

Ordnungsprinzipien in der Chemie

Wie schafft man Ordnung in der Chemie bezüglich

- Stöchiometrische Zusammensetzung von Verbindungen
- Struktur
- Reaktivität

Isolobalanalogie

- Zerlegung von Molekülen in Fragmente
- Analyse der Bindungseigenschaften der Fragmente im Grenzoritalbereich
- Klassifizierung von Fragmenten anhand ihrer „lobalen“ Eigenschaften
- Vorhersage von Molekülen als Kombinationen geeigneter Fragmente

Die Isolobalanalogie



Roald Hoffmann

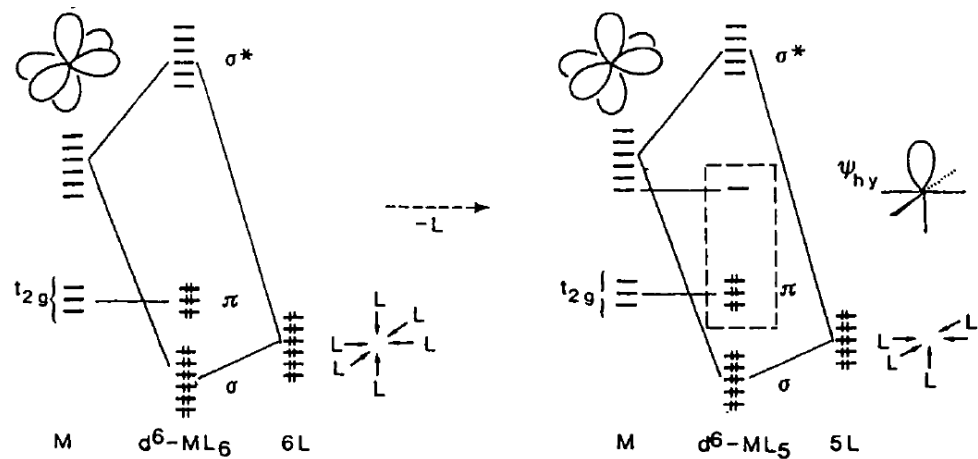
Nobelpreis 1981

Angew. Chem. 94 (1982) 725.

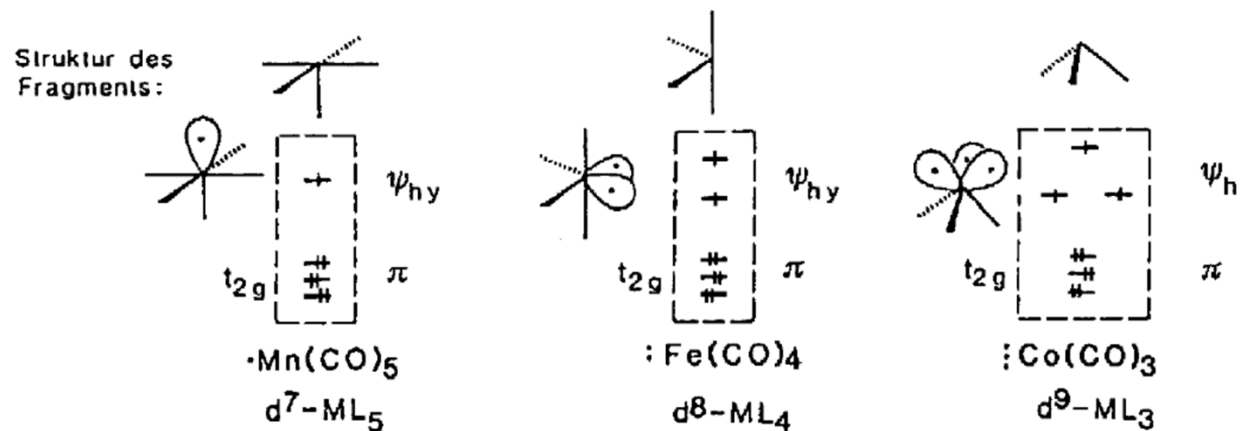
Zwei Fragmente sind isolobal, wenn

- Anzahl,
 - Symmetrieeigenschaften,
 - Energie,
 - räumliche Gestalt der Grenzorbitale sowie
 - die Zahl der Elektronen darin
- ähnlich sind.

