

Schema 3. Ligandenaustauschgleichgewichte bei 1.

und es verblieben nur kleine Mengen an nichtumgesetztem 4. Es gibt eindeutig ein Gleichgewicht zwischen 1 + Silan und 4 + Boran. Dieses liegt auf der Seite des Borankomplexes 1, wurde aber noch nicht quantitativ untersucht.

Einer theoretischen Untersuchung zufolge^[8] gibt es in 3 eine signifikante Rückbindung vom Metallzentrum in das p-Orbital des Borans, das LUMO des Liganden. Eine ähnliche Wechselwirkung könnte in 1 vorliegen. Das Catecholboran-LUMO unterscheidet sich selbstverständlich deutlich vom C–H-σ*-LUMO eines Alkans, während es unter Symmetrieaspekten einem Aren-LUMO ähnelt. Es könnte deshalb sein, daß σ-Komplexe von Arenen Strukturen ähnlich der von 1 haben. Weitere theoretische und experimentelle Arbeiten sind nötig, um die strukturellen und chemischen Charakteristika dieser ungewöhnlichen Boran-σ-Komplexe besser zu verstehen.

Experimentelles

In einen Kolben wurden 395 mg (1.20 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2]$ und 500 mg (1.20 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HBcat})_2]$ eingewogen. Man kühlte auf -30°C und gab 3 mL kaltes Toluol zu. Die entstandene Lösung wurde 90 min bei 0°C gerührt. Die dabei erhaltene braune Lösung wurde bei -30°C 2 d aufbewahrt. Danach wurde der gebildete dunkelrosafarbene Feststoff vom braunen Überstand abgetrennt und im Vakuum getrocknet (46.4% Ausb.). Er wurde durch Umkristallisieren aus hochkonzentrierten Toluollösungen bei -30°C weiter gereinigt. ^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 20°C , TMS): $\delta = 7.09$ (m, 2H, CH), 6.79 (m, 2H, CH), 5.02 (d, $J(\text{H,P}) = 3.0$ Hz, Cp), 0.75 (d, $J(\text{H,P}) = 6.3$ Hz, CH_3), -9.8 (br. s, 1H, BH); ^{11}B -NMR (96.38 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, 20°C , $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$): $\delta = 64.2$; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.65 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, 20°C , 85proz. H_3PO_4): $\delta = 29.3$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, -5°C , TMS): $\delta = 153.09, 120.69, 110.10, 96.69, 20.39$; IR (Nujol): $\tilde{\nu}_{\text{BH}} = 1650\text{ cm}^{-1}$.

Eingegangen am 4. Februar 1997 [Z10073]

Stichworte: Bor · σ-Komplexe · Koordinationschemie · Titan

- [1] D. M. Heinekey, W. J. Oldham, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 913–926.
- [2] R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 828–845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789–805.
- [3] U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151–187.
- [4] J. H. Morris, P. G. Jessop, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 155–289.
- [5] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395–408.
- [6] R. M. Bullock in *Transition Metal Hydrides* (Hrsg.: A. Dedieu), VCH, New York, **1992**, S. 263–307.
- [7] C. Hall, R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3125–3146; siehe auch J. J. Schneider, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1132–1139; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1068–1076.
- [8] J. F. Hartwig, C. N. Muhoro, X. He, O. Eisenstein, R. Bosque, F. Maseras, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10936–10937.
- [9] J. F. Hartwig, S. R. DeGala, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3661–3662.
- [10] Strukturanalyse von 2 ($T = 153\text{ K}$, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$): triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$, $V = 918.91(2)\text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.417\text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, Scan-Breite 0.3° in ω , 3724 Reflexe, davon 2329 unabhängige, $I > 2\sigma(I)$, 256 Parameter, Restelektronendichte $= 1.059\text{ e \AA}^{-3}$. Es wurden Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen durchgeführt (SADABS-Programm, $\mu_r = 0.10, 0.564(\text{min})$ und $0.928(\text{max})$). Die Struktur wurde mit dem Siemens-SHELXTL-Programmpaket (Version 5.0) gelöst und verfeinert. Die abschlie-

Bende anisotrope Verfeinerung mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Methoden gegen F^2 konvergierte zu $R1 = 0.0638$, $wR2 = 0.1631$ und $\text{GOF} = 1.024$. Die Wasserstoffatome konnten lokalisiert werden und wurden isotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100125“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

