme auf einen Eisblock richtet und so die Flammengase rasch auf eine Temperatur bringt, bei der H_2O_2 metastabil ist. Das Wasserstoffperoxid scheidet sich dann auf dem Eis ab und kann dort analytisch (z. B. mit Titanylsulfat, s. dort) nachgewiesen werden.

Insbesondere bei höheren Drücken des H_2/O_2 -Gasgemischs bildet sich Wasserstoffperoxid auch noch auf dem Wege einer unverzweigten Kettenreaktion:



Die Knallgasreaktion verläuft bei Temperaturen unterhalb 400°C wegen der hohen Aktivierungsenergie der H_2/O_2 -Reaktion von über 400 kJ noch unmessbar langsam und oberhalb 600°C explosiv¹⁹. Im Bereich $400\text{--}600^\circ\text{C}$ beobachtet man in Abhängigkeit von Temperatur, Druck,

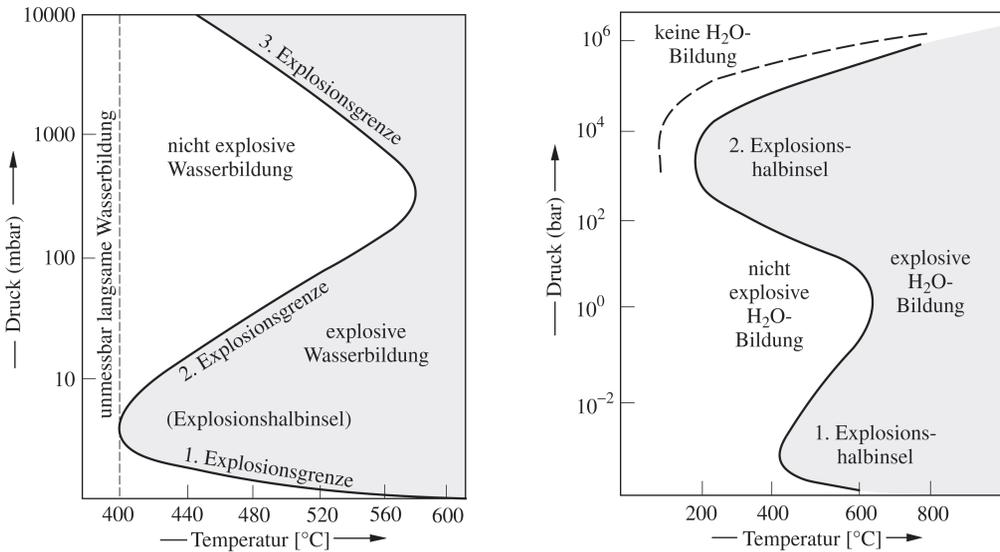


Abb. 10.60 Explosionsgrenzen eines Gemisches von $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ in Abhängigkeit von Temperatur und Druck (linke Hälfte: bis 10 bar; rechte Hälfte: bis 10^6 bar).

Gaszusammensetzung und Art des Reaktionsgefäßes teils nichtexplosive, teils explosive Vereinigungen von Wasserstoff und Sauerstoff. Besonders eingehend wurde der Zusammenhang des Gasdrucks stöchiometrischer Knallgasgemische ($\text{H}_2 : \text{O}_2 = 2 : 1$) und der Reaktionsgeschwindigkeit studiert: Erhöht man den Gasdruck von 0 bis 10^4 mbar bei konstanter Temperatur im Bereich von $400\text{--}600^\circ\text{C}$ sukzessive, so beobachtet man zunächst eine stetige, dann eine explosive, hierauf wieder eine stetige und schließlich bei hohen Drücken eine explosive Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff (vgl. Abb. 10.60, linke Hälfte). Der Übergang vom Gebiet der nichtexplosiven in das Gebiet der explosiven Reaktion erfolgt jeweils bei einem bestimmten von der Temperatur abhängigen Druck des Gasgemisches (»erste«, »zweite« und »dritte Explosionsgrenze«).

Die auch im Falle anderer Kettenreaktionen (z. B. Umsetzung von CO , P_4 , PH_3 , C_mH_n oder SiH_4 mit O_2) zu beobachtenden Druckgrenzen der isothermen Explosion lassen sich durch Kettenabbruchreaktionen erklären. Im Bereich der explosiven Knallgasreaktion werden insgesamt mehr Kettenträger gebildet, als durch Vorgänge an der Gefäßwand (Wandreaktion) oder im Gasraum (Dreierstöße) wieder verschwinden. Wandreaktionen nehmen bei sinkendem Druck, Dreierstöße bei wachsendem Druck zu, da die Kettenträger bei sinkendem (wachsendem) Druck häufiger die Gefäßwand (ein weiteres Molekül) treffen können. Da der Übergang von der explosiven zur stetigen Knallgasreaktion immer dann eintreten muss, wenn die Zahl der entstehenden und wieder verschwindenden Kettenträger gleich groß wird, erwartet man also sowohl bei kleinen Drücken (erste Explosionsgrenze) als auch bei höheren Drücken (zweite Explosionsgrenze) Grenzen des Explosionsbereichs (vgl. »Explosionshalbinsel«, Abb. 10.60 untere Hälfte). Die erste Explosionsgrenze ist deshalb von Art und Größe der Gefäßwand abhängig, die zweite nicht. Anwesende inerte Fremdgase erleichtern im Gebiet kleiner Drücke die Knallgasexplosion, da sie die Diffusion der Kettenträger zur Gefäßwand behindern. Im Gebiet der zweiten Explosionsgrenze erschweren Fremdgase umgekehrt die Explosion, da sie die Wahrscheinlichkeit für Dreierstöße erhöhen.

Die dritte Explosionsgrenze erklärt sich in einfacher Weise dadurch, dass die Geschwindigkeit der Reaktion (10.31b) mit wachsendem Wasserstoffdruck stark erhöht wird. Mit steigendem H_2 -Druck reagieren demzufolge die durch Addition von Wasserstoffatomen an Sauerstoff-

moleküle gebildeten HO₂-Radikale zunehmend auf dem Wege (10.31b) ab, d. h. die Ausbeute der H-Atome liefernden Reaktionsfolge (10.31b) erhöht sich mit dem Reaktionsdruck auf Kosten der H-Atome verbrauchenden Reaktionsfolge (10.30a, b). Ab der dritten Explosionsgrenze übersteigt die Menge der nach (10.31b) gebildeten Kettenträger die Menge der nach (10.30a, b) verschwindenden Kettenträger, sodass sich die Reaktion zur Explosion (genauer: thermische Explosion) steigert.

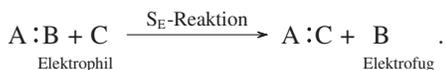
Wie eingehende Studien der Knallgasreaktion bei Drücken >10 bar lehrten, gehört die dritte Explosionsgrenze zu einer »2. Explosionshalbinsel« (vgl. Abb. 10.60, rechte Hälfte), deren obere Begrenzung (»vierte Explosionsgrenze«) in Richtung hoher Drücke über ein Gebiet stetiger H₂O-Bildung in einem Bereich führt, in welchem sich kein Wasser bildet. Demgemäß lässt sich die Reaktion von H₂ und O₂ unter einem Druck von 76 000 bar und Raumtemperatur (ca. 300 K) weder durch Laserstrahlen (λ = 488 nm) noch durch eine Halogenlampe zünden. Nach Raman-Untersuchungen soll bei sehr hohen H₂/O₂-Drücken eine feste Legierung der Zusammensetzung (H₂)₄(O₂)₃ entstehen (vgl. die Bildung metallischen Wasserstoffs bei sehr hohen Drücken; »van-der-Waals-Legierungen« wie die erwähnte sind im Falle von He/N₂ oder Ar/H₂ bei hohen Drücken schon länger bekannt).

Heterolytische Substitutionsreaktionen

Bei heterolytischen Substitutionsreaktionen $AB + C \rightleftharpoons AC + B$ unterscheidet man zwischen »nucleophilen« Substitutionen (»S_N-Reaktionen«) und »elektrophilen« Substitutionen (»S_E-Reaktionen«). In ersterem Falle stellt die eintretende Gruppe C (»Nucleophil«²¹) formal ein ungebundenes Elektronenpaar für die neu zu bildende Bindung AC zur Verfügung, während die austretende Gruppe B (»Nucleofug«) das Elektronenpaar der zu spaltenden Bindung AB mit sich nimmt:



Bei elektrophilen Substitutionen übernimmt umgekehrt die Eingangsgruppe C (»Elektrophil«)²¹ als Elektronenpaarakzeptor formal das Elektronenpaar der zu spaltenden Bindung AB, während die Abgangsgruppe B (»Elektrofug«) unter Zurücklassen des Bindungselektronenpaares aus dem Molekül AB tritt:



Die Geschwindigkeit der hauptsächlich in der Lösungsphase anzutreffenden heterolytischen Substitutionsreaktionen hängt zum Unterschied von jener der homolytischen Substitutionsprozesse erheblich von den Reaktionspartnern sowie auch vom benutzten Reaktionsmedium ab (E_a liegt im Bereich von 0 bis zu mehreren hundert Kilojoule pro Mol).

Da nucleophile Substitutionsreaktionen in der anorganischen Chemie besonders häufig angetroffen werden, sollen sie etwas eingehender besprochen werden.

Nucleophile Substitutionsreaktionen

Als Beispiele dieses Reaktionstyps haben wir bereits Protonenübertragungen (z. B. Neutralisation; vgl. Gl. (10.33)) kennengelernt. Weitere Beispiele für Reaktionen des Typs (10.32) stellen etwa die in der Technik zur Hydrazingewinnung durchgeführte Umsetzung von Chloramin

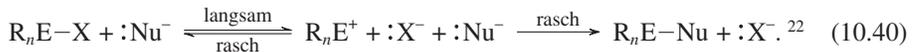
²¹ Ein Nucleophil ist eine Lewis-Base, die sich mit ihrem freien Elektronenpaar an ein Lewis-saures Verbindungszentrum (Verbindungskern) unter Ausbildung einer Bindung anzulagern sucht (nucleus (lat.) = Kern; philos (griech.) = Freund). Umgekehrt sucht sich das Lewis-saure Elektrophil als Elektronenpaarakzeptor an ein Elektronenpaar des Substrats anzulagern.

mit Ammoniak (10.34) oder die im Laboratorium gebräuchliche Oxidation von Sulfid mit Wasserstoffperoxid (10.35) sowie Substitutionen an Metallatomen von Komplexen (z. B. Gleichungen (10.36)–(10.39)) dar (die Substitutionszentren sind jeweils fett gedruckt; bzgl. der Angaben über den Reaktionspfeile s. unten):



Diese Beispiele nucleophiler Substitutionsreaktionen an nichtmetallischen und metallischen Zentren (H, N, O, Co, Cr, Pt) veranschaulichen recht eindrucksvoll, dass selbst so unterschiedliche Prozesse wie Säure-Base-Reaktionen (z. B. (10.33), Redoxreaktionen (z. B. (10.34), (10.35)) oder Komplexbildungsreaktionen (z. B. (10.36)–(10.39)) vielfach auf den Reaktionstyp (10.32) zurückgehen.

Substitutionsmechanismen. Bei nucleophilen Substitutionsreaktionen (10.32) unterscheidet man mechanistisch zwischen dissoziativen und assoziativen Prozessen. Im Falle einer dissoziativen Substitutionsreaktion wie etwa den Umsetzungen (10.36), (10.37) dissoziiert das Substrat $A-B = R_nE-X$ ($R =$ nicht an der Substitution direkt beteiligte anorganische oder organische Gruppen) zunächst unter Erniedrigung der Koordinationszahl des Substitutionszentrums E langsam in R_nE^+ und X^- . Das Substitutionszwischenprodukt R_nE^+ verwandelt sich dann in rascher Reaktion entweder unter Addition der Abgangsgruppe $:X^-$ in das Edukt zurück oder unter Anlagerung des Nucleophils $:Nu^-$ in das Produkt R_nE-Nu (X, Nu z. B.: H, F, Cl, Br, I, OR, SR, NR_2 , CN):



Bei dissoziativen Substitutionsreaktionen erfolgt mithin die Spaltung der EX -Bindung bereits vor der Knüpfung der ENu -Bindung. Da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt hierbei eine monomolekulare (einmolekulare) Reaktion darstellt, bezeichnet man Reaktionen der Art (10.40) auch als Substitutionen des Typus 1 und spricht von » S_N1 -Reaktionen«^{23, 24, 25}.

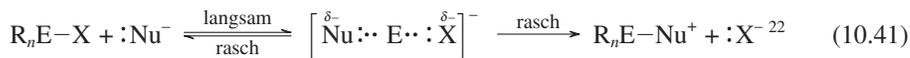
²² Entsprechende Gleichungen, aber mit anderer Verteilung der Ladung erhält man, wenn man von geladenem R_nEX bzw. ungeladenem Nu ausgeht.

²³ Die Ziffern 1 und 2 im Falle von S_N1 - und S_N2 -Reaktionen (nähere Charakterisierung: S_N1 -Si, S_N1 -P, S_N2 -Si, S_N2 -P) beziehen sich nicht, wie häufig fälschlicherweise angenommen wird, auf die Reaktionsordnung. Tatsächlich wurden für S_N1 -Reaktionen häufig, für S_N2 -Reaktionen gelegentlich Geschwindigkeitsgesetze anderer Ordnung aufgefunden.

²⁴ Geschwindigkeitsgesetze. S_N1 -Reaktionen. $v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} c_{\text{Substrat}} / (1 + k_{\leftarrow} c_x / k'_{\leftarrow} c_{Nu})$ mit $k_{\rightarrow} / k_{\leftarrow} / k'_{\leftarrow} =$ Geschwindigkeitskonstanten der Hin-/Rück-/Weiter-Reaktion der Zwischenstufe bzw. des Übergangszustands. Ist c_x / c_{Nu} (zum Reaktionsbeginn, bei Nu -Überschuss) oder $k_{\leftarrow} / k'_{\leftarrow}$ klein, kann $k_{\leftarrow} c_x / k'_{\leftarrow} c_{Nu}$ vernachlässigt werden, sodass $v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} c_{\text{Substrat}}$ resultiert. Für $X = Nu$, d. h. $k_{\rightarrow} = k'_{\leftarrow}$ gilt letzteres Gesetz 1. Ordnung exakt. – S_N2 -Reaktionen: $v_{\rightarrow} = k c_{\text{Substrat}} c_{Nu}$ mit $k = k_{\rightarrow} k'_{\leftarrow} / (k_{\leftarrow} + k'_{\leftarrow})$. – I_d -, I_a -Reaktionen. $v_{\rightarrow} = k K c_{\text{Substrat}} c_{Nu} / (1 + K c_{Nu})$ mit $K =$ Gleichgewichtskonstante der Bildung des Outer-sphere Komplexes, $k =$ Geschwindigkeitskonstante des Interchange Prozesses. Für $K c_{Nu} \ll 1$ bzw. $\gg 1$ gilt dann näherungsweise: $v_{\rightarrow} = k K c_{\text{Substrat}} c_{Nu} = K'' c_{\text{Substrat}} c_{Nu}$ bzw. $v_{\rightarrow} = k c_{\text{Substrat}}$.

²⁵ S_N1 - und S_N2 -Reaktionen verlaufen unter geeigneten Voraussetzungen auch über radikalische Zwischenstufen, z. B. $S_{RN}2$ -Reaktion: $Nu^- + R_nE-X \rightarrow Nu^{\cdot} + R_nE^{\cdot} + X^- \rightarrow R_nE-Nu + X^-$ oder $S_{RN}1$ -Reaktion: $R_nE-X^{\cdot} ($ etwa aus $R_nE-X + Nu^{\cdot}) + Nu^- \rightleftharpoons R_nE^{\cdot} + X^- + Nu^- \rightarrow R_nE-Nu^{\cdot} + X^- (+ R_nE-X \rightarrow R_nE-X^{\cdot} + R_nE-Nu + X^-$ usw.). So wird etwa Chlorid Cl^- in Chlorbenzol $PhCl$, das einer normalen S_N2 -Reaktion schwer zugänglich ist, durch voluminöses (sperriges) R_3Si^{\cdot} ($R = (CH_3)_3C$) auf die wiedergegebene Weise durch das Silanid R_3Si^- ersetzt.

Im Falle assoziativer Substitutionsreaktionen wie etwa der Umsetzungen (10.33), (10.34), (10.35), (10.38), (10.39) addiert das Substrat R_nE-X unter Erhöhung der Koordinationszahl des Substitutionszentrums E das Nucleophil $:Nu^-$ in reversibler Reaktion. Die hierbei gebildete Zwischenstufe R_nEXNu zerfällt dann unter Abspaltung von $:X^-$ in die Produkte:



Bei assoziativen Substitutionsreaktionen erfolgt die Spaltung der EX-Bindung also während oder nach Knüpfung der ENu-Bindung. Da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nunmehr eine bimolekulare (zweimolekulare) Reaktion darstellt, bezeichnet man Reaktionen der Art (10.41) auch als Substitutionen des Typs 2 und spricht von »S_N2-Reaktionen«^{23,24,25}.

S_N1-Reaktionen sind insbesondere für Substrate R_nEX mit hoch koordinierten Reaktionszentren E typisch, S_N2-Reaktionen für solche mit niedrig koordinierten Zentren. Demgemäß verlaufen nucleophile Substitutionen an zwei- und dreifach koordinierten Zentren ($n = 1, 2$) ausschließlich auf assoziativem, jene an siebenfach und höher koordinierten Zentren ($n = 6, 7, 8$) meist auf dissoziativem Weg, während der X/Nu-Austausch an vier-, fünf- und sechsfach koordinierten Zentren ($n = 3, 4, 5$) sowohl assoziativ wie dissoziativ aktiviert ist.