Ausgehend von oktaedrischen ML_6 mit 18 VE, z.B. $Cr(CO)_6$

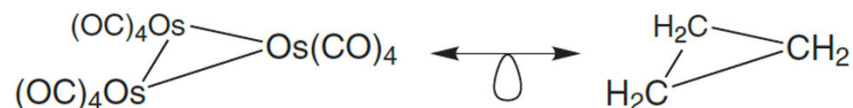
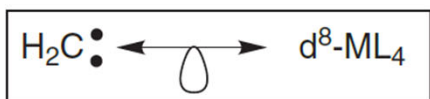
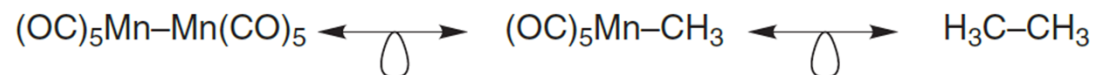
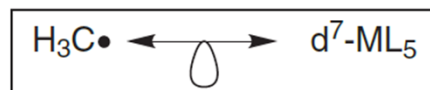


Die Isolobalanalogie

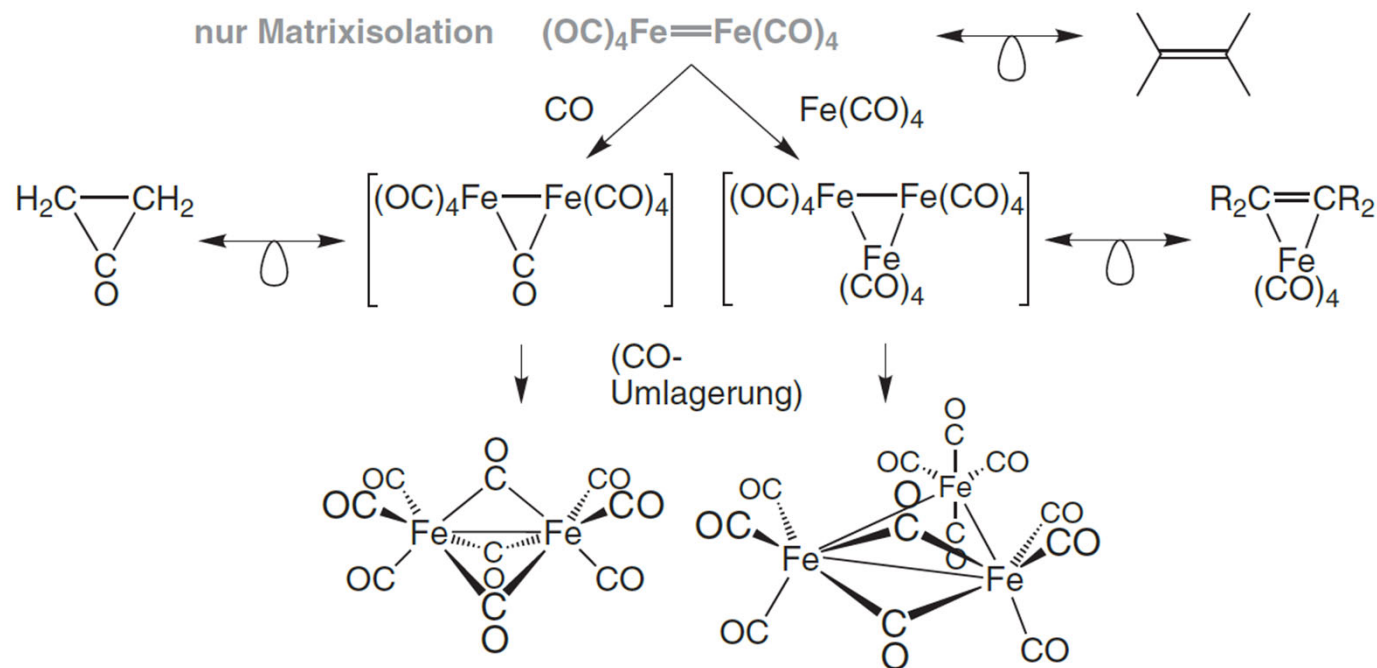


organisches Fragment	Übergangsmetall-fragment	Beispiel
$\text{H}_3\text{C}\cdot$	$d^7\text{-ML}_5$	$(\text{OC})_5\text{Mn}\cdot$
$\text{H}_2\text{C}:$	$d^8\text{-ML}_4$	$(\text{OC})_4\text{Fe}:$
$\text{HC}:$	$d^9\text{-ML}_3$	$(\text{OC})_3\text{Co}:$

