

# Ordnungsprinzipien in der Chemie

---

## Wie schafft man Ordnung in der Chemie bezüglich

- Stöchiometrische Zusammensetzung von Verbindungen
- Struktur
- Reaktivität

## Isolobal analogie

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

## Die Isolobalanalogie



Roald Hoffmann

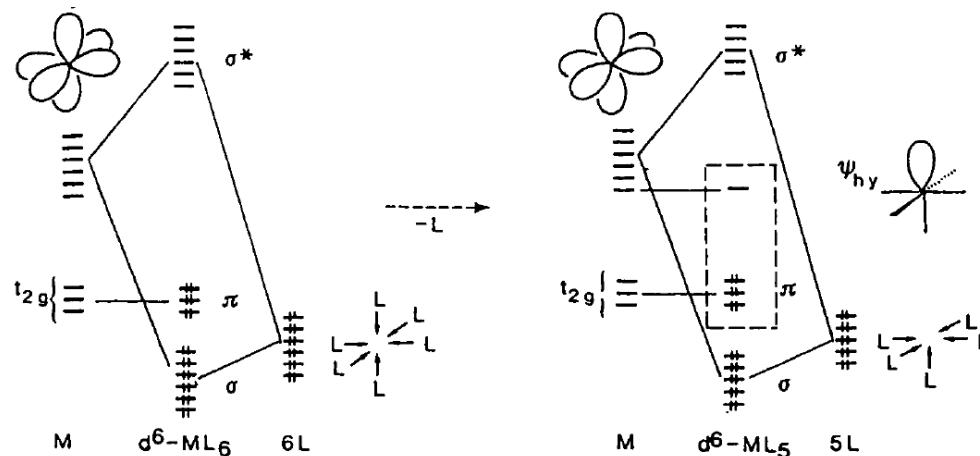
Nobelpreis 1981

Angew. Chem. 94 (1982) 725.