Substitutionsgeschwindigkeit. Da im Falle eines dissoziativen Substitutionsprozesses nur die EX-Bindungsspaltung, nicht dagegen die Nu-Bindungsknüpfung geschwindigkeitsbestimmend ist (s. oben), hängt die Geschwindigkeit des X/Nu-Austausches (10.40) zwar wesentlich von der Natur der austretenden Gruppe X sowie des Substratrestes R_nE , doch nicht bzw. vergleichsweise nur wenig von der Natur des Nucleophils Nu ab. So verläuft etwa der dissoziativ aktivierte H₂O/Nu-Austausch von in Wasser gelöstem $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ unabhängig von der Art des Nucleophils (z. B. Cl⁻, Br⁻, I⁻, H₂O) mit einer Halbwertszeit um 10⁶ s (~ 11 Tage) bei Raumtemperatur (vgl. (10.37)). Andererseits ist die Bildung der Übergangsstufe eines assoziativen Substitutionsprozesses nicht nur mit einer teilweisen EX-Bindungsspaltung, sondern auch mit einer mehr oder minder starken ENu-Bindungsknüpfung verbunden (s. oben). Demgemäß haben bei S_N2-Prozessen neben den Abgangsgruppen, die auf die Geschwindigkeit ähnlich, aber weniger eingreifend wie bei S_N1-Reaktionen wirken, die Nucleophile einen ausgeprägten Einfluss auf die Geschwindigkeit des X/Nu-Austauschs. So erfolgt etwa der assoziativ aktivierte HO⁻/Nu⁻-Austausch von in Wasser gelöstem H₂O₂ (vgl. Reaktion (10.35)) in der Reihenfolge Nu⁻ = I⁻, SO₃²⁻, CN⁻, SCN⁻, Br⁻, Cl⁻, OH⁻ zunehmend langsamer. Bei anderen Substraten beobachtet man häufig eine ähnliche oder gerade umgekehrte Reihenfolge der Substitutionsfähigkeit (»Nucleophilie«, »Nucleophilität«) eintretender Gruppen.

Bezüglich des Einflusses der Abgangsgruppen auf die Geschwindigkeit dissoziativer Substitutionen muss berücksichtigt werden, dass der geschwindigkeitsbestimmende Substitutionschritt $R_nE-X \rightarrow R_nE^+ + X^-$ in der Regel stark endotherm ist. Demzufolge gleicht der aktivierte Komplex des Dissoziationsprozesses mehr den Umsetzungsprodukten (vgl. Prinzip von Hammond), d. h. in der Reaktionsübergangsstufe ist die EX-Bindung bereits weitgehend heterolytisch gespalten. S_N1-Reaktionen verlaufen deshalb umso rascher, je kleiner die EX-Dissoziationsenergie ist. So wird etwa die Geschwindigkeit dann erhöht, wenn die Lewis-Basizität der Abgangsgruppen klein in bezug auf den Lewis-sauren Substratrest ist (vgl. hierzu Lewis-Acidität und -Basizität). Ist demnach das saure Reaktionszentrum eines Substrats wie im Falle von $[Co(NH_3)_5X]^{3+}$ hart, so erfolgt die X-Substitution mit zunehmender Weichheit der austretenden Gruppe (also etwa in der Reihe X = F, Cl, Br, I) zunehmend rascher; ist es dagegen weich – wie etwa im Falle von $[Co(CN)_5X]^{3-}$ – so wird die Substitutionsgeschwindigkeit mit zunehmender Härte der Abgangsgruppe (also etwa in der Reihe X = I, Br, Cl, F) größer (vgl. (10.36), (10.37)). Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass das Lösungsmittel aufgrund seines solvatisierenden Einflusses die Acidität und Basizität der Substitutionszwischenprodukte wesentlich mitbestimmt.

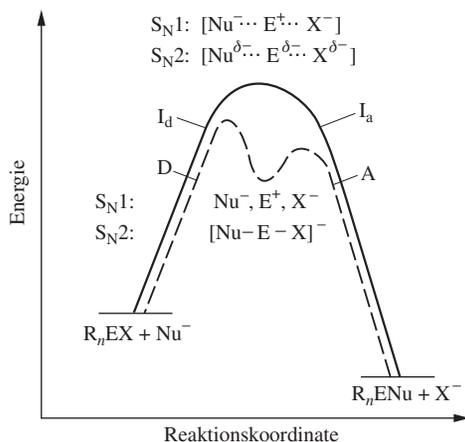
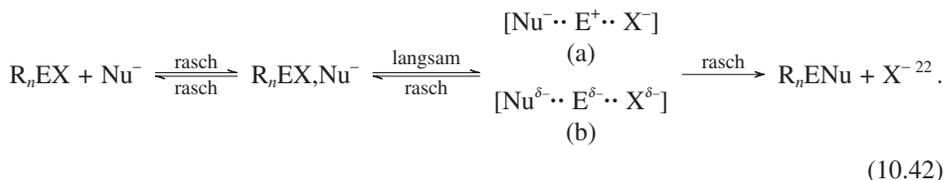


Abb. 10.61 Energieprofile von S_N1 - und S_N2 -Reaktionen: I_d , I_a = ausgezogene, D , A = gestrichelte Kurve (in den Übergangsstufen, -zuständen sind die nichtreagierenden Gruppen R der Übersichtlichkeit halber nicht berücksichtigt).

Der Einfluss der Nucleophile auf die Geschwindigkeit assoziativer Substitutionen lässt sich dadurch verständlich machen, dass man eine S_N2 -Reaktion gedanklich in eine energieliefernde Addition der Lewis-Basen: Nu^- an das Lewis-saure Substrat R_nEX und eine energieverbrauchende Abdissoziation der Lewis-Basen: X^- von diesem Substrat aufgegliedert. Beide Teilreaktionen erfolgen mehr oder minder gleichzeitig, wobei insgesamt zunächst der Energieverlust und dann (nach Überschreiten des Übergangszustands) der Energiegewinn überwiegt. Eine hohe Basizität des Nucleophils bezüglich des Substitutionszentrums E führt nun relativ früh auf der Reaktionskoordinate zu wesentlichen ENu -Bindungsbeziehungen. Zunehmende Lewis-Basizität der Nucleophile erhöht also die Stabilität der Substitutionsübergangsstufe und erleichtert damit den assoziativen Substitutionsvorgang. Ist hiernach z. B. das saure Substitutions-Zentrum eines Substrats wie im Falle von HOX ($X = OH$) weich (vgl. (10.35)), so erfolgt die X -Substitution mit zunehmender Weichheit der Nucleophile (also etwa in der Reihe $Nu = F, Cl, Br, I$) zunehmend rascher, ist es dagegen hart, so wird die Substitutionsgeschwindigkeit umgekehrt mit zunehmender Härte der Eingangsguppen (also etwa in der Reihe $Nu = I, Br, Cl, F$) größer. Weist also ein Nucleophil wie z. B. $:SCN^-$ sowohl ein weiches Donoratom (S) als auch ein hartes Donoratom (N) auf, so wird ersteres bevorzugt mit harten, letzteres mit weichen Substraten reagieren (Bildung von R_nE-SCN bzw. R_nE-NCS). In analoger Weise werden Substrate, die gleichzeitig harte und weiche Substitutionszentren besitzen, von weichen und harten Nucleophilen an unterschiedlichen Stellen substituiert. Wie im Falle von S_N1 -Reaktionen ist allerdings auch bei S_N2 -Substitutionen zu berücksichtigen, dass das Reaktionsmedium auf Grund seines solvatisierenden Einflusses die Substitutionsgeschwindigkeit wesentlich mitbestimmt.

Stabilität der Zwischenprodukte. Die Stabilität des Zwischenprodukts einer S_N1 -Substitution ist meist sehr gering, d. h. im Energieprofil einer S_N1 -Substitution macht sich die Zwischenstufe R_nE^+ nur durch eine relativ kleine Energiedelle bemerkbar (Abb. 10.61, gestrichelte Kurve). Häufig ist die Energiemulde so flach (vgl. ausgezogene Kurve in Abb. 10.61) und mithin die Lebensdauer von R_nE^+ so kurz, dass sich die Zwischenstufe weder durch chemische noch durch physikalische Methoden nachweisen lässt. Unter diesen Umständen kommt es nur dann zu einem X/Nu -Austausch, wenn sich das Nucleophil zur Zeit der heterolytischen EX -Bindungsspaltung bereits in unmittelbarer Nähe des Substrats aufhält. Demgemäß ist der eigentlichen Substitution (10.40) hier eine sehr rasche reversible Reaktion vorgeschaltet, die unter Eintritt des Nucleophils in die als äußere Koordinationssphäre bezeichnete Solvathülle des Substrats erfolgt und zu einem schwachen, also leicht in seine Bestandteile R_nEX und Nu^- zerfallenden Komplex

R_nEX, Nu^- führt (»outer sphere« Komplex; ist R_nEX ein Kation, Nu ein Anion, so spricht man von einem »Ionenpaar«). Von seinem eingenommenen Platz in der äußersten Koordinationssphäre aus kann dann das Nucleophil gemäß (10.42a) unmittelbar nach Abdissoziation von X^- in die innere Koordinationssphäre des Substrats nachrücken (in (10.42a, b) sind die nichtreagierenden Gruppen R übersichtlichshalber weggelassen):



Man bezeichnet den Prozess (10.42) insbesondere in der Komplexchemie auch als »dissoziativen Auswechsel«- bzw. »dissoziativen Interchange-Mechanismus« (kurz: »I_d-Mechanismus«)²⁴ und unterscheidet ihn vom »Dissoziationsmechanismus« (»D-Mechanismus«), der dann vorliegt, wenn die Lebensdauer der Zwischenstufe R_nE^+ vergleichsweise groß ist, sodass sich die Zwischenstufe physikalisch und chemisch nachweisen lässt (z. B. »Selektionsfähigkeit« für Nucleophile). Beispielsweise erfolgt der H_2O/Cl^- -Austausch $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + Cl^- \rightarrow [Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O$ nach einem I_d-Mechanismus, während der entsprechende Austausch gemäß $[Co(CN)_5H_2O]^{2-} + Cl^- \rightarrow [Co(CN)_5Cl]^{3-} + H_2O$ nach einem D-Mechanismus verläuft.

Wie im Falle der S_N1 -Substitution ist die Stabilität des Zwischenprodukts im Falle einer S_N2 -Substitution häufig so gering, dass sich die Zwischenstufe im Energieprofil nur durch eine sehr kleine oder durch überhaupt keine Energiedelle bemerkbar macht (vgl. Abb. 10.61, ausgezogene Kurve) und dann – aufgrund ihrer kurzen Lebenszeit – weder chemisch noch physikalisch nachgewiesen werden kann (die Zwischenstufe geht hierbei in einen »Übergangszustand« über). Man bezeichnet letzteren Prozess (10.42b) insbesondere in der Komplexchemie auch als »assoziativen Auswechsel«- bzw. »assoziativen Interchange-Mechanismus« (kurz: I_a-Mechanismus)²⁴ und unterscheidet ihn vom »Assoziativen Mechanismus« (A-Mechanismus), bei dem der X/Nu -Austausch unter zwischenzeitlicher Bildung eines nachweisbaren Komplexes (»Zwischenstufe«) erfolgt. Nach einem I_a-Mechanismus verläuft etwa die Reaktion (10.38), nach einem A-Mechanismus die Reaktion (10.39).

In den I_d- und I_a-Zwischenstufen bzw. Übergangszuständen (10.42a, b) sind jeweils das Nucleophil Nu und das Nucleofug X gleichzeitig mit dem Zentrum des Substrats verknüpft, wobei – voraussetzungsgemäß – in ersterem Falle die EX -Bindungsspaltung wesentlich stärker, in letzterem Falle wesentlich schwächer ausgeprägt ist (vgl. Abb. 10.61) als die ENu -Bindungsbildung. Liegt der Substitutionsverlauf an der Grenze des I_d- und I_a-Bereichs, so ist eine Zuordnung der Substitution zum einen oder anderen Interchange-Mechanismus häufig schwer zu treffen, da man auf beiden Seiten der Grenze eine gewisse, mehr oder weniger große Abhängigkeit der Substitutionsgeschwindigkeit von der Art des Nucleophils beobachtet (keine derartige Abhängigkeit wird bei D-Mechanismus, eine sehr starke Abhängigkeit bei A-Mechanismus gefunden). Die Klassifizierung einer Interchange-Reaktion als I_d- oder I_a-Typ erfolgt am besten durch Messung des Aktivierungsvolumens $\Delta V = V(\text{Ausgangsprodukt}) - V(\text{Übergangs-, Zwischenstufe})$ (vgl. Lehrbücher der Kinetik), das im Falle von I_d-Prozessen positiv, im Falle von I_a-Prozessen negativ ist.

Nucleophile Substitutionen an tetraedrischen und pseudo-tetraedrischen Zentren

Als Beispiele nucleophiler Substitutionen seien nachfolgend solche an tetraedrisch- und pseudo-tetraedrisch-kordinierten Nichtmetallen und Halbmetallen herausgegriffen und hinsichtlich der Geschwindigkeit und Stereochemie ihres Ablaufs eingehender besprochen (für Substitutionen an anders koordinierten Zentren vgl. S. 1624). Wie die folgende Zusammenstellung wichtiger

Typen von B-, C-, Si-, Ge-, Sn-, N-, P-, O-, S- und Cl-Verbindungen verdeutlicht, sind Nicht- und Halbmetalle in der Mehrzahl ihrer Verbindungen tetraedrisch von vier Bindungselektronenpaaren oder pseudo-tetraedrisch von insgesamt vier gebundenen und ungebundenen Elektronenpaaren umgeben, während die tetraedrische Ligandenanordnung bei den Metallen von weit geringerer Bedeutung ist. Dementsprechend spielen nucleophile Substitutionen an tetraedrischen und pseudo-tetraedrischen Zentren insbesondere für die Chemie der Nicht- und Halbmetalle eine große Rolle (s. Abb. 10.62)²⁶.

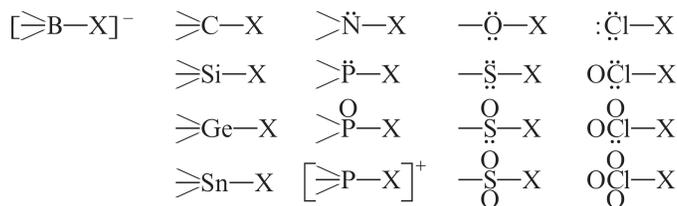


Abb. 10.62

Geschwindigkeitsverhältnisse. Die Geschwindigkeit des X/Nu-Austauschs in Substraten R_3EX (vgl. obige Zusammenstellung) wird durch die Nucleophile Nu, Substitutionszentren E und Nucleofuge X in starkem Maße beeinflusst (Nu, X z. B. H, Halogen, OR, NR_2 , Organyl; X muss elektronegativer als E sein, da anderenfalls das Nucleofug wie etwa $\text{X} = \text{Cl}$ in HOX seinerseits als Substitutionszentrum wirken kann). Neben den erwähnten »reagierenden« bestimmen die »nicht-reagierenden« Gruppen R (z. B. H, Halogen, OR, NR_2 , Organyl, freies Elektronenpaar), das Lösungsmittel sowie – gegebenenfalls – Katalysatoren die Substitutionsgeschwindigkeit.

Einfluss reagierender Gruppen. Nucleophile Substitutionsreaktionen verlaufen an tetraedrischen oder pseudo-tetraedrischen Substitutionszentren E der Substrate R_3EX in der Regel auf assoziativem Wege und nur unter besonderen Bedingungen bei Kohlenstoff, weniger häufig bei Bor und selten bei den übrigen Elementen auch auf dissoziativem Wege (s. unten). Die Geschwindigkeit nucleophiler Substitutionen an tetraedrischen Kohlenstoffatomen ist vergleichsweise klein. Sie reagiert sehr sensibel auf Änderungen des Nucleophils, Nucleofugs und Lösungsmittels. Dieser Sachverhalt begründet u. a. die Vielfalt organischer Kohlenstoffverbindungen und deren einzigartige Bedeutung für die Biosphäre. Wesentlich rascher als bei Substraten R_3CX erfolgt der X/Nu-Austausch bei Substraten R_3SiX an tetraedrischen Siliciumatomen (hier kann die Geschwindigkeit der – ausschließlich assoziativ-aktivierten – Substitutionen häufig nur noch mit besonderen Techniken bestimmt werden). Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit einer Regel, wonach der Ersatz eines Elements in R_3EX durch ein schwereres Gruppenhomologes mit einer erheblichen Erhöhung der Geschwindigkeit des assoziativ-aktivierten nucleophilen X/Nu-Austausches verbunden ist. Beim Ersatz von E durch einen Periodennachbarn erhöht sich die Geschwindigkeit der X/Nu-Substitution vergleichbarer Substrate R_3EX darüber hinaus mit abnehmender Bindigkeit von E, also z. B. in Richtung $\geq\text{CX}$, $\geq\text{NX}$, $-\text{OX}$.

Im Falle von $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen substituieren Nucleophile zunehmender Weichheit (z. B. $\text{Nu}^- = \text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$) den Rest X in R_3EX in der Regel zunehmend rascher, wobei die Geschwindigkeitserhöhung ihrerseits mit steigender Weichheit des Elements E, d. h. mit abnehmender Oxidationsstufe sowie wachsender Ordnungszahl des Elements innerhalb einer Periode drastisch zunimmt. Ist hierbei E wie Bor in R_3BX^- oder Schwefel RSO_2X vergleichsweise wenig weich,

²⁶ $\text{S}_{\text{N}}2$ -Prozesse an trigonal- oder pseudo-trigonal-planaren Zentren (z. B. $\text{B}-\text{X}$) bzw. $\text{S}_{\text{N}}1$ -Prozesse an trigonal- bzw. pseudo-trigonal-bipyramidalen Zentren (z. B. $\text{S}-\text{X}$) erfolgen über tetraedrische Zwischenstufen. Sie nehmen gewissermaßen an der Stelle der Zwischenprodukte (oder -stufen) einer $\text{S}_{\text{N}}1$ - bzw. $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitution an tetraedrischen Zentren ihren Anfang.

so kann sich – selbst in protischen Lösungsmitteln (s. unten) – die Reihenfolge der Nucleophile umkehren. Nucleofuge X der Substrate R_3EX werden andererseits in der Regel bei abnehmender Basizität (z. B. $OH^- < F^- < Cl^- < Br^- < I^-$) zunehmend rascher substituiert (besonders gute Abgangsgruppen X sind Anionen starker Sauerstoffsäuren wie SO_4^{2-} , NO_3^-).

Beispiele: Das Nucleofug X der Substrate CH_3X ($X = Br$), HOX ($X = OH$), $PhSX$ ($X = PhSO$), $PhSOX$ ($X = PhSO_2$), $PhSO_2X$ ($X = PhSO_2$) wird unter Normalbedingungen durch das Nucleophil Iodid 100-mal, 100 000-mal, 10 000-mal, 80-mal, <0.5 -mal so rasch ausgetauscht wie durch das Nucleophil Chlorid (Lösungsmittel: Wasser bzw. Dioxan/Wasser-Gemische). Das Nucleophil Bromid substituiert in den Substraten HOX andererseits das Nucleofug $X = OCOMe$, OSO_3^- , OH_2^+ ca. 600-mal, 40 000-mal, 30 000 000-mal schneller als das Nucleofug $X = OH$.

