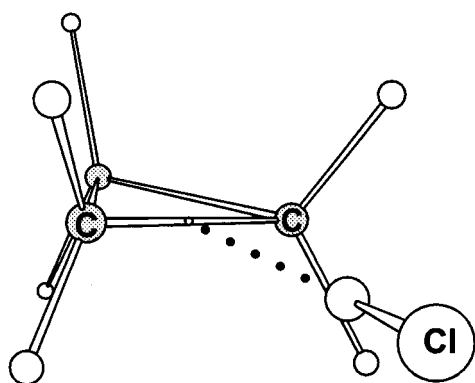
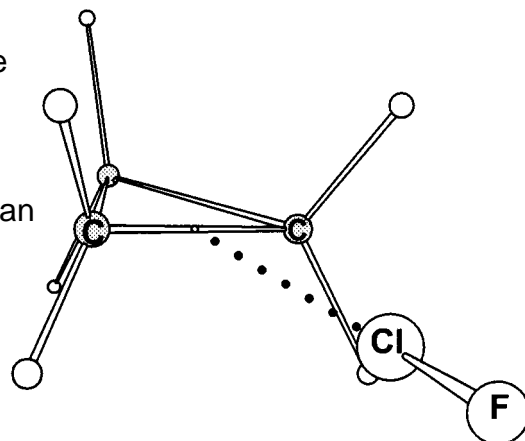


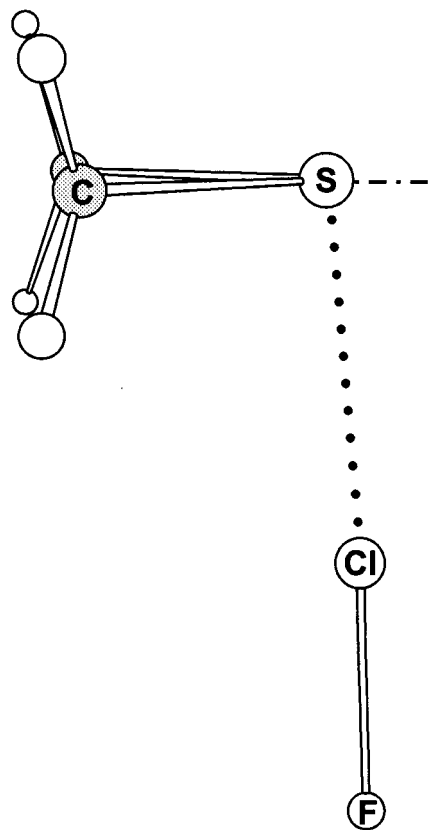
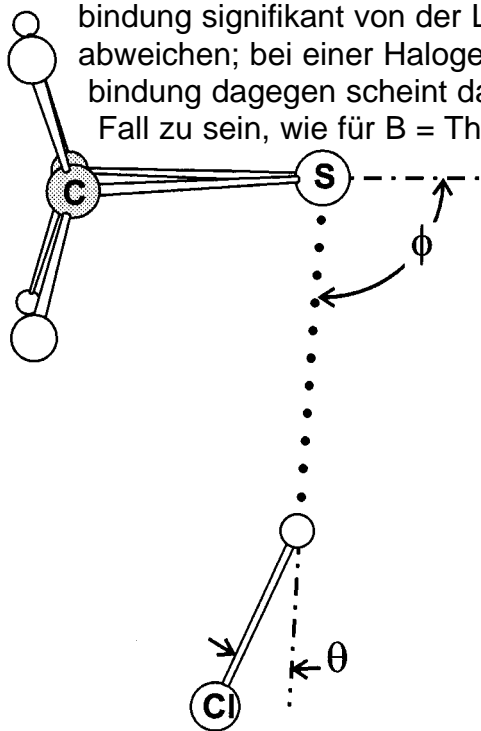
Pseudo- π -Bindungsmodell von Cyclopropan



Die Wasserstoff- und die Halogenbrückenbindung sind ähnlich, so daß die Komplexe $B \cdots \text{HCl}$ und $B \cdots \text{ClF}$ für $B = \text{Cyclopropan}$ isostrukturell sind.



Sofern es aufgrund der Komplexsymmetrie möglich ist, kann eine Wasserstoffbrückenbindung signifikant von der Linearität abweichen; bei einer Halogenbrückenbindung dagegen scheint das nicht der Fall zu sein, wie für $B = \text{Thiiran}$ gezeigt ist.



Präreaktive Komplexe der Dihalogene XY mit Lewis-Basen B in der Gasphase: eine systematische Studie der Halogen-Analoga $B \cdots XY$ der Wasserstoffbrückenbindungen $B \cdots HX$

Anthony C. Legon*

Reaktionen der Dihalogennmoleküle XY mit einfachen Lewis-Basen B sind in der Organischen und Anorganischen Chemie von fundamentelem Interesse und spielen in ihnen deshalb schon lange eine herausragende Rolle. Wenn XY F_2 oder ClF ist, können Reaktionen dieser Art besonders heftig ablaufen. Folglich ist es für den Chemiker eine Herausforderung, die Spezies, die beim präreaktiven Zusammentreffen von B/XY-Paaren in einer potentiell reaktiven Mischung entstehen, zu isolieren und detailliert zu charakterisieren. Darüber hinaus beeinflussen präreaktive Komplexe dieses Typs unser Verständnis der Reaktionsmechanismen, da sie hierin als Zwischenstufen angeführt wurden. Mulliken postulierte zwei Arten von

Komplexen: jene des lockeren Typs $B \cdots XY$ (schwach, kein signifikanter Ladungstransfer) und jene des festen Typs $[BX]^+ \cdots Y^-$ (stark, beträchtlicher Ladungstransfer). In dieser Übersicht wird beschrieben, wie präreaktive lockere und auch feste Mulliken-Addukte durch überschallschnelle Koexpansion der Komponenten in der Gasphase isoliert und dann anhand ihrer Rotationsspektren genau charakterisiert werden können. Verallgemeinerungen der Eigenschaften von $B \cdots XY$ -Komplexen, die aus der Untersuchung sorgfältig maßgeschneiderter Serien, in denen B und XY systematisch variiert wurden, abgeleitet wurden, lassen sich mit Hilfe eines einfachen elektrostatischen Modells der XY-Wechselwirkung verstehen. Zu den

wichtigen Eigenschaften gehören das Ausmaß der Neuverteilung der elektrischen Ladung in XY, die Radial- und Winkelgeometrien und die Stärke der intermolekularen Bindung. Die deutliche Parallelität der Eigenschaften der $B \cdots XY$ - und der entsprechenden $B \cdots HX$ -Komplexe läßt auf das Vorhandensein einer Halogenbrückenbindung schließen, die ein Analogon der Wasserstoffbrückenbindung ist. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Brückenbindungen liegt in einer Neigung der letzteren zu einer signifikanten Nichtlinearität, die bei der ersteren nicht auftritt.

Stichwörter: Gasphasenchemie • Halogene • Präreaktive Komplexe • Wasserstoffbrücken • Zwischenstufen

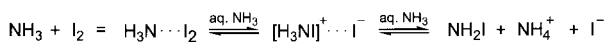
1. Einleitung

Vor fünfzig Jahren, 1949, veröffentlichten Benesi und Hildebrand^[1] ihren bahnbrechenden Beitrag zum Studium molekularer Wechselwirkungen, in dem das UV/Vis-Spektrum von in flüssigem Benzol gelöstem, molekularem Iod beschrieben wurde. Die „Charge-Transfer“-Komplexe, die anschließend von Mulliken in Elektronendonator-Acceptor-Komplexe umbenannt wurden, wurden in der Chemie seither mit ernsthaftem Interesse verfolgt. Über einen Zeitraum von ungefähr zehn Jahren nach der Benesi-Hildebrand-Veröffentlichung folgten viele experimentelle Arbeiten, darunter einige wichtige Röntgenbeugungsuntersuchungen an Komplexen

aus Lewis-Basen und Dihalogennmolekülen im festen Zustand, die von Hassel und Mitarbeitern durchgeführt wurden.^[2] Zur gleichen Zeit entwickelte Mulliken eine detaillierte Theorie über solche Wechselwirkungen.^[3] Ein zentrales Thema in Mullikens Arbeiten ist die Klassifizierung von Komplexen danach, ob die intermolekulare Wechselwirkung $B \cdots XY$ schwach und der Ladungstransfer zwischen den Komponenten gering ist (outer complexes (lockere Komplexe) gemäß seiner Terminologie) oder ob es eine ausgeprägte Neuverteilung der elektrischen Ladung gibt, was zu Systemen $[BX]^+ \cdots Y^-$ (inner complexes (festen Komplexen)) führt. In diesem Übersichtsartikel steht B allgemein für eine Lewis-Base und XY für ein homonucleares (F_2 , Cl_2 , Br_2) oder heteronucleares (ClF, BrCl) Dihalogennmolekül. Ein fester Komplex wird als $[BX]^+ \cdots Y^-$ formuliert, womit allerdings keine Aussage darüber gemacht wird, ob X^+ vollständig auf B übertragen wurde oder nicht. Die Bezeichnung bedeutet nur, daß es zu einem signifikanten Ladungstransfer gekommen ist.

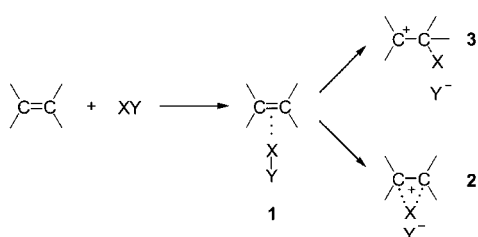
[*] Prof. Dr. A. C. Legon
School of Chemistry
University of Exeter
Stocker Road, Exeter EX4 4QD (Großbritannien)
Fax: (+44) 1392-263434
E-mail: a.c.legon@exeter.ac.uk

Um die Mechanismen der Reaktionen von Halogenen mit einfachen Lewis-Basen in Lösung zu beschreiben, wurden beide Arten von Komplexen (lockere und feste) verwendet. Beispielsweise wurde als Zwischenprodukt bei Reaktionen der Halogene mit Ammoniak (Schema 1) $[H_3NX]^+ \cdots Y^-$



Schema 1. Ein Mechanismus, der für die Reaktion von molekularem Iod mit wäßriger Ammoniaklösung vorgeschlagen wurde. Als Zwischenstufen spielen hier ein lockerer $H_3N \cdots I_2$ - und danach ein fester $[H_3NI]^+ \cdots I^-$ -Komplex eine Rolle.

genannt,^[4] während bei den Reaktionen zwischen Halogenen und Alkenen in polaren Lösungsmitteln und in Dunkelheit das in Schema 2 dargestellte Halogenium-Ion **2** identifiziert wurde.^[5] Die zunächst gebildeten, vermutlich schwachen



Schema 2. Mögliche Mechanismen für die Reaktion von Halogenmolekülen mit Alkenen in polaren Lösungsmitteln in der Dunkelheit. **1** und **2** sind lockere bzw. feste Mulliken-Komplexe.

Komplexe $B \cdots XY$ in Schema 1 und Schema 2 werden oft als Vorgleichgewichtskomplexe bezeichnet. Im allgemeinen werden wir den Ausdruck präreaktiver Komplex (oder Zwischenstufe) verwenden, um denjenigen Komplex zu bezeichnen, der sich zu Beginn der Wechselwirkung vor einer chemischen Reaktion oder einem signifikanten Ladungstransfer bildet. Diese Übersicht befaßt sich mit präreaktiven Komplexen, bei denen es sich meist um lockere, manchmal aber auch um feste Komplexe handelt.

Theoretische Studien zu $B \cdots XY$ -Wechselwirkungen behandelten fast immer den isolierten Komplex, während die meisten der experimentellen Arbeiten in kondensierten Phasen (Flüssigkeiten, Lösungen oder fester Zustand) durch-

geführt wurden. Wünscht man, experimentelle Beweise zu beschaffen, die einen direkten Bezug zur Theorie haben, sollten diese aus Untersuchungen der isolierten Komplexe entweder in Inertgas-Matrices bei niedriger Temperatur oder vorzugsweise in der Gasphase bei niedrigem Druck stammen, wo die Moleküle wenigen oder keinen Kollisionen unterliegen. In letzterem Fall werden die beobachteten Eigenschaften nicht durch Gitter- oder Lösungsmittelleffekte beeinträchtigt und gelten daher für das isolierte Molekül.

Ziel der im folgenden beschriebenen experimentellen Untersuchungen war zu ermitteln, wie sich die Eigenschaften der $B \cdots XY$ -Komplexe ändern, wenn zuerst B und dann XY systematisch in der Absicht variiert werden, die Natur der $B \cdots XY$ -Wechselwirkung und ihre Abhängigkeit von der beteiligten Lewis-Base und dem Halogen ableiten zu können. Für diesen Ansatz ist es unvermeidlich, einfache Lewis-Basen B auszuwählen, von denen aber viele gegenüber Halogenen hochreaktiv sind. Beispielsweise reagieren Mischungen von F_2/NH_3 und ClF/C_2H_4 in der Gasphase äußerst heftig. Daher ist es, um die genannten Ziele zu erreichen, notwendig, B und XY so mischen zu können, daß sie miteinander in Wechselwirkung treten, also $B \cdots XY$ -Komplexe bilden können, die Reaktion aber nicht fortschreitet, d.h. der präreaktive Komplex isoliert wird.

Zur Isolierung präreaktiver Komplexe gibt es zwei Methoden. Bei der ersten wird mit Inertgas-Matrices bei niedriger Temperatur gearbeitet, wie in den Arbeiten von Pimentel,^[6] Ault,^[7] Andrews,^[8] Barnes^[9] und anderen beschrieben worden ist. Diese Autoren setzten als Instrument zur Untersuchung der Matrix-isolierten Komplexe hauptsächlich die IR-Spektroskopie ein. Über diese wichtige allgemeine Methode gibt es bereits eine Reihe von Übersichten.^[10-13]

Die zweite Methode zur Bildung und Isolierung von präreaktiven Komplexen ist neueren Datums,^[14] aber in vieler Hinsicht ähnlich. Bei ihr werden die Komponenten in der Gasphase bei mäßigem Druck schnell gemischt und sofort mit Überschallgeschwindigkeit ins Vakuum koexpandiert. Dieser Ansatz erlaubt es, präreaktive Komplexe während der stoßfreien Expansionsphase und daher ohne Wechselwirkungen mit irgendeinem anderen Molekül anhand ihrer Rotationsspektren zu untersuchen. Dadurch kommen all die Präzision und das Detailwissen zum Tragen, welche die



Tony Legon wurde in Suffolk, England, geboren und besuchte die Coopers' Company School in Bow (London). Er studierte am Chemistry Department des University College London (UCL) und promovierte dort bei Jim Millen, mit dem ihn anschließend eine lange und glückliche Zusammenarbeit verband. Nach einer Tätigkeit als Turner and Newall Fellow an der University of London wurde er Lecturer und dann Reader in Chemistry am UCL. 1980 arbeitete er an der University of Illinois mit dem inzwischen verstorbenen W. H. Flygare zusammen. 1984 übernahm er den Lehrstuhl für Physikalische Chemie an der University of Exeter, an der er – mit einer Unterbrechung als Thomas Graham Professor of Chemistry am UCL (1989/90) – immer noch ist. Der Schwerpunkt seiner Forschung sind Untersuchungen der Wechselwirkungen von Molekülen in der Gasphase anhand der Rotationsspektren von Wasserstoffbrücken-gebundenen und Charge-Transfer-Komplexen. Diese Arbeiten wurden 1989 mit dem Tilden Lectureship und der Medal der Royal Society of Chemistry (RSC) sowie 1997 mit einem EPSRC Senior Fellowship und 1998 mit dem Spectroscopy Award der RSC gewürdigt.

Rotationsspektroskopie bekanntermaßen begleiten. Die auf diesem Weg erhaltenen Ergebnisse werden im folgenden vorgestellt.

Zunächst wird diskutiert, wie man die $B \cdots XY$ -Komplexe rotationsspektroskopisch charakterisiert (unter der Annahme, daß sie hergestellt und isoliert werden können, bevor die chemische Reaktion stattfindet). Dies umfaßt auch eine kurze Beschreibung der Fourier-Transformations-Mikrowellenspektroskopie und eine Übersicht über die spektroskopischen Konstanten, die man aus der Analyse von Rotationsspektren erhalten kann. Daran schließt sich eine Darstellung der für den Komplex relevanten Moleküleigenschaften an, die man aus den spektroskopischen Konstanten ableiten kann. Dabei handelt es sich um die Radial- und Winkelgeometrien, die Stärke der intermolekularen Bindung und das Ausmaß der die Komplexbildung begleitenden Neuverteilung der elektrischen Ladung.

Der Hauptteil der Übersicht befaßt sich mit der Untersuchung der Eigenschaften der isolierten $B \cdots XY$ -Komplexe und den Änderungen bei Variation von B und XY . Aus dieser systematischen Untersuchung der Eigenschaften werden wir für die $B \cdots XY$ -Komplexe Verallgemeinerungen ableiten und die Natur der $B \cdots XY$ -Wechselwirkung erschließen. Ein wichtiger Teil wird dabei der Vergleich der Eigenschaften der $B \cdots XY$ -Komplexe mit denen ihrer über Wasserstoffbrücken gebundenen Analoga $B \cdots HX$ sein (wobei X ein Halogen bezeichnet). Die Arbeiten über die Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexe sind andernorts zusammenfassend beschrieben.^[15]

2. Bildung, Isolierung und Charakterisierung der präreaktiven $B \cdots XY$ -Komplexe

Dieser Abschnitt besteht aus zwei Teilen. Zunächst werden wir die Methoden zum Nachweis und zur Charakterisierung der $B \cdots XY$ -Spezies über ihre Rotationsspektren beschreiben, wobei wir annehmen, daß die Komplexe irgendwie aus den Komponenten B und XY gebildet und vor einer chemischen Reaktion isoliert werden können. Im zweiten Teil werden wir die Methoden diskutieren, mit denen die präreaktiven Komplexe in der gewünschten Form erhalten werden können.

2.1. Wie man präreaktive Komplexe nachweist und charakterisiert

Die Rotationsspektroskopie ist eine sehr effektive Methode zur Messung der genauen Eigenschaften von in der Gasphase isoliert vorliegenden Molekülen. Rotationsspektren von Komplexen mit einer ausreichend starken intermolekularen Bindung wurden bei niedriger Temperatur in Gasmischungen, in denen sich die beiden Komponenten im Gleichgewicht befanden, mit der Stark-Modulations-Mikrowellenspektroskopie beobachtet.^[16] Bei schwächer gebundenen Komplexen müssen Methoden mit überschallschnellen Molekularstrahlen wie die aus den Pionierarbeiten von Klemperer et al.^[17] bekannte MBERS (molecular beam

electric resonance spectroscopy) und die Pulsationsdüsen-Fourier-Transformations(FT)-Mikrowellenspektroskopie (entwickelt von Flygare et al.^[18]) eingesetzt werden. Bei beiden Methoden läßt man einen überschallschnellen Strahl einer durch Vormischen der Komponenten und deren anschließende starke Verdünnung z.B. mit Argon gebildeten Gasmischung aus einem Reservoir mit einem relativ hohen Druck durch eine kleine kreisförmige Düse ins Vakuum strömen. Das aus der Düse austretende Gas ist mit schwach gebundenen Komplexen angereichert, die innerhalb kurzer Zeit (ca. 10 μ s) eine stoßfreie Expansion erreichen, nach der sie in ihren niedrigsten Rotations- und Schwingungszuständen eingefroren sind, bis sie beispielsweise auf eine Gefäßwand treffen. Während die Komplexe im Zustand der stoßfreien Expansion sind, können sie mit Mikrowellenstrahlung „befragt“ und ihre Rotationsspektren aufgenommen werden. Die im folgenden vorgestellten Ergebnisse wurden größtenteils durch Pulsationsdüsen-Fourier-Transformations-Mikrowellenspektroskopie erhalten. Die MBERS-Technik und ihre Leistungen sind in Lit. [19] bzw. [20] gut beschrieben.

Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung der wesentlichen Teile des Spektrometers.^[21] Als ersten Schritt einer Sequenz von zeitlich sorgfältig aufeinander abgestimmten

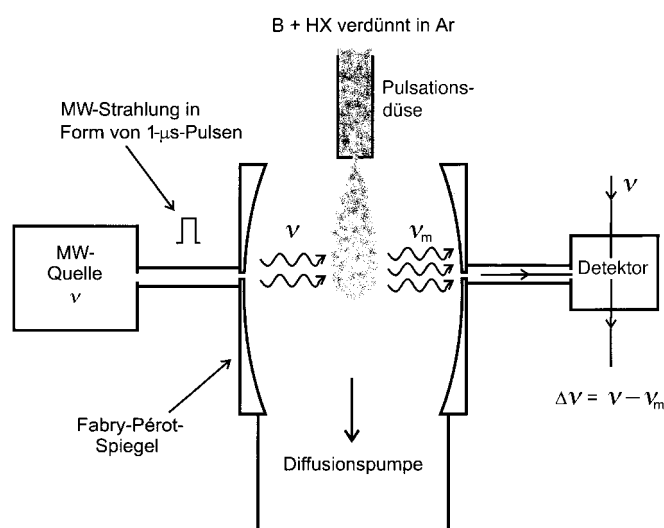


Abbildung 1. Schematische Darstellung der wesentlichen Komponenten eines Pulsationsdüsen-FT-Mikrowellenspektrometers. Die Düse ist vom konventionellen Typ und nur zur Beobachtung der Rotationsspektren von Komplexen $B \cdots HX$ geeignet, die sich aus vorgemischten Komponenten B und HX bilden können.

Vorgängen läßt man einen kurzen Stoß einer Mischung von geeigneten Komponenten mit Hilfe eines Magnetventils von einem Druck von einigen bar in die evakuierte Kammer des Spektrometers strömen. Diese Kammer enthält ein Paar fast konfokaler, konkaver Aluminiumspiegel, die eine Fabry-Pérot(FP)-Meßzelle bilden. Wenn der Gaspuls den Mittelpunkt der FP-Meßzelle erreicht hat, läßt man einen monochromatischen 1- μ s-Puls einer auf die Meßzelle eingestellten Frequenz ν eintreten, wobei sich eine stehende Welle bildet. Im Gaspuls enthaltene Moleküle mit einem Rotationsübergang innerhalb der Bandbreite der FP-Meßzelle (ca. 0.5 MHz) werden durch die Strahlung rotationspolarisiert.

Tabelle 1. Rotationsspektroskopisch ermittelte spektroskopische Konstanten und die aus ihnen ableitbaren Moleküleigenschaften.

spektroskopische Konstante	Moleküleigenschaft	Kommentar
Form des Spektrums	Symmetrie	Das Muster ist unterschiedlich, je nachdem ob die Moleküle linear, mit symmetrischen oder mit asymmetrischen Enden sind. Aus einem bestimmten Muster läßt sich oft die Molekülsymmetrie ableiten.
Rotationskonstanten A_0, B_0, C_0	Radial- und Winkelgeometrie	$B_0 = h/8\pi^2 I_b$, wobei $I_b = \sum m_i (a_i^2 + c_i^2)$ ein Hauptträgheitsmoment ist. I_b hängt von den relativen Positionen (d.h. den Hauptachsenkoordinaten a_i, c_i) der Atome ab.
Zentrifugalverzerrungs-konstante D_J oder Δ_J	intermolekulare Streckschwingungskonstante k_σ eines schwach gebundenen Komplexes	Bei den schwach gebundenen Komplexen $B \cdots XY$ können die Komponenten B und XY in guter Näherung als starr angenommen werden. Dann ist bei Vernachlässigung höherer als der quadratischen Kraftkonstanten D_J proportional zu k_σ^{-1} .
Kernquadrupolkopplungs-konstanten $\chi_{a\beta}(X) = -(eQ_X/h)\partial^2 V_X/\partial\alpha\partial\beta$	elektrischer Feldgradient an einem Kern X mit einem von null verschiedenen elektrischen Quadrupolmoment Q_X	Sie hängen von der genauen Verteilung der elektrischen Ladung innerhalb des Moleküls ab. Wenn ein Molekül XY in einen Komplex umgewandelt wird, ändert sich $\partial^2 V/\partial\alpha\partial\beta$ an X und an Y. Anhand von $\chi(X)$ und $\chi(Y)$ läßt sich die Änderung nachweisen.

Die Halbwertszeit der spontanen kohärenten Emission polarisierten Gases bei der Frequenz ν_m liegt in der Größenordnung von 100 μ s, während der Polarisierungspuls eine Halbwertszeit von nur etwa 0.1 μ s hat. Daher kann dadurch, daß die Detektion um einige Mikrosekunden verzögert wird, der freie Induktionszerfall bei der Frequenz des Rotationsübergangs ν_m in Abwesenheit des anfänglichen Mikrowellenpulses nachgewiesen werden. Die Emission bei ν_m wird wie ein Signal, das der Stärke des oszillierenden elektrischen Feldes der Frequenz $|\nu - \nu_m|$ (in der Regel im Bereich von 0–500 kHz) proportional ist, behandelt, indem man sie in zwei Etappen heruntermischet (obwohl nur eine in Abbildung 1 schematisch dargestellt ist). Die Fourier-Transformation führt dann zum Intensität-Frequenz-Spektrum, das im Bereich von ± 500 kHz um ν liegt. Das Experiment ist das exakte Analogon der FT-NMR-Spektroskopie, außer daß die Moleküle nicht magnetisch, sondern elektrisch polarisiert werden.

Aus auf diese Weise erhaltenen Rotationsspektren läßt sich eine Vielzahl an spektroskopischen Konstanten, die viele Informationen über die Komplexe liefern, ableiten. Diejenigen für das folgende wichtigsten sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Rotationskonstanten sind umgekehrt proportional zu den Hauptträgheitsmomenten, die wiederum einfache Funktionen der räumlichen Verteilung der Masse des Komplexes sind. Folglich lassen sich diese Größen nutzen, um den Abstand der Untereinheiten B und XY und ihre relative räumliche Orientierung, d.h. die Radial- und Winkelgeometrien des Komplexes, zu ermitteln.

Nimmt man annähernd starre, ungestörte Untereinheiten B und XY an und vernachlässigt die Funktionsterme der intermolekularen potentiellen Energie mit einer höheren Ordnung als zwei, ergibt sich eine einfache Beziehung zwischen der Zentrifugalverzerrungskonstante D_J (bei linearen Molekülen oder solchen mit symmetrischen Enden) oder Δ_J (bei asymmetrischen Rotoren) und der intermolekularen Streckschwingungskonstante k_σ .^[22] Da k_σ die rücktreibende Kraft pro Einheit einer infinitesimalen Dehnung der schwachen Bindung ist, liefert sie ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung (das andere ist die Dissoziationsenergie).

Die uns besonders interessierenden finalen spektroskopischen Konstanten sind die Kernquadrupolkopplungskonstanten der Halogenatome, $\chi_{a\beta}(X)$ und $\chi_{a\beta}(Y)$, wobei α und β über die Hauptträgheitsachsen a, b und c permutiert werden

müssen. Die Bedeutung dieser Größen ergibt sich aus der Definition des Tensors der Kernquadrupolkopplung $\chi_{a\beta}(X) = -(eQ_X/h)\partial^2 V_X/\partial\alpha\partial\beta$, wobei Q_X das konventionelle elektrische Quadrupolmoment des Kerns X und $-\partial^2 V/\partial\alpha\partial\beta$ der Tensor des elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kern X ist. Für weitere Einzelheiten zu den Kernquadrupolwechselwirkungen sei auf Abschnitt 3.1 verwiesen. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß aus der Tatsache, daß $\chi_{a\beta}(X)$ dem EFG am Kern X proportional ist, folgt, daß die bei der Bildung der $B \cdots XY$ -Komplexe auftretenden Änderungen in $\chi_{a\beta}(X)$ und $\chi_{a\beta}(Y)$ eine quantitative Maß für die Änderungen der EFGs von X und Y und damit der Verteilung der elektrischen Ladung in XY sind. Zusätzlich erhalten wir, wenn der $\chi_{a\beta}(X)$ - oder $\chi_{a\beta}(Y)$ -Tensor vollständig bekannt ist, wichtige Informationen über die Orientierung der XY-Untereinheit relativ zu den Hauptträgheitsachsen a, b und c , also über die Winkelgeometrie des $B \cdots XY$ -Komplexes.^[23]

2.2 Wie man präreaktive Komplexe erzeugt und isoliert

In Abschnitt 2.1 wurde gezeigt, wie man bestimmte Eigenschaften eines $B \cdots XY$ -Komplexes durch Analyse seines Rotationsspektrums ermittelt. Normalerweise würde die Mischung der beiden interessierenden, mit Argon verdünnten Komponenten bei einem Gesamtdruck von ca. 3 bar in einem Vorratsbehälter aufbewahrt werden, bevor man sie in kurzen Stößen in die Vakuumkammer strömen läßt. Für die meisten der Komplexe, für die wir uns hier interessieren, ist diese Methode nicht geeignet, da die beiden Komponenten B und XY miteinander reagieren würden. Dies ist vor allem bei B/XY-Mischungen mit B = Ammoniak, Ethen, Ethin und XY = F₂, ClF, Cl₂ ein Problem, da diese sehr schnell miteinander reagieren können. Um die präreaktiven $B \cdots XY$ -Komplexe zu beobachten, muß somit eine Apparatur zur Verfügung stehen, die es möglich macht, die Zeit zwischen dem Mischen der Komponenten und der stoßfreien Phase der überschallschnellen Expansion genügend kurz zu halten, so daß eine chemische Reaktion ausgeschlossen ist.

