

Die Bedeutung ionischer Bindungsanteile in Schwefeldioxid – Bindungsordnungen aus Röntgenbeugungsdaten**

Simon Grabowsky,* Peter Luger, Jürgen Buschmann, Thomas Schneider, Tanja Schirmeister, Alexandre N. Sobolev und Dylan Jayatilaka

Lewis-Formeln und die Oktettregel^[1] sind grundlegende und zentrale chemische Konzepte. Die Oktettregel wird aber von hypervalenten Molekülen verletzt, weil sie Atome mit mehr als vier Elektronenpaaren in ihrer Valenzschale beinhalten.^[2] Um sie dennoch innerhalb eines Lewis-Bildes beschreiben zu können, muss auf Hybridisierungsmodelle mit d-Orbitalen zurückgegriffen werden (sp^3d - oder sp^3d^2 -Hybride).^[3,4] Allerdings muss zur Bildung solcher Hybridorbitale eine immense Anregungsenergie aufgebracht werden.^[5] Daher wurde schon früh über die Bedeutung ionischer mesomerer Grenzformeln diskutiert, die eine hypervalente Beschreibung unnötig machen.^[4]

In diesem Zusammenhang ist die elektronische Struktur von Schwefeldioxid SO_2 nach wie vor umstritten. Einerseits kann SO_2 als hypervalentes Molekül beschrieben werden (Abbildung 1, links). Neben Hybridisierungsmodellen mit d-Orbital-Beteiligung liefert auch eine $p_{\pi}-p_{\pi}$ -Dreizentrenbin-

dung, die vom Schwefel-3p_π-Orbital und den nichtbindenden Sauerstoff-p_π-Elektronen gebildet wird, eine Erklärung für die kovalenten Mehrfachbindungen in hypervalentem SO_2 . (Dies geht zurück auf Lit. [6].) Andererseits können auch nicht-hypervalente ionische mesomere Grenzformeln unter Einhaltung der Oktettregel formuliert werden (Abbildung 1).

Es wird allgemein angenommen, dass die neutrale Lewis-Formel die dominierende ist, weil die S-O-Bindung in SO_2 deutlich kürzer ist als im Schwefelmonoxid SO (1.4299(3) Å in SO_2 aus dieser Untersuchung gegenüber 1.481 Å in SO aus Lit. [7]). Hinzu kommt, dass die Bindungsdissoziationsenergie von SO_2 höher ist als die von SO (547.3(8) kJ mol⁻¹ gegenüber 517.1(8) kJ mol⁻¹^[8]). Die zu SO_2 und SO valenzisoelektronischen Moleküle Ozon O_3 und Disauerstoff O_2 haben keine d-Orbitale zur Verfügung, sodass sie nicht hypervalent sein können, d.h. Bindungsordnungen von 1.5 bzw. 2.0 aufweisen. Dies ist in Einklang mit der Tatsache, dass der O-O-Abstand in O_3 (1.2717(2) Å)^[9] größer ist als in O_2 (1.15(8) Å,^[10] 1.207 Å^[7]), im direkten Gegensatz zu SO_2 im Vergleich mit SO . Dies könnte die Auffassung stützen, dass kovalente Mehrfachbindungen im Fall von SO_2 eine Rolle spielen müssen. Zahlreiche Lehrbücher^[11,12] folgen dieser Schlussfolgerung, so wird beispielsweise in Lit. [12] die S-O-Bindungsordnung in SO_2 mit „at least 2“ angegeben.