Einfluss nicht reagierender Gruppen. Mit wachsender Raumerfüllung der nicht reagierenden Gruppen R in R_3EX wird – insbesondere bei kleinen Substitutionszentren E – der X/Nu-Austausch assoziativer, unter Erhöhung der Koordinationszahl von E ablaufender Substitutionen zunehmend erschwert («sterische Verzögerung» von S_N2 -Reaktionen), der X/Nu-Ersatz dissoziativer, unter Erniedrigung der Koordinationszahl von E erfolgender Substitutionen dagegen erleichtert («sterische Beschleunigung» von S_N1 -Reaktionen). In gleicher Richtung wirken sperrige Nucleofuge und Nucleophile. Darüber hinaus erfahren assoziative Prozesse durch elektronenanziehende, dissoziative Prozesse durch elektronenliefernde nicht reagierende Gruppen eine elektronisch bedingte Beschleunigung. Unter besonderen Bedingungen (raumerfüllende, an ein kleines Substitutionszentrum E gebundene und/oder stark elektronenliefernde Gruppen R) kann die entgegengesetzte Abhängigkeit der Geschwindigkeit einer S_N2 - und S_N1 -Reaktion von sterischen und elektronischen Einflüssen der nicht reagierenden Gruppen sogar dazu führen, dass eine nucleophile Substitution an tetraedrischen Zentren nicht – wie üblich – auf assoziativem, sondern auf dissoziativem Wege abläuft. Im allgemeinen kommt es allerdings nicht (wie im Falle von Bor- und insbesondere Kohlenstoffverbindungen) zu einem Wechsel des Substitutionsmechanismus, sondern nur zu einer Verzögerung des Reaktionsablaufs.

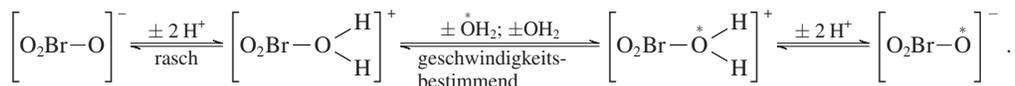
Beispiele: Die Geschwindigkeit der assoziativen Substitution von Chlorid verringert sich in der Verbindungsreihe $PhS-Cl$, $PhSO-Cl$, $PhSO_2-Cl$ drastisch, da in gleicher Richtung jeweils ein »kleines« Elektronenpaar durch ein »großes« Sauerstoffatom ersetzt wird; der Substitutionstyp ändert sich jedoch nicht. Entsprechendes gilt für die Verbindungsreihe CH_3SX , $MeCH_2SX$, Me_2CHSX , Me_3CSX (jeweils Ersatz einer kleineren durch eine raumerfüllende nicht reagierende Gruppe; X z. B. SO_3^-). Andererseits erfolgt die alkalische Hydrolyse von BF_4^- bzw. CH_3Cl nach einem S_N2 -Mechanismus, jene von BCl_4^- bzw. Me_3CCl aber nach einem S_N1 -Mechanismus, weil in letzteren Verbindungen statt kleinerer Fluor- bzw. Wasserstoffatome größere Chlor- bzw. Methylgruppen an die Substitutionszentren Bor und Kohlenstoff gebunden sind. In analoger Weise verläuft die Hydrolyse von Me_2NSO_2Cl anders als die von $PhSO_2Cl$ nicht auf assoziativem, sondern dissoziativem Wege, da die nicht reagierende Me_2N -Gruppe das ungesättigte Schwefelatom der S_N1 -Zwischenstufe $Me_2NSO_2^+$ in hohem Maße mesomeriestabilisiert: $[Me_2N-SO_2 \rightleftharpoons Me_2N=SO_2]^+$. Für weitere Beispiele s. unten.

Einfluss des Lösungsmittels. Führt der Ersatz eines Lösungsmittels durch ein anderes zu einer vergleichsweise größeren Stabilisierung der Übergangs- oder Zwischenstufe durch Solvatation (gleichbedeutend ist eine entsprechende Destabilisierung der Edukte), so ist der Solvenswechsel mit einer Verkleinerung der Aktivierungsenergie der Substitution, d. h. mit einer Reaktionsbeschleunigung verbunden. Demzufolge erhöht sich in Medien wachsender Polarität die Geschwindigkeit solcher nucleophiler Substitutionen, bei denen wie im Falle vieler S_N1 - und einer Reihe von S_N2 -Reaktionen die Bildung der Übergangsstufen unter Ladungszunahme erfolgt. Darüber hinaus beobachtet man beim Wechsel von protischen zu aprotischen Medien (z. B. H_2O , ROH , $RCO_2H \rightarrow R_2O$, Me_2CO , Me_2NCHO , Me_2SO) meist eine Beschleunigung assoziativer Substitutionen, weil in aprotischen Lösungsmitteln die zusätzliche Stabilisierung der

Nucleophile durch Wasserstoffbrücken entfällt. Die Geschwindigkeitszunahme ist insbesondere bei anionischen Nucleophilen beachtlich und wächst bei letzteren zudem mit ihrer Härte, weil protische Medien bevorzugt harte, aprotische Medien weiche Basen solvatisieren. Gegebenenfalls kann der Lösungsmittelwechsel sogar zu einer Umkehr der Nucleophilitätsreihe führen. So erfolgt etwa der X/Nu-Austausch am weichen Schwefelatom der Verbindung PhSX (X = PhSO) in protischen Medien in der Reihenfolge $\text{Nu}^- = \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ und in aprotischen Medien in der Reihenfolge $\text{Nu}^- = \text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$ rascher. Dissoziative Substitutionen verzögern sich andererseits beim Wechsel vom protischen zum aprotischen Lösungsmittel, da die Abgangsgruppe nicht mehr durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert wird.

Katalytische Einflüsse. Ein gutes Nucleophil Nu_K^- das auch als Nucleofug wirkt, kann einen assoziativen Substitutionsprozeß gegebenenfalls katalysieren, weil die Substitutionsfolge: $\text{R}_n\text{EX} + \text{Nu}_K^- \longrightarrow \text{R}_n\text{ENU}_K + \text{X}^-$; $\text{R}_n\text{ENU}_K + \text{Nu}^- \longrightarrow \text{R}_n\text{ENU} + \text{Nu}_K^-$ insgesamt rascher zu den Produkten führt als der direkte X/Nu-Austausch: $\text{R}_n\text{EX} + \text{Nu}^- \longrightarrow \text{R}_n\text{ENU} + \text{X}^-$. Das Nucleophil kann hierbei wie bei Nitrosierungen ein schweres Halogenid-Ion (S. 826) oder wie bei vielen Substitutionen an Metallkomplexzentren (S. 1624f) ein Lösungsmittelmolekül (»Kryptosolvolyse«) sein.

Wichtiger als diese Art der nucleophilen Katalyse ist die elektrophile Katalyse nucleophiler Substitutionen durch Brönsted- oder Lewis-Säuren (allgemein: Elektrophile). Indem sich letztere an die als Base wirkende Abgangsgruppe X des Substrats R_nEX anlagern, verringert sich die Basizität der austretenden Gruppe, wodurch die Dissoziation der EX-Bindung erleichtert wird. Z. B. wird der Austausch von Sauerstoff zwischen Wasser und Anionen EO_n^{m-} (z. B. ClO^- , BrO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , ClO_4^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- usw.) von Elementarsauerstoffsäuren H_mEO_n durch Protonen katalysiert. Im Falle von Bromat BrO_3^- erfolgt er etwa auf dem Wege:



Ein analoger Mechanismus liegt dem Sauerstoffaustausch anderer Anionen EO_n^{m-} zugrunde (E = Haupt- oder Nebengruppenelement; vgl. auch Redoxprozesse, S. 524). Ist hierbei das Substitutionszentrum E groß und liegt es in niedriger Oxidationsstufe vor, so wirkt bereits 1 Proton katalytisch. Der geschwindigkeitsbestimmende Substitutionsschritt erfolgt in der Regel assoziativ und nur dann dissoziativ, wenn die $\text{S}_\text{N}1$ -Zwischenstufen wie im Falle von SO_3^{2-} ($\longrightarrow \text{O}=\text{S}=\text{O}$), SO_4^{2-} ($\longrightarrow \text{O}=\text{SO}=\text{O}$), PO_4^{3-} ($\longrightarrow \text{O}=\text{PO}=\text{O}^-$), CO_3^{2-} ($\longrightarrow \text{O}=\text{C}=\text{O}$) elektronisch in hohem Maße stabilisiert sind. Die Geschwindigkeit des Sauerstoffaustauschs wächst erwartungsgemäß mit zunehmender Basizität von EO_n^{m-} (Verschiebung des vorgelagerten Protonierungsgleichgewichts nach rechts), also in den Reihen $\text{ClO}_4^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-} < \text{SiO}_4^{4-}$ bzw. $\text{ClO}_4^- < \text{ClO}_3^- < \text{ClO}_2^- < \text{ClO}^-$ bzw. $\text{ClO}_3^- < \text{BrO}_3^- < \text{IO}_3^-$ (vgl. S. 268). Zudem erhöht sich die Geschwindigkeit bei assoziativ-aktiviertem H_2O -Austausch mit abnehmender Koordinationszahl und zunehmender Größe des Substitutionszentrums in EO_n^{m-} (sterische Beschleunigung), also in den Reihen $\text{ClO}_4^- < \text{ClO}_3^- < \text{ClO}_2^- < \text{ClO}^-$ bzw. $\text{ClO}_3^- < \text{BrO}_3^- < \text{IO}_3^-$. Der starken Abnahme der Basizität in Richtung $\text{ClO}^- \longrightarrow \text{ClO}_4^-$ bei gleichzeitiger Zunahme der Koordinationszahl von Chlor entspricht infolgedessen ein besonders großes Anwachsen der Halbwertszeit des Sauerstoffaustauschs: sie beträgt im Falle von ClO^- bei Raumtemperatur nur Bruchteile einer Sekunde, im Falle von ClO_4^- aber selbst in 9 molarer Lösung bei 100 °C über 100 Jahre.

Stereochemie. Bei Substraten R_3EX (R = anorganischer oder organischer Rest, freies Elektronenpaar) erfolgen $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktionen in der Regel so, dass das Substitutionszentrum E vom Nucleophil Nu auf der dem Nucleofug X abgewandten Seite angegriffen wird. Die eintretende Gruppe schiebt die Abgangsgruppe gewissermaßen »von hinten« aus dem Molekül. Mit dem X/Nu-Austausch ist zugleich ein Umklappen der nicht reagierenden Gruppen R verbunden (»Regenschirmmechanismus«; vgl. hierzu auch S. 455) (s. Abb. 10.63).

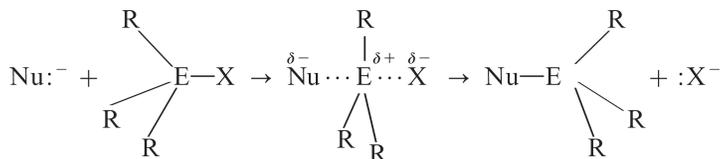


Abb. 10.63

In der Übergangsstufe (A-Mechanismus, S. 433) oder dem Übergangszustand (I_a -Mechanismus, S. 433) der Substitution ist das Reaktionszentrum trigonal-bipyramidal von 5 Liganden umgeben, wobei ein- und austretende Gruppe axiale, die drei nicht reagierenden Gruppen äquatoriale Plätze einnehmen. In »stereochemischer« Sicht (S. 455) ist eine S_N2 -Reaktion hiernach mit einer Inversion des Substratrestes R_3E verbunden, wobei man diese Inversion seit ihrer Entdeckung durch P. Walden im Jahre 1896 auch als »Walden'sche Umkehr« bezeichnet.

Nur in Ausnahmefällen (s. unten) beobachtet man auch einen Angriff des Nucleophils »von vorne« auf das Zentrum E der Substrate R_3EX . Die assoziativ-aktivierten nucleophilen Substitutionen erfolgen dann unter Erhalt (Retention) der Konfiguration, wobei in der Substitutionsübergangs- oder -zwischenstufe das Reaktionszentrum von 5 Liganden trigonal-bipyramidal bis quadratisch-pyramidal umgeben und – im Sinne des Gesetzes der mikroskopischen Reversibilität (S. 209) – mit ein- und austretender Gruppe vergleichbar verknüpft ist (s. Abb. 10.64).^{27,28}

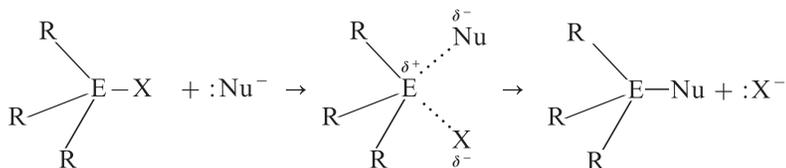


Abb. 10.64

Die Bevorzugung des Inversionsmechanismus im Falle von Substraten R_3EX ist nicht die Folge einer elektrostatischen Abstoßung von Nucleophil und Nucleofug, sondern quantenmechanisch begründet (tatsächlich werden auch entgegengesetzt geladene ein- und austretende Gruppen unter R_3E -Konfigurationsumkehr ausgetauscht). Im Zuge der – unter synchroner Bindungsbildung und -spaltung erfolgenden, orbitalsymmetrieerlaubten (S. 439) – S_N2 -Reaktion tritt ein elektronenbesetztes Orbital des Nucleophils mit dem elektronenleeren antibindenden σ^* -Molekülorbital der EX -Bindung des Substrats R_3EX in steigende Wechselbeziehung (Elektronenfluss Nu^- nach EX). Hierdurch wird die EX -Bindung zunehmend geschwächt und schließlich gebrochen. Da hierbei die reaktionsfördernden Nu/EX -Orbitalinterferenzen im Falle eines Rückseitenangriffs (a) stärker als im Falle eines Vorderseitenangriffs (b) zum Tragen kommen (Knotenebene des σ^* -Molekülorbitals in der EX -Region, vgl. S. 383), ist ersterer vor letzterem Angriff bevorzugt (s. Abb. 10.65).

Die Nu/EX -Bindungsbeziehungen lassen sich im Falle des Vorderseitenangriffs etwa durch Vergrößerung des EX -Abstands oder Verkleinerung des Nucleophils verstärken (z. B. Übergang: $R_3CX \rightarrow R_3SiX$ bzw. $\text{Nu}^- = \text{I}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{F}^-$). Günstig wirkt auch eine Erhöhung

²⁷ Sind Nucleophile Nu und Nucleofuge X in einer zunächst gebildeten Zwischenstufe ungleichartig gebunden, so geht dem Austritt von X ein intramolekularer Nu/X -Platzwechsel voraus (vgl. Pseudorotation, S. 893). Die Übergangsstufe dieses Wechsels stellt dann die oben angesprochene Stufe mit gleichartig gebundenen Gruppen dar.

²⁸ Elektrophile E^+ vermögen Retentionsprozesse gemäß $R_3E-X + E^+ + \text{Nu}^- \rightleftharpoons R_3E-X-E-\text{Nu} \rightarrow R_3E-\text{Nu}-E-X \rightleftharpoons R_3E-\text{Nu} + E^+ + X^-$ zu katalysieren. Da hierbei der eigentliche Substitutionsschritt eine (assoziative bzw. dissoziative) interne Umlagerung darstellt, bezeichnet man solche Prozesse auch als interne nucleophile Substitution und spricht von » S_{Ni} -Reaktionen«.

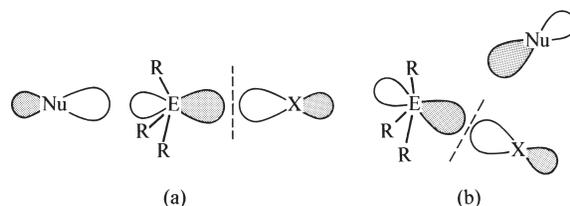


Abb. 10.65

der Asymmetrie des σ^* -Molekülorbitals als Folge eines größeren Unterschieds der Elektronegativität oder Periodennummer von E und X (z. B. Übergang: $R_3ECl \rightarrow R_3EF$ bzw. $R_3EF \rightarrow R_3EH$). Demgemäß beobachtet man den Retentionsmechanismus neben dem Inversionsmechanismus bei Kohlenstoffverbindungen R_3CX überhaupt nicht, bei Siliciumverbindungen R_3SiX jedoch in einer Reihe von Fällen.

Bei Substraten R_3EX mit tetraedrischen Zentren E erfolgen S_N1 -Reaktionen auf dem Wege über trigonal-planar gebaute Substitutionszwischenprodukte R_3E^+ , welche durch Addition des Nucleophils Nu^- auf der einen oder anderen Seite von R_3E^+ in das Substitutionsprodukt übergehen (D-Mechanismus) (s. Abb. 10.66).

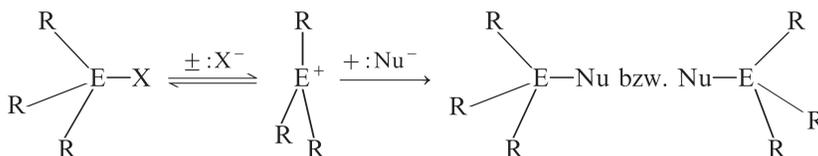


Abb. 10.66

In »stereochemischer Sicht« (S. 443) ist die S_N1 -Reaktion hiernach sowohl mit einer Retention als auch Inversion des Substratrestes R_3E verbunden (vgl. Racemisierung, S. 455). Allerdings verlaufen im allgemeinen Retention und Inversion nicht in gleichem Ausmaß (vollständige Racemisierung), sondern unterschiedlich ausgeprägt (partielle Racemisierung), da die reversible Abdissoziation von X^- auf dem Wege über ein inneres Ionenpaar R_3E^+, X^- mit verzerrt-tetraedrischer Anordnung der Gruppe R und X erfolgt. Ist nun das Nucleophil Bestandteil der Solvathülle (I_d -Mechanismus), so kann es sich »von hinten« an das Zentrum E des Substrats addieren, ehe R_3E^+, X^- vollständig in freie Ionen R_3E^+ und X^- dissoziiert (der Angriff des Nucleophils »von vorne« ist unter diesen Bedingungen aus elektrostatischen und sterischen Gründen weniger bevorzugt).

