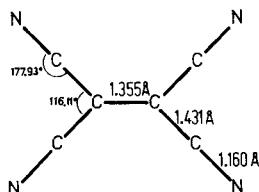


- Ausgleichsstörungen führen zu einem Verhalten, das dem des ungestörten Systems (= Ethylen) analog ist.
- [3] A. Roloff, Dissertation, Universität Bochum 1976; D. Reinehr, B. Hugelin, E. Troxler, DOS 2507007 (4. Sept. 1975), Ciba-Geigy AG, Basel (Schweiz).
 - [4] P. Heimbach, E. F. Nabbelefeld, A. Roloff, unveröffentlicht.
 - [5] Die Kurve wurde in Anlehnung an eine von J. Kluth und H. Schenkluhn entwickelte Methode (unveröffentlicht) bestimmt.
 - [6] Die extreme Reinigung der eingesetzten Schiffsschen Base ist also notwendig, wenn octadienylierte Schiffssche Basen vom Typ (3) oder (4) dargestellt werden sollen, da Spuren Wasser oder primärer Amine von der Darstellung her vorhanden und cokatalytisch wirksam sein können.
 - [7] Diese Wasserstoffübertragungsreaktionen sind wahrscheinlich sigmatrope Umlagerungen im Komplex und nicht Folgen von β -Eliminierungs- und -Additionsschritten.
 - [8] W. Brenner, P. Heimbach, G. Wilke, Justus Liebigs Ann. Chem. 727, 194 (1969); K.-J. Ploner, P. Heimbach, ibid. 1976, 54.

Vergleich berechneter und experimenteller Differenz-elektronendichten des Tetracyanethylen[**]

Von Hans-Lothar Hase, Karl-Wilhelm Schulte und Armin Schweig^[*]

Es wird angenommen^[1], daß Differenzelektronendichten^[2] im Bereich chemischer Bindungen mit einer Genauigkeit^[3] von $0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$ bestimmt werden können. Wir berichten über quanternchemische ab-initio-Ergebnisse, die diese Erwartung^[4] für das Standardbeispiel Tetracyanethylen (TCNE)^[5] zweifelhaft erscheinen lassen.



Hierzu wurden die statischen und dynamischen Differenzelektronendichten in „4–31 G“-Qualität berechnet^[6]. In Abbildung 1 sind Schnitte durch die so erhaltenen statischen (*stat*) und dynamischen (*dyn*) sowie durch die experimentellen (*exp*) Dichten [in der Molekülebene (*A*), senkrecht dazu durch die C=C- (*B*), C=C- (*C*) und C≡N-Bindungen (*D*)] gelegt. Wie die Darstellungen zeigen, ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Differenzdichten insgesamt überraschend gut. Teilweise erhebliche Diskrepanzen ($0.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ für C≡N und $0.4 \text{ e}/\text{\AA}^3$ für C=C) findet man jedoch bei den maximalen Differenzdichten in den Bindungen (Tabelle 1).

Die aufgrund der Beschränkung auf die unvollständige „4–31 G“-Basis zu erwartenden Abweichungen der berechneten Werte haben wir an der Modellverbindung Dicyan (NCCN) abgeschätzt. Für dieses Molekül ist die statische Differenzdichte in „nahe HF“-Qualität bekannt^[7]. Wie der Vergleich der zugehörigen dynamischen maximalen Differenzdichte in den Bindungen mit den entsprechenden „4–31 G“-Werten^[8] (Tabelle 2) zeigt, weichen beide Rechnungen um nicht mehr als 0.16 (C=C) oder $0.18 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (C≡N) voneinander ab. „4–31 G“-Rechnungen erweisen sich somit als überraschend zuverlässig für Differenzdichteberechnungen.