Die einfache empirische Analyse aus dem vorigen Absatz steht in klarem Widerspruch zu den Ergebnissen aus theoretischen Studien, in denen signifikante ionische Beiträge und sehr geringe Schwefel-d-Orbital-Beteiligung an den S-O-Bindungen nachgewiesen wurden.^[13] Theoretiker sind sich daher heutzutage einig, dass d-Orbitale bei der Bildung von Bindungen unter Beteiligung von Elementen der zweiten oder einer höheren Periode überwiegend eine Rolle als Polarisationsfunktionen spielen und nicht direkt an Hybridisierungen beteiligt sind.^[5,14] Tatsächlich bestätigt die kürzere und stärkere Bindung in SO_2 im Vergleich zu SO (formal eine Doppelbindung) die Schlussfolgerung, dass es signifikante nicht-kovalente Beiträge zur S-O-Bindung gibt. Rechnungen mit der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) haben gezeigt, dass die Polarität einer Bindung nur von der Differenz der Elektronegativitäten der gebundenen Atome abhängt, weshalb Moleküle, die zuvor als hypervalent galten, ohne weiteres mit verschiedenen ionischen mesomeren Grenzformeln beschrieben werden können.^[15] Vom Standpunkt der theoretischen Chemie aus ist es also klar, dass Hypervalenz im Regelfall durch die Einführung ionischer Bindungsanteile vermieden wird.

Experimentell war es allerdings bislang schwierig, Informationen über Bindungsordnungen zu erhalten. In einem Beispiel wurde eine niedrige S-O-Bindungsordnung für SO_2

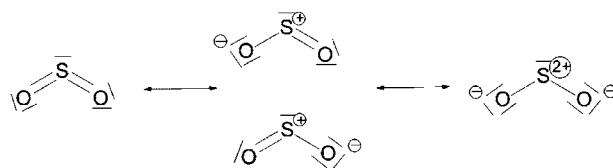


Abbildung 1. Mesomere Grenzformeln für SO_2 .

[*] Dr. S. Grabowsky, Dr. A. N. Sobolev, Prof. D. Jayatilaka

The University of Western Australia
School of Chemistry and Biochemistry, M313
35 Stirling Highway, Crawley WA 6009 (Australien)
E-Mail: simon.grabowsky@uwa.edu.au

Prof. Dr. P. Luger, Dr. J. Buschmann
Freie Universität Berlin
Institut für Chemie und Biochemie/Anorganische Chemie
Fabeckstr. 36a, 14195 Berlin (Deutschland)

Dr. T. Schneider, Prof. Dr. T. Schirmeister
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Fachbereich 09, Institut für
Pharmazie und Biochemie, Pharmazeutische/Medizinische Chemie
Staudinger Weg 5, 55128 Mainz (Deutschland)

[**] Wir danken Prof. Dr. Ralf Steudel und Prof. Allan H. White für ihre kritische Durchsicht des Manuskripts, Dr. Birger Dittrich für seine praktische Hilfe und Dr. Jana K. Grabowsky für ihre Hilfe bei der deutschen Übersetzung. S. Grabowsky wird vom ARC (Australian Research Council) im Rahmen des „Discovery-Project“-Programms (Projektnummer DP110105347) finanziell unterstützt. T.S., Th.S. und P.L. werden von der DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) innerhalb des Schwerpunktprogramms 1178 unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201200745> zu finden.

um 1.5 experimentell auf Grundlage einer niederenergetischen Partikelbeschleunigermessung vorgeschlagen.^[16] Ansonsten werden Bindungselektronen durch Analyse der Elektronendichtetopologie beschrieben, die aus hochaufgelösten Röntgenbeugungsexperimenten erhalten wird.^[17] Diese Methode nutzt die Elektronendichte als Brücke zum Verständnis von Bindungen, anstatt direkt Orbitale oder Dichtematrizen zu nutzen, aus denen die Auffassungen über Bindungsordnungen letztlich stammen.^[18] Allerdings stützen auch solche Röntgenelektronendichtestudien keineswegs Hypervalenz von Elementen der zweiten Periode,^[19] auch nicht bei hyperkoordinierten Atomen.^[20] Untersuchungen von Imid-Analoga von SO₂ konnten beispielsweise zeigen, dass die kurze S-N-Bindung nicht auf kovalente Mehrfachbindungen zurückzuführen ist, sondern auf elektrostatische Anziehung der positiv geladenen Schwefel- und der negativ geladenen Stickstoffatome.^[21]

