

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abschlussung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Elektronendichte, Deformationsdichte und chemische Bindung **

Von W. H. Eugen Schwarz*, Klaus Ruedenberg,
Lothar Mensching, Lance L. Miller, R. Jacobson,
Petros Valtazanos und Wolfgang von Niessen

Der häufig postulierte Zusammenhang zwischen Elektronendichte und chemischer Bindung wurde bisher auf zwei verschiedene, inhaltlich jedoch verwandte Weisen untersucht. Bei der älteren Methode^[1, 2] diskutiert man die Differenzdichte $\Delta\varrho = \varrho_{\text{Molekül}} - \sum \varrho_{\text{Atome}}$, wobei $\varrho_{\text{Molekül}}$ die Elektronendichte des Moleküls und ϱ_{Atom} die sphärisch gemittelte Dichte eines ungestörten, korrekt positionierten Atoms ist. Eine chemische Bindung soll durch positives $\Delta\varrho$ zwischen den Atomen charakterisiert sein. Bei der jüngeren Methode^[3, 4] diskutiert man statt $\Delta\varrho$ die zweite Ableitung der Moleküldichte, $\nabla^2 \varrho_{\text{Molekül}}$. Stark negative Werte von $\nabla^2 \varrho_{\text{Molekül}}$ zwischen zwei Atomen, speziell im Vergleich zu den sphärisch gemittelten Atomdichten, werden als Indiz für chemische Bindung angesehen.

Nun sind aber die Grundzustände der meisten Atome mit offenen Valenzschalen entartet (z. B. ${}^2\text{P}$ -Zustände bei C ($1s^2 2s^2 2p^2$) und F ($1s^2 2s^2 2p^5$)), d. h. ihre Elektronendichte ist anisotrop. Die Atome können im freien Raum in ausgerichteter Form vorliegen (z. B. bei F im ${}^2\text{P}_z$ -Zustand, siehe Abb. 1c), ohne daß dazu ein Energieaufwand nötig wäre. Man kann sich also Moleküle und Kristalle aufgebaut vorstellen aus geeignet positionierten und ausgerichteten Atomen (wobei wegen der Heisenbergschen Unschärfebeziehung die Positionierung sogar wechselwirkungsfreier Atome noch den Energieaufwand für die Nullpunktsschwingung erfordert). Die Positionen der Atomrumpfe mit ihren vibrativen „Verschmierungen“ sowie die Ausrichtungen und Besetzungen der offenen Valenzschalen werden durch die Wechselwirkungen zwischen den Atomen im Molekül oder Kristall festgelegt. „Lageparameter“ und „Richtungsparameter“ geben somit Aufschluß über diese Wechselwirkungen. Speziell die Richtungsparameter scheinen empfindlich

auf intermolekulare Wechselwirkungen zu reagieren (siehe Diskussion zu Abb. 4b).

Die interatomaren Wechselwirkungen machen sich manchmal zusätzlich in einer vergleichsweise geringen Deformation der atomaren Elektronendichte bemerkbar. Ladungsverschiebung zur Bindungsmitte hin ist ein Indiz für normale kovalente Bindungen: Konstruktive quantenmechanische Interferenz^[5] teilweise besetzter, stark überlappender, ausgerichteter AOs, wie sie im MO-Modell gut beschrieben wird, führt zur Dichtezunahme im Überlappungsbereich und gleichzeitig zur Erniedrigung des Funktionalen für die kinetische Energie der Elektronen („electron sharing“, „Elektronenaustausch“). Kovalente Bindungen sind aber auch zwischen teilweise besetzten, schwach überlappenden AOs möglich, wenn wegen der Elektronenkorrelation, wie sie im VB-Modell gut beschrieben wird, die Coulombische Abstoßungsenergie zwischen den Elektronen erniedrigt ist. Diese „Korrelations-Kovalenz“ (z. B. in Dichrom-Verbindungen^[6]) macht sich in der Ladungsdichte nur schwach bemerkbar.

