

# Die Ladungsdichtheanalyse wird erwachsen

Philip Coppens\*

### Stichwörter:

Chemische Bindung · Elektronendichte · Ladungsdichtheanalyse · Röntgendiffraktometrie

Im Jahre 1915, nur drei Jahre nach der Entdeckung der Röntgenstreuung durch von Laue, befand Peter Debye, dass „*der zerstreuten Strahlung, insbesondere bei leichten Atomen, ein erhöhtes Interesse zuzukommen scheint, denn auf diesem Wege muß es dann gelingen, die besondere Anordnung der Elektronen im Atom experimentell festzustellen.*“<sup>[1]</sup> Debyes Hinweis ging der Quantenmechanik und Borns Definition der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Elektronen voraus – die Vermutung aber, dass die Elektronenverteilung eine Observable ist, sollte sich als richtig erweisen.

Allerdings verging mehr als ein halbes Jahrhundert, bis sich die Ladungsdichtheanalyse zu einer wirklich nützlichen, quantitativen Analysetechnik entwickelt hatte. Noch um 1990 war die Ladungsdichtheanalyse weit davon entfernt, als Routinemethode einsetzbar zu sein, denn zum einen war eine langwierige Sammlung großer Datensätze erforderlich und zum anderen waren der Messgenauigkeit Grenzen gesetzt.<sup>[2]</sup> Dank der Entwicklung von leistungsfähigeren Röntgenstrahlquellen, empfindlichen Flächendetektoren, die eine schnelle und redundante Datensammlung ermöglichen, deutlich verbesserten Tieftemperaturtechniken und nicht zuletzt wegen der dramatisch verbesserten Computerleistungen sind diese Einschränkungen heute größtenteils überwunden. Diese instrumentellen Fortschritte steigerten nicht nur die Messgenauigkeit, sie ermöglichten auch sehr viel schnellere Analysen.

Ein eindrucksvolles Beispiel stammt aus dem Jahre 1998, als Koritsanszky et al. an einem einzigen Tag die elektronischen Eigenschaften von D,L-Prolinmonohydrat experimentell bestimmten.<sup>[3]</sup> Damit benötigt eine experimentelle Ladungsdichtheanalyse nicht mehr Zeit als eine entsprechende Berechnung. Das Experiment liefert die Ladungsdichte eines Moleküls im Festkörper (und nicht etwa die des isolierten Moleküls oder Komplexes) und schließt somit die zwar kleinen, aber wichtigen Einflüsse der Moleküllumgebung mit ein. Es ist außerdem zu bedenken, dass die Ladungsverteilung und nicht etwa die Wellenfunktion betrachtet wird. Dies ist eine wichtige Unterscheidung, obwohl kürzlich auch „experimentell abgeleitete Wellenfunktionen“ erhalten wurden, indem man Hartree-Fock-Variationsrechnungen unter Zwangsbedingungen mit experimentellen Strukturfaktoramplituden in Übereinstimmung brachte.<sup>[4]</sup> Die von Richard Bader entwickelte Theorie der „Atome in Molekülen“, die eine quantitative Verknüpfung zwischen der Gesamtelektronendichte und den physikalischen Eigenschaften eines Moleküls herstellt, umgeht den Gebrauch der Wellenfunktion in der Analyse.<sup>[5]</sup>

Topologische Analysen von Gesamtladungsdichten wurden angewendet, um Nettoatommomente einschließlich der Ladungen zu erhalten und die Eigenschaften chemischer Bindungen direkt aus der Elektronendichtheverteilung abzuleiten. Die Leistungsfähigkeit einer Bindungsanalyse leitet sich hauptsächlich aus der Charakteristik der topologischen Bindungspfade zwischen den Atomen ab. Diese schließen die Elektronendichte  $\rho$  am bindungskritischen Punkt (BCP) sowie den Laplace-Operator der Elektronendichte am BCP und

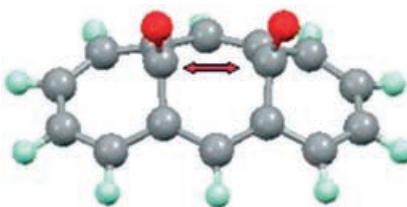
in anderen Bereichen in der Umgebung der Atome mit ein. Am BCP erreicht  $\rho$  ein Minimum längs des Bindungspfades und ein Maximum in den dazu senkrechten Raumrichtungen.

