

# ANGEWANDTE CHEMIE

97. Jahrgang 1985

Heft 4

Seite 241-362

## Hochauflösende Röntgen-Strukturanalyse – eine experimentelle Methode zur Beschreibung chemischer Bindungen

Von Klaus Angermund, Karl Heinz Claus, Richard Goddard und Carl Krüger\*

*Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet*

Die Erhöhung der Meßgenauigkeit röntgenographischer Methoden führte über die Lokalisierung von Wasserstoff-Atomen hinaus zu Ergebnissen, die Aussagen über die Verteilung von Elektronen in Molekülen ermöglichen. An einigen organischen und Organometall-Verbindungen werden Methode, Probleme und Ergebnisse dieses Analysenverfahrens vorgestellt.

### 1. Einleitung

Die graphische Darstellung der Elektronendichteverteilung in Molekülen ist ein direkter, anschaulicher Zugang zum Verständnis der chemischen Bindung. Daher hat es in den letzten Jahren nicht an Versuchen gefehlt, die bei der Bildung der chemischen Bindung durch Umverteilung der Valenzelektronen stattfindenden Änderungen in der Elektronenverteilung<sup>[1]</sup> sowohl theoretisch<sup>[2]</sup> zu beschreiben als auch experimentell<sup>[3]</sup> zu bestimmen. Die zur Aufklärung von chemischen Strukturen angewendeten röntgenographischen Verfahren beruhen physikalisch auf der Wechselwirkung von Röntgen-Strahlen mit den Elektronen der im Kristallgitter fixierten Atome<sup>[4]</sup>. Das Beugungsbild steht daher in direktem Zusammenhang mit der Verteilung der Elektronen im Einkristall und so auch mit der Elektronendichteverteilung in den Molekülen.

Die folgenden Ausführungen sollen erläutern, in welcher Weise die Röntgen-Strukturanalyse abgewandelt wurde<sup>[6-9]</sup>, um eine höhere Auflösung<sup>[5]</sup> zu erlangen und so Elektronendichte in Molekülen sichtbar zu machen. Weiterhin soll an Beispielen aus der organischen und Organometall-Chemie ein Einblick in die derzeitigen Möglichkei-

ten und Grenzen dieses in der vorgestellten Form relativ neuen Analysenverfahrens gegeben werden, wobei der Schwerpunkt der Ausführungen auf einer kritischen Be- trachtung solcher Untersuchungen liegt.

### 2. Methodische Aspekte der hochauflösenden Röntgen-Strukturanalyse

Die als Ergebnis einer sorgfältig durchgeführten Röntgen-Strukturanalyse erhältliche Gesamtelektronendichte eines Moleküls ist, wie das Beispiel eines substituierten Anthracens<sup>[10]</sup> zeigt (Abb. 1), im Detail wenig anschaulich, da sie von kernnahen Elektronen geprägt ist; diese Elektronendichte enthält jedoch die gesamte physikalisch meßbare Information über die Bindungsverhältnisse im Molekül. Es bedarf daher eines speziellen Auswerteverfahrens, um diese Information entsprechend aufzubereiten und anschaulicher graphisch wiederzugeben. Hierzu wurde der Begriff der Elektronen-Deformationsdichte EDD<sup>[11]</sup> eingeführt. Man stellt hierbei nur die Elektronendichte dar, die sich durch Deformation der kugelsymmetrischen Ladungsverteilungen als Folge der Ausbildung chemischer Bindungen zwischen ursprünglich freien Atomen ergibt. Durch diese Deformation der Elektronendichte entsteht formal eine Auf trennung der verfügbaren Elektronen in Bindungselektronen und freie Elektronenpaare einerseits sowie Rumpfelektronen andererseits. Die kugelsymmetrischen Elektronenverteilungen freier Atome lassen sich

\* Prof. Dr. C. Krüger, Dipl.-Chem. K. Angermund, K. H. Claus,  
Dr. R. Goddard  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Röntgenlabor  
Postfach 011325, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

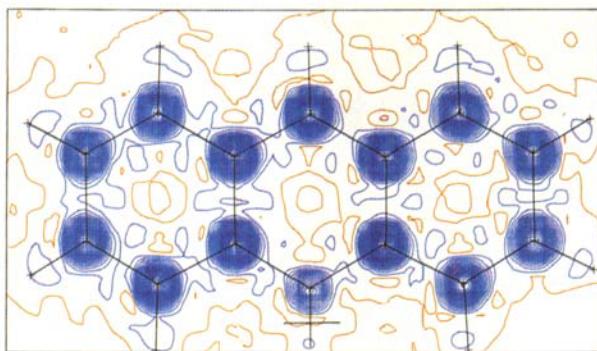


Abb. 1. Gesamtelektronendichte in 9-tert-Butylanthracen 1. In diesen wie in allen weiteren Abbildungen ist positive EDD blau konturiert und negative EDD rot. Die Null-Linie ist gelb.

rechnerisch genau ermitteln; sie dienen als Formfaktoren<sup>[12]</sup> in jeder Röntgen-Strukturanalyse zur Berechnung des Streuverhaltens von Molekülen. Nimmt man nun an, daß sich bei der Bildung von Molekülen freie Atome ohne Änderung ihrer Elektronendichteverteilung auf charakteristische Bindungslängen nähern, so ergibt sich ein idealisiertes Moleküllmodell, das als Promolekül<sup>[13]</sup> bezeichnet wird.

Abbildung 2 gibt die Elektronendichteverteilung eines solchen Promoleküles (Promoleküldichte) wieder. Aus der Differenz zwischen gefundener oder auch durch Rechnung ermittelte Gesamtelektronendichte, die den elektronischen Gleichgewichtszustand beschreibt, und der Promoleküldichte, die einem theoretischen, elektronischen Übergangszustand entspricht, erhält man die EDD. Eine positive Deformationsdichte an einer Stelle eines Moleküls bedeutet daher, daß gegenüber der Kombination freier, kugelförmiger Atome durch Ausbildung einer Bindung eine Ladungserhöhung eingetreten ist; negative Deformationsdichten ergeben sich folgerichtig an Stellen erniedrigter Elektronendichte.

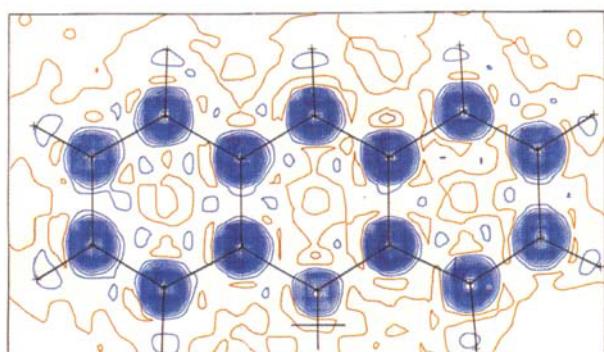


Abb. 2. Promoleküldichte in 1.

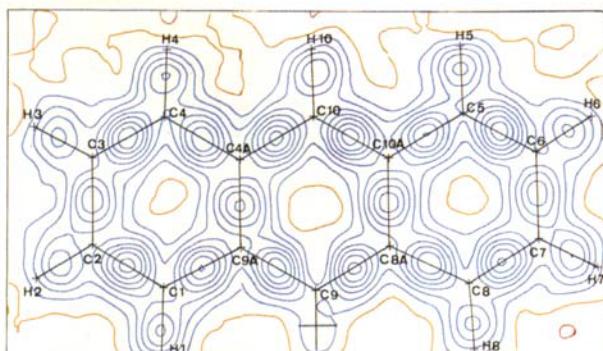


Abb. 3. Deformationsdichte in 1. Konturlinienabstand 0.1 e/Å³.

In Abbildung 3 ist die der Abbildung 1 entsprechende Deformationsdichte eines Anthracengerütes wiedergegeben. Zwischen allen gebundenen Atomen wird eine positive EDD gefunden. Aus zahlreichen sowohl gemessenen als auch berechneten EDDs unerschöpferlicher Verbindungen ist zu entnehmen, daß je nach Elementen oder Bindungstypen sowohl positive als auch negative Deformationsdichten zwischen gebundenen Atomen beobachtet werden.

Aus der Tatsache, daß in Bindungen mit elektronegativen Elementen keine positive EDD<sup>[14]</sup> gefunden wird, ist nicht zu schließen, daß hier keine gerichteten chemischen Bindungen vorliegen. Vielmehr ist das Auftreten negativer EDDs eine notwendige Folge der Unterschiede in der Valenzkonfigurationen zwischen den gebundenen und den freien Atomen. Dieser Sachverhalt läßt sich durch eine einfache Modellvorstellung qualitativ erklären. In Tabelle 1 sind die Elektronenkonfigurationen einiger Elemente in ihrer Form als freies und als orientiertes („gebundenes“) Atom wiedergegeben. Hierbei ist zu beachten, daß je nach Bindungstyp auch andere Konfigurationen möglich sind. Die in Tabelle 1 aufgeführten Besetzungen sind daher nur Beispiele.

Bei diesen Elementen nimmt man an, daß beim Übergang vom freien zu dem im Molekül gebundenen Atom eine Hybridisierung der Atome stattfindet. Dies hat zur Folge, daß Elektronendichte aus kernnahen Atomorbitalen in kernfernere Hybridorbitale verlagert wird. Die so entstehende EDD ist dabei um so höher, je höher der p-Anteil des Hybridorbitals ist; entsprechend ist für p-Orbitale die Abnahme an EDD in kernfernen Gebieten um so geringer, je mehr p-Anteil das Hybridorbital hat. Zusätzlich wird bei einigen elektronegativen Elementen (N, O, F) durch den Übergang vom kugelsymmetrischen freien zum gebundenen Atom die Elektronendichte zu freien Elektronenpaaren umverteilt. Die Summe der beschriebenen Vorgänge

Tabelle 1. Modellhafte Beschreibung der EDD einiger Hauptgruppenelemente am Ort der chemischen Bindung und am Ort des freien Elektronenpaares. Den angegebenen Elektronenverteilungen im orientierten Atom liegen folgende Moleküle bzw. Gruppen zugrunde: C: Ethan, N: Hydrazin, O: Wasserstoffperoxid, F: molekulares Fluor; P: PN, S: CS.

