

Betrachtungen zu den Kristallstrukturen von Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexen

VON C. K. PROUT UND J. D. WRIGHT[*]

Die theoretische Deutung der Bildung von Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexen als Folge von „Charge-transfer“-Wechselwirkungen hat zu vielen Strukturuntersuchungen an solchen Molekülkomplexen angeregt.

Nach den am Elektronenübergang beteiligten Orbitalen lassen sich drei Klassen von Komplexen unterscheiden: In σ - σ -Komplexen werden mit zunehmendem Elektronenübergang die intermolekularen Bindungen kürzer, die intramolekularen Bindungen aber länger; die relative Anordnung der Komponenten entspricht der Überlagerung der Donor- und Acceptormoleküle in Richtung „bevorzugter Polarisierbarkeit“. Die intermolekularen Bindungsabstände in σ - π -Komplexen zeigen ganz ähnliche Zusammenhänge, während die axiale Orientierung in Benzol-Halogen-Komplexen wahrscheinlich als Kompromiß zwischen Orbitalüberlappung und Energiefaktoren aufzufassen ist. In π - π -Komplexen sind ebene Donor- und Acceptormoleküle abwechselnd übereinander gestapelt, wobei es drei charakteristische Variationen gibt. Ein Zusammenhang zwischen den Abständen der Molekülebenen innerhalb der Stapel und den Charge-transfer-Eigenschaften läßt sich kaum angeben. Die gegenseitige Orientierung der übereinander gestapelten Donor- und Acceptormoleküle wird sowohl durch den Elektronenübergang als auch durch Wechselwirkungen zwischen Dipolen und induzierten Dipolen bestimmt. Charge-transfer-Einflüsse sind am größten, wenn die aromatischen Ringe der Komplexkomponenten um einen halben Ringdurchmesser gegeneinander versetzt sind, hingegen erreicht die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ein Maximum, wenn z.B. eine polare Bindung eines Moleküls mit einem polarisierbaren Bereich eines anderen überlappt. Diese Effekte werden im Kristall durch Dispersionskräfte und Packungseinflüsse modifiziert. Eine befriedigende theoretische Behandlung dieser komplizierten Wechselwirkungen ist zur Zeit nicht möglich.

1. Einleitung

Molekülkomplexe entstehen durch definierte stöchiometrische Zusammenlagerung von Molekülen mit abgeschlossenen Elektronenstrukturen. Sie sind stabiler als Assoziate mit gewöhnlicher van-der-Waals-Wechselwirkung und bilden sich häufig, wenn Moleküle mit niedrigem Ionisierungspotential mit solchen großer Elektronenaffinität in Wechselwirkung treten. Die Komplexe sind am fast gesetzmäßigen Auftreten neuer – intensiver und breiter – Absorptionsbanden im Bereich des sichtbaren und ultravioletten Spektrums zu erkennen, wobei im allgemeinen gleichzeitig eine Veränderung der von Elektronenübergängen in den Komponenten herrührenden Spektralbanden beobachtet wird. Auch in Phasendiagrammen läßt sich die Verbindungsbildung verfolgen. Alle Molekülkomplexe haben kleine Bildungswärmen und definierte Bildungskonstanten, die z. B. spektrophotometrisch, aber auch mit anderen Methoden bestimmt werden können; ihre Dipolmomente und Halbleitereigenschaften sind von denen der Komponenten verschieden. Bei den

Komplexen beobachtet man oft eine beträchtliche Anisotropie der Lichtabsorption, der Halbleitercharakteristiken, der Kompressibilität und anderer physikalischer Eigenschaften. Die experimentellen Befunde erhielten 1952 durch Mulliken^[1], der das Entstehen solcher Komplexe auf Wechselwirkungen zwischen Elektronendonoren und -acceptoren zurückführte, eine theoretische Basis.

In Mullikens Theorie werden die Wellenfunktionen für den Elektronen-Grundzustand der Komplexe als Kombination einer nichtbindenden Wellenfunktion ψ_0 mit einer oder mehreren „dativ bindenden“ Funktionen ψ_1 , ψ_2 usw. beschrieben. Die nichtbindende Funktion enthält die Elektronenenergie der Komponenten sowie Terme für Dipol-Wechselwirkungen, Dispersionskräfte, Wasserstoff-Brückenbindungen und andere intermolekulare Kräfte. Die Funktionen dativer Bindung stellen Zustände dar, bei denen Elektronen vom Donor- zum Acceptormolekül übergegangen sind, wodurch elektrostatische Wechselwirkungen auftreten und auch schwache kovalente Verknüpfungen zwischen den entstehenden Radikationen gebildet werden. Für den Grundzustand ergibt sich eine neue Wellenfunktion ψ_N

$$\psi_N = a\psi_0 + b\psi_1 + c\psi_2 + \dots \quad (1)$$

(mit den Koeffizienten $a > b > c$), die einem stabileren Zustand entspricht als er jeder der an der Wellenfunktion beteiligten Komponenten zugeordnet werden kann. Auch angeregte Zustände mit im wesentlichen dativer Struktur lassen sich in dieser Form darstellen, wobei die Koeffizienten zur Verstärkung des dativen Bindungscharakters verändert werden.

[1] R. S. Mulliken, J. Amer. chem. Soc. 74, 811 (1952).

[*] Dr. C. K. Prout
Chemical Crystallography Laboratory, Oxford University
South Parks Road
Oxford (England)
Dr. J. D. Wright
Department of Chemistry, University of Kent
Canterbury (England)

Dieser Ansatz schuf unmittelbar die theoretische Voraussetzung zur Interpretation von spektroskopischen Daten und Bildungskonstanten und löste eine Erforschung der magnetischen und Halbleiter-Eigenschaften von Molekülkomplexen aus. Durch die Voraussagen über die zur Optimierung der „Charge-transfer“-Wechselwirkungen notwendigen relativen Vorzugsorientierungen von Donor- und Acceptor-molekülen angeregt, wurden eingehende Strukturuntersuchungen durchgeführt. Für optimale Wechselwirkung muß die relative Orientierung zweier beteiligter Moleküle eine maximale Überlappung der aufgefüllten Donororbitale mit den leeren Orbitalen des Acceptors ermöglichen: Mullikensches Prinzip von „Überlappung und Orientierung“ [2]. Dieses Prinzip ist bisher durch gezielte Kristallstrukturuntersuchungen weder gestützt noch widerlegt worden. Es handelt sich um ein theoretisches Prinzip idealisierter Systeme, in welchen außer den bei Elektronenübergängen auftretenden keine weiteren intermolekularen Kräfte wirken sollen. Folgende Fragen lassen sich durch eingehende Strukturuntersuchungen beantworten:

- Welche Faktoren beeinflussen die relative Orientierung der Moleküle in kristallinen Donor-Acceptor-Komplexen?
- Welche dieser Faktoren haben den größten Einfluß auf die Orientierung in speziellen Komplexen?
- Gibt es strukturelle Hinweise auf den Zusammenhang von Größe und Bedeutung der Charge-transfer-Kräfte im Kristall und den Donor-Acceptor-Eigenschaften der molekularen Komponenten?

Im Hinblick auf die an den Elektronenübergängen beteiligten Orbitale gestattet schließlich die Mullikensche Theorie eine einfache Klassifizierung der Molekülkomplexe [3]. In der vorliegenden Übersicht wird eine vereinfachte Einteilung in drei Haupttypen vorgenommen, die je nach der Beteiligung von nur σ -Orbitalen, σ - und π -Orbitalen oder ausschließlich π -Orbitalen an den Elektronenübergängen als σ - σ -, σ - π - und π - π -Komplexe bezeichnet werden. Als Beispiele seien genannt:

σ -Donoren: Aliphatische Amine, Dioxan, Dithian, Aceton usw.

σ -Acceptoren: Halogene, Oxalylhalogenide, BF_3 usw.

π -Donoren: Aromatische Kohlenwasserstoffe, Metall-Komplexe mit aromatischen Liganden wie 8-Hydroxychinolate und Porphyrine.

π -Acceptoren: Aromatische oder einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit elektrophilen Substituenten, z. B. 1,2,4,5-Tetracyanbenzol, 1,3,5-Trinitrobenzol und Chinone.

Einige Verbindungen haben sowohl σ - als auch π -Donor-Orbitale, z. B. heterocyclische Aromaten wie Pyridin und Chinolin.

[2] R. S. Mulliken, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 75, 845 (1956).

[3] R. S. Mulliken, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 61, 20 (1964).