Eine solche Vorrichtung steht in Form der Schnellmischdüse,^[14] die in Abbildung 2 schematisch dargestellt ist, zur Verfügung. Sie besteht im wesentlichen aus einem Paar konzentrischer, fast gleichendender Röhren mit ringförmigem Querschnitt und ist am Auslaß eines Magnetventils

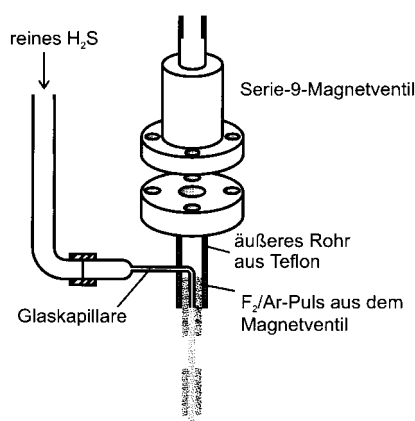


Abbildung 2. Schematische Darstellung einer Schnellmischdüse. Die verwendeten Komponentengase sind diejenigen, die zur Ermittlung des Rotationspektrums von $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{F}_2$, von dem ein Übergang in Abbildung 3 gezeigt ist, nötig sind. Die eingesetzte Glaskapillare hatte einen Innendurchmesser von 0,3 mm.

angebracht. Eine der reaktiven Komponenten strömt (normalerweise unverdünnt) kontinuierlich durch die zentrale Glaskapillare in die evakuierte Kammer des Spektrometers. Die andere Komponente, die z. B. mit Argon verdünnt wurde, wird in kurzen Stößen aus einem Vorratsgefäß mit konstantem Druck (ca. 3 bar) durch die äußere der zwei konzentrischen Röhren geschickt. Die beiden Komponenten treffen beim simultanen Expandieren aus den gleichendenden Röhren in der annähernd zylindrischen Schnittfläche der konzentrischen Gasströme zusammen. Darüber hinaus treffen sie aufeinander, während sie sich mit hoher Geschwindigkeit von Oberflächen weg bewegen, so daß die Möglichkeit Oberflächen-initiiert Radikalreaktionen verringert ist. Wir werden sehen, daß die im Schnittpunkt der Gasströme gebildeten Komplexe Zustände niedriger innerer Energie und eine stoßfreie Expansion von etwa 10 μs Dauer erreichen. Danach ist eine unimolekulare, bimolekulare oder Oberflächen-initiierte Reaktion nicht möglich, bis der Gasstrom auf eine Wand der Vakuumkammer trifft. Die Komplexe sind für ungefähr 300 μs effektiv als präreaktive Zwischenstufen eingefroren; in dieser Zeit können ihre Rotationspektren mit der in Abschnitt 2.1 skizzierten Methode aufgenommen werden.

Abbildung 3 zeigt einen Rotationsübergang von $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{F}_2$, der mit einem FT-Mikrowellenspektrometer mit Schnellmischdüse aufgenommen wurde. Die Wirksamkeit der Apparatur wird deutlich, wenn man sich ins Gedächtnis ruft, daß man in $\text{H}_2\text{S}/\text{F}_2$ -Mischungen bei Raumtemperatur auch bei einem Druck von nur 10^{-6} bar eine Entzündung beobachtet.^[24] Die Gründe für den Erfolg könnte man in den Eigenschaften der überschallschnellen Expansion suchen, die man bequem anhand des X/d -Verhältnisses diskutieren kann, wobei X der Abstand des Gases stromabwärts vom kreisförmigen Düsenausgang mit dem Durchmesser d ist.

Berechnungen der Gasdynamik^[25] ergaben, daß bei Bedingungen wie den hier beschriebenen, d.h. einer achsensymmetrischen Expansion von Argon bei Raumtemperatur von einem Druck von einigen bar durch eine kreisförmige Düse mit $d=0,3$ mm, der Gasstrom einige Düsendurchmesser

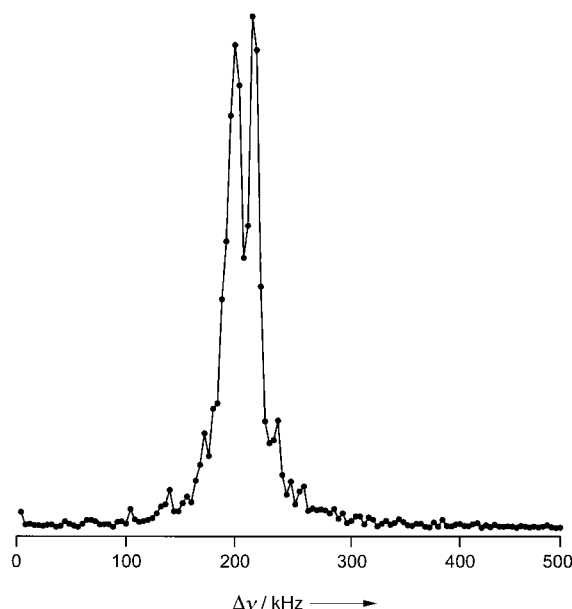


Abbildung 3. Ein Frequenzspektrum des 3_{03} - 2_{02} -Übergangs im $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{HF}$ -Grundzustand. Die Frequenzen sind um 3,90625 kHz pro Punkt gegenüber 10384,1660 MHz verschoben. Die Punkte sind durch eine durchgezogene Linie verbunden. Der Übergang ist bei 10383×9668 MHz zentriert. Die Dublettstruktur ist eine Folge der F,F-Spin-Spin-Aufspaltung. Für weitere Einzelheiten siehe Lit. [64].

hinter dem Ausgang seine Endgeschwindigkeit von $5 \times 10^4 \text{ cm s}^{-1}$ erreicht und die Temperatur bei ungefähr $X/d = 10$ oder wenig später nur noch etwa 1 K beträgt. Die Zahl möglicher Drei-Körper-Kollisionen pro Molekül (Z_3) vermindert sich sehr schnell, so daß es nach wenigen Düsendurchmessern nicht mehr zur Bildung von Komplexen kommt, die Drei-Körper-Kollisionen erfordern. Nachdem das Gas eine Strecke von ungefähr zehn Düsendurchmessern zurückgelegt hat, d. h. nach ungefähr 10 μs , gibt es auch keine Zwei-Körper-Kollisionen mehr. Es ist offensichtlich, daß es, wenn die in den ersten Mikrosekunden gebildeten Komplexe bis dahin überleben, keinen Mechanismus gibt, mittels dessen sie reagieren können, was bedeutet, daß sie wirksam eingefroren sind. Für die Wirksamkeit der Schnellmischdüse scheint daher die schnelle Expansion in Abwesenheit von Oberflächen zusammen mit der Verdünnung einer Komponente mit Argon verantwortlich zu sein.

3. Systematische Änderung von B und XY: die Natur der $\text{B} \cdots \text{XY}$ -Wechselwirkung

Dieser Teil befaßt sich mit den Änderungen der Eigenschaften der $\text{B} \cdots \text{XY}$ -Komplexe (siehe Abschnitt 2.1 und Tabelle 1) bei systematischer Variation von B und XY sowie mit den daraus abgeleiteten Schlußfolgerungen bezüglich der $\text{B} \cdots \text{XY}$ -Wechselwirkung. Die erste Frage ist, ob die beobachteten Komplexe in der Klassifizierung von Mulliken^[3] zum schwachen, lockeren oder zum starken, festen Typ gehören. Hier ist das wichtigste Kriterium das Ausmaß der die Bildung von $\text{B} \cdots \text{XY}$ begleitenden Neuverteilung der elektrischen Ladung, das bei einem lockeren Komplex gering, bei einem festen dagegen groß sein wird. Ein weniger direktes Kriterium

ist die Stärke der Bindung, die durch k_0 wiedergegeben wird. Sobald einwandfrei feststeht, daß gewisse $B \cdots XY$ -Komplexe zum lockeren Typ gehören, wird es sinnvoll sein, deren Winkel- und Radialgeometrien zu betrachten.

3.1 Umordnung der elektrischen Ladung in XY bei der Bildung von $B \cdots XY$

Eine sehr gute Sonde für eine Neuverteilung der elektrischen Ladung sind die Kernquadrupolkopplungskonstanten, und zwar insbesondere die der XY-Untereinheit, da sie zu den EFGs an den Kernen führen (Abschnitt 2.1). Ist XY ein homonucleares Dihalogen wie Cl_2 oder Br_2 , lassen sich diese Daten direkt als Änderungen der Ladungsverteilung interpretieren. Weniger direkt erhältliche, doch genauso wertvolle Informationen über die elektronische Struktur ergeben sich, wenn XY ein heteronucleares Dihalogen wie $BrCl$ oder ClF ist. Da ^{19}F kein elektrisches Kernquadrupolmoment hat, kann F_2 bei der Überführung in $B \cdots F_2$ nicht auf ähnliche Weise untersucht werden. Jedoch werden wir später auf die indirekten Beweise für eine vernachlässigbare Modifizierung bei den meisten $B \cdots F_2$ -Komplexen eingehen.

3.1.1. Kernquadrupolkopplung als Sonde für eine Neuverteilung der elektrischen Ladung in einem homonuclearen Dihalogen X_2 bei der Bildung von $B \cdots X_2$ -Komplexen

Mit Ausnahme von ^{19}F haben die Halogenatomkerne ein elektrisches Quadrupolmoment Q_x und ein intrinsisches (oder Spin-)Moment I_x . Der Kernspinvektor I_x kann mit dem Drehmomentvektor J eines Molekülgerüsts, das das Atom X enthält, nur in einer begrenzten Zahl diskreter Orientierungen koppeln. Dies entspricht verschiedenen Orientierungen von Q_x relativ zum EFG ∇E_x an X und damit einem Satz unterschiedlicher Wechselwirkungspotentiale. Dies hat eine Hyperfeinaufspaltung der Rotationsenergiezustände und -übergänge zur Folge. Aus der Analyse dieser Hyperfeinstruktur ergibt sich die Kernquadrupolkopplungskonstante $\chi_{a\beta}(X) = -(eQ_x/h)\partial^2 V_x/\partial\alpha\partial\beta$, wobei α und β über die Hauptträgheitsachsen a , b und c permutiert werden müssen. Es werden nur Nullpunktwerte von $\chi_{a\beta}(X)$ gemessen.

Die nun folgende Analyse^[26–28] läßt sich auf die axialsymmetrischen (C_{3v} - oder höhere Symmetrie) $B \cdots X_2$ - oder diejenigen C_{2v} -symmetrischen Komplexe anwenden, in denen die X_2 -Achse z in der Gleichgewichtskonformation mit der C_2 -Achse und mit der a -Achse zusammenfällt. Die Gleichgewichts-Kernquadrupolkopplungskonstanten in z -(oder a -)Richtung werden mit $\chi_{zz}^e(X_i)$ und $\chi_{zz}^e(X_a)$ bezeichnet, wobei die Indices i und a sich auf den inneren bzw. äußeren Kern X in $B \cdots X_2$ beziehen und implizit angenommen wird, daß beide Atome X zum selben Nuclid gehören.

Während es in freiem X_2 nur eine $\chi_0(X)$ -Kopplungskonstante gibt, führt die Bildung von $B \cdots X_2$ zu einer Divergenz der Nullpunktwerte $\chi_{zz}(X_i)$ und $\chi_{zz}(X_a)$, wobei ersterer größer und letzterer kleiner wird. Dies ist in erster Linie eine Folge der Polarisierung der Ladungsverteilung in X_2 durch das Molekül B. Ab-initio-Rechnungen^[29] haben ergeben, daß bei

der Bildung von $N_2 \cdots HX$ die Auswirkung von HX auf die ^{14}N -Kernquadrupolkopplungskonstanten im Gleichgewicht bei allen, außer sehr kleinen intermolekularen Abständen zu der Beziehung $\chi_{zz}^e(^{14}N_i) + \chi_{zz}^e(^{14}N_a) \approx 2\chi_0(^{14}N)$ führt. In ähnlicher Weise findet man,^[30] daß $\chi_{zz}^e(X_i)$ in $B \cdots X_2$ größer wird, während $\chi_{zz}^e(X_a)$ sich in nahezu gleichem Maße verringert, was zu $\chi_{zz}^e(X_i) + \chi_{zz}^e(X_a) \approx 2\chi_0(X)$ führt. Dies bedeutet, daß sich der in Gleichung (1) definierte Quotient f in guter Näherung gemäß Gleichung (2) schreiben läßt, wobei

$$f = \{\chi_{zz}^e(X_i) - \chi_{zz}^e(X_a)\} / \{\chi_{zz}^e(X_i) + \chi_{zz}^e(X_a)\} \quad (1)$$

$$f = \Delta\chi_{zz}^e(X_i) / 2\chi_0(X) \quad (2)$$

$\Delta\chi_{zz}^e(X) = \chi_{zz}^e(X_i) - \chi_{zz}^e(X_a)$ gilt. Wegen der Definition der Kernquadrupolkopplungskonstanten folgt, daß f mit dem EFG an den beiden Kernen i und a durch Gleichung (3) in Beziehung steht, in der F_0 der in z -Richtung verlaufende EFG von X in freiem X_2 und ΔF_{zz} die Differenz der EFGs der inneren und äußeren X-Atomkerne in $B \cdots X_2$ ist.

Das Townes-Dailey-Modell^[31] ist eine praktische, einfache Näherungsmethode zum Abschätzen des EFG eines Kernels in Form von Beiträgen der p-, d-, ... Valenzelektronen. Nach ihm hat beim Transfer einer Partialladung δ eines $3p_z$ -Elektrons in Cl_2 von Cl_i auf Cl_a ($Cl_i^+ \cdots Cl_a^-$) ΔF_{zz} den Wert $F_{zz}^i - F_{zz}^a = 2\delta F_0$. Damit geht Gleichung (3) in Gleichung (4) über. Das

$$f = \Delta F_{zz} / 2F_0 \quad (3)$$

$$f = \delta \quad (4)$$

heißt, der in Gleichung (1) definierte Quotient entspricht in der Townes-Dailey-Näherung dem Bruchteil δ an Ladung, der bei der Bildung von $B \cdots X_2$ von X_i auf X_a übergeht. Diese Analyse ignoriert den intermolekularen Ladungstransfer, aber angesichts der bisher erhaltenen kleinen δ -Werte scheint diese Vernachlässigung vernünftig.

Daß man die Nullpunktsgößen $\chi_{zz}(X_i)$ und $\chi_{zz}(X_a)$ und nicht ihre Gleichgewichtsentsprechungen beobachtet, ist kein Problem. Bei einem axialsymmetrischen Komplex $B \cdots X_2$ läßt sich die Nullpunktmittelung in guter Näherung durch Gleichung (5) berücksichtigen; eine analoge Gleichung gilt bei X_a . ϕ ist der momentane Winkel zwischen der X_2 -Achse und ihrer Gleichgewichtsrichtung z . Gleichung (5) stimmt

$$\chi_{zz}(X_i) \approx \frac{1}{2}\chi_{zz}^e(X_i)(3\cos^2\phi - 1) \quad (5)$$

exakt, wenn die EFGs an X_i und X_a unabhängig von der Bewegung von B sind und man die intermolekulare Streck-schwingung ignoriert. Es folgt dann, daß Gleichung (2) auch gilt, wenn anstelle der Gleichgewichtswerte Nullpunktskopplungskonstanten eingesetzt werden.

In Abbildung 4 sind die δ -Werte einer Serie von Komplexen $B \cdots Cl_2$ ^[27, 28, 32–38] und $B \cdots Br_2$ ^[39, 40] gegen k_0 aufgetragen, wobei letzteres ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung ist. Zwei Aspekte sind dabei bemerkenswert. Zum einen liegen, außer bei $H_3N \cdots Br_2$, alle δ -Werte in der Größenordnung einiger Hundertstel einer Elektronenladung. Zum anderen läßt sich durch alle δ -Werte eine Gerade legen. Offensichtlich handelt es sich bei diesen Komplexen um Mulliken-Komplexe des lockeren Typs mit einer sehr geringen Neuverteilung der elektrischen Ladung bei der Komplex-

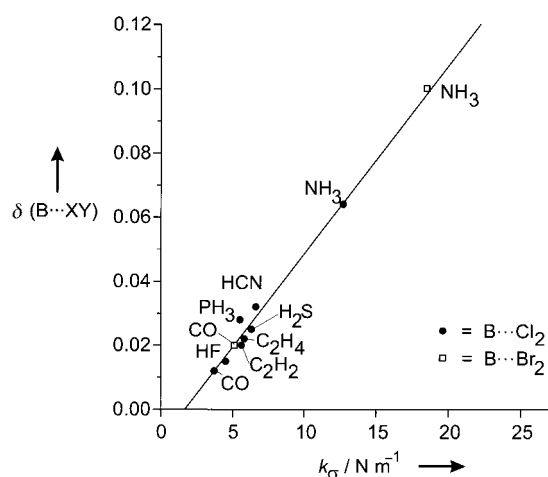


Abbildung 4. Systematische Änderung des bei Bildung von $B \cdots X_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) von X_i auf X_a übertragenen Anteils der Ladung, δ . Um $B \cdots X_2$ nach der Stärke der Wechselwirkung anzuordnen, wird die intermolekulare Streckschwingungskonstante k_σ eingesetzt.

bildung. Die δ -Werte stimmen mit denen aus ab-initio-Rechnungen überein. Beispielsweise wurden in Ethen $\cdots \text{Cl}_2$ ^[41] für die Änderungen der elektronischen Population an Cl_i und Cl_a δ -Werte von -0.015 bzw. 0.018 erhalten. Es war möglich, bei freiem Cl_2 eine Antworteigenschaft vom Sternheimer-Typ, $g_{zz,z}$, aus der beobachteten, durch B hervorgerufenen Änderung von δ abzuleiten.^[30] Ähnlich wurde bei dem für $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{Br}_2$ erhaltenen δ -Wert vorgegangen.^[42]

3.1.2. Kernquadrupolkopplung als Sonde für eine Neuverteilung der elektrischen Ladung in einem heteronuclearen Dihalogen XY bei der Bildung von $B \cdots XY$ -Komplexen

Die im vorigen Abschnitt beschriebene Behandlung muß etwas modifiziert werden, wenn XY ein heteronucleares Dihalogen wie BrCl ist. Im Townes-Dailey-Modell stehen, wenn die Bildung von $B \cdots XY$ in dessen Gleichgewichtskonformation zur Übertragung eines Bruchteils δ der elektrischen Ladung von X auf Y führt, die Gleichgewichtskonstanten $\chi_{zz}^e(X)$ und $\chi_{zz}^e(Y)$ (z ist die XY-Achse) über die Gleichungen (6) und (7) mit den $\chi_0(X)$ - bzw. $\chi_0(Y)$ -Werten

$$\chi_{zz}^e(X) = \chi_0(X) + \delta \chi_A(X) \quad (6)$$

$$\chi_{zz}^e(Y) = \chi_0(Y) - \delta \chi_A(Y) \quad (7)$$

des freien XY-Moleküls in Beziehung, wobei $\chi_A(X)$ und $\chi_A(Y)$ die Kernquadrupolkopplungskonstanten der Halogenatome X bzw. Y sind. Diese Werte sind gut bekannt.^[43]

Mit der gleichen Näherung, die für Gleichung (5) gilt, stehen die Nullpunktswerte $\chi_{zz}(X)$ und $\chi_{zz}(Y)$ über Gleichung (8) bzw. (9) mit den Gleichgewichtsgrößen in Verbin-

$$\chi_{zz}(X) = \frac{1}{2}[\chi_0(X) + \delta \chi_A(X)](3 \cos^2 \phi - 1) \quad (8)$$

$$\chi_{zz}(Y) = \frac{1}{2}[\chi_0(Y) - \delta \chi_A(Y)](3 \cos^2 \phi - 1) \quad (9)$$

dung. Bei bekannten $\chi_A(X)$, $\chi_A(Y)$, $\chi_0(X)$ und $\chi_0(Y)$ ergeben die Lösungen von Gleichung (8) und (9) bei Einsatz der experimentellen $\chi_{zz}(X)$ - bzw. $\chi_{zz}(Y)$ -Werte δ sowie $\phi_{av} = \cos^{-1}(\cos^2 \phi)^{1/2}$.

Die so bei den $B \cdots \text{BrCl}$ -Komplexen^[44–50] erhaltenen δ -Werte sind in Abbildung 5 in Abhängigkeit von k_σ dargestellt, einem Maß für die Stärke der intermolekularen Bindung.

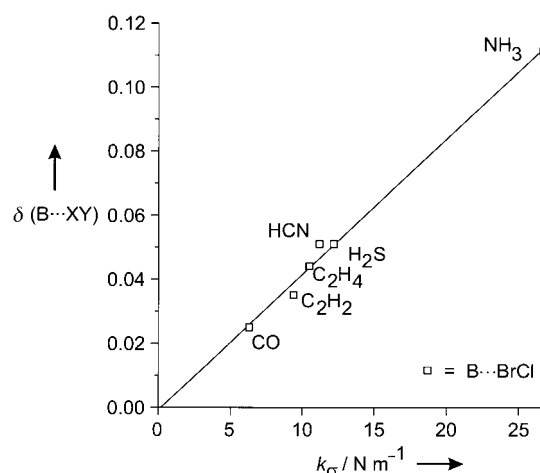


Abbildung 5. Systematische Veränderung des bei der Bildung von $B \cdots \text{BrCl}$ von Br auf Cl übertragenen Anteils der Ladung, δ . Die intermolekulare Streckschwingungskonstante k_σ dient dazu, die $B \cdots XY$ -Komplexe nach der Stärke der Wechselwirkung zu ordnen.

Man beachte, daß δ wiederum annähernd linear mit k_σ zusammenhängt und – außer bei dem ziemlich starken Komplex $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{BrCl}$ mit einem δ -Wert von 0.11 ^[50] – klein ist ($\delta \leq 0.06$). Wir schließen daraus, daß die Neuverteilung der elektrischen Ladung innerhalb BrCl bei der Bildung von $B \cdots \text{BrCl}$ klein ist. Ein Vergleich von Abbildung 4 und 5 ergibt, daß der δ -Wert in $B \cdots \text{BrCl}$ bei gleichem B ungefähr doppelt so groß ist wie bei $B \cdots \text{Cl}_2$. Interessant ist, daß bei gleichem B auch $k_\sigma(B \cdots \text{BrCl}) \approx 2k_\sigma(B \cdots \text{Cl}_2)$ gilt (siehe Abschnitt 3.2).

Geht man ähnlich an die $B \cdots \text{ClF}$ -Komplexe heran, ergibt sich das Problem, daß F kein elektrisches Kernquadrupolmoment hat und daher nur Gleichung (8) für $X = \text{Cl}$ verwendet werden kann. Zur Ermittlung von δ und ϕ_{av} müssen deshalb einige Annahmen gemacht werden. Ein Ansatz besteht darin, vernünftige Annahmen bezüglich ϕ_{av} aufzustellen; diese sind andernorts detailliert besprochen worden.^[51] Das Ergebnis ist, daß der δ -Wert bei $B \cdots \text{ClF}$ -Komplexen mit $B = \text{N}_2$,^[52] CO ,^[53] C_2H_2 ,^[54] C_2H_4 ,^[55] HCN ,^[56] H_2S ^[57] und H_2O ^[58] im Bereich von 0.00 bis 0.040 liegt. $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{ClF}$ ^[59] ist aus der Liste der diskutierten $B \cdots \text{ClF}$ -Komplexe herausgenommen, da aus dem $\chi_{zz}(\text{Cl})$ -Wert hervorgeht, daß die ionische Struktur $[\text{H}_3\text{NCl}]^+ \cdots \text{F}^-$ (mit wenigen Prozent) zur VB-Beschreibung des Moleküls beiträgt (siehe Abschnitt 4).

3.1.3. Sind die hier untersuchten $B \cdots XY$ -Komplexe gemäß Mulliken locker oder fest?

Die Diskussion in den Abschnitten 3.1.1 und 3.1.2 beruht auf einer einfachen Interpretation der Veränderungen der XY-Kernquadrupolkopplungskonstanten bei der Bildung von $B \cdots XY$. Aus den so ermittelten partiellen Ladungsübertragungen von X auf Y lassen sich einige allgemeine Schlüsse hinsichtlich der Natur der intermolekularen Wechselwirkung ziehen.

Erstens beträgt der δ -Wert, ausgenommen bei $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{BrCl}$ ^[50] und $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{ClF}$ ^[59] die beide nach dem k_σ -Kriterium (siehe Abschnitt 3.2) ziemlich stark gebunden sind, nur einige Hundertstel einer Elektronenladung. Das XY-Molekül unterliegt offensichtlich nur einer geringfügigen elektronischen Störung. Daher beschreiben wir alle bisher erwähnten $\text{B}\cdots\text{ClF}$ -, $\text{B}\cdots\text{BrCl}$ - und $\text{B}\cdots\text{Cl}_2$ -Komplexe als locker nach Mullikens Definition.^[3] Aus diesem Grund haben wir bei der Analyse der XY-Kernquadrupolkopplungskonstanten in Abschnitt 3.1.1 den intermolekularen Ladungstransfer ignoriert.

Zweitens gilt für die δ -Werte bei konstantem B $\text{B}\cdots\text{BrCl} > \text{B}\cdots\text{Br}_2 > \text{B}\cdots\text{Cl}_2 \gtrsim \text{B}\cdots\text{ClF}$. Beispielsweise sind die δ -Werte für $\text{B} = \text{CO}$ 0.025,^[45] 0.020,^[40] 0.012^[28] bzw. 0.013.^[51] Dies ist die Reihenfolge, die man aufgrund der axialen Dipol-Polarisierbarkeit der Interhalogen/Halogenmoleküle erwarten konnte, für die die gleiche Abfolge gilt.^[60]

In Abschnitt 4 werden wir zeigen, daß es auch möglich ist, Komplexe mit einem bedeutenden Ladungstransfer zwischen Lewis-Base und Lewis-Säure zu beobachten.

3.2. Systematisches Verhalten der intermolekularen Streckschwingungskonstanten k_σ von $\text{B}\cdots\text{XY}$ -Komplexen

Die intermolekularen Streckschwingungskonstanten k_σ wurden für eine ausreichende Zahl an Halogen- und Interhalogenkomplexen mit Lewis-Basen B aus den Zentrifugalverzerrungskonstanten D_J oder Δ_J ermittelt, um herauszufinden, ob k_σ irgendein systematisches Verhalten zeigt, wenn entweder B oder XY systematisch variiert wird. Bei den $\text{B}\cdots\text{HX}$ -Komplexen ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) wurde ein solches Verhalten bereits identifiziert^[61, 62].

In Tabelle 2 sind die k_σ -Werte einiger $\text{B}\cdots\text{XY}$ -Komplexe mit entweder axialer oder C_{2v} -Symmetrie aufgeführt (die $\text{H}_2\text{S}\cdots\text{XY}$ -Komplexe haben keine solche Symmetrie, doch unterscheiden sie sich hinsichtlich der Trägheit nur so gering-

Tabelle 2. Werte der intermolekularen Streckschwingungskonstanten k_σ [N m^{-1}] für die Komplexe $\text{B}\cdots\text{XY}$.^[a]

B	XY				
	F_2	Cl_2	Br_2	BrCl	ClF
CO	– (1.3)	3.7 ^[32] (3.6)	5.1 ^[40] (6.3)	6.3 ^[45] (6.3)	7.0 ^[53] (6.9)
C_2H_2	– (2.0)	5.6 ^[36] (5.4)	– (7.8)	9.4 ^[47] (9.5)	10.0 ^[54] (10.3)
C_2H_4	– (2.2)	5.9 ^[27] (6.0)	– (8.7)	10.5 ^[46] (10.6)	11.0 ^[55] (11.5)
HCN	2.6 ^[63] (2.3)	6.6 ^[37] (6.2)	– (9.1)	11.1 ^[49] (11.0)	12.3 ^[56] (12.0)
H_2S	2.4 ^[64] (2.6)	6.3 ^[35] (6.9)	– (10.0)	12.2 ^[48] (11.0)	13.3 ^[57] (13.2)
NH_3	4.7 ^[65] (4.7)	12.7 ^[38] (12.6)	18.5 ^[39] (18.3)	26.7 ^[50] (22.3)	34.3 ^[59] (24.3)

[a] Die Werte in Klammern wurden mit den entsprechenden N_B - und E_{HX} -Werten in Tabelle 5 mit dem Analogon von Gleichung (10) berechnet. Zur Diskussion der Diskrepanz bei $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{ClF}$ zwischen beobachteten und berechneten k_σ -Werten siehe Text.

fügig von den axialsymmetrischen, daß ihr Einschluß einen vernachlässigbaren Fehler bedeutet). Aus Tabelle 2 lassen sich sofort einige offensichtliche Schlußfolgerungen ziehen.

Erstens gilt für k_σ bei konstantem XY $\text{OC} < \text{HCCH} \sim \text{H}_2\text{CCH}_2 < \text{HCN} \lesssim \text{H}_2\text{S} < \text{NH}_3$. Diese Reihenfolge trifft auch bei $\text{B}\cdots\text{F}_2$ -Komplexen mit $\text{B} = \text{HCN}$,^[63] H_2S ^[64] und NH_3 ^[65] zu, wobei diese Komplexe durch eine extrem schwache Wechselwirkung gekennzeichnet sind. Zweitens gilt für k_σ bei kon-

stantem XY $\text{F}_2 < \text{Cl}_2 < \text{BrCl} < \text{ClF}$. Beide Beobachtungen stimmen mit den Ableitungen von δ aus Abschnitt 3.1 und mit der Schlußfolgerung überein, daß es sich meistens um eine schwach elektrostatische Wechselwirkung handelt.