- [11] J. E. Bercaw, R. H. Marvich, L. G. Bell, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1219–1238.
- [12] J. L. Bennett, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2179–2180.
- [13] D. R. Lantieri, D. H. Motry, D. L. Ward, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10811–10812.
- [14] J. F. Hartwig, X. He, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 352–354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 315–317.
- [15] Die M–Cl-Bindung ist in $[\text{Cp}_2^*\text{TiCl}]$ mit 2.363 \AA kürzer als in $[\text{Cp}_2^*\text{NbCl}_2]$ und $[\text{Cp}_2^*\text{TaCl}_2]$ (2.439 – 2.483 \AA). Trotz des kleineren Radius von Titan ähneln sich die Ti–B-Bindungslängen in 2 (2.267 \AA) und in Wolframocen- (2.23 \AA), Tantalocen- (2.263 \AA) und Niobocen-Boryl-Komplexen (2.295 \AA), was darauf hinweist, daß in 2 eine partielle Bindung zwischen Titan und Bor vorliegt (siehe auch in Abb. 1 eingezeichnet).
- [16] F. M. Miao, K. Prout, *Cryst. Struct. Commun.* **1982**, *11*, 269–272.
- [17] K. Prout, T. S. Cameron, R. A. Forder, S. R. Critchley, B. Denton, G. V. Rees, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 2290–2304.
- [18] H. Brunner, G. Gehart, W. Meier, J. Wachter, A. Riedel, S. Elkrani, Y. Mugnier, B. Nuber, *Organometallics* **1994**, *13*, 134–140.
- [19] A. McCamley, T. J. Miller, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 33–36.
- [20] L. Labella, A. Chernega, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, C18–C21.
- [21] J. W. Pattiasina, H. J. Heeres, F. van Bolhuis, A. Meetsma, J. H. Teuben, A. L. Spek, *Organometallics* **1987**, *6*, 1004–1010.
- [22] E. Spaltenstein, P. Palma, K. A. Kreutzer, C. A. Willoughby, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10308–10309.
- [23] D. H. Berry, L. J. Procopio, P. J. Carroll, *Organometallics* **1988**, *7*, 570–572.
- [24] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, 1. Aufl., University Science Books, Mill Valley, CA, USA **1987**, S. 300–305.

Die überraschende Kristallpackung von Chlorfluorid**

Roland Boese,* A. Daniel Boese, Dieter Bläser, Michail Yu. Antipin,* Arkadi Ellern und Konrad Seppelt

Professor Günter Schmid zum 60. Geburtstag gewidmet

Interhalogenverbindungen sind sowohl aus präparativer als auch aus theoretischer Sicht interessant. Sie werden vielfach als sehr starke Oxidationsmittel eingesetzt und einige von ihnen,

[*] Prof. Dr. R. Boese, Dipl.-Ing. D. Bläser, Prof. Dr. M. Yu. Antipin^[+]
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen
Telefax: Int. + 201-1832535
E-mail: boese@structchem.uni-essen.de

A. D. Boese
Department of Chemistry
Rice University, Houston, TX 77251-1892 (USA)

Prof. Dr. K. Seppelt, Dr. A. Ellern^[+]
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Berlin

[+] Ständige Adresse: Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences (INEOS), Moscow B-334 (Rußland)

[+ +] Ständige Adresse: Faculty of Chemistry, Ben Gurion University of Negev, Beer-Sheva (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (R. B.), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (M. Y. A.) und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (A. E.) unterstützt. Wir danken Prof. G. E. Scuseria (Rice University, Houston, Texas) für das Interesse an der Arbeit und die Rechnerkapazität, die er zur Verfügung gestellt hat.

z. B. Halogenfluoride, haben als typische amphotere Systeme Lewis-Säure-Lewis-Base-Eigenschaften in flüssiger wie in fester Phase.^[1, 2] Als Ionen oder neutrale Spezies waren sie Gegenstand zahlreicher Strukturuntersuchungen und dienen dabei als Modellschubstanzen in Studien zu chemischen Bindung.^[3, 4] Die Molekülstrukturen von XF_3 , XF_5 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und einigen anderen Polyhalogenen sind Paradebeispiele für das VSEPR-Modell (VSEPR = Valence Shell Electron Pair Repulsion) zur Beschreibung ihrer Molekülgeometrie.^[4]