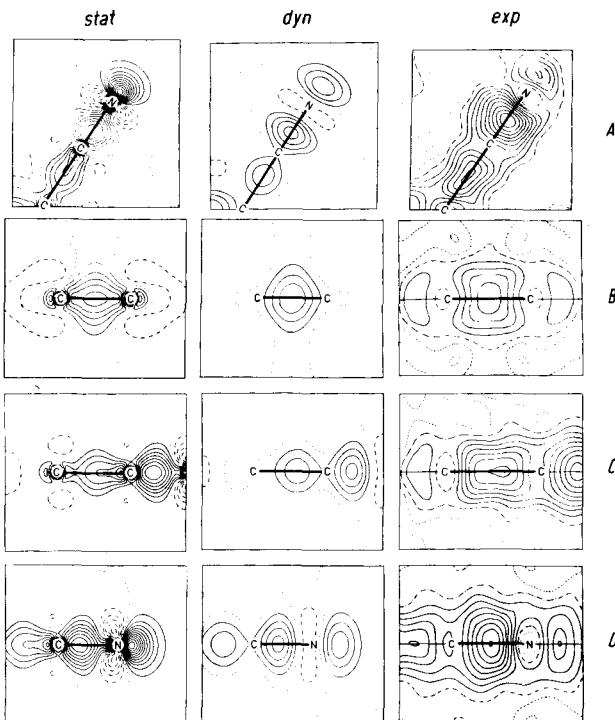


Abb. 1. Berechnete (.4–31 G“-Basis) statische (*stat*) und dynamische (*dyn*) sowie experimentelle (*exp*) Differenzelektronendichten in der Molekülebene (*A*) und senkrecht zur Molekülebene durch die C=C- (*B*), C=C- (*C*) und C≡N-Bindungen (*D*) von Tetracyanethylen (TCNE). Der Höhenlinienabstand beträgt in allen Fällen $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$; positive Linien (—), negative Linien (---), Nulllinie (···) berechnet und (—) gemessen.

Tabelle 1. Maxima in den Differenzdichten von Tetracyanethylen (TCNE).

| Differenzdichtetyp | Maxima in den Differenzdichten [$\text{e}/\text{\AA}^3$] | | | | |
|--------------------|--|---------------------|---------------------|-------------------------|-----|
| | $\text{C}\equiv\text{N}$ | $\text{C}=\text{C}$ | $\text{C}=\text{C}$ | Einsames Elektronenpaar | |
| 4–31 G | statisch | 0.7 | 0.5 | 0.6 | 1.1 |
| | dynamisch | 0.4 | 0.3 | 0.2 | 0.3 |
| experimentell | dynamisch | 0.9 | 0.4 | 0.6 | 0.4 |

Tabelle 2. Maxima in den Differenzdichten von Dicyan (NCCN).

| Differenzdichtetyp | Maxima in den Differenzdichten [$\text{e}/\text{\AA}^3$] | | | |
|---------------------|--|---------------------|-------------------------|------|
| | $\text{C}\equiv\text{N}$ | $\text{C}=\text{C}$ | Einsames Elektronenpaar | |
| DZ + P (nahe HF) | statisch | 1.0 | 0.6 | 1.1 |
| | dynamisch | 0.65 | 0.4 | 0.35 |
| 4–31 G | statisch | 0.8 | 0.4 | 1.1 |
| | dynamisch | 0.47 | 0.24 | 0.40 |

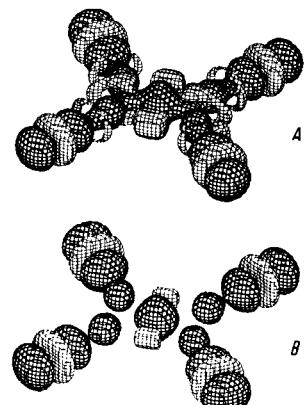


Abb. 2. Perspektivische Darstellung der dreidimensionalen statischen (A) und dynamischen (B) „4–31 G“-Differenzelektronendichten von Tetracyanethylen (TCNE) für die Werte $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (—) und $-0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (—).

[*] Prof. Dr. A. Schweig, Dr. H.-L. Hase, Dipl.-Chem. K.-W. Schulte
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
Auf den Lahnbergen, D-3550 Marburg

[**] 3. Mitteilung der Reihe „Vergleich gemessener und berechneter Elektronendichten“, Sonderforschungsbereich 127 („Kristallstruktur und Chemische Bindung“) der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Zum Teil vorgetragen bei der „Sagamore V“-Konferenz in Kiljava, Finnland (16.–20. August 1976). – 2. Mitteilung: H. Irngartinger, H.-L. Hase, K.-W. Schulte, A. Schweig, Angew. Chem. 89, 194 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 187 (1977).