σ - σ -Komplexe wurden schon früher von Hassel [4-6] zusammenfassend beschrieben. Die einfachsten σ - σ -Komplexe, deren Strukturen bestimmt worden sind, sind die des Bortrifluorids [7]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Strukturdaten einiger σ - σ -Komplexe von BF_3 .

| | BF_3 | $\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{BF}_3$ | $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ | $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ |
|------------------|---------------|--|--------------------------------------|---|
| Abstand N-B (Å) | — | 1,63 | 1,60 | 1,58 |
| Abstand B-F (Å) | 1,30 | 1,33 | 1,38 | 1,39 |
| Winkel F-B-F (°) | 120 | 114 | 111 | 107 |

In diesen Komplexen sind die N-B-Abstände größer als für einfache kovalente Bindungen zu erwarten. Mit zunehmender Donorstärke nimmt die Stabilisierung des Komplexes durch Elektronenübergang zu, und die intermolekularen N-B-Abstände werden kleiner. Je kürzer, und vermutlich auch stärker diese Bindung wird, um so mehr nähert sich die ursprünglich trigonal planare Struktur des BF_3 -Moleküls einer tetraedrischen Konfiguration. Die Vergrößerung der B-F-Bindungslängen mag als Hinweis für die Delokalisierung des Acceptororbitals über die B-F-Bindungen gewertet oder auch auf die durch die veränderte Konfiguration verringerte Tendenz zur Ausbildung intramolekularer dativer Bindungen zwischen Bor und Fluor zurückgeführt werden.

Die anderen bisher untersuchten σ - σ -Komplexe zeigen relativ kleine Änderungen der Geometrie und der interatomaren Abstände sowohl beim Donor- als auch beim Acceptor-molekül (vgl. Tabelle 2). Mit steigender Donor- oder Acceptorstärke ergibt sich eine Zunahme der Charge-transfer-Stabilisierung, was zur Verkürzung der Donor-Acceptor-Abstände und zur Vergrößerung der intramolekularen Bindungen im Acceptor-molekül führt, da das Acceptororbital antibindende Eigenschaften hat. Die Donor- bzw. Acceptorstärke in der Reihenfolge $\text{Se} > \text{S} > \text{O}$ bzw. $\text{J}_2 > \text{JCl} > \text{Br}_2 > \text{Cl}_2$ kann aus den Bindungslängen (Tabelle 2) abgeleitet werden. Im extremen Fall, beim Komplex Pyridin $\cdot\text{J}_2$, bewirkt die Schwächung der J-J-Bindung durch den Elektronenübergang sogar ihre Spaltung unter Bildung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{J}-\text{N}-\text{C}_5\text{H}_5]^+\text{J}^-$, wobei im Kation zwei äquivalente N-J-Bindungs-

[4] O. Hassel u. Chr. Rømming, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 16, 1 (1962).

[5] O. Hassel, Molecular Physics 1, 241 (1958).

[6] T. Bjorvatten, O. Hassel u. Chr. Rømming, Nature (London) 189, 137 (1961).

[7] L. E. Sutton: Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions. Special Publ., Chem. Soc. (London) 11 (1958); J. L. Hoard, S. Geller u. T. B. Owen, Acta crystallogr. 4, 405 (1951).

[8] O. Hassel, Chr. Rømming u. T. Tufte, Acta chem. scand. 15, 967 (1961).

[9] T. Dahl, O. Hassel u. K. Sky, Acta chem. scand. 21, 592 (1967).

[10] O. Hassel u. Chr. Rømming, Acta chem. scand. 10, 696 (1956); 11, 195 (1957).

[11] K. O. Strømme, Acta chem. scand. 13, 268 (1959).

[12] O. Hassel u. H. Hope, Acta chem. scand. 14, 341 (1960).

[13] T. Bjorvatten u. O. Hassel, Acta chem. scand. 13, 1261 (1959).

[14] G. Eia u. O. Hassel, Acta chem. scand. 10, 139 (1956).

Tabelle 2. Strukturdaten von σ - σ -Komplexen. A: Inter-molekulare Abstände (Å). B: Summe der van-der-Waals-Radien (Å). C: Summe der kovalenten Radien (Å). D: Intramolekulare Bindungslängen im Acceptor (Å). E: Intramolekulare Bindungslängen im freien Acceptor-molekül (Å).

| Komplex | A | B | C | D | E | Stöchiometrie | Konfiguration | Lit. |
|--|-------------------|------|------|-------------------|------|---------------|--|----------|
| 4-Picolin·J ₂ | N—J 2,31 | 3,65 | 2,03 | J—J 2,83 | 2,67 | 1:1 | $\gamma\text{C}\cdots\text{N}\cdots\text{J}$ linear | [8] |
| Pyridin·JCN | N—J 2,57 | 3,65 | 2,03 | | 1,99 | 1:1 | $\gamma\text{C}\cdots\text{N}\cdots\text{J}-\text{CN}$ linear | [9] |
| Pyridin·JBr | N—J 2,26 | 3,65 | 2,03 | J—Br 2,66 | 2,47 | 1:1 | $\text{N}\cdots\text{J}-\text{Br}$ linear | [9] |
| Pyridin·JCl | N—J 2,26 | 3,65 | 2,03 | J—Cl 2,51 | 2,32 | 1:1 | $\text{N}\cdots\text{J}-\text{Cl}$ linear | [10] |
| (CH ₃) ₃ N·J ₂ | N—J 2,27 | 3,65 | 2,03 | J—J 2,83 | 2,67 | 1:1 | $\text{N}\cdots\text{J}-\text{J}$ linear | [11] |
| (CH ₃) ₃ N·JCl | N—J 2,30 | 3,65 | 2,03 | J—Cl 2,52 | 2,32 | 1:1 | $\text{N}\cdots\text{J}-\text{Cl} \approx$ linear (Abweichung 3°) | [12] |
| 3 Chinolin·CHJ ₃ | N—J 2,99 | 3,65 | 2,03 | C—J 2,12 | 2,12 | 3:1 | CHJ ₃ auf trig. Achsen; $\text{N}\cdots\text{J}-\text{C}$ linear | [13] |
| Hexamethylentetramin·2 Br ₂ | N—Br 2,16 | 3,45 | 1,84 | Br—Br 2,43 | 2,28 | 1:2 | N tetraedisch; $\text{N}\cdots\text{Br}-\text{Br}$ linear | [14] |
| 1,4-Dioxan·Oxalylchlorid | O—Cl 3,18 | 3,20 | 1,65 | C—Cl 1,70 | 1,72 | n:n | Ketten (alternierend); äquatoriale Bindung $\text{O}\cdots\text{Cl}-\text{C}$ linear | [15] |
| 1,4-Dioxan·Cl ₂ | O—Cl 2,67 | 3,20 | 1,65 | Cl—Cl 2,02 | 1,99 | n:n | Ketten mit äquatorialen Dioxan—Cl-Bindungen | [16] |
| Oxalylbromid | O—Br 3,27 | 3,35 | 1,80 | | | n:n | nichtebene Schichten; jedes Molekül ist mit 4 anderen verknüpft; $\angle \text{CO}\cdots\text{Br} = 169^\circ$ | [17] |
| p-Bromphenylsydnon | O—Br 3,16 | 3,35 | 1,80 | C—Br 1,89 | | | | [18] |
| 1,4-Dioxan·Oxalylbromid | O—Br 3,21 | 3,35 | 1,80 | C—Br 1,96 | 1,85 | n:n | wie in 1,4-Dioxan·Oxalylchlorid | [15] |
| 1,4-Dioxan·Br ₂ | O—Br 2,71 | 3,35 | 1,80 | Br—Br 2,31 | 2,28 | n:n | wie in 1,4-Dioxan·Cl ₂ | [19] |
| Aceton·Br ₂ | O—Br 2,82 | 3,35 | 1,80 | Br—Br 2,28 | 2,28 | n:n | Ketten (alternierend); $\text{C}=\text{O}\cdots\text{Br}$ planar, $\angle \text{Br}-\text{O}-\text{Br} = 110^\circ$ | [20] |
| 2 Methanol·Br ₂ | O—Br 2,80 | 3,35 | 1,80 | Br—Br 2,28 | 2,28 | 2n:n | CH ₃ OH—Br ₂ —CH ₃ OH-Einheiten; Wasserstoffbrücken-Struktur | [21] |
| 1,4-Dioxan·2 JCl | O—J 2,57 | 3,55 | 1,99 | J—Cl 2,33 | 2,32 | 1:2 | Cl—J—Dioxan—J—Cl-Einheiten; $\text{O}\cdots\text{J}-\text{Cl}$ linear | [22] |
| Diäthyläther·J ₂ | | | 1,99 | | 2,67 | | | [23] |
| 1,4-Cyclohexandion·HgCl ₂ | O—Hg 2,79 | | 2,03 | Hg—Cl 2,34 | 2,28 | n:n | Ketten (alternierend); $\angle \text{O}-\text{Hg}-\text{O} = 86^\circ$, $\angle \text{O}-\text{Hg}-\text{Cl} = 96^\circ$ | [24] |
| Dibenzylsulfid·J ₂ | S—J 2,78 | 4,00 | 2,37 | J—J 2,82 | 2,67 | 1:1 | | [25] |
| Dithian·2 J ₂ | S—J 2,87 | 4,00 | 2,37 | J—J 2,79 | 2,67 | 1:2 | J ₂ -Moleküle, äquatorial | [26, 27] |
| Dithian·CHJ ₃ | S—J 3,29 | 4,00 | 2,37 | C—J 2,20 | 2,12 | | äquatoriale Ketten; jeweils 2 Jod-atome des CHJ ₃ sind am Elektronen-übergang beteiligt; $\angle \text{C}-\text{J}-\text{S} = 175^\circ$ | [6] |
| 3 Cyclooctaschwefel·CHJ ₃ | S—J 3,44 | 4,00 | 2,37 | | 2,12 | 3:1 | äquatoriale Bindungen von CHJ ₃ an die S ₈ -Ringe; $\text{S}\cdots\text{J}-\text{C}$ linear | [6] |
| Dithian·2 SbJ ₃ | S—Sb 3,27 3,34 | 4,00 | | Sb—J 2,76 2,78 | 2,72 | n:2n | die Dithianmoleküle sind durch un-symmetrische Brücken aus jeweils 2 SbJ ₃ -Molekülen (axial und äquatorial) verknüpft | [28] |
| Diselenacyclohexan·2 J ₂ | Se—J 2,83 | 4,15 | 2,50 | J—J 2,87 | 2,67 | 1:2 | J ₂ -Moleküle, axial | [27,29] |
| Selenacyclopentan·J ₂ | Se—J 2,76 3,64 | 4,15 | 2,50 | J—J 2,91 | 2,67 | 1:1 | axiales J ₂ -Molekül mit zusätzlicher schwacher Wechselwirkung zu einem weiteren Selenatom in ebenfalls axialer Lage | [30] |
| Diselenacyclohexan·CHJ ₃ | Se—J 3,47 | 4,15 | 2,50 | | 2,12 | n:2n | Schichten, in denen jedes Selenatom an zwei CHJ ₃ -Moleküle gebunden ist und umgekehrt; axiale und äquatoriale Verknüpfung | [31] |
| 3 Cyclooctaschwefel·SbJ ₃ | S—J 3,60 | 4,00 | 2,37 | | 2,72 | 3:1 | die äquatoriale Struktur mit $\angle \text{Sb}-\text{J}-\text{S} = 169^\circ$ läßt sowohl Sb—J- als auch S—J-Wechselwirkungen zu | [32] |
| Thiaselenan·J ₂ | | | | | | | fehlgeordnete Struktur | [33] |