Hier werden erstmalig Informationen zur Bindungsordnung präsentiert, die auf experimentellem Wege gewonnen wurden, genauer gesagt aus einer hochauflösten Röntgenbeugungsmessung von kristallinem SO₂ bei niedriger Temperatur. Zum Vergleich werden auch experimentell erlangte Daten zur S-O-Bindungsordnung in der Sulfonylgruppe (O₂SR₂) von Verbindung **1** (Abbildung 2b) herangezogen. SO₂ wurde *in situ* unterhalb seines Schmelzpunktes auf dem Diffraktometer bei 118 K kristallisiert; Verbindung **1** wurde bei 100 K gemessen.^[22]



Abbildung 2. Molekülstrukturen von a) SO₂ und b) Verbindung **1** aus dem Röntgenbeugungsexperiment mit Atomnumerierung der SO₂-Gruppe; anisotrope Verschiebungsparameter (ADPs) auf 50% Wahrscheinlichkeitsniveau; ADPs für Wasserstoffatome frei verfeinert. Bindungslängen [Å]: S1-O1 1.4299(3) für SO₂; S1-O1/2 1.4449(3)/1.4420(3) für **1**. Längen der AIM-Bindungspfade [Å]: S1-O1 1.4322(33) für SO₂; S1-O1/2 1.4460(31)/1.4444(64) für **1**. Bindungswinkel [°]: O1-S1-O1' 117.16(3) für SO₂; O1-S1-O2 117.87(2) für **1**. c) Strukturformel von Verbindung **1**.

Um die erwähnten neuartigen Bindungsdeskriptoren zu erhalten, wurde erstmals eine Hirshfeld-Atom-Verfeinerung mit kombinierter Anpassung einer Wellenfunktion an die Röntgendifferenzdaten angewendet. Wir nennen diese kombinierte Methode Röntgen-Wellenfunktionsverfeinerung (X-ray wavefunction refinement). Im ersten Schritt der Röntgen-Wellenfunktionsverfeinerung wurden die Positionen und anisotropen Verschiebungsparameter (ADPs) für alle Atome inklusive der Wasserstoffe mithilfe einer Ab-initio-Wellenfunktion und Hirshfeld-Atom-Partitionierung verfeinert.^[23] Es wurde eine BLYP/cc-pVTZ-Wellenfunktion benutzt, wobei die Moleküle im Feld ihrer eigenen Atomladungen und

Dipole eingelagert waren. Nach der Verfeinerung der geometrischen Parameter wurden die Orbitalkoeffizienten der Wellenfunktion an die Röntgendifferenzdaten angepasst.^[24] Die resultierende Wellenfunktion, die somit alle gemessenen Informationen enthielt, wurde dann mit veröffentlichten Methoden (Delokalisierungsindex δ ,^[25] Roby-Bindungsindex τ ,^[26] Elektronenlokalisierbarkeitsindikator ELI,^[27] Atome-in-Molekülen-Ansatz (AIM)^[17]) analysiert, um so die für die Chemie wichtigen Bindungsinformationen zu erhalten. Für Details zu den Experimenten und den Verfeinerungen siehe Fußnote [22] und die Hintergrundinformationen.

In diesen Hintergrundinformationen werden Qualitätskontrollen für die neuartige Röntgen-Verfeinerungsmethode aufgeführt. Mit Blick auf eine reine Elektronendichtuntersuchung wird deutlich, dass die Röntgen-Wellenfunktionsverfeinerung bessere Ergebnisse liefert als ein Multipolmodell,^[28] das die neuesten Methoden wie z. B. Schwefel-Rumpf-Kontraktion/Expansion^[29] und optimierte Parameter für die Radialfunktionen der Schwefelatome^[30] berücksichtigt. Sie ist überlegen hinsichtlich der R -Werte, Deformations- und RestdichteVerteilung, einer fraktalen Verteilungsanalyse der Restdichte^[31] und topologischer Elektronendichterезультат (Bindungs- und atomare Eigenschaften). Letztere werden auch mit den Ergebnissen aus theoretischen Studien für isolierte Moleküle (Dichtefunktionalhybrid- und „Coupled-Cluster“-Methoden)^[32] und periodischen Rechnungen verglichen. Der Vergleich der ADPs aus der Röntgen-Wellenfunktionsverfeinerung und aus Multipolmodellierungen mit Literaturwerten für andere Sulfonylverbindungen, die bei ähnlichen Temperaturen gemessen wurden, zeigt, dass auch die thermische Bewegung zufriedenstellend durch die Röntgen-Wellenfunktionsverfeinerung beschrieben wird.^[33]