Bei den erwähnten Dichteanalysen gehen Details leicht verloren^[7, 8]. So weist die Differenzdichte $\Delta\varrho$ für F_2 , bezogen auf sphärisch gemittelte F-Atomdichten (Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p_x^{5/3} 2p_y^{5/3} 2p_z^{5/3}$), ein extremes Dichtefehl auf der Bindungssachse und im Bereich der freien Elektronenpaare in σ -Orbitalen auf (Abb. 1a). $\nabla^2 \varrho_{\text{Molekül}}$ liefert ebenfalls kein Indiz für eine normale kovalente Bindung^[8]. Man kann aber als Referenz auch ausgerichtete, nichtspärische F-Atome ($1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$) verwenden (Abb. 1c). Dann geht die F–F- σ -Bindung ganz natürlich aus den einfach besetzten $2p_z$ -AOs hervor. Die entsprechende „chemische“ Deformationsdichte in Abb. 1b gibt die

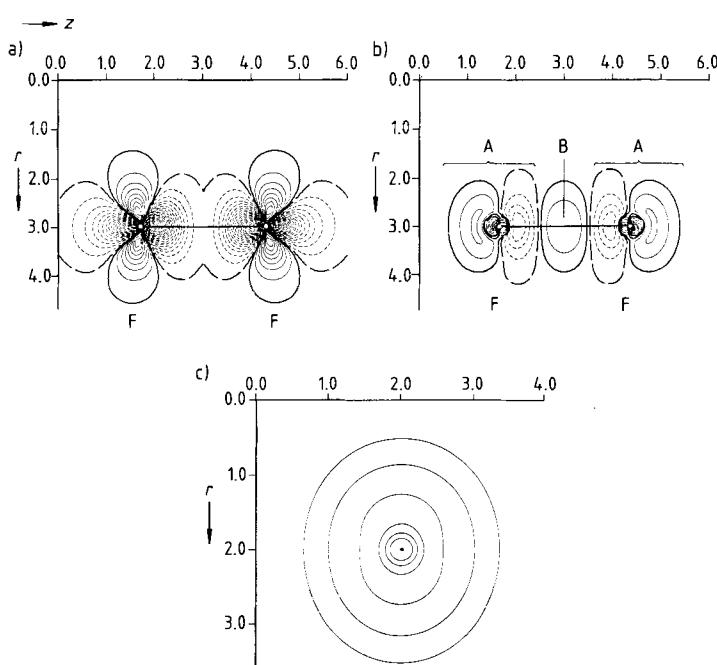


Abb. 1. Ab-initio-SCF-Elektronen-Differenzdichten von F_2 . r in atomaren Einheiten (1 a.u. = 0.529 Å). $\Delta\varrho$ -Werte der Konturlinien: — $n \times 0.27 \text{ eÅ}^{-3}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), - - - $-n \times 0.27 \text{ eÅ}^{-3}$, — 0.07 eÅ^{-3} , - - - -0.07 eÅ^{-3} . a) „Übliche“ Differenzdichte bezogen auf sphärisch gemittelte F-Atomdichten. b) „Chemische“ Deformationsdichte bezogen auf ausgerichtete Grundzustands-F-Atome ($1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$). A = freies Elektronenpaar; B = Bindungsladung. c) Gesamtdichte des ausgerichteten Grundzustands-F-Atoms (anderer Maßstab!). $\Delta\varrho$ -Werte der Konturlinien: 0.67, 2, 6.7, 20, 67, 200 eÅ^{-3} .

[*] Prof. Dr. W. H. E. Schwarz, Dipl.-Chem. L. Mensching
Chemisches Institut der Universität
Postfach 10 12 40, D-5900 Siegen
Prof. Dr. K. Ruedenberg, Dr. P. Valtazanos, Dr. L. L. Miller, Prof. Dr. R. Jacobson
Ames Laboratory USDOE, Department of Chemistry of the Iowa State University
Ames, IA 50011 (USA)
Prof. Dr. W. von Niessen
Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Postfach 33 29, D-3300 Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem US Department of Energy (Office of Basic Energy Sciences, Contract No. 7405-Eng-82), der NATO und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. C. Krüger für die experimentellen Triazin-Daten und Priv.-Doz. Dr. B. Engelen für hilfreiche Kommentare.