[15] E. Damm, O. Hassel u. Chr. Rømming, Acta chem. scand. 19, 1159 (1965).

[16] O. Hassel u. K. O. Strømme, Acta chem. scand. 13, 1775 (1959).

[17] P. Groth u. O. Hassel, Acta chem. scand. 16, 2311 (1962).

[18] H. Bärnighausen, F. Jellinek, J. Munnik u. A. Vos, Acta crystallogr. 16, 471 (1963).

[19] O. Hassel u. J. Hvostef, Acta chem. scand. 8, 873 (1954).

[20] O. Hassel u. K. O. Strømme, Acta chem. scand. 13, 275 (1959).

[21] P. Groth u. O. Hassel, Molecular Physics 6, 543 (1963).

[22] O. Hassel u. J. Hvostef, Acta chem. scand. 10, 138 (1956).

[23] R. S. Mulliken, Bemerkung während eines Vortrages, University of Chicago, 1966.

[24] P. Groth u. O. Hassel, Acta chem. scand. 18, 1327 (1964).

[25] Chr. Rømming, Acta chem. scand. 14, 2145 (1960).

[26] G. Y. Chao u. J. D. McCullough, Acta crystallogr. 13, 727 (1960).

[27] J. D. McCullough, G. Y. Chao u. D. E. Zuccaro, Acta crystallogr. 12, 815 (1959).

[28] T. Bjorvatten, Acta chem. scand. 20, 1863 (1966).

[29] G. Y. Chao u. J. D. McCullough, Acta crystallogr. 14, 940 (1961).

[30] H. Hope u. J. D. McCullough, Acta crystallogr. 17, 712 (1964).

[31] T. Bjorvatten, Acta chem. scand. 17, 2292 (1963).

[32] T. Bjorvatten, O. Hassel u. A. Lindheim, Acta chem. scand. 17, 689 (1963).

[33] H. Hope u. J. D. McCullough, Acta crystallogr. 15, 806 (1962).

abstände von 2,16 Å auftreten^[34]. Enthalten sowohl Donor- als auch Acceptormolekül zwei oder mehrere zur Bildung von σ -Komplexen geeignete Stellen, so beobachtet man im Kristall häufig Ketten, in denen Donor- und Acceptor-Moleküle abwechselnd aufeinander folgen. Dabei sind im allgemeinen (jedoch nicht immer) die Charge-transfer-Bindungen in beiden Richtungen gleich lang. In Lösungen oder in der Gasphase, wo eine Kettenbildung weniger wahrscheinlich ist, sind die Strukturen dieser Komplexe oft ganz anders als im kristallinen Zustand. So kann im Kristall z.B. eine ganz spezielle Orientierung von Donor und Acceptor die Ausbildung einer Kettenstruktur ermöglichen, während die stabilste Konfiguration eines 1:1-Komplexes in der Gasphase davon völlig verschieden ist. Wahrscheinlich sind die Charge-transfer-Bindungen in Kettenstrukturen schwächer als in isolierten 1:1-Komplexen, weil die Zunahme der negativen Ladung bei einem an zwei Charge-transfer-Bindungen beteiligten Acceptormolekül dessen Fähigkeit, Elektronen anzuziehen, verringert.

Trotz der Schwierigkeiten, die dem vollen Verständnis der Strukturen mit unendlichen Ketten oder Schichten entgegenstehen, lassen gewisse Merkmale bei der relativen Orientierung der Moleküle den Einfluß des Elektronenüberganges erkennen. Die in Pyridin- und Amin-Komplexen beobachteten linearen Anordnungen $N \cdots X-Y$ sollten ein Maximum an Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren des Donors und den unbesetzten Orbitalen des Acceptors erlauben. Auch im Komplex Aceton·Brom wird durch die Kettenstruktur eine entsprechend gute Überlappung erreicht, sofern man für die Elektronenpaare des Sauerstoffs den Zustand eines sp^2 -Hybrids annimmt (Abb. 1). Der Formalismus idealisierter Hybridorbitale muß jedoch nicht unbedingt richtig sein,

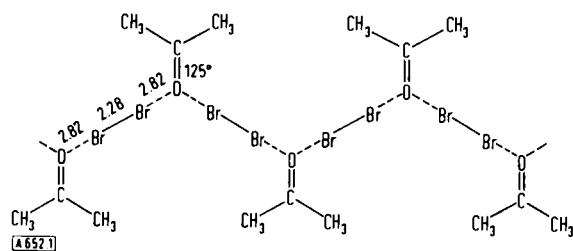


Abb. 1. Strukturschema des Komplexes Aceton·Brom; interatomare Abstände in Å.

da sich die energetisch bevorzugte Orientierung in diesem Komplex ebenso gut durch Charge-transfer-Wechselwirkungen mit einem reinen p-Elektronenpaar kleineren Ionisierungspotentials deuten ließe. Die Umgebung des Sauerstoffatoms hängt sowohl vom Ausmaß der Orbitalüberlappung als auch von den Ionisierungspotentialen der Elektronen in den Orbitalen ab. Ein besseres qualitatives Bild ergibt die Vorstellung, der Donor besitze einige Richtungen „bevorzugter Polarisierbarkeit“ – bestimmt durch Anzahl, Typ und Ionisierungspotential der Elektronen – deren jeweiliger Beitrag zum Elektronenübergang durch die

[34] O. Hassel u. H. Hope, Acta chem. scand. 15, 407 (1961).

Eigenschaften des Acceptors sowie durch die Packung beeinflusst sei. Im Zusammenhang mit der Rolle von Molekülkomplexen als Reaktionszwischenprodukten hat Mulliken^[1] solche Überlegungen in ganz ähnlicher Weise schon diskutiert; sie sind übrigens dem Konzept gerichteter „Weichheit“ und „Härte“ bei Donoren und Acceptoren äquivalent. In Komplexen von Dioxan^[16, 19], Dithian^[26, 27] und Diselenacyclohexan^[27, 29] entsprechen die Richtungen der Charge-transfer-Bindungen annähernd der axialen und äquatorialen Bindungsrichtung in verwandten Kohlenstoffverbindungen (Abb. 2). Man kann daraus entnehmen, daß die Richtung bevorzugter Polarisierbarkeit der einsamen Elektronenpaare beim Donor mit der dreizähligen Achse eines Tetraeders zusammenfällt. Vieles spricht dafür, daß die stärksten Bindungen dann auftreten, wenn die Bindungsrichtung zwischen Donor und Acceptor einer idealen axialen oder äquatorialen Lage nahekomm.

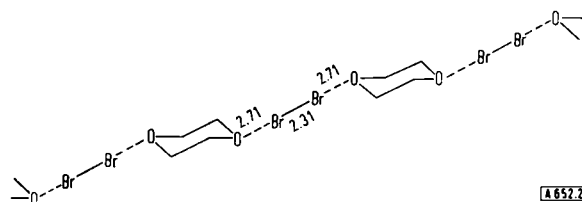


Abb. 2. Strukturschema des Komplexes 1,4-Dioxan·Brom; interatomare Abstände in Å.