Die erhaltenen Molekülstrukturen sind in Abbildung 2 dargestellt. Aufgrund der Kristallsymmetrie existieren zwei identische S-O-Bindungen in SO₂ mit einer Bindungslänge von 1.4299(3) Å und einem Bindungswinkel von 117.16(3)°. Für die Sulfonylgruppe in Verbindung **1** ist dies nicht der Fall: O1 hat mehrere intra- und intermolekulare NH···O1-Wasserstoffbrücken (siehe Abbildung 3), aber O2 ist nur an schwachen CH···O2-Kontakten beteiligt (siehe Hintergrundinformationen für Details zu den Wasserstoffbrücken). In ihrer Lewis-Struktur besitzt die Sulfonylgruppe vier Bindungen und kein freies Elektronenpaar am Schwefelatom, wohingegen es zwei Bindungen und ein freies Elektronenpaar in SO₂ gibt. Um Hypervalenz zu vermeiden, müssen daher die S-O-Bindungsordnungen in SO₂ 1.5 oder niedriger betragen, aber in Verbindung **1** müssen sie bei 1.0 oder niedriger liegen.

Abbildung 3a zeigt die S-O-Bindungsordnungen von SO₂, wie sie aus dem Röntgenbeugungsexperiment hergeleitet wurden. Der Roby-Bindungsindex τ und der Delokalisierungsindex δ unterscheiden sich um fast 0.3 Einheiten. Der Roby-Index ist größer, weil er im Gegensatz zu δ , der nur kovalente Anteile beschreibt, sowohl kovalente als auch ionische Anteile berücksichtigt. Der Roby-Index ist der Betrag eines zweidimensionalen Bindungsvektors (1.57;0.57) bestehend aus einem kovalenten (1.57) und einem ionischen (0.57) Bindungsindex. Somit wird eine signifikante ionische Beteiligung deutlich (siehe Beispiele in Lit. [26]). Es ist aufschlussreich, die Unterschiede in den Bindungsordnungen zu