Es ist interessant, das Verhalten von k_σ in den $\text{B}\cdots\text{XY}$ -Serien mit dem in den verwandten (über Wasserstoffbrücken gebundenen) $\text{B}\cdots\text{HX}$ -Serien zu vergleichen. Die Werte der letzteren^[66] sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die $\text{B}\cdots\text{HX}$ -

Tabelle 3. Werte der intermolekularen Streckschwingungskonstanten k_σ [N m^{-1}] für ausgewählte, über Wasserstoffbrücken gebundene Komplexe $\text{B}\cdots\text{HX}$.^[a]

B	HX		
	HF	HCl	HBr
CO	8.5 (8.5)	3.9 (4.2)	3.0 (3.6)
C_2H_2	– (12.8)	6.4 (6.4)	– (5.4)
C_2H_4	– (11.8)	5.9 (5.9)	5.2 ^[118] (4.9)
H_2S	12.0 (12.0)	6.8 (6.0)	5.9 (5.0)
HCN	18.2 (18.2)	9.1 (9.1)	7.3 (7.7)
NH_3	32.8 (30.0) ^[b]	17.6 (14.9) ^[76]	13.4 (12.5) ^[77]

[a] Die experimentellen Werte sind aus Lit. [61] oder [62], falls nicht anders angegeben. Die Werte in Klammern wurden mit den jeweiligen N_B - und E_{HX} -Werten aus Tabelle 4 mit dem Analogon von Gleichung (10) berechnet. [b] Berechnet mit der zugehörigen Formel aus Lit. [22]. Der Wert von D_J wurde mir von P. R. R. Langridge-Smith und B. J. Howard mitgeteilt.

Wechselwirkungen sind im allgemeinen vom schwachen elektrostatischen Typ,^[67, 68] und die k_σ -Werte lassen sich bei einer großen Zahl von Komplexen über die empirische Gleichung (10) berechnen.^[61, 62] N_B und E_{HX} bedeuten hier

$$k_\sigma = c N_B E_{\text{HX}} \quad (10)$$

die Nucleophilie von B bzw. die Elektrophilie von HX in der Gasphase, c ist eine Konstante. Die N_B - und E_{HX} -Werte einer Reihe von Molekülen B und HX sind in Tabelle 4 gegeben; nimmt man für c den Wert 0.25 N m^{-1} , werden die k_σ -Werte

Tabelle 4. Werte der Nucleophilie N_B der Lewis-Basen B und der Elektrophilie E_{HX} von HX , ermittelt aus den k_σ -Werten der $\text{B}\cdots\text{HX}$ -Komplexe.

Nucleophilie ^[a]						
B	CO	C_2H_2	C_2H_4	H_2S	HCN	NH_3
N_B	3.4	5.1	4.7	4.8	7.3	11.9
Elektrophilie ^[b]						
HX	HF	HCl	HBr			
E_{HX}	10.0	5.0	4.2			

[a] Die N_B -Werte wurden aus den k_σ -Werten einer großen Zahl von $\text{B}\cdots\text{HX}$ -Komplexen in Lit. [61] und [62] erhalten; die einzige Ausnahme ist N_{NH_3} , das nur aus den k_σ -Werten von $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HCN}$ und $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HCCH}$ abgeschätzt wurde. [b] Die E_{HX} -Werte stammen aus Lit. [61] und [62].

von $\text{B}\cdots\text{HX}$ in Tabelle 3 sehr gut reproduziert. Es drängen sich sofort die folgenden Fragen auf: Lassen sich die k_σ -Werte der $\text{B}\cdots\text{XY}$ -Reihen durch eine Gleichung wie (10) erfassen und, wenn ja, ist die Nucleophilie von B gegenüber XY identisch mit der, die man aus den k_σ -Werten der $\text{B}\cdots\text{HX}$ -Serien erhält.

Wir beginnen mit der Annahme, daß c in Gleichung (10) in den $\text{B}\cdots\text{HX}$ - und $\text{B}\cdots\text{XY}$ -Serien den gleichen Wert hat.

Danach legen wir E_{BrCl} willkürlich auf 9.0 fest und setzen die k_{σ} -Werte der $\text{B} \cdots \text{BrCl}$ -Serien^[45–49] in Gleichung (10) ein, um die N_{B} -Werte von CO , C_2H_2 , C_2H_4 , HCN und H_2S (Tabelle 5) zu erhalten. Um N_{NH_3} zu bestimmen, verwenden wir nicht den

Tabelle 5. Werte der Nucleophilie N_{B} der Lewis-Basen B und der Elektrophilie E_{XY} der Dihalogenmoleküle XY , ermittelt aus den k_{σ} -Werten der $\text{B} \cdots \text{XY}$ -Komplexe.^[a]

Nucleophilie						
B	CO	C_2H_2	C_2H_4	H_2S	HCN	NH_3
N_{B}	2.8	4.2	4.7	5.4	4.9	9.9
Elektrophilie						
XY	F_2	Cl_2	Br_2	BrCl	ClF	
E_{XY}	1.9	5.1	7.4	9.0	9.8	

[a] Die N_{B} - und E_{XY} -Werte wurden aus den k_{σ} -Werten einer großen Zahl von $\text{B} \cdots \text{XY}$ -Komplexen erhalten, wie ausführlich im Text beschrieben ist.

$\text{H}_3\text{N} \cdots \text{BrCl}$ -Wert,^[50] da bei diesem Komplex, dessen k_{σ} -Wert $26.7(3) \text{ Nm}^{-1}$ ist, die Näherung einer schwachen Wechselwirkung wahrscheinlich nicht gilt. Statt dessen arbeiten wir mit dem k_{σ} -Wert von $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{Cl}_2$ (12.7 Nm^{-1})^[38] und $E_{\text{Cl}_2} = 5.1$ (siehe unten), um mit Gleichung (10) $N_{\text{NH}_3} = 9.9$ zu berechnen. Mit $E_{\text{F}_2} = 1.9$, $E_{\text{Cl}_2} = 5.1$, $E_{\text{Br}_2} = 7.4$, $E_{\text{BrCl}} = 9.0$ und $E_{\text{ClF}} = 9.8$ sowie den N_{B} -Werten der Tabelle 5 lassen sich dann die beobachteten k_{σ} -Werte (siehe Tabelle 3) akzeptabel reproduzieren; davon ausgenommen sind $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{BrCl}$ und $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{ClF}$, deren beobachtete k_{σ} -Werte beträchtlich größer sind als die mit Gleichung (10) und den E_{XY} - und N_{B} -Werten von Tabelle 5 vorausgesagten. Diese höheren Werte könnten ihre Ursache in einem nicht vernachlässigbaren Ladungstransfer haben, der sich als kleiner Beitrag der ionischen Struktur $[\text{H}_3\text{NX}]^+ \cdots \text{Y}^-$ zur VB-Beschreibung dieser Komplexe darstellt.^[59] Im Fall von $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{ClF}$ kann als Beleg für diese Schlußfolgerung auch die Kernquadrupolkopplungskonstante von Cl dienen (zur weiteren Diskussion siehe Abschnitt 4).

Tabelle 4 enthält die aus den $\text{B} \cdots \text{HX}$ -Serien ermittelten N_{B} -Werte, Tabelle 5 dagegen diejenigen, die aus den $\text{B} \cdots \text{XY}$ -Komplexen abgeleitet wurden. Für ein gegebenes B ist N_{B} bei beiden Komplexklassen ähnlich groß; die einzige Ausnahme ist HCN , das gegenüber den Halogenwasserstoffverbindungen viel nucleophiler als gegenüber den zweiatomigen Halogen- oder Interhalogenmolekülen zu sein scheint. Was die E_{XY} -Werte aus den XY -Komplexen (Tabelle 5) und die aus den HX -Komplexen (Tabelle 4) angeht, gilt, daß die Reihenfolge $E_{\text{F}_2} < E_{\text{Cl}_2} < E_{\text{Br}_2} < E_{\text{BrCl}} < E_{\text{ClF}}$ angesichts der Reihenfolge der elektrischen Quadrupolmomente^[69, 70] von 2.76×10^{-40} , $10.79(54) \times 10^{-40}$ und $17.52 \times 10^{-40} \text{ Cm}^2$ bei F_2 , Cl_2 bzw. Br_2 und der Tatsache, daß BrCl und ClF kleine und zudem ähnlich große elektrische Dipolmomente haben,^[71, 72] vernünftig ist.

3.3. Systematisches Verhalten der Winkelgeometrien von $\text{B} \cdots \text{XY}$ -Komplexen

3.3.1. Einleitung

Die Analyse der Kernquadrupolkopplungskonstanten der Halogene in $\text{B} \cdots \text{XY}$ -Komplexen (Abschnitt 3.1) beweist, daß in den meisten Komplexen die Ladungsverteilung der Halo-

gene nur geringfügig gestört ist. Auch die in der Regel kleinen intermolekularen Streckschwingungskonstanten k_{σ} (Abschnitt 3.2) belegen, daß die intermolekulare Bindung schwach ist. Das systematische Verhalten von k_{σ} bei Änderung von B und XY ist demjenigen ähnlich, das bereits bei einer großen Zahl von über Wasserstoffbrücken gebundenen Komplexen $\text{B} \cdots \text{HX}$ beobachtet wurde, deren Eigenschaften man auf der Grundlage eines einfachen elektrostatischen Modells verstehen kann. Es scheint wahrscheinlich, daß den Eigenschaften der hier diskutierten $\text{B} \cdots \text{XY}$ -Serien ebenfalls mit einem solchen Modell Rechnung getragen werden kann. In diesem Abschnitt betrachten wir die Winkelgeometrien der $\text{B} \cdots \text{XY}$ -Komplexe, die aus den Rotationsspektren unter der Annahme ungestörter Monomergeometrien ermittelt wurden. Angesichts der eben angestellten Überlegungen zur Neuverteilung der elektrischen Ladung und zur Stärke der Wechselwirkung ist dies eine vernünftige Annahme. Darüber hinaus bestätigen ab-initio-Rechnungen an einigen $\text{B} \cdots \text{XY}$ -Komplexen, daß es unwahrscheinlich ist, daß diese Annahme zu gravierenden Fehlern führt.^[41, 73, 74]

Zur Beschreibung der Winkelgeometrien von $\text{B} \cdots \text{HX}$ -Komplexen wurden vor einiger Zeit empirische Regeln elektrostatischen Ursprungs aufgestellt.^[67, 75] Diese Regeln sind dreigeteilt: Die Winkelgeometrie eines über Wasserstoffbrücken gebundenen Komplexes $\text{B} \cdots \text{HX}$ kann vorausgesagt werden, wenn man für die Achse des HX -Moleküls in der Gleichgewichtsanordnung annimmt, daß sie 1) in Richtung der Achse eines freien Elektronenpaares des Elektronendonatoms von B liegt, wobei $\text{H}^{\delta+}$ dem freien Paar näher ist als $\text{X}^{\delta-}$, 2) in Richtung der lokalen Symmetrieachse eines π - oder pseudo- π -Orbitals liegt, wenn B keine freien Elektronenpaare enthält, wobei $\text{H}^{\delta+}$ mit der π -Elektronendichte in Wechselwirkung tritt, 3) gemäß Regel (1) orientiert ist, wenn B sowohl freie als auch π -Elektronenpaare enthält.

3.3.2. Komplexe einfacher Lewis-Basen mit freien Elektronenpaaren ($\text{B} = \text{CO}$, HCN , NH_3 , H_2O , H_2S , HF)

In diesem Abschnitt werden wir untersuchen, ob die im vorigen Abschnitt genannten Regeln für $\text{B} \cdots \text{XY}$ -Komplexe ebenfalls gelten und, wenn ja, wie weit die Parallelität der $\text{B} \cdots \text{XY}$ - und $\text{B} \cdots \text{HX}$ -Winkelgeometrien geht. Als Beispiel für die Halogenwasserstoffkomplexe werden wir die $\text{B} \cdots \text{HCl}$ -Komplexe nutzen, weil diese unter den $\text{B} \cdots \text{HX}$ -Komplexen am ausführlichsten untersucht wurden.

Zuerst betrachten wir diejenigen $\text{B} \cdots \text{XY}$ -Komplexe, bei denen die Symmetrie von B so ist, daß die Annahme linearer $\text{Z}-\text{X}-\text{Y}$ - und $\text{Z}-\text{H}-\text{Cl}$ -Anordnungen (Z ist das Elektronendonatom/zentrum von B), die in den Regeln von Abschnitt 3.3.1 implizit enthalten ist, zutrifft. Danach werden wir Beispiele mit nichtlinearen Halogen- bzw. Wasserstoffbrückenbindungen betrachten.

Die Komplexe $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{F}_2$,^[65] $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{Cl}_2$,^[38] $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{Br}_2$,^[39] $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{BrCl}$ ^[50] und $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{ClF}$ ^[59] haben alle die C_{3v} -Geometrie des in Abbildung 6 gezeigten Typs und stimmen daher mit Regel (1) überein, wenn diese dahingehend umformuliert wird, daß der elektrophile Bereich des Halogens ($\delta+$ in $\delta^+\text{X}^{\delta-}=\text{X}^{\delta+}$ oder $\delta^+\text{X}-\text{Y}^{\delta-}$) mit dem freien N-Elektronenpaar so wechselwirkt, daß XY entlang der C_3 -Achse liegt. Ähnliche

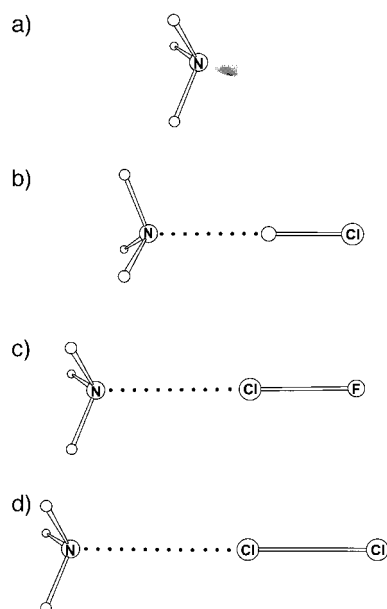


Abbildung 6. Modell der Elektronendichte des freien Elektronenpaares von NH₃ (a) sowie die bei H₃N...HCl (b), H₃N...ClF (c) und H₃N...Cl₂ (d) beobachteten Geometrien (C_{3v}). Die Zeichnungen in diesem Übersichtsartikel sind maßstabgetreu. Die Wasserstoffatome sind als kleinere leere Kreise dargestellt und tragen im Gegensatz zu allen anderen Atomen keine Bezeichnung. Die Orbitale der freien Elektronenpaare sind in der übertriebenen „Hasenohr“-Form dargestellt, die in der Chemie üblich ist; ihre Größe darf nicht als maßstabgetreu genommen werden. Man geht davon aus, daß die Geometrien der Komponenten durch die Komplexbildung nicht gestört werden. Die Abstände $r(Z \cdots X)$, bei denen Z das Acceptoratom oder -zentrum in B bezeichnet, sind für alle hier betrachteten B...XY- und B...HX-Komplexe in den Tabellen 7–10 zu finden.

Geometrien wurden bei den H₃N...HX-Komplexen (X = Cl,^[76] Br,^[77] I^[78]) beobachtet, wie in Abbildung 6 für H₃N...HCl gezeigt ist. Eine ähnliche Interpretation läßt sich auf den C_{3v}-Komplex H₃P...Cl₂^[34] anwenden, der zu den Komplexen H₃P...HX (X = F,^[79] Cl,^[80] Br,^[81] I^[82]) isostrukturell ist.

Die Komplexe OC...Cl₂,^[32] OC...Br₂,^[40] OC...BrCl^[45] und OC...ClF^[53] sind alle linear, wobei das freie C-Elektronenpaar das Zentrum der Wechselwirkung mit dem (δ^+)-Bereich des Halogen- oder Interhalogenmoleküls ist. Diese Anordnung ist mit der bei allen OC...HX-Komplexen (X = F,^[83] Cl,^[84] Br,^[85] I^[86]) beobachteten isomorph und damit so, wie durch die in geeigneter Weise modifizierte Regel (3) vorausgesagt wird, da OC sowohl freie als auch π -Elektronenpaare enthält, das freie Elektronenpaar an C aber Priorität hat. Auch die Komplexe HCN...F₂,^[63] HCN...Cl₂,^[37] HCN...BrCl^[49] und HCN...ClF^[56] sind linear, wobei XY an das axiale freie N-Elektronenpaar und nicht an die π -Elektronen der C \equiv N-Bindung gebunden ist. Somit wird Regel (3) auch von diesen Serien befolgt. Die HCN...HX-Komplexe haben eine ähnliche Geometrie.^[87–90]

Die Symmetrien der bisher diskutierten Lewis-Basen B führen zu Komplexen, in denen die Z-X-Y- oder Z-H-X-Anordnungen im Gleichgewicht linear sind, wobei Z entweder das Elektronendonatoratom oder das Zentrum der π -Bindung in B ist. Die ersten und einfachsten Beispiele, bei denen das konventionelle Modell zu einer nichtlinearen Z-X-Y- oder Z-H-X-Anordnung führen kann, treten für B = H₂O oder H₂S auf. In Abbildung 7 sind die freien Elektronenpaare

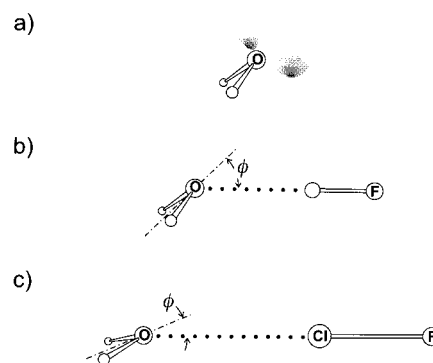


Abbildung 7. Modell der Elektronendichte der freien Elektronenpaare von H₂O (a) sowie die bei H₂O...HF (b) und H₂O...ClF (c) beobachteten Geometrien (pyramidal, C_{3v}). H₂O...HF ist in der Gleichgewichtsgeometrie gezeigt, bei der der Winkel ϕ laut Lit. [92] 46(5)° beträgt. Bei H₂O...ClF wurde ϕ zu etwa 20° abgeschätzt; dies ist jedoch ein effektiver Nullpunktszustandswert (siehe Lit. [58]).

von H₂O gezeigt, und Regel (1) sagt für H₂O...ClF und H₂O...F₂ eine pyramidale Gleichgewichtsgeometrie voraus. Die verfügbaren experimentellen Daten reichen nicht aus, um zu ermitteln, ob die O-Cl-F- bzw. O-F-F-Anordnungen im Gleichgewicht streng linear sind; daher wurde Linearität nur angenommen. Die experimentellen Daten genügen jedoch, um zu zeigen, daß H₂O...ClF^[58] und H₂O...F₂^[91] entweder effektiv planar oder in der Gleichgewichtsgeometrie planar sind. In diesem Zusammenhang bedeutet effektiv planar, daß zwar die Gleichgewichtskonfiguration an O pyramidal ist, die Energiebarriere zur planaren Konformation aber niedrig genug ist, um die Schwingungswellenfunktionen gemäß den Darstellungen der Punktgruppe C_{2v} klassifizieren zu können, d. h., das Molekül kann sogar im Nullpunktszustand schnell zwischen den äquivalenten pyramidalen Konformationen tunneln. Es gibt einige Hinweise darauf, daß H₂O...ClF wie H₂O...HF effektiv planar ist, so daß eine pyramidale Gleichgewichtsgeometrie resultiert, wie durch die Regeln und das Modell in Abbildung 7 gefordert wird. Eine detaillierte Analyse der Rotationsspektren in angeregten Schwingungszuständen, die zu den intermolekularen Beugungsmoden in H₂O...HF gehören, zeigte,^[92] daß die Barriere zur planaren Form, obwohl niedrig, doch von null verschieden ist; als Gleichgewichtsgeometrie ergab sich die in Abbildung 7 gezeigte mit einem Winkel ϕ zwischen der HF- und der C₂-Achse von 46°, der annähernd halb so groß ist wie der von Regel (1) geforderte Tetraederwinkel. Die bevorzugte Winkelgeometrie von H₂O...ClF ist in Abbildung 7 ebenfalls dargestellt. Es ist nicht möglich zu ermitteln, ob H₂O...F₂ planar oder effektiv planar ist, aber angesichts der Schwäche seiner Bindung ($k_0 = 3.63(7)$ N m⁻¹) und der Tatsache, daß die Barriere im stärker gebundenen H₂O...HF ($k_0 = 25(2)$ N m⁻¹) unter dem Nullpunktsenergieniveau liegt, kann es wahrscheinlich für alle praktischen Überlegungen als planar angenommen werden und ist auch so in Abbildung 8 dargestellt. Auch H₂O...HCl^[93] und H₂O...HBr^[94] sind effektiv



Abbildung 8. Die Geometrie von H₂O...F₂, das im Nullpunktszustand effektiv planar ist (siehe Lit. [91]).

planar. Somit kann man alle hier diskutierten $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HX}$ - und $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{XY}$ -Komplexe hinsichtlich einer intermolekularen Verbiegung als „weich“ betrachten.

Ein Modell von H_2S , in dem die beiden freien Elektronenpaare zwei sp-Hybridorbitale besetzen, deren Achsen einen Winkel von 180° bilden und senkrecht zur Ebene der H_2S -Atomkerne stehen (Abbildung 9a), ist mit den beobachteten

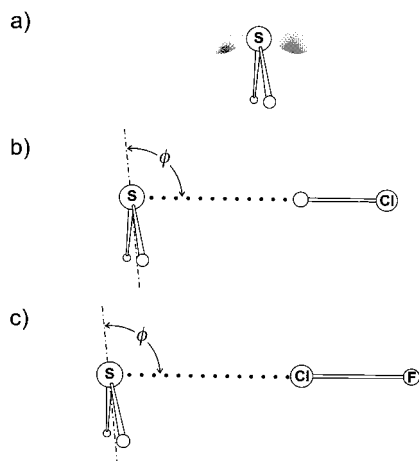


Abbildung 9. Modell der Elektronendichte der freien Elektronenpaare von H_2S (a) sowie die bei $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{HCl}$ [$\phi = 93.8(5)^\circ$] (b) und $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{ClF}$ [$\phi = 95.8(5)^\circ$] (c) beobachteten Geometrien.

Geometrien von $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{XY}$ konsistent. Gemäß Regel (1) sollte in der Gleichgewichtsgeometrie der $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{XY}$ -Komplexe die Achse des XY-Moleküls senkrecht zur H_2S -Ebene stehen. Tatsächlich erlauben detaillierte Interpretationen der Halogen-Kernquadrupolkopplungskonstanten der Komplexe $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{Cl}_2$,^[35] $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{BrCl}$ ^[48] und $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{ClF}$ ^[57] den Schluß, daß die Atomkerne S, X und Y in diesen drei Komplexen bis auf ca. 1° kollinear sind. Die ermittelte Geometrie eines solchen Komplexes ist in Abbildung 9c angegeben. Wiederum ist sie der der $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{HX}$ -Serien ($\text{X} = \text{F}$,^[95] Cl ,^[96] Br ^[97]), die in Abbildung 9b für $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{HCl}$ dargestellt ist, bemerkenswert ähnlich. Bei keinem der $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{XY}$ - und $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{HX}$ -Moleküle gibt es irgendeinen Hinweis auf eine andere als eine hohe Potentialbarriere zur planaren Form, und wir schließen daraus, daß alle diese Komplexe auf der Zeitskala der Mikrowellenexperimente permanent pyramidal sind.

Etwas anders ist die Situation allerdings bei $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{F}_2$.^[64] Die aus den Nullpunktsrotationskonstanten von vier Isotopomeren ermittelte Geometrie ist, wie die der anderen $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{XY}$ -Komplexe, pyramidal mit einem Winkel ϕ von $113(5)^\circ$ (Abbildung 10). Zusätzlich tritt selbst in dem Rotationsspek-

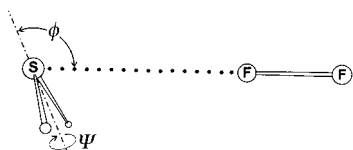


Abbildung 10. Die Geometrie von $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{F}_2$. Der Winkel ϕ beträgt $113(5)^\circ$, und die Rotation von H_2S um seine lokale C_2 -Achse (Winkel ψ) führt im Rotationsspektrum zu einem energetisch niedrig liegenden Schwingungssatelliten (zur Diskussion siehe Text und Lit. [64]).

trum, das bei der niedrigen effektiven Temperatur der überschallschnellen Expansion erhalten wird, die bei der Untersuchung von $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{F}_2$ zum Einsatz kommt, ein Schwingungssatellit auf. Dies läßt darauf schließen, daß es eine niedrige Potentialbarriere zwischen zwei äquivalenten pyramidalen Konformationen gibt. Die Barriere entspricht entweder der planaren C_{2v} -Geometrie mit einer Bewegung zwischen den zwei Gleichgewichtskonformeren wie bei der konventionellen Inversion von Ammoniak oder, was wahrscheinlicher ist, der planaren C_s -Konformation, die das Molekül infolge der internen Rotation der H_2S -Untereinheit um ihre lokale C_2 -Achse durchläuft. Die Beobachtung eines Schwingungssatelliten ist mit dem in Abschnitt 3.2 gezogenen Schluß konsistent, daß die $\text{B} \cdots \text{F}_2$ -Komplexe im Vergleich zu denen der anderen Halogene oder Interhalogene zumindest nach dem k_σ -Kriterium sehr schwach gebunden sind. Im Grenzfall einer schwachen Bindung und eines großen Abstands $r(\text{S} \cdots \text{F}_i)$ sollte man eine weniger starre Geometrie erwarten.^[75] Nichtsdestoweniger ist es von Bedeutung, daß $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{F}_2$ immer noch mit den anderen $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{HX}$ -Komplexen isostrukturell ist, wessen man sich anhand von Abbildung 9 und 10 vergewissern kann.

Bei den $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{XY}$ - und $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{XY}$ -Serien trägt das Elektronendonatoratom O bzw. S der Lewis-Base B zwei äquivalente freie Elektronenpaare. Bisher gibt es nur ein Beispiel für einen untersuchten $\text{B} \cdots \text{XY}/\text{B} \cdots \text{HX}$ -Satz, bei dem B im konventionellen Modell drei äquivalente freie Elektronenpaare trägt, und zwar den mit $\text{B} = \text{HF}$ (Abbildung 11). Die

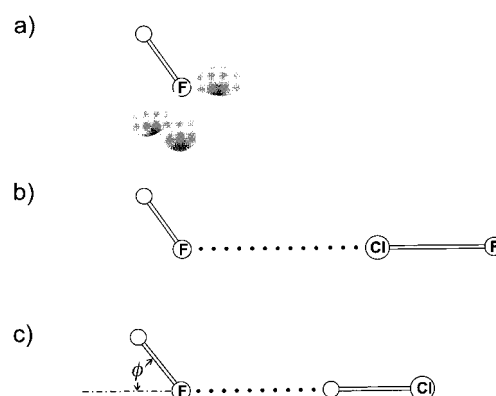


Abbildung 11. Modell der Elektronendichte der freien Elektronenpaare von HF (a) sowie die bei $\text{HF} \cdots \text{ClF}$ ($\phi = 55^\circ$, b) und $\text{HF} \cdots \text{HCl}$ ($\phi = 50^\circ$, c) beobachteten Geometrien (planar, C_s).

drei Komplexe $\text{HF} \cdots \text{ClF}$,^[98] $\text{HF} \cdots \text{Cl}_2$ ^[33] und $\text{HF} \cdots \text{HCl}$ ^[99] sind wiederum isostrukturell, wie die maßstabsgetreuen Zeichnungen in Abbildung 11 verdeutlichen. Die Winkel ϕ sind mit Regel (1) in Einklang. Interessanterweise wurde auch das Isomer $\text{HCl} \cdots \text{HF}$ beobachtet;^[100] es hat eine rechtwinklige Geometrie, wie man wegen Regel (1) erwartet, wenn die freien Elektronenpaare an dem (zur zweiten Reihe des Periodensystems gehörenden) Cl-Atom im Winkel von 90° zueinander stehen, wie man allgemein annimmt.

3.3.3. Komplexe komplizierterer Lewis-Basen mit freien Elektronenpaaren: Abweichungen der Zentren Z, X und Y von der Kollinearität

Wenn ein $B \cdots XY$ - oder $B \cdots HX$ -Komplex C_s - oder eine niedrigere Symmetrie hat, besteht die Möglichkeit, daß die Halogen- bzw. Wasserstoffbrückenbindungen nichtlinear sind; das bedeutet, daß die Zentren Z, X und Y bzw. Z, H und X von der Kollinearität abweichen (Z: Elektronendonatoratom oder -zentrum in B). In diesem Abschnitt beschreiben wir die Methode zur Messung der Abweichung der Zentren von der Kollinearität und vergleichen dann die Ergebnisse der zwei Serien $B \cdots ClF$ und $B \cdots HCl$, wobei B ein Donor mit freiem Elektronenpaar ist. Die Gründe, warum die Anwendung der Methode sich bisher weitgehend auf ClF-Komplexe des Typs $B \cdots XY$ beschränkte, werden deutlich werden.

Wir werden unsere Aufmerksamkeit auf Komplexe konzentrieren, in denen die Lewis-Base B 2,5-Dihydrofuran, Formaldehyd, Oxiran oder Thiiran ist. Alle ClF -^[101–104] und HCl -Komplexe^[105–109] dieser Lewis-Basen sind C_s -symmetrisch, und daher muß die Symmetrieebene des Moleküls mit einer der Hauptträgheits Ebenen (in der Tat entweder mit ab oder mit ac) zusammenfallen. In diesem Fall ist eines der Nichtdiagonalelemente des Cl-Kernquadrupolkopplungstensors, entweder χ_{ab} oder χ_{ac} , von null verschieden. Bei solchen Komplexen läßt sich zeigen,^[23, 105] daß in recht guter Näherung der Gleichgewichtswinkel α_{az} zwischen der Trägheitsachse a und der ClF- bzw. HCl-Achse z durch Gleichung (11) oder durch den entsprechenden Ausdruck mit χ_{ac} , χ_{aa} und χ_{cc} auf der rechten Seite gegeben ist.

$$\tan(2\alpha_{az}) = -2\chi_{ab}/(\chi_{aa} - \chi_{bb}) \quad (11)$$

Der Winkel α_{az} ist eine wichtige geometrische Größe, weil er die Position der ClF- oder HCl-Untereinheit in der Gleichgewichtskonformation des Komplexes definiert und mit den Hauptträgheitsmomenten geeigneter Isotopomere kombiniert werden kann, um die exakten relativen räumlichen Positionen und Orientierungen der Untereinheiten B und ClF oder HCl zu ermitteln. Damit kennt man beispielsweise die Positionen von Z, Cl und F in $B \cdots ClF$ und folglich deren Abweichung von der Kollinearität genau.