Element	freies Atom (A)	Elektronenverteilung orientiertes Atom (B) im Molekül	Differenzen (B-A) am Ort der Bindung		des freien Elektronenpaares
			des freien Elektronenpaares	des freien Elektronenpaares	
C	$1s^2 2s^2 p_x^{2/3} p_y^{2/3} p_z^{2/3}$	$1s^2 (sp^3)^1 (sp^3)^1 (sp^3)^1 (sp^3)^1$	+ 1/3	—	[15, 1b]
N	$1s^2 2s^2 p_x^1 p_y^1 p_z^1$	$1s^2 (sp^3)^1 (sp^3)^1 (sp^3)^1 (sp^3)^2$	0	+ 1	[16]
O	$1s^2 2s^2 p_x^{4/3} p_y^{4/3} p_z^{4/3}$	$1s^2 (sp^3)^1 (sp^3)^1 (sp^3)^2 (sp^3)^2$	- 1/3	+ 2/3	[17, 14a]
F	$1s^2 2s^2 p_x^{5/3} p_y^{5/3} p_z^{5/3}$	$1s^2 s^2 p_x^1 p_y^1 p_z^2$	- 2/3	+ 1/3	[18]
P	$1s^2 2s^2 p_x^6 s^2 p_y^1 p_z^1$	$1s^2 s^2 p_x^6 s^2 p_y^1 p_z^1$	0	0	[19]
S	$1s^2 2s^2 p_x^6 s^2 p_y^{4/3} p_z^{4/3}$	$1s^2 s^2 p_x^6 s^2 p_y^1 p_z^1$	- 1/3	+ 2/3	[19]

spiegelt sich in der EDD wider. Durch Differenzbildung zwischen der Besetzung eines p-Orbitals im freien Atom und der eines daraus entstehenden Orbitals im orientierten Atom lässt sich die EDD am Ort der Bindung und am Ort des freien Elektronenpaares abschätzen.

Ein Vergleich der so erhaltenen Ergebnisse mit gemessenen sowie berechneten Deformationsdichten zeigt, daß in der Regel sowohl das richtige Vorzeichen der EDD als auch eine grobe Abschätzung ihrer relativen Höhe erhalten werden kann. Modelle dieser Art ermöglichen umgekehrt auch, aus ermittelten EDDs Aussagen über die Elektronenkonfigurationen der gebundenen Atome zu treffen. Nach Tabelle 1 ergibt sich somit für C–C-Bindungen eine positive Deformationsdichte, während die EDD von N–N-, O–O- und F–F-Bindungen stetig abnimmt. Bei heteronuclearen Bindungen (etwa C–F) ist der Beitrag des elektronegativeren Elementes für die Verteilung der Gesamtelektronendichte und damit der EDD bestimend. So erklären sich die beobachteten EDDs, die für Bindungen unter Beteiligung von Stickstoff schwach positiv sind und bis zur C–F-Bindung hin deutlich negativ werden.

Berechnete Deformationsdichten von Gruppen mit Elementen der dritten Periode des Periodensystems (z. B. PN oder CS)<sup>[19]</sup> zeigen, daß deren Bindungen im Mittel niedrigere EDDs aufweisen als die entsprechender Verbindungen aus leichteren Elementen der gleichen Gruppe. Geht man davon aus, daß es bei den genannten Beispielen zu keiner nennenswerten Hybridisierung dieser Elemente kommt<sup>[20]</sup>, so lassen sich diese EDDs mit dem vorgestellten Modell verstehen.

Weitergehende Voraussagen oder Deutungen der räumlichen Anordnung der EDD besonders in polaren Bindungen und in der Nähe von Übergangsmetallkernen machen die Einführung zusätzlicher Parameter wie Elektronegativität und Orbitalsymmetrie erforderlich. Daraus folgt für die Auswertung von Deformationsdichtebestimmungen, daß die Höhe der EDD in Bindungen unterschiedlicher Elemente untereinander nicht vergleichbar und entsprechende Schlußfolgerungen unzulässig sind. So wie man die Länge einer C–C-Bindung nicht mit der einer C–F-Bindung vergleichen kann, so wenig sind die entsprechenden EDDs vergleichbar. Unter Beachtung dieser Aspekte führt die genaue Analyse der Deformationsdichte zu einer guten Beschreibung der elektronischen Verhältnisse in einem Molekül, das sich einerseits bei einer experimentell ermittelten EDD im energiearmen Zustand der Einbettung im Kristallgitter befindet, andererseits bei der Interpretation von berechneten Ergebnissen als isoliertes Molekül betrachtet wird.

### 3. Experimentelle Aspekte der hochauflösenden Röntgen-Strukturanalyse

Im Verlauf jeder Röntgen-Strukturanalyse wird ein primär aus den Messungen abgeleitetes Strukturmodell über sein berechnetes Beugungsbild dem gemessenen Beugungsbild optimal angepaßt. Jedes auf diese Weise optimierte Modell unterscheidet sich, nicht zuletzt aus den bereits aufgeführten Gründen, in seiner Elektronendichteverteilung von der Gesamtelektronendichtevertteilung, die aus

den gemessenen Strukturamplituden und den zugehörigen Phasen berechenbar ist. Die sich aus den Differenzen ableitende Elektronendichte bezeichnet man allgemein als Restelektronendichte. Aus ihrer dreidimensionalen Verteilung lassen sich unter günstigen Umständen bereits Schlüsse auf die Elektronenverteilungen in Molekülen ziehen<sup>[21]</sup>.

Im Verlauf der Strukturverfeinerung werden jedoch durch den Einfluß der Bindungselektronen verfälschte Lagen der Atomschwerpunkte erhalten, wie besonders deutlich ein Vergleich der aus Röntgen- und Neutronendaten abgeleiteten mittleren C–H-Bindungslängen (0.95 bzw. 1.08 Å) zeigt. Eine exaktere Bestimmung der Atomschwerpunktspositionen ist mit Hilfe zweier Methoden möglich: Beim ersten Verfahren werden die genauen Atomlagen aus Neutronen-Beugungsexperimenten abgeleitet. Dies erfordert einen erheblichen experimentellen Aufwand und in der Regel größere Einkristalle als beim Röntgen-Experiment. Da die Elektronenverteilung nur durch eine zusätzliche Röntgen-Strukturanalyse zugänglich ist, entstehen Probleme bei der Angleichung der unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Ergebnisse. Beim zweiten Verfahren werden Atomschwerpunktspositionen allein aus Röntgen-Daten abgeleitet, wobei die Unterschiede zwischen dem Streuverhalten der Rumpf- und der Valenzelektronen ausgenutzt werden. Von Nachteil ist, daß die exakte Positionsbestimmung der leichteren Elemente im Molekül neben schweren Atomen in der Regel ungenauer ist als bei dem Neutronen-Beugungsexperiment. Für das erstere Verfahren<sup>[22]</sup> hat sich die Bezeichnung X–N-Methode<sup>[23–27]</sup> eingebürgert, das zweite wird als X–X-Methode<sup>[28]</sup> bezeichnet. Mit beiden Verfahren sind jedoch zur Zeit EDD-Bestimmungen an Verbindungen, die in azentrischen Raumgruppen kristallisieren, nur unter großen Schwierigkeiten möglich<sup>[29]</sup>.

Das Ziel einer hochauflösenden Strukturanalyse muß also sein, nicht eine möglichst geringe Restelektronendichte zu erhalten, sondern durch Ermittlung von exakten Atomschwerpunktspositionen und Optimierung aller experimentellen Parameter zu einer interpretierbaren Elektronendichtevertteilung zu gelangen. Somit ergibt sich, daß nicht mehr allein die bisher üblichen Qualitätskriterien einer Strukturanalyse, wie Standardabweichungen der Atomparameter und daraus abgeleitete Größen, ein Maß für die Genauigkeit einer derartigen Analyse sind, sondern daß vielmehr zusätzlich Vergleiche mit theoretischen Rechnungen oder mit hochauflösenden Strukturanalysen chemisch ähnlicher Verbindungen zur Beurteilung herangezogen werden müssen.

Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, ist der experimentelle und rechnerische Aufwand einer hochauflösenden Analyse um ein Vielfaches höher als der einer normalen Strukturanalyse. So werden zur Ausschaltung einiger gerätebedingter Meßfehler und als Basis für eine statistische Auswertung der Meßdaten symmetrieequivalente Reflexe gemessen und die Intensität der Reflexe unter verschiedenen, aber äquivalenten Meßbedingungen mehrmals bestimmt. Dadurch können auch eventuell auftretende Doppelreflexe erkannt und entsprechend berücksichtigt werden. Zur Erhöhung der Auflösung bedarf es ferner einer möglichst niedrigen Meßtemperatur, da die thermische Bewegung der Atome die beobachtbaren Effekte verschleiert.

ern kann. In den nachfolgend beschriebenen Experimenten hat sich als Meßtemperatur am Kristall<sup>[30,31]</sup> 100 K bewährt, die durch einen konstanten Kaltstickstoffstrom erzielt wird. Diese Temperatur muß innerhalb geringer Schwankungen ( $\pm 0.5$  K) über einige Wochen am Diffraktometer ohne Vereisung des Kristalles konstant gehalten werden<sup>[31]</sup>. In einigen Fällen kann durch Einbindung der Moleküle in ein starres Kristallgitter, etwa durch Wasserstoffbrücken, ein Effekt erzielt werden, der der Erniedrigung der Meßtemperatur äquivalent ist. In diesen Fällen lassen sich bereits Deformationsdichten aus Messungen bei Raumtemperatur erhalten<sup>[32]</sup>. Unter allen Bedingungen muß der Einkristall von außergewöhnlich guter Beschaffenheit sein. Zur Korrektur von Absorptionseffekten ist es notwendig, sämtliche begrenzenden Flächen nicht nur zu indizieren, sondern auch zu vermessen. Sollte es sich als nötig erweisen, die Substanz in einer Kapillare unter Inertgas zu untersuchen, so ist die Absorption des Glases unbedingt zu berücksichtigen<sup>[33]</sup>. Weitere experimentelle Maßnahmen ergeben sich aus den Vorschlägen des „Committee on Criteria for Publication of Charge Density Studies“<sup>[34]</sup>.

Das Gesagte macht deutlich, daß Bestimmungen von Deformationsdichten zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht als Routineuntersuchungen betrachtet werden können.

## 4. Deformationsdichte-Bestimmungen

### 4.1. EDDs organischer Verbindungen

Einige der in Abschnitt 3 angesprochenen experimentellen Schwierigkeiten bei EDD-Bestimmungen von niedermolekularen Verbindungen reduzieren sich erheblich bei Abwesenheit schwerer Elemente. Organische Verbindungen eignen sich daher besonders gut zur Kontrolle methodischer Weiterentwicklungen, weshalb auch das Oxalsäure-Projekt<sup>[35]</sup> auf dieser Basis initiiert wurde. Uns bot sich für eine weitere vergleichende Untersuchung<sup>[10]</sup> 9-*tert*-Butylanthracen **1**<sup>[36]</sup> und sein Valenzisomer 9-*tert*-Butyl-9,10-dewaranthracen **2**<sup>[37]</sup> an. Strukturanalysen unter normalen Bedingungen hatten ergeben, daß keine Fehlordnungen in Molekülteilen vorliegen und alle Wasserstoffpositionen eindeutig lokalisiert werden können. Beides sind, neben anderen, wichtige Kriterien zur Beurteilung der Kristallqualität und würden im umgekehrten Fall in der Regel eine EDD-Bestimmung stark erschweren.