Starke intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Halogenen ($\text{F} \cdots \text{Cl}$, $\text{F} \cdots \text{Br}$) wurden in den Kristallen der neutralen Halogenfluoride gefunden, z. B. in den dimorphen Modifikationen von ClF_3 ^[5] und BrF_3 .^[6] Dabei traten jedoch keine kurzen $\text{F} \cdots \text{F}$ -Kontakte auf. In den meisten Fällen dienen die Fluoratome als Brückenatome, oder sie sind überhaupt nicht an den intermolekularen (interionischen) Wechselwirkungen beteiligt. Generell wurden nur wenige Röntgenbeugungsexperimente an neutralen Interhalogenverbindungen durchgeführt, da es sich meist um sehr reaktive und niedrig schmelzende Verbindungen handelt. Dies erschwert es, davon Einkristalle zu erhalten. Trotzdem gilt diesen Studien ein großes Interesse, da sie eine besondere Einsicht in die elektronische Natur der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Halogenatomen ermöglichen.

Wir stellen hier die Molekül- und Kristallstruktur der einfachsten Interhalogenverbindung, Chlormonofluorid, ClF , bei -188°C vor. Nach unserer Kenntnis ist die Festkörperstruktur von ClF die einzige aus der bekannten Reihe der Halogenmonofluoride, die jemals bestimmt wurde. Dafür gibt es einige naheliegende Gründe. Halogenmonofluoride haben sehr niedrige Schmelz- und Siedepunkte (z. B. ClF : -155.6 bzw. -100.1°C), und wegen des extremen Oxidationsvermögens und der Feuchtigkeitsempfindlichkeit ist es äußerst schwierig, diese Verbindungen handzuhaben. So reagiert z. B. ClF sehr leicht mit Glas, weshalb es problematisch ist, die Verbindung in den üblichen dünnwandigen Glaskapillaren aufzubewahren und einen Kristall aus der Schmelze zu ziehen. Zudem ist der Kristallisationspunkt, der wesentlich tiefer liegt als der Schmelzpunkt, an der Grenze dessen, was mit den Tieftemperaturanlagen für Einkristalldiffraktometer mit flüssigem Stickstoff möglich ist. All dies sahen wir als Herausforderung für unsere Entwicklungen im Bereich der Tieftemperatur- und Kristallisationstechniken. Zur Kristallpackung von ClF erwarteten wir eigentlich etwas anderes, nämlich eine ähnliche Packung wie sie für α -,^[7] β - ICl ^[8] oder IBr ^[9] bekannt ist, d. h. Zickzack- oder Fischgrätenmuster, die von den dipolaren intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt sind, wobei im vorliegenden Fall um die Chloratome ein oder mehrere Fluoratome angeordnet sein sollten.

Überraschenderweise zeigten die Röntgendaten, daß im Kristall die einzelnen ClF -Moleküle in unendlichen ebenen Bändern entlang der Schraubenachse (Raumgruppe $P2_1/c$) angeordnet sind, die nur durch sehr kurze intermolekulare $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte von $3.070(1) \text{ \AA}$ zwischen benachbarten Molekülen charakterisiert sind (Abb. 1). Die ebenen Bänder sind gegenüber der a , b und c -Achse der Zelle um 74.7 , 90 bzw. 179.6° verkippt und entlang der c -Achse antiparallel angeordnet. In den Bändern sind die Cl -Atome zickzackartig arrangiert, so daß jedes Atom zwei (symmetrieäquivalente) benachbarte $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte hat, wobei der $\text{Cl} \cdots \text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Winkel $87.5(1)^\circ$ beträgt. Einer der Kontakte befindet sich an der Verlängerung der $\text{F}-\text{Cl}$ -Bindung (der $\text{F}-\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Winkel beträgt $178.8(1)^\circ$), und der andere steht senkrecht zu derselben $\text{F}-\text{Cl}$ -Bindung (der entsprechende Winkel beträgt $93.5(1)^\circ$) (Abb. 2). Zwischen den Bändern gibt es nur $\text{F} \cdots \text{F}$ -Kontakte, bei denen die kürzeste

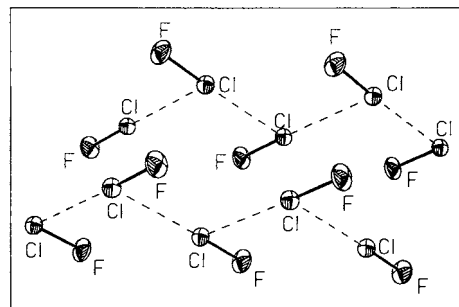


Abb. 1. Perspektivische Ellipsoidendarstellung (50%) der Kristallstruktur von ClF ; zwei Reihen der Moleküle, die entlang der Schraubenachse angeordnet sind.