In Abbildung 12 werden die Winkelgeometrien der beiden planaren, C_s -symmetrischen Komplexe $H_2CO \cdots ClF$ ^[102] und $H_2CO \cdots HCl$ ^[106, 107] verglichen; diese wurden anhand ihrer Hauptträgheitsmomente ermittelt, wobei Bedingung war, daß die erhaltene Geometrie auch den Winkel α_{az} aus Gleichung (11) ergab. Die Einzelheiten der Anpassung und die Fehlerabschätzung sind andersorts beschrieben.^[23] Der Winkel ϕ ist in den beiden Komplexen nahezu identisch und fast so groß wie der, den man aufgrund der Regeln und des bekannten Modells von Formaldehyd erwartet, nach dem sich die freien Elektronenpaare von O in zwei sp^2 -Hybridorbitalen befinden (Abbildung 12a). Dagegen sind die die Abweichung von der Kollinearität beschreibenden Winkel θ verschieden: nahezu null in $H_2CO \cdots ClF$ und $20.5(8)^\circ$ in $H_2CO \cdots HCl$. Dieses Muster einer in hohem Maße nichtlinearen Wasserstoffbrückenbindung in $B \cdots HCl$ -Komplexen und einer fast linearen Halogenbrückenbindung in den entsprechenden

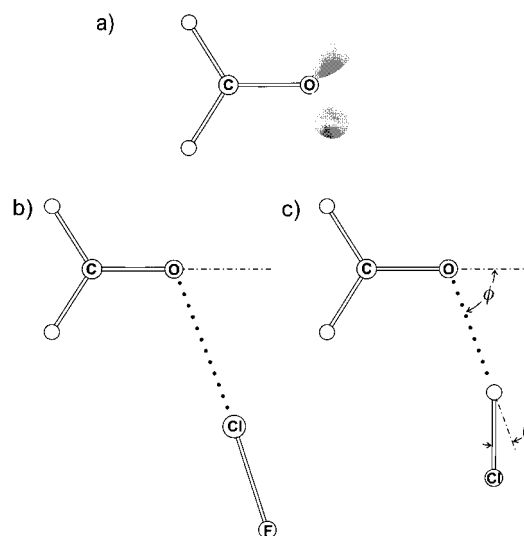


Abbildung 12. Modell der Elektronendichte der freien Elektronenpaare von H_2CO (a) sowie die bei $H_2CO \cdots ClF$ [$\phi = 69.1(7)$, $\theta = 3.2(7)^\circ$], b) und $H_2CO \cdots HCl$ [$\phi = 70.0(10)$, $\theta = 20.5(8)^\circ$], c) beobachteten Winkelgeometrien (C_s , planar). Der Winkel θ ist ein Maß für die Abweichung der Atome O, Cl und F bzw. O, H und Cl von der Kollinearität.

$B \cdots ClF$ -Komplexen erwies sich, wie unten gezeigt wird, als allgemeingültig.

Eine Lewis-Base, die über ein Sauerstoffatom mit zwei freien Elektronenpaaren verfügt, die im Tetraederwinkel zueinander stehen, ist 2,5-Dihydrofuran. Der C-O-C-Ringwinkel beträgt in diesem cyclischen Ether 108° ,^[110] und daher würde der konventionelle Ansatz davon ausgehen, daß die beiden freien Elektronenpaare am O dessen nahezu tetraedrische Umgebung vervollständigen. Die Komplexe von 2,5-Dihydrofuran mit ClF ^[101] und HCl ^[105] sind C_s -symmetrisch und haben die in Abbildung 13 dargestellten Geometrien. Der Winkel ϕ ist wieder in beiden Komplexen sehr ähnlich und so wie gefordert, wenn das ClF- bzw. HCl-Molekül

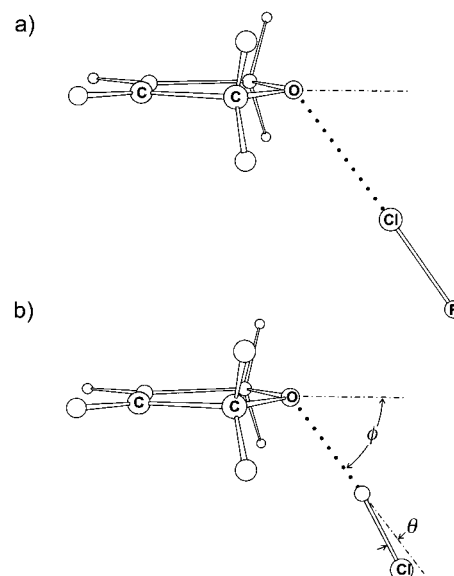


Abbildung 13. Die Geometrien (C_s) von a) 2,5-Dihydrofuran $\cdots ClF$ [$\phi = 53.0(3)$, $\theta = 2.0(2)^\circ$] und b) 2,5-Dihydrofuran $\cdots HCl$ [$\phi = 54.3(3)$, $\theta = 9.5(1)^\circ$].

entlang der Achse eines der freien Elektronenpaare am O liegt. Wie bei den Komplexen mit H_2CO ist die Abweichung von der Kollinearität im Fall des HCl -Komplexes bedeutend ($\theta = 9.5^\circ$) und im Fall des ClF -Komplexes vernachlässigbar gering.

Wenn wir vom cyclischen Ether 2,5-Dihydrofuran zu Oxiran übergehen, ist die akzeptierte Sichtweise, daß der Winkel zwischen den freien Elektronenpaaren an O größer werden sollte, weil sich der C-O-C-Winkel bei der Verkleinerung des Rings von 108° auf ca. 60° verkleinert. In Abbildung 14 sind die Geometrien der Komplexe von Oxiran mit

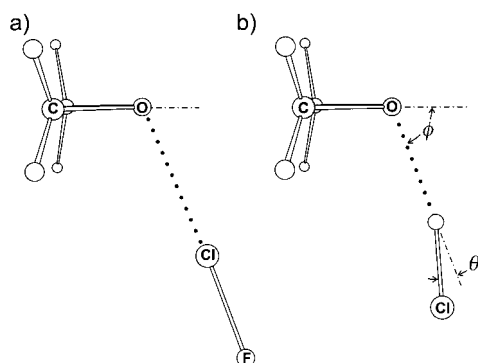


Abbildung 14. Die Geometrien (C_s) von a) Oxiran $\cdots \text{ClF}$ [$\phi = 67.3(1)$, $\theta = 2.9(1)^\circ$] und b) Oxiran $\cdots \text{HCl}$ [$\phi = 69.1(1)$, $\theta = 16.5(1)^\circ$].

HCl ^[108] und ClF ^[103] dargestellt. Die Winkel ϕ sind bei beiden Komplexen im wesentlichen identisch, und ihre Werte stimmen mit denen überein, die sich aus den Regeln zur Voraussage der Winkelgeometrien ergeben, da der Winkel zwischen den freien Elektronenpaaren an O größer ist als in 2,5-Dihydrofuran, wo er ca. 110° beträgt. Wieder ist die Wasserstoffbrückenbindung in $(\text{CH}_2)_2\text{O} \cdots \text{HCl}$ signifikant nichtlinear ($\theta = 16.5^\circ$), während die $\text{O} \cdots \text{Cl-F}$ -Anordnung in $(\text{CH}_2)_2\text{O} \cdots \text{ClF}$ nur wenig von der Linearität abweicht.

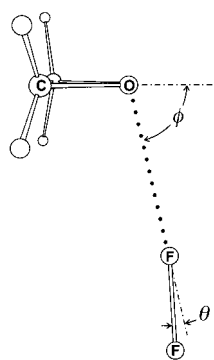


Abbildung 15. Geometrie von Oxiran $\cdots \text{F}_2$ [$\phi = 76(4)^\circ$]. Der Wert von θ wurde als 10° angenommen. Dies führt zu einem Wert für $r(\text{O} \cdots \text{F}_i)$, der dem O-F-Wert des Komplexes Oxiran $\cdots \text{HF}$ ähnlich ist. Zur Diskussion siehe Tabelle 7 und Text.

Daß man Komplexe von Oxiran mit ClF und HCl beobachten kann, zeugt von der Wirksamkeit der Schnellmischdüse, wenn man sich die Reaktivität von ClF und die Leichtigkeit, mit der der Oxiranring durch HCl geöffnet wird, vor Augen hält. Noch bemerkenswerter ist vielleicht, daß es möglich war, den Komplex von Oxiran mit F_2 nachzuweisen und zu charakterisieren.^[111] Die resultierende Winkelgeometrie von $(\text{CH}_2)_2\text{O} \cdots \text{F}_2$ ist in Abbildung 15 dargestellt. Leider bedeutet das Fehlen irgendeiner zur F_2 -Untereinheit gehörenden Kernquadrupolkopplung, daß der Winkel α_{az} der F_2 -Achse (z) mit der a -Achse in diesem Fall nicht ermittelt und daher das Ausmaß der Nichtlinearität der $\text{O} \cdots \text{F-F}$ -Anordnung nicht quantitativ erfaßt werden kann. Die in Abbil-

dung 15 angegebene Geometrie beruht auf der Annahme $\theta = 10^\circ$ (geringe Nichtlinearität), was zu $\phi = 76(4)^\circ$ führt, wobei der Fehler aus dem Ansatz $\theta = (10 \pm 5)^\circ$ resultiert. Interessanterweise liegt trotz der schwachen $\text{O} \cdots \text{F}$ -Wechselwirkung ($k_o = 3.1 \text{ Nm}^{-1}$) kein Anzeichen für Schwingungssatelliten oder Inversionsverdopplung wie beispielsweise bei $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{F}_2$ vor.

Der cyclische Thioether Thiiran bildet mit ClF ^[104] und HCl ^[109] isostrukturelle Komplexe (Abbildung 16). Daß in beiden Komplexen der Winkel ϕ etwa 90° beträgt, läßt sich

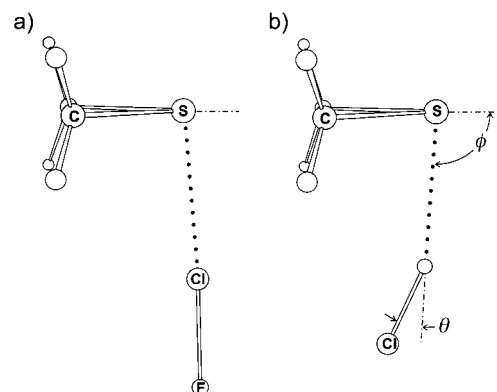


Abbildung 16. Geometrien (C_s) von a) Thiiran $\cdots \text{ClF}$ [$\phi = 85.0(2)$, $\theta = 3.5(2)^\circ$] und b) Thiiran $\cdots \text{HCl}$ [$\phi = 94.5(20)$, $\theta = 21.0(5)^\circ$]. Es gibt Hinweise auf einen signifikanten Beitrag der ionischen Struktur $[(\text{CH}_2)_2\text{S}^+\text{Cl}]^+ \cdots \text{F}^-$ zur VB-Beschreibung von Thiiran $\cdots \text{ClF}$, der für die Diskrepanz der ϕ -Werte dieser zwei Komplexe ursächlich sein könnte (zur Diskussion siehe Lit. [104]).

mit dem Modell freier Elektronenpaare in Thiiran, die denen in H_2S ähneln (siehe Abbildung 9), sowie mit den Regeln zur Vorhersage der Winkelgeometrien leicht verstehen. Die Strukturen erinnern auch an die der acyclischen Analoga $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{ClF}$ ^[57] bzw. $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{HCl}$ ^[96] (siehe Abbildung 9). Während für $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{ClF}$ gezeigt werden konnte, daß die Atome S, Cl und F fast kollinear sind, konnte ein solcher Schluß für $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{HCl}$ nicht gezogen werden. Bei den $(\text{CH}_2)_2\text{S}$ -Komplexen jedoch ließ sich mit Gleichung (11) zeigen, daß im Komplex $(\text{CH}_2)_2\text{S} \cdots \text{ClF}$ die Abweichung von der Kollinearität nur 3.5° beträgt, in $(\text{CH}_2)_2\text{S} \cdots \text{HCl}$ dagegen 21.0° .

Bei allen in diesem Abschnitt bisher betrachteten Komplexen verfügt das Elektronendonatoratom Z von B über zwei äquivalente freie Elektronenpaare. Ein Prototyp einer Lewis-Base mit einem Paar nichtäquivalenter freier Elektronenpaare am Elektronendonatoratom ist Schwefeldioxid (Abbildung 17 a). Die Komplexe $\text{SO}_2 \cdots \text{ClF}$,^[112] $\text{SO}_2 \cdots \text{HCl}$,^[23, 113] und $\text{SO}_2 \cdots \text{HF}$ ^[114] haben sehr ähnliche Winkelgeometrien; dies ist für die beiden ersten Abbildung 17 b bzw. c zu entnehmen. Das ClF - bzw. HX -Molekül liegt annähernd entlang der Achse des freien Elektronenpaars, das zur S=O -Bindung *cis*-orientiert ist. Aus dem Mikrowellenspektrum von $\text{SO}_2 \cdots \text{HCl}$ ergeben sich einige Hinweise auf eine beträchtliche Flexibilität, so daß die in Abbildung 17 sichtbare Abweichung von ϕ vom erwarteten Wert möglicherweise keine Bedeutung hat. $\text{O} \cdots \text{H-Cl}$ in $\text{SO}_2 \cdots \text{HCl}$ ^[23] und $\text{O} \cdots \text{Cl-F}$ in $\text{SO}_2 \cdots \text{ClF}$ ^[112] sind bis auf ungefähr 1° linear, wie sich an den θ -Werten zeigt, die aus dem Nichtdiagonalelement χ_{ab} des Cl-Kernquadrupol-

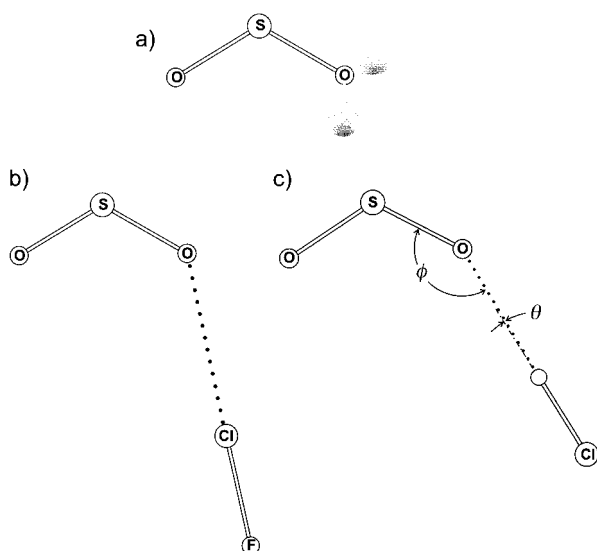


Abbildung 17. Modell der Elektronendichte der freien Elektronenpaare von SO_2 (a) sowie die bei den Komplexen $\text{SO}_2 \cdots \text{ClF}$ [$\phi = 131.9(6)$, $\theta = -0.7(2)^\circ$, b] und $\text{SO}_2 \cdots \text{HCl}$ [$\phi = 143.0(1)$, $\theta = -2.5(7)^\circ$, c] beobachteten Geometrien. Die Struktur des Komplexes $\text{SO}_2 \cdots \text{HCl}$ ist sehr „weich“, was seinen größeren Winkel ϕ erklären könnte.

kopplungstensors exakt ermittelt wurden. Diese Tatsache wird von Wichtigkeit sein, wenn wir in Abschnitt 3.5.2 ein einfaches Modell zur Beschreibung der Abweichungen der Wasserstoff- und Halogenbrückenbindungen von der Linearität diskutieren werden.

Zusammenfassend haben die hier vorgestellten Beispiele gezeigt, daß es zwischen den Winkelgeometrien der C_s -symmetrischen $B \cdots \text{ClF}$ - und $B \cdots \text{HCl}$ -Komplexe eine Parallelität gibt, wenn B ein Donoratom mit freiem Elektronenpaar ist, daß aber abhängig von B die Wasserstoffbrückenbindung merklich von der Linearität abweichen kann, während die Halogenbrückenbindung immer fast linear ist. Eine einfache Interpretation dieses Verhaltens ist möglich, wird aber bis nach der Betrachtung der Winkelgeometrien der $B \cdots \text{XY}$ - und $B \cdots \text{HX}$ -Komplexe, in denen B ein nichtaromatischer oder aromatischer π -Donor ist, in den folgenden zwei Abschnitten verschoben werden.

3.3.4. Komplexe vom π -Typ, in denen B ein nichtaromatischer π -Elektronendonator ist

Abbildung 18 und 19 zeigen die experimentell ermittelten Winkelgeometrien der Komplexe der beiden einfachsten π -Elektronendonatoren Ethen^[27] bzw. Ethin^[26] mit Cl_2 und mit HCl ^[115, 116], die offensichtlich jeweils isostrukturell sind. Für andere Ethen $\cdots \text{XY}$ -Komplexe ($\text{XY} = \text{BrCl}$,^[46] ClF ,^[55] HF ,^[117] HBr ^[118]) und Ethin $\cdots \text{XY}$ -Komplexe ($\text{XY} = \text{BrCl}$,^[47] ClF ,^[54] HF ^[119]) wurden ebenfalls die in Abbildung 18 bzw. 19 gezeigten Geometrien gefunden. In allen Fällen tritt $X^{\delta+}$ von XY mit der π -Elektronendichte in Wechselwirkung, und alle Winkelgeometrien lassen sich anhand von Regel (2) aus Abschnitt 3.3.1 einfach verstehen, d.h., das Elektrophil Cl_2 oder HCl liegt entlang der Symmetrieachse eines π -Orbitals der Lewis-Base. Die bekannten Verteilungen der π -

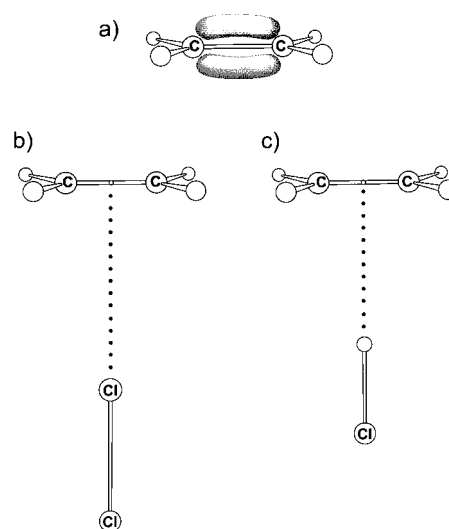


Abbildung 18. Modell der Elektronendichte der π -Bindung von Ethen (a) sowie die bei Ethen $\cdots \text{ClF}$ (b) Ethen $\cdots \text{HCl}$ (c) beobachteten Geometrien (senkrecht, C_{2v}). In dieser und den folgenden Abbildungen kennzeichnet das Symbol \circ den Mittelpunkt der C-C-Mehrfachbindung.

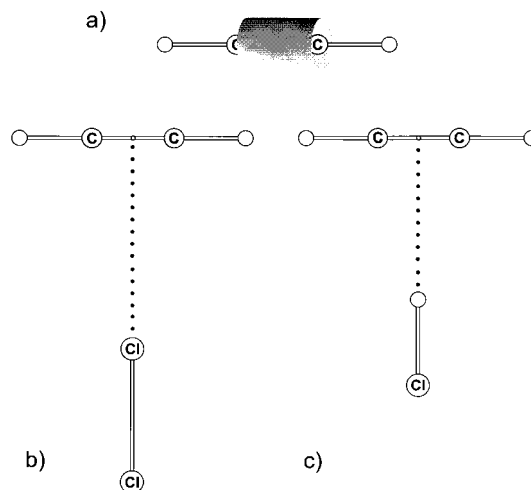


Abbildung 19. Modell der Elektronendichte der π -Bindung von Ethin (schematisch, zylindrische Symmetrie, a) sowie die bei Ethin $\cdots \text{ClF}$ (b) und Ethin $\cdots \text{HCl}$ (c) beobachteten Geometrien (planar, C_{2v}).

Elektronendichte von Ethen und Ethin sind in Abbildung 18 bzw. 19 ebenfalls angegeben.

Die Ähnlichkeit, die Cyclopropan in seinem chemischen Verhalten mit Olefinen hat, führte zu einer Beschreibung des Moleküls (gemäß Coulson und Moffitt^[120]), in der sein ungesättigter Charakter mit einer Pseudo- π -Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung erklärt wurde, die durch Überlappung eines Paares von sp^3 -Hybridorbitalen benachbarter Kohlenstoffatome zustandekommt. Eine schematische Darstellung der Elektronendichteverteilung in einer der Cyclopropanbindungen nach dem Coulson-Moffitt-Modell findet sich in Abbildung 20. Solche Bindungen wurden oft als „Bananenbindungen“ bezeichnet. Die Symmetrieachse des Pseudo- π -Orbitals fällt mit einem Median des gleichseitigen Cyclopropan-Dreiecks zusammen. Daher sollten Komplexe wie Cyclopropan $\cdots \text{ClF}$ ^[121] und Cyclopropan $\cdots \text{HCl}$ ^[122] gemäß Regel (2) C_{2v} -

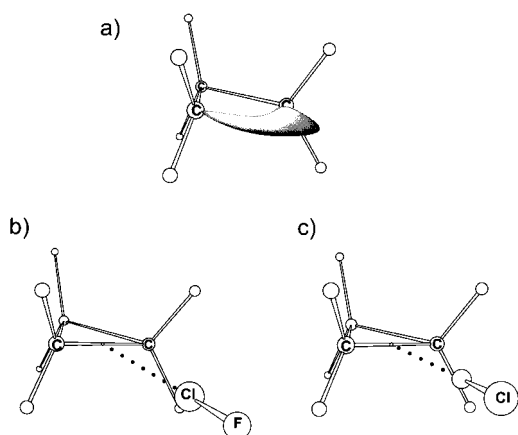


Abbildung 20. Modell der Pseudo- π -Elektronendichte (Coulson, Mofit^[120]) von Cyclopropan (a) sowie die bei Cyclopropan...ClF (b) und Cyclopropan...HCl (c) beobachteten Geometrien.

symmetrisch sein, wobei die Cl-F- bzw. H-Cl-Achse mit dem Median zusammenfällt und sich das elektrophile Ende $\text{Cl}^{\delta+}$ von ClF bzw. $\text{H}^{\delta+}$ von HCl näher an der C-C-Bindung befindet als $\text{F}^{\delta-}$ bzw. $\text{Cl}^{\delta-}$. Dies wird durch die experimentell ermittelten Geometrien (Abbildung 20) bestätigt.

Der Prototyp einer Lewis-Base mit einem Paar konjugierter, nichtaromatischer π -Bindungen ist 1,3-Butadien. Gemäß Regel (2) wird die Achse eines ClF- oder HCl-Moleküls entlang der lokalen Symmetrieachse eines der π -Orbitale liegen. Dann gibt es jedoch zwei Möglichkeiten. Entweder ist die ClF/HCl-Wechselwirkung lokalisiert, d. h. auf eine der π -Bindungen beschränkt (falls das Tunneln zwischen den vier äquivalenten Positionen durch eine genügend hohe Potentialbarriere verhindert wird), oder es gibt ein Tunneln zwischen den vier Positionen (im Fall einer niedrigen Barriere). Die Geometrie des Komplexes aus ClF und 1,3-Butadien^[123] ist in Abbildung 21 gezeigt. Das Rotationsspektrum dieses Kom-

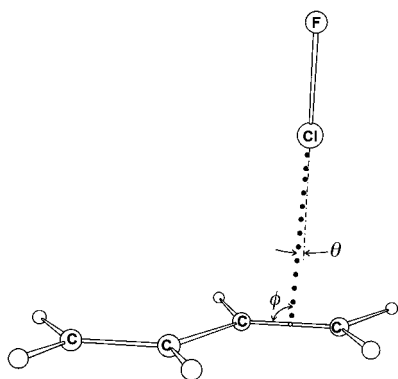


Abbildung 21. Geometrie von 1,3-Butadien...ClF. Die ClF-Molekülachse steht senkrecht auf der Ebene der 1,3-Butadien-Atomkerne; $\phi = 95.0(2)^\circ$, $\theta = 2.6(10)^\circ$. θ beschreibt die Abweichung der ...Cl-F-Anordnung von der Linearität.

plexes im Grundzustand wies nicht auf ein quantenmechanisches Tunneln zwischen den äquivalenten Strukturen hin; daraus schließen wir, daß die π ...ClF-Wechselwirkung auf der Zeitskala des Mikrowellenexperiments an einer einzelnen Stelle lokalisiert ist. Die in Abbildung 21 dargestellte Geo-

metrie stimmt mit Regel (2) überein, da die ClF-Achse senkrecht zur Ebene der Atomkerne in 1,3-Butadien ist und der Winkel ϕ 95° beträgt. Ein Vergleich mit dem entsprechenden HCl-Komplex ist noch nicht möglich, da das Rotationsspektrum von 1,3-Butadien...HCl die charakteristischen Merkmale des Verhaltens eines nichtstarrten Rotors zeigt, was wahrscheinlich die Folge einer niedrigen Potentialbarriere zwischen den vier äquivalenten Konformeren ist.^[124]

Zwischen einem π -Orbital und einer Lewis-Säure wie ClF oder HCl sind auch dann vier äquivalente Wechselwirkungen möglich, wenn der π -Donor das Prototypsystem mit zwei kumulierten π -Bindungen, d. h. Allen (Abbildung 22a), ist.

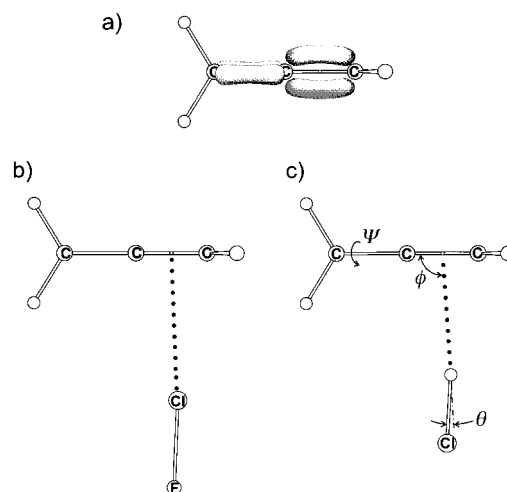


Abbildung 22. Modell der Elektronendichte der π -Bindungen von Allen (a) sowie die bei den Komplexen Allen...ClF [$\phi = 92.5(7)$, $\theta = 4.9(15)^\circ$, b] und Allen...HCl [$\phi = 93(4)$, $\theta \approx 7^\circ$, c] beobachteten Geometrien (C_s). ψ bezeichnet den Winkel für die Rotation der Allen-Untereinheit um ihre C_2 -Achse. In der gezeigten Geometrie hat ψ den Wert null.

Die experimentell ermittelten Winkelgeometrien der Komplexe Allen...ClF^[126] und Allen...HCl^[125] sind in Abbildung 22b bzw. c dargestellt. Obwohl alle Rotationswinkel ψ um die C=C=C-Achse mit den in beiden Untersuchungen beobachteten spektroskopischen Konstanten in Einklang sind, da Allen ein Molekül mit symmetrischen Enden ist, ist in Abbildung 22 die chemisch sinnvolle Wahl $\psi = 0$ gezeigt. In diesem Fall tritt das elektrophile Ende ($\text{H}^{\delta+}$ von HCl oder $\text{Cl}^{\delta+}$ von ClF) mit dem Maximum der π -Elektronendichte in Wechselwirkung. Der Winkel $\psi = 90^\circ$ würde einer Wechselwirkung dieser Atome mit der Knotenebene eines π -Orbitals entsprechen.

Die C_s -Symmetrie von Allen...HCl und Allen...ClF führt zu von null verschiedenen Elementen χ_{ab} des Cl-Kernquadrupolkopplungstensors und dadurch mit der Methode aus Abschnitt 3.3.3 zu den Winkeln θ , die die Nichtlinearitäten der Z...H-Cl- und Z...Cl-F-Anordnungen und auch die Winkel ϕ (Definitionen siehe Abbildung 22) bestimmen. Wieder kommt der Winkel ϕ in jedem Komplex dem von Regel (2) geforderten Wert von 90° nahe. Die θ -Werte von ca. 7° in Allen...HCl^[125] und $4.9(15)^\circ$ in Allen...ClF^[126] lassen auf eine sekundäre Wechselwirkung von $\text{Cl}^{\delta-}$ bzw. $\text{F}^{\delta-}$ mit dem nächstgelegenen H-Atom an dem vom Zentrum der π -Wechselwirkung entfernten Kohlenstoffatom schließen. Man

möge sich daran erinnern, daß sekundäre Wechselwirkungen dieser Art bei den C_s -symmetrischen $B \cdots HCl/B \cdots ClF$ -Komplexen beobachtet wurden, in denen die primäre Wechselwirkung die mit einem freien Elektronenpaar ist.

Methylencyclopropan soll das letzte Beispiel für eine Lewis-Base sein, die ein nichtaromatischer π -Donor ist. Da dieses Molekül zwei Pseudo- π -C-C-Bindungen eines Cyclopropanrings hat und die einer C=C-Bindung benachbart sind, könnte man es als den Prototyp für das kumulierte Auftreten der beiden Bindungstypen ansehen. Die bei den Komplexen dieser Lewis-Base mit ClF ^[127] und HCl ^[128] beobachteten Geometrien sind in Abbildung 23 dargestellt. Es ist offen-

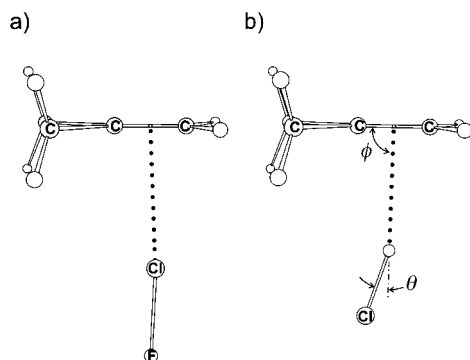


Abbildung 23. Geometrien von a) Methylencyclopropan $\cdots ClF$ [$\phi = 92.5(5)$, $\theta = 4.9(1)^\circ$] und b) Methylencyclopropan $\cdots HCl$ [$\phi = 90.8$, $\theta = 17.5^\circ$]. Man beachte die Ähnlichkeit der Geometrien von Methylencyclopropan $\cdots ClF$ und Allen $\cdots ClF$ (Abbildung 22).

sichtlich, daß $Cl^{\delta+}$ bzw. $H^{\delta+}$ mit der π - und nicht mit der Pseudo- π -Bindung wechselwirkt, und die Tatsache, daß die Winkel ϕ in beiden Komplexen annähernd 90° betragen, ist mit Regel (2) in Einklang. Wieder weicht die $Z \cdots H-Cl$ -Anordnung beträchtlich von der Linearität ab, während die $Z \cdots Cl-F$ -Anordnung fast linear ist. Wenn von 0° verschiedene θ -Werte ein Artefakt einer unsymmetrischen π -Bindung wären, würde man für den HCl - und den ClF -Komplex von Methylencyclopropan ähnliche Werte erwarten.