Abbildung 4 zeigt die Deformationsdichte von **2** in vergleichbarer Orientierung wie die EDD von **1** (Abb. 3, Abschnitt 2). Bei **1** findet man, wie zu erwarten, zwischen sämtlichen gebundenen Atomen auf den Kernverbindungslien Maxima der Deformationsdichte. Eine quantitative Auswertung der Höhenlinien ergab (Abb. 5), daß die gefundene EDD direkt proportional zu semiempirisch berechneten Bindungsparametern, wie der allgemeinen Bindungsordnung (berechnet mit HMO-Methoden für idealisiertes, unsubstituiertes Anthracen<sup>[38]</sup>) und der Überlappungspopulation (berechnet mit Extended-Hückel-Methoden für idealisiertes 9-*tert*-Butylanthracen<sup>[39]</sup>) ist. Abweichungen von der beobachteten Proportionalität zeigen sich nur im mittleren Ring des Anthracengerüstes. Dieser ist je-

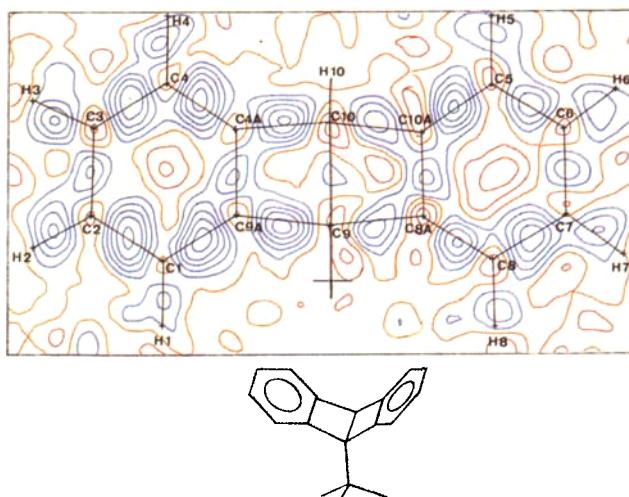


Abb. 4. Deformationsdichte in **2**. Konturlinienabstand 0.1 e/Å<sup>3</sup>.

doch, entgegen den Voraussetzungen der Rechnungen, nicht eben, sondern weist einen Faltungswinkel von 166.2° auf, der auf die sterischen Wechselwirkungen des in den Rechnungen nicht oder nur idealisiert berücksichtigten Substituenten in 9-Position zurückzuführen ist.

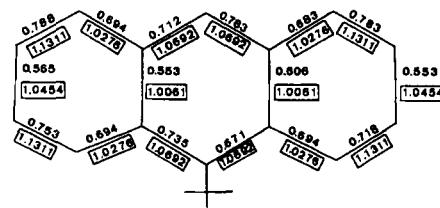


Abb. 5. Vergleich der in den C-C-Bindungen experimentell gefundenen EDD [e/Å<sup>3</sup>] mit der Überlappungspopulation (Kasten), berechnet für idealisiertes **1** mit Extended-Hückel-Methoden.

Im Unterschied zu **1** hat das Dewar-Isomer **2** im gesamten „Dewarbenzol“-System gebogene Bindungen, bei denen die Maxima der Deformationsdichte nicht auf den Kernverbindungslien der gebundenen Atome liegen, sondern um etwa 0.2 Å nach außen verschoben sind<sup>[21,40]</sup>. Zudem ist der Schwerpunkt der Elektronendichte deutlich zu den Brückenkopf-Atomen hin verlagert, wie es auch in Bindungen mit Elementen unterschiedlicher Elektronegativität beobachtet wird. Die Dewar-Bindung (C9–C10 1.623(2) Å) ist ebenfalls stark gebogen, wie Schnitte (Abb. 6) durch diese Bindung zeigen. Ihrer Länge und ihrer EDD entsprechend ist diese zentrale Bindung die schwächste im Gerüst. Zudem scheint, wie aus Abbildung 6 links ersichtlich ist, eine zusätzliche Wechselwirkung der Dewar-Bindung sowohl mit der Bindung C9–C11 als auch mit C10–H10 zu bestehen. Der Faltungswinkel entlang C9–C10 beträgt 113°.

Die in Abbildung 6 wiedergegebenen Deformationsdichten lassen sich durch ab-initio-Rechnungen<sup>[41]</sup> an einer Modellsubstanz (1-Methyl-1,4-dewarbenzol) reproduzieren. Die entsprechenden Schnitte sind zum Vergleich in Abbildung 7 dargestellt. Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen, die zu einem Vergleich mit experimentellen Er-

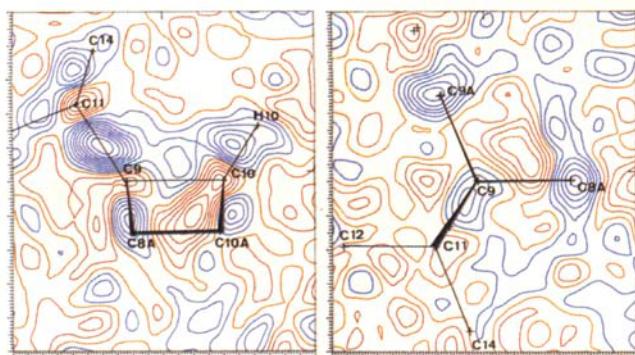


Abb. 6. Links: Längsschnitt durch die Dewar-Bindung C9–C10 in 2. Konturlinienabstand 0.05 e/Å<sup>3</sup>. Die Atome C9, C10, C11 und H10 liegen in der Bildebene. Rechts: Querschnitt durch die Dewar-Bindung. Die dargestellte Ebene läuft durch den Mittelpunkt der Bindung C9–C10. Konturlinienabstand 0.05 e/Å<sup>3</sup>.

gebnissen herangezogen werden sollen, müssen hohen Anforderungen hinsichtlich ihrer Genauigkeit genügen. Wie Vergleiche zeigen<sup>[42]</sup>, ist es notwendig, einen großen Satz von Startfunktionen auf zumindest Doppel- $\zeta$ -Basis zu verwenden. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind daher solche ab-initio-Rechnungen mit vertretbarem Aufwand nur für einen beschränkten Kreis von Verbindungen möglich<sup>[2]</sup>.

Gleichwohl erweist sich ein Vergleich mit berechneten Ergebnissen auch zum Erkennen der Auswirkungen inter-

molekularer Wechselwirkungen auf die EDD von Molekülen, die im Kristallgitter fixiert sind, als nützlich, da diese Wechselwirkungen bei ab-initio-Rechnungen üblicherweise nicht berücksichtigt werden. Als ein Beispiel für den Einfluß intermolekularer Wechselwirkungen im Kristallgitter auf die EDD von Molekülen sei die Analyse von 1,2,3-Triazin 3<sup>[43,44]</sup> angeführt. Abbildung 8 zeigt experimentell ermittelte und von ab-initio-Rechnungen<sup>[45]</sup> abgeleitete Deformationsdichten des Triazins. Die in Abbildung 8 Mitte und rechts dargestellten Deformationsdichten sind exakt spiegelsymmetrisch, wobei die Symmetrieebene durch C2 und N2 verläuft. Diese Symmetrie spiegelt sich auch weitgehend in den gefundenen Bindungslängen wider (Abb. 9). Nach kristallographischen Kriterien liegt

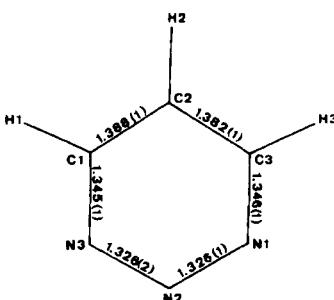


Abb. 9. Bindungslängen in 3 (Å). Standardabweichungen in Klammern.

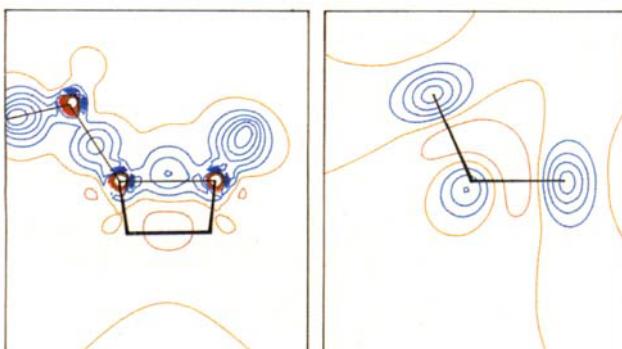


Abb. 7. Links: Längsschnitt durch die Dewar-Bindung in 1-Methyl-1,4-dewarbenzol. Orientierung entsprechend Abbildung 6 links. Ab-initio-SCF-Rechnung. Doppel- $\zeta$ -Basis. Konturintervall: 0.1 e/Å<sup>3</sup>. Rechts: Querschnitt durch die Dewar-Bindung in 1-Methyl-1,4-dewarbenzol. Orientierung entsprechend Abbildung 6 rechts. Ab-initio-SCF-Rechnung. Doppel- $\zeta$ -Basis. Konturintervall: 0.1 e/Å<sup>3</sup>.

jedoch, zumindest im Kristall, ein asymmetrisches Molekül vor. Dies wird auch in der experimentell ermittelten Deformationsdichte (Abb. 8 links) deutlich. Hier sind im Gegensatz zu Abbildung 8 rechts die EDDs in den Bindungen C1–H1 und C3–H3 unterschiedlich hoch; die freien Elektronenpaare an N1 und N3 sind unterschiedlich prominent und in ihrer räumlichen Ausdehnung verzerrt.

Eine Packungsanalyse der Moleküle im Kristall zeigt, daß ähnlich wie in 1,3,5-Triazin<sup>[46]</sup> eine Stapelung von Ebenen vorliegt, in denen Triazinmoleküle durch relativ lange C–H $\cdots$ N-Brücken verknüpft sind. Die Ebenen werden untereinander sowohl durch C–H $\cdots$ N-Brücken als auch durch  $\pi$ – $\pi$ -Bindungswechselwirkungen<sup>[47]</sup> zusammengehalten (Abb. 10). Man erkennt, daß die beschriebenen intermolekularen Wechselwirkungen gerade über die Molekülteile verlaufen, deren experimentell bestimmte

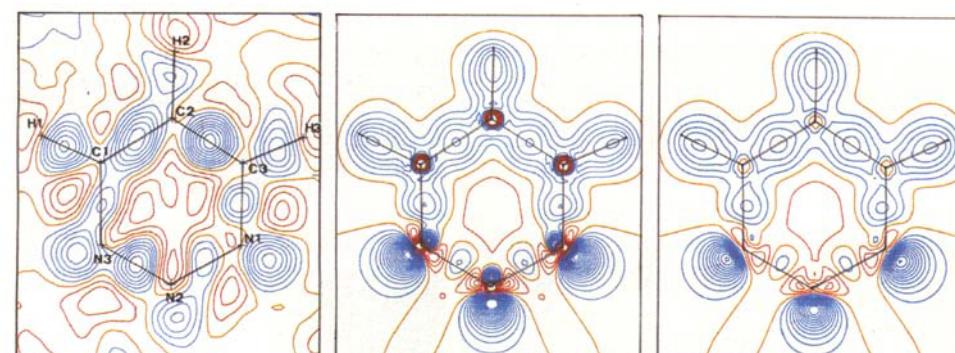


Abb. 8. EDD in 3 (Ausgleichsebene durch alle N- und C-Atome). Konturintervall: 0.1 e/Å<sup>3</sup>. Links: Experimentell bestimmte EDD. Mitte: Berechnete statische EDD (ohne Berücksichtigung der thermischen Bewegung). Ab-initio-SCF-Rechnung, Doppel- $\zeta$ -Basis. Rechts: Berechnete dynamische EDD (unter Einbeziehung der thermischen Bewegung). Ab-initio-SCF-Rechnung, Doppel- $\zeta$ -Basis.