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, daß die maximalen „4–31 G“-Bindungsdifferenzdichten der Tabelle 1 in den kritischen Bindungen C≡N und C—C um nicht mehr als 0.2 e/Å³ verfälscht sind. Demnach sind aber die entsprechenden experimentellen Dichten sehr wahrscheinlich fehlerhafter als angenommen (0.07 e/Å³). Die zu großen experimentellen Werte können möglicherweise mit fehlerhafter Skalierung erklärt werden^[8].

Unsere Befunde fordern dazu heraus, berechnete und experimentelle Differenzelektronendichten noch an einer Reihe weiterer Beispiele zu vergleichen, um ihre Genauigkeit besser auszuloten. Ein ermutigender Schritt in diese Richtung ist der hier erbrachte Nachweis der recht guten (wenn auch noch nicht optimalen) Qualität der mit vertretbarem Aufwand berechneten „4–31 G“-Differenzdichten. In Abbildung 2 sind diese Dichten (statisch und dynamisch) für TCNE perspektivisch^[9] wiedergegeben. Entsprechende Darstellungen von experimentellen Differenzdichten sind bisher in keinem Fall verwendet worden.

Eingegangen am 20. Januar 1977 [Z. 655a]

CAS-Registry-Nummern:
Tetracyanethylen: 670-54-2

- [1] P. Coppens, Acta Crystallogr. A 31, S218 (1975).
- [2] Die Differenzelektronendichte eines Moleküls ist definiert als Differenz zwischen der gesamten molekularen Elektronendichte und den überlagernden atomaren Dichten der Atome, die das betrachtete Molekül aufbauen.
- [3] Standardabweichung der Differenzelektronendichten infolge statistischer Meßehler (in den Struktur faktoren, den Orts- und Temperaturfaktoren der Atome und im Maßstabsfaktor). Systematische Fehler (durch Näherungskorrekturen der experimentellen Meßwerte oder durch Kristallkräfte) bleiben unberücksichtigt.
- [4] Für TCNE wurde eine etwas größere Standardabweichung (0.07 e/Å³) abgeschätzt [5].
- [5] P. Becker, P. Coppens, F. K. Ross, J. Am. Chem. Soc. 95, 7604 (1973).
- [6] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 54, 724 (1971). Die gesamte statische Elektronendichte wurde mit dem POLYATOM-Programmsystem (QCPE, Nr. 199) unter Zugrundelegen der experimentellen Geometrie [5] berechnet. Die atomaren Dichten wurden mit dem RHF-Programmteil bei gleicher Basis bestimmt. Zur Ermittlung der dynamischen Differenzelektronendichte nach H.-L. Hase, H. Reitz und A. Schweig, Chem. Phys. Lett. 39, 157 (1976), wurde eine orthorhombische Elementarzelle mit den Dimensionen a=8, b=9, c=5 Å konstruiert, in die gerade ein Molekül TCNE paßt, und es wurden die durch Neutronenbeugung erhaltenen Temperaturfaktoren [5] eingesetzt.
- [7] A. D. McLean, M. Yoshimine: Tables of Linear Molecule Wave Functions, IBM 1967; F. L. Hirshfeld, Acta Crystallogr. B 27, 769 (1971).
- [8] P. Coppens, Acta Crystallogr. B 30, 255 (1974). Nach dieser Methode werden die maximalen Bindungsdichten in NCCN senkrecht zu den Bindungen durch eine Gaußfunktion $\rho = A \exp(-\alpha r^2)$ dargestellt und anschließend in einfacher Weise „verschmiert“. Unsere „4–31 G“-Differenzdichten ergeben $A=0.8$, 0.4 und 1.1 e/Å³ und $\alpha=6.365$, 7.354 und 12.237 Å⁻² für C≡N, C—C und das einsame Elektronenpaar.
- [9] J. Radloff, Elektron. Rechenanl. 16, 18 (1974).