Im Komplex 1,4-Dithian·SbJ₃ ist z.B. die Charge-transfer-Bindung zwischen Antimon und Schwefel in äquatorialer Lage kürzer und besser der „idealen“ Richtung angenähert als die entsprechende axiale Bindung (Tabelle 3). Dabei ist

Tabelle 3. Strukturdaten von 1,4-Dithian·Antimontrijodid.

| | äquatorial | axial |
|--|------------|-------|
| Winkel S—S—Sb (°) | 147,3 | 124,6 |
| idealer äquatorialer bzw. axialer Winkel (°) | 146 | 105 |
| Bindungslänge S—Sb (Å) | 3,274 | 3,336 |

die äquatoriale Position am Dithian nahezu senkrecht über dem Schwerpunkt der Fläche C—S—C, so daß ein Acceptor hier zusätzlich durch die bevorzugte Polarisierbarkeit dieser Richtung begünstigt wird. Die Struktur läßt sich also formal mit einem einsamen 2p-Elektronenpaar beschreiben. Im Komplex Dithian·Jod mit nur einer Charge-transfer-Bindung pro S-Atom des Dithianmoleküls^[26] befinden sich die Jodmoleküle nur annähernd in äquatorialer Lage mit einer Abweichung von 16° zur Mittelsenkrechten der Fläche C—S—C, während in dem ohne Kettenbildung kristallisierenden Komplex Dibenzylsulfid·Jod^[25] diese Abweichung 15° beträgt. Die Vorzugsrichtungen für die Polarisierbarkeit sind für Diselenacyclohexan und Dithian nicht die gleichen, was möglicherweise auf die Einbeziehung von d-Orbitalen zurückzuführen ist. So hat auch der Komplex Diselenacyclohexan·Jod^[29] axiale Charge-transfer-Bindungen.

3. σ - π -Komplexe

Die Kristallstrukturen der Komplexe von Chlor^[35] und Brom^[36] mit Benzol wurden mit zweidimensionalen Daten auf der Basis der zentrosymmetrischen

[35] O. Hassel u. K. O. Strømme, Acta chem. scand. 13, 1781 (1959)

[36] O. Hassel u. K. O. Strømme, Acta chem. scand. 12, 1146 (1958).

Raumgruppe C_{2h}^3 bestimmt: es liegen unendliche Ketten aus alternierenden Benzol- und Halogenmolekülen vor, jedes Halogenmolekül ist äquidistant zu jeweils zwei Benzolringen und längs deren sechszähligen Achsen angeordnet. Die Abstände Benzol-Halogen sind ein wenig kleiner als die van-der-Waals-Abstände. Die Abstände zwischen den Halogenatomen sind gegenüber denen in den freien Molekülen jedoch unverändert (Tabelle 4).

Tabelle 4. Bindungsabstände in Komplexen $C_6H_6 \cdot Hal_2$.

| | $C_6H_6 \cdots Hal$ (Å) | Summe der van-der-Waals- Radien (Å) | Hal—Hal (Å) | Hal—Hal im freien Halogen (Å) |
|---------------------|----------------------------|--|----------------|-------------------------------------|
| $C_6H_6 \cdot Cl_2$ | 3,28 | 3,50 | 1,99 | 1,99 |
| $C_6H_6 \cdot Br_2$ | 3,36 | 3,65 | 2,28 | 2,28 |

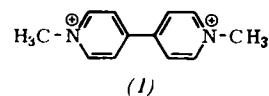
Eine IR-Untersuchung^[37] an Einkristallen des Benzol-Brom-Komplexes ergab kürzlich andererseits, daß die Komponenten des Komplexes nicht in Symmetriezentren (entsprechend der Raumgruppe C_{2h}) liegen, wodurch eine Struktur mit abwechselnd kurzen und langen Benzol-Brom-Abständen nahegelegt wird. Dieser offensichtliche Widerspruch hängt vielleicht mit Fehlordnungen im Kristall zusammen, obgleich die beobachteten anisotropen Temperaturfaktoren (diese sind senkrecht zur Kette größer als parallel zu ihr) diese Vermutung nicht unterstützen.

Ursprünglich war die axiale Lage der Halogenmoleküle von Mulliken^[1] nicht vorausgesagt worden, da die Theorie zunächst nur Wechselwirkungen zwischen den energiehöchsten aufgefüllten Benzolorbitalen und den energietiefsten leeren Halogenorbitalen berücksichtigte. Für die Charge-transfer-Wechselwirkung beim axialen Modell wird das Benzolorbital der Symmetrie D_{6h} höchster Energie benötigt, dessen Ionisierungspotential für ein Elektron (11,5 eV) aber größer ist als im energiehöchsten aufgefüllten Orbital des freien Benzols (9,24 eV). Dennoch ist wahrscheinlich im axialen Modell die Überlappung mit dem Orbital sechszähliger Symmetrie größer als bei anderen möglichen Konfigurationen, bei denen das energiehöchste aufgefüllte Orbital verwendet wird. Die Stabilisierung der Komplexe durch Elektronenübergang könnte deshalb sehr wohl beim axialen Modell auch bei Beteiligung energetisch tiefer gelegener Donororbitale größer sein als bei anderen Anordnungen. Der Ausgleich zwischen Überlappung und Energiefaktoren kann natürlich in Lösungen andere Strukturen begünstigen.

Der Komplex *p*-Xylol-Tetrabromkohlenstoff^[38] enthält im Kristall $(C_8H_{10} \cdot CBr_4)_n$ -Ketten. Zwei der Bromatome eines CBr_4 -Moleküls liegen oberhalb der Schwerpunkte zweier Benzolringe mit einem Abstand von 3,34 Å. Jedes Molekül *p*-Xylol ist von zwei Bromatomen gleich weit entfernt, die genau wie die Kohlenstoffatome des CBr_4 auf den sechszähligen Achsen der Benzolringe liegen. Eine Verknüpfung verschiedener Ketten tritt nicht auf.

Einige Salze des „Paraquations“, pq^{2+} (1), mit Halogenometallationen (z. B. $CuCl_4^{2-}$, $CuCl_3^-$, $CuCl_2^-$, $CoCl_4^-$, $FeCl_4^-$) zeigen intensive Charge-transfer-

Absorptionsbanden, und auch ihre Kristallstrukturen lassen gewisse Wechselwirkungen erkennen, die auf Charge-transfer-Bindungen vom σ - π -Typ zurückgeführt werden könnten. $pqFeCl_4$, $pqCoCl_4$, $pqMnCl_4$



und $pqZnCl_4$ sind isomorph^[39], $pqCuCl_4$ ^[40] enthält bei ähnlichem Aufbau ein verzerrt tetraedrisches $CuCl_4^{2-}$ -Ion, $pq(CuCl_3)_2$ ^[39] und $pq(CuCl_2)_2$ ^[39] haben polymere Anionen. Die Charge-transfer-Banden aller dieser Verbindungen hängen mit Elektronenübergängen vom Anion zum pq^{2+} -Ion zusammen. Das Ion pq^{2+} ist stets planar, und in allen Fällen liegen Bindungen zwischen Stickstoff und Chlor senkrecht zur pq^{2+} -Ebene vor (Abb. 3). Mit zunehmender Verschiebung der Charge-transfer-Banden zu kleineren Energien werden die Bindungsabstände kürzer, z. B. (Verbindung, Farbe der Kristalle, Abstand N—Cl (Å)): $pqCoCl_4$, blaßgrün, 3,75; $pq(CuCl_3)_2$, dunkelrot, 3,47; $pq(CuCl_2)_2$, schwarz, 3,25 und 3,27. Lediglich in $pqPdCl_4$ ^[39] gibt es keine N—Cl-Abstände dieser Größenordnung und Orientierung: das pq^{2+} -Ion ist auch nicht planar, und es werden keine Charge-transfer-Banden beobachtet.

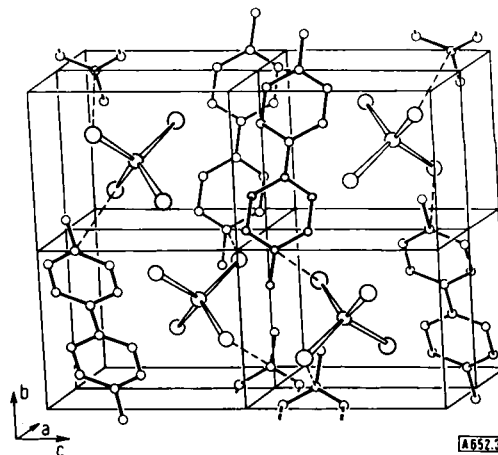


Abb. 3. Kristallstruktur von „Paraquat“-tetrachlorokobaltat. Die kurzen N—Cl-Abstände sind durch unterbrochene Linien angedeutet.

4. π - π -Komplexe

In den Kristallen von π - π -Komplexen sind Donor- und Aczeptormoleküle abwechselnd übereinander gestapelt. Als Beispiel sei hier der Komplex 1,3,5-Trinitrobenzol-Anthracen genannt. Solche Stapelungen sind nach Mulliken^[1] auch zu erwarten, jedoch gibt es kaum Regeln für die relative Orientierung der Moleküle zueinander.

[39] C. K. Prout u. P. Murray-Rust, unveröffentlicht.

[40] S. C. Wallwork, persönliche Mitteilung.