Deformationsdichte die größten Unterschiede zu der des berechneten, freien Moleküls aufweist.

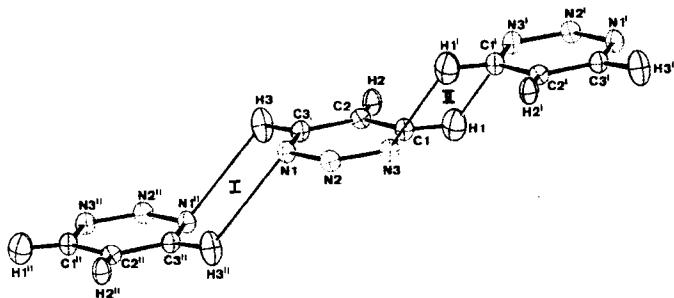


Abb. 10. Wechselwirkungen zwischen einzelnen Schichten im kristallinen 3. I und II kennzeichnen die beiden kristallographisch unabhängigen, jedoch chemisch äquivalenten C—H $\cdots$ N-Brücken. Jede Ebene ist durch ein Triazinmolekül repräsentiert.

Abbildung 11 zeigt die Deformationsdichte im intermolekularen Bereich dieser Wechselwirkungen. Die freien Elektronenpaare von N1 und N3 sind deutlich auf H3'' bzw. H1' der Nachbarmoleküle ausgerichtet. Der Nachweis dieser Effekte liegt, entsprechend ihrer Natur als energiearme intermolekulare Wechselwirkungen, an der gegenwärtigen experimentellen Grenze der Methode. Im vorliegenden Fall läßt sich der experimentelle Fehler jedoch abschätzen. Beide intermolekulare Wechselwirkungen finden zwar in einer voneinander symmetrieunabhängigen, jedoch von der Atomanordnung her und daher auch chemisch äquivalenten Umgebung statt (Abb. 11). Da unwahrscheinlich ist, daß sich experimentell bedingte Ungenauigkeiten in unabhängigen Gebieten gleichartig äußern, demonstriert die gute Übereinstimmung aller wichtigen in Abbildung 11 links und rechts gezeigten Details, daß es sich hierbei nicht um Auswirkungen experimenteller Fehler handelt.

Die üblicherweise verwendeten zweidimensionalen Schnitte sind zur Auffindung und Wiedergabe der in der Regel dreidimensionalen intermolekularen Wechselwirkungen und ihres Einflusses auf die intramolekulare EDD nur beschränkt geeignet. Durch eine räumliche Darstellung<sup>[48]</sup> kann besonders anschaulich der Einfluß von Packungseffekten auf die intramolekulare EDD herausgestellt werden (Abb. 12 links und Mitte), zumal die hierbei verwendete neuartige Technik der Wiedergabe eine gleichzeitige überlagernde Darstellung mehrerer EDDs in einem

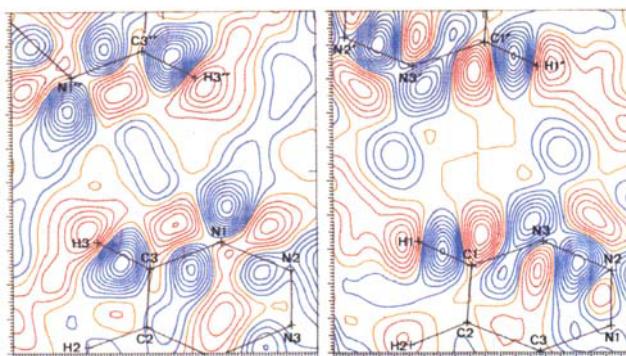


Abb. 11. Intermolekulare EDD im kristallinen 3 entsprechend Abbildung 10. Links: I: Ebene durch N1, H3, N1'', H3''. Rechts: II: Ebene durch N3, H1, N3', H1'.

Bild ermöglicht (Abb. 12 rechts). In Abbildung 12 rechts fallen besonders die Unterschiede in den Regionen der freien Elektronenpaare bedingt durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken auf.

Diese bei der Untersuchung der EDD von 1,2,3-Triazin gemachten Beobachtungen stehen im Widerspruch zu theoretischen Betrachtungen, die besagen, daß intermolekulare Wechselwirkungen mit geringerer Wahrscheinlichkeit beobachtet werden können<sup>[2a, 49, 50]</sup>. Zur Klärung dieses Sachverhaltes sind jedoch weitere Experimente notwendig. Auch bei Untersuchungen von Organometall-Verbindungen erhielten wir bereits Hinweise auf den Einfluß von Packungseffekten auf die EDD der Moleküle im Kristallverband. So war bei substituierten Carbonylmetall-Komplexen eine Polarisierung der freien Elektronenpaare an den Carbonylgruppen in Richtung auf den nächsten Nachbarn zu beobachten<sup>[51]</sup>. Die angeführten Unterschiede zwischen Experiment und Rechnung zeigen, daß intermolekulare Wechselwirkungen auch in den Fällen bei der Interpretation einer hochauflösenden Strukturanalyse Beachtung geschenkt werden muß, in denen ein Einfluß auf die Bindungsparameter, dem Ergebnis einer normalen Röntgen-Strukturanalyse, noch nicht festzustellen ist.

#### 4.2. EDDs von Organometall-Verbindungen

Bei Organometall-Verbindungen treten zahlreiche zusätzliche experimentelle Schwierigkeiten auf. So führt die hohe Elektronenzahl der Metalle zu einem relativ geringen Beitrag der leichteren Atome zur Gesamtstreuung des Mo-

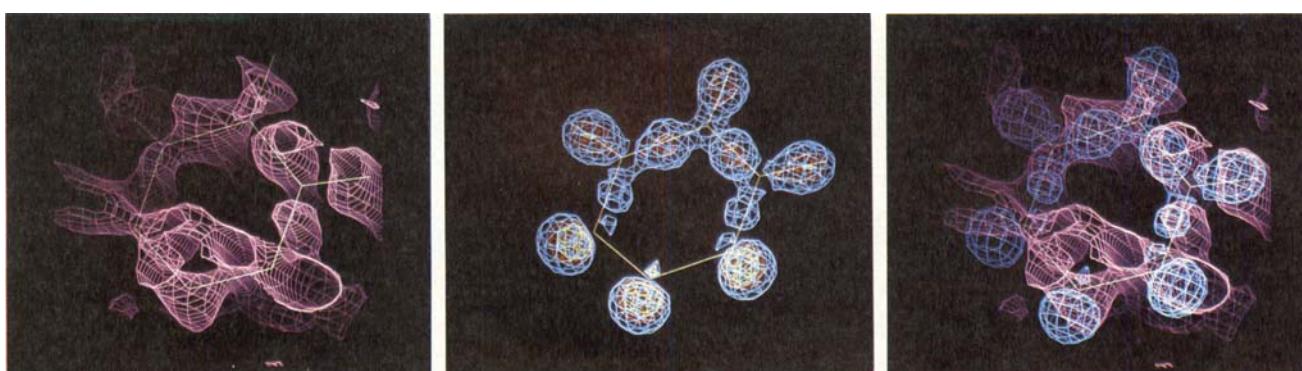


Abb. 12. Dreidimensionale Darstellung der EDD in 3. Konturlinienabstand 0.2 e/ $\text{\AA}^3$ . Links: Experimentell bestimmte EDD. Mitte: Berechnete EDD, wie Abbildung 8. Rechts: Überlagerung der experimentell bestimmten und berechneten EDD.

leküs. Dies ist eine der Ursachen für die bereits erwähnte erschwerte Positionsbestimmung der leichteren Atome nach der X-X-Methode. Zudem gewinnen mit schwerer werdenden Metallatomen physikalische Effekte wie Absorption, anomale Dispersion und thermisch diffuse Streuung von Röntgen-Strahlung zunehmende Bedeutung, so daß eine entsprechende Korrektur der Meßdaten notwendig wird. Nicht hinreichend korrigierte Daten können ungenaue EDD-Verteilungen ergeben, die nur noch beschränkt aussagefähig sind.

Um Fehler weitgehend zu vermeiden, haben wir unsere Untersuchungen anfänglich auf Organometall-Verbindungen mit Metallen der 4. Periode (3d-Elemente) beschränkt. Ausgehend von den bereits beschriebenen Untersuchungen organischer Verbindungen und von Oxalsäure 4 (Oxalsäure-Projekt<sup>[35]</sup>), die die Anwendbarkeit sowohl der experimentellen als auch der rechnerischen Verfahren auf chemische Probleme zeigten, wurde anhand von  $\mu$ -Octatetraenylbis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)chrom 5 eine Optimierung der Korrekturverfahren durchgeführt. Hierzu wurden mehrfache Datensätze von vier unterschiedlich großen Kristallen gemessen, wobei die Proben zudem aus verschiedenen Lösungsmitteln zur Kristallisation gebracht worden waren. Wir erhielten aus diesen Datensätzen vier EDD-Verteilungen, die sich geringfügig in ihren Absolutwerten (der Anzahl der Höhenlinien) unterschieden, jedoch in ihrem sonstigen Erscheinungsbild äquivalent waren<sup>[55]</sup>. Hiermit konnte gezeigt werden, daß die räumliche Verteilung der EDD in Organometall-Verbindungen trotz der notwendigen, unterschiedlich starken Korrekturen genügend genau ermittelt werden kann, um interpretiert zu werden. Die Messungen an mehreren Kristallen verursachen einen gegenüber den EDD-Bestimmungen organischer Moleküle erheblichen experimentellen und rechnerischen Mehraufwand.