Luger und Mitarbeiter berichteten kürzlich über die Bindungsverhältnisse in einem [1.1.1]Propellan mit invertierten Kohlenstoffatomen.<sup>[6]</sup> Die Arbeiten knüpften an eine Serie von Ladungsdichtestudien zu gespannten Kohlenwasserstoffen<sup>[7]</sup> und anderen „kleinen Molekülen“ an.<sup>[8]</sup> Im Mittelpunkt der Propellan-Studie stand die Frage, wie die relativ kurze C-C-Wechselwirkung zwischen den invertierten Brückenkopfatomen ( $< 1.6 \text{ \AA}$ ) beschaffen ist. Diese Wechselwirkung war schon das Thema früherer theoretischer<sup>[9]</sup> und experimenteller Untersuchungen gewesen.<sup>[10]</sup> Die Analyse belegt die Existenz eines Bindungspfades zwischen den beiden invertierten Kohlenstoffatomen mit einer signifikanten Elektronendichte am BCP. Aus der Elektronendichte wurde mithilfe Baders empirischer Beziehung eine Bindungsordnung von 0.71 abgeleitet, die in sehr guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert ist. Eine geringere Übereinstimmung ergibt sich für den Laplace-Operator am BCP,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ , dessen Wert im Experiment sehr viel positiver ist als in der Theorie, was auf vornehmlich nichtkovalente Wechselwirkungen hinweist. Bei der Bewertung dieser Diskrepanz ist zu berücksichtigen, dass der experimentelle Laplace-Operator einer zweiten Ableitung entspricht und empfindlich von den Funktionen abhängt, die in den experimentellen und theoretischen Analysen herangezogen wurden. Um präzise experimentelle Informationen über eine Funktion zweiter Ableitung zu erhalten, wären sehr hoch aufgelöste Röntgenstrukturdaten erforderlich. Diese sind

[\*] Prof. P. Coppens  
Department of Chemistry  
State University of New York at Buffalo  
Buffalo, New York, 14260-3000 (USA)  
Fax: (+1) 716-645-6948  
E-mail: coppens@buffalo.edu

kaum zugänglich, da der Röntgenstreuquerschnitt durch Interferenz und thermisch induzierte Bewegung mit dem Streuwinkel abfällt. Der experimentelle Laplace-Operator kann daher von den Funktionen abhängen, die an die experimentellen Daten angepasst werden.<sup>[11]</sup> Entsprechend kann der theoretische Laplace-Operator in Abhängigkeit vom Basissatz variiert werden. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, dass zur Verfeinerung der Röntgenstrukturdaten, auf deren Grundlage die statische Elektronendichte bestimmt wird, Slater-Funktionen eingesetzt wurden, während die zum Vergleich herangezogenen theoretischen Werte mit Gauß-Funktionen berechnet wurden. Vor diesem Hintergrund erscheint die Diskrepanz zwischen dem experimentellen und theoretischen Laplace-Operator der Brückenkopfbindungen weniger überraschend.

