

NQR-Untersuchungen an Charge-Transfer-Komplexen mit einer N – J-Bindung

R. BRÜGGMANN, F. REITER und J. VOITLÄNDER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München
(Z. Naturforsch. 27 a, 1525–1526 [1972]; eingeg. am 24. August 1972)

NQR-Studies of Charge-Transfer-Complexes Containing a N–I-Bond

In a number of charge-transfer-molecules containing a N–I-bond we have found NQR-transition-frequencies of the I-atom adjacent N in the range between 300–970 MHz (Table 1).

The used spectrometer works automatically and it is possible to cool the sample with liquid nitrogen even at highest frequencies.

We have tried to interpret the results using MO-theory. Especially it was shown that the σ_g -orbital in I–I contributes to the bond in the three-centre-system N–I–I. This fact does not agree with calculations in LCMO-theory, which is the MO-analogue of the Mulliken-VB-theory. According to Mulliken the contribution of the σ_g -orbital of I–I is equivalent to a polarisation of the I–I-molecule interacting with the donor.

Eine Reihe von Charge-Transfer-Komplexen, die eine N–J-Bindung enthalten, wurde untersucht. Dabei wurden vorwiegend die NQR-Spektren des an Stickstoff gebundenen Jods aufgenommen. Die festgestellten Übergangsfrequenzen liegen in einem Bereich von etwa 300–970 MHz (siehe Tabelle 1). Das hierzu benutzte Spektrometer¹ arbeitet vollautomatisch, und es ist möglich, die Probe auch bei den höchsten Frequenzen mit flüssigem Stickstoff zu kühlen.

Bei der Verbindung Hex. – J – J wurde ein Frequenzbereich von 320 bis 470 MHz erfolglos abgesucht. Vermutlich ist dies auf die Instabilität des untersuchten Molekülkomplexes zurückzuführen, der sich innerhalb weniger Stunden in den stabilen $(\text{Hex}_2\text{J})^+(\text{J}–\text{J}–\text{J})^-$ -Komplex umlagert, worauf auch die von BOWMAKER³ aufgenommenen IR-Spektren hindeuten.

Bei dem salzartigen Pyridin–Jod-Komplex wurden noch weitere Übergangsfrequenzen festgestellt, welche dem endständigen Jod der J_3^- -Gruppierung sowie dem J_2 entsprechend der Röntgen-Strukturanalyse von HASSEL⁴ zugeordnet werden können. Da jedoch in der Hauptsache die Elektronenverschiebung vom N-Atom auf die unmittelbar benachbarten Jodatome interessierten, soll an dieser Stelle der obige Hinweis genügen.

Die untersuchten Systeme weisen folgende charakteristische Gruppierungen auf:

- I. $\text{D} – \text{J}_A – \text{J}_B$
- II. $(\text{D} – \text{J} – \text{D})^+ (\text{J} – \text{J} – \text{J})^-$
- III. $\text{D} – \text{J} – \text{J} – \text{D}$

In MO-Rechnungen⁵ wurden unter anderem die Dichten P an den Jodatomen J_A auf Grundlage der Beziehung:

$$P = \sum_i^{3,4} L_i c_{\mu i}^2 + 6$$

berechnet (L_i ist die Besetzungszahl des i -ten Molekülorbitals, $c_{\mu i}$ ist der Basisorbitalkoeffizient des μ -ten Basisorbitals im i -ten Molekülorbital).

Dabei ergaben sich charakteristische Unterschiede in den Dichten dieser drei Systeme, wenn man P als Funktion der beiden wichtigsten Parameter x und σ ansieht.

Dabei sind x und σ durch folgende Gleichungen definiert:

$$\begin{aligned} H_{11} &= H_{22} + x H_{23}, \\ H_{12} &= \sigma \cdot H_{23}, \\ H_{\mu\nu} &= (\Phi_\mu H \Phi_\nu), \end{aligned}$$

H : Hamilton-Operator für $\text{D} – \text{J} – \text{J}$, $(\text{D} – \text{J} – \text{D})^+$ bzw. $\text{D} – \text{J} – \text{J} – \text{D}$,

Φ_μ : Basisorbitale für die Zentren D, J.

Abbildung 1 zeigt P -6 als Funktion von x (Änderungen von σ modifizieren das Erscheinungsbild nur geringfügig, wie mehrere MO-Rechnungen⁵ ergaben).

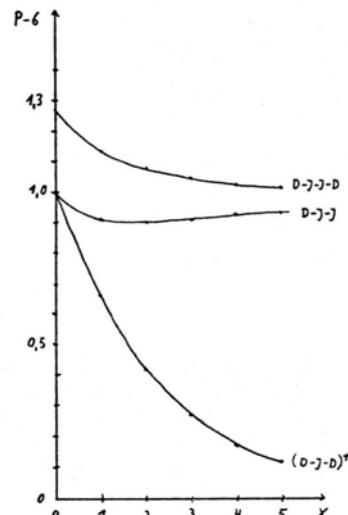


Abb. 1. P -6 als Funktion von x für die 3 betrachteten Systeme.

Es gelten folgende Ungleichungen:

$$P_{\text{D} – \text{J} – \text{J} – \text{D}} > 7 > P_{\text{D} – \text{J} – \text{J}} \geq P_{(\text{D} – \text{J} – \text{D})^+}.$$

Wertet man die Ergebnisse der Tab. 1 nach TOWNSEND-DAILEY² aus, so erhält man folgende Bereiche für die drei charakteristischen Gruppierungen:

$$\begin{aligned} \text{D} – \text{J} – \text{J} – \text{D} &: 7,03, \\ \text{D} – \text{J} – \text{J} &: 6,83 – 6,76, \\ (\text{D} – \text{J} – \text{D})^+ &: 6,72 – 6,60. \end{aligned}$$

An Hand einer Störungsrechnung kann gezeigt werden, daß der Unterschied zwischen $\text{D} – \text{J} – \text{J}$ und $(\text{D} – \text{J} – \text{D})^+$ auf einer Knotenebenenverschiebung im nichtbindenden MO von $(\text{J} – \text{J} – \text{J})^-$ (das ungestörte System) beruht, wenn eines der endständigen Jodatome durch D ersetzt wird.