3.3.5. Komplexe vom π -Typ, in denen B ein aromatischer π -Elektronendonator ist

Aus dem vorherigen Abschnitt geht klar hervor, daß Regel (2) auf alle bisher untersuchten $B \cdots ClF/B \cdots HCl$ -Komplexe anwendbar ist, bei denen B ein nichtaromatischer π -Elektronendonator ist. Daher hat das Paar in den Fällen, in denen sowohl $B \cdots ClF$ als auch $B \cdots HCl$ untersucht wurden, isomorphe Winkelgeometrien, die sich nur im Ausmaß der Nichtlinearität der $Z \cdots Cl-F$ - und $Z \cdots H-Cl$ -Anordnungen unterscheiden. In diesem Abschnitt diskutieren wir die Winkelgeometrien von Komplexen, in denen B ein potentieller aromatischer π -Elektronendonator ist. Die betrachteten Moleküle B sind der Prototyp des aromatischen π -Elektronendonators, Benzol, und die zwei einfachen heteroaromatischen Moleküle Furan und Thiophen. Während bei den $B \cdots HX$ -Komplexen die mit $X = F, Cl, Br$ untersucht wurden, beschränkten sich die Untersuchungen bei den $B \cdots XY$ -Komplexen bisher auf die mit $XY = ClF$, da sie spektrosko-

pisch einfacher behandelt werden können als andere $B \cdots XY$ -Komplexe.

Wenn B der Prototyp des aromatischen Moleküls, Benzol, ist, sagt Regel (2) voraus, daß das elektrophile Ende von ClF/HX in irgendeiner Art mit dem π -Elektronensystem wechselwirken kann, doch führt die Äquivalenz der sechs Maxima der π -Elektronendichte an den Mittelpunkten der C-C-Bindungen dazu, daß es zwei Möglichkeiten gibt: Entweder befindet sich $Cl^{\delta+}/H^{\delta+}$ wie bei allen nichtaromatischen π -Elektronendonoren (außer bei Allen, wenn es mit HCl in Wechselwirkung tritt) am Zentrum einer C-C-Bindung, oder eine Bewegung der ClF/HX -Untereinheit im Komplex führt dazu, daß sich $Cl^{\delta+}/H^{\delta+}$ über die sechs äquivalenten Positionen „verteilt“.

Die Rotationsspektren von Benzol $\cdots HX$ ($X = F$,^[129] Cl ,^[130] Br ,^[131] CN ^[132]) und Benzol $\cdots ClF$ ^[133] im Schwingungsgrundzustand gehören bei Expansion mit Überschallgeschwindigkeit zum Typ derer von Molekülen mit symmetrischen Enden. Jedoch zeigt Benzol $\cdots ClF$ bei solchen Experimenten ein zusätzliches Rotationsspektrum; wegen der niedrigen effektiven Temperatur des Gases sollte dieses Satellitenspektrum zu einem energetisch niedrigen angeregten Schwingungszustand gehören. Das Verhalten dieses Schwingungssatellitenspektrums kann anhand einer Coriolis-Wechselwirkung zwischen dem Grund- und dem angeregten Schwingungszustand interpretiert werden, was zu der in Abbildung 24 gezeigten

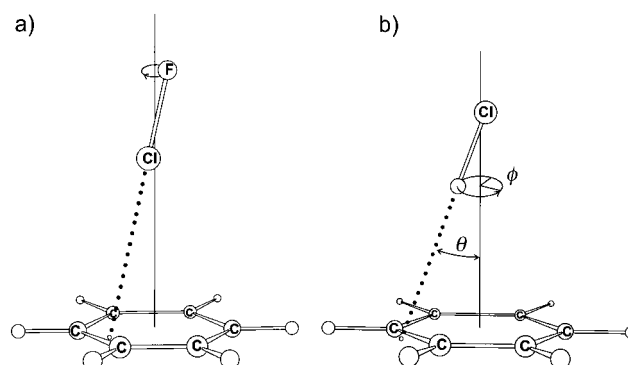


Abbildung 24. Geometrien von a) Benzol $\cdots ClF$ und b) Benzol $\cdots HCl$. Die C_{6v} -Geometrie ($\theta = 0^\circ$) entspricht bei Benzol $\cdots ClF$ einem Potentialmaximum, und das $Cl^{\delta+}$ -Ende von ClF tastet infolge der Winkelbewegung ϕ (wie in Teil b definiert) die π -Elektronendichte im Nullpunktszustand ab. Diese Bewegung wird daher von einer Potentialfunktion des „Sombbrero“-Typs bestimmt. Der Punkt \circ ist der Schnittpunkt der extrapolierten ClF -Achse mit der Ebene der Benzolatome und befindet sich 0.24 \AA vom Mittelpunkt der C-C-Bindung entfernt im Ringinnern. Zur Diskussion siehe Lit. [133] und Text.

Geometrie von Benzol $\cdots ClF$ führt. Die $\theta = 0$ entsprechende C_{6v} -Struktur tritt bei einem Maximum der potentiellen Energie auf, während die ClF -Untereinheit im Nullpunktszustand die durch ϕ in Abbildung 24 definierte Winkelbewegung ausführt. Somit geht das elektrophile Atom $Cl^{\delta+}$ die gesamte π -Elektronendichte ab, wobei die Bewegung auf der ϕ -Koordinate einem fast kreisförmigen Pfad entlang dem Potentialminimum folgt, der das Maximum bei $\theta = 0$ umgibt und die sechs Kohlenstoffatome einschließt. Wahrscheinlich verhalten sich die Benzol $\cdots HX$ -Komplexe ($X = F, Cl, Br$,

CN) ähnlich, doch wurde kein Schwingungssatelliten-Spektrum beobachtet. Es ist leider nicht möglich, nur anhand von Grundzustands-Rotationsspektren zwischen einer strengen C_{6v} -Gleichgewichtsgeometrie und einer Geometrie des bei Benzol...CIF beobachteten Typs zu unterscheiden. Die Wellenfunktionen der Schwingung werden jedoch in jedem Fall C_{6v} -Symmetrie haben.

Die Heteroatome in Furan und Thiophen tragen formal ein freies Elektronenpaar in einem Orbital, dessen Symmetrieachse mit der C_2 -Achse des Moleküls zusammenfällt. Uns interessiert, ob Regel (3) für Komplexe von Furan und Thiophen mit CIF und HX gilt, da beide Lewis-Basen über ein freies Elektronenpaar und aromatische π -Elektronenpaare verfügen. Die übliche Wiedergabe des freien Elektronenpaares und der π -Elektronendichte in Furan ist in Abbildung 25a gezeigt, die experimentell ermittelte Geometrie von Furan...HCl^[134] in Abbildung 25b. Der Komplex hat C_{2v} -Symmetrie, das HCl-Molekül liegt entlang der C_2 -Achse des Furans und

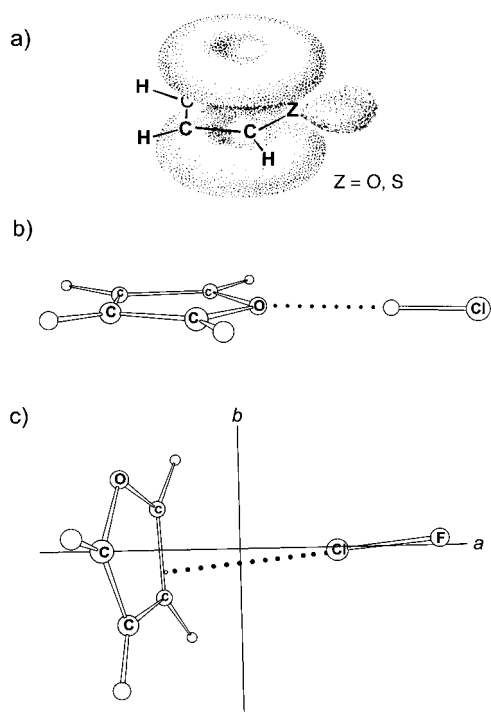


Abbildung 25. a) Modell der Elektronendichte der π -Bindungen und des freien Elektronenpaares von Furan (Z=O) und Thiophen (Z=S). b) und c) Die Geometrien von Furan...HCl (planar, C_{2v}) bzw. Furan...CIF (C_1). Man beachte, daß der Schnittpunkt \circ der extrapolierten ClF-Achse mit der Ebene der Furanatome in der Nähe des Mittelpunkts der C_2 - C_3 -Bindung liegt.

bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zu O aus. Offensichtlich gilt also für Furan...HCl Regel (3), da das freie O-Elektronenpaar und nicht die π -Elektronen die Winkelgeometrie bestimmen. Bei Furan...HF^[135] kommt man zu einem ähnlichen Ergebnis.

Alle bisher für die Komplexpaare B...CIF und B...HCl angeführten Ergebnisse zeigen, daß sie bei gegebenem B die gleiche Struktur haben (siehe Abschnitte 3.3.2–3.3.5). Der Fall mit B = Furan ist der erste, bei dem diese Schlußfolgerung nicht zutrifft. Ja Furan...CIF ist der erste Komplex von allen Serien, der Regel (3) widerspricht. Die beobachtete Geometrie^[136] (Abbildung 25c) zeigt eindeutig, daß die ClF-Untereinheit mit der Elektronendichte des π -Systems in Wechselwirkung tritt, wie man es bei Gültigkeit von Regel (2) erwartet. Damit ergibt sich die faszinierende Frage, ob sich das Furan eng verwandte Molekül Thiophen in seinen Komplexen mit HCl und CIF wie Furan verhält oder ob das Paar Thiophen...HCl/Thiophen...CIF isostrukturell ist. Ebenfalls interessant ist, ob, falls letzteres zutrifft, das π -System oder das freie S-Elektronenpaar das Zentrum der intermolekularen Wechselwirkung ist.

Betrachtet man die elektrischen Momente dieser Moleküle, läßt sich etwas Licht auf die Verteilung der elektrischen Ladung in Furan und Thiophen werfen. In Tabelle 6 sind die elektrischen Dipolmomente μ ^[137–140] und die drei Komponenten Q_{aa} , Q_{bb} , Q_{cc} der elektrischen Quadrupolmomente^[140, 141] von Pyridin, Furan und Thiophen einander gegenübergestellt. Die experimentellen Werte stimmen gut mit denen aus ab-initio-Berechnungen überein. Alle elektrischen Dipolmomente sind negativ, wobei das Heteroatom sich in jedem Fall am negativen Ende befindet. Die Komponente Q_{aa} des elektrischen Quadrupolmoments geht von einem großen negativen Wert in Pyridin über null in Furan zu einem positiven Wert in Thiophen. Der Absolutwert des elektrischen Dipolmoments nimmt ebenfalls in dieser Reihenfolge ab. Dieses Verhalten der elektrischen Momente läßt darauf schließen, daß in steigendem Maße entlang der C_2 -Achse negative Ladung vom freien Elektronenpaar des Heteroatoms in den Ring gezogen wird. Zugleich ist der Absolutwert von Q_{cc} und damit die Ausdehnung der π -Elektronenwolke ober- und unterhalb der Ringebene bei Thiophen am größten. Aus den elektrischen Momenten läßt sich folgern, daß bei Thiophen das aromatische π -System nucleophiler sein könnte als das freie S-Elektronenpaar und daß Furan den Wendepunkt der relativen Nucleophilie der beiden Arten von Positionen repräsentiert.

Die Winkelgeometrie von Thiophen...HCl, die aus den Rotationsspektren mehrerer Isotopomere abgeleitet wurde,

Tabelle 6. Molekulare elektrische Momente von Pyridin, Furan und Thiophen.

molekulares elektrisches Moment ^[a]	Pyridin		Furan		Thiophen	
	exp.	Theorie	exp.	Theorie	exp.	Theorie
μ_a [10^{-30} Cm]	– 7.17(15) ^[137]	– 8.324	– 2.285(3) ^[138]	– 2.899	– 1.83(3) ^[139]	– 2.374
Q_{aa} [10^{-40} Cm ²]	– 11.7(30)	– 10.79	0.7(13)	0.06	5.7(53)	4.55
Q_{bb} [10^{-40} Cm ²]	32.4(30)	33.96	20.0(10)	22.72	22.0(50)	23.20
Q_{cc} [10^{-40} Cm ²]	– 20.7(50)	– 23.16	– 20.0(10)	– 22.78	– 27.7(73)	– 27.75

[a] Die Hauptträgheitsachse a fällt immer mit der C_2 -Symmetrieachse des Moleküls zusammen und weist auf das Heteroatom, während c immer senkrecht zur Ebene der Atome steht. Alle theoretischen Werte der molekularen elektrischen Momente sind Lit. [140] entnommen; alle experimentellen elektrischen Quadrupolmomente stammen von Flygare et al.^[141]

ist in Abbildung 26 in der Projektion auf die Hauptträgheits-ebene ab gezeigt.^[142] Diese Ebene ist entweder eine Symmetrieebene (d. h., der Komplex hat C_s -Symmetrie), oder es gibt eine ziemlich niedrige Potentialbarriere bei der C_s -Geometrie

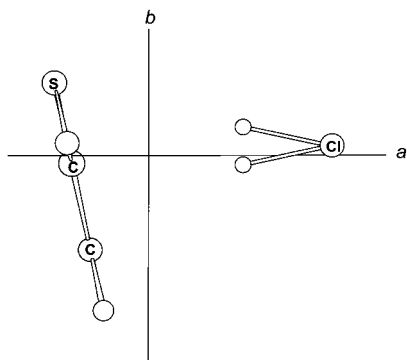


Abbildung 26. Geometrie von Thiophen \cdots HCl (C_s) in Projektion auf die Hauptträgheits-ebene ab , die mit der molekularen Symmetrieebene zusammenfällt. Beide gezeigten Orientierungen der HCl-Untereinheit stimmen mit den beobachteten Rotationskonstanten und Cl-Kernquadrupolkopplungskonstanten mehrerer Isotopomere überein. Zur Diskussion siehe Text.

und das H-Atom oszilliert vor- und rückwärts durch die Ebene und tastet die Elektronendichte in beiden Hälften der Ringseite ab. Es ist nicht möglich, zwischen diesen Möglichkeiten nur anhand des Rotationsspektrums zu unterscheiden. Darüber hinaus ist zwar die Größe des Winkels α_{az} zwischen der HCl-Achse (z) und der a -Achse bekannt (siehe Abschnitt 3.3.3), nicht jedoch sein Vorzeichen, und daher sind beide in Abbildung 26 gezeigten Orientierungen von HCl relativ zur a -Achse möglich. Dennoch ist offensichtlich, daß Thiophen \cdots HCl und Benzol \cdots HCl (Abbildung 24) eine ähnliche Winkelgeometrie haben und das HCl-Molekül die π -Elektronendichte auf einer Ringseite abtastet. Ebenso eindeutig ist Thiophen \cdots HCl mit Furan \cdots HCl (Abbildung 25) nicht isostrukturell. Thiophen \cdots HF^[143] ist Thiophen \cdots HCl geometrisch ähnlich, und auch hier ist nicht klar, welches Vorzeichen α_{az} hat.

Analoge Schwierigkeiten gibt es mit der genauen Platzierung der ClF-Untereinheit in Thiophen \cdots ClF^[144] und beide in Abbildung 27 wiedergegebenen Strukturen stimmen mit allen Observablen, die sich aus dem Rotationsspektrum ergeben – einschließlich der drei Winkel α_{az} , α_{bz} und α_{cz} –, überein. Man kann alle drei Winkel berechnen, weil das Molekül nicht symmetrisch ist und daher alle drei Nicht-diagonalelemente des Cl-Kernquadrupolkopplungstensors (χ_{ab} , χ_{ac} und χ_{bc}) von null verschieden sind und experimentell ermittelt werden können. Aus Abbildung 27 geht klar hervor, daß das elektrophile Ende $Cl^{\delta+}$ von ClF mit der π -Elektronendichte auf einer Seite des Thiophenrings in Wechselwirkung tritt. Es sei darauf hingewiesen, daß eine der Strukturen in Abbildung 27 der bei Furan \cdots ClF (Abbildung 25) festgestellten sehr ähnlich ist, und zwar die, bei der die Verlängerung der ClF-Achse die Thiophen-Ringebene in der Nähe des Mittelpunkts einer der C_2 - C_3 -Bindungen schneidet.

Angesichts der in Tabelle 6 zusammengestellten Daten ist die Frage von Interesse, ob Pyridin \cdots ClF und Pyridin \cdots HCl

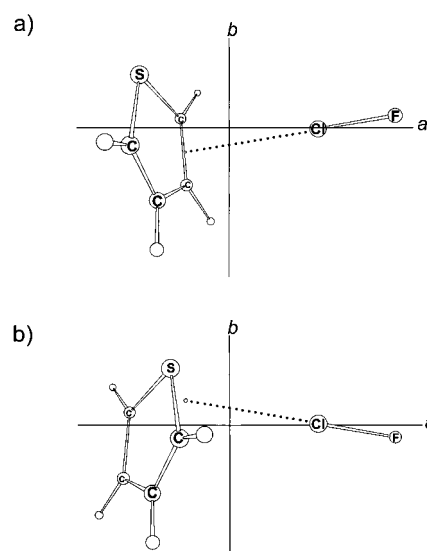


Abbildung 27. Die bevorzugten Geometrien von Thiophen \cdots ClF (C_1), die mit den beobachteten Rotationskonstanten und dem vollständigen Cl-Kernquadrupolkopplungstensor der ^{35}Cl - und ^{37}Cl -Isotopomere in Einklang sind. Man beachte, daß die Geometrie in (a) ähnlich der von Furan \cdots ClF ist.

isostrukturell sind, und, falls ja, ob die Untereinheiten ClF/HCl mit dem freien Elektronenpaar statt mit der π -Elektronendichte wechselwirken. Die elektrischen Momente in Tabelle 6 legen diese Schlußfolgerung nahe. Die für Pyridin \cdots HCl experimentell bestimmte Geometrie^[145] ist C_{2v} -symmetrisch mit einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen HCl und N (Abbildung 28). Der Komplex Pyridin \cdots ClF muß noch untersucht werden.

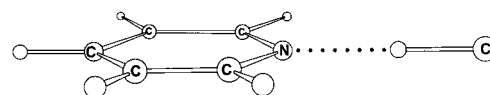


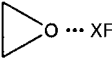
Abbildung 28. Geometrie von Pyridin \cdots HCl (C_{2v} , planar).

3.4. Systematisches Verhalten der Radialgeometrien von $B \cdots XY$ -Komplexen

Bisher richteten wir unsere Aufmerksamkeit bei der Diskussion der $B \cdots XY$ -Komplexe und ihrem Vergleich mit den entsprechenden Wasserstoffbrücken-gebundenen $B \cdots HX$ -Komplexen auf systematische Beziehungen der Winkelgeometrien, die Stärke der Bindung (gemessen durch k_o) und die Neuordnung der elektrischen Ladung innerhalb der XY-Untereinheit. Systematische Verhalten lassen sich auch identifizieren, wenn man die Radialgeometrien, d. h. die Abstände $r(Z \cdots X)$, betrachtet, wobei X das innere Halogenatom im $B \cdots XY$ -Komplex und Z bei Komplexen vom σ -Typ das Elektronendonatoratom in B und bei Komplexen vom π -Typ das Elektronendonozentrum in B ist.

Wir beginnen mit den Komplexen mit der schwächsten Bindung, d. h. den $B \cdots F_2$ -Komplexen. In Tabelle 7 sind die Abstände $r(Z \cdots F_i)$ in den Serien $B \cdots F_2$ und $B \cdots HF$ ($B = H_2S$,^[64, 95] HCN ,^[63, 87] CH_3CN ,^[146, 147] H_2O ,^[91, 92] $(CH_2)_2O$,^[111, 148] NH_3 ,^[65, 149]) einander gegenübergestellt. Es ist sofort offen-

Tabelle 7. Vergleich der Winkelgeometrien und Abstände $r(Z \cdots F)$ in $B \cdots F_2$ - und $B \cdots HF$ -Komplexen.

$B \cdots XF$	Winkelgeometrie		$r(Z \cdots F/F) [\text{\AA}]$		$\sigma(Z) + \sigma(F) [\text{\AA}]^{[a]}$
	Symmetrie	Details	$B \cdots F_2$	$B \cdots HF$	
$H_2S \cdots XF$	C_s (Abbildung 10; $X = F$) C_s (Abbildung 9; $X = H$)	$\phi = 113(5)^\circ$ ^[64] $\phi = 91^\circ$ ^[95]	3.20(1) ^[64]	3.246 ^[95]	3.20
$HCN \cdots XF$	$C_{\infty v}$ ($X = F$ ^[63] und $X = H$ ^[87])		2.803(3) ^[63]	2.805(1) ^[87]	2.85
$CH_3CN \cdots XF$	C_{3v} ($X = F$ ^[146] und $X = H$ ^[147])		2.748(3) ^[146]	2.751(1) ^[147]	2.85
$H_2O \cdots XF$	C_{2v} (Abbildung 8; $X = F$ ^[91]) C_s (Abbildung 7; $X = H$ ^[92])		2.719(4) ^[91]	2.684(16) ^[91]	2.75
 $\cdots XF$	C_s (Abbildung 15; $X = F$) C_s (Abbildung 14; $X = H$)	$\phi = 76(4)^\circ$ ^[111] $\phi = 72.0(2)^\circ$ ^[148]	2.63(6) ^[111]	2.629(5) ^[148]	2.75
$H_3N \cdots XF$	C_{3v} ($X = F$ ^[65] und $X = H$ ^[149])		2.708(7) ^[65]	2.71 ^[149]	2.85

[a] Summe der van-der-Waals-Radien aus Lit. [150]. [b] An die von J. W. Bevan, Z. Kisiel, A. C. Legon, D. J. Millen, S. C. Rogers, *Proc. R. Soc. London A* **1980**, 372, 441–51, angegebenen Rotationskonstanten angepaßt, aber mit $\phi = 46^\circ$ (Lit. [92]).

sichtlich, daß sich bei gegebenem B die $r(Z \cdots F)$ -Werte in $B \cdots F_2$ und $B \cdots HF$ kaum unterscheiden. Darüber hinaus ist der Abstand $r(Z \cdots F)$ identisch mit der Summe $[\sigma(Z) + \sigma(F)]$ der van-der-Waals-Radien^[150] von Z und F, wenn man berücksichtigt, daß letztere nur auf ca. 0.05 Å bekannt sind und daher $[\sigma(Z) + \sigma(F)]$ eine Unsicherheit von ca. 0.1 Å hat. Dies ist ein recht vernünftiges Ergebnis, wenn man die k_σ -Werte der Komplexe $B \cdots F_2$ betrachtet.

In Abschnitt 3.2 merkten wir an, daß $B \cdots F_2$ -Wechselwirkungen extrem schwach sind; die in Tabelle 2 (Abschnitt 3.2) aufgeführten k_σ -Werte haben eine ähnliche Größe wie die der Komplexe von Inertgasatomen mit einer Reihe von Partnern. Diese Ähnlichkeit kann man verstehen, wenn man bedenkt, daß F_2 nicht nur kein elektrisches Dipolmoment hat, sondern auch sein elektrisches Quadrupolmoment nahezu null ist.^[70] Infolgedessen erscheint F_2 einem Molekül B so, als ob es eine kugelförmige Verteilung der elektrischen Ladung hätte, d. h., es verhält sich wie ein Inertgasatom. Dann ist es durchaus vernünftig, daß der Wechselwirkungsabstand $r(Z \cdots F)$ bei den $B \cdots F_2$ -Komplexen der Summe der van-der-Waals-Radien entspricht. Vermutlich spielt bei $B \cdots F_2$ -Komplexen die Dispersionswechselwirkung relativ gesehen eine wichtigere Rolle als bei den anderen $B \cdots XY$ -Komplexen. Trotzdem zeigt der Vergleich der Winkelgeometrien der $B \cdots F_2$ - und $B \cdots HF$ -Komplexe in Tabelle 7, daß die elektrostatische Wechselwirkung von $F^{\delta+}$ (in $\delta^+F^{\delta-}-F^{\delta+}$) mit B die räumliche Gestalt der $B \cdots F_2$ -Komplexe auf dieselbe Weise steuert wie die $B/H^{\delta+}$ -Wechselwirkung die der $B \cdots HF$ -Komplexe.

Die Tatsache, daß $r(Z \cdots F)$ für ein $B \cdots HF/F_2$ -Paar im wesentlichen identisch ist, läßt darauf schließen, daß beim Modellieren der Abstände $r(Z \cdots F)$ in Wasserstoffbrücken- gebundenen Komplexen das H-Atom von HF ignoriert werden sollte. Buckingham und Fowler gingen bei dem von ihnen vorgeschlagenen elektrostatischen Modell so vor.^[68]

Molekulares Chlor hat kein elektrisches Dipolmoment, doch ist sein elektrisches Quadrupolmoment wesentlich größer als das von F_2 .^[70] Dies spiegelt sich in den, verglichen mit $B \cdots F_2$, stärkeren Bindungen von $B \cdots Cl_2$ wider (zur Diskussion der k_σ -Werte siehe Abschnitt 3.2 und Tabelle 2). Die Abstände $r(Z \cdots Cl)$ in einer Reihe von $B \cdots Cl_2$ -Komplexen^[27, 32–38] sind in Tabelle 8 gegeben und den Abständen in den entsprechenden $B \cdots HCl$ -Komplexen^[76, 80, 84, 88, 96, 99, 115, 116] sowie den Summen der van-der-Waals-Radien^[150] der Atome

Tabelle 8. Vergleich der Abstände $r(Z \cdots Cl)^{[a]}$ in $B \cdots Cl_2$ - und $B \cdots HCl$ -Komplexen.




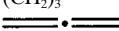
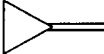


B	$r(Z \cdots Cl/Cl) [\text{\AA}]$				$\Delta r [\text{\AA}]^{[b]}$	$\sigma(Z) + \sigma(Cl) [\text{\AA}]^{[c]}$
	$B \cdots Cl_2$	Lit.	$B \cdots HCl$	Lit.		
H_3P	3.240	[34]	3.883	[80]	0.643	3.7
H_2S	3.249	[35]	3.809	[96]	0.560	3.65
OC	3.134	[32]	3.710	[84]	0.576	3.50
C_2H_4	3.128	[27]	3.724	[115]	0.596	3.50
C_2H_2	3.163	[36]	3.699	[116]	0.536	3.50
HF	2.96	[33]	3.367	[99]	0.41	3.15
HCN	2.915	[37]	3.405	[88]	0.490	3.30
NH_3	2.724	[38]	3.136	[76]	0.412	3.30

[a] Z ist das Elektronendonatoratom oder -zentrum in B. Die $r(Z \cdots Cl)$ -Werte stammen aus der angegebenen Literaturstelle oder wurden aus Daten in der Literaturstelle berechnet. Die Berechnungsmethode ist beschrieben in: A. C. Legon, D. J. Millen, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 147, 484–489. [b] $\Delta r = r(B \cdots HCl) - r(B \cdots Cl_2)$. [c] Summe der van-der-Waals-Radien aus Lit. [150]. Für C in CO und für C-C-Mehrfachbindungen wurde ein Radius $\sigma(C)$ von 1.70 Å angenommen.

Z und Cl $[\sigma(Z) + \sigma(Cl)]$ gegenübergestellt. Aus Tabelle 8 lassen sich drei offensichtliche Schlüsse ziehen. Erstens wird $r(Z \cdots Cl)$ von $B \cdots HCl$ zu $B \cdots Cl_2$ systematisch um ungefähr 0.5 Å kürzer. Zweitens ist die Verkürzung tendenziell geringer, wenn $r(Z \cdots Cl)$ kleiner ist. Drittens entspricht der Abstand $r(Z \cdots Cl)$ bei den $B \cdots HCl$ -Komplexen für alle B auf ca. 0.1 Å der Summe der van-der-Waals-Radien $[\sigma(Z) + \sigma(Cl)]$, tendiert allerdings bei den stärker gebundenen Spezies dazu, kleiner zu werden als diese Summe.

Ähnliche Verkürzungen stellt man für 17 verschiedene B-Untereinheiten in den $B \cdots ClF/B \cdots HCl$ -Serien (die in diesem Beitrag bereits erwähnt wurden) fest (Tabelle 9), nur daß die Bindungen systematisch stärker verkürzt werden (Mittelwert von $\Delta r = 0.79$ Å gegenüber 0.53 Å). Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die $B \cdots ClF$ -Komplexe zweifellos systematisch stärker gebunden sind als die $B \cdots Cl_2$ -Komplexe, da ClF im Gegensatz zu Cl_2 ein elektrisches Dipolmoment hat. Die mittlere Verkürzung der Abstände $r(Z \cdots Br)$ in den $B \cdots BrCl$ -Komplexen relativ zu den entsprechenden $B \cdots HBr$ -Komplexen mit $B = CO$,^[45, 85] C_2H_4 ,^[46, 118] H_2S ,^[48, 97] HCN ^[49, 89] und NH_3 ^[50, 77] (Tabelle 10) ist mit 0.83 Å von ähnlicher Größe wie die der Abstände $r(Z \cdots Cl)$ bei den $B \cdots ClF/B \cdots HCl$ -Paaren. Die Zahl der bisher untersuchten $B \cdots Br_2$ -Komplexe reicht nicht aus, um definitive Schlüsse zu

Tabelle 9. Vergleich der Abstände $r(\text{Z} \cdots \text{Cl})^{[a]}$ in den $\text{B} \cdots \text{ClF}$ - und $\text{B} \cdots \text{HCl}$ -Komplexen.