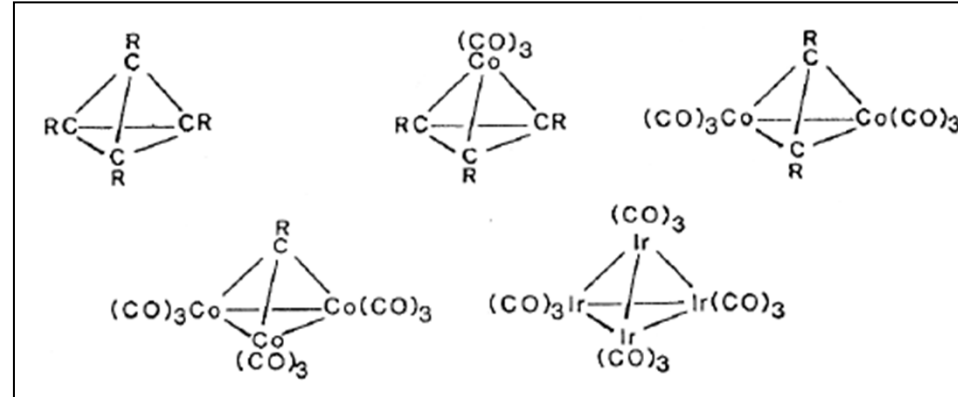
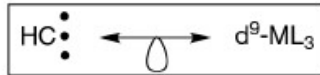
Die Isolobalanalogie - Kombination isolobaler Fragmente



Achtung: Keine Garantie für Existenz von Fragment-Kombinationen:



Die Isolobalanalogie - weitere Beispiele



Die Wade-Regeln → nützliches Ordnungsprinzip

B-H: 2 Elektronen

H: 1 Elektron

Ladung berücksichtigen!

für einen Cluster mit n Ecken:

n+1 Gerüstelektronenpaare → closo

n+2 Gerüstelektronenpaare → nido

n+3 Gerüstelektronenpaare → arachno

abnehmender e-Mangel
zunehmende Öffnung



Die Wade-Regeln: nützliches Ordnungsprinzip

für einen Cluster mit n Ecken:

$n+1$ Gerüstelektronenpaare \rightarrow closo

$n+2$ Gerüstelektronenpaare \rightarrow nido

$n+3$ Gerüstelektronenpaare \rightarrow arachno

B-H: 2 Elektronen

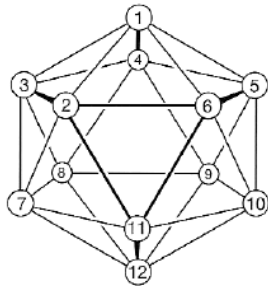
H: 1 Elektron

ggf. Ladung berücksichtigen!