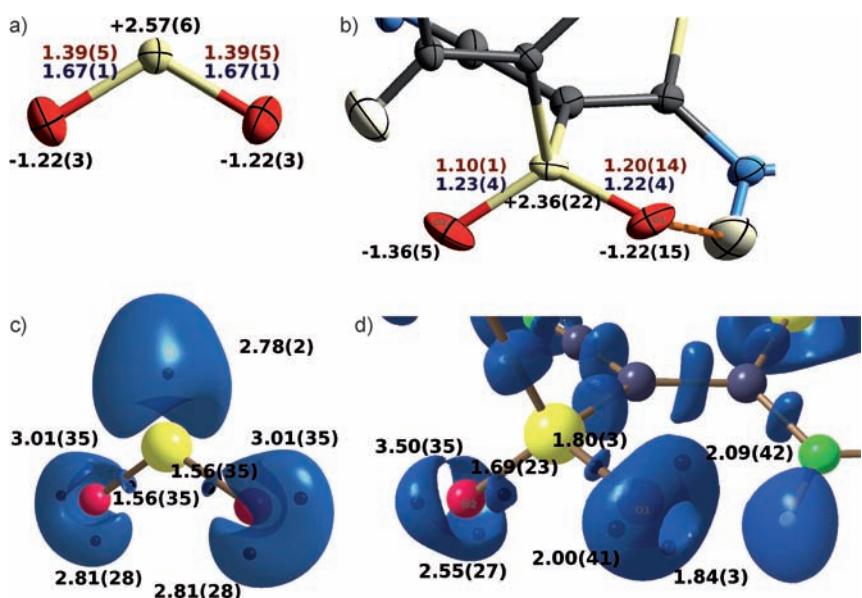


Abbildung 3. Experimentell erhaltene AIM-Ladungen (schwarz, in e) und experimentell erhaltene Bindungsindizes (erste Reihe/dunkelrot: Delokalisierungsindex; zweite Reihe/dunkelblau: Roby-Bindungsindex) für a) SO_2 und b) die Sulfonylgruppe; experimentell erhaltene ELI-Valenzbassin-Populationen (in e) für c) SO_2 und d) die Sulfonylgruppe; schwarze Kugeln unterhalb der transparenten ELI-Isooberflächen bezeichnen die Positionen der Bassin-Attraktoren (d.h. Maxima), Isowerte bei c) $\text{ELI}=1.475$, Isowerte bei d) $\text{ELI}=1.445$ um die S-O-Bindungsattraktoren und $\text{ELI}=1.550$ um die Attraktoren der freien Elektronenpaare; die Methode zur Abschätzung der Messfehler wird in den Hintergrundinformationen beschrieben.

betrachten, die den unterschiedlichen Definitionen der Bindungsordnungen geschuldet sind. Aber trotz der Unterschiede zwischen τ und δ liegen die Bindungsordnungen jeweils um 1.5 und nicht etwa dichter an 2, d.h., das Schwefelatom in SO_2 ist nicht hypervalent.

Der Elliptizitätswert ϵ an den S-O-bindungskritischen Punkten kann als ein zusätzlicher indirekter Indikator für die Bindungsordnung gesehen werden. Die Elliptizität beträgt 0 für eine isolierte C-C-Einfachbindung, 0.23 für eine 1.5-fache C-C-Bindung und 0.45 für eine isolierte C-C-Doppelbindung.^[34] Für SO_2 beträgt $\epsilon(\text{S1}-\text{O}1)$ 0.09(2); für Verbindung **1** beträgt $\epsilon(\text{S1}-\text{O}1/2)$ 0.05(7)/0.10(2). Das bestätigt, dass die S-O-Bindungen zwischen einer Einfach- und einer 1.5-fach-Bindung liegen, was mit der ionischen Beschreibung übereinstimmt. Die AIM-Atomladungen in Abbildung 3 a – auch wenn es bekannt ist, dass sie generell vergleichsweise hoch sind – stützen die Interpretation, dass der ionische Charakter überwiegt, wobei Sauerstoffatome Elektronen vom Schwefelatom abziehen.

Die ELI-Darstellung für SO_2 (Abbildung 3c) zeigt die Regionen, in denen Elektronenpaare lokalisiert sind. Es gibt lediglich zwei freie Sauerstoffelektronenpaare pro Atom, aber jedes freie Elektronenpaarbasin ist mit 2.8 bis 3.0e⁻ populiert; auch das freie Schwefelelektronenpaar ist mit 2.8e⁻ höher populiert als für ein einzelnes Elektronenpaar zu erwarten ist. Dies stimmt mit einer ionischen Beschreibung überein. Allerdings bedeuten die großen freien Elektronenpaarpopulationen, dass die ELI- und Lewis-Bilder nicht vollständig in Einklang gebracht werden können. Die Topologie des ELI lässt vermuten, dass eine ionische Lewis-

Struktur mit zwei (aber nicht drei) hoch populierten freien Elektronenpaaren an den Sauerstoffatomen die richtige Beschreibung der elektronischen Situation in SO_2 ist. Aufgrund der überhöhten Populationen der freien Elektronenpaare sind die S-O-Bindungsbassins mit nur 1.6e⁻ schwach populiert – weniger als für eine Einfachbindung zu erwarten ist. Es ist durchaus normal in der Topologie des ELI, dass polare Bindungen zugunsten benachbarter freier Elektronenpaare schwach populiert sind (siehe Lit. [27]), aber hier ist der Effekt ungewöhnlich stark ausgeprägt.