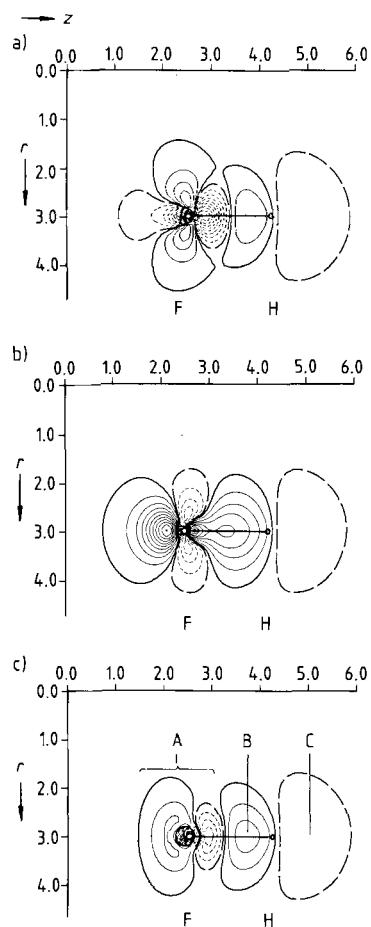


Abb. 2. Ab-initio-SCF-Elektronen-Differenzdichten von HF; vgl. Legende zu Abb. 1. a) „Übliche“ Differenzdichten bezogen auf sphärisch gemittelte F-Atomdichte. b) „Naive“ Differenzdichten bezogen auf maximal ausgerichtete F-Atom. c) „Chemische“ Deformationsdichten bezogen auf empirisch bestimmte Ausrichtung des F-Atoms ($1s^2 2s^2 2p_x^{1.79} 2p_y^{1.79} 2p_z^{1.42}$). C = Ladungsdefizit von H (H^{+0}).

für freie Elektronenpaare in σ -Orbitalen charakteristische Ladungsverschiebung (A) sowie die für eine schwache kovalente σ -Bindung charakteristische geringe Bindungsladung (B) wieder.

Abbildung 2 zeigt Differenzdichten von HF. Abbildung 2a ist auf sphärisch gemittelte, Abbildung 2b auf vollständig ausgerichtete F-Atomdichten bezogen. Beide Differenzdichten sind extrem groß und mit denen anderer Moleküle kaum vergleichbar. Offenbar ist es nicht geschickt, $\Delta\varrho$ auf willkürlich festgelegte (sphärisch gemittelte oder völlig ausgerichtete) Atomdichten zu beziehen.

Wir haben daher ein Verfahren entwickelt, sowohl Positionen als auch Ausrichtungen der atomaren Grundzustandsdichten im Molekül durch ein Extremalprinzip eindeutig festzulegen, wobei wir entweder von der berechneten molekularen Elektronendichteverteilung^[9] oder von experimentellen Röntgenstreudaten ausgehen^[10]. In letzterem Fall werden die Koordinaten und Schwingungsparameter der Atomrumpfe vorzugsweise an die Streudaten bei großen Winkeln, die Parameter für Besetzung und Ausrichtung der Valenzschalen vornehmlich an die Streudaten bei kleinen Winkeln angepaßt.

Die Auswertung der theoretischen SCF-Dichte von HF liefert die Besetzung $2p_x^{1.79} 2p_y^{1.79} 2p_z^{1.42}$ für F, was einem Kompromiß zwischen ausgerichtetem F-Atom in einer unpolaren kovalenten Bindung und sphärischem F-Anion in einer rein ionischen Bindung entspricht. Die auf das eindeutig definierte, optimal stark ausgerichtete F-Atom bezogene

Differenzdichte in Abbildung 2c beschreibt die echte Deformation der atomaren Grundzustände im HF-Molekül. Diese „chemische“ Deformationsdichte zeigt drei Charakteristika: die für freie Elektronenpaare in σ -Orbitalen typische Ladungsverschiebung, die für eine normal starke σ -Bindung typische Bindungsladung und die für aciden Wasserstoff typische Ladungsdichteabnahme „hinter“ ihm (C).