[37] W. B. Person, C. F. Cook u. H. B. Friedrich, J. chem. Physics 46, 2521 (1967).

[38] F. J. Strieter u. D. H. Templeton, J. chem. Physics 37, 161 (1962).

Mulliken betrachtete einen hypothetischen Komplex zwischen Polymethylbenzol Me_nBz und Polynitrobenzol $\text{Bz}(\text{NO}_2)_{n'}$ (wobei n und n' gegen Null gehen): Koinzidieren die Symmetrieachsen der gestapelten Moleküle, so ist die Symmetrie D_{6h} . In diesem Fall werden die Grundzustände für Bz^+ und Bz^- durch Funktionen ψ_1 und ψ_2 vom Typ 2E_1 bzw. 2E_2 beschrieben (Gleichung (1)). Obwohl durch geeignete Kombination dieser Zustände eine ganze Reihe von $\text{Bz}-\text{Bz}$ -Zuständen erhalten werden, gibt es keinen vom Typ $^1A_{1g}$, wie es für eine Resonanz mit ψ_0 notwendig wäre. Deshalb ist eine andersartige Stapelung der Bz -Moleküle anzunehmen. Für das Auftreten maximaler Resonanz schien Mulliken eine Anordnung geeignet, bei der die beiden Bz -Moleküle um einen halben Ringdurchmesser gegeneinander verschoben sind. Leider ist es aber nicht möglich, die Anteile von Charge-transfer- und Dispersionskräften zu separieren, wenn die relative Orientierung von zwei flach aufeinander gelegten Molekülen festliegt. Die Dispersionskräfte sind am größten bei Anordnungen mit maximalen Polarisierbarkeiten, während der Elektronenübergang durch die Bedingungen quantenmechanischer Symmetrie beherrscht wird.

Die meisten der bisher bekannten Kristallstrukturen von $\pi-\pi$ -Komplexen sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die relative Orientierung von Donor und Acceptor wird als Projektion der Moleküle auf eine mittlere Ebene durch das Donor-Molekül beschrieben. Es handelt sich um vereinfachte Darstellungen; bei weniger gut bestimmten Strukturen sind diese idealisiert worden.

In allen Kristallen der 1:1-Komplexe sind alternierend Donor- und Acceptor-moleküle flach übereinander gestapelt. Eine Ausnahme ist der 1:1-Komplex zwischen Benzotrifuroxan und 13,14-Dithia-tricyclo[8.2.1.1^{4,7}]-tetradeca-4,6,10,12-tetraen^[65], worin letztere, paracyclophanähnliche Komponente zwei parallele, stufenförmig übereinanderliegende Donor-Systeme besitzt, und deshalb eine ähnliche Packung entsteht wie beim 2:1-Komplex aus *p*-Chlorphenol und *p*-Benzochinon^[46], bei dem immer zwei Donormoleküle mit einem Acceptor-molekül abwechseln.

[41] T. T. Harding u. S. C. Wallwork, *Acta crystallogr.* 8, 787 (1955); 15, 810 (1962); N. D. Jones u. R. E. Marsh, *ibid.* 15, 809 (1962).

[42] S. C. Wallwork, *J. chem. Soc. (London)* 1961, 494.

[43] H. Matsuga, K. Osaki u. I. Nitta, *Bull. chem. Soc. Japan* 31, 611 (1958).

[44] T. Sakurai, *Acta crystallogr.* 19, 320 (1965).

[45] G. G. Shipley u. S. C. Wallwork, *Acta crystallogr.* 22, 593 (1967).

[46] G. G. Shipley u. S. C. Wallwork, *Acta crystallogr.* 22, 585 (1967).

[47] A. W. Hanson, *Acta crystallogr.* 16, 1147 (1963).

[48] C. K. Prout u. A. G. Wheeler, *J. chem. Soc. (London)* (A) 1967, 469.

[49] B. Kamenar, C. K. Prout u. J. D. Wright, *J. chem. Soc. (London)* 1965, 4851.

[50] J. Gaultier u. C. Howe, *Acta crystallogr.* 18, 179 (1965).

[51] A. W. Hanson, *Acta crystallogr.* 19, 611 (1965).

[52] S. C. Wallwork, persönliche Mitteilung.

[53] H. Kuroda, I. Ikemoto u. H. Akamatu, *Bull. chem. Soc. Japan* 39, 547 (1966).

[54] R. M. Williams u. S. C. Wallwork, *Acta crystallogr.* 22, 899 (1967).

[55] D. S. Brown, S. C. Wallwork u. A. Wilson, *Acta crystallogr.* 17, 168 (1964).

[56] A. W. Hanson, *Acta crystallogr.* 19, 19 (1965); D. S. Brown u. S. C. Wallwork, *ibid.* 19, 149 (1965).

[57] A. W. Hanson, *Acta crystallogr.* 17, 559 (1964).

[58] H. M. Powell, G. Huse u. P. W. Cook, *J. chem. Soc. (London)* 1943, 153.

Bei der Anordnung der Donor-Acceptor-Pakete zueinander findet man drei charakteristische Varianten (Abb. 4): Der Typ a tritt in der Raumgruppe C_i^1 auf. Beide Moleküle müssen in diesem Fall Symmetriezentren haben. Man kann den Kristall auch als aus Schichten aufgebaut ansehen, die Donor- und Acceptor-moleküle im Verhältnis 1:1 enthalten; jedes Donormolekül ist in diesen Schichten von Acceptor-molekülen umgeben und umgekehrt. Der Typ b ist in der Raumgruppe C_{2h}^5 vertreten. Auch er verlangt Zentrosymmetrie für alle Moleküle. Diese Struktur wird auch gelegentlich bei Komplexen mit Molekülen ohne Zentrosymmetrie (z.B. Bis(8-hydroxychinolino)kupfer(II)-Benzotrifuroxan^[64]) angetroffen, wobei dann Fehlordnungen beobachtet werden. Der Typ c bildet ein flächenzentriertes Gitter, etwa in den Raumgruppen C_{2h}^3 oder C_{2h}^6 . Dieser Strukturtyp erscheint bevorzugt bei Donoren und Acceptoren ohne Symmetriezentrum und zeichnet sich häufig durch Zwillingsbildung und Fehlordnungen aus. Sehr viele, wenn nicht sogar die Mehrzahl der Kristalle von $\pi-\pi$ -Komplexen scheinen fehlgeordnet zu sein oder zeigen Überstruktureffekte.

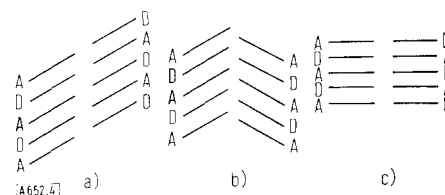


Abb. 4. Typische Stapelanordnungen von Donoren und Acceptoren in $\pi-\pi$ -Komplexen.

Tabelle 5 läßt bezüglich der relativen Lage von Donor- und Acceptor-molekül auf den ersten Blick nur wenig Systematisches erkennen. Nur beim *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin-Chloranil^[42] überdecken sich die aromatischen Ringe exakt. Im Komplex aus *p*-Jodanilin und 1,3,5-Trinitrobenzol^[58], der dem hypothetischen Komplex von Mulliken am nächsten kommt, überdecken sich die beiden Benzolringe zwar nicht, liegen aber in guter Übereinstimmung mit der Mullikenschen Voraussage um einen halben Durchmesser versetzt übereinander. Ähnliches gilt für sieben von den neun Strukturen mit einem *p*-Benzochinon-Derivat als Acceptor. Bei sechs Komplexen dieser Gruppe entspricht die Versetzung fast einem ganzen Ringdurchmesser, so daß die Überlappung der aromatischen Ringe nur gering sein kann; ihnen ist gemeinsam, daß die stark polare Carbonylgruppe des Chinons oberhalb des Schwerpunktes eines Benzolrings liegt — die Bindungsrichtung C—O verläuft parallel zu zwei C—C-Bindungen des Rings — und auch eine C—O-Bindung

[59] A. S. Bailey u. C. K. Prout, *J. chem. Soc. (London)* 1965, 4867.

[60] J. C. A. Boeyers u. F. H. Herbst, *J. physic. Chem.* 69, 2160 (1965).

[61] J. C. A. Boeyers u. F. H. Herbst, *J. physic. Chem.* 69, 2180 (1965).

[62] J. D. Wright u. P. Murray-Rust, noch unveröffentlicht.

[63] B. Kamenar, C. K. Prout u. J. D. Wright, *J. chem. Soc. (London)* (A) 1966, 661.

[64] C. K. Prout u. H. M. Powell, *J. chem. Soc. (London)* 1965, 4882.

[65] B. Kamenar u. C. K. Prout, *J. chem. Soc. (London)* 1965, 4838.

[66] A. Damiani, P. de Santis, E. Giglio, A. M. Liquori, R. Puliti u. A. Ripamanti, *Acta crystallogr.* 19, 340 (1965).