In der Sulfonylgruppe von Verbindung **1** (Abbildung 3b) liegen die S-O-Bindungsordnungen aus den zwei Methoden zwischen 1.1 und 1.2 und damit dichter beisammen. Diese Werte deuten auf ein Schwefelatom hin, das eher nicht hypervalent ist. Da die Werte jedoch knapp über 1.0 liegen, ist die Natur der Bindung zwischen den für die Sulfonylgruppe hypervalenten mesomeren Grenzformeln mit einer Doppel- und einer Einfachbindung und der nicht hypervalenten mit zwei Einfachbindungen zu suchen (siehe Abbildung 1). So gibt es

für O1 drei freie Elektronenpaare, erkennbar an drei ELI-Valenzattraktoren (d.h. Maxima) unter der ELI-Isooberfläche (Abbildung 3d). Darüber hinaus hat sich die Form der freien Elektronenpaare von O1 und O2 zu einer Ringform um das Sauerstoffatom herum verändert im Vergleich zu SO_2 . Das ist vergleichbar der Form der drei freien Elektronenpaare um ein kovalent gebundenes Fluor- oder Chloratom herum^[15,35] und stimmt mit dem Lewis-Bild überein, in dem das Gewicht auf der Grenzformel mit drei freien Elektronenpaaren liegt (im Unterschied zu der typischen Cashew-nuss-ähnlichen Form der ELI-Isooberflächen für die zwei freien Elektronenpaare oberhalb des Sauerstoffs in SO_2 , Abbildung 3c). Für O2 gibt es weiterhin nur zwei freie Elektronenpaare, die aber dazu tendieren, drei zu werden. Der topologische Unterschied zwischen O1 und O2 kann der Tatsache geschuldet sein, dass O1 an intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken beteiligt ist (siehe oben), wohingegen O2 nur schwache Kontakte bildet.

Um den Ursprung dieser Effekte bei den freien Elektronenpaaren in Verbindung **1** weiter zu untersuchen, wurden zum Vergleich theoretische Studien an isolierten Molekülen durchgeführt (siehe Fußnote [32] und Hintergrundinformationen für Details). Obwohl der Unterschied in der Form der freien Elektronenpaare im ELI-Bild zwischen der Sulfonylgruppe und SO_2 mit dem oben Diskutierten übereinstimmt, ist die Existenz von nur zwei freien Elektronenpaaren für O1 in Verbindung **1** ein deutlicher Unterschied zwischen Experiment und Theorie.

Die numerischen Unterschiede zwischen Röntgen-Weltenfunktions- und theoretischen Ergebnissen sind eher

gering: ELI-Valenzbassinpulationen variieren zwischen 0.1 und 0.5 e und die Bindungsordnungen um maximal 0.1, was im Rahmen des etwa dreifachen experimentellen Fehlers liegt und etwa genau so hoch ist wie der Unterschied zwischen den zwei theoretischen Methoden mit und ohne Elektronenkorrelation (siehe Hintergrundinformationen für eine genaue Gegenüberstellung).

Es scheint, dass intermolekulare Wechselwirkungen und Elektronenkorrelation einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Topologie und in geringerem Maß auf die Werte der Bindungsdeskriptoren in der SO₂-Gruppe haben. Für ein kleines Molekül wie SO₂ mag es möglich sein, sowohl Kristall- als auch Elektronenkorrelationseffekte mithilfe rein theoretischer Rechnungen zu berücksichtigen. Für größere Verbindungen mit noch schwereren Atomen als in Verbindung 1 ist die Röntgen-Wellenfunktionsverfeinerung momentan jedoch die einzige Möglichkeit, zuverlässig und schnell Wellenfunktionen zu erhalten, die Informationen zu Effekten von Elektronenkorrelation und intermolekularen Wechselwirkungen beinhalten. Außerdem bietet sie eine überlegene ElektronendichtheModellierung an einer akkurat bestimmten experimentellen Geometrie sowie Zugang zu einer großen Vielfalt neuer Hilfsmittel für die Charakterisierung von Bindungen.