In Abbildung 3 sind Differenzdichten von Singulett-Methylen dargestellt. Bei optimaler Anpassung der offenen 2p-

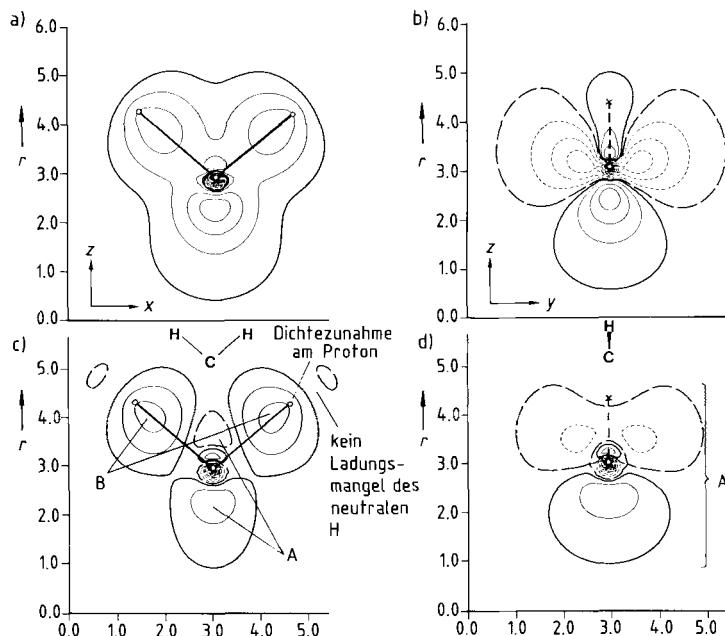


Abb. 3. Ab-initio-SCF-Elektronen-Differenzdichten von Singulett-Methylen; vgl. Legende zu Abb. 1. a) und b) „Übliche“ Differenzdichten bezogen auf sphärisch gemittelte C-Atomdichte ($C 1s^2 2s^2 2p_x^{2/3} 2p_y^{2/3} 2p_z^{2/3}$). c) und d) „Chemische“ Deformationsdichten bezogen auf empirisch optimierte Ausrichtung des Grundzustands-C-Atoms ($C 1s^2 2s^2 2p_x^{0.94} 2p_y^{0.06} 2p_z^{1.00}$).

Schale des Grundzustands-C-Atoms an die molekulare Situation, aus der eine 2p-Besetzung $p_x^{0.94} p_y^{0.06} p_z^{1.00}$ folgt, ergeben sich die chemischen Deformationsdichten von Abbildung 3c und 3d. Sie zeigen die für freie Elektronenpaare in σ -Orbitalen typische Ladungsverschiebung, die für eine normale kovalente σ -Bindung typische Bindungsladung sowie die für ein neutral gebundenes H-Atom typische Dichtezunahme am Kernort. Die Abbildungen 3a und 3b beziehen sich auf eine sphärisch gemittelte C-Atomdichte ($C 1s^2 2s^2 2p_x^{2/3} 2p_y^{2/3} 2p_z^{2/3}$). Wiederum sind alle feineren Dichtedetails des Moleküls von der „in Wirklichkeit“ quadrupolar ausgerichteten Elektronendichte des Grundzustands-C-Atoms in Methylen überdeckt.

In Abbildung 4a ist die „experimentelle“ Differenzdichte von 1,2,3-Triazin in der Standardform wiedergegeben^[11]. Es ist schwierig, die ausgeprägte qualitative Asymmetrie detailliert zu interpretieren. Anpassung der p-AO-Besetzung an die molekulare Elektronendichte liefert für die C-Atome $p_c^{1.08} p_r^{0.68} p_{\pi}^{0.24}$ und für die N-Atome $p_c^{1.04} p_r^{1.42} p_{\pi}^{0.54}$, wobei allerdings die tangentialen und radialen AOs p_c bzw. p_r stark verdreht sind (siehe^[10]). Die Orbitalbesetzungen der mittleren und der endständigen Atome der E₃-Einheiten (E = C, N) unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Die hohe Np_r -Besetzung ist ein Indiz für die freien Elektronenpaare an N sowie für die Zumischung energetisch höherliegender Dublett-Zustände der p³-Grundkonfiguration des N-Atoms. Die Polarität des Moleküls kommt in den ungleichen Cp_{π} - und Np_{π} -Besetzungen zum Ausdruck, wäh-

