

Strukturelle Aspekte der interatomaren Charge-transfer-Bindung (Nobel-Vortrag)^[**]

Von O. Hassel^[*]

Im neunzehnten Jahrhundert wurden überzeugende experimentelle Beweise dafür erbracht, daß in flüssigen Systemen Wechselwirkungen zwischen Molekülen bestehen, die normalerweise als chemisch „gesättigt“ angesehen werden. Diese Wechselwirkungen führen zu mehr oder weniger stabilen Komplexen, die in einigen Fällen sogar als feste, stöchiometrische Verbindungen isoliert werden konnten. In den späteren Jahren wurde eine beträchtliche Anzahl intermolekularer Komplexe – hauptsächlich durch spektrophotometrische Methoden – untersucht, und man kann heute nicht nur die verschiedenen Komplexarten klassifizieren, sondern auch vorhersagen, wann neue Komplexe auftreten, die man daraufhin herstellen und untersuchen kann. Jedoch blieb das Verständnis der Prozesse, die zur Bildung intermolekularer Komplexe führen, recht unvollständig und über die Anordnung der Atome in den Komplexen wußte man fast nichts, bis direkte interferometrische Experimente durchgeführt wurden.

Vor dem zweiten Weltkrieg gab es nur zwei Arten reversibler intermolekularer Wechselwirkungen, über die ein genaueres strukturelles Bild vorlag. Man kannte Wechselwirkungen, die zu Wasserstoffbrücken und andere, die zu „dativen kovalenten Bindungen“ führten, wie sie von der Wechselwirkung zwischen den Stickstoffatomen der Amine und den Boratomen von Bortrihalogeniden bekannt sind. Man schlug vor, daß bei beiden Reaktionstypen Elektronen von einem „Donor“- auf ein „Acceptor“-Atom übertragen werden. In den letzten zwanzig Jahren untermauerten die Ergebnisse quantitativ durchgeführter spektroskopischer Arbeiten die Auffassung, daß die Bildung von Molekülkomplexen im allgemeinen auf der Übertragung einer negativen elektrischen Ladung von einem Donormolekül (Lewis- oder Brønsted-Base) auf ein

Acceptormolekül (Lewis-Säure) beruht. Es lag daher nahe, diesen Prozeß als „Charge-transfer“-Wechselwirkung zu bezeichnen.

Bei den Molekülen, die die Rolle eines Elektronendonors übernehmen können, sind diejenigen besonders bedeutsam, bei denen die Donoreigenschaft durch Atome mit einem oder mehreren „freien Elektronenpaaren“ bewirkt wird – „n-Donoren“. Daneben sind weitere Moleküle mit Donoreigenschaft bekannt wie die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, vor allem die aromatischen Kohlenwasserstoffe und einige ihrer Derivate. Sie verdanken die Eigenschaft als Elektronendonoren ihren verhältnismäßig lose gebundenen π -Elektronen. Moleküle mit Elektronenacceptoreigenschaften können sehr unterschiedlicher Art sein; die Skala reicht von aromatischen Molekülen mit stark elektronegativen Substituenten bis zu Molekülen mit einem Atom, das sich normalerweise als n-Donor verhält, aber im fraglichen Molekül eine gewisse positive Überschußladung erhalten hat.

Ende der vierziger Jahre wurde das Interesse an Komplexen aus Donor- und Acceptormolekülen durch quantitative spektroskopische Messungen angeregt, die sich zunächst mit Lösungen von Jod in Benzol, später mit einer beträchtlichen Anzahl anderer flüssiger Systeme beschäftigten. Sie enthielten Kombinationen von Donor- und Acceptormolekülen in Lösungsmitteln, die in Bezug auf die in Wechselwirkung stehenden Moleküle als inert galten. Diese spektroskopischen Daten lieferten Gleichgewichtskonstanten und thermodynamische Werte für die Bildung der 1:1-Komplexe. Mulliken erarbeitete eine quantenmechanische Theorie der „Komplex-Resonanz“, die sehr allgemein gehalten ist und die spektroskopischen Beobachtungen erklärt, aber noch keine verlässliche Vorhersage der Atom-Anordnung innerhalb eines Komplexes zuläßt.

In den meisten Fällen sind direkte interferometrische Strukturbestimmungen in der Dampfphase so gut wie unmöglich, da die Konzentration des zu erwartenden

[*] Prof. Dr. O. Hassel
Chemistry Department, University of Oslo
Blindern (Norwegen)


[**] Copyright © The Nobel Foundation 1970. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck dieser Übersetzung.

Komplexes außerordentlich gering ist. Jedoch kann man aus Röntgenstrukturuntersuchungen nicht nur auf die Anordnung von Atomen in Festkörpern, sondern sogar in isolierten 1:1-Komplexen schließen. Derartige Ergebnisse sollten den Theoretikern helfen, eine verbesserte Theorie der Charge-transfer-Wechselwirkung aufzustellen.

Von besonderer Bedeutung sind Komplexe, bei denen eine direkte Bindung zwischen einem Atom des Donormoleküls und einem Atom des Acceptormoleküls besteht. Solche Komplexe bilden sich vor allem zwischen Donormolekülen, die Atome mit „freien Elektronenpaaren“ enthalten, und Halogenen oder Halogeniden. Daher sollte eine Darstellung und Diskussion der Ergebnisse von Interesse sein, die durch Röntgenstrukturanalyse fester Addukte mit einer Charge-transfer-Bindung zwischen solchen Atomen erhalten wurden.

Zunächst sollen die Schlußfolgerungen erwähnt werden, die vor den direkten Strukturbestimmungen gezogen wurden.