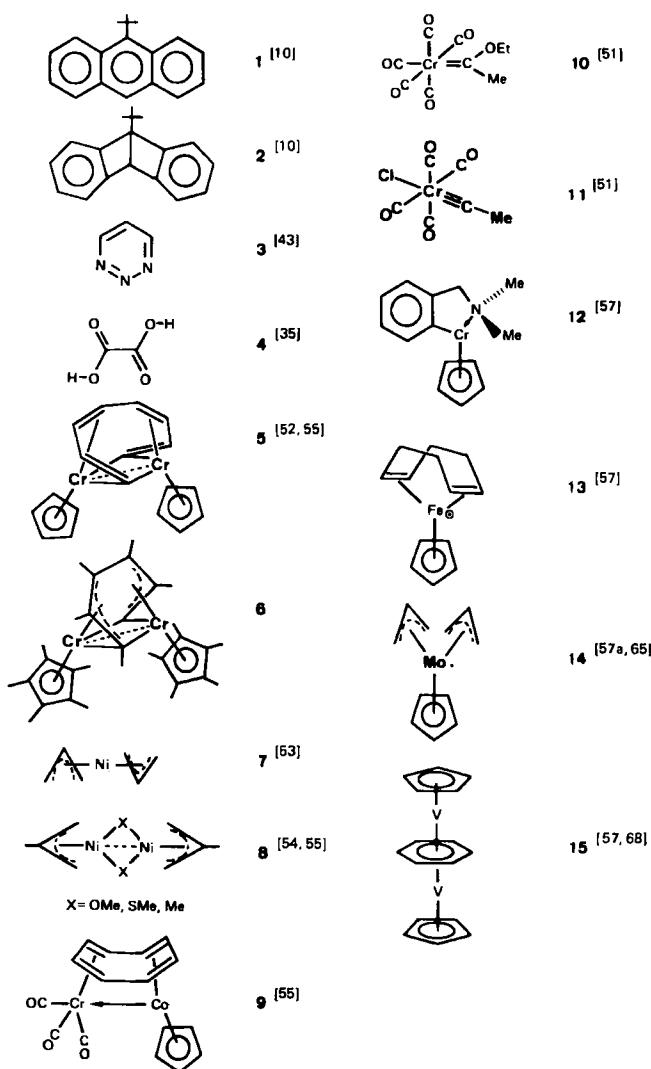
Wir stellten daher ein Konzept auf, das eine Überprüfung der Ergebnisse von Messungen an nur einem Kristall ermöglicht. Ein Vergleich mit Ergebnissen von ab-initio-Rechnungen, wie bei den in Abschnitt 4.1 beschriebenen organischen Verbindungen, ist aufgrund des höheren Rechenaufwandes für elektronenreiche Moleküle nicht in jedem Falle durchführbar. Nach den folgenden drei Kriterien sollte jedoch auch bei nur einmal bestimter EDD-Verteilung die Genauigkeit abgeschätzt werden können:

1) Unterschiedliche Organometall-Verbindungen, mit gleicher Elektronenkonfiguration der Metalle, sollten vergleichbare EDD-Verteilungen am Metall aufweisen.

2) Entsprechendes gilt für chemisch gleiche Molekülfragmente in unterschiedlichen Organometall-Verbindungen („innerer Standard“). Hierbei wird vorausgesetzt, daß die EDD von Molekülteilen durch vorausgegangene Untersuchungen bereits bekannt ist. Ein Vergleich zwischen diesen aus verschiedenen Untersuchungen resultierenden EDDs des gleichen Molekülteiles kann zur Beurteilung herangezogen werden.

3) Man kann auch die EDDs chemisch äquivalenter, aber kristallographisch unabhängiger Molekülteile vergleichen. Durch eine nicht-kristallographische Symmetrie in einem Molekül können auch bei fehlendem Vergleichsmaterial die experimentellen Ungenauigkeiten (vgl. intermolekulare EDD in 1,2,3-Triazin, Abschnitt 4.1) abgeschätzt werden.

Dieses Konzept bestimmt die Auswahl der von uns untersuchten Organometall-Verbindungen.



Neben EDD-Bestimmungen an einkernigen Übergangsmetallkomplexen (z. B. 7) wurde auch eine Reihe von Untersuchungen an zweikernigen Komplexen (z. B. 8 und 9) durchgeführt; hinter diesen steht die Frage nach der EDD-Verteilung in Metall-Metall-Bindungen. In diese Untersuchungen reihen sich auch die EDD-Bestimmungen der Verbindungen 5<sup>[55]</sup> und 6<sup>[56]</sup> ein. Im zweikernigen Komplex 5 sind vier Maxima der EDD um die beiden symmetrieunabhängigen Chrom-Atome kleeblattartig im Abstand von 0.7–0.8 Å angeordnet. Annähernd senkrecht zu diesen Maxima befinden sich in einem ähnlichen Abstand zum Chrom-Atom zwei EDD-Minima. Insgesamt ergibt sich so ein verzerrtes Oktaeder um beide Metallatome, wobei die Minima annähernd auf der Cr–Cr-Achse liegen (Abb. 13).

Im Komplex 6 fanden wir um die symmetriäquivalenten Chrom-Atome eine kleeblattartige Anordnung von EDD-Minima und senkrecht zu ihnen zwei EDD-Maxima (Abb. 14), eine im Vergleich zu 5 umgekehrte Anordnung. Da in 5 die beiden chemisch äquivalenten, aber kristallographisch unabhängigen Molekülteile vergleichbare EDD-Verteilungen ergeben (Abb. 13), und zusätzlich in beiden Verbindungen der Cyclopentadienyl-Ring eine vergleich-

bare und zudem bekannte Verteilung der EDD aufweist, muß die Existenz von EDD-Minima entlang der Cr–Cr-Achse als erwiesen angesehen werden. Zur weiteren Interpretation, besonders hinsichtlich der Bindungsverhältnisse, sind jedoch weitere vergleichende Untersuchungen und Rechnungen notwendig.

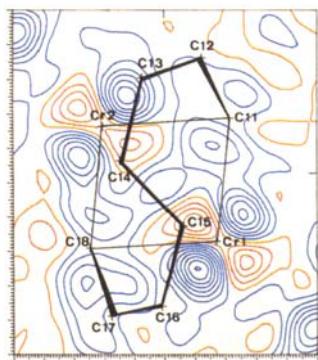


Abb. 13. Experimentell bestimmte EDD in der Metall-Metall-Bindung von 5. Ebene durch Cr1, Cr2 und C11. Konturintervall:  $0.1 \text{ e/Å}^3$ .

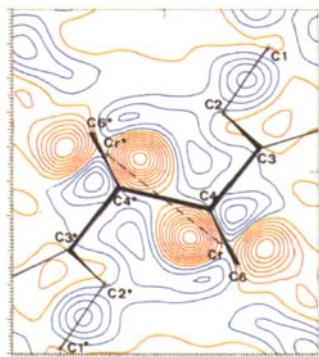


Abb. 14. Experimentell bestimmte EDD in der Metall-Metall-Bindung von 6. Ebene durch Cr, Cr\* und C2. Konturintervall:  $0.1 \text{ e/Å}^3$ .

Ein weiterer Schwerpunkt unserer Untersuchungen liegt auf Übergangsmetallverbindungen, in denen das Metall in ungewöhnlichen Elektronenkonfigurationen vorliegt (z. B.

8 und 9), oder in denen neuartige Liganden eine genaue Beschreibung der Bindungsverhältnisse erfordern (z. B. 10 und 11).

Zu den zuerst genannten Verbindungen zählt der Komplex 12<sup>[58]</sup>, der auch aufgrund seines ungewöhnlichen Reaktionsverhaltens Ausgangspunkt einer Elektronendichte-Untersuchung war. Im vorliegenden Fall konnten die experimentellen Ergebnisse zudem mit einer ab-initio-Studie<sup>[59]</sup> verglichen werden. In Abbildung 15 ist die Geometrie des Moleküls zusammen mit einigen Abstandsdaten wiedergegeben. Die Elektronendichte des durch die Ebene des Metallaringes bestimmten Molekülteiles gibt Abbildung 16 wieder. Die Messung und die Berechnung der EDD führen zu gleichartigen Ergebnissen. Eine Verbesserung der Übereinstimmung erhält man, wenn bei der ab-initio-Rechnung die thermische Bewegung des Moleküls berücksichtigt wird (Abb. 16 rechts). In der Umgebung des über eine Cr–C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-Bindung an den Liganden gebundenen zentralen Cr-Atoms findet man sowohl in der experimentell bestimmten als auch in der berechneten EDD eine oktaedrische Verteilung der Maxima im Abstand von 0.5 bis 0.8 Å zum Metall. Zusätzlich zu der beobachteten Cr–C-Bindung wird eine Delokalisation der EDD über das Elek-

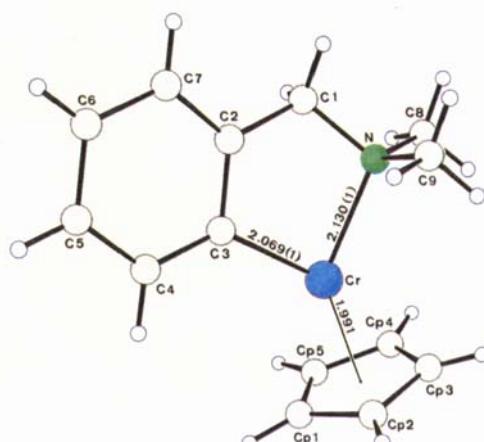


Abb. 15. Struktur von 12 im Kristall (Abstände [Å]).

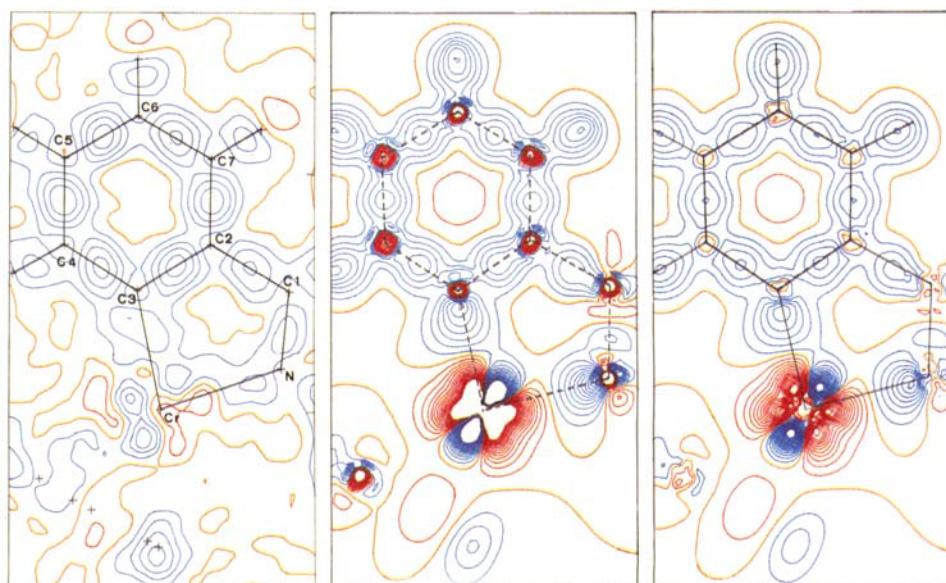


Abb. 16. EDD von 12 in der Ebene des Metallaringes. Konturintervall:  $0.1 \text{ e/Å}^3$ . Links: Experimentell bestimmte EDD. Mitte: Berechnete statische EDD, wie Abbildung 8 Mitte. Rechts: Berechnete dynamische EDD, wie Abbildung 8 rechts.

tronensystem von Chrom hinweg zum freien Elektronenpaar des Amin-Stickstoff-Atoms hin sichtbar.