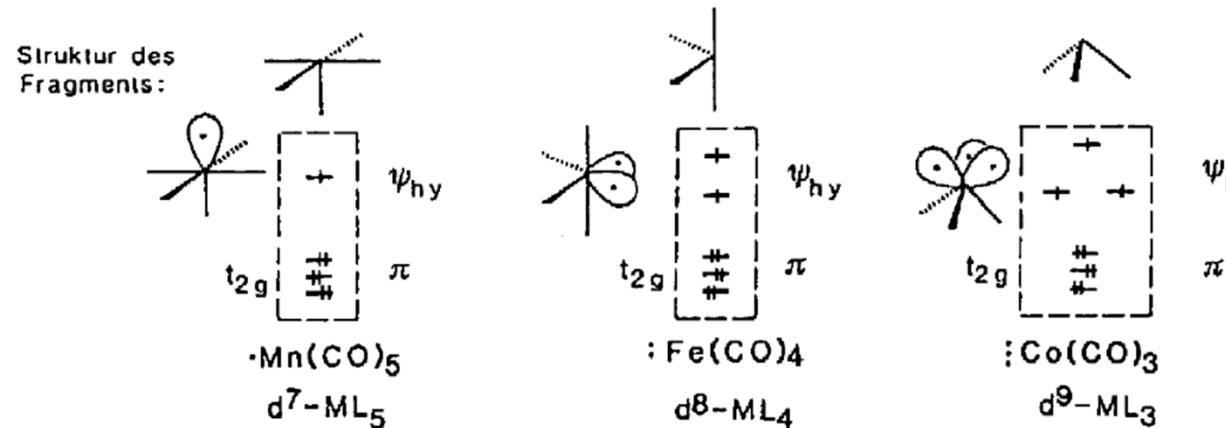
Zwei Fragmente sind isolobal, wenn

- 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.  $Cr(CO)_6$

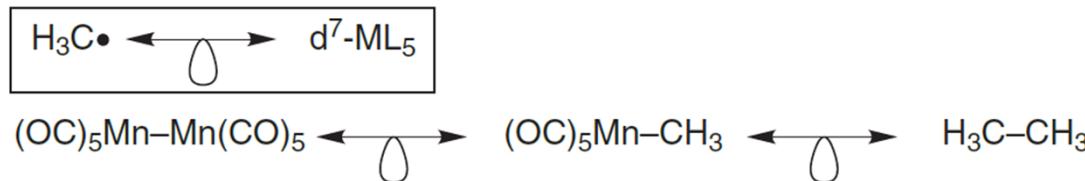


## Die Isolobalanalogie

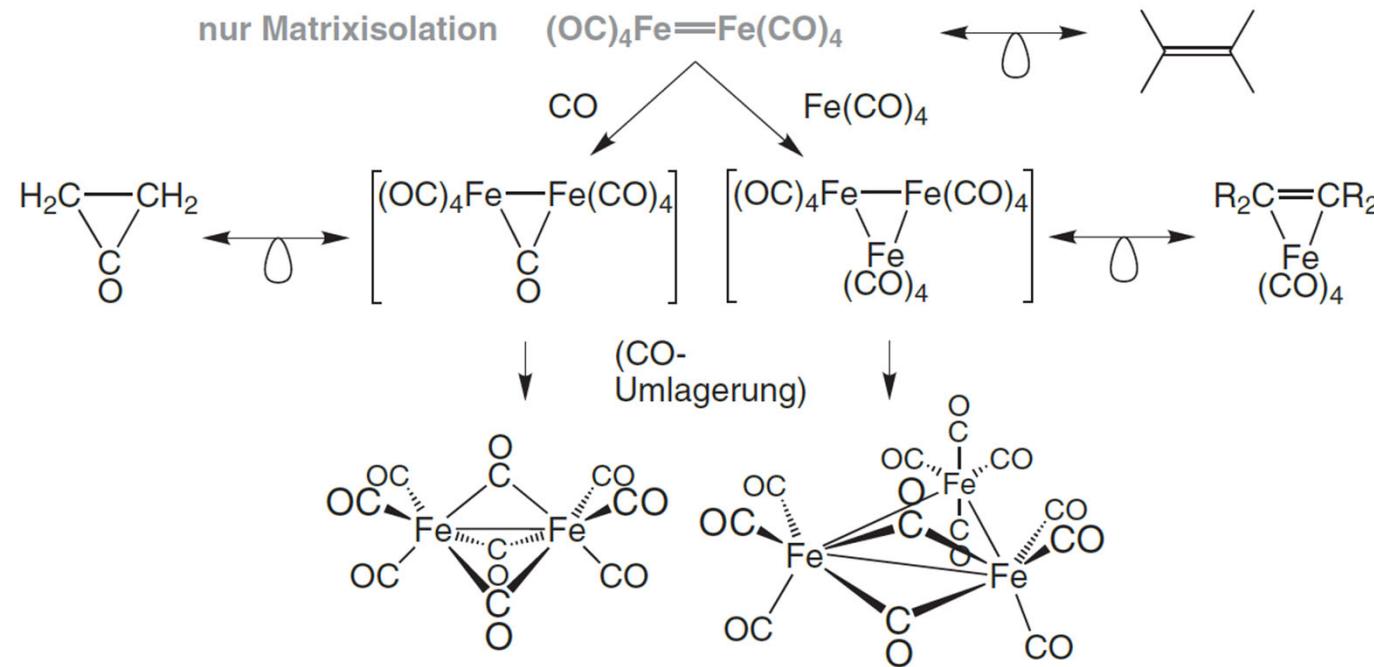


organisches Fragment	Übergangsmetall-fragment	Beispiel
$\text{H}_3\text{C}\cdot$	$\text{d}^7\text{-ML}_5$	$(\text{OC})_5\text{Mn}\cdot$
$\text{H}_2\text{C}\colon$	$\text{d}^8\text{-ML}_4$	$(\text{OC})_4\text{Fe}\colon$
$\text{HC}\colon$	$\text{d}^9\text{-ML}_3$	$(\text{OC})_3\text{Co}\colon$