B	$r(\text{Z} \cdots \text{Cl})$ [Å]				$\Delta r[\text{Å}]^{[\text{b}]}$	$\sigma(\text{Z}) + \sigma(\text{Cl})$ [Å] ^[c]
	B ⋯ ClF	Lit.	B ⋯ HCl	Lit.		
Donoren mit freien Elektronenpaaren						
H ₂ S	2.857	[57]	3.809	[96]	0.952	3.65
OC	2.770	[53]	3.710	[84]	0.940	3.50
HF	2.77	[98]	3.367	[99]	0.60	3.15
SO ₂	2.732	[112]	3.472	[23, 113]	0.740	3.20
HCN	2.639	[56]	3.405	[88]	0.766	3.30
H ₂ O	2.580	[58]	3.215	[93]	0.635	3.20
	2.472 ^[d]	[104]	3.62	[109]	1.15	3.65
	2.438	[103]	3.094	[23, 108]	0.656	3.20
	2.422	[101]	3.071	[105]	0.649	3.20
H ₃ N	2.376	[59]	3.136	[76]	0.760	3.30
π-Elektronenpaardonoren						
C ₂ H ₂	2.873	[54]	3.699	[116]	0.826	3.50
C ₂ H ₄	2.766	[55]	3.724	[115]	0.958	3.50
(CH ₂) ₃	2.957	[121]	3.567	[122]	0.610	3.50
	2.774	[126]	3.55	[125]	0.78	3.50
	2.675	[127]	3.571	[128]	0.896	3.50
	3.313	[133]	3.903	[130]	0.590	3.50
	2.825	[144]	3.693	[142]	0.868	3.50

[a] Siehe Tabelle 8. [b] $\Delta r = r(\text{B} \cdots \text{HCl}) - r(\text{B} \cdots \text{ClF})$. [c] Summe der van-der-Waals-Radien aus Lit. [150]. Für C in CO und für C-C-Mehrfachbindungen wurde ein Radius $\sigma(\text{C})$ von 1.70 Å angenommen. [d] Bei diesem $\text{B} \cdots \text{ClF}$ -Komplex geht ein signifikanter Beitrag von $[\text{BCl}]^+ \cdots \text{F}^-$ in die VB-Beschreibung des Moleküls ein. Siehe Lit. [104] und Abschnitt 4.2.

Tabelle 10. Vergleich der Abstände $r(\text{Z} \cdots \text{Br})^{[a]}$ in den $\text{B} \cdots \text{BrCl}$ - oder $\text{B} \cdots \text{Br}_2$ - und $\text{B} \cdots \text{HBr}$ -Komplexen.

B	$r(\text{Z} \cdots \text{Br}_i/\text{Br})$ [Å]				Δr [Å] ^[b]	$\sigma(\text{Z}) + \sigma(\text{Br})$ [Å] ^[c]
	$\text{B} \cdots \text{BrCl}/\text{Br}_2$	Lit.	$\text{B} \cdots \text{HBr}$	Lit.		
B \cdots BrCl						
H ₂ S	3.096	[48]	3.991	[97]	0.895	3.80
C ₂ H ₂	3.059	[47]	–	–	–	3.65
OC	3.004	[45]	3.917	[85]	0.913	3.65
C ₂ H ₄	2.979	[46]	3.917	[118]	0.938	3.65
HCN	2.834	[49]	3.610	[89]	0.776	3.45
NH ₃	2.628	[50]	3.255	[77]	0.627	3.45
B \cdots Br₂						
OC	3.050	[40]	3.917	[85]	0.867	3.65
NH ₃	2.72	[39]	3.255	[77]	0.535	3.45

[a] Z ist das Elektronendonatoratom oder -zentrum in B. Die $r(\text{Z} \cdots \text{Br})$ -Werte stammen aus der angegebenen Literaturstelle oder wurden aus Daten in der Literaturstelle berechnet. Die Berechnungsmethode ist beschrieben in: A. C. Legon, D. J. Millen, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *147*, 484–489. [b] $\Delta r = r(\text{B} \cdots \text{HBr}) - r(\text{B} \cdots \text{BrCl})$ oder $r(\text{B} \cdots \text{HBr}) - r(\text{B} \cdots \text{Br}_2)$. [c] Siehe Tabelle 8.

ziehen, außer daß sich der Abstand $r(\text{Z} \cdots \text{Br})$ wieder beträchtlich verkürzt, wenn man von $\text{B} \cdots \text{HBr}$ zum Komplex $\text{B} \cdots \text{Br}_2$ ^[39, 40, 77, 85] geht (Tabelle 10).

Das vorgestellte systematische Verhalten der Abstände $r(\text{Z} \cdots \text{X})$ von $\text{B} \cdots \text{HX}$ und $\text{B} \cdots \text{XY}$ läßt sich anhand der Form der Halogenatome in den Dihalogenmolekülen und der anisotropen Abstoßung verstehen. Dies wurde an den Paaren $\text{B} \cdots \text{HCl}/\text{B} \cdots \text{Cl}_2$ detailliert behandelt und wird im folgenden diskutiert. Es ist wahrscheinlich, daß sich ähnliche Überlegungen auf die $\text{B} \cdots \text{HBr}/\text{B} \cdots \text{BrCl}$ -Paare anwenden lassen.

Es wurden ab-initio-SCF-Rechnungen durchgeführt, bei denen als für die Untersuchung der Abstoßungspotentiale um die Moleküle Cl₂ und HCl geeignetes Testpartikel Helium eingesetzt wurde.^[151] Abstoßungsenergiekurven wurden für eine „End-on“-Annäherung von He an Cl₂ sowie für seine Annäherung an beide Enden des HCl-Moleküls berechnet, indem der Induktionsbeitrag an einer Reihe von Punkten von der erhaltenen Gesamtenergie subtrahiert wurde. Man fand heraus, daß bei der Annäherung an das H-Ende von HCl ungefähr 0.6 Å früher eine Abstoßungsbarriere auftritt als bei der Annäherung an das Cl-Atom von Cl₂ oder auch an das Cl-Atom von ClF. Darüber hinaus zeigt eine Karte der Abstoßungsenergiehyperfläche für die Annäherung von He an Cl₂, daß das Cl-Atom bei der End-on-Annäherung im Unterschied zur Annäherung im rechten Winkel um ca. 0.32 Å abgeflacht wird. Das Cl₂-Molekül hat somit die von Buckingham, wie in Lit. [26] zitiert ist, vermutete „Stupsnasen“-Form. Bei ClF kamen wir zu einem ähnlichen Schluß. Dieser Stupsnasen-Charakter ist offensichtlich, wenn man die Atome von H₂O \cdots ClF und H₂O \cdots HCl mit van-der-Waals-Sphären versieht (Abbildung 29). Es ist deutlich zu sehen, daß sich die van-der-Waals-Sphären von O und Cl bei H₂O \cdots HCl nur

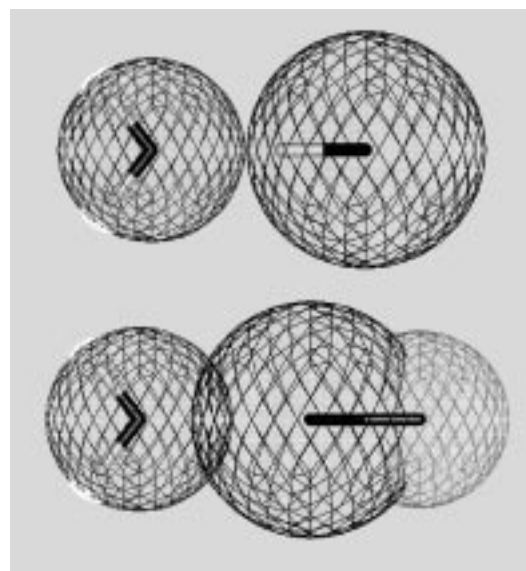


Abbildung 29. Stabmodelle von H₂O \cdots HCl (oben) und H₂O \cdots ClF (unten) mit kugelförmigen Netzwerken der jeweiligen van-der-Waals-Radien um O, Cl und F. Jedes Modell ist maßstabsgetreu für den experimentell ermittelten Abstand gezeichnet. Aus Gründen der Bequemlichkeit wurde die Konfiguration an O als planar dargestellt. Um das H-Atom von HCl ist keine van-der-Waals-Sphäre gezeichnet, während um die H-Atome von H₂O (weiße) Sphären mit einem symbolischen Radius gezeichnet sind. Man beachte, daß sich die O- und Cl-Sphären in H₂O \cdots HCl gerade berühren, in H₂O \cdots ClF dagegen durchdringen, was zur Hypothese eines Stupsnasen-Charakters des Cl-Atoms in ClF führt. Zur Diskussion siehe Text.

berühren, bei $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{ClF}$ dagegen erheblich durchdringen, eine Situation, die angesichts der vorhandenen Abstoßungsenergie höchst unwahrscheinlich ist. Daher sollte man die „Kugel“ um Cl in ClF „stubsnasig“ zeichnen, wie die Berechnungen in Lit. [151] nahelegen.

Bei dem verwandten Paar $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{F}_2/\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$, das in Abbildung 30 ähnlich dargestellt ist, ergibt sich eine völlig andere Situation. Die van-der-Waals-Sphären von Sauerstoff

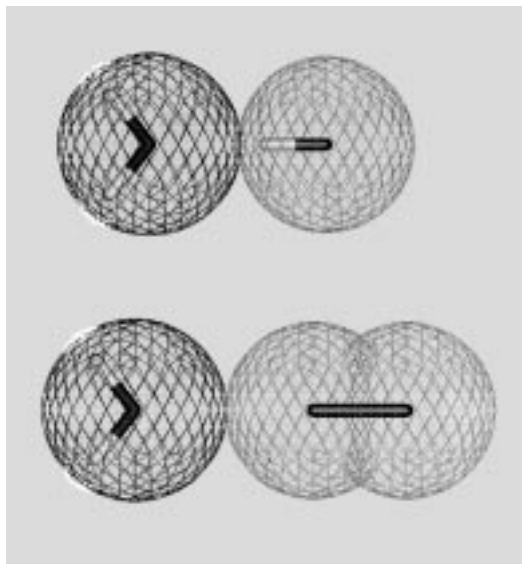


Abbildung 30. Stabmodelle von $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$ (oben) und $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{F}_2$ (unten) mit kugelförmigen Netzwerken der jeweiligen van-der-Waals-Radien um O und F. Jedes Modell ist maßstabsgetreu für den experimentell ermittelten Abstand gezeichnet. Aus Gründen der Bequemlichkeit wurde die Konfiguration an O als planar dargestellt. Man beachte, daß sich die van-der-Waals-Sphären von O und F in beiden Komplexen nur berühren, was darauf hinweist, daß F_2 nicht wie Cl_2 und ClF „stubsnasig“ ist (aus A. C. Legon, *Chem. Commun.* **1998**, 2737–2738).

und Fluor berühren sich in beiden Fällen gerade. Dies läßt darauf schließen, daß F_2 nicht wie Cl_2 und ClF „stubsnasig“ ist. Ab-initio-Rechnungen der Art, wie sie an Cl_2/HCl und ClF/HCl durchgeführt wurden, wären auch beim F_2/HF -Paar interessant. Die hier beschriebenen Befunde führen zu der Voraussage, daß das F-Atom in F_2 anders als das Cl-Atom in Cl_2 oder ClF nicht oder nur leicht anisotrop ist.

3.5. Schlüsse bezüglich der Natur von $\text{B} \cdots \text{XY}$ -Komplexen, die aus dem systematischen Verhalten der Eigenschaften abgeleitet werden

3.5.1. Parallelitäten bei den Eigenschaften von $\text{B} \cdots \text{XY}$ - und $\text{B} \cdots \text{HX}$ -Komplexen: ein Modell der Halogenbrückenbindung

In den Abschnitten 3.1–3.4 wurden die Eigenschaftsänderungen bei den Komplexen $\text{B} \cdots \text{XY}$, in denen B eine Lewis-Base und XY ein homo- oder heteronucleares Dihalogen ist, bei systematischer Variation von B und XY vorgestellt. Zu den Eigenschaften gehören die Neuverteilung der elektrischen Ladung in XY, die intermolekulare Streckschwingungs-

konstante k_σ sowie die Winkel- und Radialgeometrien des Komplexes.

Für die meisten der bisher betrachteten Komplexe wurde in Abschnitt 3.1 gezeigt, daß das Ausmaß der Neuverteilung der elektrischen Ladung in der XY-Untereinheit klein ist. Die in Abschnitt 3.2 diskutierten intermolekularen Streckschwingungskonstanten k_σ zeigen, daß diese Komplexe zumeist schwach gebunden sind. Die Kombination aus geringer Neuverteilung der elektrischen Ladung und schwacher Bindung führte zu dem Schluß, daß der einfache elektrostatische Ausdruck (d.h. der, der die Wechselwirkung der permanenten, ungestörten elektrischen Ladungsverteilungen der beiden Moleküle beschreibt) ein wichtiger Beitrag zur Wechselwirkungsenergie ist.

Als in Abschnitt 3.3 die Winkelgeometrien der verschiedenen $\text{B} \cdots \text{XY}$ -Serien diskutiert und mit denen der entsprechenden Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexe $\text{B} \cdots \text{HX}$ verglichen wurden, identifizierte man eine deutliche Parallelität, und es wurde klar, daß sich die Regeln,^[67, 75] die ursprünglich aufgestellt wurden, um die Winkelgeometrien von $\text{B} \cdots \text{HX}$ zu verstehen, nach geeigneter Modifizierung auch auf $\text{B} \cdots \text{XY}$ anwenden lassen. Die Regeln für die $\text{B} \cdots \text{HX}$ -Komplexe haben einen implizit elektrostatischen Ursprung und nutzen die Richtung der größten Nucleophilie im „Elektronendonator“ B (Orientierung des freien Elektronenpaares oder eines π -Elektronenpaares). Später wurden diese Regeln im elektrostatischen Modell von Buckingham und Fowler quantifiziert.^[68]

Eine weitere Parallelität zwischen den $\text{B} \cdots \text{XY}$ - und $\text{B} \cdots \text{HX}$ -Serien wurde bei den Abständen $r(\text{Z} \cdots \text{X})$ identifiziert, wobei Z das Elektronendonatoratom/zentrum in B bezeichnet. In Abschnitt 3.4 wurde gezeigt, daß in jeder der Serien $\text{B} \cdots \text{Cl}_2/\text{B} \cdots \text{HCl}$, $\text{B} \cdots \text{ClF}/\text{B} \cdots \text{HCl}$, $\text{B} \cdots \text{Br}_2/\text{B} \cdots \text{HBr}$ und $\text{B} \cdots \text{BrCl}/\text{B} \cdots \text{HBr}$ dieser Abstand beim $\text{B} \cdots \text{XY}$ -Komplex systematisch kürzer ist als beim entsprechenden $\text{B} \cdots \text{HX}$ -Komplex. Diese Verkürzung kann man zumindest teilweise auf eine Anisotropie des X-Atoms in den XY-Molekülen zurückführen. Im Fall von Cl_2 und ClF wurde dieser Effekt durch ab-initio-Rechnungen bewiesen.^[151] Beim Serienpaar $\text{B} \cdots \text{F}_2/\text{B} \cdots \text{HF}$ dagegen tritt eine solche Verkürzung nicht auf, ein Ergebnis, das zusammen mit der sehr schwachen intermolekularen Bindung (worauf k_σ hinweist) in den $\text{B} \cdots \text{F}_2$ -Serien zu dem Schluß führt, daß die $\text{B} \cdots \text{F}_2$ -Komplexe einen Grenzfall darstellen. Offensichtlich ist F_2 nicht in dem bei den anderen Dihalogenmolekülen skizzierten Sinn „stubsnasig“.

Angesichts der bemerkenswerten Parallelitäten in den $\text{B} \cdots \text{XY}$ - und $\text{B} \cdots \text{HX}$ -Serien und der Tatsache, daß man (bei den bisher betrachteten Molekülen B und HX) die Wasserstoffbrückenbindung in den $\text{B} \cdots \text{HX}$ -Komplexen als hauptsächlich elektrostatischen Ursprungs akzeptiert, scheint der Schluß sinnvoll, daß auch für die Eigenschaften der $\text{B} \cdots \text{XY}$ -Komplexe der elektrostatische Term entscheidend ist (mit der möglichen Einschränkung im Fall von $\text{B} \cdots \text{F}_2$, wie in Abschnitt 3.4 skizziert wurde). Damit läßt sich beispielsweise die Tatsache leicht verstehen, daß sich die Regeln für die Winkelgeometrien sowohl auf $\text{B} \cdots \text{HX}$ - als auch auf $\text{B} \cdots \text{XY}$ -Komplexe anwenden lassen.

Angesichts dessen, was bisher gesagt wurde, scheint es angebracht, eine Halogenbrückenbindung^[152] als Analogon

der Wasserstoffbrückenbindung zu definieren. Diese Bindung ist größtenteils elektrostatischen Ursprungs und basiert auf der Wechselwirkung der ungestörten elektrischen Ladungsverteilungen von B und XY. Analog zur üblichen Kurzschreibweise $B \cdots \delta^+H-X\delta^-$ für Wasserstoffbrücken-gebundene Komplexe können wir bei einer Halogenbrückenbindung genauso $B \cdots \delta^+X-Y\delta^-$ schreiben, wenn XY ein heteronucleares Dihalogenmolekül ist. Diese Kurzschreibweise nutzt von der Beschreibung der Verteilung der elektrischen Ladung in XY nur deren Hauptterm (das elektrische Dipolmoment). Im Falle eines homonuclearen Dihalogens wird die Halogenbrückenbindung zu $B \cdots \delta^+X\delta^-X\delta^+$, da hier der Hauptterm in der Beschreibung der Ladungsverteilung das elektrische Quadrupolmoment von X_2 ist.

Mit einer solchen Definition der Halogenbrückenbindung kann man verstehen, daß die Komplexe $B \cdots ClF$ und $B \cdots BrCl$ mit den Komplexen $B \cdots HX$ ($X = F, Cl, Br$) isomorph sind, sofern in jedem Fall das elektrophile Ende δ^+ des XY/HX-Moleküls die Achse eines freien oder eines π -Elektronenpaares von B sucht. Bereits früh wurde argumentiert,^[153] daß Wasserstoffbrückenbindungen in Abwesenheit sekundärer Wechselwirkungen zwischen dem nucleophilen Bereich $X\delta^-$ von HX und den elektrophilen Bereichen von B eine lineare $Z \cdots H-X$ -Anordnung bevorzugen, wobei Z das Elektronendonatoratom/zentrum von B ist. Ein Verbiegen der Wasserstoffbrückenbindung führt dazu, daß sich die beiden nucleophilen Bereiche Z und X nahe kommen, was energetisch ungünstig ist. Vermutlich lassen sich ähnliche Überlegungen bei den Halogenbrücken-gebundenen $B \cdots XY$ -Komplexen anstellen.

Dieser letzte Punkt führt zu einer interessanten Frage: Unter welchen Bedingungen zeigen Halogenbrückenbindungen Nichtlinearität (d. h. nichtlineare $Z \cdots X-Y$ -Anordnungen) und wie lassen sich die Nichtlinearitäten Wasserstoffbrücken-gebundener $B \cdots HX$ -Komplexe mit denen der isomorphen Halogenbrücken-gebundenen Komplexe $B \cdots XY$ vergleichen? Diesen Fragen wenden wir uns im nächsten Abschnitt zu.

3.5.2. Nichtlinearität bei Wasserstoff- und Halogenbrückenbindungen

In Abschnitt 3.3 wurden die Winkelgeometrien einer großen Zahl von $B \cdots XY$ - und $B \cdots HX$ -Komplexen betrachtet. Bei den $B \cdots ClF$ - und $B \cdots HCl$ -Komplexen mit C_s -Symmetrie war es zudem möglich, die genaue Abweichung der $Z \cdots Cl-F$ - bzw. $Z \cdots H-Cl$ -Anordnung von der Linearität über die Mittelwerte der Nichtdiagonalelemente χ_{ab} oder χ_{ac} (abhängig davon, ob die Hauptträgheitsebene ab oder ac mit der molekularen Symmetrieebene zusammenfällt) des Cl-Kernquadrupolkopplungstensors zu ermitteln. Die Methode zur Ermittlung der in Abbildung 31 allgemein definierten Abweichung θ von der linearen ($\theta = 0^\circ$) $Z \cdots X-Y$ -Anordnung wurde in Abschnitt 3.3.3 diskutiert.

Die $B \cdots ClF$ - und $B \cdots HCl$ -Komplexe mit C_s -Symmetrie waren die mit $B = H_2CO$,^[102, 107] 2,5-Dihydrofuran,^[101, 105] Oxiran,^[103, 108] Thiiran,^[104, 109] Allen^[125, 126] und Methylencyclopropan.^[127, 128] Es zeigte sich, daß die Winkelgeometrien (dargestellt in den Abbildungen 12–14, 16, 22, 23) in den Paaren

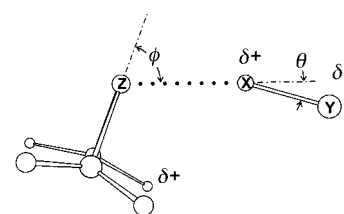



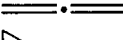
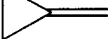


Abbildung 31. Definition der Winkel ϕ und θ im allgemeinen Fall eines $B \cdots XY$ -Komplexes mit C_s -Symmetrie, wobei B z.B. H_2CO , Oxiran, Thiiran, 2,5-Dihydrofuran, Allen oder Methylencyclopropan ist. Z bezeichnet ein freies Elektronenpaar oder den Mittelpunkt einer π -Bindung.

$B \cdots ClF/B \cdots HCl$ bei gegebenem B isostrukturell sind. Wie in den Abschnitten 3.3.3 und 3.3.4 angemerkt wurde, ist die Nichtlinearität θ beim Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplex etwas stärker ausgeprägt, obwohl die Winkel ϕ (siehe Abbildung 31) in den $B \cdots ClF$ - und $B \cdots HCl$ -Komplexen bei gegebenem B nahezu identisch sind. In Tabelle 11 sind die

Tabelle 11. Die Winkel ϕ und θ der $B \cdots ClF$ - und $B \cdots HCl$ -Komplexe mit C_s -Symmetrie.^[a]

B	B \cdots ClF			B \cdots HCl		
	ϕ [°]	θ [°]	Lit.	ϕ [°]	θ [°]	Lit.
H_2CO	69.1(7)	3.2(7)	[102]	70.0(10)	20.5(8)	[107]
	53.0(3)	2.0(2)	[101]	54.3(3)	9.5(1)	[105]
	67.3(1)	2.9(1)	[103]	69.1(1)	16.5(1)	[23, 108]
	85.0(2)	3.5(2)	[104]	94.5(20)	21.0(5)	[109]
	92.5(7)	4.9(15)	[126]	94 (3)	≈ 7	[125]
	92.5(5)	4.9(1)	[127]	90.8(5)	17.5	[128]
SO_2	131.9(6)	-0.7(2)	[112]	143.0(1)	-2.5(7)	[23, 113]

[a] Siehe Abbildung 31.

Winkel ϕ und θ der beiden Serien C_s -symmetrischer Komplexe zusammengefaßt. Es ist offensichtlich, daß θ in den $B \cdots ClF$ -Komplexen sehr klein ist. Diese Beobachtungen bei ϕ und θ werden wir nun anhand des einfachen elektrostatischen Modells für die $B \cdots ClF$ - und $B \cdots HCl$ -Wechselwirkungen erklären, dessen allgemeine Grundzüge in Abschnitt 3.5.1 vorgestellt wurden.

Man nimmt an, daß zuerst die Untereinheit ClF oder HCl in Einklang mit den Regeln (d. h., ClF bzw. HCl liegt entlang der Achse eines freien Elektronenpaares an Z oder eines π -Elektronenpaares) eine Halogen- bzw. Wasserstoffbrückenbindung zum Elektronendonatoratom/zentrum in B bildet. Wenn es sich bei B um ein Molekül handelt, bei dem die Regeln, wie in den hier betrachteten Fällen, einen Komplex mit C_s -Symmetrie voraussagen, besteht die Möglichkeit einer sekundären Wechselwirkung zwischen dem nucleophilen Ende von ClF bzw. HCl und dem elektrophileren Bereich von B, wie schematisch in Abbildung 31 gezeigt. Man kann sich vorstellen, daß diese sekundäre Wechselwirkung $F\delta^-$ bzw. $Cl\delta^-$ dazu veranlaßt, sich seinem elektrophilen Partner zu nähern,

wobei der Ort der primären Wechselwirkung der Drehpunkt ist. Im Gleichgewichtszustand kompensieren sich die Kraft, die der Biegung der Halogen- oder Wasserstoffbrückenbindung entgegensteht, die sekundäre anziehende Kraft und alle abstoßenden Kräfte.

Dieses Modell erklärt auf einfache Weise, warum die Winkel ϕ innerhalb eines gegebenen Paares $B \cdots \text{ClF}/B \cdots \text{HCl}$ identisch sind: Unabhängig von der Stärke der sekundären Wechselwirkung ist der Drehpunkt $\delta^+\text{Cl}$ oder $\delta^+\text{H}$, so daß sich ϕ nicht ändert. Zugleich läßt es verstehen, warum θ bei den HCl -Komplexen größer ist als bei den ClF -Komplexen: Im allgemeinen ist der Abstand $r(\text{Z} \cdots \text{Cl})$ bei $B \cdots \text{HCl}$ kleiner als der Abstand $r(\text{Z} \cdots \text{F})$ bei $B \cdots \text{ClF}$; die primäre Wechselwirkung ist bei $\text{Z} \cdots \text{ClF}$ stärker als bei $\text{Z} \cdots \text{HCl}$ und $\text{F}^{\delta-}$ ist ein schlechteres Nucleophil als $\text{Cl}^{\delta-}$. All diese Faktoren bewirken, daß das Verbiegen der Chlorbrückenbindung in $B \cdots \text{ClF}$ schwieriger ist als ein gleich großes Verbiegen der Wasserstoffbrückenbindung in $B \cdots \text{HCl}$. In Tabelle 11 sind auch die Daten der Komplexe $\text{SO}_2 \cdots \text{ClF}^{[112]}$ und $\text{SO}_2 \cdots \text{HCl}^{[23, 113]}$ aufgeführt, die beide planar und C_s -symmetrisch sind. In diesen beiden Komplexen sind die Nucleophile ($\text{F}^{\delta-}$ bzw. $\text{Cl}^{\delta-}$) weit vom elektrophilen Bereich des Moleküls B entfernt, so daß die $\text{O} \cdots \text{X}-\text{Y}$ -Anordnung in beiden Fällen fast linear ist (siehe Abbildung 17).

Angesichts der bei den $B \cdots \text{ClF}$ -Komplexen nachgewiesenermaßen sehr kleinen Abweichung des Winkels θ von null könnte eine sinnvolle Ergänzung der Regeln für die Voraussage der Winkelgeometrien (Abschnitt 3.3.1) sein, daß das ClF -Molekül ein guter Sensor für die Richtungen freier Elektronenpaare ist. Wegen der signifikanten Nichtlinearität von Wasserstoffbrückenbindungen ist HX ein weniger befriedigender Indikator für die Ausrichtungen freier Elektronenpaare. Dies mag für die VSEPR-Theorie relevant sein.

Es wird interessant sein, die Nichtlinearitäten θ in den $B \cdots \text{Cl}_2$, $B \cdots \text{BrCl}$ - und $B \cdots \text{Br}_2$ -Komplexen geeigneter Symmetrie zu untersuchen. Dies ist eine schwierige Aufgabe, da die Rotationsspektren solcher Spezies, die sich aus mehreren Kernen mit Quadrupolkopplung und einer Vielzahl natürlicher Isotopomere zusammensetzen, beträchtlich kompliziert werden. Von einigen $B \cdots \text{HBr}^{[23, 154-157]}$ und $B \cdots \text{HF}$ -Komplexen^[148, 158, 159] ($B = \text{Oxiran, Thiiran, Methylencyclopropan, 2,5-Dihydrofuran, Formaldehyd}$) wurden die θ -Werte bestimmt. Leider konnten wegen des fehlenden Quadrupolmoments der F-Kerne für die Komplexe $B \cdots \text{F}_2$ mit der hier betrachteten Methode keine θ -Werte erhalten werden.

4. Zur Existenz fester Mulliken-Komplexe $[\text{BX}]^+ \cdots \text{Y}^-$ und $[\text{BH}]^+ \cdots \text{X}^-$ in der Gasphase

In dieser Übersicht geht es um die Eigenschaften von Komplexen des Typs $B \cdots \text{XY}$ im Molekülgrundzustand, wie sie aus den Rotationsspektren ermittelt werden, und um den Vergleich dieser Eigenschaften mit denen der analogen Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexe $B \cdots \text{HX}$. Die gesamte bisherige Diskussion konzentrierte sich auf $B \cdots \text{XY}$ - und $B \cdots \text{HX}$ -Komplexe, die gemäß Mulliken vom lockeren Typ sind, d.h., die schwach gebunden sind und nur eine geringe Neuverteilung der elektrischen Ladung zeigen. Bei

den $B \cdots \text{XY}$ -Komplexen konnte anhand der Änderungen der Halogen-Kernquadrupolkopplungskonstanten von XY bei der Komplexbildung und der generell kleinen Werte von k_a bewiesen werden, daß sie vom lockeren Typ sind. Unausgesprochen wurde angenommen, daß die $B \cdots \text{HX}$ -Komplexe zum selben Typ gehören. Tatsächlich läßt sich diese Schlußfolgerung aus einer detaillierten Betrachtung der molekularen Eigenschaften ableiten, wie andernorts ausgeführt ist.^[75]

Nun wollen wir uns die Frage stellen, ob man in der Gasphase unter irgendwelchen Umständen feste Mulliken-Komplexe $[\text{BX}]^+ \cdots \text{Y}^-$ oder $[\text{BH}]^+ \cdots \text{X}^-$, die sich im Grundzustand befinden, nachweisen kann. Diese Frage wurde erstmals bei den Ammonium- und Methylammoniumhalogeniden formuliert und beantwortet.

