

# Definition der Halogenbrücke (IUPAC-Empfehlungen 2013)\*\*

Obmann: *Carsten Schmuck\**

Übersetzerin: *Elisabeth Weber*

## 1. Vorwort

Hier wird eine Definition für den Begriff Halogenbrücke vorgeschlagen, der eine spezifische Untergruppe der inter- und intramolekularen Wechselwirkungen unter Beteiligung eines Halogenatoms in einer molekularen Einheit bezeichnet. (Als „molekulare Einheit“ gilt „jede konstitutionell oder isotopisch unterschiedliche Gruppe – sei es ein Atom, ein Molekül, ein Ion, ein Ionenpaar, ein Radikal, ein Radikalion, ein Komplex, ein Konformer etc. –, die als separat unterscheidbare Einheit identifiziert werden kann“; siehe S. 1142 in Lit. [1]). Wegen ihrer relativ hohen Elektronegativität können Halogenatome als elektronenreiche (nucleophile) Zentren fungieren und in Summe anziehende Wechselwirkungen mit elektronenarmen (elektrophilen) Partnern eingehen. Ein Halogenatom, das als H-Brückenakzeptor fungiert, ist ein typisches Beispiel für solche Wechselwirkungen.

Halogenatome können aber auch als elektronenarme (elektrophile) Zentren fungieren und eine anziehende Wechselwirkung mit elektronenreichen (nucleophilen) Zentren eingehen. Diese zwei Arten von Wechselwirkungen unterscheiden sich in ihren elektronischen Eigenschaften und in mehreren anderen Merkmalen, z.B. in der Direktionalität bezogen auf die vom Halogenatom gebildeten Bindungen.

Als Halogenbrücke wird die zweite Art der oben beschriebenen nichtkovalenten Wechselwirkungen bezeichnet. Nach einer kurzen Definition des Begriffs wird eine (nicht

vollständige) Liste gängiger Halogenbrückendonoren und -akzeptoren gegeben. Die anschließende Auflistung experimenteller und/oder theoretischer Merkmale kann, auch wenn sie nicht vollständig ist, für die Suche nach Belegen für das Vorliegen einer Halogenbrücke verwendet werden.

Ein noch unveröffentlichter umfangreicher Technical Report wurde von der zuständigen IUPAC-Arbeitsgruppe vorbereitet, um die vorgeschlagene Definition mit früheren Arbeiten über die Halogenbrücke in Beziehung zu setzen und die Begründung für die Definition zu liefern.

## 2. Definition

**Eine Halogenbrücke liegt vor, wenn es Belege für eine in Summe anziehende Wechselwirkung zwischen einer elektrophilen Region in einer molekularen Einheit, die ein Halogenatom enthält, und einer nucleophilen Region in einer anderen, oder derselben, molekularen Einheit gibt.<sup>[1]</sup>**

Eine typische Halogenbrücke wird durch die drei Punkte in der Schreibweise R-X...Y wiedergegeben. R-X ist der Halogenbrückendonator, X ein beliebiges Halogenatom mit einer elektrophilen (elektronenarmen) Region und R eine kovalent an X gebundene Gruppe (siehe S. 1118 in Lit. [1]). X kann auch an mehr als eine Gruppe kovalent gebunden sein (siehe S. 1118 in Lit. [1]), und es kann mehr als eine Halogenbrücke bilden. Y ist der Halogenbrückenakzeptor und ist üblicherweise eine molekulare Einheit (siehe S. 1142 in Lit. [1]) mit wenigstens einer nucleophilen (elektronreichen) Region. Einige gängige Halogenbrückendonoren und -akzeptoren sind unten aufgelistet.

[\*] Prof. Dr. C. Schmuck  
Lehrstuhl für Organische Chemie 2  
Fakultät für Chemie  
Universität Duisburg-Essen  
Universitätsstraße 7  
45141 Essen (Deutschland)  
E-Mail: carsten.schmuck@uni-due.de  
Dr. E. Weber  
Mannheim (Deutschland)

[\*\*] Copyright© der englischen Fassung, die unter dem Titel „Definition of the halogen bond“ von G. R. Desiraju (Indien), P. S. Ho (USA), L. Kloo (Schweden), A. C. Legon (Großbritannien), R. Marquardt (Frankreich), P. Metrangolo (Italien), P. Politzer (USA), G. Resnati (Italien) und K. Rissanen (Finnland) für die Veröffentlichung in *Pure Appl. Chem.* 2013, 85, 1711–1713<sup>[3]</sup> vorbereitet wurde: International Union of Pure and Applied Chemistry, 2013. – Wir danken der IUPAC für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung dieses Glossars.<sup>[4]</sup>

Die *Angewandte Chemie* veröffentlicht Übersetzungen von Recommendations und Technical Reports der IUPAC, um die chemische Fachsprache im Deutschen zu fördern. Sauber definierte Begriffe und klare Nomenklaturregeln bilden die Basis für eine Verständigung zwischen den Wissenschaftlern einer Disziplin und sind für den Austausch zwischen Wissenschafts- und Fachsprache sowie Allgemeinsprache essenziell. Alle Übersetzungen werden von einem ausgewiesenen Experten (dem „Obmann“) geprüft, korrigiert und autorisiert. Empfehlungen von Themen und Obleuten sind willkommen.