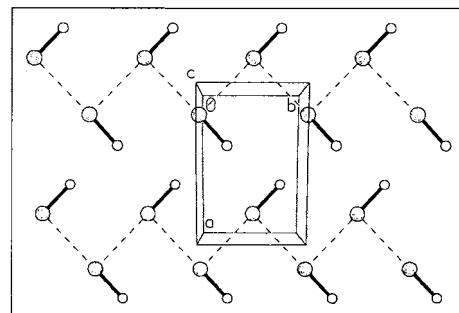


Abb. 2. Packung von Chlormonofluorid und die Elementarzelle mit Blick entlang der c -Achse; die gefüllten Kugeln repräsentieren die Chloratome, die offenen Kreise die Fluoratome.

Distanz 2.92 \AA beträgt, was ein normaler Wert für van-der-Waals-Wechselwirkungen ist.^[10]

Nach unserer Kenntnis ist der $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Kontakt von ClF der kürzeste bekannte in einem Molekulkristall. In einer jüngst erschienenen Studie^[10] wurde ein Wert von 3.50 \AA als typischer $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Kontakt angenommen. Im festen Chlor sind die Abstände jedoch $3.294(1) \text{ \AA}$ (siehe unten).^[11] Die starken intermolekularen Wechselwirkungen im ClF haben offenbar keinen Einfluß auf die $\text{Cl}-\text{F}$ -Bindungslänge von $1.628(1) \text{ \AA}$, da dieser Wert identisch mit dem ist, der für ClF in der Gasphase durch Mikrowellenspektroskopie bestimmt wurde.^[12]

Wir berechneten auch^[13] das monomere ClF auf MP2-, B3LYP- und CCSD(T)-Niveau^[14] mit einem $6-311 + \text{G}^*$ -Basisatz, was für $\text{Cl}-\text{F}$ -Abstände von 1.673 , 1.680 und 1.686 \AA ergab. Diese Werte sind wesentlich länger als die experimentellen Daten; der mit HF-Niveau berechnete Wert ist mit 1.588 \AA ^[15] weit kürzer.

Eine ungefähre Abschätzung dieses Abstands mit der Schomaker-Stevenson-Formel $d = R(x) + R(y) - (0.095) \Delta(\text{EN})$,^[15] in der R für die Kovalenzradien der Homohalogendimere steht (0.710 \AA für F , und 0.995 \AA für Cl) und $\Delta(\text{EN})$ für die Elektronegativitätsdifferenz (gleich 1.0 für das Paar F und Cl), ergibt einen $\text{Cl}-\text{F}$ -Abstand von 1.610 \AA . Berücksichtigt man, daß die Bindungslängen aus den Röntgenbeugungsmethoden üblicherweise länger sind als die Daten aus der Gasphase, dann erscheint eine Bindungslänge von etwas mehr als 1.628 \AA für den Festkörper vernünftig.

Eine interessante Eigenschaft der ClF -Kristallstruktur ist seine große Ähnlichkeit mit der des Chlors,^[11] in dem jedes Cl -Atom ebenfalls zwei kurze intermolekulare $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte (3.294 \AA) mit nahezu der gleichen Orientierung wie in ClF aufweist. Die Kristallstruktur von Cl_2 hat planare, endlose Schichten parallel zu (100). In beiden Strukturen gibt es Zickzack-Ketten mit $\text{Cl} \cdots \text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Wechselwirkungen, in ClF sind diese Ketten durch die Fluoratome getrennt und bilden dadurch Bän-

der, während in Cl_2 die benachbarten Ketten zu einer Schicht vereint sind. Die Gründe für diesen Unterschied mögen darin liegen, daß Fluor keine bindenden $\text{F} \cdots \text{F}$ -Wechselwirkungen bildet. Das Packungsmuster in CIF ähnelt auch dem von 1,4-Dichlorbenzol,^[16] das T-förmige intermolekulare $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte bildet. In Argonkomplexen von CIF wurden die Edelgasatome ebenfalls senkrecht zur F-Cl-Achse gefunden, dies sowohl im Experiment^[17] als auch in theoretischen Studien.^[18]