4.1. Die Wasserstoffbrückenbindung in $B \cdots \text{HX}$ und wie man eine Protonenübertragung fördert

Die Komplexe $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{H}_n\text{N} \cdots \text{HX}$ ($n = 3, 2, 0$; Tabelle 12) wurden systematisch anhand ihrer Rotationsspektren untersucht,^[76-78, 160-164] die von einem auf eine von zwei Arten mit

Tabelle 12. Rotationsspektroskopisch untersuchte $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{H}_n\text{N} \cdots \text{HX}$ -Komplexe sowie die geschätzten Beiträge von $[(\text{CH}_3)_{3-n}\text{H}_n\text{NH}]^+ \cdots \text{X}^-$ zu den VB-Beschreibungen der Moleküle.

		$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{HF}$ 5 %
$\text{H}_3\text{N} \cdots \text{HCl}$ 0 %	$\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdots \text{HCl}$ 23 %	$(\text{CH}_3)_3\text{NH} \cdots \text{HCl}$ 62 %
$\text{H}_2\text{N} \cdots \text{HBr}$ 0 %		$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ \cdots \text{Br}^-$ 80 %
$\text{H}_3\text{N} \cdots \text{HI}$ 0 %		$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ \cdots \text{I}^-$ 93 %

Überschallgeschwindigkeit expandierten Strahl aufgenommen wurden. Entweder wurde der Dampf über dem erhitzten ionischen Feststoff $[(\text{CH}_3)_{3-n}\text{H}_n\text{NH}]^+ \cdots \text{X}^-$ mit Argon abgezogen und die resultierende Mischung expandiert oder $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{H}_n\text{N}$ und HX wurden in der Schnellmischdüse vereint und die resultierenden Komplexe wie bereits beschrieben beobachtet.

Aus den so erhaltenen Rotationsspektren ließen sich mehrere Eigenschaften der $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{H}_n\text{N} \cdots \text{HX}$ -Komplexe ableiten. Bei der Abschätzung des Ausmaßes der Protonenübertragung von HX auf $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{H}_n\text{N}$ waren die Halogen-Kernquadrupolkopplungskonstanten $\chi_{zz}(\text{X})$ (z bezeichnet die HCl -Achse) und die aus der Zentrifugalverzerrungskonstante D_J oder Δ_J ermittelte intermolekulare Streckschwingungskonstante k_a von besonderer Wichtigkeit. Für eine detaillierte Übersicht über die Ergebnisse dieser Untersuchungen sei auf Lit. [165] verwiesen. Hier beschränken wir uns auf eine Zusammenfassung.

Bei einem schwach gebundenen Komplex wie $\text{HCN} \cdots \text{HX}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) mit k_a -Werten von etwa 10 Nm^{-1} oder weniger läßt sich der $\chi_{zz}(\text{X})$ -Wert modellieren, indem man zunächst den durch die Ladungsverteilung von HCN modifizierten elektrischen Feldgradienten an X und dann die Nullpunktbewegung des Komplexes berücksichtigt. Einzelheiten der Durchführung sind hier nicht von Bedeutung und werden andernorts diskutiert.^[165, 166] Eine signifikante Verlängerung der $\text{H}-\text{X}$ -Bindung und damit eine nennenswerte Protonen-

übertragung mußten nicht berücksichtigt werden. Somit können die Komplexe $\text{HCN} \cdots \text{HX}$ als Modell für den Grenzfall des schwachen Komplexes dienen. Die $\chi_{zz}(\text{Cl})$ - und k_{σ} -Werte von $\text{HC}^{14}\text{N} \cdots \text{H}^{35}\text{Cl}$ ^[88] sind in Tabelle 13 gegeben.

Tabelle 13. Vergleich der ^{35}Cl -Kernquadrupolkopplungskonstanten $\chi_{zz}(\text{Cl})$ und der intermolekularen Streckschwingungskonstanten k_{σ} der Komplexe $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{H}_n\text{N} \cdots \text{HCl}$ mit denen von Modellsystemen.

	$\chi_{zz}(\text{Cl}) [\text{MHz}]$ ^[a]	$k_{\sigma} [\text{Nm}^{-1}]$
$\text{HCN} \cdots \text{HCl}$ ^[88]	– 53.720	9.1
$\text{H}_3\text{N} \cdots \text{HCl}$ ^[88]	– 47.607(9)	17.6(3)
$\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdots \text{HCl}$ ^[160]	– 37.89(1)	–
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{HCl}$ ^[162]	– 21.625(5)	84(3)
$\text{Na}^+ \cdots \text{Cl}^-$	– 5.643(4) ^[167]	108.6 ^[168]

[a] z ist die HCl-Achse.

Zum Modellieren der Eigenschaften im Grenzfall des Ionenpaars $[(\text{CH}_3)_{3-n}\text{H}_n\text{NH}]^+ \cdots \text{X}^-$ dienen die Natriumhalogenide $\text{Na}^+ \cdots \text{X}^-$, die in der Gasphase bekanntermaßen ionisch vorliegen. Ihre Streckschwingungskonstanten liegen bei etwa 100 Nm^{-1} und ihre Kopplungskonstanten $\chi_{zz}(\text{X})$ bei etwa 0 MHz, wie man es bei einem Ion X^- mit kugelförmiger Symmetrie, die durch das nahestehende Kation Na^+ leicht gestört wird, erwartet. Die $\chi_{zz}(\text{Cl})$ -^[167] und k_{σ} -Werte^[168] von $\text{Na}^+ \cdots \text{Cl}^-$ sind in Tabelle 13 mit aufgeführt.

Aussagen über die Natur der Komplexe $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{H}_n\text{N} \cdots \text{HX}$ für ein bestimmtes n lassen sich machen, indem man die bei $n = 3, 2$ und 0 gemessenen $\chi_{zz}(\text{Cl})$ - und k_{σ} -Werte betrachtet, die für die $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{H}_n\text{N} \cdots \text{HCl}$ -Komplexe in Tabelle 13 angegeben sind.^[76, 160, 162] Anhand der $\chi_{zz}(\text{Cl})$ - und k_{σ} -Werte ist offensichtlich, daß $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{HCl}$ wie $\text{HCN} \cdots \text{HCl}$ der einfachen Wasserstoffbrückenbindung nahekommt. Beim sukzessiven Methylieren von NH_3 jedoch nimmt $\chi_{zz}(\text{Cl})$ ab und k_{σ} zu. Qualitativ ist damit klar, daß sich das Ausmaß der Protonenübertragung vergrößert, wenn n von 3 über 2 auf 0 sinkt. Eine quantitative Interpretation von $\chi_{zz}(\text{Cl})$ (beschrieben in Lit. [165]) zeigt, daß der Prozentsatz der Protonenübertragung von annähernd 0 % ($n = 3$) auf 23 % ($n = 2$) und schließlich auf 62 % ($n = 0$) steigt (siehe Tabelle 12). Diese Ergebnisse sind in Einklang mit der chemischen Intuition, da der $+I$ -Effekt der CH_3 -Gruppen die Protonenaffinität von NH_3 bei fortschreitender Methylierung erhöht.^[165]

Die chemische Intuition läßt auch erwarten, daß, da das HX -Molekül in der Reihe $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ zunehmend leichter in die Ionen H^+ und X^- dissoziiert, das Ausmaß der Protonenübertragung bei den $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{HX}$ -Serien in dieser Reihe ebenfalls wachsen sollte. Die aus den Hyperfeinkopplungskonstanten der Halogenkerne berechneten Werte des Prozentsatzes der Protonenübertragung bei $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{HX}$ ($\text{X} = \text{Cl}$,^[162] Br ,^[163] I ^[164]) (siehe Lit. [165] und Tabelle 12) steigen wie erwartet monoton von $\text{X} = \text{Cl}$ über Br zu I . Tatsächlich tritt Trimethylammoniumiodid sogar in der Gasphase als Ionenpaar $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+ \cdots \text{I}^-$ auf; dies gilt fast genauso für das Bromid. Detaillierte energetische Überlegungen^[165] stimmen mit diesen experimentell ermittelten Ergebnissen überein.

Die Schlußfolgerung aus den beschriebenen Befunden ist klar. Die fortschreitende Methylierung von Ammoniak und

die fortschreitende Verringerung der Dissoziationsenergie $\text{HX} \rightarrow \text{H}^+ + \text{X}^-$ in der Reihenfolge $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ führen schließlich zu einer Situation, in der der feste Mulliken-Komplex $[(\text{CH}_3)_{3-n}\text{H}_n\text{NH}]^+ \cdots \text{X}^-$ stabiler ist als der lockere Mulliken-Komplex $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{H}_n\text{N} \cdots \text{HX}$ (für $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ und $n = 0$). Interessanterweise zeigt ein Blick auf den Prozentsatz der Protonenübertragung in der rechten Spalte und der horizontale Reihe in Tabelle 12 deutlich die allmähliche Übertragung des Protons, entweder, weil HX immer leichter dissoziiert oder weil n von 3 auf 0 abnimmt. Man fand, daß das Ausmaß der Protonenübertragung bei den $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{HX}$ -Komplexen in Argon-Matrices bei niedriger Temperatur dem in der Gasphase ähnlich ist, während es bei $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{HX}$ -Komplexen in der Matrix bedeutend größer zu sein scheint.^[9e] Eine ausführliche Analyse^[165] der $\text{H}_3\text{P} \cdots \text{HX}$ - und $(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdots \text{HX}$ -Komplexe auf der Grundlage ähnlicher Kriterien zeigt, daß es sogar bei $(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdots \text{HBr}$ keinen Hinweis auf eine Protonenübertragung von HBr auf $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ in der Gasphase gibt. Energetische Überlegungen zeigen, daß dieser Unterschied im Verhalten der N- und P-Serien aus dem Ionenradius von $(\text{CH}_3)_3\text{PH}^+$ stammt, der größer ist als der von $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$, wodurch das Ionenpaar $(\text{CH}_3)_3\text{PH}^+ \cdots \text{X}^-$ relativ zum N-Analogon an Coulomb-Stabilisierung verliert. Noch nicht geklärt ist, ob es irgendwelche Hinweise auf feste Mulliken-Komplexe des Typs $[\text{BX}]^+ \cdots \text{Y}^-$ mit Dihalogenmolekülen XY gibt.

4.2. Die Halogenbrückenbindung $\text{B} \cdots \text{XY}$ und wie man den Ladungstransfer fördert

Der erste Hinweis darauf, daß für die VB-Beschreibung eines $\text{B} \cdots \text{XY}$ -Komplexes in der Gasphase ein signifikanter Beitrag der ionischen Form $[\text{BX}]^+ \cdots \text{Y}^-$ berücksichtigt werden sollte, stammte aus einer Analyse des Rotationsspektrums von $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{ClF}$ und insbesondere der Cl-Kernquadrupolkopplungskonstanten und der intermolekularen Streckschwingungskonstanten k_{σ} .^[59] Letztere ist groß (34.3 Nm^{-1}), während erstere kleiner ist als diejenigen, die anhand schwächer gebundener $\text{B} \cdots \text{ClF}$ -Komplexe und der Überlegungen, die in Abschnitt 3.1.2 skizziert wurden, vorausgesagt werden. Genaue Analysen lassen auf einen Beitrag der Form $\text{H}_3\text{NCl}^+ \cdots \text{F}^-$ in der Größenordnung von einigen Prozent schließen.

Angesichts der Verstärkung des Ionenpaarcharakters bei der vollständigen Methylierung des Komplexes $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{HX}$ zu $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{HX}$ schien es wichtig, das entsprechende $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{ClF}$ -System anhand seines Rotationsspektrums zu untersuchen.^[169] Die dabei ermittelten Eigenschaften liefern deutliche Belege für einen nicht unbedeutenden Beitrag der Form $[(\text{CH}_3)_3\text{NCl}]^+ \cdots \text{F}^-$ zur VB-Beschreibung.

Erstens ist die Zentrifugalverzerrungskonstante D_J mit einem großen k_{σ} -Wert in Einklang. Zweitens ist der Abstand $r(\text{N} \cdots \text{Cl})$, der durch Isotopensubstitution von N und auch Cl ermittelt wurde, mit 2.090 Å kurz gegenüber dem im schwach gebundenen ($k_{\sigma} = 12.3 \text{ Nm}^{-1}$) Komplex $\text{HCN} \cdots \text{ClF}$ ($2.639(3) \text{ Å}$).^[56] ja er ist sogar den kovalenten Abständen $r(\text{N}-\text{Cl}) = 1.84$ und $1.754(2) \text{ Å}$ von O_2NCl ^[170] bzw. NCl_3 ^[171] ähnlicher. Drittens läßt sich $\chi_{zz}(\text{Cl})$ in $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{ClF}$ als ca. 60proz. Beitrag der Form $[(\text{CH}_3)_3\text{NCl}]^+ \cdots \text{F}^-$ interpretieren,

wenn man Überlegungen mit einbezieht, die auf Vergleichen mit $\chi_{zz}(\text{Cl})$ -Werten entlang der Cl-Bindungsrichtung z in Molekülen wie CH_3OCl beruhen, was ausführlich in Lit. [169] diskutiert wurde. Viertens weist die ^{14}N -Kernquadrupolkopplungskonstante $\chi(^{14}\text{N})$ von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{ClF}$ auf einen wesentlichen Beitrag des Ionenpaares hin. Abbildung 32 zeigt die

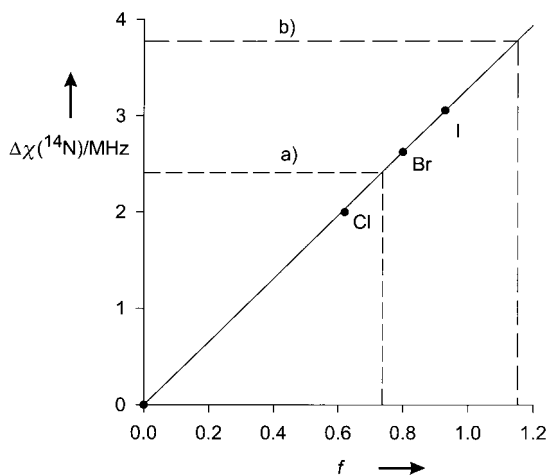


Abbildung 32. Auftragung der Änderung $\Delta\chi(^{14}\text{N})$ der ^{14}N -Kernquadrupolkopplungskonstanten von $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ bei der Bildung der Komplexe $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{HX}$ in Abhängigkeit vom Teilbeitrag f der ionischen Struktur $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+ \cdots \text{X}^-$ zur VB-Beschreibung des Komplexes. Die f -Werte wurden aus den X-Kernquadrupolkopplungskonstanten (zur Diskussion siehe Text und Lit. [165]) abgeschätzt. Die horizontalen Linien a) und b) bezeichnen die $\Delta\chi(^{14}\text{N})$ -Werte von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{ClF}$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{F}_2$ und zeigen in jedem Fall einen signifikanten Beitrag von $[(\text{CH}_3)_3\text{NX}]^+ \cdots \text{Y}^-$ zur VB-Beschreibung des Komplexes an.

Veränderung $\Delta\chi(^{14}\text{N})$ des Wertes $\chi(^{14}\text{N})$ von freiem Trimethylamin bei der Bildung der Trimethylammoniumhalogenide $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{HX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[162–164] in Abhängigkeit vom Teilbeitrag f der ionischen Struktur, der aus der Halogen-Kernquadrupolkopplungskonstanten ermittelt wurde. Das Ergebnis ist eine gerade Linie durch den Ursprung (was vernünftig ist). Auf dieser Linie ist die die Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{ClF}$ begleitende Änderung $\Delta\chi(^{14}\text{N})$ markiert; aus ihr folgt $f \approx 0.7$. Dieses Ergebnis sollte man allerdings nicht wörtlich nehmen, da angenommen wurde, daß der $\chi(^{14}\text{N})$ -Wert der beiden Ionen $[(\text{CH}_3)_3\text{NCl}]^+$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+$ identisch ist, was unwahrscheinlich ist. Schließlich beweist das Verhalten der Rotationsübergänge von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{ClF}$ bei Erhöhung der Mikrowellenenergie, daß der Komplex ein sehr großes elektrisches Dipolmoment hat.^[169]

Das im vorherigen Absatz angeführte Beweismaterial spricht deutlich dafür, daß es in einer VB-Beschreibung des $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{ClF}$ -Komplexes einen meßbaren Beitrag der Ionenpaar-Struktur $[(\text{CH}_3)_3\text{NCl}]^+ \cdots \text{F}^-$ gibt. Ein Beitrag in der Größenordnung von 50 % scheint wahrscheinlich. Somit scheint in der Gasphase ein fester Mulliken-Komplex mit einem beträchtlichen Ladungstransfer vom Halogenmolekül auf das Amin identifiziert worden ist. Interessanterweise lassen Matrix-IR-Untersuchungen^[7c] von ClF-Komplexen mit NH_3 und $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ebenfalls auf einen beträchtlichen ionischen Charakter in $\text{R}_3\text{N} \cdots \text{ClF}$ -Spezies schließen. Gibt es

andere Vertreter dieses Typs? Es gibt einige Hinweise auf einen Ionenpaarcharakter in $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdots \text{ClF}$ ^[104].

Angesichts der extremen Schwäche der in Abschnitt 3.2 behandelten $\text{B} \cdots \text{F}_2$ -Komplexe überraschte uns, daß der Komplex $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{F}_2$ ein großes elektrisches Dipolmoment ($\approx 10 \text{ D}$, im Modell der schwachen Bindung erwartet man $\approx 1 \text{ D}$), eine große intermolekulare Streckschwingungskonstante k_o , einen kurzen Abstand $r(\text{N} \cdots \text{F})$ und einen kleinen Wert der ^{14}N -Kernquadrupolkopplungskonstante hat.^[172] Trägt man $\Delta\chi(^{14}\text{N}) = \chi_{\text{Komplex}}(^{14}\text{N}) - \chi_0(^{14}\text{N})$ ($\chi_0(^{14}\text{N})$ ist der Wert von freiem Trimethylamin) auf der Geraden in Abbildung 32 ein, impliziert seine Position einen wesentlichen Beitrag von $[(\text{CH}_3)_3\text{NF}]^+ \cdots \text{F}^-$ zur VB-Beschreibung des Komplexes (dieselbe Warnung wie bei $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{ClF}$ gilt aber auch hier), wofür auch alle anderen erwähnten Eigenschaften sprechen. Offensichtlich gibt es bei $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{F}_2$ anders als bei den anderen $\text{B} \cdots \text{F}_2$ -Komplexen einen beträchtlichen Ladungstransfer von F_2 auf die Base; der Komplex könnte daher als fester Mulliken-Komplex beschrieben werden. Nach neueren ab-initio-Rechnungen^[173, 174] führt die Analyse von $\Delta\chi(^{14}\text{N})$ -Werten zu einer Überschätzung von f und bewirkt die Annahme einer ungestörten $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ -Geometrie, die notwendig ist, um $r(\text{N} \cdots \text{F}_i)$ in Lit. [172] zu erhalten, $r(\text{N} \cdots \text{F}_i)$ - und $r(\text{F} \cdots \text{F})$ -Werte, die zu klein bzw. zu groß sind.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es Belege für einen bedeutenden Beitrag der ionischen Struktur $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+ \cdots \text{X}^-$ oder $[(\text{CH}_3)_3\text{NX}]^+ \cdots \text{Y}^-$ zur VB-Beschreibung der Komplexe von Trimethylamin mit HCl , HBr , HI , ClF und F_2 gibt. So ist die Protonenübertragung bei $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+ \cdots \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) effektiv vollständig. Dieses Ergebnis bedeutet, daß, obwohl in der Schnellmischdüse mit getrennten Proben von Trimethylamin und HX begonnen wird, das Proton ca. $10 \mu\text{s}$ nach dem ersten Zusammentreffen der Reaktionspartner, wenn die stoßfreie Expansion beginnt, übertragen ist. Auf derselben Zeitskala scheint bei $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{XY}$ eine signifikante Verlängerung der XY -Bindung stattzufinden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Durch den Einsatz einer Schnellmischdüse zusammen mit einem Pulsationsstrahl-Fourier-Transformations(FT)-Mikrowellenspektrometer können die Rotationsspektren der $\text{B} \cdots \text{XY}$ -Komplexe, die sich aus einer großen Zahl einfacher Lewis-Basen B und homo- oder heteronuclearer Dihalogenmoleküle XY bilden, nachgewiesen und analysiert werden, wobei sich einige Eigenschaften ableiten lassen. Das Verfahren ist so effizient, daß man sogar bei so reaktiven Gasmischungen wie $\text{H}_2\text{S}/\text{F}_2$, NH_3/F_2 oder $\text{C}_2\text{H}_2/\text{ClF}$ die präreaktiven Komplexe beobachten kann. Es wurde gezeigt, daß sich diese Eigenschaften bei Variation von B und XY systematisch ändern. Zusätzlich ergab sich eine enge Verwandtschaft mit den Eigenschaften der entsprechenden $\text{B} \cdots \text{HX}$ -Serien. Die ausgewerteten Eigenschaften sind die Winkelgeometrien (Strukturen), die intermolekularen Abstände $r(\text{Z} \cdots \text{X})$ (Z bezeichnet das Elektronendonatoratom/zentrum in B), die Stärke der intermolekularen Bindung (aus den intermolekularen Streckschwingungskonstanten k_o) und der

Anteil δ an elektrischer Ladung, der von X auf Y übertragen wird, wenn sich $B \cdots XY$ bildet.

Mit Ausnahme der am stärksten gebundenen Komplexe wie $(CH_3)_3N \cdots HX$ ($X = Cl, Br, I$) und $(CH_3)_3N \cdots XY$ ($XY = F_2, ClF$) sind die diskutierten Komplexe meist von Mullikens lockeren Typ. Dies folgt aus den δ -Werten in der Größenordnung einiger Hundertstel einer Elektronenladung und aus den k_σ -Werten in der Größenordnung von 10 Nm^{-1} . Bei den $B \cdots Cl_2$ -, $B \cdots Br_2$ - und $B \cdots BrCl$ -Serien, bei denen man δ aus den Kernquadrupolkopplungskonstanten $\chi(X)$ und $\chi(Y)$ der beiden Enden von XY ermitteln kann, ergab sich sogar eine annähernd lineare Beziehung zwischen δ und k_σ . Eine ähnliche Beziehung existiert vielleicht auch bei den $B \cdots ClF$ -Serien, aber da das F-Atom kein Quadrupolmoment hat und daher über seine Ladungsverteilung nichts ausgesagt werden kann, ist eine äquivalente Analyse ausgeschlossen.

Auch bei den k_σ -Werten der $B \cdots XY$ -Serien ($XY = F_2, Cl_2, Br_2, BrCl, ClF$) wurde eine systematische Beziehung festgestellt. Der k_σ -Wert der meisten dieser Komplexe läßt sich durch die einfache Gleichung $k_\sigma = cE_{XY}N_B$ wiedergeben, wobei c eine Konstante, E_{XY} die Elektrophilie von XY und N_B die Nucleophilie von B ist. Ein analoges Verhalten wurde bereits früher bei einer großen Zahl Wasserstoffbrücken-gebundener Komplexe $B \cdots HX$ bemerkt, auf die sich die gleiche Gleichung anwenden läßt. Darüber hinaus wurden bei Annahme des gleichen c -Wertes für die $B \cdots HX$ - und die $B \cdots XY$ -Komplexe für ein bestimmtes B gut übereinstimmende Nucleophilie-Werte N_B erhalten. Alle $B \cdots F_2$ -Komplexe außer $(CH_3)_3N \cdots F_2$ sind sehr schwach gebunden – ein Ergebnis, das wegen der fast kugelförmigen Verteilung der elektrischen Ladung von F_2 verständlich ist. F_2 verhält sich deshalb bei der Wechselwirkung mit B in erster Näherung wie ein kugelförmiges Inertgasatom. Für die Elektrophilie-Werte E_{XY} gilt wie für die elektrischen Quadrupol- und Dipolmomente der Dihalogene: $F_2 < Cl_2 < Br_2 < BrCl < ClF$. Dies läßt darauf schließen, daß, außer vielleicht im Fall $XY = F_2$, elektrostatische Effekte zur Beschreibung der $B \cdots XY$ -Wechselwirkung wichtig sind.

Die Winkelgeometrien der $B \cdots XY$ -Komplexe weisen ein bemerkenswertes Muster auf. Bei gleichem B sind die Winkelgeometrien der Komplexe $B \cdots F_2$, $B \cdots Cl_2$, $B \cdots ClF$ und $B \cdots BrCl$ isomorph. Zusätzlich sind bei gleichem B auch die $B \cdots HX$ -Komplexe ($X = F, Cl, Br$) mit den $B \cdots XY$ -Komplexen isostrukturell. Daraus folgt, daß sich einige einfache Regeln, die ursprünglich aufgestellt wurden, um die Winkelgeometrien der $B \cdots HX$ -Komplexe rational zu erfassen, nach einer geeigneten Umformulierung auch auf die $B \cdots XY$ -Komplexe anwenden lassen. Diese Regeln sind elektrostatischen Ursprungs, da sie das elektrophile Ende $H^{\delta+}$ oder $X^{\delta+}$ von HX bzw. XY nutzen, um die Richtung der ausgeprägtesten Nucleophilie in B, d. h. die Achse eines freien Elektronenpaares oder eines π -Elektronenpaares, zu suchen. Für die Bestimmung der Winkelgeometrie von $B \cdots XY$ und von $B \cdots HX$ ist offensichtlich die elektrostatische Komponente der Wechselwirkungsenergie wichtig. Der Hauptunterschied zwischen $B \cdots HX$ und $B \cdots XY$ ist hier, daß die Abweichung θ von der Linearität, wenn sie Symmetrienerlaubt ist, bei der $Z \cdots H-X$ -Anordnung ausgeprägter ist als bei der entsprechenden $Z \cdots X-Y$ -Anordnung.

Zwischen den Radialgeometrien von $B \cdots XY$ und $B \cdots HX$ gibt es ebenfalls einen systematischen Zusammenhang. Die Differenz $\Delta r = r_{HX}(Z \cdots X) - r_{XY}(Z \cdots X)$ ist in allen $B \cdots HX$ / $B \cdots XY$ -Serien ($XY = Cl_2, Br_2, BrCl, ClF$) positiv und fast konstant, was zu dem Schluß führt, daß der van-der-Waals-Radius des Atoms X im Dihalogen XY entlang der XY-Achse kürzer ist als senkrecht zu ihr. Das XY-Molekül kann daher als „stubsnasig“ beschrieben werden. Bei den $B \cdots HF/B \cdots F_2$ -Komplexen dagegen ist Δr sehr klein, was zeigt, daß das F-Atom in F_2 einen fast isotropen van-der-Waals-Radius hat.

Die angesprochenen Parallelitäten der Eigenschaften von $B \cdots XY$ - und $B \cdots HX$ -Komplexen machen die Existenz einer Halogenbrückenbindung wahrscheinlich, die ein Analogon der Wasserstoffbrückenbindung wäre, d. h. eine Wechselwirkung elektrostatischer Art bei weitgehend ungestörter elektrischer Ladungsverteilung in B und XY bzw. B und HX. Die Tendenz der $B \cdots HCl$ -Komplexe, ausgeprägtere Abweichungen ihrer Atomkerne Z, H und Cl von der Kollinearität zu zeigen, als dies bei den Atomkernen Z, X und Y der $B \cdots XY$ -Komplexe der Fall ist, könnte anhand einer sekundären Wechselwirkung von $Cl^{\delta-}$ bzw. $Y^{\delta-}$ mit dem nächstliegenden elektrophilen Bereich E von B in $B \cdots HCl$ bzw. $B \cdots XY$ verstanden werden. Der $E \cdots F^{\delta-}$ -Abstand in $B \cdots ClF$ ist bei konstantem B größer als der entsprechende $E \cdots Cl^{\delta-}$ -Abstand in $B \cdots HCl$, und daher ist beim $Z \cdots ClF$ -System für eine bestimmte Winkelverzerrung eine größere Kraft nötig als beim $Z \cdots HCl$ -System.

Schließlich wurde die Existenz fester Mulliken-Komplexe in der Gasphase bewiesen. Die Protonen- und die X^+ -Affinität von NH_3 vergrößern sich bei zunehmender Methylierung. Die Untersuchung der Eigenschaften der $(CH_3)_{3-n}H_nN \cdots HX$ -Serien für $n = 3, 2, 0$ und $X = F, Cl, Br, I$ zeigt, daß $(CH_3)_3N \cdots HBr$ und $(CH_3)_3N \cdots HI$ sogar in der Gasphase besser als Ionenpaare $[(CH_3)_3NH]^+ \cdots X^-$ formuliert werden sollten. Wiederum läßt sich bei den entsprechenden $(CH_3)_{3-n}H_nN \cdots XY$ -Serien ein paralleles Verhalten nachweisen. Bei den beiden bisher untersuchten Vertretern dieser Serien (denjenigen mit $n = 0$ und $XY = F_2, ClF$) ist es notwendig, in der VB-Beschreibung der Komplexe einen Beitrag von $[(CH_3)_3NX]^+ \cdots Y^-$ zu berücksichtigen.

Die künftige Forschung sollte sich weiteren Dihalogenspezies XY und Lewis-Basen B mit dem Ziel zuwenden, die Grenzen der hier vorgestellten Verallgemeinerungen auszuloten. Darüber hinaus sind auch quantitativere Modelle als die hier vorgestellten von Interesse sowie systematisch auf ausgewählte $B \cdots XY$ -Serien angewendete ab-initio-SCF-Rechnungen.