Die Belege für das Vorliegen einer Halogenbrücke können experimenteller oder theoretischer Art sein (siehe Auflistung unten); im Idealfall sind sie eine Kombination beider. Je mehr Kriterien erfüllt sind, umso sicherer ist die Charakterisierung einer Wechselwirkung als Halogenbrücke.

## 2.1 Einige gängige Halogenbrücken-donoren und -akzeptoren

Typische Beispiele für R-X:

Dihalogenmolekül (z. B. I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, ICl, CIF)

Halogenalkan (z. B. CBr<sub>4</sub>, CHI<sub>3</sub>, C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>I)

Halogenaren oder Halogenheteroaren (z. B. Iodbenzol, Halogenpyridinium- und Halogenimidazolium-Kationen)

1-Halogenalkin (z. B. Diiodacetylen)

Halogenium-Ion (z. B. Diphenyliodonium- oder -bromonium-Derivate)

Halogenimide (z. B. *N*-Brom- oder *N*-Iodsuccinimid)

Typische Beispiele für Y:

Atom mit freiem Elektronenpaar (z. B. das N-Atom eines Pyridin- oder Aminderivats, das O-Atom einer Carbonylgruppe)

π-System (z. B. Doppel- oder Dreifachbindung, Areneinheit)

Anion (z. B. Halogenid-Anion, Oxyanion)

## 2.2 Belege für das Vorliegen einer Halogenbrücke

Bei einem typischen halogenbrückengebundenen Komplex R-X···Y gilt:

- Der Abstand zwischen X und dem nucleophilen Atom in Y ist meist kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien.
- Die kovalente R-X-Bindung ist üblicherweise länger als ohne die Halogenbrücke.
- Der Winkel R-X···Y ist meist nahe 180°, d.h., der Halogenbrückenakzeptor Y nähert sich X entlang der Verlängerung der R-X-Bindung.
- Die Stärke der Halogenbrücke nimmt ab, wenn die Elektronegativität von X zunimmt und wenn die elektronenziehende Neigung von R abnimmt.
- Die für die Bildung einer Halogenbrücke entscheidenden Kräfte sind vorrangig elektrostatische, aber Beiträge durch Polarisation, Ladungstransfer und Dispersion spielen ebenfalls eine wichtige Rolle. Welche Anteile die einzelnen Kräfte haben, hängt vom konkreten Fall ab.

- Bei der theoretischen Analyse der Elektronendichtetopologie erhält man üblicherweise einen Bindungspfad, der X und Y verbindet, sowie einen bindungskritischen Punkt zwischen X und Y. Zu den Definitionen für „Bindungspfad“ und „bindungskritischer Punkt“ siehe S. 1928 bzw. 1927 in Lit. [2].
- Die IR-Absorptions- und Raman-Streudaten sowohl von R-X als auch von Y werden durch die Halogenbrückebildung beeinflusst; zudem treten neue Schwingungsmoden auf, die auf die Bildung der X···Y-Bindung zurückzuführen sind.
- Die UV/Vis-Absorptionsbanden des Halogenbrückendonors werden üblicherweise zu kürzeren Wellenlängen verschoben.
- Die X···Y-Brücke hat normalerweise auch einen Einfluss auf die NMR-Daten (z. B. die chemische Verschiebung) von Kernen in R-X und Y, sowohl in Lösung als auch im Festkörper.
- Die Energien der Signale von X im Röntgenphotoelektronenspektrum (XPS) sind im Komplex geringer als im freien X.

[1] P. Muller, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1077.

[2] V. I. Minkin, *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 1919.

[3] G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **2013**, 85, 1711–1713.

[4] Diese Empfehlung wurde im Rahmen des IUPAC-Projekts Nr. 2009-032-1-100 (Categorizing Halogen Bonding and Other Noncovalent Interactions Involving Halogen Atoms) vorbereitet. *Vorsitzende*: P. Metrangolo, G. Resnati; *Mitglieder*: G. R. Desiraju, P. Ho, L. Kloo, A. Legon, R. Marquardt, P. Politzer, K. Rissanen. Details können auf der Website <http://www.halogenbonding.eu> gefunden werden. Dem Komitee der Physical and Biophysical Chemistry Division der IUPAC gehörten für die Zeit 2012–2013 folgende Personen an: *Präsident*: K. Yamamoto (Japan); *Vizepräsident*: R. Marquardt (Frankreich); *Secretär*: A. Wilson (USA); *Altpräsident*: A. McQuillan (Neuseeland); *Titularmitglieder*: K. Bartik (Belgien), A. Friedler (Israel), A. Goodwin (USA), R. Guidelli (Italien), A. Russell (Großbritannien), J. Stohner (Schweiz); *assoziierte Mitglieder*: V. Barone (Italien), A. Császár (Ungarn), V. Kukushkin (Russland), V. Mišković-Stanković (Serbien), Á. Mombrú Rodríguez (Uruguay), X. S. Zhao (China); *nationale Vertreter*: K. Bhattacharyya (Indien), J. Cejka (Tschechien), S. Hannongbua (Thailand), M. Koper (Niederlande), A. J. Mahmood (Bangladesh), O. Mamchenko (Ukraine), J. Mdoe (Tansania), F. Quina (Brasilien), N. Soon (Malaysia), V. Tomišić (Kroatien).