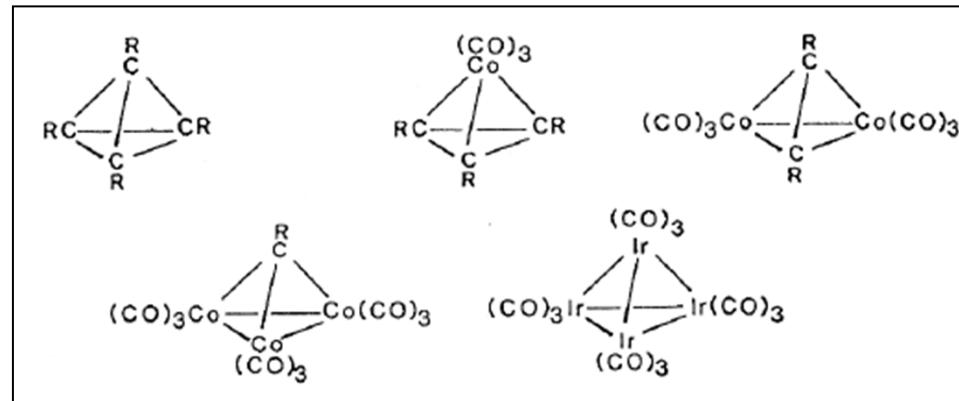
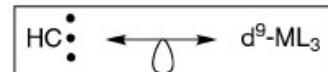
## Die Isolobalanalogie - Kombination isolobaler Fragmente



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

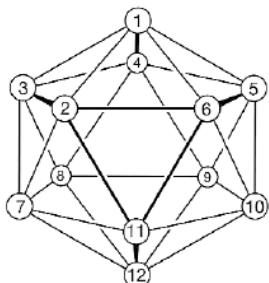
$n+3$  Gerüstelektronenpaare  $\rightarrow$  arachno

B-H: 2 Elektronen

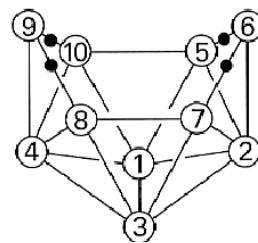
H: 1 Elektron

ggf. Ladung berücksichtigen!

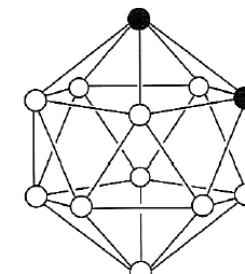
- : B-H
- :  $\mu$ -H
- : C-H



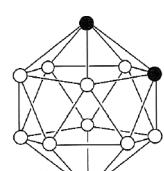
$B_{12}H_{12}^{2-}$



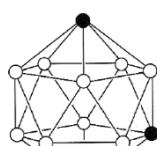
$B_{10}H_{14}$



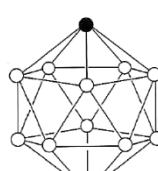
$1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$