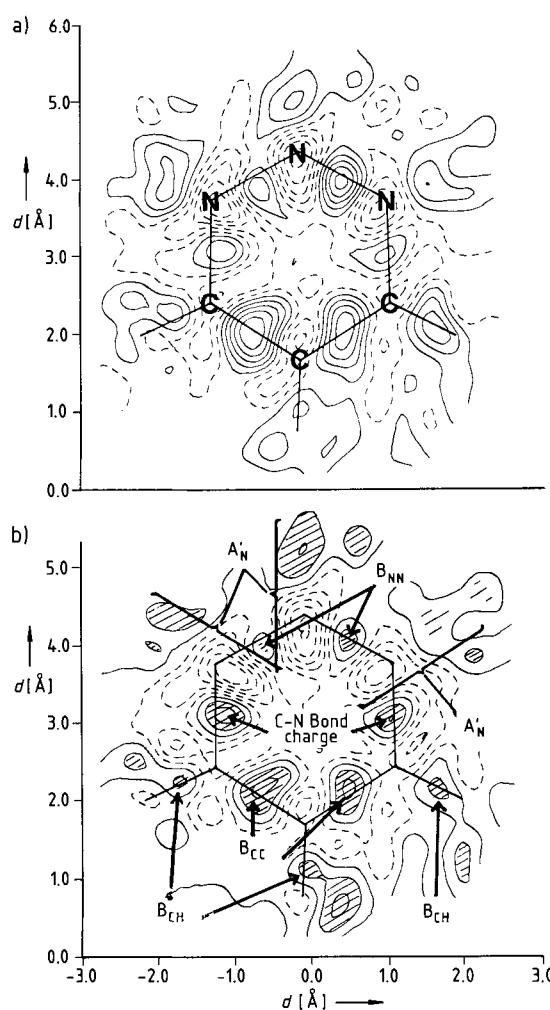


Abb. 4. Experimentelle statische Elektronen-Differenzdichte von 1,2,3-Triazin [11]. $\Delta\varrho$ -Werte der Konturlinien: — $n \times 0.1 \text{ e}^{-3}$, - - - $-n \times 0.1 \text{ e}^{-3}$. a) „Übliche“ Differenzdichte bezogen auf sphärisch gemittelte C- und N-Atomdichten. b) „Chemische“ Deformationsdichte bezogen auf ausgerichtete, optimal besetzte p-AOs. Die mit A'_N bezeichneten geschweiften Klammern kennzeichnen die auf die freien Elektronenpaare an N zurückzuführenden Dipole. B_{CH} , B_{CC} und B_{NN} bezeichnen die Bindungsladungen zwischen den entsprechenden Atomen.

rend die die σ -Bindungen im Ring bildenden p_z -AOs annähernd gleich besetzt sind. Die entsprechende „chemische“ Deformationsdichte in Abbildung 4b spiegelt die Symmetrie des Molekülgerüsts im Kristall wider. Die Bindungsladungen nehmen von C-C über C-N nach N-N ab. Die starken Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Kristall manifestieren sich in den unterschiedlichen Verdrehungen der p-AOs aus den symmetrieadaptierten Lagen^[10], beeinflussen die „chemische“ Deformationsdichte aber nur wenig.

Elektronendichten ermöglichen die Charakterisierung kovalenter Bindungen vom „normalen MO-Typ“ und intermolekularer Wechselwirkungen. Voraussetzung für eine sinnvolle Konstruktion und Diskussion von Differenzdichten ist aber, daß man sich nicht auf willkürlich sphärisch gemittelte atomare Grundzustandsdichten bezieht. Aus den experimentellen oder theoretischen Elektronendichtedaten eines Moleküls können durch kombinierte Verfeinerung nicht nur die Positionsparameter der Atome, sondern auch deren jeweilige Richtungsparameter und Quadrupolmomente bestimmt und sodann chemisch gut interpretierbare quantitative Atomparameter und qualitative Deformationsdichtekarten erhalten werden.