Mit Hilfe spezieller Rechenmethoden lassen sich noch weitergehende Aussagen aus den gemessenen Beugungsdaten erhalten. Nach einer direkten Integration der Elektronendichte an Chrom<sup>[60]</sup> ergibt sich dessen Ladung zu +0.3, während durch Verfeinerung der Valenzschalen-Population<sup>[61]</sup> (Cr: 3d<sup>4</sup>4s<sup>2</sup>, N: 2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>, O: 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>) bei fixierter Gesamtladung des Moleküls auf null eine Ladung von +0.43(3) am Chrom-Atom erhalten wurde. Beide Ergebnisse stehen im Einklang mit den Ergebnissen der ab-initio-Rechnung.

In einem Querschnitt durch das aromatische System (Abb. 17) erkennt man deutlich die durch das  $\pi$ -System hervorgerufene Elongation der C–C-Bindungselektronendichte senkrecht zum Gerüst des Arens. Die in dieser Form erstmals in einer Organometall-Verbindung beobachtete verzerrte EDD eines aromatischen Systems ist aus entsprechenden Untersuchungen an organischen Verbindungen bereits bekannt<sup>[14, 62]</sup>.

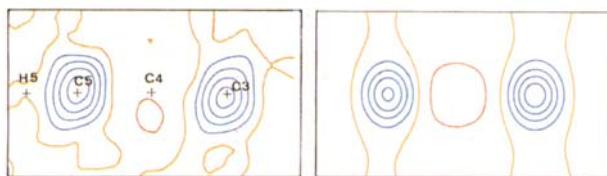


Abb. 17. Querschnitt durch den Benzolring in 12. Konturintervall: 0.1 e/Å<sup>3</sup>. Links: Experimentell bestimmte EDD. Rechts: Berechnete statische EDD, wie Abbildung 8 rechts oben.

Abschließend sei die Aussagekraft der Methode bei der Deutung von Bindungsverhältnissen in Organometall-Verbindungen an drei weiteren Beispielen demonstriert. Hierbei wird deutlich, daß die so getroffenen Aussagen weit über diejenigen hinausgehen, die man über die übliche Interpretation von Bindungsparametern erhält.

In den beiden isoelektronischen, paramagnetischen 17e-Komplexen 1,4-Cyclooctadienyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-eisen 13<sup>[63]</sup> (Abb. 18) sowie Bis( $\eta^3$ -allyl)- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-molybdän 14<sup>[64]</sup> (Abb. 19) liegt, wie aus Abbildung 20 bzw. 21 ersichtlich ist, eine oktaedrische Anordnung der EDD am Metall vor. In beiden Fällen ist jeweils ein Maximum

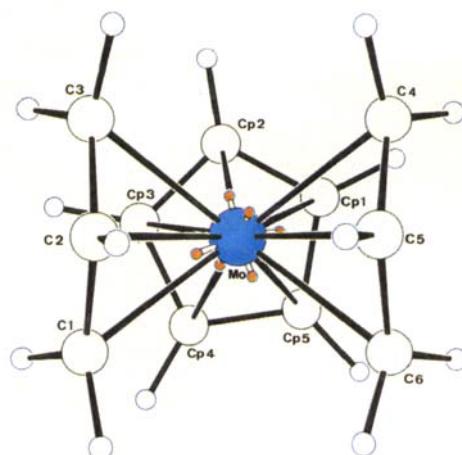


Abb. 19. Molekülstruktur der zu 13 isoelektronischen Verbindung 14 mit EDD-Maxima am Molybdän-Atom.

des Oktaeders auf den zentralen Teil eines Cyclopentadienylsystems gerichtet, während das entgegengesetzte Maximum in den vom Liganden umschlossenen freien Raum weist. Im Gegensatz zu Verbindung 13, in der dieser Raum keinen sterischen Einschränkungen unterworfen ist, sind in 14 abstoßende Wechselwirkungen der Überschuß-Elektronen mit dem *meso*-H-Atom der Allylgruppe die Ursache für ein Ausweichen des Elektronen-Oktaeders. Unter Beibehaltung der Linearität zweier entgegengesetzter EDD-Maxima wird so eine Asymmetrie im gegenüberliegenden Cyclopentadienyl-Ring induziert, die sich auch in unterschiedlichen Bindungslängen innerhalb dieser Ringe äußert. Die dem in den Ring reichenden EDD-Maximum benachbarten C–C-Bindungen zeigen eine erhöhte EDD und sind kürzer als die weiter entfernten Bindungen im Cyclopentadienyl-Ring. Durch eine derartige, sterisch bedingte, asymmetrische Anordnung der EDD an Übergangsmetallen kann somit eine Deutung der bisher nur unzureichend erklärbaren Unterschiede in den Bindungslängen gegeben werden.

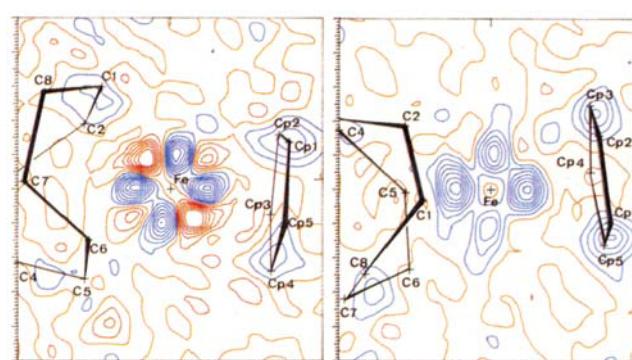


Abb. 20. Schnitte durch die EDD-Maxima am Eisen-Atom in 13. Konturintervall: 0.1 e/Å<sup>3</sup>. Links: Ebene durch die olefinischen Doppelbindungen des Cyclooctadien-Liganden. Rechts: Ebene senkrecht zu der links abgebildeten.

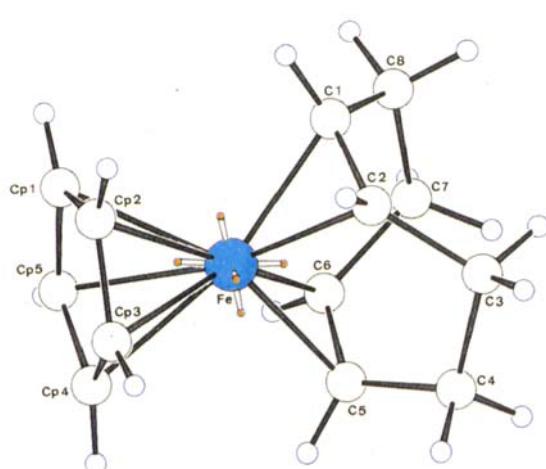


Abb. 18. Molekülstruktur von 13 mit EDD-Maxima am Eisen-Atom.

Die Anordnung der vier verbleibenden, äquatorialen EDD-Maxima an beiden Übergangsmetallen ist derart, daß jeweils ein Maximum parallel zu einer Metall-Kohlenstoff-Bindung des Cyclopentadienyl-Ringes angeordnet ist. Die verbleibenden drei Maxima weisen in freie Räume zwischen den Liganden. Wie die Strukturanalyse des Lithi-

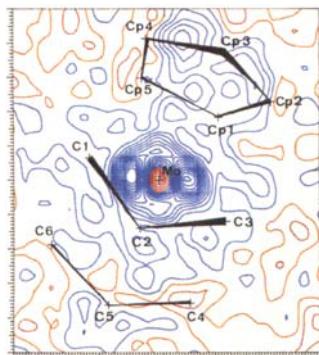


Abb. 21. Schnitt durch die EDD-Maxima am Molybdän-Atom in 14.

um-Adduktes an 13<sup>[66]</sup> (Abb. 22) zeigt, erweist sich das am wenigsten behinderte Maximum als bester Angriffspunkt eines Elektrophils. Die Anordnung von Lithium entspricht exakt der Ausrichtung eines der EDD-Maxima in 13. So mit lassen sich auch Angriffspunkte in Molekülen durch Bestimmung der EDD ermitteln.

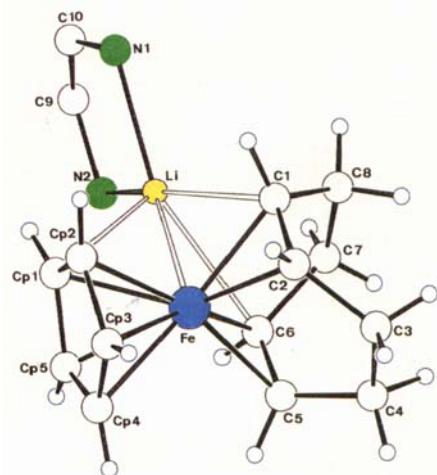


Abb. 22. Struktur des 18e-Lithium-Adduktes an 13.

Eine ähnliche Argumentation unter Heranziehung der stereochemischen Wirksamkeit der EDD-Verteilungen an Übergangsmetallen ermöglicht eine plausible Erklärung der Bindungsverhältnisse in der neuartigen Tripeldecker-Verbindung 15<sup>[66, 67]</sup> (Abb. 23). Komplexe dieses Typs mit 26 Valenzelektronen entsprechen nicht den von R. Hoffmann et al.<sup>[69]</sup> aufgestellten Stabilitätsvoraussagen. Hier nach sollten nur Tripeldecker mit 30 oder 34 Valenzelek-

tronen besonders stabil sein. Nähere Betrachtung der EDD in 15 (Abb. 24), dessen Struktur durch ein Inversionszentrum inmitten des zentralen Benzolringes gekennzeichnet ist, ergab eine alternative Erklärung der Bindungsverhältnisse in diesem Verbindungstyp.