Die Überlegungen basierten auf der Annahme, daß die Halogenatome unmittelbar an die Donoratome gebunden sind und die Richtung der Bindung mit den Orbitalachsen der freien Elektronenpaare in den nicht komplexierten Donormolekülen annähernd übereinstimmt. Man nahm an, daß in einem isolierten 1:1-Komplex das Sauerstoffatom eines Äthers oder Ketons Bindungen mit den beiden Atomen eines Halogenmoleküls eingeht. Dies erfordert, daß die Achse des Halogenmoleküls beim Ätherkomplex senkrecht auf der C–O–C-Ebene steht und beim Ketonkomplex in

der  C=O-Ebene liegt. In beiden Fällen entsteht ein dreigliedriger Ring aus einem Sauerstoff- und zwei Halogenatomen. Selbst in einem isolierten 1:1-Komplex mit Pyridin sollten beide Halogenatome an das Donoratom gebunden sein, allerdings auf unterschiedliche Art: Ein Atom sollte in der Ebene des Pyridinmoleküls an der Achse des freien Elektronenpaares am Stickstoff liegen, das zweite (mit einer gewissen negativen Überschußladung) sollte außerhalb dieser Ebene liegen und vom (positiv geladenen) Stickstoffatom angezogen werden.

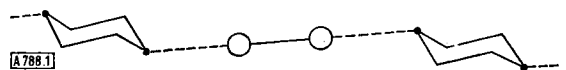


Abb. 1. Ketten im 1:1-Addukt aus 1,4-Dioxan und Brom.

Anfang der fünfziger Jahre wurde mit röntgenkristallographischen Untersuchungen der Halogenaddukte in Oslo begonnen, und zwar zunächst mit der festen 1:1-Verbindung aus 1,4-Dioxan und Brom. Das überraschendste Charakteristikum der Kristallstruktur^[1] waren die endlosen Ketten alternierender Brom- und Dioxanmoleküle, die durch lineare O–Br–Br–O-Anordnungen zustandekommen und deren Bindungsrichtung ungefähr der „äquatorialen“ Richtung im Cyclohexan entspricht (Abb. 1). Man konnte nach-

weisen, daß beide Atome eines Halogenmoleküls gleichzeitig an Sauerstoffatome gebunden sein können, jedoch wahrscheinlich nicht an das gleiche Sauerstoffatom. Das Vorhandensein von Halogenmolekülbrücken zwischen Donoratomen widerspricht früheren Annahmen, nach denen eine Charge-transfer-Bindung, die durch eines der beiden Atome eines Halogenmoleküls hergestellt wird, eine ausgeprägte negative Ladung am Partneratom hervorrufen sollte.

Im Dioxan-Brom-Addukt ist der Abstand Sauerstoff-Brom mit 2.7 Å beträchtlich größer als die Summe der kovalenten Radien der beiden Atome, aber entschieden kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien. Diese Form einer „Polymerisation“ einfacher Komplexe zu endlosen Ketten bei der kristallinen Dioxan-Brom-Verbindung wurde auch in den kristallinen 1:1-Dioxan-Chlor- und 1:1-Dioxan-Jod-Addukten beobachtet. Vergleicht man in den drei Dioxanaddukten die Sauerstoff-Halogen-Abstände mit den Halogen-Halogen-Abständen, so findet man, daß die Länge der Sauerstoff-Halogen-Bindung vom Chlor zum Jod hin recht langsam zunimmt. Die Vergrößerung des Halogen-Durchmessers wird also durch Verstärkung der Charge-transfer-Bindung in gewissem Maße ausgeglichen. Daneben verlängert sich aber auch die Bindung innerhalb der gebundenen Halogenmoleküle in Richtung von Chlor nach Jod stärker als in den „freien“ Halogenmolekülen. Dieser Zuwachs, der allerdings nicht groß ist, muß ebenfalls durch eine stärkere Charge-transfer-Wechselwirkung zwischen den Sauerstoff- und Halogenatomen erklärt werden.

Im festen 1:2-Dioxan-Jodmonochlorid-Addukt sind isolierte Komplexe vorhanden, in denen das Jodatome an das Sauerstoffatom in einer linearen Sauerstoff-Jod-Chlor-Anordnung gebunden ist, deren Richtung wieder etwa der äquatorialen Bindungsrichtung beim Cyclohexan entspricht. Ähnliche Anordnungen findet man bei den Komplexen aus Halogen und 1,4-Dithian oder 1,4-Diselenan, nur scheint beim Diselenan die „axiale“ Bindungsrichtung vor der äquatorialen bevorzugt. Die stärkere Zunahme der Bindungslänge bei den Halogenen zeigt eine Verstärkung der Charge-transfer-Bindung an. Aus der Tatsache, daß bis heute kein Beispiel für eine Halogenmolekül-„Brücke“ zwischen den Donoratomen beim Dithian und beim Diselenan beobachtet worden ist, kann man ebenfalls auf eine relativ starke Donor-Acceptor-Wechselwirkung schließen.

Aus den Strukturen der kristallinen Addukte des 1,4-Dioxans ging hervor, daß beide Atome eines Halogenmoleküls an Donoratome gebunden werden können, anscheinend jedoch nicht an dasselbe Atom. Es stellte sich nun die Frage, ob bei n-Donoratomen mit zwei einsamen Elektronenpaaren wie Sauerstoff ein Donoratom mehr als eine Bindung zum Halogen ausbilden könnte. Tatsächlich fand man, daß im 1:1-Aceton-Brom-Addukt jedes Sauerstoffatom symmetrisch an zwei benachbarte Bromatome gebunden ist und somit den Ausgangspunkt für zwei Brommolekülbrücken bildet, die aus linearen O–Br–Br–O-Ketten bestehen und einen Winkel von 110° bilden.

[1] O. Hassel u. J. Hvoslef, Acta Chem. Scand. 8, 873 (1954).