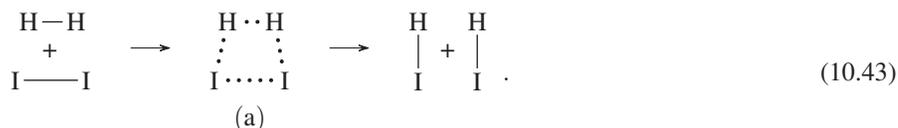
3.2.4 Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie



Geschichtliches. Neben Woodward und Hoffmann erkannten eine Reihe anderer Wissenschaftler die Möglichkeit, den Ablauf chemischer Reaktionen über Orbitalbetrachtungen zu deuten. Genannt sei insbesondere K. Fukui (Nobelpreis 1981). Die Anwendung des Prinzips von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie auf anorganische Probleme geht insbesondere auf R. G. Pearson zurück. Dem Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie ist das »Prinzip von der Erhaltung der Spinsymmetrie« an die Seite zu stellen, wonach chemische Stoffumwandlungen nur dann glatt erfolgen, wenn sich während des Reaktionsablaufs der Gesamtspin der Reaktanden nicht ändert. Demzufolge führt die thermische Zersetzung des Ozonaddukts $(RO)_3PO_3$ (Singulett-Zustand) außer zu $(RO)_3PO$ (Singulett-Zustand) zu Sauerstoff im (angeregten) Singulett-Zustand (vgl. S. 567).

Beim Studium der vorstehenden Abschnitte über chemische Reaktionsmechanismen tauchen für den aufmerksamen Leser u. a. folgende beiden Fragen auf: Warum läuft die auf S. 425 erwähnte Gasphasenchlorierung von SO_2 in mehreren Radikalschritten, statt auf dem einstufigen und zudem rascheren Weg der R_2S -Chlorierung ab, obwohl es sich in beiden Fällen um scheinbar analoge Reaktionen – nämlich um die Chlorierung von Schwefel der Koordinationszahl zwei – handelt? Und: Aus welchem Grunde setzen sich Wasserstoff und Iod auf dem Umweg über radikalische Zwischenstufen (S. 416) und nicht direkt in einem Reaktionsschritt zu Iodwasserstoff um?

Eine Antwort auf die gestellten Fragen gibt das von R. B. Woodward (Nobelpreis 1965) und R. Hoffmann (Nobelpreis 1981) im Jahre 1965 aufgestellte »Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie«, wonach einstufige (mono-, bi- oder trimolekulare) Stoffumwandlungen nur dann ohne allzu große Hemmung erfolgen können, wenn sich während des Reaktionsablaufs die Orbitalsymmetrie der Reaktanden nicht ändert (»Woodward-Hoffmann-Regeln«). Das Prinzip soll anhand der erwähnten Bildung von Iodwasserstoff aus Wasserstoff und Iod erörtert werden. Es sei hierzu einmal angenommen, dass die HI-Bildung – wie man ursprünglich auch tatsächlich glaubte (S. 416) – über einen aktivierten Komplex (10.43a) führen würde, in welchem die Bindungen der Edukte H_2 und I_2 gelockert wären und sich bereits Bindungsbeziehungen zwischen Wasserstoff und Iod ausgebildet hätten (»Synchronmechanismus« der HI-Bildung):



Unter diesen Umständen müsste die Umsetzungsgeschwindigkeit wesentlich von der Stabilität des Komplexes (10.40a), d. h. von der für seine Bildung erforderlichen Energie bestimmt werden (vgl. Theorie des Übergangszustandes, S. 209).

Wie nun aus theoretischen Überlegungen folgt, lässt sich bei bimolekularen Synchronreaktionen wie (10.43) die Bildung des aktivierten Komplexes in guter Näherung als Lewis-Säure-Base-Reaktion beschreiben. Hierbei wirkt der eine Eduktpartner mit seinem energiereichsten elektronenbesetzten Molekülorbital (»HOMO«)²⁹ der in Reaktion tretenden Elektronenpaare als Lewis-Base, der andere Eduktpartner mit seinem energieärmsten unbesetzten Molekülorbital (»LUMO«)²⁹ des in Reaktion tretenden Bindungssystems als Lewis-Säure. An der synchronen HI-Bildung (10.43) sind etwa die Bindungselektronen von Wasserstoff und Iod beteiligt (nicht dagegen die nichtbindenden Elektronenpaare des Iods), sodass in diesem Falle die bindenden σ - bzw. antibindenden σ^* -Molekülorbitale von Wasserstoff und Iod betrachtet werden müssen (übersichtlichkeitshalber sind in der nachfolgenden Darstellung (s. Abb. 10.67) der σ - und σ^* -MOs von H_2 und I_2 jene Gebiete, in denen die Phasen (Vorzeichen) der Orbitale (Wellenfunktionen) negativ sind, durch graue Tönung gekennzeichnet).

Nur dann, wenn im Zuge der Bildung des aktivierten Komplexes die HOMO/LUMO-Überlappung an Orten der neu zu knüpfenden Bindungen zu bindenden Wechselbeziehungen führt,

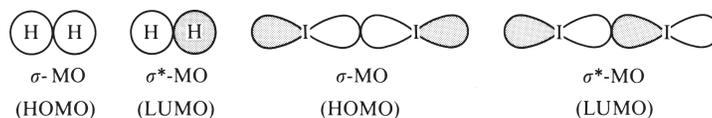
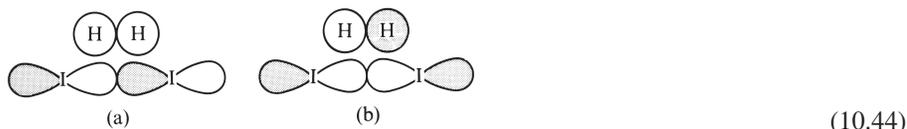


Abb. 10.67

²⁹ »HOMO« leitet sich von highest occupied molecular orbital, »LUMO« von lowest unoccupied molecular orbital ab. HOMO und LUMO werden auch als »Frontier-Orbitale« bezeichnet.

weist ein bimolekularer Synchronprozess keine allzu hohe Aktivierungsenergie auf und ist mithin möglich (»symmetrieerlaubt«)³⁰. Wie nun aus den MO-Formeln (10.41a) und (10.41b) für die Übergangsstufe der Synchronreaktion (10.43) hervorgeht, trifft letzteres im Falle der HI-Bildung nicht zu. Weder die Überlappung des bindenden σ -MOs des Wasserstoffs (HOMO) mit dem antibindenden σ^* -MO des Iods (LUMO) noch die Überlappung des antibindenden σ^* -MOs des Wasserstoffs (LUMO) mit dem bindenden σ -MO des Iods (HOMO) führt hier – wie gefordert – gleich zu zwei neuen bindenden Wechselbeziehungen zwischen Wasserstoff und Iod:



Folglich könnte die HI-Bildung durch Synchronreaktion von H_2 und I_2 höchstens im Zuge einer Änderung der Orbitalsymmetrie (Orbitalphase) erfolgen, was eine unrealistisch hohe Aktivierungsenergie erfordern würde. Die synchrone HI-Bildung stellt mithin eine »symmetrieverbotene« Reaktion dar. Sie kann also nicht einstufig gemäß (10.44) erfolgen, sondern muss sich im Zuge eines Mehrstufenprozesses abwickeln. Diese Forderung steht in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment (S. 416), wonach sich H_2 und I_2 in mehreren radikalischen Schritten in HI umwandeln (»Radikal-Stufenprozess« der HI-Bildung).

Verbotene Vier-, erlaubte Sechselektronenprozesse. Ähnlich wie bei Iodwasserstoff bleibt die Orbitalsymmetrie auch bei der Hydrierung von F_2 , Cl_2 , Br_2 und vielen anderen Molekülen (z. B. O_2 , N_2 , C_2H_4 , C_2H_2) nicht erhalten, sodass die Umsetzungen mit Wasserstoff in jedem Falle mehrstufig verlaufen müssen: die betreffenden Hydrierungsprodukte (HF, HCl, HBr, H_2O , NH_3 , C_2H_6 usw.) bilden sich auf dem Wege radikalischer Mehrstufenprozesse (vgl. Reaktionen von Wasserstoff mit Halogenen (S. 426) bzw. Sauerstoff (S. 427), die naturgemäß erheblich energieaufwendiger als erlaubte Synchronprozesse sind. Somit wird verständlich, dass Hydrierungen häufig erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen genügend rasch verlaufen (vgl. S. 293).

Ganz allgemein ist der einstufige (synchrone) Ablauf von Vierzentren-(Vierelektronen-) Prozessen, bei welchen wie im Falle von (10.44) eine cyclische Verschiebung von zwei chemischen Bindungen zwischen den vier Reaktionszentren (z. B. H, H, I und I) erfolgt, symmetrieverboten.³¹ Derartige Prozesse verlaufen dementsprechend auf mehrstufigen, mehr oder weniger energieaufwendigen Umwegen. So ist etwa die stark exotherme Wasserstoffeliminierung aus Diimin N_2H_2 (»Zerfall von Diimin«) bzw. die [2 + 2]-Cycloaddition von Ethylen C_2H_4 kinetisch erheblich gehemmt (s. Abb. 10.68). (Für weitere Beispiele vgl. u. a. auch den nicht konzertiert erfolgenden Zerfall von O_2F_2 in O_2 und F_2 (S. 421) sowie den Zerfall von $2NO$ in N_2 und O_2 .)

Zum Unterschied von Reaktionen des oben erwähnten Typs sind Sechszentren-(Sechselektronen-) Prozesse, bei welchen wie in den nachfolgenden Umsetzungsbeispielen eine cyclische Verschiebung von drei chemischen Bindungen (allgemein: drei Elektronenpaaren) zwischen 6 Reaktionszentren erfolgt, symmetrieerlaubt (s. Abb. 10.69).

³⁰ Die Tatsache, dass eine Reaktion symmetrieerlaubt ist, schließt allerdings nicht aus, dass sie trotzdem sehr langsam verläuft. Denn auch bei einer insgesamt positiven HOMO/LUMO-Überlappung kann der Übergangszustand einer bimolekularen Synchronreaktion aus entropischen, elektrostatischen, sterischen oder quantenmechanischen Gründen (hohe Aktivierungsentropie, gegenseitige Abstoßung von Elektronen nicht reagierender Liganden des Edukts, wenig wirkungsvolle HOMO/LUMO-Überlappung) nur geringe Stabilität aufweisen.

³¹ Diese Regel gilt einerseits nur für den thermisch aktivierten, nicht für den photochemisch aktivierten Reaktionsablauf, andererseits nur für einen Übergangszustand, in welchem die 4 Reaktionszentren in einer Ebene liegen, nicht aber für einen aktivierten Komplex, in welchem die 4 Zentren tetraedrisch verzerrt angeordnet sind (vgl. Singulett-Sauerstoff, S. 567). Letztere Anordnung verbietet sich jedoch im allgemeinen aus Ringspannungsgründen (wenig wirkungsvolle Orbitalüberlappung im aktivierten Komplex) und wird nur in Ausnahmefällen eingenommen (möglicherweise im Falle des Sauerstoffatomaustauschs zwischen zwei O_2 -Molekülen, der erheblich rascher erfolgt (E_a 170 kJ mol⁻¹) als z. B. der mehrstufig und radikalisch verlaufende Wasserstoffatomaustausch zwischen H_2 -Molekülen (E_a 420 kJ mol⁻¹)).

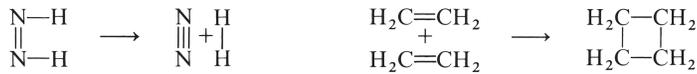


Abb. 10.68

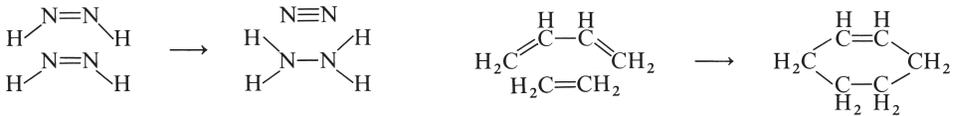


Abb. 10.69

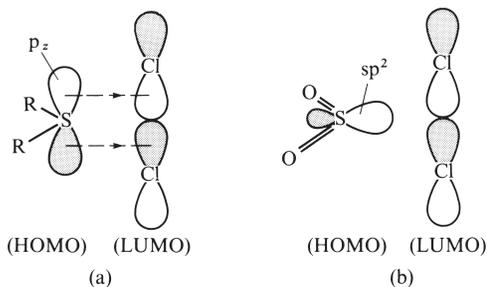
Dementsprechend überträgt Diimin seinen Wasserstoff sehr leicht auf die Doppelbindung eines anderen Diiminmoleküls (»Disproportionierung von Diimin«) oder eines anderen ungesättigten Moleküls (z. B. Alkens, vgl. S. 783) bzw. lagern organische Diene wie etwa Butadien C_4H_6 leicht Alkene wie Ethylen an (»Diels-Alder-Reaktion«).

Wahl von HOMO und LUMO, Geometrie des Übergangszustandes. Die Betrachtung des höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals stellt eine besonders einfache (wenn auch nicht in jedem Falle praktikable) Methode zur Unterscheidung zwischen symmetrieerlaubten und -verbotenen Synchronreaktionen dar. Dabei wählt man HOMO und LUMO zweckmäßig in der Weise, dass mit dem fiktiven Übergang von Elektronen des obersten besetzten in das unterste unbesetzte Molekülorbital eine Lockerung jener Eduktbindungen bzw. eine Knüpfung jener Produktbindungen verbunden ist, welche im Zuge der betreffenden Synchronreaktion tatsächlich zu spalten bzw. neu zu bilden sind. Darüber hinaus nähert man die Edukte mit Vorteil in der Weise einander, dass im Übergangszustand die Produkte bereits vorgebildet sind.

So wird etwa im Falle der Chlorierung von Sulfanen R_2S bzw. Schwefeldioxid SO_2 :



ein freies Schwefelelektronenpaar in die neu zu knüpfenden SCI -Bindungen einbezogen. Demgemäß wählt man hier die Orbitale der betreffenden Elektronenpaare (ein p_z -Orbital im Falle von R_2S , ein sp^2 -Orbital im Falle von SO_2) zweckmäßig als HOMO und demgemäß das antibindende σ^* -Molekülorbital von Chlor als LUMO. Nähert man nun die Edukte R_2S und Cl_2 bzw. SO_2 und Cl_2 »produktgeometriegerecht«, so resultiert ersichtlicherweise in ersterem Reaktionsfall (10.45a) eine HOMO/LUMO-Beziehung, in letzterem (10.45b) aber keine. Mithin ist eine synchrone Chlorierung von R_2S symmetrieerlaubt und die von SO_2 symmetrieverboten.



(10.45)

Wie aus den wiedergegebenen Formeln (10.45a) und (10.45b) nämlich hervorgeht (s-AO jeweils nicht berücksichtigt), führt die HOMO/LUMO-Überlappung nur im Falle der $\text{R}_2\text{S}/\text{Cl}_2$ -Umsetzung nicht dagegen im Falle der SO_2/Cl_2 -Umsetzung zu bindenden Wechselbeziehungen

an den Stellen beider neu zu knüpfenden SCl-Bindungen. Somit wird nunmehr auch verständlich, dass in der Gasphase die Chlorierung von SO_2 – anders als die Chlorierung von R_2S – aus Gründen der Orbitalsymmetrie nicht auf dem Wege eines energetisch günstigen Synchronprozesses, sondern auf dem Wege eines energetisch aufwendigeren Radikalstufenprozesses (vgl. S. 424) abläuft.

Aus dem gleichen Grunde wie die Chlorierung von SO_2 ist etwa auch die synchrone Chlorierung von Kohlenoxid CO oder von Germaniumdichlorid GeCl_2 symmetrieverboten. Beide Reaktionen verlaufen demgemäß in der Gasphase nur langsam auf mehrstufigem, radikalischem Wege. Andererseits sind etwa synchrone α -Additionen von Halogenen nicht nur an Sulfane, sondern auch an Halogene, Phosphane PR_3 usw. bzw. umgekehrt α -Eliminierungen von Halogenen aus Interhalogenen HalHal_n , Sulfuranen R_2SHal_2 , Phosphoranen R_3PHal_2 usw. symmetrieerlaubt. So erfolgen Gasphasenreaktionen wie z. B. die reversible Chlorierung von Phosphortrichlorid zu Phosphorpentachlorid ($\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{PCl}_5$) oder die Fluorierung von Brom zu Bromtrifluorid ($\text{BrBr} + \text{F}_2 \rightleftharpoons \text{BrBrF}_2 \rightleftharpoons \text{BrF} + \text{BrF}$; $\text{BrF} + \text{F}_2 \longrightarrow \text{BrF}_3$) rasch.

Elektronenfluss. Für den glatten Verlauf von α -Additionen und -Eliminierungen (bzw. auch von anderen symmetrieerlaubten Synchronreaktionen) ist es aus energetischen Gründen in der Regel notwendig, dass der HOMO/LUMO-Elektronenfluss von den elektropositiveren zu den elektronegativeren Reaktionszentren hin erfolgt. Häufig beobachtet man aber bereits dann eine Reaktionshemmung, wenn die elektronenliefernden Zentren nur wenig elektropositiver als die elektronenaufnehmenden Zentren sind. So erfolgt etwa die synchrone α -Addition von Fluor an das relativ elektronegative Chlor der Verbindung ClF bzw. das Xenon der Verbindung XeF_2 bereits langsamer als die tatsächlich verwirklichte oberhalb von 200°C einsetzende mehrstufige α -Addition auf radikalischem Wege.

Das experimentell vielfach (insbesondere in der organischen Chemie) bestätigte Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie lässt sich auf alle chemischen Einstufenprozesse anwenden und wird uns noch mehrmals begegnen.