Eingegangen am 8. August 1988,
veränderte Fassung am 11. Januar 1989 [Z 2960]

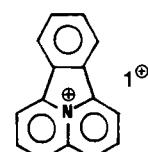
- [1] R. F. W. Bader in B. M. Deb (Hrsg.): *The Force Concept in Chemistry*, van Nostrand-Reinhold, New York 1981, S. 39.
- [2] P. Coppens, M. B. Hall: *Electron Distributions and the Chemical Bond*, Plenum, New York 1982.
- [3] R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dong, *Adv. Quantum Chem.* 14 (1981) 63.
- [4] D. Cremer, E. Kraka, *Croat. Chem. Acta* 57 (1984) 1259.
- [5] K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* 34 (1962) 326; W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* 85 (1973) 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 546.
- [6] R. A. Kok, *Dissertation*, A and M University, College Station, Texas, 1984.
- [7] J. D. Dunitz, P. Seiler, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7056; J. D. Dunitz, W. B. Schweizer, P. Seiler, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 123.
- [8] D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.* 96 (1984) 612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 627; R. F. W. Bader, H. Essen, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 1943.
- [9] W. H. E. Schwarz, L. Mensching, P. Valtazanos, W. von Niessen, *Int. J. Quantum Chem.* 30 (1986) 439; L. Mensching, W. von Niessen, P. Valtazanos, K. Ruedenberg, W. H. E. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989), im Druck.
- [10] L. L. Miller, *Dissertation*, Iowa State University, Ames, IA, USA 1988; K. Ruedenberg, W. H. E. Schwarz, unveröffentlicht; L. L. Miller, K. Ruedenberg, R. Jacobson, unveröffentlicht.
- [11] K. Angermann, K. H. Claus, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 237.

Azonia-Derivate von Arenen: Synthese und Eigenschaften von 10c-Azoniasfluoranthenen **

Von Marc Fourmigué*, Kamal Boubekeur, Patrick Batail und Klaus Bechgaard

Radikalkationensalze von Arenen wie Naphthalin und Fluoranthen zeigen ein sehr viel schmaleres Festkörper-EPR-Signal (10–20 mG) als beispielsweise DPPH^[1] (1.35 G). Man vermutet, daß dies eine Folge des stark eindimensionalen Charakters der ungepaarten Elektronen ist und mit dem metallischen Verhalten zusammenhängt, das aus der strengen 2:1-Stöchiometrie der gemischt-valenten (Aryl)₂X-Salze resultiert^[2, 3]. Die prinzipiell vielversprechende Verwendung solcher Radikalkationensalze als Magnetfeldsonden scheitert bisher an der geringen Stabilität dieser Verbindungen^[4].

Durch Einführung von Heteroatomen in geeignete Positionen des Kohlenstoffgerüsts sollte sich die Stabilität der zugehörigen Radikalspezies erhöhen lassen. Aus diesem Grund haben wir das Kation 1^\oplus untersucht, das eine vollbesetzte Elektronenschale aufweist und isoelektronisch zu Fluoranthen ist. Wir berichten nun über die Synthese und Charakterisierung von 1^\oplus und über dessen Reduktion zum neutralen Radikal 1° , das zum Radikal anion von Fluoranthen isoelektronisch ist und EPR-spektroskopisch sowie cy clovoltammetrisch charakterisiert wurde.



1^\oplus erschien uns aus folgenden Gründen besonders attraktiv (Abb. 1): 1. Die kreuzweise Anordnung, die in 2:1-Fluorantheniumsalzen die van-der-Waals-Wechselwirkungen in-

[*] Dr. M. Fourmigué, K. Boubekeur, Dr. P. Batail
Laboratoire de Physique des Solides associé au CNRS,
Université de Paris-Sud
F-91405 Orsay (Frankreich)
Prof. Dr. K. Bechgaard
H.C. Ørsted Institutet
DK-2100 København (Dänemark)

[**] Diese Arbeit wurde von der Universität in Kopenhagen, dem CNRS und ANVAR (Paris) gefördert.