Bei den Aminaddukten sollte man nicht erwarten, daß ein Stickstoffatom mehr als eine Bindung zum Halogen eingeht. Diese Erwartung wurde durch die Ergebnisse zahlreicher Kristallstrukturbestimmungen an Additionsverbindungen bestätigt, bei denen meist Jod oder ein Jodmonohalogenid als Acceptor-Molekül diente. Die Bindungsrichtung ergibt sich auch hier aus einer einfachen Betrachtung des Orbitals des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff des Donormoleküls. Die Stickstoff-Halogen-Halogen-Anordnung ist immer fast linear, die Bindungen zwischen Stickstoff und Kohlenstoff sowie zwischen Stickstoff und Jod sind bei aliphatischen Aminen tetraedrisch, bei heteroaromatischen Aminen im wesentlichen planar angeordnet. Die Stärke der Charge-transfer-Bindung wird aus dem Abstand zwischen den Stickstoffatomen und den Halogenatomen ersichtlich, der bei allen Komplexen aus tertiären Aminen und Jod oder Jodmonohalogenid nur 2.3 Å beträgt und somit nur um 0.25 Å größer ist als die Summe der kovalenten Radien von Stickstoff und Jod. Es ist daher auch nicht verwunderlich, daß in diesen Komplexen der Abstand zwischen den Halogenatomen ungefähr um 0.2 Å vergrößert wird. Einen weiteren Hinweis auf die Stärke der Stickstoff-Halogen-Bindung gibt die Tatsache, daß zwischen den Stickstoffatomen von Aminen niemals Halogenmolekülbrücken beobachtet worden sind. Allerdings bedeutet das nicht, daß sich solche Brücken zwischen Stickstoffatomen anderer Verbindungen nicht doch bilden könnten. Der isolierbare 2:1-Acetonitril-Brom-Komplex enthält z. B. solche Brücken. Diese Tatsache überrascht nicht, wenn man bedenkt, daß Nitrile auf Grund der Ergebnisse spektroskopischer Messungen schwächere Donoren als Amine sein sollten.

An einem einzigen der Aminaddukte, in denen Cyanhalogenide als Acceptoren fungieren – dem Addukt aus Pyridin und Jodcyan – wurde bisher die Kristallstruktur bestimmt^[2]. Der Komplex enthält lineare N–J–C≡N-Ketten, die symmetrisch in der Ebene des Pyridins entlang der Verbindungslinie zwischen dem Stickstoffatom und dem γ -Kohlenstoffatom des Pyridins liegen. Der Abstand zwischen dem Stickstoff- und Jodatom ist um ungefähr 0.25 Å größer als der oben genannte Abstand von 2.3 Å und ist mit dem spektroskopischen Befund in Einklang, nach welchem Jodcyan ein verhältnismäßig schwacher Acceptor sein sollte.

Als einzige Additionsverbindung aus einem Alkohol und einem Halogenmolekül wurde bisher das 2:1-Methanol-Brom-Addukt kristallographisch untersucht^[3]. Hier werden die Sauerstoffatome teilweise durch Wasserstoffbrücken und teilweise durch lineare O–Br–Br–O-Ketten miteinander verbunden, wobei jedes Sauerstoffatom tetraedrisch von einer Methylgruppe, zwei Wasserstoffbrücken und einer Brücke aus einem Brommolekül umgeben ist. Diese Struktur ist sehr wahrscheinlich für Alkohol-Halogen-Addukte

typisch. Sie zeigt die eindrucksvolle Analogie zwischen intermolekularer Charge-transfer-Bindung und Wasserstoffbrückenbindung. Weitere Beispiele dazu folgen weiter unten.

Es lag nun nahe zu untersuchen, wie die interatomaren Abstände (zwischen Donor- und Acceptoratomen und zwischen den beiden Halogenatomen) mit der Stärke der Charge-transfer-Bindung in den kristallinen Addukten zusammenhängen, bei denen die oben beschriebene lineare Anordnung zwischen Donor- und Halogenatomen herrscht. Diese Untersuchung erwies sich allerdings als schwierig. Durch einfache Addition der Radien der einzelnen Atome in der Kette lassen sich jedoch bei den linearen Ketten aus Donoratomen und Halogenatomen mit großem Erfolg die Abstände ausrechnen, die zwischen dem Donoratom und dem zweiten Halogenatom oder – bei den Halogenmolekülbrücken – zwischen den beiden Donoratomen bestehen. Für die Donoratome setzt man dabei die normalen kovalenten Radien ein und für die Halogenatome den Mittelwert aus kovalentem und van-der-Waals-Radius. Die daraus berechneten Gesamtabstände stimmen normalerweise recht gut mit den gefundenen Werten überein (Tabelle 1). Die Vorhersage

Tabelle 1. Abstand D–X–X zwischen dem Donoratom und dem zweiten Halogenatom im Komplex und Abstand D–X–X–D zwischen den beiden Donoratomen.