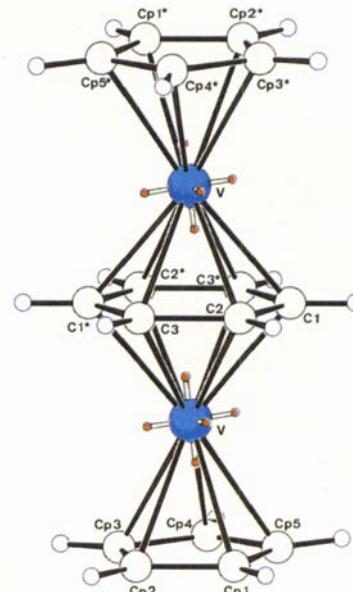


Abb. 23. Molekülstruktur des Tripeldecker-Komplexes 15 mit EDD-Maxima an den Vanadium-Atomen.

Wie in 13 und 14 liegt auch in 15 eine oktaedrische Anordnung der EDD-Maxima an Vanadium vor. Bedingt durch den die beiden Vanadium-Atome verknüpfenden Benzolring (Abstand V–V\* 3.400(1) Å) mit charakteristischen V–C-Abständen (Mittelwert 2.236(5) Å) kommt es in der Ringmitte von Benzol zu einer Annäherung zweier aufeinander zu gerichteter EDD-Maxima. Wahrscheinlich als Folge einer elektrostatischen Abstoßung lässt sich ein Ausweichen der Oktaeder an den Vanadium-Atomen beobachten. Zwei einander gegenüberstehende Maxima der EDD nähern sich hierbei auf 2.10 Å. Die Folgen der beschriebenen Umorientierung auf das gesamte Bindungssystem sind weitreichend. So kann der zentrale Benzolring nicht mehr als einheitlicher 6-Elektronenligand gesehen werden, sondern muß wegen einer hierdurch induzierten Asymmetrie als zwei 3-Elektronenliganden aufgefaßt werden. Dieser Vorgang wird bei Betrachtung der EDD in der Ebene des Ringes (Abb. 24 rechts) besonders deutlich. Eine dieser Aufspaltung entsprechende Änderung der Bindungslängen lässt sich nur für die Bindungen V–C1

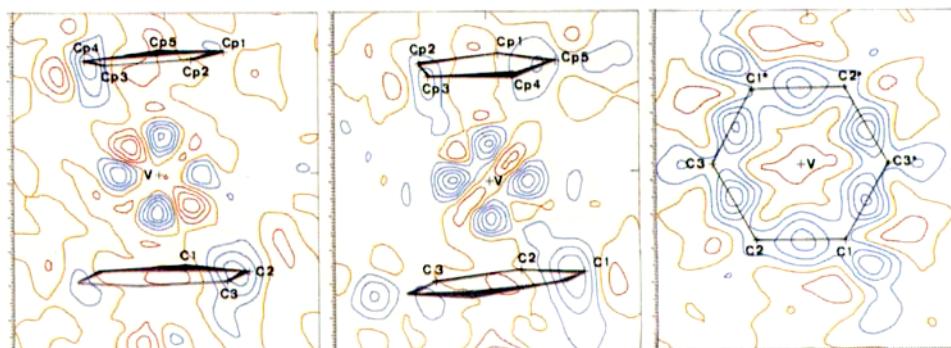


Abb. 24. Experimentell bestimmte EDD in 15. Konturintervall: 0.1 e/Å<sup>3</sup>. Links und Mitte: Ebenen durch EDD-Maxima am Vanadium-Atom. Rechts: EDD in der Ebene des zentralen Benzolringes.

(2.227(1) Å) und V\*-C1 (2.243(1) Å) beobachteten. Wie in 13 und 14, so kann man auch in 15 die Folgen dieser Umorientierung der oktaedrischen EDD-Maxima auf die Cyclopentadienyl-Liganden beobachten. Als Folge der Beibehaltung der Oktaederanordnung wird durch den zentralen Abstoßungsvorgang in den gegenüberliegenden Cyclopentadienyl-Ringen eine vergleichbare Asymmetrie induziert. Diese asymmetrische Bindung des Fünfringes kann auch die Ursache dafür sein, daß im vorliegenden Fall die sonst häufig zu beobachtende Rotations-Fehlordnung von Cyclopentadienyl-Liganden nicht zu beobachten ist. Die Bindungsverhältnisse im Tripeldecker-Komplex 15 lassen sich somit auch durch Auf trennung des  $\pi$ -Systems von Benzol in zwei 3-Elektroneneinheiten und unter Annahme von 13e-Vanadium-Atomen erklären.

## 5. Schlußbetrachtung

Die aufgeführten Beispiele aus der Organischen und Organometall-Chemie belegen, daß mit der experimentellen Ermittlung der Elektronendefor mationsdichte-Verteilung in Molekülen dem Chemiker eine zwar aufwendige, aber doch aussagekräftige Methode an die Hand gegeben ist. Die beschriebene Methode ist, zusammen mit der statistischen Auswertung von Strukturdaten aus Datenbanken<sup>[70]</sup> zur Ableitung chemischer Reaktionswege<sup>[71]</sup>, eine Weiterentwicklung strukturanalytischer Verfahren, die in Zukunft sicher noch weitere interessante Erkenntnisse erwarten läßt.

Die vorgestellten Ergebnisse beruhen zum großen Teil auf einer vertrauensvollen Zusammenarbeit mit zahlreichen Kollegen, die auch geeignete Präparate zur Verfügung gestellt haben. Ihnen sei an dieser Stelle sehr herzlich gedankt. Dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. G. Wilke, gilt unser besonderer Dank für die stetige und wohlwollende Unterstützung unserer Arbeiten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Max-Planck-Gesellschaft danken wir für Sachbeihilfen und Stipendien.

Eingegangen am 12. Dezember 1984 [A 529]

- [1] a) Zusammenfassend beschrieben in: P. Coppens, M. B. Hall: *Electron Distributions and the Chemical Bond*, Plenum Press, New York 1982; b) P. Coppens, *Angew. Chem.* 89 (1977) 33; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 32.
- [2] a) M. Breitenstein, H. Dannöhl, H. Meyer, A. Schweig, R. Seeger, U. Seeger, W. Zittlau, *Int. Rev. Phys. Chem.* 3 (1983) 335, zit. Lit.; b) R. F. W. Bader, W. H. Henneker, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 3341; c) M. Bénard, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7740; d) F. L. Hirshfeld, S. Rzotkiewicz, *Mol. Phys.* 27 (1974) 1319; e) J. W. Chinn, Jr., M. B. Hall, *Organometallics* 3 (1984) 284; f) *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4930; g) P. Coppens, E. D. Stevens, *Adv. Quantum Chem.* 10 (1977) 1; h) K. Hermansson, I. Olovsson, *Theor. Chim. Acta* 64 (1984) 265; i) R. F. Stewart, M. A. Spackman in [19].
- [3] a) Zusammenfassend unter anderem beschrieben in J. D. Dunitz: *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell University Press, Ithaca, NY 1979 sowie [1]; b) G. J. H. van Ness, A. Vos, *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 1947; c) J. Lewis, D. Schwarzenbach, H. D. Flack, *ibid. A* 38 (1982) 733; d) K. Hino, Y. Saito, M. Bénard, *ibid. B* 37 (1981) 2164; e) A. Mitschler, B. Rees, R. Wiest, M. Bénard, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7501; f) H. Dietrich, C. Scheringer, *Acta Crystallogr. B* 35 (1979) 1191; g) A. Kirfel, G. Will, R. F. Stewart, *ibid. B* 39 (1983) 175.
- [4] P. Debye, P. Scherrer, *Phys. Z.* 19 (1918) 474.
- [5] Die Bezeichnung „hochauflösend“ wird hier nicht im physikalischen Sinne verwendet. Sie soll in diesem Zusammenhang nur bedeuten, daß über die Lokalisierung von Atomschwerpunkten hinaus weitergehende Einblicke in den Aufbau der Moleküle möglich sind.
- [6] a) R. Brill, H. G. Grimm, C. Hermann, C. Peters, *Naturwissenschaften* 26 (1938a) 29; b) R. Brill, *Solid State Phys.* 20 (1967) 1.