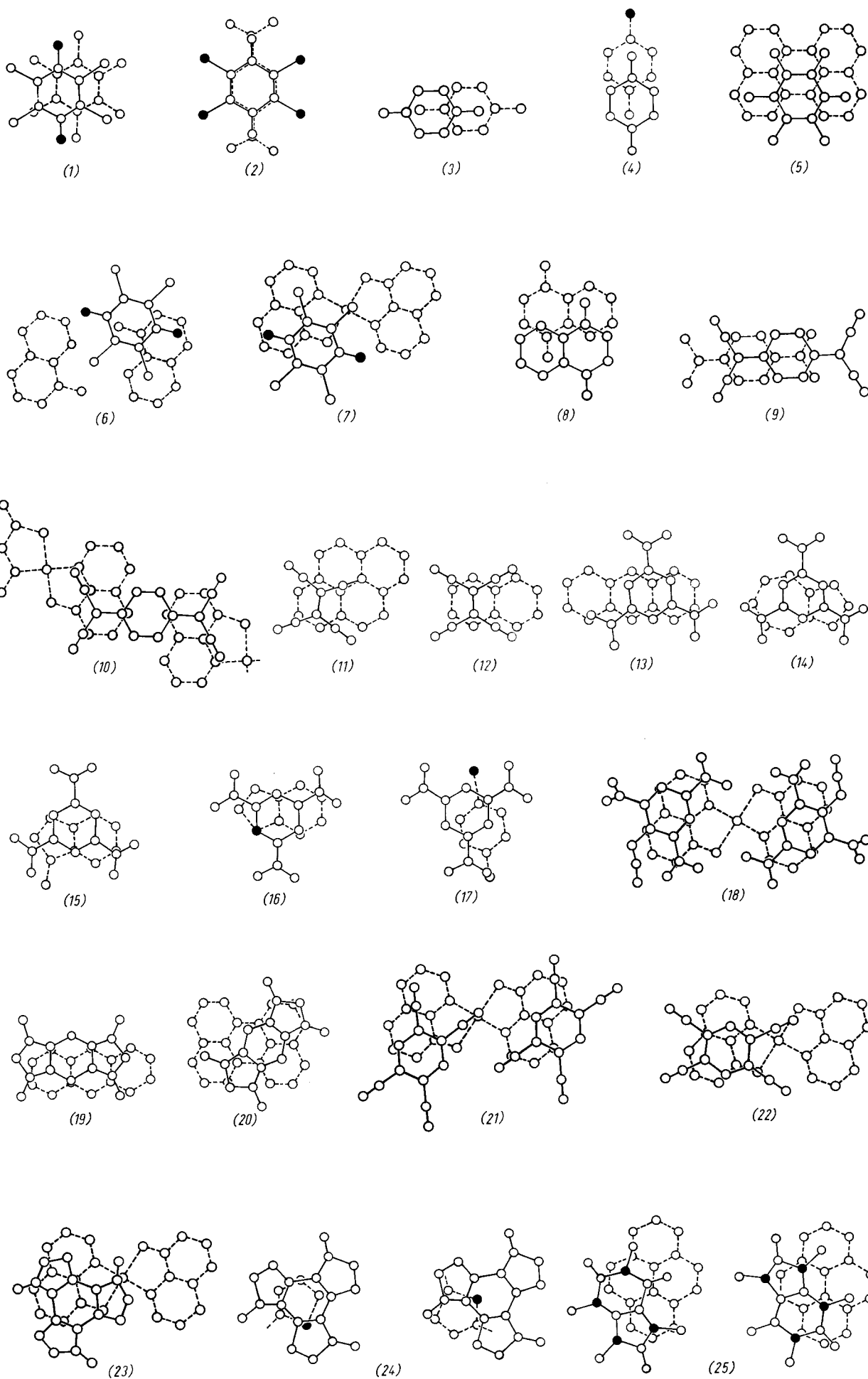


Tabelle 5. Strukturdaten von π - π -Komplexen. A: Relative Orientierung von Donor und Acceptor entsprechend den Abbildungen auf S. 694. B: Raumgruppe (Schönflies-Symbole; C_{2h}^5 , C_i^1 , C_{2h}^3 , C_{2h}^2 , C_s^2 werden in [69] mit den Nummern 14, 2, 12, 15, 7 bezeichnet). C: Abstand zwischen den Molekülebenen (Å). D: Kürzeste interplanare Atomabstände (Å). E: Neigungswinkel der Molekülebenen (in Grad; „? parallel“ bedeutet, daß keine Abweichung von der parallelen Orientierung mitgeteilt wurde). F: Ionisierungspotential des Donors (eV). G: Elektronenaffinität des Acceptors (eV). [a] Die Daten dieser Spalte sind unvollständig, da in einigen Fällen die Charge-transfer-Banden durch Absorptionsbanden der Komponenten verfälscht werden; auch werden in kristallographischen Arbeiten die Lagen solcher Banden zumeist nicht genannt, selbst wenn sie schon bekannt sind. [b] Der Donor enthält zwei Thiophen-Ringsysteme mit unterschiedlicher Orientierung zu den Benzotrifuroxanmolekülen; beide Orientierungen sind dargestellt. [c] Die Tetramethylharnsäuremoleküle überlappen gegenüberliegende Seiten des Pyrens mit unterschiedlicher Orientierung.

| Komplex | A | B | C | D | E | F | G | Charge-transfer-Banden [a] (nm) (10 ³ ·cm ⁻¹) | Lit. |
|--|----------------------|------------|------|--|----------------------------|------|------|---|------|
| Hexamethylbenzol·Chloranil | (1) • = O | C_{2h}^5 | 3,50 | — | 2,1 | 8,0 | 2,59 | 505 19,8 | [41] |
| <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl- <i>p</i> -phenylen-diamin·Chloranil | (2) • = Cl | — | 3,26 | — | — | 6,6 | 2,59 | es treten Banden von Radikationen auf | [42] |
| Chinhydron | (3) | C_{2h}^5 | 3,16 | C—O 3,17, 3,42 C—C 3,21 | ? parallel | — | — | 550 18,2 | [43] |
| mon. Modifikation | (3) | C_i^1 | 3,19 | C—O 3,17, 3,37 C—C 3,20 | ? parallel | — | — | — | [44] |
| tric. Modifikation | (4) | C_{2h}^5 | 3,27 | C—O 3,24, 3,36, 3,37 C—C 3,31, 3,31, 3,36, 3,36 | 3,0 | 8,6 | — | — | [45] |
| <i>p</i> -Chlorphenol·Chinon | (4) • = Cl | C_{2h}^5 | 3,20 | C—O 3,11, 3,29, 3,33 C—C 3,25, 3,28, 3,29 | 6,0 | 8,6 | — | — | [46] |
| 2 <i>p</i> -Chlorphenol·Chinon | (5) | C_{2h}^5 | 3,23 | C—O 3,29 C—C 3,34 C—F 3,36 | ? parallel | — | — | — | [47] |
| Perylen·Fluoranil | (6) | C_i^1 | — | C—O 2,96, 3,09, 3,21 C—C 3,18, 3,22, 3,35, 3,36 | 9,5 | 7,6 | 2,59 | 510 19,6 | [48] |
| 2 8-Hydroxychinolin·Chloranil | (7) • = O | C_i^1 | — | Pd—Cl 3,44 C—O 3,09, 3,37 C—C 3,12, 3,34 | 15,5 | 7,1 | 2,59 | 675 14,8 | [49] |
| Bis(8-hydroxychinolinato)-palladium(II)·Chloranil | (8) | C_{2h}^5 | 3,49 | — | — | — | — | kein Elektronenübergang | [50] |
| 1,4-Naphthochinon | (9) | C_{2h}^3 | 3,30 | — | ? parallel | 6,6 | — | — | [51] |
| <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl- <i>p</i> -phenylen-diamin·Tetracyanodimethan | (10) | C_i^1 | 3,25 | C—C 3,24, 3,27, 3,31 N—N 3,30 | — | 7,3 | — | — | [52] |
| Bis(8-hydroxychinolinato)kupfer(II)·Tetracyanodimethan | (11) | C_{2h}^5 | 3,32 | C—C 3,33 | ? parallel | — | 2,85 | 724 13,8 | [53] |
| Pyren·Tetracyanäthylen | (12) | C_{2h}^3 | 3,30 | C—C 3,37 | — | 8,12 | 2,85 | 550 18,2 | [54] |
| Naphthalin·Tetracyanäthylen | (13) | C_{2h}^5 | — | C—C 3,30, 3,32, 3,35, 3,38 C—N 3,35 C—O 3,28 | ? parallel | 7,4 | 1,86 | 460 21,7 | [55] |
| Anthracen· <i>s</i> -Trinitrobenzol | (14) | C_{2h}^5 | 3,33 | C—N 3,30, 3,30 | ? parallel | — | 1,86 | 459 21,8 | [56] |
| Azulen· <i>s</i> -Trinitrobenzol | (15) | C_{2h}^5 | 3,30 | — | ? parallel | — | 1,86 | — | [57] |
| Skatol· <i>s</i> -Trinitrobenzol | (16) | C_{2h}^5 | — | — | ? parallel | — | 1,86 | — | [57] |
| Indol· <i>s</i> -Trinitrobenzol | (17) • = N | C_{2h}^5 | 3,42 | C—C 3,5 C—O 3,4 | ? parallel | — | 1,86 | — | [58] |
| <i>p</i> -Jodanilin· <i>s</i> -Trinitrobenzol | (18) • = J | C_{2h}^5 | 3,45 | C—C 3,45, 3,50 C—O 3,19, 3,20, 3,34, 3,39 | 2,0 | 7,3 | 2,2 | 510 19,6 | [59] |
| Bis(8-hydroxychinolinato)-kupfer(II)·2 Picrylazid | (19) | C_i^1 | 3,23 | — | ? parallel | 7,4 | — | — | [60] |
| Anthracen·Pyromellitsäureanhydrid | (20) | C_{2h}^5 | 3,33 | C—C 3,31, 3,34 | ? parallel | — | — | — | [61] |
| Perylen·Pyromellitsäureanhydrid | (21) | C_i^1 | — | Cu—N 2,96 C—C 3,20, 3,26, 3,34, 3,46 | — | 7,3 | 2,30 | 558 17,9 | [62] |
| Bis(8-hydroxychinolinato)kupfer(II)·1,2,4,5-Tetracyanbenzol (1:2) | (22) | C_i^1 | — | Pd—C 3,48 C—C 3,28, 3,29, 3,44 | 4,5 | 7,1 | 2,30 | 568 17,6 | [63] |
| Bis(8-hydroxychinolinato)palladium(II)·1,2,4,5-Tetracyanbenzol | (23) | C_{2h}^5 | — | fehlgeordnete Struktur | 10 | 7,3 | 1,98 | 465 21,5 | [64] |
| Bis(8-hydroxychinolinato)kupfer(II)·Benzotrifuroxan | (24) | C_i^1 | — | — | 9,5 (bei beiden Ringen) | — | 1,98 | — | [65] |
| 13,14-Dithia-tricyclo[8.2.1.14,7]tetradeca-4,6,10,12-tetraen·Benzotrifuroxan | (25) • = S [b] | C_i^1 | — | — | — | — | — | kein Elektronenübergang | [66] |
| Pyren·Tetramethylharnsäure | (25) • = N [c] | C_s^2 | — | — | — | — | — | kein Elektronenübergang | [66] |