Die Bindungsverhältnisse im [1.1.1]Propellan können mit einer anderen ungewöhnlichen C-C-Wechselwirkung verglichen werden. Die topologische Analyse der experimentellen Elektronendichte von *syn*-1,6:8,13-Biscarbonyl[14]annulen (Abbildung 1),<sup>[12]</sup> die



**Abbildung 1.** Das *syn*-1,6:8,13-Biscarbonyl[14]annulen,<sup>[12]</sup> die Brückenkopf-Kohlenstoffatome, zwischen denen ein Bindungspfad gefunden wurde, sind mit einem Pfeil gekennzeichnet.

aus Daten mit hoher Auflösung bei 19 K abgeleitet wurde, ergibt einen Bindungspfad zwischen den beiden Brückenkopf-Kohlenstoffatomen quer durch den zentralen Ring (durch den Pfeil angedeutet), obwohl der C···C-Abstand viel größer ist als die Länge der Brückenkopfbindung im [1.1.1]Propellan (2.593 Å gegenüber 1.579 Å). Ebenso ist  $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$  für das Annulen viel kleiner (0.116(3) gegenüber 1.31(3) e Å<sup>-3</sup>), und der Laplace-Operator am BCP,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ , beträgt 1.53(1) e Å<sup>-5</sup>, verglichen mit 10.3(1) e Å<sup>-5</sup> für das [1.1.1]Propellan. Im Annulen wurden keine BCPs

entlang anderer transannularer Linien gefunden, obwohl die Abstände geringer sind (um etwa 0.1 Å) als der Abstand zwischen den Brückenkopfatomen.

Die Ergebnisse machen deutlich, dass zusätzliche Kriterien erforderlich sind, um die Natur der Wechselwirkungen zwischen Atomen besser beurteilen zu können. Etliche solcher Kriterien wurden insbesondere bei Bindungen zwischen schwereren Atomen angewendet, bei denen der atomare Laplace-Operator eine radiale Form annimmt und daher weniger gut zur Charakterisierung der Bindungswechselwirkungen geeignet ist.<sup>[13]</sup>

Gemäß der ursprünglich von Cremer und Kraka vorgeschlagenen Klassifizierung,<sup>[14]</sup> die in späteren Arbeiten umfangreich angewendet wurde,<sup>[15]</sup> sind kovalente Wechselwirkungen dadurch charakterisiert, dass die (negative) Dichte der potentiellen Energie  $V(r)$  die (positive) Dichte der kinetischen Energie  $G(r)$  betragsmäßig überwiegt. Somit ist die Gesamtenergiedichte  $H(r) = G(r) + V(r)$  am BCP für kovalente Bindungen negativ. Eine zweite, überaus hilfreiche Methode ist die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF),<sup>[16]</sup> die Informationen über die Paarbildung von Elektronen im Bindungsbereich liefert. Die ELF kann mit einem von Kirshnitz<sup>[17]</sup> vorgeschlagenen Funktional näherungsweise aus der experimentellen Elektronendichte<sup>[18]</sup> ermittelt werden. Da das Funktional eine Näherung ist, wird die experimentelle ELF oft als „angenäherte ELF“ (AELF) bezeichnet. Die AELF beinhaltet zwar eine Reihe unerwünschter Artefakte, ihre Eigenschaften stimmen aber weitestgehend mit denen der ELF überein.<sup>[19]</sup> Eine dritte Funktion, die erfolgreich zur Analyse von Metall-Metall-Bindungen verwendet wurde, aber nur aus der Elektronenpaardichteverteilung erhalten werden kann, ist der Delokalisierungsindex  $\delta(A,B)$  nach Bader und Stephens,<sup>[20]</sup> der die Zahl der Elektronenpaare angibt, die zwischen zwei Atomen A und B delokalisiert sind. In einer kombinierten experimentellen und theoretischen Analyse der M-M-Bindung in  $[\text{FeCo}(\text{CO})_8]^-$  verglichen Macchi et al. die verschiedenen Kriterien anhand der (hypothetischen) fließenden Umlagerung eines CO-Liganden von

der terminalen zur verbrückenden Koordination.<sup>[21]</sup> Der Delokalisierungsindex der Fe-Co-Bindung,  $\delta(\text{Fe},\text{Co})$ , verändert sich während der Umlagerung gleichmäßig, obwohl der topologische Bindungspfad an irgendeinem Punkt während Übergangs von der terminalen zur ligandenunterstützten Konformation verschwindet. Daraus ist abzuleiten, dass man sich nicht auf den Bindungspfad als alleiniges Kriterium verlassen sollte. Am bindungskritischen Punkt einer M-M-Bindung ist die Energiedichte zwar klein, aber nichtsdestoweniger negativ.