- [7] S. Göttlicher, E. Wölfel, *Z. Elektrochem.* 63 (1959) 891.
- [8] D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* 2 (1949) 65.
- [9] a) R. McWeeny, *Acta Crystallogr.* 4 (1951) 513; b) *ibid.* 5 (1952) 463; c) *ibid.* 6 (1953) 631; d) *ibid.* 7 (1954) 180.
- [10] a) B. Jahn, H. Dreeskamp, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 42; b) H. Dreeskamp, B. Jahn, J. Pabst, *Z. Naturforsch. A* 36 (1981) 665; c) K. Angermund, R. Goddard, C. Krüger, *Acta Crystallogr. A* 40 (Suppl.) (1984) C 162.
- [11] Weitergehende Erläuterungen zu den im vorliegenden Fortschrittsbericht verwendeten Begriffen finden sich in [1].
- [12] *International Tables for X-ray Crystallography, Bd. IV*, Kynoch Press, Birmingham, England 1974.
- [13] F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* 44 (1977) 129.
- [14] a) J.-M. Savariault, M. S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1298; b) J. D. Dunitz, W. B. Schweizer, P. Seiler, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 123; c) J. D. Dunitz, P. Seiler, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7056.
- [15] W. L. Jorgensen, L. Salem: *The Organic Chemist's Book of Orbitals*, Academic Press, New York 1973, S. 101.
- [16] W. H. Fink, D. C. Pan, L. C. Allen, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 895.
- [17] W. H. Fink, L. C. Allen, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 2261.
- [18] C. A. Coulson: *Valence*, 2. Auflage, Oxford University Press, London 1963, S. 95.
- [19] M. O'Keeffe, A. Navrotsky: *Structure and Bonding in Crystals, Bd. I*, Academic Press, New York 1981.
- [20] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* 96 (1984) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 272.
- [21] A. Hartman, F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr.* 20 (1966) 80.
- [22] R. S. Calder, W. Cochran, D. Griffith, R. D. Lowde, *J. Phys. Chem. Solids* 23 (1962) 621.
- [23] P. Coppens, *Science* 158 (1967) 1577.
- [24] P. Coppens, T. M. Sabine, R. G. Delaplane, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 2451.
- [25] P. Coppens, A. Vos, *Acta Crystallogr. B* 27 (1971) 146.
- [26] D. A. Matthews, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5954.
- [27] R. Brill, H. Dietrich, H. Dierks, *Acta Crystallogr. B* 27 (1971) 2003.
- [28] A. M. O'Connell, A. I. M. Rae, E. N. Maslen, *Acta Crystallogr. B* 21 (1966) 208.
- [29] a) D. Mullen, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 1610; b) J. O. Thomas, *ibid. A* 34 (1978) 819.
- [30] G. C. Verschoor, E. Keulen, *Acta Crystallogr. B* 27 (1971) 134.
- [31] K. H. Claus, R. Gerhard, C. Krüger: Martinsrieder Symposium über apparative Entwicklungen in der Röntgen- und Neutronen-Strukturanalyse, 1981.
- [32] K. Toriumi, Y. Saito, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 27 (1983) 27.
- [33] P. Coppens, *ACCA Newsletter* 15 (1984) 3.
- [34] P. J. Becker, P. Coppens, F. L. Hirshfeld, *J. Appl. Crystallogr.* 17 (1984) 369.
- [35] P. Coppens, J. Dam, S. Harkema, D. Feil, R. Feld, M. S. Lehmann, R. Goddard, C. Krüger, E. Hellner, H. Johansen, F. K. Larsen, T. F. Koetzle, R. K. McMullan, E. N. Maslen, E. D. Stevens, *Acta Crystallogr. A* 40 (1984) 184.
- [36] 1:  $C_{18}H_{18}$ ;  $P2_1/c$ ,  $a = 11.137(1)$ ,  $b = 6.8927(8)$ ,  $c = 17.792(1)$  Å,  $\beta = 107.681(5)^\circ$ ,  $T = 100$  K,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{her}} = 1.20$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu(Mo_K) = 0.63$  cm<sup>-1</sup>. Enraf-Nonius CAD 4 Diffraktometer; 42375 gemessene Reflexe, gemittelt zu 6805 ( $R_{\text{ave}} = 0.025$ ), davon 4587 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ );  $R = 0.040$ ,  $R_w = 0.049 (w = 1/\sigma^2(F_0))$  für 326 Parameter [72].
- [37] 2:  $C_{18}H_{18}$ ;  $P2_1/c$ ,  $a = 6.080(1)$ ,  $b = 17.210(5)$ ,  $c = 13.221(2)$  Å,  $\beta = 104.69(1)^\circ$ ,  $T = 100$  K,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{her}} = 1.16$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu(Mo_K) = 0.61$  cm<sup>-1</sup>. Enraf-Nonius CAD 4 Diffraktometer; 25312 gemessene Reflexe, gemittelt zu 6263 ( $R_{\text{ave}} = 0.025$ ), davon 3816 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ );  $R = 0.043$ ,  $R_w = 0.038 (w = 1/\sigma^2(F_0))$  für 326 Parameter [72].
- [38] E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. III*, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [39] a) Extended-Hückel-Rechnungen [39b-e] wurden mit folgenden Parametern durchgeführt: C 2s,  $H_{ii} = -21.4$  eV,  $\zeta = 1.625$ , 2p,  $H_{ii} = -11.4$  eV,  $\zeta = 1.625$ ; H 1s,  $H_{ii} = -13.6$ ,  $\zeta = 1.3$ . C-C-Abstand im aromatischen Ringsystem: 1.39 Å; b) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1397; c) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *ibid.* 36 (1962) 2179; d) 2872; e) J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3686.
- [40] a) H. Irngartinger in [1a]; b) M. Eisenstein, F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr. B* 39 (1983) 61.
- [41] Die EDD wurden über ab-initio-LCAO-SCF-Rechnungen unter Verwendung des Programm-Systems ATMOL (V. R. Saunders, 1976) erhalten. Eingesetzt wurden idealisierte Moleküle geometrien auf der Basis der Winkel und Abstände aus den Röntgen-Daten. Die Basisätze waren hierbei (10, 7, 5) für Cr, (6, 4) für C und N sowie (4) für H. Diese Basisätze wurden zu einem Minimal-Basis-Satz für die inneren Schalen und zu einem Doppel- $\zeta$ -Basisatz für die Valenzorbitale kontrahiert. Eine kugelsymmetrische mittlere Elektronendichte wurde durch eine gleichmäßige Besetzung aller äquivalenten Orbitale der äußersten Schale mit den verfügbaren Elektronen erhalten.
- [42] V. H. Smith in [1a].
- [43] H. Neunhoeffer, M. Clausen, H.-D. Vötter, H. Ohl, C. Krüger, K. Angermund, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

- [44] 3:  $C_3H_3N_3$ ;  $P\bar{I}$ ,  $a = 5.7688(4)$ ,  $b = 6.8732(6)$ ,  $c = 5.6725(4)$  Å,  $\alpha = 110.080(6)$ ,  $\beta = 113.947(5)$ ,  $\gamma = 95.302(6)^\circ$ ,  $T = 100$  K,  $Z = 2$ ,  $\rho_{ber.} = 1.45$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu(Mo_K\alpha) = 0.96$  cm<sup>-1</sup>. Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer; 9046 gemessene Reflexe, gemittelt zu 2269 ( $R_{ave.} = 0.027$ ), davon 2061 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ ):  $R = 0.040$ ,  $R_w = 0.054$  ( $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ) für 82 Parameter [72].
- [45] Ein der Temperaturbewegung der Moleküle vergleichbarer Effekt wurde dadurch erzielt, daß vier Schichten gemittelt wurden, die bezogen auf die statische Dichte zu den Ecken eines Tetraeders hin parallel verschieden waren (M. B. Hall, persönliche Mitteilung).
- [46] R. Mason, A. I. M. Rae, *Proc. R. Soc. London A* 304 (1968) 501.
- [47] G. M. J. Schmidt in D. Ginsburg: *Solid State Photochemistry*, Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- [48] Unter Verwendung eines Evans-and-Sutherland-Graphiksystems. In Zusammenarbeit mit J. Pflugrath, Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried.
- [49] K. Hermansson, S. Lunell, *Acta Crystallogr. B* 38 (1982) 2563.
- [50] I. Olovsson: *Crystal Forces and Hydrogen Bonding. Effect on Charge Density*, Laboratoire de Crystallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Grenoble 1978.
- [51] C. Krüger, R. Goddard, K. H. Claus, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1431.
- [52] a) W. Geibel, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 139; b) R. Goddard, C. Krüger: *IX International Conference on Organometallic Chemistry* (1979) B63; c) R. Goddard, C. Krüger, R. Feld, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 149 (1979) 111.
- [53] R. Goddard, C. Krüger, F. Mark, R. Stansfield, X. Zhang, *Organometallics* 4 (1985) 285.
- [54] C. Krüger, Referate: *Darmstädter Symposium Strukturanalyse und Theoretische Chemie* (1980) 54.
- [55] R. Goddard, C. Krüger in [1a].
- [56] 6:  $C_{32}H_{48}Cr_2$ ; C2/c,  $a = 14.569(3)$ ,  $b = 10.720(2)$ ,  $c = 18.333(1)$  Å,  $\beta = 102.693(7)^\circ$ ,  $T = 100$  K,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber.} = 1.28$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu(Mo_K\alpha) = 7.76$  cm<sup>-1</sup>. Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer; 22542 gemessene Reflexe, gemittelt zu 7189, davon 5085 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ ):  $R = 0.033$ ,  $R_w = 0.035$  ( $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ) für 250 Parameter [72].
- [57] a) C. Krüger, R. Goddard, J. Allibon, *Acta Crystallogr. A* 40 (Suppl.) (1984) C167; b) K. Angermund, R. Goddard, C. Krüger, H. Neunhoeffer, *ibid. A* 40 (Suppl.) (1984) C162; c) R. Goddard, C. Krüger: *VIII. European Crystallographic Meeting*, Lüttich 1983, S. 199.
- [58] 12:  $C_{14}H_{17}NCr$ ;  $P\bar{2}_1/n$ ,  $a = 6.211(1)$ ,  $b = 12.837(2)$ ,  $c = 16.023(1)$  Å,  $\beta = 99.113(9)^\circ$ ,  $T = 100$  K,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber.} = 1.32$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu(Mo_K\alpha) = 8.60$  cm<sup>-1</sup>. Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer; 13494 gemessene Reflexe, gemittelt zu 6593 ( $R_{ave.} = 0.023$ ), davon 5155 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ ):  $R = 0.027$ ,  $R_w = 0.034$  ( $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ) für 213 Parameter [72].
- [59] Ab-initio-Rechnungen wurden an idealisiertem  $[CpCr(C_6H_4CH_2NH_2)_2]$  durchgeführt; R. Goddard, M. B. Hall, unveröffentlicht.
- [60] A. Kobayashi, F. Marumo, Y. Saito, *Acta Crystallogr. B* 28 (1972) 2709.
- [61] a) R. Goddard, S. Ohba, Y. Saito, unveröffentlicht; b) P. Coppens, T. N. Guru Row, P. Leung, E. D. Stevens, P. J. Becker, Y. W. Yang, *Acta Crystallogr. A* 35 (1979) 63; c) Streukurven: T. Fukamachi: *Technical Report of the Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Serie B, Nr. 12*, 1971.
- [62] Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5627.
- [63] 13:  $C_{13}H_{17}Fe$ ;  $P\bar{2}_1/a$ ,  $a = 11.269(1)$ ,  $b = 7.3863(6)$ ,  $c = 12.7368(5)$  Å,  $\beta = 103.051(5)^\circ$ ,  $T = 100$  K,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber.} = 1.47$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu(Mo_K\alpha) = 14.1$  cm<sup>-1</sup>. Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer; 18637 gemessene Reflexe, gemittelt zu 10687 ( $R_{ave.} = 0.015$ ), davon 6845 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ ):  $R = 0.027$ ,  $R_w = 0.030$  ( $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ) für 195 Parameter [72].
- [64] 14:  $C_{11}H_{15}Mo$ ;  $P\bar{2}_1/a$ ,  $a = 11.078(1)$ ,  $b = 7.371(1)$ ,  $c = 12.390(1)$  Å,  $\beta = 102.376(9)^\circ$ ,  $T = 100$  K,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber.} = 1.63$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu(Mo_K\alpha) = 12.4$  cm<sup>-1</sup>. Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer; 27178 gemessene Reflexe, gemittelt zu 6845 ( $R_{ave.} = 0.038$ ), davon 5397 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ ):  $R = 0.021$ ,  $R_w = 0.024$  ( $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ) für 198 Parameter [72].
- [65] P. W. Jolly, C. Krüger, C. C. Romão, M. J. Romão, *Organometallics* 3 (1984) 936.
- [66] a) K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 520; b) K. Jonas, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 97; *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 63.
- [67] 15:  $C_{16}H_{16}V_2$ ;  $P\bar{2}_1/n$ ,  $a = 6.0648(7)$ ,  $b = 7.9125(9)$ ,  $c = 13.134(9)$  Å,  $\beta = 98.134(9)^\circ$ ,  $T = 100$  K,  $Z = 2$ ,  $\rho_{ber.} = 1.62$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu(Mo_K\alpha) = 14.0$  cm<sup>-1</sup>. Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer; 21884 gemessene Reflexe, gemittelt zu 3304 ( $R_{ave.} = 0.016$ ), davon 2915 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ ):  $R = 0.019$ ,  $R_w = 0.026$  ( $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ) für 154 Parameter [72].
- [68] A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.-J. Kraus, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5479.
- [69] M. Elian, R. Hoffmann, J. W. Lauher, R. H. Summerville, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3219.
- [70] F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 146.
- [71] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 153.
- [72] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51238, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.