Komplex	gemessener	berechneter
Abstand D–X–X		
N(CH ₃) ₃ –J ₂	5.10	5.19
Picolin–J ₂	5.14	5.19
N(CH ₃) ₃ –JCl	4.82	4.85
Pyridin–JCl	4.77	4.85
Pyridin–JBr	4.92	5.00
Pyridin–JCN	4.68	4.63
1,4-Dioxan–2 JCl	4.92	4.81
Dibenzylsulfid–J ₂	5.60	5.53
1,4-Dithian–J ₂	5.66	5.53
1,4-Diselenan–J ₂	5.70	5.66
Abstand D–X–X–D		
1,4-Dioxan–Cl ₂	7.36	7.34
1,4-Dioxan–Br ₂	7.73	7.70
1,4-Dioxan–J ₂	8.35	8.38
Aceton–Br ₂	7.92	7.70
2 Acetonitril–Br ₂	8.00	7.84
2 Methanol–Br ₂	7.85	7.70

dieser Abstände ist zweifellos für die Erarbeitung neuer Kristallstrukturen wertvoll, doch müssen Untersuchungen, die zu Aussagen über die Bindungsstärke zwischen einem Halogenatom und einem Donormolekül führen sollen, zwangsläufig die Verkürzung dieser Bindung und die Verlängerung der benachbarten Halogen-Halogen-Bindung durch den Charge-transfer-Vorgang berücksichtigen. Dazu wurden „effektive“ Radien R₁ und R₂ für das zentrale Halogenatom berechnet, und zwar bezogen auf die Richtung des Donoratoms bzw. des zweiten Halogenatoms. Ihren Wert erhält man, indem man den kovalenten Durchmesser des Donoratoms bzw. des zweiten Halogenatoms vom tatsächlich beobachteten Wert abzieht. In Abbildung 2^[4] sind die Werte R₁ und R₂ für eine

[2] T. Dahl, O. Hassel u. K. Sky, Acta Chem. Scand. 21, 592 (1967).

[3] P. Groth u. O. Hassel, Acta Chem. Scand. 18, 402 (1964).

[4] O. Hassel u. Chr. Rømming, Acta Chem. Scand. 21, 2659 (1967).

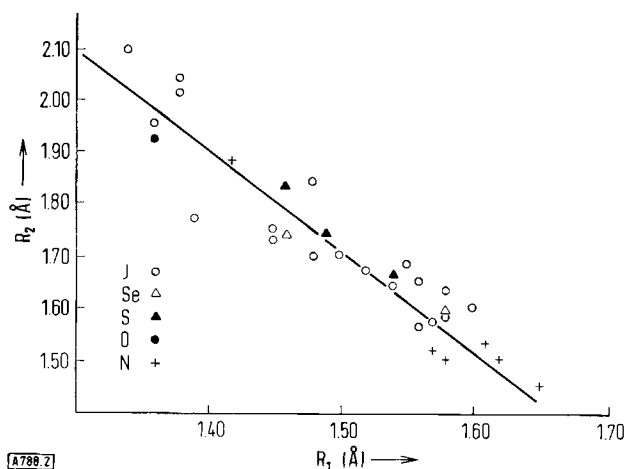


Abb. 2. Abhängigkeit der „effektiven“ Radien R_1 und R_2 des Jods in Addukten und in Trihalogenid-Ionen.

Reihe von Komplexen mit Jod als Zentralatom gegeneinander aufgetragen. Die Punkte für die einzelnen Komplexe konzentrieren sich dabei um eine von links nach rechts fallende Gerade mit folgender Gleichung:

$$R_2 = -1.92 R_1 + 4.59$$

Außer Punkten, die sich auf die n-Donor-JX-Addukte beziehen, enthält die Abbildung Punkte, die die „effektiven“ Radien von Jod in Komplexen wiedergeben, in denen es als Zentralatom von Trihalogenid-Ionen mit zwei gleichen Halogenatomen verbunden ist. Diese JX_2^- -Ionen sind entweder symmetrisch oder unsymmetrisch. Bei den unsymmetrischen Ionen trägt das dem Zentralatom nächstehende Halogenatom sicherlich eine kleinere negative Ladung als das entferntere Halogenatom. Wir nehmen an, daß in den schwächsten JX-Komplexen das Donoratom, z. B. Sauerstoff, dem Halogenatom mit der größeren negativen Ladung in den unsymmetrischen Trihalogenid-Ionen entspricht. Weiter nehmen wir an, daß in den starken JX-Addukten wie in denen mit tertiären Aminen das Stickstoffatom dem anderen Halogenatom in den Trihalogenid-Ionen entspricht, das eine kleinere negative Ladung hat und sich näher am Zentralatom befindet. In Abbildung 2 liegen die Punkte für die sehr schwachen Komplexe im oberen linken Teil, die Punkte für die sehr starken Komplexe im unteren linken Teil des Diagramms. Es scheint wichtig zu sein, daß der Punkt für den relativ schwachen Pyridin-Jodcyan-Komplex ($R_1 = 1.42$, $R_2 = 1.88$) in der oberen Hälfte des Diagramms auftaucht. Theoretisch kann man schwer voraussagen, ob die Beziehung zwischen R_1 und R_2 streng linear sein sollte oder ob sie nicht besser durch eine andere Kurve, z. B. eine Hyperbel mit einem Winkel von fast 180° zwischen den Asymptoten, wiedergegeben würde.

Ehe wir uns nun Komplexen zuwenden, bei denen Halogenverbindungen die Rolle von Elektronenacceptoren übernehmen, sollte man erwähnen, daß die Vorstellung, daß ein Halogenatom an ein anderes Atom als Halogen gebunden ist und dennoch als Elektronenacceptor wirkt, noch nicht sehr lange besteht. Der Schluß, daß Halogenverbindungen als Acceptoren mit

n-Donormolekülen Additionsverbindungen geben können, ist vielleicht schon vor Jahrzehnten gezogen worden, wurde aber anscheinend erst 1957 zum erstenmal veröffentlicht [5]. In der Tat war schon seit einiger Zeit bekannt, daß 1:3-Addukte von Jodoform und von Antimontrijodid eine bemerkenswerte (makroskopische) kristallographische Ähnlichkeit zeigen. Dies wurde nun dahingehend interpretiert, daß in solchen Komplexen die Bindung zwischen den beiden Molekülsorten auf eine Bindung zwischen Jodatomen und n-Donoratomen zurückzuführen ist. Diese Interpretation wurde in den folgenden Jahren durch Kristallstrukturbestimmungen bestätigt. Die Untersuchungen zeigten, daß die Anordnung Kohlenstoff (oder Antimon)-Jod-n-Donoratom linear oder zumindest fast linear ist. Mittlerweile wurden die Kristallstrukturen zahlreicher weiterer Addukte aus halogenierten Kohlenwasserstoffen und n-Donormolekülen bestimmt, und es zeigte sich, daß die allgemeinen Prinzipien für die Anordnung der Atome in solchen Addukten recht