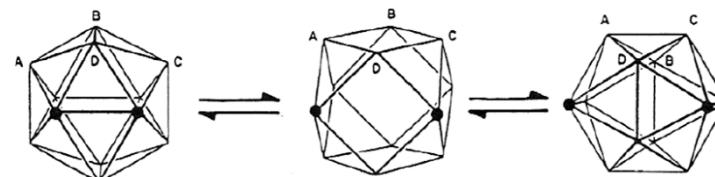
ortho



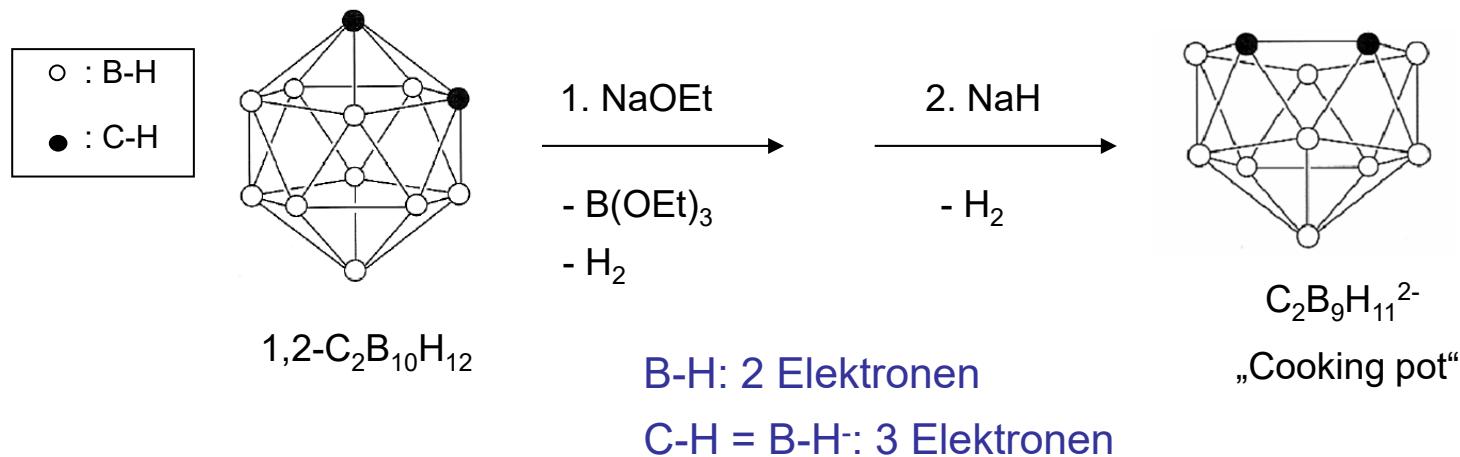
meta



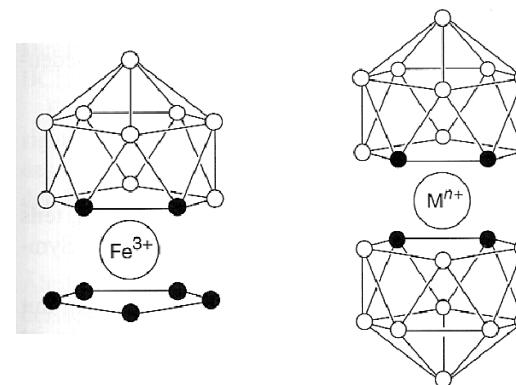
para



## Clusterabbau von Carboranen

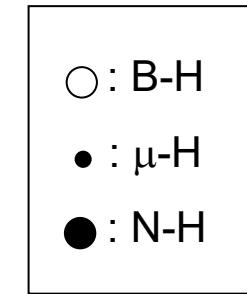
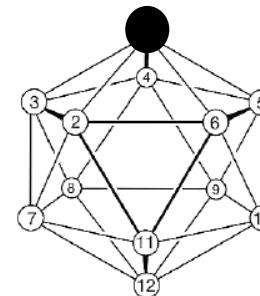
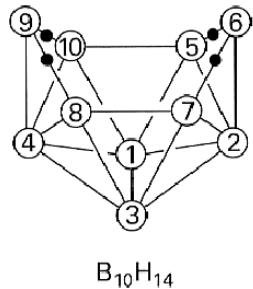


10 B-H: 20 El.  
 2 C-H: 6 El.  
 $\Sigma$ : 26 El. = 13 EP  
 13 EP/12 Ecken:  $n+1$   
 → closo



## Einbau von Stickstoff-Atomen in Boran-Cluster: Azaborane

N-H als Clusterecke, Nitren:



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