Trotz der großen Fortschritte bei der Charakterisierung der chemischen Bindung in den vergangenen Jahren ist das Thema sicher längst nicht abgeschlossen. Experimentelle Studien zu ungewöhnlichen Bindungen, wie sie kürzlich von Luger und Mitarbeitern vorgestellt wurden, bestätigen, dass schon lange bestehende Fragen zur chemischen Bindung auch heute noch in einem völlig neuen Licht erscheinen können.

Online veröffentlicht am 27. September 2005

- [1] P. Debye, *Ann. Phys.* **1915**, *46*, 809–823.
- [2] P. Coppens, D. Feil, *NATO ASI Ser. Ser. B* **1991**, *250*, 7–22.
- [3] T. Koritsanszky, R. Flaig, D. Zobel, H.-G. Krane, W. Morgenroth, P. Luger, *Science* **1998**, *279*, 356–358.
- [4] D. J. Grimwood, I. Bytheway, D. Jayatilaka, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 470–483; I. Bytheway, D. J. Grimwood, B. N. Figgis, G. S. Chandler, D. Jayatilaka, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2002**, *58*, 244–251; D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2001**, *57*, 87–100; D. Jayatilaka, D. J. Grimwood, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2001**, *57*, 76–86.
- [5] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon, Oxford, **1990**.
- [6] M. Messerschmidt, S. Scheins, L. Grubert, M. Pätz, G. Szeimies, C. Paulmann, P. Luger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3993–3997; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3925–3928.
- [7] Siehe z.B.: T. Koritsanszky, J. Buschmann, P. Luger, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10547–10553.
- [8] Siehe z.B.: P. Luger, M. Messerschmidt, S. Scheins, A. Wagner, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2004**, *60*, 390–396.
- [9] K. B. Wiberg, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 985–1001.

- [10] M. D. Levin, P. Kaszynski, J. Michl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 169–234 (Tabelle 2 auf S. 176 ebenda).
- [11] P. Coppens, *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- [12] R. Destro, F. Merati, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1995**, *51*, 559–570.
- [13] P. Macchi, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13429–13435.
- [14] D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 612–614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 627–628.
- [15] Siehe z.B.: G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717–774.
- [16] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
- [17] D. A. Kirshnitz, *Sov. Phys. JETP* **1957**, *5*, 64.
- [18] V. Tsirelson, A. Stash, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *351*, 142–148.
- 
- [19] D. Jayatilaka, D. Grimwood, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2004**, *60*, 111–119.
- [20] R. F. W. Bader, M. E. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7391–7399.
- [21] P. Macchi, L. Garlaschelli, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14173–14184.

**Chemie  
rund um die Uhr**

**Das Buch zum Jahr der Chemie**

Das offizielle Buch der Gesellschaft Deutscher Chemiker und des BMBF ist ein wahrer Lesespaß und Augenschmaus.

**GDCh** | Bundesministerium für Bildung und Forschung

Mädefessel-Herrmann, K. /  
Hammar, F. /  
Quadbeck-Seeger, H.-J.  
Herausgegeben von der  
Gesellschaft Deutscher  
Chemiker  
2004. X, 244 Seiten, mehr  
als 300 Abbildungen kom-  
plett in Farbe. Gebunden.  
€ 19,90 / sFr 32,-  
ISBN 3-527-30970-5

Wiley-VCH, Kundenservice  
Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim  
Tel.: +49 (0) 6201 606-400, Fax: +49 (0) 6201 606-184  
E-Mail: service@wiley-vch.de, www.wiley-vch.de

15792411