4 Stereochemie der Moleküle

i

Geschichtliches. Die Geschichte der Stereochemie setzte nach Auffinden des polarisierten Lichts (E. L. Malus, 1808) vor knapp 200 Jahren mit der Entdeckung seiner optischen Drehung beim Durchtritt durch bestimmte Kristalle wie Quarz (D. F. J. Arago, 1811) oder durch Lösungen gewisser Substanzen wie Zucker (J. B. Biot, 1813) ein. Es folgte die erstmalige Spaltung eines Racemats in optische Antipoden – nämlich von Traubensäure in (+)- und (–)-Weinsäure (jeweils Natriumammonium-Salz) – durch Kristallauslese (L. Pasteur, 1848). Als Ursache der optischen Isomerie vermutete Pasteur um 1860 das Vorliegen »spiegelbildisomerer« Moleküle, eine Idee, die 1884 in der Theorie der Tetraederstruktur des Kohlenstoffatoms (J. H. van't Hoff, 1852–1911; Nobelpreis 1901) eine exakte Formulierung fand und zur Begründung der modernen Stereochemie führte. Das Tetraedermodell ermöglichte van't Hoff zugleich die (geometrisch richtige) Deutung der von J. Wislicenus (1873) entdeckten »Ethylenisomerie« als *cis-trans*-Isomerie. Ähnlich wie für die Lehre vom Bau der Moleküle spielten geometrische und optische Isomerie in der Folgezeit für die Entwicklung der Koordinationslehre durch A. Werner (1866–1919; Nobelpreis 1913) und die Erkenntnisse über Reaktionsmechanismen eine entscheidende Rolle (stereochemische Unternehmungen führten etwa P. Walden im Jahre 1896 zur Entdeckung des nach ihm benannten Inversions-Substitutionsmechanismus). Das besonders aktuelle Problem einer enantiomeren Synthese führte erstmals 1930 unter Zuhilfenahme von zirkular polarisiertem Licht (W. Kuhn, E. Knopf) und später unter Verwendung eines optisch aktiven Katalysators (H. Nozaki und Mitarbeiter, 1966) zu bescheidenen Erfolgen (vgl. hierzu enantiomere Katalyse, S. 455). Nachdem im Anschluss an die erstmalige Trennung der Traubensäure in d- und l-Weinsäure (L. Pasteur, 1848) eine Reihe optisch aktiver Kohlenstoffverbindungen Cabcd aufgefunden worden waren, wurden (i) mit der Trennung quartärer Ammoniumsalze $[\text{Nabcd}]^+\text{X}^-$ (Le Bel, 1891; W. J. Pope und S. J. Peacky, 1899) sowie siliciumorganischer Verbindungen Siabcd (F. S. Kipping, 1907) erstmals optische Antipoden ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom gewonnen, (ii) mit

den Spiegelbildisomeren vom Typus CHDRR' (E. L. Eliel sowie – unabhängig – E. R. Alexander 1949) erstmals optische Isomere mit isotopensubstituierten Zentren erhalten und (iii) mit der Spaltung der Phosphorverbindung $P(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)$ (L. Horner, 1969) bzw. der Manganverbindung $[\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]^+\text{PF}_6^-$ (H. Brunner, 1969) in Enantiomere erstmals optische Antipoden mit einem pyramidalen Nichtmetall-Zentrum – bzw. tetraedrischen Metall-Zentrum isoliert. Die Frage nach der absoluten Konfiguration eines Stereoisomeren (Natriumrubidiumsals der (+)-Weinsäure) löste 1951 erstmals J. M. Bijvoet durch die von ihm entdeckte anomale Röntgenstreuung.

Fragen nach der Zahl möglicher Konfigurations- oder Konformationsisomere eines Moleküls (z. B. eines Phosphorwasserstoff P_nH_m oder einer Koordinationsverbindung ML_n , S. 865, 1550) lassen sich ebenso wie Fragen nach der Synthese und Reaktivität von Molekülen bestimmter Konfiguration oder Konformation durch »stereochemische« Überlegungen lösen. Denn die Stereochemie umfasst als aktuelles Teilgebiet der Chemie einerseits die Lehre von der »stereochemischen Isomerie« (»Stereoisomerie«)³², d. h. die Lehre vom räumlichen Bau der Moleküle gleicher Summenformel und Atomverknüpfung (»Konstitution«, S. 357) aber ungleicher Atomanordnung (»Konfiguration«, »Konformation«, S. 152), also unterschiedlicher dreidimensionaler Architektur (»Topographie«)³², andererseits die Lehre von der »stereochemischen Dynamik« (»Stereodynamik«), d. h. die Lehre vom räumlichen Ablauf der chemischen Reaktionen stereoisomere Moleküle (»Stereoselektivität«, »Stereospezifität«).

In den folgenden beiden Unterkapiteln soll nunmehr die »stereochemische Isomerie« und »Dynamik« etwas eingehender besprochen werden.

4.1 Stereochemische Isomerie (Stereoisomerie)

Wie auf S. 357 bereits angedeutet wurde, unterscheidet man bei stereochemischen Isomeren (Stereoisomeren)³² zwischen Isomeren, die sich in der geometrischen Stellung von Atomen oder Atomgruppen zueinander unterscheiden (»Diastereoisomere«, »Diastereomere«, »geometrische Isomere«) und Isomeren, deren Atome zwar stellungsgleich sind, die sich aber wie Bild- und Spiegelbild zueinander verhalten (»Enantiomere«³², »Spiegelbildisomere«). Nachfolgend sei zunächst auf die Erscheinung der »Enantiomerie«, dann auf die der »Diastereomerie« eingegangen (vgl. hierzu auch die Unterkapitel zur Stereochemie der acyclischen Phosphane sowie der Metallkomplexe, S. 865, 1550). Bezüglich der Nomenklatur der Stereoisomere vgl. Anh. VIII.

4.1.1 Enantiomerie

In der belebten und unbelebten Umwelt macht man immer wieder die eindrucksvolle Beobachtung, dass sich zwei gleichartige Objekte wie etwa die menschlichen Hände und Füße, die gewundenen Säulen zu beiden Seiten eines Barockaltars, gut ausgebildete Bergkristalle, Holzschrauben, Spielwürfel auch nach Drehen und Wenden nicht zur Deckung bringen lassen. Die betreffenden Objekte (rechte und linke Hand, rechter und linker Fuß, rechts- und linksgängige Säule, Rechts- und Linksquarz, Schraube mit Rechts- und Linksgewinde, Würfel mit Rechts- oder Linksanordnung der durch Punkte wiedergegebenen Zahlenfolge 1, 2, 3) sind in ihrer Gestalt »gegenteilig« (»enantiomer«)³². Sie verhalten sich wie Bild und Spiegelbild zueinander und zeigen die Eigenschaft der »Händigkeit« (Chiralität)³².

Die Erscheinung der Enantiomerie (Spiegelbildisomerie, Chiralitätsisomerie) ist nicht auf Objekte der Makrowelt beschränkt, sondern findet sich auch in der Mikrowelt u. a. solcher Moleküle, welche wie organische »Zucker« $\text{CH}_2\text{OH}(*\text{CHOH})_n\text{CHO}$ (z. B. Glycerinaldehyd $\text{CH}_2\text{OH}-*\text{CHOH}-\text{CHO}$, Aldotetrose $\text{CH}_2\text{OH}-*\text{CHOH}-*\text{CHOH}-\text{CHO}$) oder anorganische

³² stereos (griech.) = fest, starr hart; topos (griech.) = Ort, Platz, Stelle; homos (griech.) = derselbe; isos (griech.) = gleich; meros bzw. meris (griech.) = Teil, Teilchen; dia (griech.) = auseinander (diastereomer = räumlich auseinander); enantion (griech.) = Gegenteil; cheir (griech.) = Hand (Chiralitätsisomere verhalten sich zueinander wie rechte und linke Hand); pro (griech.) = vor; dis (lat.) = zwischen; meso von mesos (griech.) = mitten, zwischen.

»Phosphane« $\text{PH}_2(^*\text{PH})_n\text{P}(\text{PH}_2)_2$ (z. B. Isopentaphosphan $\text{PH}_2-^*\text{PH}-\text{P}(\text{PH}_2)_2$, Isohexaphosphan $\text{PH}_2-(^*\text{PH}-)_2^*\text{P}(\text{PH}_2)_2$) »asymmetrische«, d. h. mit unterschiedlichen Resten substituierte tetraedrische oder pyramidale Atome enthalten (»asymmetrische« bzw. »chirale« Atome; in den Formeln durch Sterne markiert). Als Beispiele sind nachfolgend die beiden spiegelbildisomeren, nicht zur Deckung zu bringenden Formen von »Glycerinaldehyd« und »Isopentaphosphan« in »Tetraederdarstellung« wiedergegeben³³ (s. Abb. 10.70).

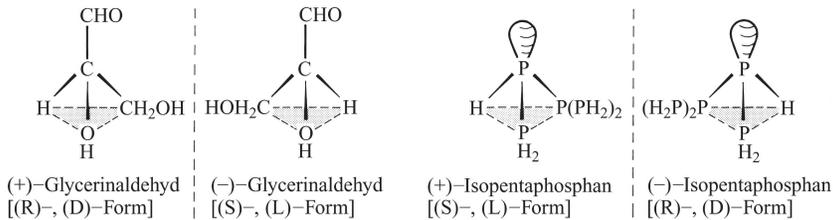


Abb. 10.70

Zur bildlichen Wiedergabe chiraler Moleküle mit einem tetraedrischen oder pyramidalen Asymmetriezentrum benützt man neben der »Keilprojektion« vielfach die »Fischer-Projektion«, die wie folgt erhalten wird: man dreht das Enantiomere Eabcd , dessen Chiralitätszentrum man sich in der Papierebene liegend denkt, derart, dass zwei Bindungen (wenn möglich zwischen gleichen Atomen) vertikal nach hinten und zwei Bindungen horizontal nach vorne gerichtet sind. In dieser Lage führen z. B. die Antipoden des Glycerinaldehyds zu den Keilprojektionsformeln, die nachfolgend ganz links und rechts wiedergegeben sind. Die Fischer-Projektionsformeln von Glycerinaldehyd gehen hieraus durch Projektion der Bindung und Gruppen a, b, c, d auf die Papierebene hervor (s. Abb. 10.71).

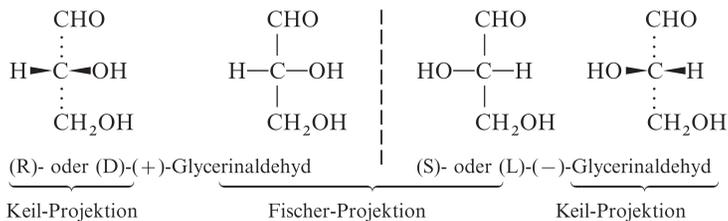


Abb. 10.71

Hierbei ist die Stellung der vertikal angeordneten Substituenten ohne Bedeutung, da die Fischer-Projektionsformeln um 180° (aber nicht um 90°) in der Papierebene gedreht werden können, ohne dass sich die Konfiguration ändert. (D)- und (L)-Glycerinaldehyd bezieht sich auf die Stellung (rechts oder links) der OH-Gruppe in den Projektionsformeln. Bezüglich (R)- und (S)-Glycerinaldehyd vgl. Nomenklatur chiraler Verbindungen, Anh. VIII.

Enantiomere Verbindungsformen wie etwa die spiegelbildisomeren Glycerinaldehyde sind in allen ihren skalaren physikalischen Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dampfdruck, Dichte, Brechungsindex, Dipolmoment, Energieinhalt, Schwingungs-, Ultraviolett-, Kernresonanz-, Massenspektrum, Röntgen- und Elektronendiffraktion identisch. Entsprechendes gilt für die chemische Reaktivität chiraler Moleküle hinsichtlich aller achiraler Stoffe (z. B. haben Enantiomere gleiche Acidität bzw. Basizität in Wasser). Sie unterscheiden sich aber in

³³ (+), (-) = Drehung der Ebene polarisierten Lichts im Uhrzeigersinn, im Gegenuhrzeigersinn; d, D von dexter (lat.) = rechts; l, L von laevus (lat.) = links; R von rectus (lat.) = rechts; S von sinister (lat.) = links.

nicht-skalaren physikalischen Observablen, also etwa in ihrem Verhalten gegenüber polarisiertem Licht, dessen Ebene sie in einem Isomerenfalle nach rechts, im anderen Isomerenfalle nach links drehen³⁴. Auch zeigen sie unterschiedliche Reaktivität hinsichtlich chiraler Stoffe (vgl. S. 455).

Wegen ihrer »optischen Aktivität« bezeichnet man Enantiomere auch als optische Isomere (»optische Antipoden«) und charakterisiert die Antipoden durch die Namenspräfixe (+) und (–) bzw. (d) und (l)³³, das Gemisch (»Racemat«) aus gleichen Mengen der Antipoden durch das Präfix (±) oder (d, l). Bezüglich der Präfixe R, S, D, L vgl. Nomenklatur optischer Isomere, Anh. VIII.

Moleküle mit einem Chiralitätszentrum

Enantiomerie (Spiegelbildisomerie, Chiralitätsisomerie, optische Isomerie) beobachtet man – wie oben erwähnt – bei allen Molekülen des Typs Eabcd, in welchen ein »tetraedrisches« Atom E (Chiralitätszentrum, Asymmetriezentrum) von vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen a, b, c, d umgeben ist. Eine der vier Gruppen kann hierbei ein freies Elektronenpaar sein, was zu einem »pyramidalen« (»pseudotetraedrischen«) Atom E mit drei verschiedenen Atomen oder Atomgruppen führt. Auch lassen sich im Falle tetraedrischer Atome die vier verschiedenen einzähnigen Reste a, b, c, d durch zwei gleichartige zweizählige Liganden ab ersetzen (s. Abb. 10.72).

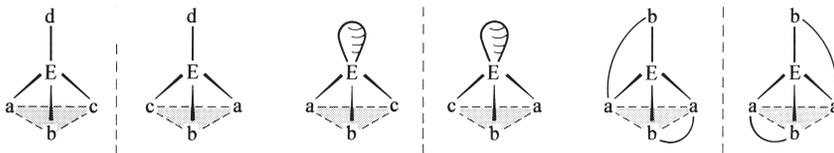


Abb. 10.72

Enantiomerie findet sich zudem bei nicht-planaren Komplexen mit höher als vierfach koordiniertem Zentralatom (z. B. bei oktaedrisch gebauten Komplexen, S. 1581), jedoch nicht bei allen planaren Komplexen.

Das zentrale Atom E der tetraedrischen und pyramidalen Komplexe kann ein Element der »vierten« Hauptgruppe sein (E = C, Si, Ge, Sn in Eabcd bzw. :Eabc[–]), aber ebensogut ein Element der »zweiten« Hauptgruppe (z. B. E = Be in Eabcd²⁺), der »dritten« Hauptgruppe (z. B. E = B in Eabcd[–]), der »fünften« Hauptgruppe (E = N, P, As, Sb in :Eabc, O=Eabc bzw. Eabcd⁺), der »sechsten« Hauptgruppe (E = O, S, Se, Te in :Eabc⁺ bzw. E = S in O=Eab) oder auch ein Element der Nebengruppe. Allerdings lassen sich die beiden (energiegleichen) Enantiomeren nur als Isomerengemisch isolieren, falls die Isomerisierungsaktivierungsbarrieren wie im Falle vieler enantiomerer »Carbanionen« [:Cabc][–], »Amine« [:Nabc], »Oxoniumionen« [:Oabc]⁺ und

³⁴ Bestimmung der optischen Drehung. Die Bestimmung der spezifischen optischen Drehung $[\alpha]_{\lambda}^T$ eines Enantiomeren in Lösung bei bestimmter Temperatur T [°C] (meist 25 °C) mit Licht der Wellenlänge λ [nm] (meist die gelbe D-Linie des Natriums bei 589.3 nm) erfolgt mithilfe von Biots Gesetz: $\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot l \cdot d$ (α = gefundener Drehwinkel; l = Wegstrecke des polarisierten Lichts in der Lösung in [dm]; d = Dichte des Enantiomeren im Solvens in [g ml^{–1}]). Beispielsweise beträgt $[\alpha]_{D}^{20}$ für (D)-Glycerinaldehyd +13.8°. Die spezifische optische Drehung $[\alpha]_{D}^{20}$ kann sehr kleine und sehr große Werte annehmen (z. B. 0.8° für *CHD(CH₃)(C₅H₆) und 375° für [*Mn(CO)(NO)(C₅H₅)(PPh₃)⁺]). Da $[\alpha]_{\lambda}^T$ lösungsmittelabhängig und nicht immer exakt proportional der Konzentration ansteigt, fügt man dem Wert für die spezifische Drehung ggfs. das verwendete Lösungsmittel und die Messkonzentration c [g/100 ml] bei (z. B. beträgt für (L)-Alanin *CH(NH₂)(CH₃)(COOH) $[\alpha]_{D}^{25} = +2.7^{\circ}$ (H₂O, c 10.3).

Tab. 10.8 Symmetrie, Chiralität und optische Aktivität von Molekülen.

Symmetrieelemente		Molekülsymmetrie		optische Aktivität
S_n	C_n	Symmetrie	Chiralität	
+	+	symmetrisch	achiral	–
+	–	symmetrisch	achiral ^a	–
–	+	dissymmetrisch	chiral	+
–	– ^b	asymmetrisch	chiral	+

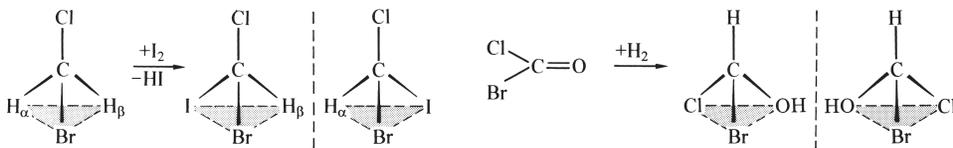
^a Im Falle S_1 : prochiral.

^b Außer C_1 .

»Metallkomplexe« [Mabcd] vergleichsweise klein sind (vgl. hierzu Pseudorotation bzw. Inversion, S. 763, 893). Sind andererseits die Isomerisierungsaktivierungsbarrieren genügend hoch wie im Falle der tetraedrisch gebauten Komplexe Eabcd eines Hauptgruppenelements oder der pyramidal gebauten Komplexe :Eabcd eines Hauptgruppenelements E ab der 3. Periode, so lassen sich die optischen Antipoden voneinander trennen und in Substanz isolieren. Im Sinne des auf S. 357 Besprochenen bezeichnet man die kinetisch instabileren (labilen) Enantiomeren auch als Konformationsisomere, die kinetisch stabileren Enantiomeren als Konfigurationsisomere. In ersterem Falle kommt den isomeren Molekülen somit enantiomere Konformation, im letzteren Falle enantiomere Konfiguration zu.

Symmetriebetrachtungen (vgl. S. 197 sowie Tab. 10.8). Enantiomere (chirale) Moleküle zeichnen sich ganz allgemein durch das Fehlen einer Drehspiegelachse S_n aus. Drehachsen C_n sind demgegenüber mit einer Molekülchiralität vereinbar (s. unten). Das »Chiralitätszentrum« (Asymmetriezentrum) chiraler und damit optisch aktiver Moleküle des Typus Eabcd (z. B. CHBrClF) ist etwa dadurch charakterisiert, dass es außer der Identität, d. h. einer einzähligen Drehachse, kein Symmetrieelement besitzt.