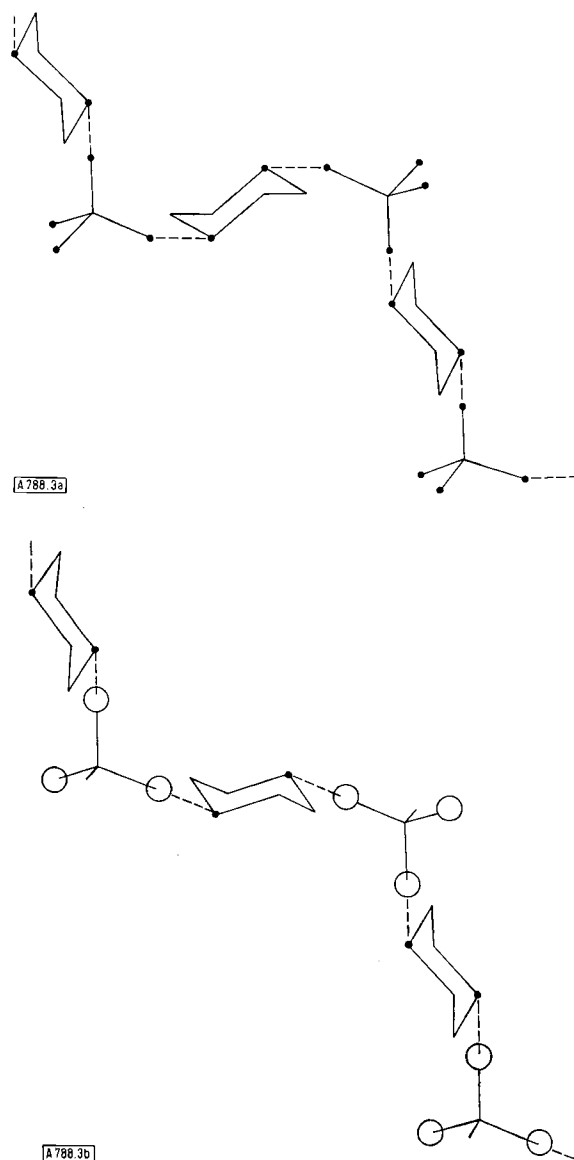


Abb. 3. a) Ketten aus Schwefelsäure- und Dioxanmolekülen im 1:1-Addukt; b) Ketten aus Jodoform- und Dithianmolekülen im 1:1-Addukt.

[5] O. Hassel, Proc. Chem. Soc. 1957, 250.

gut befolgt werden. Insbesondere wurde immer eine fast lineare Anordnung Kohlenstoff-Halogen-n-Donoratom beobachtet.

In den meisten bis jetzt untersuchten Addukten enthielten beide Partner mehr als ein Atom, das an der Charge-transfer-Bindung teilnehmen kann. Wenn bei 1:1-Komplexen zwischen Jodoform und 1,4-Dioxan oder seinen Analoga jedes Sauerstoff-, Schwefel- oder Selenatom nur an ein Jodatome gebunden ist, würde man eine Struktur in Form endloser Ketten mit alternierenden Donor- und Aczeptormolekülen erwarten. Solche Ketten sind in der Tat in diesen Komplexen vorhanden, in Analogie etwa zu denen im Schwefelsäure-Dioxan-Komplex. Die Abbildungen 3a und 3b zeigen die Form der Ketten, die man im Schwefelsäure-Dioxan- bzw. im Jodoform-Dithian-Komplex beobachtet hat. Auch hier liefert die Ähnlichkeit dieser Ketten ein Beispiel für die Analogie zwischen Wasserstoffbrücken und Charge-transfer-Bindungen.

Man sollte aber immer berücksichtigen, daß ein Sauerstoff-, Schwefel- oder Selenatom mit den Halogenatomen zwei Charge-transfer-Bindungen eingehen könnte, besonders, wenn das Aczeptormolekül eine größere Anzahl Halogenatome enthält. So ist im 1:1-Diselenan-Tetrajäthylen-Komplex^[6] jedes Selenatom an zwei Jodatome gebunden. Die Bindungsrichtung ist dabei annähernd äquatorial oder axial, und alle Bindungen zwischen Jod und Selen sind fast gleich lang. Da jedes Jodatome an ein Selenatom und jedes Selenatom an zwei Jodatome gebunden ist, bildet sich statt isolierter Ketten ein räumliches Netzwerk.