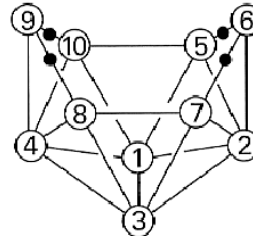
○ : B-H

● : μ -H

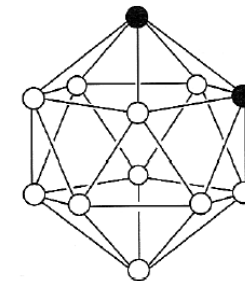
● : C-H



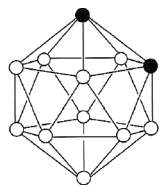
$B_{12}H_{12}^{2-}$



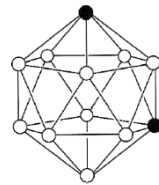
$B_{10}H_{14}$



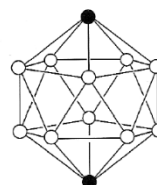
1,2- $C_2B_{10}H_{12}$



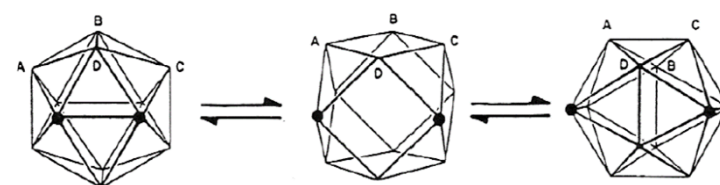
ortho



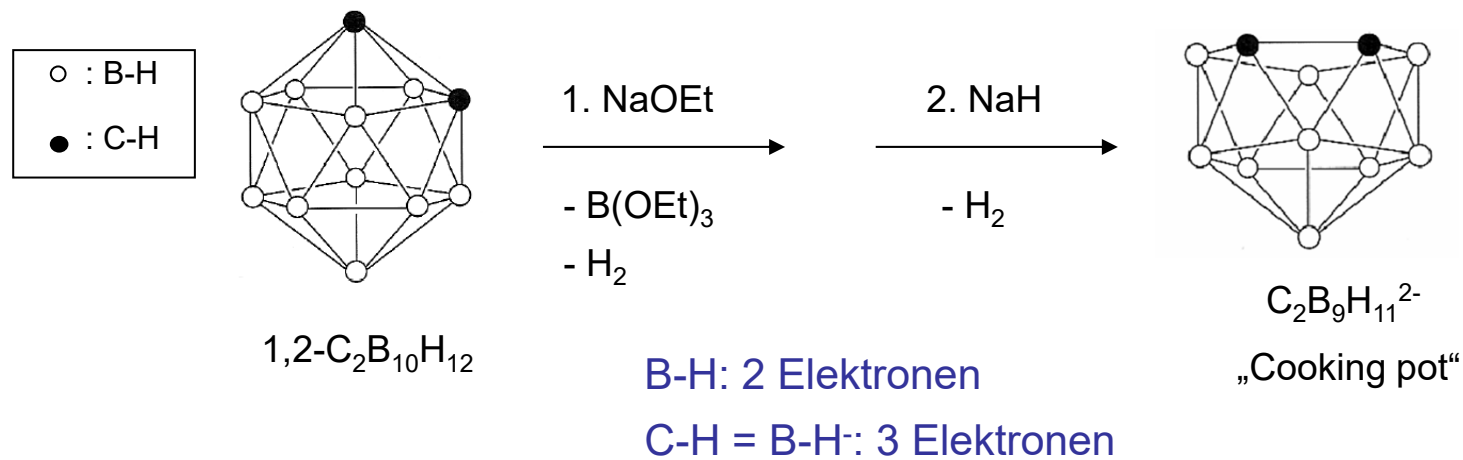
meta



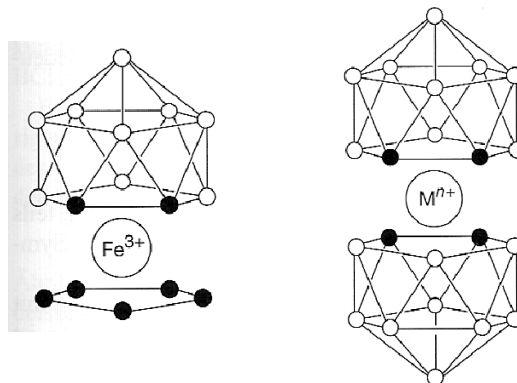
para



Clusterabbau von Carboranen

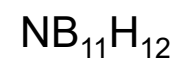
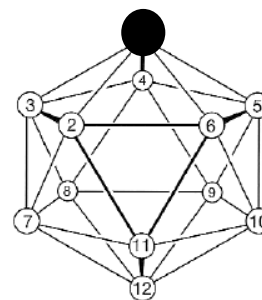
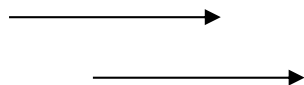
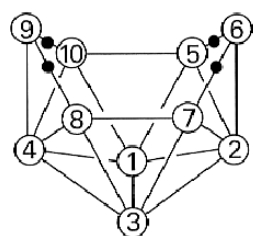


10 B-H: 20 El.
 2 C-H: 6 El.
 Σ : 26 El. = 13 EP
 13 EP/12 Ecken: $n+1$
 \rightarrow closo



Einbau von Stickstoff-Atomen in Boran-Cluster: Azaborane

N-H als Clusterecke, Nitren:



○ : B-H

● : μ -H

● : N-H

Im Jahr 2009 wurde die Synthese und strukturelle Charakterisierung der Verbindung $[\{\text{GaAr}\}_4\{\text{Ga}(\text{NHC})\}_2]$ publiziert.

(Ar = Mesityl, NHC = N-heterocyclisches Carben).

Analysieren Sie die Bindungsverhältnisse mit Hilfe der Wade-Regeln und schlagen Sie eine Struktur für die Verbindung vor.