Vergleicht man die drei Systeme mit den entsprechenden Ausgangssystemen $\text{D}, \text{J} – \text{J}$; $\text{D}, \text{J}^+, \text{D}$ und $\text{D}, \text{J} – \text{J}, \text{D}$, so findet in allen drei Fällen ein Ladungsübergang von D nach J–J bzw. nach J^+ statt.

In den $\text{D} – \text{J} – \text{J}$ -Systemen wird dabei Elektronendichte des D auf das endständige Jodatom unter Posi-

Tab. 1. a) Typ D—J_A—J_B. b) Typ (D—J_A—D)⁺ (J—J_B—J)[−]. c) Typ D—J—J—D. Mit D wird das Donormolekül bezeichnet; Pic.=Picolin, Pyr.=Pyridin, Hex.=Hexamethylentetramin, Acr.=Acridin, Phen.=Phenazin. *N* ist die nach TOWNES-DAILEY² berechnete Besetzungszahl des in der Bindungsrichtung (D—J) liegenden p-Orbitals. Die Frequenzmessungen wurden mit einem Meßsender (Type SLSV) der Firma Rohde und Schwarz vorgenommen. Die Genauigkeit der Frequenzangaben liegt bei etwa $\pm 1\%$. Die ¹²⁷J-Spektren wurden überwiegend bei Zimmertemperatur aufgenommen; bei Zeitkonstanten von 0,3 bis 1 sec ergaben sich Signal-Rauschverhältnisse zwischen 8 : 1 und 70 : 1.

a)	Substanz	1. Übergangsfrequenz	2. Übergangsfrequenz	Besetzungszahl	
		3/2—1/2 (MHz)	5/2—3/2 (MHz)	<i>N</i> _A	<i>N</i> _B
Pic. J ₂		410	820	6,81	—
Pyr. J ₂		402	803	6,83	—
Hex. J ₂		—	—	—	—
Acr. J ₂		425	849	6,76	—
b)	Substanz	1. Übergangsfrequenz	2. Übergangsfrequenz	Besetzungszahl	
		3/2—1/2 (MHz)	5/2—3/2 (MHz)	<i>N</i> _A	<i>N</i> _B
(Pic.—J _A —Pic.) ⁺		481	962	6,60	—
(J—J _B —J) [−]		368	735	—	6,93
(Pyr.—J _A —Pyr.) ⁺		477	955	6,61	—
(J—J _B —J) [−]		376	752	—	6,91
(Hex.—J _A —Hex.) ⁺		440	880	6,72	—
(J—J _B —J) [−]		376	751	—	6,91
c)	Substanz	1. Übergangsfrequenz	2. Übergangsfrequenz	Besetzungszahl	
		3/2—1/2 (MHz)	5/2—3/2 (MHz)	<i>N</i>	
(Phen.—J—J—Phen.)		332	663	7,03	

tivierung des mittelständigen Jodatoms übertragen. Die Positivierung des mittelständigen Jodatoms deuten wir als Polarisation des J—J bei der CT-Wechselwirkung. Es kann nämlich gezeigt werden, daß im Gegensatz zu der, der VB-Behandlung entsprechenden LCMO-Methode⁶ auch das σ_g J—J-Orbital spürbar an der Bindung im D—J₂-System teilnimmt. Der Beitrag des σ_g -Orbitals wird aber von MULLIKEN⁷ im Sinne einer Polarisation gedeutet.

Dies könnte ein Grund sein, weswegen keine Übergangsfrequenzen der endständigen Jodatome gefunden wurden, denn die Ladungssanhäufung führt zu einem partiell negativ geladenen Jodatom, dessen untere

Übergangsfrequenz nach unseren Abschätzungen in dem Bereich von 120—240 MHz erscheinen sollte.

Eine andere Deutung für die erfolglose Suche nach Übergangsfrequenzen für das endständige Jodatom läßt die Arbeit von ICHIBA⁸ zu: Dort wird aus dem für J₃ größeren rückstoßfreien Anteil der γ -Quanten im Vergleich zu J_A auf eine größere Beweglichkeit des endständigen Jodatoms geschlossen. Diese wiederum ist ungünstig für die NQR-Spektroskopie.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Geräten und für finanzielle Unterstützung des einen von uns (F. R.).

¹ Zur Veröffentlichung eingereicht bei J. Physics.

² E. SCROCCO, Molecular Biophysics, Acad. Press, New York 1965. Ed.: B. PULLMAN, M. WEISSBLUTH.

³ G. A. BOWMAKER, private Mitteilung.

⁴ O. HASSEL u. H. HOPE, Acta Chem. Scand. **15**, 407 [1961].

⁵ Diplomarbeit R. BRÜGGMANN, Universität München 1972, Veröffentlichung an anderer Stelle in Vorbereitung.

⁶ R. S. MULLIKEN u. W. B. PERSON, Molecular Complexes, Wiley Intersciences, New York 1969.

⁷ R. S. MULLIKEN, J. Chim. Phys. **61**, 20 [1964].

⁸ S. ICHIBA et al., J. Chem. Phys. **54**, 1627 [1971].