Da die Bindungsenergie zwischen Halogenatomen und n-Donoratomen anscheinend gering ist, müßte die Energie der van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Aczeptormolekülen mit ausreichend vielen schwereren Halogenatomen wesentlich zur Gitterenergie einer festen Additionsverbindung beitragen. Diese Überlegung wird durch Kristallstrukturbestimmungen von Tetra-brom- und Tetrajäthylen und deren 1:1-Pyrazin-Komplexen gestützt. Die gegenseitige Anordnung der Moleküle ist in den Tetrahalogenäthylen-Kristallen und in den entsprechenden kristallinen Additionsverbindungen im wesentlichen identisch. Sämtliche vier Kristalle gehören zur Raumgruppe $P2_1/c$; ihre Elementarzellen enthalten jeweils vier Moleküle, die in den Tetrahalogenäthylen-Kristallen zwar in der Form, aber nicht kristallographisch identisch sind. Die Struktur der kristallinen 1:1-Addukte kann formal aus der Struktur der kristallinen Tetrahalogenäthylen-Moleküle abgeleitet werden, indem man eine Gruppe äquivalenter Moleküle entfernt und sie durch Pyrazinmoleküle ersetzt. Das führt in beiden Addukten zu endlosen Ketten mit alternierenden Donor- und Aczeptormolekülen, in denen jedes Stickstoffatom an ein Halogenatom gebunden ist, das sich nahe bei der Ebene des Pyrazinrings befindet. Die Anordnung der Stickstoff-, Halogen- und Kohlenstoffatome ist fast linear; die Stickstoff-Halogen-Bindung ist 3 Å lang. Diese Ketten liegen im Tetra-bromäthylen-Komplex alle parallel,

verlaufen aber beim Tetrajäthylen-Komplex in zwei kristallographischen Richtungen^[7].

Die Bildung fester Lösungen zwischen Donor- und Aczeptormolekülen ist bis jetzt anscheinend noch nicht sehr interessiert verfolgt worden, sollte aber mehr Aufmerksamkeit finden. Allerdings waren bis vor kurzem die experimentellen Befunde, die für die Bildung von Mischkristallen sprachen, recht dürftig, und anscheinend wurden vor der röntgenkristallographischen Untersuchung des Systems Hexamethylentetramin-Kohlenstofftetrabromid^[8] keine anderen derartigen kristallographischen Untersuchungen angestellt. Diese beiden Verbindungen bilden von 0 bis 60 Mol-% des Acceptorpartners tatsächlich Mischkristalle, die in Form von Einkristallen untersucht werden konnten. Die Kristalle sind kubisch mit einer Überstruktur, die von der Zusammensetzung abhängt, aber mit einer Unterzelle, die der Elementarzelle der Donorkomponente entspricht, mit zunehmender Aczeptorkonzentration allerdings etwas kleiner wird. Diese experimentellen Ergebnisse scheinen zu beweisen, daß die Neigung zur Bildung fester Lösungen tatsächlich auf der Fähigkeit der beiden Partner beruht, Charge-transfer-Bindungen zwischen den Brom- und den Stickstoffatomen zu errichten. Es dürfte sehr interessant sein, an diesem System und an verwandten binären Systemen genaue thermodynamische Messungen vorzunehmen.

Lösungen von Hexamethylentetramin und Jodoform oder Bromoform zeigen beim Abdampfen des Lösungsmittels überhaupt keine Neigung, Mischkristalle zu bilden. Der Grund dürfte in der Anziehung des „aktiven“ Wasserstoffatoms durch die Aminostickstoffatome liegen. Ein festes 1:1-Hexamethylentetramin-Jodoform-Addukt wurde hergestellt und seine Kristallstruktur bestimmt^[9]. In diesem Kristall (Abb. 4) ist jedes Aczeptormolekül tetraedrisch an vier benachbarte Stickstoff-Donoratome durch drei J-N-Bindungen (2,94 Å lang) und durch eine Bindung über das C-H-Wasserstoffatom verknüpft, deren Länge nur

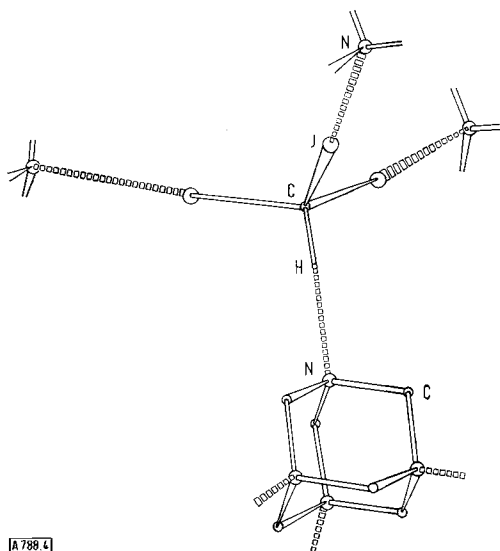


Abb. 4. Tetraedrische Anordnung der Hexamethylentetraminmoleküle um ein Jodoformmolekül im 1:1-Addukt.

[6] T. Dahl u. O. Hassel, Acta Chem. Scand. 19, 2000 (1965).

[7] T. Dahl u. O. Hassel, Acta Chem. Scand. 22, 2851 (1968).

[8] T. Dahl u. O. Hassel, Acta Chem. Scand. 22, 372 (1968).

3.21 Å beträgt und die daher energetisch einflußreich sein sollte. Ein 1:1-Bromoform-Hexamethylen-Addukt sollte sich sehr wahrscheinlich darstellen lassen; es ist zu erwarten, daß es die gleiche Struktur wie das Jodoform-Addukt besitzt, jedoch mit etwas schwächeren Halogen-Stickstoff- und etwas stärkeren C–H–N-Bindungen.