des Donors ganz ähnlich zum chinoiden System des Acceptors orientiert ist. Beim Chinhydron ist diese Anordnung mit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall erklärt worden [42]. Jedoch findet man die gleiche Anordnung auch bei Komplexen ohne Wasserstoffbrücken (z. B. Bis(8-hydroxychinolinato)palladium(II)·Chloranil) und auch bei Stoffen ohne jeden Elektronenübergang wie 1,4-

Naphthochinon und seinen Derivaten. Die Vorstellung, diese Anordnung werde bevorzugt, weil sie einen besonders großen Beitrag der stark polaren Gruppen zu den Dispersionskräften ermöglicht, hat viel für sich. Ausnahmen bilden die Strukturen der Komplexe Hexamethylbenzol·Chloranil und *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenyldiamin·Chloranil. Im ersten Fall enthält der Donor keine polaren Gruppen; man

kann sich die Verbindung als Umkehrung des Komplextyps *p*-Jodanilin-1,3,5-Trinitrobenzol denken. Die andere Verbindung zeigt im festen Zustand Absorptionsbanden im sichtbaren und UV-Bereich, die für die Radikationen (Chloranil)⁻ und (*N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin)⁺ [67] typisch sind; das bedeutet vollständigen Elektronenübergang vom Donor zum Acceptor, und es werden größere strukturelle Veränderungen als die beobachteten denkbar.

Die relative Orientierung von Donor und Acceptor in Tetracyanquinodimethan(TCNQ)-Komplexen ähnelt derjenigen in Verbindungen des *p*-Benzochinons; die polaren C—C-Doppelbindungen des TCNQ-Moleküls nehmen eine den Carboxylgruppen des Chinons analoge Position ein. Die Lage der C—C-Doppelbindung relativ zum aromatischen Ring des Donors ist mit der des Donors in Tetracyan(TCNE)-Komplexen des Naphthalins und Pyrens vergleichbar. Die Charge-transfer-Absorptionsbanden von Pyren·TCNE wurden eingehend untersucht: Elektronenübergang erfolgt von den beiden energiehöchsten Orbitalen des Donors zum einzigen verfügbaren Acceptororbital. Entsprechend verlangen zur maximalen Überlappung die beiden Donororbitale des Pyrens einerseits Parallelstellung der C—C-Doppelbindung des TCNE-Moleküls zur langen Achse des Pyrens und andererseits eine Orientierung senkrecht dazu. Die beobachtete Orientierung wird als ein Kompromiß zwischen diesen konträren Bedingungen angesehen [53]. Allerdings überrascht es, daß das TCNE-Molekül so weit vom Schwerpunkt des Pyrenmoleküls entfernt liegt, wenn Charge-transfer-Effekte die entscheidenden Orientierungskräfte sein sollen.

Komplexe von 1,3,5-Trinitrobenzol (TNB) sind ziemlich gründlich untersucht worden. Als Acceptor ist es sehr viel weniger polar als chinoiden Verbindungen, und die Strukturen werden wahrscheinlich weitgehend durch Charge-transfer-Effekte bestimmt, wobei die Packung im Kristall gewisse Modifizierungen bedingt. Das einfachste Beispiel, der Komplex *p*-Jodanilin·TNB [58], wurde schon diskutiert. Es existiert eine ganze Reihe von TNB- oder auch Picrylazid-Komplexen mit aromatischen Donoren, die kondensierte Ringsysteme enthalten. In allen Fällen sind die C-Atome 2,4 und 6 des 1,3,5-Trinitrobenzols nahezu deckend über den Atomen 4,5 und 10 eines Naphthalingerüsts gestapelt. Diese in zahlreichen Verbindungen angenäherte idealisierte Ordnung stimmt nicht mit der für Naphthalin·TNB angenommenen überein [42] (allerdings stehen für die zuletztgenannte Struktur Einzelheiten noch aus). Ähnliche Anordnungen wurden in Komplexen von Pyromellitsäuredianhydrid [60, 61] und für das 1,2,4,5-Tetracyanbenzol (TCNB) im 1:2-Komplex mit Bis(8-hydroxychinolinato)kupfer(II) [62] gefunden. Wie Tabelle 5 zeigt, gibt es keine Wechselwirkung zwischen dem TCNB-Molekül und dem Kupferatom.

Die Komplexe von Bis(8-hydroxychinolinato)kupfer(II) und -palladium(II) gehören zur kleinen Gruppe von Molekülkomplexen, in der ein Donor auf eine größere Anzahl von Acceptoren einwirkt. Das System ist nicht einfach: der Donor ist stark polarisiert, und die Acceptormoleküle treten mit der C—O-Bindung des Donors in Wechselwirkung; zusätzlich werden auch zwischen dem Kupferatom und den Acceptoren Wechselwirkungen festgestellt und zwar bei den Komplexen mit TCNB [62] und Benzotrifuroxan [64].

Es ist behauptet worden [42], daß die relative Orientierung und Anordnung der Komponenten eine maximale Überlappung der π -Molekülorbitale erlauben sollte, wenn die Struktur überwiegend vom Elektronenübergang bestimmt ist (z. B. bei kleinem Ionisierungspotential des Donors). Danach könnte große Elektronenaffinität des Acceptors auch als Kriterium für maximale Überlappung angesehen werden. Der Komplex *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin·Chloranil wird als Idealfall maximaler Überlappung genannt. Die in Tabelle 5 angeführten Daten können diese Aussagen jedoch nicht stützen. Vielmehr scheint

mit ansteigender Elektronenaffinität des Acceptors bei gegebenem Donor (z. B. in der Reihe der 8-Hydroxychinolinato) das Gegenteil der Fall zu sein. Es gibt aber noch zwei weitere Schwierigkeiten. Einerseits haben Dispersionskräfte einen merklichen Einfluß auf die Orientierung. Gewöhnlich sind gute Elektronenacceptoren besonders polar, und gute Donoren zählen zu den am leichtesten polarisierbaren Molekülen -- Dispersionskräfte sollten daher gerade in Komplexen solcher Komponenten von größter Bedeutung sein. Wie das Beispiel Pyren·Tetramethylharnsäure [66] zeigt, werden tatsächlich Komplexe zwischen polarisierbaren und polaren Molekülen gebildet, die deutlich dem Strukturtyp mit flach aufeinandergestapelten Donoren und Acceptoren zugehören und dennoch keinerlei Charge-transfer-Effekte aufweisen. Andererseits ergibt sich bisher aus keiner Theorie, welche Donor- und Acceptororbitale nun im einzelnen am Elektronenübergang beteiligt sind, und bis jetzt gibt es auch keine klare Vorstellung darüber, welche Positionen maximale Überlappung erwarten lassen. Im wesentlichen hängt dies damit zusammen, daß die Symmetriebeziehungen, welche die Kombination der Zustände nach Gleichung (1) beherrschen, unbekannt sind. Von einem vollständigen Verständnis der Elektronenstrukturen komplizierter Elektronenacceptoren ist man also tatsächlich noch weit entfernt.