Eine ökonomische Basis für Differenzelektronendichte-berechnungen^[**]

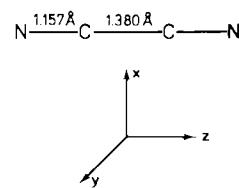
Von Hans-Lothar Hase und Armin Schweig^[*]

Experimentelle Differenzelektronendichten liegen schon für große, vielatomige Moleküle vor. Für solche Systeme sind RHF(Restricted Hartree-Fock)-Rechnungen bisher nicht möglich. Rechnungen mit drastisch beschränkten Basissätzen sind deshalb unvermeidbar. Wir schlagen hier eine solche Basis

[*] Prof. Dr. A. Schweig, Dr. H.-L. Hase
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
Auf den Lahnbergen, D-3550 Marburg

[**] 4. Mitteilung der Reihe „Vergleich gemessener und berechneter Elektronendichten“, Sonderforschungsbereich 127 („Kristallstruktur und Chemische Bindung“) der Deutschen Forschungsgemeinschaft. - 3. Mitteilung: [1].

vor, die für Dicyan zu Ergebnissen von „nahezu RHF“-Qualität führt und daher auch für Differenzdichterechnungen an großen Molekülen vielversprechend erscheint.



Wie ein Vergleich zeigte^[1], sind die „4–31 G“^[2]-Differenzdichten von Dicyan (NCCN) gemessen an den „nahezu RHF“-Dichten^[3] von überraschend guter Qualität. Es treten aber Abweichungen in den maximalen Bindungsdifferenzdichten (0.2 e/Å³) und in der detaillierten Form der Dichten (vgl. Abb. 1) auf. Zur Korrektur haben wir versuchsweise die „4–31 G“-Basis durch Zufügen von beschränkten Sätzen von Atom- oder Bindungspolarisationsfunktionen (im folgenden als AP bzw. BP abgekürzt) erweitert. Explizit wurden vier Basissätze getestet: STO-3G^[4] (A), 4–31 G (B), 4–31 G+AP [AP: sechs d-Funktionen an jedem Atom^[5]] (C) und 4–31 G+BP [BP: je eine s- und zwei p-Funktionen in der Mitte jeder Bindung^[5]] (D).

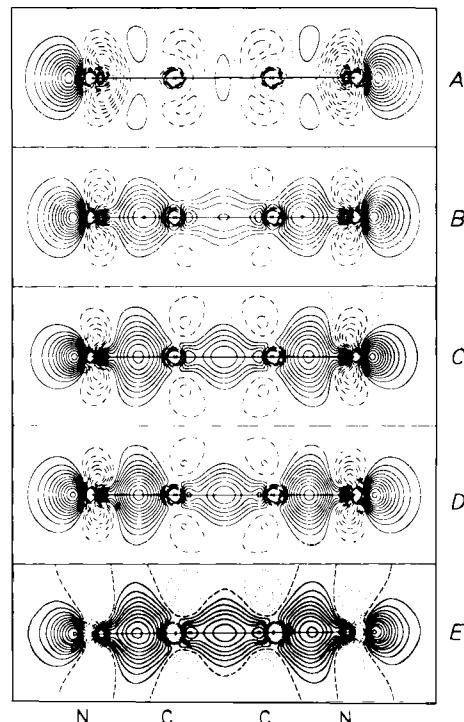


Abb. 1. Berechnete Differenzelektronendichten des Dicyans (NCCN) für fünf verschiedene Basissätze: STO-3G (A), 4–31G (B), 4–31G+AP (C), 4–31G+BP (D) und DZ+AP (E) [3]. Höhenlinien im Abstand von 0.1 e/Å³; positive Linien (—), negative Linien (--- für A bis D und ---- für E), Nulllinie (···· für A bis D und ····· für E).

Tabelle 1. Maxima in den Differenzdichten von Dicyan (NCCN).

| Basissätze | Maxima in den Differenzdichten [e/Å ³] | | |
|------------|--|-----|-------------------------|
| | C≡N | C—C | Einsames Elektronenpaar |
| A | STO-3G | 0.1 | 0.1 |
| B | 4–31G | 0.8 | 0.4 |
| C | 4–31G+AP | 0.9 | 0.5 |
| D | 4–31G+BP | 1.1 | 0.6 |
| E | DZ+AP | 1.0 | 0.6 |

In Abbildung 1 sind Schnitte durch die damit erhaltenen statischen Differenzelektronendichten A–D gelegt und zum