Aus MO-theoretischer Sicht kann solch eine Wechselwirkung als Bindung zwischen dem freien Elektronenpaar eines Cl-Atoms und einem antibindenden σ -Molekülorbital eines benachbarten F-Cl-Moleküls beschrieben werden. Nach einer neueren Beschreibung interatomarer Wechselwirkungen, die auf Baders topologischer Analyse der Gesamtelektronendichteverteilung eines molekularen Systems beruht, sollten diese Wechselwirkungen eines geschlossenschalen Systems so zu verstehen sein, daß sie zwischen einer ladungsreichen (electron charge concentration, CC) und einer ladungsarmen Zone (charge depletion, CD) stattfinden.^[19] Diese Zonen können auch direkt mit dem Säure-Base-Modell von Lewis in Zusammenhang gebracht werden und sind durch die Laplace-Elektronendichten ($-\nabla^2\rho$,^[20, 21]) darstellbar, was sich als sehr brauchbar erwiesen hat, um die Natur der chemischen Bindung mit Hilfe der topologischen Charakteristika der Gesamtelektronendichteverteilung zu beschreiben. Diese läßt sich mit hoher Genauigkeit aus Röntgendiffraktionsdaten unter Verwendung des Multipolmodells nichtsphärischer Atome konstruieren (siehe^[22] und zit. Lit.). Mit dem Hansen-und-Coppens-Multipolmodell^[23] und dem XD-Programmpaket^[21] berechneten wir die auf experimentellen Daten beruhende Elektronendichteverteilung sowie eine Reihe anderer Eigenschaften. Die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung ergab eine starke Reduzierung der *R*-Werte ($R = 0.032$, $R_w = 0.028$) sowie recht realistische Werte für die Multipolparameter. Daraus wurden Atomladungen bestimmt, die für $q(\text{Cl}) = +0.14$ und $q(\text{F}) = -0.14$ betrugen und ein Dipolmoment von 1.2 D ergaben. Diese Werte stimmen sowohl mit der vorgeschlagenen Polarität von CIF überein (Cl^+F^- , siehe Diskussionen in^[24, 25]), als auch mit dem experimentellen Wert des Dipols für das freie Molekül (0.88 D^[26]) und weiterhin mit dem aus theoretischen Berechnungen (1.01 D und 0.84 D in den HF- und CI-Approximationen^[27, 28]).

Die experimentelle Laplace-Elektronendichte ($-\nabla^2\rho$) im CIF-Kristall ist in der Ebene der wechselwirkenden Moleküle in Abbildung 3 gezeigt. Es wird deutlich, daß in der Umgebung der Cl-Atome die negativen Werte des Laplace-Operators nicht nur in der Cl-F-Bindung konzentriert sind, sondern auch senkrecht

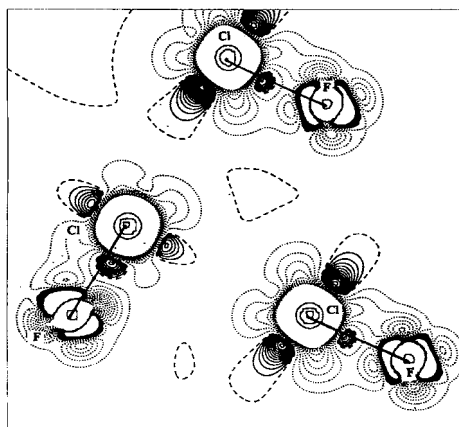


Abb. 3. Laplace-Elektronendichte ($-\nabla^2\rho(r)$) in der Ebene dreier Moleküle von CIF, positive Konturlinien bei 1,2,4,6,8... $\text{e}\text{\AA}^{-5}$ -Abständen, Nulllinie gestrichelt und negative Linien gepunktet.

zu diesen Bindungen. Diese Anhäufung der negativen Werte des Laplace-Operators sollte mit der Ladungskonzentration in der Valenzschale des Cl-Atoms zusammenhängen. Jede dieser Ladungsanhäufungen ist auf ein benachbartes Cl-Atom gerichtet, wo sich in der Verlängerung der F-Cl-Bindung eine Ladungsverminderung befindet. Somit nimmt jedes Chloratom an zwei Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen teil. Eine sehr ähnliche Laplace-Karte, die auf den gleichen Typ intermolekularer Wechselwirkungen hindeutet, wurde für das feste Chlor und dessen Dimer in einer theoretischen Studie erhalten.^[28] In CIF (diese Arbeit), dem Cl_2 -Dimer und im Cl_2 -Kristall (siehe^[28]) wurden die (3, -1)-„bond critical points“ in der Mitte zwischen verkürzten, intermolekularen $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Abständen gefunden (3.07 Å in CIF, 3.294 Å im festen Cl_2 und 3.37 Å im Cl_2 -Dimer). Die Gesamtelektronendichte ρ und die Laplace-Elektronendichte sind in diesen Punkten ähnlich: ρ : 0.135, 0.062 und 0.045 $\text{e}\text{\AA}^{-5}$ in CIF, Cl_2 -Kristall und Cl_2 -Dimer; $-\nabla^2\rho$: 1.06, 0.805 und 0.713 $\text{e}\text{\AA}^{-5}$, wobei sich die Differenz zwischen den entsprechenden Werten durch die Verkürzung der $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Abstände erklären läßt.