Es wurde auch angenommen, daß kurze Abstände zwischen den Molekülebenen mit einem wesentlichen Anteil des Elektronenüberganges an der intermolekularen Bindung zusammenhängen. Betrachtet man die Energie der Charge-transfer-Banden als inverses Maß des Anteils des Elektronenüberganges an der Bindungsenergie, dann sollten mit kurzen Abständen zwischen den Molekülebenen Charge-transfer-Banden niederer Energie auftreten, d. h. bei Donoren mit kleinem Ionisierungspotential und Acceptoren hoher Elektronenaffinität. Tabelle 5 läßt nun allerdings Beziehungen zwischen interplanaren Abständen und den genannten Faktoren kaum erkennen. Wie dem auch sei, kurze interplanare Abstände treten offenbar immer bei Molekülen auf, bei denen Dispersionskräfte besonders ausgeprägt sind. Einige der kürzesten interplanaren Abstände zwischen flachen organischen Molekülen wurden in Kristallen der stark polaren Barbitursäurederivate einschließlich des Säuredihydrats mit 3,12 Å [68] gemessen. Möglicherweise existieren auch Zusammenhänge zwischen interplanaren Abständen und der Bildungswärme sowie der freien Bildungsenthalpie — Meßgrößen, die sämtliche Anteile der Bindungsenergie einschließen. Leider kennt man nicht immer die Strukturen von den Komplexen, deren ΔG -Werte usw. bekannt sind, ganz abgesehen davon, daß entsprechende Messungen normalerweise in Lösungen durchgeführt werden, die Ergebnisse also nur bedingt für den festen Zustand gelten.

[67] B. G. Anex u. L. J. Parkhurst, J. Amer. chem. Soc. 85, 330 (1963).

[68] G. A. Jeffrey, S. Ghose u. J. O. Warwicker, Acta crystallogr. 14, 881 (1961).

[69] The International Tables for X-ray Crystallography. Bd. 1: Symmetry Groups. Kynoch Press, Birmingham 1952.

5. Schluß

Mullikens erste theoretische Behandlung der Donor-Acceptor-Komplexe sowie das wachsende Interesse an Elektronenübergangsprozessen im biologischen wie auch technologischen Bereich haben Strukturforscher veranlaßt, Informationen beträchtlichen Umfangs über eine allerdings ziemlich zufällige Auswahl von Donor-Acceptor-Komplexen zusammengetragen.

Wahrscheinlich ist diese Auswahl mehr von der Gewinnung guter Einkristalle als von einer gezielten Suche bestimmt worden. Gewisse allgemeine strukturelle Grundzüge sind erkennbar, so die lineare Anordnung in den Donor-Halogen-Komplexen vom σ - σ -Typ,

die Axialstellung in den σ - π -Komplexen Benzol-Halogen, die Chinon-Orientierung und andere immer wiederkehrende Prinzipien in π - π -Komplexen. Nicht alle Charakteristika waren in den früheren theoretischen Untersuchungen vorausgesagt worden, und auch heute ist ihre theoretische Deutung noch weitgehend unbefriedigend. Die vielen seit Mullikens theoretischen Arbeiten an Molekülkomplexen durchgeführten physikalischen Messungen lassen jedoch weitere bedeutende Fortschritte zum Verständnis der Charge-transfer-Prozesse und der strukturellen Prinzipien in Donor-Acceptor-Systemen für die nahe Zukunft erwarten.

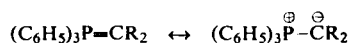
Eingegangen am 28. September 1967 [A 652]
Übersetzt von Prof. Dr. H. G. v. Schnering, Münster

ZUSCHRIFTEN

Röntgenstrukturuntersuchung nichtstabilisierter Ylide

Von J. C. J. Bart[*]

Über röntgenographische Untersuchungen an luftempfindlichen, nichtstabilisierten Phosphoniumyliden (Wittig-Reagens) wurde bisher noch nicht berichtet. Für Alkylidentriphenylphosphorane, die durch die Grenzformen



beschrieben werden können, fanden wir folgende kristallographische Daten^[1]:

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2$ (1) (gelb): $a = 18,455$, $b = 9,614$, $c = 18,103$ Å; $\beta = 106^\circ 56'$; Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ mit zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}(\text{CH}_3)_2$ (2) (rot): $a = 19,201$, $b = 11,289$, $c = 16,950$ Å; $\alpha = 89^\circ 36'$, $\beta = 70^\circ 55'$, $\gamma = 88^\circ 44'$; Raumgruppe $A 1$ oder $A \bar{1}$; $Z = 8$; $V = 3471,3$ Å³; d (berechnet) = $1,165$ g/cm³.

Eine dreidimensionale Strukturanalyse (2586 Diffraktometerdaten) von (1) nach den üblichen Methoden (Patterson- und Fouriersynthesen, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate, Lokalisierung der Wasserstoffatome mit ΔF -Synthesen) wurde mit einem R-Faktor von 0,064 abgeschlossen. Für die beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit wurden keine signifikanten Unterschiede beobachtet. Die mittlere P-C(Methylen)-Bindungslänge beträgt $1,661$ Å (geschätzte Standardabweichung $0,008$ Å); sie ist somit beträchtlich kürzer als der Abstand der PC-Einfachbindung in tertiären Phosphinen ($\approx 1,85$ Å) und auch deutlich kleiner als in den stabilisierten Yliden vom Typ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CXY}$ (2). Ähnliche PC-Bindungsabstände wurden nur bei $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) gemessen^[3], wobei über die Natur der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung in diesen Verbindungen noch Unklarheit besteht. Der Wert $1,661$ Å entspricht ziemlich gut der Summe der Doppelbindungsradien von Phosphor und Kohlenstoff nach Pauling^[4] ($1,665$ Å) und deutet auf π -Bindungscharakter^[5].

Andere Befunde sprechen für die polare Schreibweise (P^+-C^-) von (1). Von Lüttke und Wilhelm^[6] wurde aus IR-Daten ein Phosphor-Methylen-Bindungsgrad von 1,3 abgeschätzt. Die gute Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen in den ^{31}P -NMR-Spektren^[7] von (1) und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}_3]\text{Br}^-$ ist ein Hinweis auf eine nur geringe

Delokalisierung der Elektronendichte am Carbanion. Der beobachtete kurze PC-Abstand unterstützt die Annahme einer Überlappung eines leeren d-Orbitals am Phosphor mit dem CH_2 -p-Orbital und einer daraus folgenden Stabilisierung des Carbanions; entsprechend der Größe und Energie der Phosphor-d-Orbitale^[5,8] sollte dann der Überlappungsanteil nahe am C-Atom lokalisiert sein und so eine Polarität der Bindung bewirken. Das Methylen-Kohlenstoffatom ist sp^2 -hybridisiert. Die Überlappung eines Phosphor-d-Orbitals mit einem sp^3 -Hybridorbital wäre wesentlich kleiner als mit einem p-Orbital. Die P-C(Phenyl)-Bindungslängen schwanken geringfügig um den Mittelwert $1,823$ Å, der nur wenig größer ist als der durchschnittliche Bindungsabstand in den meisten anderen Verbindungen mit vierfach gebundenem Phosphor^[2,3].

Phosphor hat in (1) verzerrt tetraedrische Koordination mit Bindungswinkeln für C(Phenyl)-P-C(Methylen) zwischen $111,4$ und $115,0^\circ$ (Mittel: $113,5^\circ$) sowie für C(Phenyl)-P-C(Phenyl) zwischen $102,8$ und $107,4^\circ$ (Mittel: $105,0^\circ$; zum Vergleich: $103,0^\circ$ in $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^[9]). Die Phenylgruppen bevorzugen eine „schaufelfradförmige“ Anordnung, obgleich die Rotationen um die PC-Bindungen nicht gleich sind.

Die für die zwei Moleküle in allgemeinen Punktlagen aus der Polarität der $\text{P}=\text{CH}_2$ -Gruppe zu erwartende Dimerisation (oder zumindest sehr starke Wechselwirkung) wurde nicht beobachtet; die Moleküle erhalten in der Kristallstruktur durch normale van-der-Waals-Kräfte Pseudo- P_2/a -Anordnung.

Eingegangen am 29. März 1968 [Z 825]

[*] Dr. J. C. J. Bart
Monsanto Research S.A.
CH-8045 Zürich (Schweiz), Binzstraße 39

[1] Die Substanzen (1) und (2) wurden von Doz. Dr. M. Schlosser und Dr. K. F. Christmann, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, salzfrei dargestellt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

[2] P. J. Wheatley, J. chem. Soc. (London) 1965, 5785; F. S. Stephens, ibid. 1965, 5640, 5658; T. C. W. Mak u. J. Trotter, Acta crystallogr. 18, 81 (1965); G. Chioccola u. J. J. Daly, J. chem. Soc. (London) A 1968, 568.

[3] J. J. Daly u. P. J. Wheatley, J. chem. Soc. (London) A 1966, 1703; J. J. Daly, ibid. A 1967, 1913.

[4] L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond. 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1960, S. 224.

[5] D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel u. L. E. Sutton, J. chem. Soc. (London) 1954, 332.

[6] W. Lüttke u. K. Wilhelm, Angew. Chem. 77, 867 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 875 (1965).