Bis heute sind aus Hexamethylentetramin-Bromoform-Systemen noch keine Kristalle mit der Zusammensetzung 1:1 isoliert worden, dagegen konnte eine feste 1:2-Verbindung erhalten werden, deren Kristalle sich für Röntgenstrukturuntersuchungen eignen. In einem Kristall mit dieser Zusammensetzung können nicht alle Bromatome und alle CH-Gruppen eine Bindung mit Stickstoffatomen eingehen. Die erwartete Konkurrenz zwischen den beiden Arten intermolekularer Bindungen könnte zu Ergebnissen führen, die Aussagen über die relative Stärke beider Arten von Bindungen ermöglichen. Die röntgenographischen Untersuchungen der Kristallstruktur des 1:2-Hexamethylentetramin-Bromoform-Addukts ergaben, daß die Hälfte der Acceptormoleküle sich mit jeweils zwei Bromatomen an einer Charge-transfer-Bindung zu einem Stickstoffatom in einem benachbarten Donormolekül beteiligt, während die übrigen Acceptormoleküle keine derartige Bindung eingehen^[10]. Jedes Donoratom ist tetraedisch an zwei Bromatome und zwei CH-Gruppen benachbarter Bromoformmoleküle gebunden. Abbildung 5 zeigt die Anordnung der Bromoformmoleküle um jedes Hexamethylentetraminmolekül. Aus diesen Ergebnissen scheint hervorzugehen, daß zwischen Hexamethylentetramin- und Bromoformmolekülen die CH···N-Bindungen stärker als die Br···N-Bindungen sind.

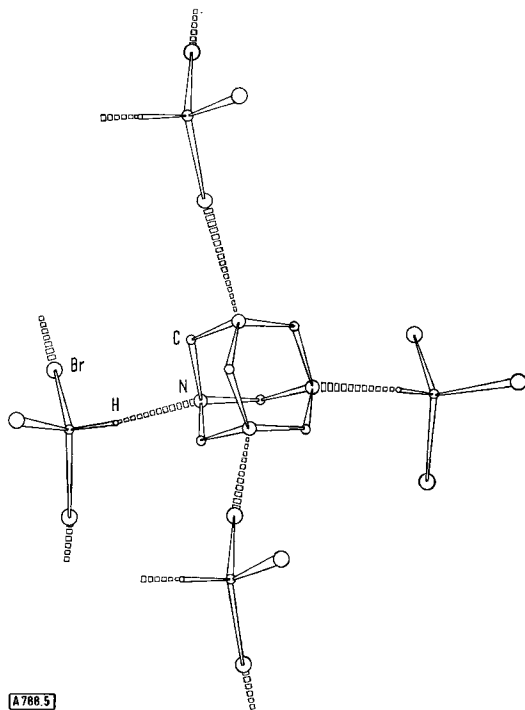


Abb. 5. Anordnung der Bromoformmoleküle um ein Hexamethylentetraminmolekül im 2:1-Addukt.

[9] T. Dahl u. O. Hassel, Acta Chem. Scand. 24, 377 (1970).

[10] T. Dahl u. O. Hassel, noch unveröffentlicht.

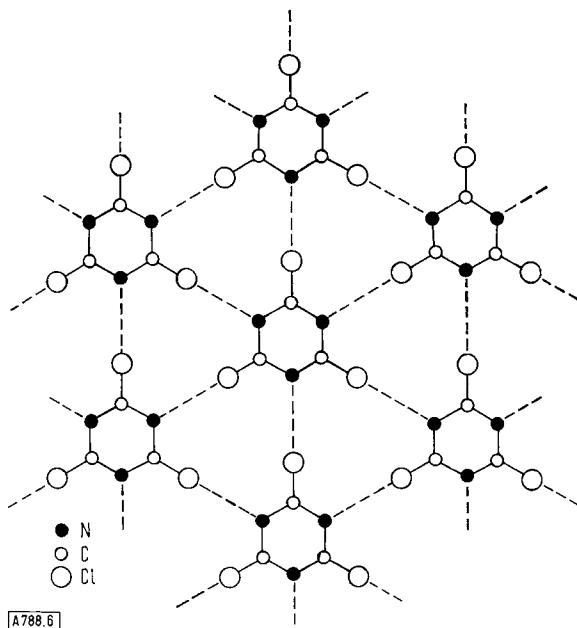


Abb. 6. Planare Schichten von Cyanurchlorid im Kristall.

Die relative Stabilität der CH···N-Bindung, die durch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse an Addukten aus Hexamethylentetramin und Halogenoformen angezeigt wird, läßt es möglich erscheinen, chemische Trennungen über Additionsverbindungen durchzuführen, die durch solche Bindungen zusammengehalten werden. So sollten sich die beiden optisch aktiven Komponenten des racemischen Halogenoforms HCFCIBr durch Adduktbildung mit einem geeigneten optisch aktiven Amin trennen lassen.

In besonderen Fällen sollten sogar in Kristallen, die nur eine Verbindung enthalten, intermolekulare Bindungen zwischen n-Donoren und Halogenatomen zu erwarten sein. So sollte bei Carbonsäurehalogeniden eine derartige Charge-transfer-Bindung zwischen dem Halogenatom und dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe möglich sein, da bei den 1:1-Addukten aus Oxalylchlorid oder Oxalylbromid und 1,4-Dioxan eine Sauerstoff-Halogen-Bindung schon früher nachgewiesen wurde. Die Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen, daß im Oxalylbromid die Kristallstruktur tatsächlich durch eine solche Bindung bestimmt wird, bei der jedes Oxalylbromidmolekül an seine vier nächsten Nachbarn durch O···Br-Bindungen gebunden ist; Oxalylchlorid dagegen zeigt diese Erscheinung nicht. Das überrascht nicht weiter, da zu erwarten ist, daß die Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Chlor wesentlich schwächer als zwischen Sauerstoff und Brom sein wird.

Ein besonders interessantes Beispiel für eine Charge-transfer-Wechselwirkung zwischen Stickstoff- und Halogenatomen liefert die Struktur des Cyanurchlorids, des kristallinen Trimeren des Chlorcyans. Die verfügbaren Röntgendaten^[11] sprechen dafür, daß die Kristalle aus planaren Schichten bestehen (Abb. 6), die durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Innerhalb der Schichten wird jedes Molekül über

[11] W. Hoppe, H. U. Lenné u. G. Morando, Z. Krist. 108, 321 (1957).