Weisen andererseits Moleküle wie CH_2BrCl oder BrClC=O zusätzlich eine Spiegelebene σ , d. h. eine einzählige Drehspiegelachse S_1 auf, so bezeichnet man sie als prochiral³², ihre Zentren als »Prochiralitätszentren«. Die durch eine Spiegelung miteinander verknüpften Atome oder Atomgruppen prochiraler Moleküle (z. B. die beiden H-Atome in CH_2BrCl) stehen miteinander in »heterotoper« (»enantiotoper«³²) Beziehung und sind nur scheinbar äquivalent (vgl. S. 203); es führt nämlich der Ersatz einer der beiden enantiotopen Gruppen durch einen anderen Rest – also etwa das eine oder andere H-Atom in CH_2BrCl durch ein I-Atom – zu Enantiomeren. Entsprechendes gilt im Falle planarer prochiraler Moleküle wie BrClC=O für die Räume oberhalb und unterhalb der Molekülspiegelebene: sie sind enantiotop und nur scheinbar äquivalent. Als Folge hiervon führt etwa die H_2 -Addition auf der einen oder anderen Seite des Moleküls BrClC=O zu Enantiomeren (s. Abb. 10.73). Prochirale Moleküle zeichnen sich somit dadurch

**Abb. 10.73**

aus, dass sie durch eine einmalige Operation (Substitution, Addition) an Prochiralitätszentren in chirale Moleküle überführt werden können³⁵.

Weisen Moleküle wie CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $\text{Cl}_2\text{C}=\text{O}$, HCN mehrere Spiegelebenen und Drehachsen auf, so bezeichnet man sie als achiral, ihre Zentren als »Achiralitätszentren«. Die durch Drehungen miteinander verknüpften äquivalenten Atome oder Atomgruppen achiraler Moleküle (z. B. die H-Atome in CH_3Cl , CH_2Cl_2 bzw. die Cl-Atome in $\text{Cl}_2\text{C}=\text{O}$) stehen miteinander in »homotoper«³² Beziehung. Die Substitution eines homotopen Atoms führt – anders als die eines heterotopen Atoms – nicht zu einer Molekülchiralität.

Moleküle mit mehreren Chiralitätszentren

Enthält ein Molekül n Chiralitätszentren (Asymmetriezentren), so wächst die Zahl denkbare stereoisomerer Moleküle auf 2^n . Allerdings stehen dann die einzelnen Isomeren größtenteils nicht in enantiomerer, sondern diastereomerer Beziehung, da für ein bestimmtes Konfigurationsisomeres höchstens ein Enantiomeres existieren kann. Bei n Chiralitätszentren gibt es somit maximal $2^n : 2 = 2^{n-1}$ Enantiomerenpaare und immer 2^{n-1} Diastereomere. Beispielsweise finden sich unter den vier möglichen Stereoisomeren des Zuckers »Aldotetrose« $\text{CH}_2\text{OH}-\text{*CHOH}-\text{*CHOH}-\text{CHO}$ ($n = 2$; $2^n = 4$) zwei Enantiomerenpaare ($2^{n-1} = 2$), nämlich die optisch-aktiven Formen mit (R,R)- und (S,S)-konfigurierten C-Atomen (= Threose) sowie die dazu diastereomeren optisch-aktiven Formen mit (R,S)- und (S,R)-konfigurierten C-Atomen (= Erythrose) (s. Abb. 10.74). Dabei sind die Enantiomerenpaare immer dadurch charakterisiert, dass sich alle n chiralen Zentren der beiden Molekülisomeren spiegelbildlich verhalten (vgl. (+)- und (-)-Threose bzw. (+)- und (-)-Erythrose), während bei Diastereomeren eines Moleküls mit mehreren asymmetrischen Atomen ein Teil der chiralen Zentren identisch konfiguriert ist (vgl. (+)- bzw. (-)-Threose mit (+)- oder (-)-Erythrose). Die für Diastereomere geforderte unterschiedliche räumliche Anordnung gleicher Gruppen zeigt sich in der für Threose und Erythrose getroffenen gestaffelten Orientierung der Substituenten darin, dass die OH-Gruppen in Threose *gauche*, in Erythrose *trans* angeordnet sind.

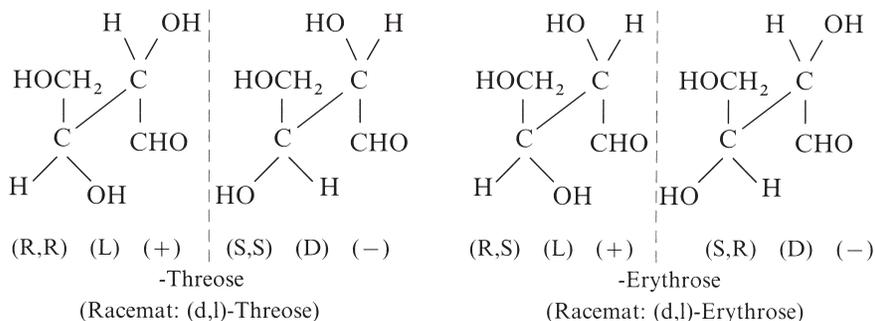


Abb. 10.74

³⁵ Enthält ein tetraedrisch gebautes Molekül $\text{Ea}_2\text{b}^*\text{c}$ wie $\text{CH}_2(\text{CH}_3)(\text{*CHClCH}_3)$ einen chiralen Substituenten *c , so entfällt die Molekülspiegelebene und die beiden gleichartigen Substituenten a (Wasserstoff im Beispiel) sind nicht mehr enantiotop, sondern diastereotop³². Sie unterscheiden sich in allen ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften und liefern z. B. unterschiedliche Signale im NMR-Spektrum (vgl. einschlägige Literatur); auch führt die Substitution der einen oder der dazu diastereotopen Gruppe zu Diastereomeren in unterschiedlicher Ausbeute (z. B. liefert die Chlorierung von optisch aktivem 2-Chlorbutan $\text{CH}_2(\text{CH}_3)(\text{*CHClCH}_3)$ in 30 % Ausbeute (70 % Ausbeute) optisch aktives (inaktives) $\text{*CHCl}(\text{CH}_3)(\text{*CHClCH}_3)$; Näheres S. 448). Enthält ein tetraedrisch gebautes Molekül Ea_2bc zwei Substituenten a mit prochiralem Zentrum (z. B. CH_2 -Gruppen in $\text{CHCl}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), so verhalten sich diese ebenfalls diastereotop.

Symmetriebetrachtungen (vgl. S. 197). Wie weiter oben besprochen wurde, ist das Fehlen einer Drehspiegelachse eine notwendige und hinreichende Bedingung für Enantiomerie. Moleküle mit einer Spiegelebene ($\equiv S_1$), einem Inversionszentrum ($\equiv S_2$) oder einer drei-, vier- und höherzähligen Drehspiegelachse S_n sind infolgedessen achiral und bilden keine Enantiomeren, wogegen Moleküle, die außer der einzähligen Achse C_1 kein Symmetrieelement aufweisen (asymmetrische Moleküle), oder Moleküle mit einer zwei-, drei- und höherzähligen Drehachse C_n (dissymmetrische³² Moleküle) Chiralität und optische Aktivität zeigen (vgl. Tab. 10.8). Die Ab- oder Anwesenheit von Asymmetriezentren stellt hierbei kein hinreichendes Kriterium für Achiralität oder Chiralität dar. So existieren chirale Moleküle ohne asymmetrisches Atom (z. B. Allene des Typs $RR'C=C=CR''R'''$); auch sind nicht alle Moleküle mit asymmetrischen Atomen chiral. Beispielsweise ist unter den vier möglichen Formen der – für die Entwicklung der Stereochemie (vgl. S. 443) bedeutungsvollen – »Weinsäure« $HOOC-^*CHOH-^*CHOH-COOH$ zwar die (R,R)- nicht mit der spiegelbildlichen (S,S)-Weinsäure zur Deckung zu bringen, jedoch die (R,S)- mit der spiegelbildlichen (S,R)-Weinsäure. Erstere beiden Formen ((+)- und (-)-Weinsäure) stellen demzufolge optisch-aktive (chirale) Konfigurationsisomere dar, letztere beiden Formen (*meso*-Weinsäure³²) besitzen ein Inversionszentrum und sind trotz ihrer beiden asymmetrischen C-Atome optisch-inaktiv (achiral), weil sich die Beträge der entgegengesetzt konfigurierten C-Atome zur optischen Drehung zu Null kompensieren. Vielfach wird aus ähnlichen Gründen (Vorliegen von Drehspiegelachsen) die Zahl 2^n denkbarer Isomere eines Moleküls mit n Chiralitätszentren nicht erreicht. (d,l)- und *meso*-Weinsäure unterscheiden sich als Diastereomere in allen ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Z. B. ist die bei 174 °C schmelzende Traubensäure dichter, wasserlöslicher und saurer als die bei 151 °C schmelzende *meso*-Weinsäure (s. Abb. 10.75).

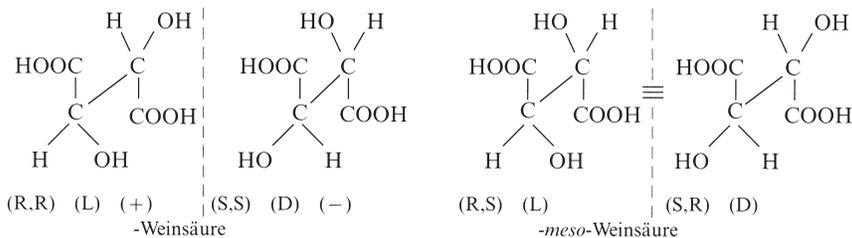


Abb. 10.75

Die bildliche Wiedergabe chiraler Moleküle mit mehreren tetraedrischen oder pyramidalen Asymmetriezentren kann durch perspektivische Projektionsformeln, nämlich Keil-Formeln wie im Falle von Glycerinaldehyd (s. oben), Sägebock-Formeln wie im Falle von Weinsäure oder Hydrazin (s. oben und S. 771), Newman-Projektionsformeln wie im Falle von Hydrazin (S. 771) sowie Fischer-Projektionsformeln wie im Falle von Glycerinaldehyd (s. oben) erfolgen. Letztere Formeln werden nach den im Anh. VIII besprochenen Regeln für Moleküle mit einem Asymmetriezentrum erstellt (s. oben), indem man diese Regeln der Reihe nach auf die einzelnen Chiralitätszentren eines Moleküls anwendet. Demgemäß ergeben sich etwa für die Threose und Erythrose (S. 450) folgende Fischer-Formeln (s. Abb. 10.76) Keine optische Drehung weist neben der *meso*-Weinsäure naturgemäß auch ein Gemisch aus gleichen Teilen (+)- und (-)-Weinsäure (= (d,l)-Weinsäure oder Traubensäure) auf. Möglichkeiten der Trennung derartiger 1 : 1-Gemische (Racemate) in optische Antipoden werden nachfolgend besprochen.

Racematspaltungen. Bei Synthesen chiraler Moleküle aus achiralen oder prochiralen Vorstufen entstehen immer Gemische (R,S) mit gleichen Anteilen (R) und (S) an Enantiomeren. Eine Möglichkeit zur – vielfach erwünschten – Spaltung derartiger Racemate in die optischen Antipoden besteht nun darin, dass man die Komponenten des racemischen Gemischs chemisch an

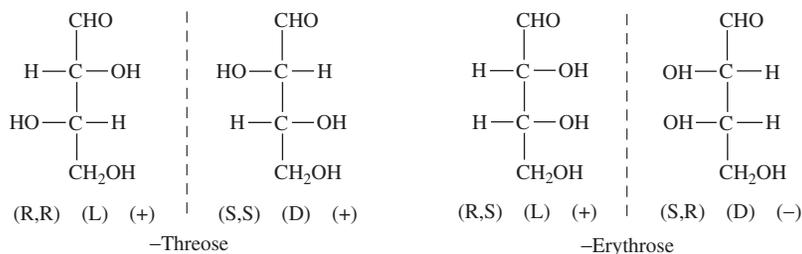


Abb. 10.76

eine (wohlfeile) optisch-aktive Hilfskomponente (R') (Entsprechendes gilt für (S')) knüpft. Die gebildeten Produkte (RR') und (SR') lassen sich als Diastereomere (s. oben) aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften (z. B. Löslichkeit) voneinander trennen. Nach chemischer Spaltung der gereinigten Proben (RR') und (SR') in (R)/(R') bzw. (S)/(R') und Abtrennung der Hilfskomponente (R') aus den erhaltenen Verbindungsgemischen verbleiben die reinen optisch-aktiven Enantiomeren (R) bzw. (S). Die beschriebene Methode einer »chemischen Racemattrennung« lässt sich mit dem Verfahren der Trennung eines Gemischs (»Racemats«) linker und rechter Handschuhe im »Dunkeln« vergleichen, bei denen man die Handschuh-»Antipoden« durch Stülpfen über die linke Hand als »chiralem« Hilfsmittel in »passende« linke und »nicht passende« rechte Handschuhe sortiert.

Man kann racemische Gemische (R,S) auch durch eine mit optisch-aktivem Adsorbens (R') (z. B. optisch-aktivem Quarz) gefüllte Säule schicken, wobei sich Adsorbate (R,R') und (S,R') als physikalische »Verbindungen« bilden. Als Diastereomere sind sie verschieden stabil und durchwandern deshalb die Säule unterschiedlich rasch (»chromatographische Racematspaltung«). Weitere Trennmethode für racemische Gemische (R,S) beruhen auf der unterschiedlich raschen Bildung von (R,R') und (S,R') aus (R,S) und (R') (»kinetische und biochemische Racematspaltung«, vgl. S. 454). Schließlich lässt sich in wenigen Fällen das auskristallisierte Racemat dann durch Kristallauslese trennen (»mechanische Racematspaltung«), wenn die intermolekularen Kräfte zwischen Enantiomeren gleicher Konfiguration größer als die zwischen Enantiomeren ungleicher Konfiguration sind, sodass beim Auskristallisieren des gelösten Racemats (R,S) grobe Gemische bzw. feine Konglomerate aus Kristallen bzw. Kristalliten der reinen Enantiomeren ($\cdots RRR \cdots$) und ($\cdots SSS \cdots$) entstehen. Häufig bilden sich allerdings beim Auskristallisieren der Racemate (R,S) – als Folge stärkerer intermolekularer Bindungen zwischen (R) und (S) – molekulare Mischkristalle (feste Racemate) ($\cdots RSRSR \cdots$) beider Enantiomeren. Die festen Racemate stellen Diastereomere zu den festen Konglomeraten dar und haben aus diesem Grunde andere Eigenschaften (Löslichkeiten, Schmelzpunkte) als letztere.

4.1.2 Diastereomerie

Bei Vorliegen von »Diastereomerie« (»geometrischer Isomerie«) unterscheiden sich isomere Moleküle bei gleichem Verknüpfungsprinzip ihrer Atome in der räumlichen (geometrischen) Anordnung von zwei oder mehr Atomen bzw. Atomgruppen an einem Atomzentrum bzw. einem Atomgerüst (vgl. S. 357). Diastereomere (geometrische Isomere) weisen also anders als die Enantiomeren (S. 443), welche gleiche geometrische Molekülgestalt (gleiche Atomabstände) und mithin gleiche skalare Eigenschaften besitzen, verschiedene innermolekulare Atomabstände auf. Als Folge hiervon verhalten sie sich auch in allen skalaren Eigenschaften unterschiedlich.

Ähnlich wie im Falle der Enantiomeren existieren im Falle der Diastereomeren Isomere, die hinsichtlich ihrer Isomerisierung unter Normalbedingungen stabil oder labil sind. Nachfolgend seien zunächst erstere (Konfigurationsisomere), dann letztere (Konformationsisomere) besprochen.

Isomere mit diastereomeren Konfigurationen

Ein wichtiger Spezialfall von Diastereomerie ist die *cis-trans*-Isomerie³⁶. Man beobachtet sie u. a. bei Komplexen Ea_2b_2 , bei ungesättigten Molekülen $abE=Eab$ oder bei cyclischen Verbindungen $abE\text{---}Eab$, in welchem ein Zentrum aus einem Atom E, einer starren, doppelt gebundenen Atomgruppe $E=E$ oder einem cyclischen Atomgerüst E_n mit zwei Paaren von Atomen oder Atomgruppen umgeben ist, wobei die Paare an benachbarten oder entgegengesetzten Ecken eines planaren – oder näherungsweise planaren – Vierecks *cis*- oder *trans*-ständig (*Z*- oder *E*-ständig)³⁶ angeordnet sind (ein Substituentenpaar kann auch ein Paar freier Elektronenpaare sein) (s. Abb. 10.77).

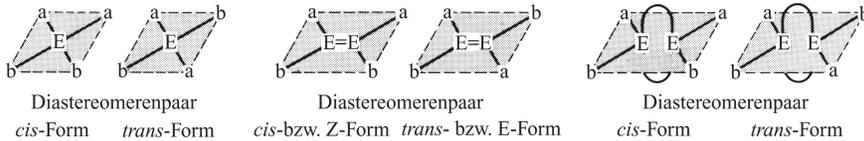


Abb. 10.77

Beispiele für *cis-trans*-isomere Komplexe bilden etwa *cis*- und *trans*-Diammindichlorplatin(II) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (S. 1582) oder *cis*- und *trans*-Diammindinitropalladium(II) $[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]$, Beispiele für *cis-trans*-isomere ungesättigte Verbindungen *cis*- und *trans*-1,2-Dichlorethylen $ClHC=CHCl$, *cis*- und *trans*-1,2-Di-tert-butyl-1,2-dimesityldisilen $tBuMes\ Si=SiMestBu$ (S. 1582) oder *cis*- und *trans*-Diazen $\dot{N}H=\dot{N}H$ (S. 781), Beispiele für *cis*- und *trans*-isomere cyclische Verbindungen *cis*- und *trans*-1,2-Dichlorcyclobutan $CH_2-CHCl-CHCl-CH_2$, *cis*- und *trans*-1,3-Dichlorcyclobutan $CH_2-CHCl-CH_2-CHCl$ oder *cis*- und *trans*-1-Ethyl-2,3-diphenylcyclotriphosphan $PPEt-PPh-PPh$.

Ähnlich wie von Komplexen Ea_2b_2 bzw. $E_2a_2b_2$ existieren auch von planar gebauten Molekülen Ea_2bc bzw. E_2a_2bc geometrische Isomere mit *cis*- und *trans*-ständigen Gruppen a, während planar-strukturierte Substanzen des Typs Ea_3b bzw. E_2a_3b naturgemäß keine Diastereomeren bilden und von planaren Verbindungen des Typs $Eabcd$ sogar drei stereoisomere Formen möglich sind, in welchen die Reste b, c und d der Reihe nach gegenüber von a lokalisiert sind (letztere Diastereomere stellen keine Beispiele der *cis-trans*-, sondern Beispiele eines anderen Falls von geometrischer Isomerie dar) (s. Abb. 10.78).