Eine ab-initio-Rechnung über das Energieprofil eines CIF-Dimers wurde mit dem 6-311 + G*-Basissatz durchgeführt. Der $\text{FCl} \cdots \text{Cl}'$ -Winkel α (Abb. 4) wurde systematisch von 0 bis 180°

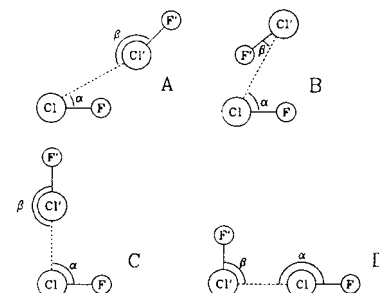


Abb. 4. Orientierung und Winkel des Dimers in der ab-initio-Studie: Berechnungen mit verschiedenen Methoden (stationäre Punkte jeweils durch Frequenzberechnungen bestätigt): MP2: $\alpha = 30.7^\circ$, $\beta = 164.1^\circ$ (A); $\alpha = 68.3^\circ$, $\beta = 10.9^\circ$ (B); $\alpha = 179.2^\circ$, $\beta = 88.8^\circ$ (D). B3LYP: $\alpha = 34.1^\circ$, $\beta = 160.1^\circ$ (A); $\alpha = 177.9^\circ$, $\beta = 100.1^\circ$ (D); CCSD(T): $\alpha = 31.2^\circ$, $\beta = 163.6^\circ$ (A); $\alpha = 179.7^\circ$, $\beta = 85.0^\circ$ (D) (ohne weitere Optimierung).

mit voller Optimierung des $\text{Cl} \cdots \text{Cl}'$ -Winkels β sowie der intra- und intermolekularen Abstände optimiert. Auf HF-Niveau gab es nur ein Energieminimum in der linearen Anordnung ($\alpha = 0$, $\beta = 180^\circ$), auf MP2-Niveau gab es drei Energieminima (A, B und C oder D, wobei C und D äquivalent sind), und mit der B3LYP- und der CCSD(T)-Methode ergaben sich zwei Minima (A, D). Die Konfiguration A ist das globale Energieminimum für alle Methoden, in denen die Elektronenkorrelation einbezogen wurde.^[29] A und B basieren hauptsächlich auf Dipolwechselwirkungen. Die Energiedifferenz zwischen Konfiguration A und C (oder D) verringert sich jedoch von 5.0 auf 3.8 (MP2), 3.4 auf 2.2 (B3LYP) und von 4.8 auf 3.8 kJ mol^{-1} (BSSE korrigiert).^[30] Dabei scheint das Minimum für die Konfiguration B ein Artefakt des Basissatzeffektes zu sein.^[31] Die intramolekularen Abstände des Dimers variieren von 1.672 bis 1.676 (MP2), 1.676 bis 1.686 (B3LYP) Å, wobei die größte Differenz zwischen beiden Molekülen CIF und $\text{Cl}'\text{F}'$ in der Konfiguration C auftritt, in der der größere Abstand für $\text{Cl}'\text{F}'$ gefunden wird (umgekehrt für D). In dieser Konfiguration tritt auch der kürzeste $\text{Cl} \cdots \text{Cl}'$ -Abstand auf: 3.405 (MP2), 3.187 (B3LYP) Å, was der Situation entspricht, wie sie im Kristallgitter vorliegt, wo das freie Elektronenpaar am Chlor mit einem antibindenden σ -MO von $\text{Cl}'\text{F}'$ wechselwirkt, was die Verlängerung des $\text{Cl}'\text{F}'$ -Abstandes verursacht.