Stickstoff-Chlor-Bindungen an sechs Nachbarmoleküle gebunden. Dabei ist die C–Cl–N-Anordnung sehr wahrscheinlich streng linear. Als die zitierte Arbeit^[11] veröffentlicht wurde, lagen noch keine experimentellen Ergebnisse über ähnliche Charge-transfer-Bindungen vor, und es überrascht daher nicht, daß die Autorer es versäumten, ihre Ergebnisse durch Annahme vor Bindungen zwischen Stickstoff und Chlor zu interpretieren.

Wenn sich n-Donoratome wie Sauerstoff oder Stickstoff an Wasserstoffbrücken beteiligen, ergibt sich meist eine ähnliche Anordnung der Atome wie bei den Charge-transfer-Komplexen, in denen das gleiche Donoratom an ein Halogenatom gebunden ist. Es ist nicht überraschend, daß ein Austausch der Chloratome im Cyanurchlorid gegen Hydroxygruppen (Cyanursäure) oder gegen Aminogruppen (Melamin) zu Kristallstrukturen führt, die der des Cyanurchlorids sehr ähnlich sind. Die Stickstoffatome des aromatischen Ringes werden dann durch Wasserstoffbrücken an die Hydroxy- bzw. Aminogruppen in den benachbarten Molekülen gebunden.

Nicht immer führt die Komplexbildung durch Charge-transfer-Wechselwirkung zwischen n-Donoratomen und Halogenatomen von Halogenverbindungen zu wesentlich kürzeren Bindungen als aufgrund der van-der-Waals-Wechselwirkung zu erwarten wäre. Man kann das teilweise darauf zurückführen, daß der Charakter der van-der-Waals-Radien in gewisser Weise „diffus“ ist, aber teilweise auch darauf, daß bei sehr schwachen Charge-transfer-Wechselwirkungen die Bindung eine Art Zwischenstellung einnimmt. Das Auftreten einer Charge-transfer-Wechselwirkung wird durch den Winkel angezeigt, den die Richtung der Bindung zwischen Halogen- und Donoratom mit der Richtung der Bindung zwischen dem Halogenatom und dem mit ihm verbundenen Atom im Acceptor-molekül bildet. Diese Bindungen neigen dazu, miteinander einen Winkel von 180° zu bilden. Der Bei-

trag der Charge-transfer-Wechselwirkung zur Bindung erhöht sich beträchtlich, wenn ein leichtes Halogenatom durch ein schwereres ersetzt wird. Entsprechend ist im 1:1-Pyrazin-Tetrajodäthylen-Komplex der Abstand zwischen Stickstoff und Jod tatsächlich ein wenig *kürzer* als der Abstand zwischen Stickstoff und Brom im entsprechenden Tetrabromäthylen-Komplex.

Selbst in Komplexen, in denen „aktive“ Wasserstoffatome an Stickstoff- und Sauerstoffatome gebunden sind, kann man die Bindungslängen nur schwer exakt vorhersagen. Die gemessenen Werte sind dort oft nur unwesentlich kleiner als die unter der Annahme von van-der-Waals-Wechselwirkungen berechneten Werte. In solchen Fällen müssen sich die Argumente für eine schwache „Wasserstoffbrücke“ zwischen Donor- und Acceptor-molekül auf die Geometrie des Komplexes stützen.

Ein großer Teil der gegenwärtigen Kenntnisse über die Anordnung der Atome in Donor-Acceptor-Komplexen rührt von Röntgenstrukturuntersuchungen an festen Addukten her, in denen Moleküle mit Sauerstoff- oder Stickstoffatomen usw. als Donor und Moleküle mit Halogen- oder „aktiven“ Wasserstoffatomen als Acceptor fungieren. In einigen Fällen erwiesen sich frühere Vorstellungen, die sich auf spektroskopische Beobachtungen stützten, als inkorrekt. Für die Anordnung (und zu einem gewissen Grad sogar für die Länge) der Bindungen wurden einfache Regeln aufgestellt. Sehr eindrucksvoll und gänzlich unerwartet ist die weitgehend analoge Anordnung der Atome in Komplexen, die von der gleichen Art Donoren mit den beiden so verschiedenen Klassen von Acceptoren gebildet werden. Vielleicht können die Ergebnisse der direkten Röntgenstrukturanalyse zum theoretischen Verständnis beider Kategorien der Donor-Acceptor-Wechselwirkung beitragen.

Eingegangen am 4. Mai 1970 [A 788]
Übersetzt von Dipl.-Chem. Bernd Riberi, Aachen

Die Prinzipien der Konformationsanalyse (Nobel-Vortrag)^[**]

Von D. H. R. Barton^[*]

„Il y a trois périodes dans l'histoire de toute découverte. Quand elle est annoncée pour la première fois, les gens pensent que ce n'est pas vrai.

Puis, un peu plus tard, quand son exactitude leur paraît si flagrante qu'ils ne peuvent plus la nier, ils estiment que ce n'est pas important.

Après cela, si son importance devient assez manifeste, ils disent: en tout cas, ce n'est pas nouveau.“

William James

[*] Prof. Dr. D. H. R. Barton
Imperial College
London SW 7 (England)

Die große Bedeutung der Konformationsanalyse für die Chemie zeigte sich während der ersten zehn Jahre nach dem zweiten Weltkrieg. Deshalb gibt dieser Vortrag hauptsächlich eine Zusammenfassung eines Kapitels Chemiegeschichte und weniger einen Bericht über neuere Ergebnisse. Um den Wert der Konformationsanalyse einschätzen zu können, ist es sinnvoll, zunächst kurz auf die Entwicklung der Strukturtheorie der Organischen Chemie einzugehen.

[**] Copyright © The Nobel Foundation 1970. — Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck dieser Übersetzung.