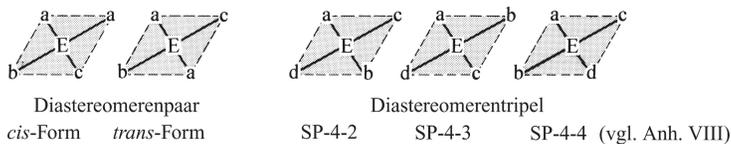


Abb. 10.78

Auch bei Komplexen mit höher als 4-fach koordinierten Zentralatomen treten geometrische Isomere (neben Spiegelbildisomeren) auf. Z. B. bilden oktaedrische Komplexe des Typs Ea_2b_4 bzw. Ea_3b_3 jeweils zwei Diastereomere mit *cis*- und *trans*-ständigen Gruppen a in ersterem sowie mer- und fac-ständigen Gruppen in letzterem Falle³⁶ (für Einzelheiten vgl. S. 1581). Die Zahl

³⁶ *cis* (lat.) = diesseits; *trans* (lat.) = jenseits; *Z* von zusammen; *E* von entgegengesetzt; *facies* (lat.) = Gesicht; *meridionalis* (lat.) = Nord-Süd-Richtung; *allos* (griech.) = anderer; *goni* (griech.) = Winkel; *syn* (griech.) = zusammen; *anti* (griech.) = gegenüber; *incline* (engl.) = Neigung; *peri* (pers.) = strebend; *gauche* (franz.) = schief; *eclipsed* (engl.) = verdeckt; *staggered* (engl.) = gestaffelt.

der geometrischen Isomeren hängt hierbei von der Koordinationszahl und der Koordinationsgeometrie des Komplexzentrums sowie von der Anzahl unterschiedlicher (ein- oder mehrzähliger) Liganden ab. Darüber hinaus wächst die Zahl möglicher Diastereomere naturgemäß mit der Zahl n der »diastereomeren« Isomeriezentren (bei *cis-trans*-isomeren Zentren auf 2^n).

Eine weitere Ursache der Diastereomerie kann die Anwesenheit mehrerer Chiralitätszentren sein (»Diastereo-Isomerie« im engeren Sinne). Einzelheiten hierzu wurden bereits auf S. 450 besprochen.

Außer Diastereomeren, die sich wie die Isomeren mit *cis-trans*-Ligandenanordnung oder mehreren Chiralitätszentren bei gleicher Koordinationsgeometrie der Isomeren durch die räumliche Verteilung unterschiedlicher Liganden unterscheiden, beobachtet man schließlich in seltenen Fällen auch geometrische Isomere mit unterschiedlicher Koordinationsgeometrie gleicher Liganden (Allogon-Isomerie³⁶). So können etwa Komplexe Ea_n mit der Koordinationszahl 4 bzw. 5 des Zentralelements tetraedrisch und quadratisch bzw. trigonal-bipyramidal und quadratisch-pyramidal strukturiert sein (s. Abb. 10.79).

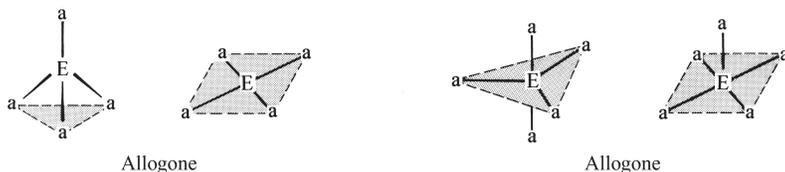


Abb. 10.79

Allogone Ea_4 mit vier gleichen, tetraedrisch oder quadratisch angeordneten Gruppen sind bisher unbekannt. Es existiert aber kristallines Bis(benzylidiphenylphosphan)-dibromonickel(II) $[\text{NiBr}_2(\text{PBzPh}_2)_2]$ in einer roten, diamagnetischen Form mit *trans*-konfiguriertem quadratisch-planarem Nickel und einer grünen, paramagnetischen Form mit tetraedrischem Nickel. Auch ist $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{PET}_3)_2]$ in fester Phase quadratisch, in der Lösungsphase tetraedrisch konfiguriert. Beispiele für Allogone Ea_5 mit fünf gleichen Gruppen a bietet Pentaphenylantimon SbPh_5 , das in Form von kristallinem $\text{SbPh}_5 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_{12}$ (C_6H_{12} = Cyclohexan) trigonal-bipyramidal, in solvensfreier Form quadratisch-pyramidal gebaut ist.

Isomere mit diastereomeren Konformationen

In der Regel sind die Aktivierungsbarrieren für eine *cis-trans*-Isomerisierung von Molekülen >E=E< durch Rotation der in einer Molekülebene angeordneten Teile >E um die zentrale EE -Doppelbindung so hoch, dass sich die betreffenden *cis-trans*-Isomeren wie etwa ClHC=CClH , RR'Si=SiRR' , FN=NF , RP=PR unter Normalbedingungen isolieren lassen. Diastereomere acyclischer Moleküle mit zentraler Doppelbindung stellen somit im Sinne des auf S. 357 Besprochenen Konfigurationsisomere dar. Demgegenüber kommen Molekülen >E-E< mit zentraler EE -Einfachbindung wie etwa $\text{ClH}_2\text{C-CClH}_2$, $\text{MeH}_2\text{Si-SiMeH}_2$, $\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, $\text{H}\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{O}}\text{H}$ kleine Aktivierungsbarrieren für den Übergang einer energetisch günstigen gestaffelten Rotationsstellung in die nächste gestaffelte Rotationsstellung zu (in der energiearmen gestaffelten (»staggered«) Stellung stehen die nach außen gerichteten Bindungen der zentralen Atome E auf »Lücke«, in der energiereicheren ekliptischen Stellung auf »Deckung«; vgl.³⁶ bezüglich der Bezeichnungen in Abb. 10.80).

Im Falle von Molekülen $\text{ab}_2\text{E-Eab}_2$ oder abcE-Eabc lassen sich deshalb meist keine Rotationsisomere (»Rotamere«) mit *gauche*- oder *trans*-Stellung der Gruppen a in Substanz isolieren (vgl. erste, dritte und fünfte Formel in obiger Reihe; Rotamere mit ekliptischer Anordnung der Substituenten – vgl. zweite und vierte Formel – veranschaulichen Rotationsübergangszustände).

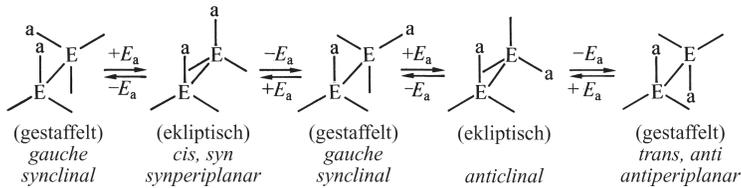


Abb. 10.80

Diastereomere Moleküle mit zentraler Einfachbindung stellen hiernach Konformationsisomere dar (Näheres vgl. S. 770).

Vergleichsweise einfach liegen die Verhältnisse diastereomerer Konformationen im Falle cyclischer Moleküle mit einem E_n -Ringgerüst (n = Zahl der Ringglieder), da dann die Konformationen der einzelnen Elementatome E nicht mehr unabhängig voneinander sind. Als Beispiel seien die Konformationen des Cyclohexans C_6H_{12} besprochen (vergleichbare Verhältnisse findet man für Cyclohexasilan Si_6H_{12} , S. 1084). Der energieärmste Zustand dieser Ringverbindung mit einer an einen »Sessel« erinnernden Konformation ist durch eine maximale Anzahl gestaffelter Bindungsanordnungen charakterisiert. Der »Sessel-Form« kommt hohe Symmetrie zu (Punktgruppe $D_{3d} \equiv S_{6v}$; vgl. S. 200): alle 6 Kohlenstoffatome sind äquivalent; ebenso bilden die 6 axial (in Richtung der Hauptachse) sowie die 6 äquatorial (horizontal zur Hauptachse) angeordneten Wasserstoffatome jeweils einen Atomsatz (in nachfolgendem Formelschema werden die beiden Wasserstoffatomsätze durch die Symbole H und h voneinander unterschieden). Ca. 21 kJ mol^{-1} energiereicher als die Sessel-Konformation ist die Twist-Konformation der Cyclohexane (D_2 -Symmetrie). Die zur Bildung der »Twist-Form« aus der Sessel-Form benötigte Aktivierungsenergie von ca. 40 kJ mol^{-1} genügt bei weitem nicht für eine Isolierung der beiden Konformeren unter Normalbedingungen; die Isomeren stehen demgemäß bei Raumtemperatur im Gleichgewicht, das zudem zu 99,9% auf der Seite der Sessel-Form liegt. Die Twist-Form vermag sich ihrerseits sehr leicht in andere Twist-Formen umzuwandeln (Aktivierungsbarriere: 6 kJ mol^{-1} ; Konformation der Übergangsstufe: »Wannen-Form« mit C_{2v} -Symmetrie). Auch können sich die Twist-Formen in zwei verschiedene Sessel-Formen zurückverwandeln (Aktivierungsenergie ca. 19 kJ mol^{-1}), die sich allerdings nur in der axialen bzw. äquatorialen Stellung der beiden Wasserstoffatomsätze H und h unterscheiden (s. Abb. 10.81).

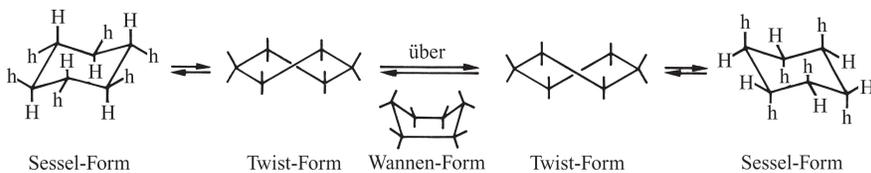


Abb. 10.81

Die beiden möglichen Sessel-Formen des Cyclohexans $C_6H_6H_6$ mit axial angeordneten Atomen h oder H und äquatorial angeordneten Atomen H oder h werden nach Ersatz eines Wasserstoffatoms durch einen Substituenten (z. B. Cl , CH_3) unterscheidbar: es sind nunmehr Sessel-Konformere mit einer axial bzw. äquatorial gebundenen Gruppe denkbar, die sich allerdings – wegen der kleinen Umwandlungsbarriere – wiederum nicht isolieren lassen (im Falle von Methylcyclohexan liegen ca. 90% $C_6H_{11}(CH_3)_{\text{äquatorial}}$ im Gleichgewicht mit ca. 10% $C_6H_{11}(CH_3)_{\text{axial}}$).

4.2 Stereochemische Dynamik

Während sich die Stereoisomerie (stereochemische Isomerie) mit Fragen des stereochemischen Baus und der physikalischen Eigenschaften konstitutionsgleicher Moleküle auseinandersetzt (S. 443), befasst sich die Stereodynamik (stereochemische Dynamik) mit den chemischen Eigenschaften der betreffenden Konfigurations- bzw. Konformationsisomeren, d. h. (i) mit dem stereochemischen Verlauf der Bildung sowie Umwandlung von Stereoisomeren und (ii) mit der Stereochemie hierbei auftretender Reaktionszwischenstufen und Übergangszuständen. Gute Kenntnisse der stereochemischen Dynamik sind unerlässlich für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen und die Planung »stereoselektiver« (»diastereoselektiver«, »enantioselektiver«) Synthesen, d. h. solcher Reaktionen, bei denen eines von zwei oder mehr möglichen stereoisomeren Produkten vor anderen bevorzugt gebildet wird (entsteht es ausschließlich, so spricht man von »stereospezifischen«, d. h. »diastereospezifischen«, »enantiospezifischen« Reaktionen).

Nachfolgend sei kurz auf »enantioselektive Reaktionen« sowie auf die »Stereochemie chemischer Reaktionen« eingegangen.

4.2.1 Enantioselektive Reaktionen

Sowohl in der makroskopischen Umwelt als auch mikroskopischen Molekülwelt der Lebewesen trifft man bei Wachstums- und anderen Prozessen auf die Erscheinung der Enantioselektivität. So winden sich etwa wachsende Schneckenhäuser fast ausschließlich im Uhrzeigersinn, wachsende Hopfenpflanzen einheitlich im Gegenuhrzeigersinn³⁷. Auch wird von den beiden spiegelbildlichen Formen des Alanins $^*CH(CH_3)(NH_2)(COOH)$ enantiospezifisch nur die rechtsdrehende (D)- bzw. nur die linksdrehende (L)-Form für das Körpereiwweiß aus achiralen Vorstufen gebildet. In analoger Weise sind die anderen rund 20 Aminosäuren $^*CHR(NH_2)(COOH)$ im Eiweiß einheitlich (L)-, die pflanzlichen und tierischen Zucker $C_nH_{2n}O_n$ einheitlich (D)-konfiguriert usw. Stereospezifität ist allerdings nicht nur charakteristisch für die Bildung, sondern auch für die Wirkung von Stoffen in biologischen Systemen (z. B. für deren Geschmack, Geruch, Nährwert, Giftigkeit usw.). So unterscheiden sich etwa die (D)-Formen der Aminosäuren $^*CHR(NH_2)(COOH)$ von den im Eiweiß vorkommenden süßen bis würzigen (L)-Formen durch ihren bitteren Geschmack (Verwendung von (L)-(+)-Glutaminsäure ($R = CH_2CH_2COOH$) als Geschmacksverstärker in Suppenkonzentraten). Auch besitzt von den beiden spiegelbildisomeren Aminosäuren Lysin ($R = CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$) nur die rechtsdrehende (L)-Form Nährwert für Mensch und Tier (bei Zugabe eines racemischen Lysin-Gemischs zum Maisfutter zwecks Nährwerterhöhung wird nur essentielles (L)-Lysin aufgenommen; (D)-Lysin, also die Hälfte des Futterzusatzes, verlässt den Tierkörper – in Ressourcen verschwendender und Umwelt belastender Weise – wieder unverändert). Unterschiedliche Folgen zeigen schließlich die enantiomeren Formen von Contergan (Thalidomid), bei dessen Einnahme die rechtsdrehende (R)-Form beruhigend wirkt, während die linksdrehende (S)-Form zu Mißbildungen der Nachkömmlinge führen kann.

Wie die wenigen Beispiele lehren, müssen »künstlich« für biologische Systeme synthetisierte Produkte (z. B. Nahrungs- sowie Futtermittelzusätze, Pharmaka, Schädlings- sowie Unkrautbekämpfungsmittel) in hohem Maße enantiomerenrein (»optisch rein«) sein, sofern man von ihnen maximale Wirkung in vorgegebenen Richtungen fordert. Zur Synthese optischer Antipoden verfährt man in der Regel so, dass man ein prochirales Zentrum (S. 447) geeigneter Edukte durch chemische Operationen in ein chirales Zentrum der gewünschten Produkte überführt. Arbeitet man hierbei unter achiralen Bedingungen, so bilden sich als Folge einer nicht-enantioselektiven Synthese Racemate, die dann nach den auf S. 449 besprochenen Methoden in optische Antipoden aufgespalten werden müssen. Da das gewünschte »richtige« Enantiomere nur zu 50 %

³⁷ Aus einer Speisekarte (1994) des Landgasthofs Haneis in Hermes (Frankenwald): »Hausgemachte, links gerollte Rindsroulade«.

im Racemat enthalten ist, und zudem für dessen Abtrennung chirale Hilfstoffe in meist äquivalenten Mengen benötigt werden (S. 449), ist dieses Verfahren aufwendig und gegebenenfalls unwirtschaftlich.

Wandelt man andererseits prochirale Edukte unter chiralen Bedingungen in Produkte um (asymmetrische oder enantioselektive Synthese), so kann die eingebrachte Links- oder Rechtsinformation zur bevorzugten Bildung eines von zwei Produkten führen³⁸. Chiraler Informationsträger ist etwa die chirale chemische und physikalische Umgebung, falls man prochirale Edukte in chiralen Solvenzien oder unter dem Einfluss polarisierten Lichts zu chiralen Produkten umsetzt. Der – noch in Dunkel gehüllte – Ursprung optischer Aktivität in Biosystemen geht möglicherweise auf eine derartige enantioselektive Photosynthese optisch aktiver Substanzen durch das von der Meeresoberfläche reflektierte und im Erdmagnetfeld zirkular-polarisierte Sonnenlicht zurück. Als chirale Informationsträger kommen des weiteren chirale Substituenten in den Reaktionspartnern der enantioselektiven Synthese in Betracht (vgl. die in Anm.³⁵ besprochene Chlorierung von 2-Chlorbutan sowie Anm.³⁹) oder auch chirale Reaktionskatalysatoren. Insbesondere letzteres Verfahren (asymmetrische oder enantioselektive Katalyse) arbeitet – falls ein optimal wirkender Katalysator aufgefunden wurde – sehr wirtschaftlich: die chirale Information wird vervielfacht, sodass – anders als bei den besprochenen Verfahren – nur geringe Mengen des (meist teuren) chiralen Informationsträgers benötigt werden.

In der Tat nutzen »natürliche« Biosysteme ausschließlich enantioselektive Katalysen, wobei Biokatalysatoren (»Enzyme«) in der Regel sogar enantiospezifisch arbeiten und die ausschließliche Bildung nur eines Antipoden bewirken. Als Beispiele »künstlich« durchgeführter enantioselektiver Katalysen sei die Hydrierung von Acetylaminoacrylsäure $\text{CH}_2=\text{C}(\text{NHAc})(\text{COOH})$ mit H_2 in Anwesenheit von Rhodium(I)-Komplexen als Hydrierungskatalysatoren genannt. Letztere tragen die chirale Information in geeigneten Phosphanliganden *Pabc und steuern – je nach Phosphantyp – die Hydrierung bevorzugt in Richtung von (R)- oder (S)-N-Acetylalanin * $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{NHAc})(\text{COOH})$ (optische Ausbeuten bis zu 98 %; vgl. hierzu Hydrierung von $\text{BrClC}=\text{O}$, Anm. 35. In analoger Weise wird die Aminosäure (L)-Dopa * $\text{CH}(\text{CH}_2\text{R})(\text{NH}_2)(\text{COOH})$ ($\text{R} = 3,4\text{-Dihydroxyphenyl}$), ein Pharmakon gegen die Schüttellähmung (Parkinson'sche Krankheit), optisch rein durch Hydrierung entsprechend substituierter Vorstufen in mehreren hundert Jahrestonnen gewonnen.