Obwohl das globale Energieminimum für das CIF-Dimer in der Konformation A gefunden wurde, zeigt die theoretische Studie, daß für die T-förmige Anordnung (C, D) ebenfalls ein Energieminimum existiert, das energetisch nahe an Anordnung A liegt und für die unendlichen Bänder im Kristallgitter offenbar bevorzugt wird. Dies verdeutlicht die Stabilität des $\text{Cl} \cdots \text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Synthons.^[32] Die Natur der $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Wechselwirkung^[33] in diesem polaren Molekül ist ein Eckpfeiler in der Diskussion um elliptische^[34] oder verschobene sphärische^[35] van-der-Waals-Wechselwirkungen. In einer einfachen Betrachtung gilt, daß in der Verlängerung der F-Cl-Achse etwas positive Ladung und senkrecht dazu am Chloratom etwas negative Ladung zu finden ist, was die Moleküle zusammenhält.

Experimentelles

Chlormonofluorid wurde aus ClF_3 und Cl_2 mit Standardmethoden synthetisiert [36] und durch einige Tieftemperaturvakuumdestillationen in einer Edelstahlvakuumapparatur gereinigt. Reines ClF wurde in einem Monelzylinder mit Spezialventil aufbewahrt und transportiert. Kleinere Mengen der Verbindung wurden mehrfach in eine dünnwandige Quarzkapillare (Durchmesser 0.3 mm) unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff kondensiert, um die innere Oberfläche zu passivieren. Nach dem Befüllen wurde sie unter ständiger Kühlung, um ein Bersten der Kapillare zu vermeiden, auf das Diffraktometer gebracht, wobei eine bereits beschriebene Apparatur verwendet wurde [37]. Der Einkristall wurde bei -188°C mit der In-situ-Kristallisationstechnik gezogen, unter Verwendung eines Miniaturzonenschmelzverfahrens mit einem IR-Laser, der eine Schmelzzone in der Kapillare erzeugt (Siemens-Challenge System) [38]. Die Datensammlung und Strukturbestimmung wurden in der üblichen Weise bei gleicher Temperatur durchgeführt [39].

Eingegangen am 22. Januar 1997 [Z 10020]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen • Chlor • Festkörperstrukturen • Fluor • Interhalogenverbindungen