Addendum

Nach Einreichen dieses Aufsatzes wurden von uns die Rotationsspektren von $B \cdots ICl$ -Komplexen ($B = Ar, [175] CO, [176] C_2H_2, [177] C_2H_4, [178] H_2O, [179] H_2S, [180] NH_3, [181]$) aufgenommen und ausgewertet. In Tabelle 14 sind die Parameter $r(Z \cdots I)$, k_σ , δ_1 und δ_2 aufgeführt, die aus den spektroskopischen Konstanten ermittelt wurden (siehe Abschnitt 2.1). Z und k_σ werden in den Abschnitten 3.3 bzw. 3.2 definiert. Die Größen δ_1 und δ_2 sind die Bruchteile der elektrischen Ladung,

Tabelle 14. Vergleich einiger Eigenschaften der Komplexe $B \cdots ICl$.

B	$r(Z \cdots I)$ [Å] ^[a]	$\sigma(Z) + \sigma(I)$ [Å]	k_o [N m ⁻¹] ^[b]	δ_1 ^[c]	δ_2 ^[d]	Lit.
Ar	3.576(1)	4.05	3.20	0.0 ^[e]	0.0054	[175]
CO	3.011(1)	3.85	8.0 (8.3)	0.025	0.048	[176]
C ₂ H ₂	3.115(1)	3.85	12.1 (12.4)	0.026	0.056	[177]
C ₂ H ₄	3.033(2)	3.85	14.0 (14.0)	0.054	0.080	[178]
H ₂ O	2.807(1)	3.55	15.9	0.010	0.065	[179]
H ₂ S	3.155(1)	4.00	16.6 (16.0)	0.055	0.084	[180]
NH ₃	2.711(2)	3.65	30.4 (29.5)	0.078	0.150	[181]

[a] Z ist das Elektronendonatoratom oder -zentrum in B. [b] Die kursiv gesetzten Werte von k_o in Klammern wurden mit Hilfe des Ausdrucks $k_o = cN_B E_{ICl}$ berechnet, mit $E_{ICl} = 11.9$ und N_B -Werten aus Tabelle 5. N_B -Werte für Ar und H₂O stehen nicht zur Verfügung. [c] δ_1 ist der Bruchteil der Ladung, der bei der Komplexbildung von Z auf I übertragen wird (siehe Text für die Methode der Berechnung aus $\chi_{zz}(I)$ und $\chi_{zz}(Cl)$). [d] δ_2 ist der Bruchteil der Ladung, der bei der Komplexbildung von I auf Cl übertragen wird (siehe Text für die Methode der Berechnung aus $\chi_{zz}(I)$ und $\chi_{zz}(Cl)$). Die Nettozunahme der Ladung von I ist $(\delta_1 - \delta_2)e$. [e] δ_1 wurde für Ar $\cdots ICl$ als vernachlässigbar angesehen.

die bei der Komplexbildung von Z auf I bzw. I auf Cl übertragen werden (inter- bzw. intramolekularer Elektronentransfer), und wurden, wie unten ausgeführt, anhand modifizierter Versionen der Gleichungen (8) und (9) bestimmt.

Die k_o -Werte der $B \cdots ICl$ -Komplexe (Tabelle 14) zeigen, daß – im Vergleich mit denen anderer $B \cdots X_2$ - und $B \cdots XY$ -Komplexe (Tabelle 2) – in der Serie $B \cdots ICl$ für eine bestimmte Base B die stärksten Bindungen auftreten. Wenn man $E_{ICl} = 9.9$ für die Elektrophilie von ICl einsetzt, lassen sich die k_o -Werte für $B \cdots ICl$ ($B = CO, C_2H_2, C_2H_4, H_2S, NH_3$) gut mit $k_o = cN_B E_{XY}$ wiedergeben (siehe Abschnitt 3.2), wie die in Tabelle 14 angegebenen berechneten Werte zeigen.

Die Größen δ_1 und δ_2 in Tabelle 14 wurden unter Verwendung geeignet angepaßter Formen von Gleichung (8) und (9) erhalten (Abschnitt 3.1.2), d. h., in Gleichung (8) wird δ ersetzt durch $(\delta_1 - \delta_2)$, und in Gleichung (9) wird δ ersetzt durch δ_2 (siehe Lit. [176] für die genaue Argumentation). Bei der vernünftigen Annahme, daß beim schwach gebundenen Komplex $Ar \cdots ICl$ $\delta_1 = 0.0$ beträgt, ergibt sich $\delta_2 = 5.4(1) \times 10^{-3}$ und $\phi_{av} = 5.45(1)^\circ$.^[175] Diese Annahme ($\delta_1 = 0.0$) erwies sich aber als nicht zutreffend für andere $B \cdots ICl$ -Spezies, da in der Serie $B = Ar, CO, C_2H_2, C_2H_4, H_2S, NH_3$ die ϕ_{av} -Werte zunehmend größer werden. Dieses Ergebnis erscheint nicht sinnvoll im Hinblick auf die zunehmende Bindungsstärke (zunehmende Streckschwingungskonstante k_o) in dieser Serie (Tabelle 14). Ganz im Gegensatz dazu würde man erwarten, daß ϕ_{av} abnimmt, wenn k_o größer wird. Glücklicherweise ist ϕ_{av} bereits für $Ar \cdots ICl$ klein, und wenn man $\phi_{av} = 4.5(5)^\circ$ annimmt für $B = CO, C_2H_2$ und C_2H_4 sowie $4(1)^\circ$ für die stärker gebundenen Komplexe mit $B = H_2S, H_2O$ und NH_3 , so kann man zuversichtlich sein, daß der tatsächliche Wert von ϕ_{av} in jedem Fall in diesem Bereich liegen wird. Die δ_1 - und δ_2 -Werte in Tabelle 14 wurden mit modifizierten Formen der Gleichungen (8) und (9) unter Annahme dieser ϕ_{av} -Werte berechnet. Diese Vorgehensweise ist gleichbedeutend damit, daß man $Ar \cdots ICl$ als Bezugspunkt $\delta_1 = 0$ für intermolekularen Elektronentransfer wählt. Dies läßt sich nicht auf die Serien $B \cdots Br_2$ und $B \cdots BrCl$ übertragen, in denen δ_1 von signifikanter Größe sein könnte, da die Rotationsspektren von $Ar \cdots Br_2$ und $Ar \cdots BrCl$, und somit die Obergrenzen für die Winkel ϕ_{av} , nicht bekannt sind. Interessanterweise zeigen

die δ_1 -Werte eine systematische Abnahme bei Zunahme der ersten Ionisierungsenergie der Lewis-Base B, außer bei CO.^[182] Dies wird an anderer Stelle diskutiert werden.

Die Abstände $r(Z \cdots I)$ schließlich sind kürzer als die Summe $\sigma(Z) + \sigma(I)$ der van-der-Waals-Radien von Z und I (Tabelle 14). Dies steht nicht im Einklang mit dem Verhalten von $B \cdots Cl_2$, $B \cdots ClF$, $B \cdots Br_2$ und $B \cdots BrCl$ (siehe Tabellen 8–10) und weist darauf hin, daß das ICl-Molekül, wie Cl_2 und ClF , eine Stupsnasen-Form hat (siehe Abschnitt 3.4).

Ich danke meinen Mitarbeitern, deren experimentelle Fertigkeiten und deren Beharrlichkeit die in dieser Übersicht beschriebenen Untersuchungen möglich machten. Ihre Namen finden sich in den Literaturzitaten. Mit den Dihalogenkomplexen befaßten sich Joanna Thorn, David Lister, Hugh Warner, Hannelore Bloemink, Kelvin Hinds, Gina Cotti, Christopher Evans, Stephen Cooke und Gary Corlett. An den früheren Arbeiten zu den Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexen waren vor allem Charles Willoughby, Zbigniew Kisiel, Annette Travis, Elizabeth Goodwin, Nigel Howard, Christopher Rego, Andrew Suckley und Andrew Wallwork beteiligt. Ich danke Professor John Holloway dafür, daß er uns mit ClF und F_2 versorgte und in deren sicheren Handhabung unterrichtete, sowie dem EPSRC für Fördermittel und ein Senior Fellowship. Schließlich danke ich Janet Jones und Robin Batten für ihre Geduld bei der Abfassung des Textes bzw. der Gestaltung der Graphiken.

Eingegangen am 28. Oktober 1998 [A 309]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2686–2714

Übersetzt von Dr. Martin Fritz, München

- [1] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 2703–27.
- [2] O. Hassel, C. Rømming, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1962**, 16, 1–18.
- [3] R. S. Mulliken, W. B. Person, *Molecular Complexes: A Lecture and Reprint Volume*, Wiley-Interscience, New York, **1969**, zit. Lit.
- [4] A. J. Downs, C. J. Adams in *Comprehensive Inorganic Chemistry* (Hrsg.: A. Trotman-Dickenson), Pergamon Press, Oxford, **1973**, Kap. 26, S. 1214–1220.
- [5] Siehe beispielsweise: a) C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2. Aufl. (Hrsg.: G. Bell), London, **1969**, S. 964–988; b) J. E. Dubois, F. Garnier, *Spectrochim. Acta A* **1967**, 23, 2279–2288; c) R. S. Brown, H. Slebocka-Tilk, A. J. Bennet, G. Bellucci, R. Bianchini, R. Ambrosetti, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6310–6316.
- [6] Siehe beispielsweise: a) H. Frei, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 3698–3712; b) A. K. Knudsen, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 6780–6792; c) S. N. Cesaro, H. Frei, G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 2142–2147; d) K. A. Singmaster, G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5226–5229; e) S. A. Abrash, G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 5828–5834.
- [7] Siehe beispielsweise: a) H. Bai, B. S. Ault, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 199–203; b) N. P. Machara, B. S. Ault, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2383–2385; c) N. P. Machara, B. S. Ault, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 2439–2442; d) N. P. Machara, B. S. Ault, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 73–77; e) B. S. Ault, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 4723–4727; f) C. E. Sass, B. S. Ault, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 3207–3211; g) N. P. Machara, B. S. Ault, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 2046–2050; h) B. S. Ault, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2825–2829; i) N. P. Machara, B. S. Ault, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4251–4254.
- [8] Siehe beispielsweise: a) L. Andrews, T. C. McInnis, Y. Hannachi, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 4248–4254; b) T. C. McInnis, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 2051–2059; c) P. Hassanzadeh, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 79–84; d) L. Andrews, T. C. McInnis, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2990–2993; e) R. B. Bohn, R. D. Hunt, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3979–3983; f) L. Andrews, R. Withnall, *Inorg.*

- Chem.* **1989**, 28, 494–499; g) L. Andrews, R. D. Hunt, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 3502–3504; h) R. D. Hunt, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 3769–3774; i) R. Lascola, R. Withnall, L. Andrews, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 642–648; j) L. Andrews, R. Lascola, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6243–6247.
- [9] Siehe beispielsweise: a) A. J. Barnes, M. P. Wright, *THEOCHEM* **1986**, 28, 21–30; b) U. P. Agarwal, A. J. Barnes, W. J. Orville-Thomas, *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 1705–1707; c) A. J. Barnes, T. R. Beech, Z. Mielke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1984**, 80, 455–463; d) A. J. Barnes, J. N. S. Kuzniarski, Z. Mielke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1984**, 80, 465–476; e) A. J. Barnes, A. C. Legon, *J. Mol. Struct.* **1998**, 448, 101–106.
- [10] B. S. Ault, *Rev. Chem. Intermed.* **1988**, 9, 233–269.
- [11] a) A. J. Barnes, *J. Mol. Struct.* **1983**, 100, 259–280; b) A. J. Barnes, *J. Mol. Struct.* **1988**, 177, 209–220.
- [12] L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 2940–2949.
- [13] H. Frei, G. C. Pimentel, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1985**, 36, 491–524.
- [14] A. C. Legon, C. A. Rego, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 86, 1915–1921, zit. Lit.
- [15] A. C. Legon, *Chem. Soc. Rev.* **1990**, 19, 197–237.
- [16] A. C. Legon, D. J. Millen, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 635–657.
- [17] T. R. Dyke, B. J. Howard, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2442–2454.
- [18] a) T. J. Balle, E. J. Campbell, M. R. Kennan, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 922–932; b) E. J. Campbell, L. W. Buxton, T. J. Balle, M. R. Keenan, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 829–840; c) E. J. Campbell, L. W. Buxton, T. J. Balle, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 813–829.
- [19] T. R. Dyke, *Top. Curr. Chem.* **1984**, 120, 85–113.
- [20] K. R. Leopold, G. T. Fraser, S. E. Novick, W. Klemperer, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1807–1827.
- [21] Detaillierte Beschreibung: A. C. Legon in *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Scoles), Oxford University Press, New York, **1992**, Kap. 9, S. 289–308.
- [22] D. J. Millen, *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 1477–1479.
- [23] A. C. Legon, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1994**, 97, 19–33.
- [24] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Fluor Supplement*, Vol. 2, Springer, Berlin, **1980**, S. 169.
- [25] D. R. Miller in *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Scoles), Oxford University Press, New York, **1988**, Kap. 2, S. 14–53.
- [26] H. I. Bloemink, K. Hinds, A. C. Legon, J. C. Thorn, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 223, 162–166.
- [27] H. I. Bloemink, K. Hinds, A. C. Legon, J. C. Thorn, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 17–25.
- [28] A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 237, 291–298.
- [29] A. C. Legon, P. W. Fowler, *Z. Naturforsch. A* **1992**, 47, 367–370.
- [30] P. W. Fowler, A. C. Legon, S. A. Peebles, *Mol. Phys.* **1996**, 88, 987–996.
- [31] Für eine Beschreibung des Townes-Dailey-Modells siehe: C. H. Townes, A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, **1955**, Kap. 9.
- [32] W. Jäger, Y. Xu, M. C. L. Gerry, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 3685–3689.
- [33] F. A. Biaoocchi, T. A. Dixon, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 1632–1638.
- [34] A. C. Legon, H. E. Warner, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 3827–3832.
- [35] H. I. Bloemink, S. J. Dolling, K. Hinds, A. C. Legon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 91, 2059–2066.
- [36] H. I. Bloemink, S. A. Cooke, K. Hinds, A. C. Legon, J. C. Thorn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 91, 1891–1900.
- [37] A. C. Legon, J. C. Thorn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89, 4157–4162.
- [38] A. C. Legon, D. G. Lister, J. C. Thorn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 3205–3212.
- [39] H. I. Bloemink, A. C. Legon, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 876–882.
- [40] P. W. Fowler, A. C. Legon, J. M. A. Thumwood, E. R. Waclawik, *Mol. Phys.* **1999**, 97, 159–166.
- [41] M. Jaszunski, E. Kochanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4624–4628.
- [42] P. W. Fowler, S. A. Peebles, A. C. Legon in *Advances in Quantum Chemistry*, Vol. 28 (Hrsg.: P. Löwdin), Academic Press, San Diego, **1997**, S. 248–255.
- [43] „Microwave Molecular Spectra“: W. Gordy, R. L. Cook in *Techniques of Chemistry*, Vol. XVIII (Hrsg.: A. Weissberger), 3. Aufl., Wiley, New York, **1984**, Kap. XIV, S. 725–802. Man beachte, daß die von uns verwendeten $\chi_A(X)$ - und $\chi_A(Y)$ -Werte mit den auf S. 738 dieser Veröffentlichung beschriebenen $eQq_{n,1,0}$ -Werten identisch sind.
- [44] A. C. Legon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 91, 1881–1883.
- [45] S. Blanco, A. C. Legon, J. C. Thorn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 1365–1371.
- [46] H. I. Bloemink, K. Hinds, A. C. Legon, J. C. Thorn, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1577–1579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1512–1513.
- [47] H. I. Bloemink, K. Hinds, A. C. Legon, J. C. Thorn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1229–1230.
- [48] H. I. Bloemink, A. C. Legon, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 265–270.
- [49] K. Hinds, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 467–473.
- [50] H. I. Bloemink, A. C. Legon, J. C. Thorn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 91, 781–787.
- [51] A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 279, 55–64.
- [52] S. A. Cooke, G. Cotti, K. Hinds, J. H. Holloway, A. C. Legon, D. G. Lister, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 2671–2676.
- [53] K. Hinds, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 407–414.
- [54] K. Hinds, J. H. Holloway, A. C. Legon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 1291–1296.
- [55] H. I. Bloemink, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 250, 567–575.
- [56] K. Hinds, A. C. Legon, J. H. Holloway, *Mol. Phys.* **1996**, 88, 673–682.
- [57] H. I. Bloemink, K. Hinds, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 113–120.
- [58] S. A. Cooke, G. Cotti, C. M. Evans, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Commun.* **1996**, 2327–2328.
- [59] H. I. Bloemink, C. M. Evans, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 248, 260–268.
- [60] A. A. Maryott, F. Buckley, *NSRDS-NBS Circular 537*, US GPO, Washington, **1953**, zitiert in: D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry*, 75. Aufl., CRC Press, Raton, FL, **1994**.
- [61] A. C. Legon, D. J. Millen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 356–358.
- [62] A. C. Legon, D. J. Millen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 986–987.
- [63] S. A. Cooke, G. Cotti, C. M. Evans, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 262, 308–314.
- [64] G. Cotti, C. M. Evans, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 264, 513–521.
- [65] H. I. Bloemink, K. Hinds, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 245, 598–604.
- [66] Gute Zusammenstellungen der k_a -Werte von $B \cdots HF$, $B \cdots HCl$, $B \cdots HBr$ und $B \cdots HCN$ sind für eine Reihe von Lewis-Basen B in Lit. [61] und [62] zu finden. Die Werte in Tabelle 3 stammen aus diesen Quellen.
- [67] A. C. Legon, D. J. Millen, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1982**, 73, 71–87.
- [68] A. D. Buckingham, P. W. Fowler, *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 2018–2025.
- [69] A. D. Buckingham, C. Graham, J. H. Williams, *Mol. Phys.* **1983**, 49, 703–710.
- [70] S. A. Peebles, P. W. Fowler, A. C. Legon, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [71] K. S. R. Nair, J. Hoelt, E. Tiemann, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 58, 153–156.
- [72] B. Fabricant, J. S. Muentner, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 5274–5277.
- [73] R. Herges, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 57–59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 51–53, zit. Lit.
- [74] H. Matsuzawa, S. Iwata, *Chem. Phys.* **1992**, 163, 297–305.
- [75] A. C. Legon, D. J. Millen, *Chem. Soc. Rev.* **1987**, 16, 467–498.
- [76] N. W. Howard, A. C. Legon, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 4694–4701.
- [77] N. W. Howard, A. C. Legon, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 6722–6730.
- [78] A. C. Legon, D. Stephenson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 761–762.
- [79] A. C. Legon, L. C. Willoughby, *Chem. Phys.* **1983**, 74, 127–136.
- [80] A. C. Legon, L. C. Willoughby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 997–998.
- [81] L. C. Willoughby, A. C. Legon, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 2085–2090.
- [82] N. W. Howard, A. C. Legon, G. J. Luscombe, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 507–512.
- [83] A. C. Legon, P. D. Soper, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 4944–4950.

- [84] P. D. Soper, A. C. Legon, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 2138–2142.
- [85] M. R. Keenan, T. K. Minton, A. C. Legon, T. J. Balle, W. H. Flygare, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1980**, *77*, 5583–5587.
- [86] Z. Wang, R. R. Lucchese, J. W. Bevan, A. P. Suckley, C. A. Rego, A. C. Legon, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1761–1767.
- [87] A. C. Legon, D. J. Millen, L. C. Willoughby, *Proc. R. Soc. London* **1985**, *401*, 327–347.
- [88] A. C. Legon, E. J. Campbell, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 2267–2274.
- [89] E. J. Campbell, A. C. Legon, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 3494–3500.
- [90] P. W. Fowler, A. C. Legon, S. A. Peebles, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *226*, 501–508.
- [91] S. A. Cooke, G. Cotti, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 81–83; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 129–130.
- [92] Z. Kisiel, A. C. Legon, D. J. Millen, *Proc. R. Soc. London* **1982**, *381*, 419–442.
- [93] A. C. Legon, L. C. Willoughby, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *95*, 449–452.
- [94] A. C. Legon, A. P. Suckley, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *150*, 153–158.
- [95] a) R. Viswanathan, T. R. Dyke, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 1166–1174; b) L. C. Willoughby, A. J. Fillery-Travis, A. C. Legon, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 20–26.
- [96] E. J. Goodwin, A. C. Legon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1984**, *80*, 51–65.
- [97] A. I. Jaman, A. C. Legon, *J. Mol. Struct.* **1986**, *145*, 261–276.
- [98] S. E. Novick, K. C. Janda, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 5115–5121.
- [99] K. C. Janda, J. M. Steed, S. E. Novick, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 5162–5172.
- [100] G. T. Fraser, A. S. Pine, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 637–645.
- [101] S. A. Cooke, G. K. Corlett, C. M. Evans, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *275*, 269–277.
- [102] S. A. Cooke, G. K. Corlett, C. M. Evans, A. C. Legon, J. H. Holloway, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 39–45.
- [103] H. I. Bloemink, C. M. Evans, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *251*, 275–286.
- [104] C. M. Evans, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 119–128.
- [105] A. C. Legon, J. C. Thorn, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 472–479.
- [106] G. T. Fraser, C. W. Gillies, J. Zozom, F. J. Lovas, R. D. Suenram, *J. Mol. Spectrosc.* **1987**, *126*, 200–209.
- [107] A. C. Legon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 2677–2679.
- [108] A. C. Legon, C. A. Rego, A. L. Wallwork, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 3050–3059.
- [109] C. M. Evans, A. C. Legon, *Chem. Phys.* **1995**, *198*, 119–131.
- [110] G. G. Engerholm, Dissertation, University of California, Berkeley, **1965**; *Diss. Abstr. Inf.* **1966**, *26*, 3580.
- [111] C. M. Evans, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 281–287.
- [112] G. Cotti, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 401–409.
- [113] A. J. Fillery-Travis, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *123*, 4–8.
- [114] A. J. Fillery-Travis, A. C. Legon, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 3180–3187.
- [115] P. D. Aldrich, A. C. Legon, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 2126–2134.
- [116] A. C. Legon, P. D. Aldrich, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 625–630.
- [117] J. A. Shea, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 4857–4864.
- [118] P. W. Fowler, A. C. Legon, J. M. A. Thumwood, E. R. Waclawik, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck.
- [119] W. G. Read, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 292–300.
- [120] C. A. Coulson, W. E. Moffitt, *Philos. Mag.* **1949**, *40*, 1–35.
- [121] K. Hinds, J. H. Holloway, A. C. Legon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 373–378.
- [122] A. C. Legon, S. D. Aldrich, W. H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1486–1490.
- [123] S. A. Cooke, J. H. Holloway, A. C. Legon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 2361–2365.
- [124] Z. Kisiel, P. W. Fowler, A. C. Legon, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [125] A. J. Fillery-Travis, A. C. Legon, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [126] S. A. Cooke, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *266*, 61–69.
- [127] S. A. Cooke, J. H. Holloway, A. C. Legon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 4253–4258.
- [128] Z. Kisiel, P. W. Fowler, A. C. Legon, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 4635–4643.
- [129] F. A. Baiocchi, J. H. Williams, W. Klemperer, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2079–2084.
- [130] W. G. Read, E. J. Campbell, G. Henderson, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 3501–3508.
- [131] S. A. Cooke, G. K. Corlett, C. M. Evans, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 61–68.
- [132] H. S. Gutowsky, E. Arunan, T. Emilsson, S. L. Tschopp, C. E. Dykstra, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 3917–3927.
- [133] S. A. Cooke, C. M. Evans, J. H. Holloway, A. C. Legon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2295–2302.
- [134] J. A. Shea, S. G. Kukolich, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 3545–3551.
- [135] A. Lesarri, J. C. Lopez, J. L. Alonso, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 729–733.
- [136] S. A. Cooke, G. K. Corlett, J. H. Holloway, A. C. Legon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2675–2680.
- [137] B. B. De More, W. S. Wilcox, J. H. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 876–877.
- [138] J. J. Oh, K. W. Hillig, R. L. Kuczkowski, R. K. Bohn, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4453–4455.
- [139] T. Ogata, K. Kozima, *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *42*, 38–46.
- [140] A. Hinchliffe, *Ab Initio Determination of Molecular Properties*, Adam Hilger, Bristol, **1987**, Kap. 5, S. 68–99.
- [141] a) W. H. Flygare, R. C. Benson, *Mol. Phys.* **1971**, *20*, 225–250; b) D. H. Sutter, W. H. Flygare, *Top. Curr. Chem.* **1976**, *63*, 89–196, zit. Lit.
- [142] S. A. Cooke, G. K. Corlett, A. C. Legon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 1565–1570.
- [143] S. A. Cooke, G. K. Corlett, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *291*, 269–276.
- [144] S. A. Cooke, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *298*, 151–160.
- [145] S. A. Cooke, G. K. Corlett, D. G. Lister, A. C. Legon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 837–841.
- [146] S. A. Cooke, G. Cotti, C. M. Evans, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 388–394.
- [147] P. Cope, D. J. Millen, L. C. Willoughby, A. C. Legon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1986**, *82*, 1197–1206.
- [148] A. C. Legon, A. L. Wallwork, D. J. Millen, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *178*, 279–284.
- [149] Die in Tabelle 7 für H₃N...HF angegebenen Werte wurden aus unveröffentlichten spektroskopischen Konstanten berechnet, die mir von P. R. R. Langridge-Smith und B. J. Howard zur Verfügung gestellt wurden.
- [150] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**, Kap. 7, S. 258–264.
- [151] S. A. Peebles, P. W. Fowler, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 130–134.
- [152] A. C. Legon, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1890–1897.
- [153] A. C. Legon, D. J. Millen, S. C. Rogers, *J. Mol. Struct.* **1980**, *67*, 29–34.
- [154] A. C. Legon, A. L. Wallwork, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 3975–3982.
- [155] A. C. Legon, A. L. Wallwork, H. E. Warner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3327–3334.
- [156] S. A. Cooke, G. K. Corlett, C. M. Evans, A. C. Legon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 2973–2976.
- [157] A. C. Legon, D. G. Lister, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1999**, im Druck.
- [158] M. J. Atkins, A. C. Legon, H. E. Warner, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *229*, 267–272.
- [159] F. A. Baiocchi, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 3509–3520.
- [160] A. C. Legon, C. A. Rego, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 1173–1178.
- [161] a) A. C. Legon, C. A. Rego, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *154*, 468–472; b) A. C. Legon, C. A. Rego, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 243–250.
- [162] A. C. Legon, C. A. Rego, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 6867–6876.

- [163] A. C. Legon, A. L. Wallwork, C. A. Rego, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 6397–6407.
- [164] A. C. Legon, C. A. Rego, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 1463–1468.
- [165] A. C. Legon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 153–163.
- [166] A. C. Legon, D. J. Millen, *Proc. R. Soc. London A* **1988**, 417, 21–30.
- [167] F. H. de Leeuw, R. Van Wachem, A. Dymanus, *Abstr. Pap. Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy* (Ohio, OH) **1969**, R5.
- [168] Berechnet mit $\omega_e = (2\pi c)^{-1}(k_a/\mu)^{1/2}$ aus den ω_e -Werten von S. L. Clouser, W. Gordy, *Phys. Rev. A* **1964**, 134, 863.
- [169] H. I. Bloemink, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 254, 59–68.
- [170] D. J. Millen, K. M. Sinnott, *J. Chem. Soc.* **1958**, 350–355.
- [171] G. Cazzoli, S. G. Favero, A. Del Borgo, *J. Mol. Spectrosc.* **1974**, 50, 82–92.
- [172] H. I. Bloemink, S. A. Cooke, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1399–1401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1340–1342.
- [173] A. Karpfen, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 299, 493–502.
- [174] C. Domene, P. W. Fowler, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.*, im Druck.
- [175] J. B. Davey, A. C. Legon, E. R. Waclawik, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 306, 133–144.
- [176] J. B. Davey, A. C. Legon, E. R. Waclawik, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 3097–3102.
- [177] J. B. Davey, A. C. Legon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 3721–3726.
- [178] J. M. A. Thumwood, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 310, 88–96.
- [179] J. B. Davey, A. C. Legon, E. R. Waclawik, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [180] A. C. Legon, E. R. Waclawik, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [181] E. R. Waclawik, A. C. Legon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, eingereicht.
- [182] A. C. Legon, unveröffentlichte Ergebnisse.

Zitieren von Zeitschriften

Im Literaturverzeichnis von Beiträgen in der *Angewandten Chemie* soll der Name einer Zeitschrift nicht durch „*ibid.*“ ersetzt werden, wenn sie mehrmals hintereinander zitiert wird, da in elektronischen Datenbanken eine Suche nach „*ibid.*“ nicht sinnvoll ist und für die Zukunft geplante Hyperlinks zu zitierten Beiträgen der *Angewandten Chemie* bei der elektronischen Version der Zeitschrift nicht möglich sind, wenn die Abkürzung „*ibid.*“ verwendet wird. Deshalb sollen *immer* die nach dem Chemical Abstracts Service Source Index abgekürzten Namen einer Zeitschrift aufgeführt werden. Entsprechend sollten stets alle Autoren angegeben werden, wenn mehrere Beiträge derselben Autoren hintereinander zitiert werden. Beispiele:

- [1] a) J. Guo, K. J. Duffy, K. L. Stevens, P. I. Dalko, R. M. Roth, M. M. Hayward, Y. Kishi, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 198–202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 187–190; b) M. M. Hayward, R. M. Roth, K. J. Duffy, P. I. Dalko, K. L. Stevens, J. Guo, Y. Kishi, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 202–206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 190–196.
- [2] a) R. Mokaya, W. Jones, *Chem. Commun.* **1996**, 981–982; b) R. Mokaya, W. Jones, *Chem. Commun.* **1996**, 983–984.