4.2.2 Stereochemie chemischer Reaktionen

Werden im Falle optisch aktiver Moleküle während einer chemischen Reaktion – d. h. einer Isomerisierung (S. 417), Dissoziation und Assoziation (S. 420) bzw. Substitution (S. 425) – Bindungen am Chiralitätszentrum getrennt und neu geknüpft, so kann dies entweder stereospezifisch unter Konfigurationserhalt (Retention) sowie Konfigurationsumkehr (Inversion) oder stereounspezifisch unter gleichzeitiger Konfigurationsumkehr und -erhaltung (Racemisierung) erfolgen (vgl. S. 439). Die optische Aktivität bleibt in ersteren beiden Fällen bestehen und geht

³⁸ Unter optischer Ausbeute (»optischer Reinheit«, »optischer Induktion«) versteht man den prozentualen Überschuss eines Enantiomeren über den racemischen Anteil hinaus, bezogen auf das – vielfach nur mit kleiner Reaktionsausbeute gebildete – Enantiomerenmisch als Ganzes. Bildet sich also (+)- und (–)-Enantiomeres in 30 %-iger Gesamtausbeute und beträgt das Enantiomerenverhältnis 80 : 20, so ist die optische Ausbeute des (+)-Enantiomeren 60 %.

³⁹ Häufig verlaufen katalytisch ausgelöste Aufbaureaktionen des Typs $(n+1) \text{CHR}=\text{CH}_2 \equiv \text{Kat} \rightarrow \text{Kat}-*\text{CHR}-\text{CH}_2 + n \text{CHR}=\text{CH}_2^* \rightarrow \text{Kat}-*\text{CHR}-\text{CH}_2(-*\text{CHR}-\text{CH}_2-)_n$ stereoselektiv (stereoreguläre Polymerisation). Die Polymeren enthalten dann – abhängig von den Reaktionsbedingungen – gleichartig (R)- oder (S)- konfigurierte C-Atome (»isotaktische Polymere«) oder alternierend (R)- und (S)-konfigurierte C-Atome (»syndiotaktische Polymere«). Die stereoirreguläre Polymerisation liefert demgegenüber statt »taktischen« so genannte »ataktische« bzw. »heterotaktische Polymere« mit ungeordnet konfigurierten C-Atomen. Taktische Polymere sind häufig gut zu Fasern verspinbar und weisen höhere Schmelzpunkte, Formbeständigkeiten, Wärmeleitfähigkeiten, Dichten, Unlöslichkeiten, Kristallisationsneigungen auf als die nicht verspinbaren, meist weichen bis gummiartigen ataktischen Polymeren. Das in der Natur gebildete Polyisopropen ($-\text{CH}_2-\text{CMe}=\text{CH}-\text{CH}_2-$) weist etwa je nach Herkunft all-*cis*-Konfiguration (»Kautschuk«) oder all-*trans*-Konfiguration (»Guttapercha«) auf. Ersteres Produkt ist ausgesprochen elastisch und findet in Autoreifen Verwendung. Letzteres Produkt ist weich, flexibel, plastisch verformbar.

in letzterem Falle teilweise bis vollständig verloren. Da der Mechanismus einer Umsetzung den stereochemischen Reaktionsablauf bestimmt, liefern umgekehrt Untersuchungen der Reaktionsstereochemie (z. B. Studien der Beziehung zwischen Substitutionsgeschwindigkeit und Änderungen der optischen Aktivität) wertvolle Einblicke in den Mechanismus der betreffenden Umsetzungen.

Es seien zunächst assoziativ-aktivierte nucleophile Substitutionen (S_N2 -Reaktionen) an tetraedrischen Zentren E von Substraten R_3EX als Beispiele betrachtet. Sie verlaufen im Sinne der Ausführungen auf S. 437 in der Regel stereospezifisch unter Inversion der R_3E -Gruppen. Ist E zugleich ein Chiralitätszentrum, setzt man also Substrate des Typs $abcEX$ wie $RR'HEX$ oder $RHDEX$ ein, dann stellt das Substitutionsprodukt – bei identischer ein- und austretender Gruppe ($Nu = X$) – ein Spiegelbildisomeres (Enantiomeres, optisches Isomeres) des Edukts dar. Sind die reagierenden Gruppen Nu und X unterschiedlich, so weisen die nicht reagierenden Gruppen a, b, c im Edukt und Produkt unterschiedliche Konfiguration auf. Die bei Substitutionen des Typs: $Nu^- + abcEX \rightarrow NuEcb + X^-$ anhand von Änderungen des optischen Drehwerts verfolgbare Konfigurationsumkehr ($Nu \neq X$) bzw. Racemisierung ($Nu = X$) deutet infolgedessen umgekehrt auf einen Inversionsmechanismus (auf Walden'sche Umkehr)³⁴. Ist hierbei das Nucleophil Nu radioaktiv, das Nucleofug $X = Nu$ nicht radioaktiv, dann verliert das Substrat seine optische Aktivität doppelt so rasch wie es radioaktiv wird.

Erfolgen andererseits S_N2 -Reaktionen stereospezifisch unter Retention (vgl. S. 437), dann kommt den Produkten die gleiche Konfiguration wie den Edukten zu. Allerdings stellt ein Konfigurationserhalt bei S_N2 -Reaktionen kein ausreichendes Kriterium für das Vorliegen eines Retentionsmechanismus dar. Bildet sich nämlich das Substitutionsendprodukt aus einem optisch aktiven Edukt durch zwei hintereinander geschaltete assoziativ-aktivierte nucleophile Substitutionen auf dem Wege über ein Substitutionszwischenprodukt, so bleibt die Substratkonfiguration insgesamt erhalten, falls beide Reaktionsschritte stereospezifisch unter Inversion des Substitutionszentrums ablaufen. Beispiele hierfür bieten etwa Substitutionen mit Nachbargruppenbetätigung (vgl. Lehrbücher der organischen Chemie) oder Substitutionen, die durch ein Hilfsnucleophil Y^- katalysiert sind: $R_3EX + Y^- + Nu^- \rightarrow R_3EY + X^- + Nu^- \rightarrow R_3ENu + X^- + Y^-$ (S. 436).

Dissoziativ-aktivierte nucleophile Substitutionen (S_N1 -Reaktionen) erfolgen an tetraedrischen Zentren E von Substraten R_3EX , wie besprochen (S. 439), mehr oder weniger stereounspezifisch unter Retention und Inversion der R_3E -Gruppen, wobei der Inversionsanteil meist größer als der Retentionsanteil ist. Dementsprechend fallen die Substitutionsprodukte meist als Racemate mit überschüssigen Anteilen an Inversionsprodukten an, sofern optisch aktive Edukte $abcEX$ eingesetzt wurden.

Im Grenzfall entstehen durch S_N1 -Reaktion stereospezifisch ausschließlich Inversionsprodukte. Bilden sich letztere – wie bei Vorliegen von Nachbargruppenbetätigung möglich – über zwei derartige S_N1 -Teilreaktionen, so erhält man stereospezifisch ausschließlich Retentionsprodukte. Die Beobachtung einer Racemisierung bei nucleophilen Substitutionen stellt übrigens kein hinreichendes Kriterium für einen S_N1 -Mechanismus dar, da racemische Produktgemische auch durch hintereinander geschaltete S_N2 -Reaktionen entstehen, falls optisch inaktive (spiegelsymmetrische) Zwischenprodukte durchlaufen werden.

Literatur zu Kapitel X

Molekülchemie

[1] Grundlagen

J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Truttman-Dickenson (Hrsg.): »*Comprehensive Inorganic Chemistry*«, Pergamon, Oxford 1973; G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, T. J. Meyer (Hrsg.): »*The Syntheses, Reactions and Applications of Coordination Compounds/From Biology to Nanotechnology*«, *Comprehensive Coord. Chem. I/II*, Pergamon, Oxford 1987/2004; *Compr. Organomet. Chem. I/II/III*: »*Syntheses, Reactions and Structures of Organometallic Compounds*« (vgl. Vorwort); F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann: »*Advanced Inorg. Chemistry*«, 6. Edition, Wiley, New York 1999; N. N. Greenwood, A. Earnshaw: »*Chemistry of the Elements*«, 2. Edition, Pergamon, Oxford 1998; R. Steudel: »*Chemie der Nichtmetalle*«, 2. Edition, deGruyter, Berlin 1998; Ch. Elschenbroich: »*Organometallchemie*«, 5. Edition, Teubner, Wiesbaden 2005; A. F. Wells: »*Structural inorganic chemistry*«, 5th Ed., Clarendon Press, Oxford 1984.

[2] Der räumliche Bau der Moleküle

R. J. Gillespie: »*Molecular Geometry*«, Van Nostrand Reinhold, London 1972; D. L. Kepert: »*Inorganic Stereochemistry*«, Springer, Berlin 1982; »*Coordination Numbers and Geometries*«, *Comprehensive Coord. Chem.* **1** (1987) 32–107; R. J. Gillespie, E. A. Robinson: »*Elektronendomänen und das VSEPR-Modell der Molekülgeometrie*«, *Angew. Chemie* **108** (1996) 539–560; *Int. Ed.* **35** (1996) 495; R. J. Gillespie: »*Improving our understanding of molecular geometry and the VSEPR model through the Ligand close packing model and the analysis of electron density distributions*«, *Coord. Chem. Rev.* **197** (2000) 51–69; M. Kaupp: »*Nicht-VSEPR-Strukturen und chemische Bindung in d⁰-Systemen*«, *Angew. Chem.* **113** (2001) 3642–3677, *Int. Ed.* **40** (2001) 3534; T. F. Fässler, A. Savin: »*Chemische Bindung anschaulich: die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion*«, *Chemie in unserer Zeit* **31** (1997) 110–120; G. S. McGrady, A. J. Downs: »*Molecules with hydride or alkyl ligands and including d⁰ transition metal clusters: problem cases for the simple VSEPR-model*«, *Coord. Chem. Rev.* **197** (2000) 95–124. R. Ahlrichs: »*Gillespie- und Pauling Modell – ein Vergleich*«, *Chemie in unserer Zeit* **14** (1980) 18–24; G. Bonhadiv, B. Bourisson: »*Unusual geometries in main group chemistry*«, *Chem. Soc. Rev.* **33** (2004) 210–217; R. J. Gillespie, E. A. Robinson: »*Models of molecular geometry*«, *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 396–407; R. Gillespie, B. Silvi: »*The octet rule and hypervalence: two misunderstood concepts*«, *Coord. Chem. Rev.* **233/234** (2002) 53–62.

[3] Molekülcluster aus Hauptgruppenelementen

M. Driess, H. Nöth (Hrsg.): »*Molecular Clusters of the Main Group Elements*«, Wiley-VCH, Weinheim 2004; T. F. Fässler: »*Elementpolyeder als Bausteine in der Chemie*«, *Angew. Chem.* **113** (2001) 4289–4293; *Int. Ed.* **40** (2001) 4161.

Bindungsmodelle der Moleküle

[4] Atomorbitale

H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball: »*Quantum Chemistry*«, Wiley, London 1960; J. W. Linnett: »*Wave Mechanics and Valency*«, Wiley, New York 1960; J. C. Slater: »*Quantum Theory of Atomic Structure*«, McGraw-Hill, New York 1960; L. Harris, A. L. Loeb: »*Einführung in die Wellenmechanik*«, McGraw-Hill, New York 1963; R. M. Hochstrasser: »*Das Verhalten von Elektronen in Atomen*«, Benjamin, New York 1964; C. J. Ballhausen, H. B. Gray: »*Molecular Orbital Theory*«, Benjamin, New York 1965; M. W. Hanna: »*Quantenmechanik in der Chemie*«, Steinkopff, Darmstadt 1975; H. Preuss: »*Quantenchemie für Chemiker*«, Verlag Chemie, Weinheim 1972; L. Pauling, (Übersetzer: H. Noller): »*Die Natur der chemischen Bindung*«, Verlag Chemie, Weinheim 1968; E. Heilbronner, H. Bock: »*Das HMO-Modell und seine Anwendung*«, 3 Bände, Verlag Chemie, Weinheim 1968–70; F. L. Pilar: »*Elementary Quantum Chemistry*«, McGraw Hill, New York 1968; C. A. Coulson (Übersetzer: F. Wille): »*Die chemische Bindung*«, Hirzel, Stuttgart 1969; R. MacWeeny: »*Coulson's Valence*«, University Press, Oxford 1979; J. M. Anderson: »*Introduction to Quantum Chemistry*«, Benjamin, New York 1969; W. M. Tatewski: »*Quantenmechanik und Theorie des Molekülbaus*«, Verlag Chemie, Weinheim 1969; P. W. Atkins: »*Molecular Quantum Mechanics*«, 2 Bände, Clarendon Press, Oxford 1970; H. F. Schäfer: »*The Electronic Structure of Atoms and Molecules*«, Addison-Wesley, Reading 1972; H. B. Gray (Übersetzer: E. Riedel): »*Elektronen und chemische Bindung*«, de Gruyter, Berlin 1973;

J. Barrett (Übersetzer: M. Ziegler): »Die Struktur der Atome und Moleküle«, Verlag Chemie, Weinheim 1973; I. N. Levine: »Quantum Chemistry«, Allyn and Bacon, Boston 1975; W. Kutzelnigg: »Einführung in die Theoretische Chemie«, Band I (Quantenmechanische Grundlagen) und Band II (Die chemische Bindung) Verlag Chemie, Weinheim 1975/1978; Z. B. Maksic (Hrsg.): »Theoretical Models of Chemical Bonding«, Springer, Berlin 1990; T. M. Klapötke, A. Schulz: »Quantenmechanische Methoden in der Hauptgruppenchemie«, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 1996; F. Fässler, A. Savin: »Chemische Bindung anschaulich: die Elektronenlokalisierungs-Funktion«, Chemie in unserer Zeit **31** (1997) 110–120; P. Pyykkö: »Strong Closed-Shell Interactions in Inorganic Chemistry«, Chem. Rev. **97** (1997) 557–636; F. A. Cotton, D. G. Noyes: »The Whole Story of the Two Electron Bond with the δ Bond as a Paradigm«, Acc. Chem. Res. **33** (2000) 483–490; R. v. Schleyer (Hrsg.): »Delocalisation – Pi and Sigma«, Chem. Rev. **205** (2005) 3433–3947.

[5] Relativistische Effekte

P. Pyykkö: »Relativistic Quantum Chemistry«, Adv. Quantum Chem. **11** (1978) 353–409; »Relativistic Effects in Structural Chemistry«, Chem. Rev. **88** (1988) 563–594; P. Pyykkö, J.-P. Desclaux: »Relativity and the Periodic System of Elements«, Acc. Chem. Res. **12** (1979) 276–281; G. L. Mali (Hrsg.): »Relativistic Effects in Atoms, Molecules, and Solids«, Plenum Press, New York 1983; P. Pyykkö: »Relativistic Theory of Atoms and Molecules«, 2 Bände, Springer, Berlin 1986 und 1993.

Reaktionsmechanismen der Moleküle

[6] Mechanismus chemischer Reaktionen

A. A. Frost, R. G. Pearson: »Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen«, Verlag Chemie, Weinheim 1964; J. O. Edwards: »Inorganic Reaction Mechanisms« Benjamin, New York 1964; F. Basolo, R. G. Pearson: »Mechanisms of Inorganic Reactions«, Wiley, New York 1967; D. Benson: »Mechanisms of Inorganic Reactions in Solution«, McGraw-Hill, New York 1969; H. Taube: »Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution«, Academic Press, New York 1970; M. L. Tobe: »Reaktionsmechanismen der Anorganischen Chemie«, Verlag Chemie, Weinheim 1976; D. S. Matteson: »Organometallic Reaction Mechanisms of the Nontransition Elements«, Academic Press, New York 1974; S. Wieghardt: »Elektronentransfer bei Übergangsmetallkomplexen«, Chemie in unserer Zeit **13** (1979) 118–125; R. van Eldik (Hrsg.): »Inorganic and Bioinorganic Mechanisms«, Chem. Rev. **205** (2005) 1917–2722; R. van Eldik, C. D. Hubbard (Hrsg.): »Inorganic Reaction Mechanisms«, Adv. Inorg. Chem. **54** (2003) 1–461.

[7] Erhaltung der Orbitalsymmetrie

R. B. Woodward, R. Hoffmann: »Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie«, Verlag Chemie, Weinheim 1970; R. G. Pearson: »Symmetry Rules for Chemical Reactions: Orbital Topology and Elementary Processes«, Wiley, New York 1976; P. Wieland, H. Kaufmann: »Die Woodward-Hoffmann-Regeln: Einführung und Handhabung«, Birkhäuser Verlag, Basel 1972; N. T. Anh (Übersetzer H.-J. Hansen, H. Heimgartner): »Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung«, Verlag Chemie, Weinheim 1972; G. B. Gill, M. R. Willis: »Pericyclic Reactions«, Chapman and Hall, London 1974; K. Fukui: »Grenzorbitale – ihre Bedeutung bei chemischen Reaktionen«, Angew. Chem. **94** (1982) 852–861; Int. Ed. **21** (1982) 801.

Stereochemie der Moleküle

[8] Überblick, Stereoisomerie

E. L. Eliel: »Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen«, Verlag Chemie, Weinheim 1966; »Stereochemistry of Carbon Compounds«, McGraw-Hill, New York 1962; »Grundlagen der Stereochemie«, Birkhäuser Verlag, Basel, Stuttgart 1972; »Die Entwicklung der Stereochemie seit Le Bel und van't Hoff«, Chemie in unserer Zeit, **8** (1974) 148–158; H. Brunner, »Stereochemie quadratisch-pyramidaler Verbindungen«, Chemie in unserer Zeit, **11** (1977) 157–164; »Asymmetrische Katalyse mit Rhodium-Phosphan-Komplexen«, Chemie in unserer Zeit, **14** (1980) 177–183; »Rechts oder links – das ist hier die Frage«, Schriftenreihe Fonds der Chem. Industrie, **22** (1984) 11–17; »Enantioselective Catalysis with Transition Metal Complexes«, J. Organomet. Chem. **300** (1986) 39–56; E. Ruch: »Chirale Derivate achiraler Moleküle: Standardklassen und das Problem der Rechts-Links-Klassifizierung«, Angew. Chem. **89** (1977) 67–75; Int. Ed. **16** (1977) 65; Ch. Reichardt: »Optische Aktivität und Molekülsymmetrie«, Chemie in unserer Zeit **4** (1970) 188–193; G. Quinkert, H. Stark: »Stereo-selektive Synthese enantiomerenreiner Naturstoffe – Beispiel Östron«, Angew. Chem. **95** (1983) 651–669; Int. Ed. **22** (1983) 651.