- [1] J. Shamir, *Isr. J. Chem.* **1978**, *17*, 37–47.
- [2] J. Shamir, *Struct. Bond.* **1979**, *37*, 143–210.
- [3] R. J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon, Boston, **1991**.
- [4] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 539–560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 495–514.
- [5] R. D. Burbank, F. N. Bensley, *J. Chem. Phys.* **1957**, *21*, 602–603; M. Yu. Antipin, A. M. Ellern, V. F. Sukhovkhor, Yu. T. Struchkov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1989**, *34*, 459–461.
- [6] A. M. Ellern, M. Yu. Antipin, V. F. Sukhovkhor, Yu. T. Struchkov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1991**, *36*, 792–794.
- [7] K. H. Boswijk, J. van der Heide, A. Vos, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **1956**, *12*, 274–276.
- [8] G. B. Carpenter, S. M. Richards, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 360–364.
- [9] L. N. Swink, G. B. Carpenter, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1967**, *24*, 429–433.
- [10] R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384–7391.
- [11] R. L. Collin, *Acta Crystallogr.* **1956**, *5*, 431; Corrigendum *ibid.* **1956**, *9*, 537; J. Donohue, S. H. Goodman, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 568–569; E. D. Stevens, *J. Mol. Phys.* **1979**, *37*, 27–45; eine Neubestimmung von festem Cl_2 wurde bei -158°C durchgeführt, wobei sich im wesentlichen die gleichen Resultate ergaben: $2\theta_{\text{max}} = 75^\circ$, $R_1 = 0.033$, $wR_2 = 0.089$, $\text{Cl}-\text{Cl}$ 1.985(1) Å: R. Boese, D. Bläser, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, van Nostrand, Princeton, New York, **1950**.
- [13] Die früheren ab-initio-Rechnungen wurden auf HF-Niveau durchgeführt: S. Green, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*(7), 3117–3118.
- [14] Gaussian 95, Development Version (Revision D.2), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, M. C. Strain, J. C. Burant, E. Stratmann, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, V. G. Zakrewski, T. Keith, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, C. Gonzales, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1996**. Molpro 96: C. Hampel, K. Peterson, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 1.
- [15] V. Schomaker, D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 37.
- [16] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [17] J. Sadlej, G. Chalaśiński, M. M. Szczęśniak, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3700–3706.
- [18] F.-M. Tao, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 440–450.
- [19] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules – a Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [20] R. F. W. Bader, R. J. Gillespie, P. J. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7329–7336.
- [21] T. Koritzansky, S. Howard, P. R. Mallinson, Z. Su, T. Richter, N. K. Hansen, *XD – Computer Program Package for Multipole Refinement and Analysis of Electron Densities from Diffraction Data*, Version **1995**.
- [22] G. A. Jeffrey, J. F. Piniela, *The Application of Charge Density Research to Chemistry and Drug Design (NATO ASI Ser. Ser. B)*, **1991**, 250.
- [23] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, *34*, 909–921.
- [24] S. Green, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 3117–3118.
- [25] K. C. Janda, W. Klemperer, S. E. Novick, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 2698–2699.
- [26] R. E. Davis, J. S. Muentzer, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 2836–2838.
- [27] S. Green, *Adv. Chem. Phys.* **1974**, *25*, 179.
- [28] V. G. Tsirelson, P. F. Zou, H.-T. Tang, R. F. W. Bader, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, *51*, 143–153.
- [29] Etwa die gleiche Konformation eines CIF-Dimers wurde in einer SCF-ab-initio-Studie gefunden: A. D. Buckingham, P. W. Fowler, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 2018–2025.
- [30] Der „Fehler durch Überlagerung von Basissätzen“ (basis set superposition error, BSSE) wurde durch die Counterpoise-Methode bestimmt, was für schwach gebundene Komplexe wichtig ist, siehe M. Gutowski, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J. H. van Lenthe, F. B. van Duijneveldt, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*(6), 4728–4737.
- [31] Dies wird durch die Tatsache deutlich, daß die Energie von 4.3 auf 4.9 kJ mol^{-1} für die Konfiguration B steigt, wenn der BSSE einbezogen wird, was sogar in einer endothermen Bindungsbildung für das Dimer resultiert. Die Bindungsenergien für die Konfiguration A und C(D) sind -4.8 und -1.0 (MP2), -4.0 und 1.8 (B3LYP) sowie -4.4 und -0.6 kJ mol^{-1} für CCSD(T).
- [32] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *24*, 2328–2335; O. Navon, J. Bernstein, V. Khodorkovsky, *ibid.* **1997**, *109*, 640–642 bzw. **1997**, *36*, 601–603.
- [33] V. R. Pedirreddi, D. S. Reddi, B. S. Goud, D. C. Craig, D. Rae, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1992**, 2353–2360.
- [34] S. C. Nyburg, C. H. Faerman, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 274–279.
- [35] D. Kirkin, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1987**, *43*, 405–406.
- [36] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 1, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**, S. 189.
- [37] R. Boese, D. Bläser, N. Niederprüm, T. Miebach in *Organic Crystal Chemistry* (Hrsg.: J. Garbarczyk, D. W. Jones), Oxford University Press, Oxford, **1991**, S. 109–128.
- [38] R. Boese, M. Nussbaumer in *Correlations, Transformations and Interactions in Organic Crystal Chemistry, In situ Crystallization Techniques, Vol. 7* (Hrsg.: D. W. Jones, A. Katrusiak), Oxford University Press, Oxford, **1994**, S. 20.
- [39] Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, bei -188°C : $a = 6.378(1)$, $b = 4.247(1)$, $c = 6.425(1)$ Å, $\beta = 104.55(3)^\circ$, $V = 168.5(1)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 2.147$ g cm^{-3} , $\mu = 1.73$ mm^{-1} . Diffraktometer Nicolet-Siemens R3m/V, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 0.7107$ Å. Insgesamt wurden 3747 Reflexintensitäten im 2θ -Intervall $2-90^\circ$ unter Verwendung der Wyckhoff-Scan-Technik gemessen (eine Halbkugel des reziproken Raums im Bereich von $2\theta = 2-60^\circ$ und zwei unabhängige Oktanten im Bereich $2\theta = 60-90^\circ$). Während der Datensammlung verschob sich der Kristall, vermutlich durch Vereisung der Kapillare bei der tiefen Temperatur, was zu relativ hohen Variationen der Standardreflexe führte und damit einen hohen R_{int} -Wert nach den Mitteln äquivalenter Reflexintensitäten ergab ($R_{\text{int}} = 0.130$). Daher wurde nur ein unabhängiger Teil des gesamten Datensatzes verwendet (ein Oktant, $2\theta = 2-75^\circ$) mit 765 unabhängigen beobachteten ($F_o > 4.0 \sigma(F)$) Reflexen, die in den weiteren Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde gelöst und nach F mit anisotropen Versetzungsfaktoren verfeinert. (SHELXTL-Plus-Programme Vers. 4.2) auf $R = 0.0357$, $R_w = 0.0401$ und $\text{GOF} = 1.73$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406442 angefordert werden.