Zusammenfassend zeigen Bindungsordnungen aus der Röntgen-Wellenfunktionsverfeinerung eindeutig, dass ionische Bindungsanteile und nicht Hypervalenz bei der Beschreibung von S-O-Bindungen in SO₂ und in der Sulfonylgruppe überwiegen. Die Bindungsordnungen betragen 1.5 in SO₂ und 1.2 in der Sulfonylgruppe. Folglich tragen elektrostatische Anziehung und nicht kovalente Mehrfachbindungen mehr zur Verkürzung der S-O-Bindung bei. Diese Ergebnisse sollten bei zukünftigen Überarbeitungen gängiger Lehrbücher berücksichtigt werden, insbesondere da im Fall von SO₂ einfache Bindungslängenkorrelationen irreführend sein können. Die Möglichkeit, Bindungsordnungen aus der Röntgen-Wellenfunktionsverfeinerung zu bestimmen, ist dabei von besonderer Bedeutung für die Lösung grundlegender chemischer Probleme. Zukünftig scheint es möglich, Bindungsordnungen zusammen mit Bindungslängen routinemäßig im Rahmen von Kristallstrukturbestimmungen zu erhalten.

Eingegangen am 27. Januar 2012,
veränderte Fassung am 5. März 2012
Online veröffentlicht am 29. Mai 2012

Stichwörter: Bindungsordnung · Hypervalenz ·
Röntgen-Wellenfunktionsverfeinerung · Schwefeldioxid ·
Sulfonylgruppe

- [1] a) G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762–785; b) J. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 868–934.
- [2] J. I. Musher, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 68–83; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 54–68.
- [3] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Co., New York, **1923**.

- [4] a) L. J. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1367–1400; b) L. J. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 2nd ed., Cornell University Press, Ithaca, **1940**.
- [5] a) W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262–286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272–295; b) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3586–3593.
- [6] R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1327–1331.
- [7] K. P. Huber, G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules* (Material aufgearbeitet von J. W. Gallagher and R. D. Johnson III) in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 (Hrsg.: P. J. Linstrom, W. G. Mallard), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, <http://webbook.nist.gov>, (abgerufen am 26. Januar **2012**).
- [8] B. de B. Darwent, *Nat. Stand. Ref. Data Ser. Nat. Bur. Stand. U.S.* **1970**, *31*, 1–52.
- [9] R. Marx, R. M. Ibberson, *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 195–202.
- [10] C. S. Barrett, L. Meyer, *Phys. Rev.* **1967**, *160*, 694–697.
- [11] Siehe zum Beispiel: a) P. Mahaffy, B. Bucat, R. Tasker, J. Kotz, P. Treichel, G. C. Weaver, J. McMurry, *Chemistry—Human Activity, Chemical Reactivity*, 1st ed., Nelson Education, Toronto, **2011**; b) M. Silberberg, *Chemistry—The Molecular Nature of Matter and Change*, 5th ed., McGraw Hill, Columbus, **2009**; c) A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Inorganic Chemistry*, 1st Engl. ed., Academic Press, deGruyter, New York, **2001**; d) E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 4th edition, deGruyter, Berlin, **1999**; e) K. M. Mackay, R. A. Mackay, W. Henderson, *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*, 5th ed., Blackie Academic and Professional, London, **1996**; f) A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Longman Scientific and Technical, Harlow, **1992**.
- [12] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth Heinemann, Oxford, **1997**.
- [13] a) A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434–1445; b) J. Ciosowski, P. R. Surjan, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1992**, *255*, 9–33; c) J. Ciosowski, S. T. Mixon, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3209–3216.
- [14] a) P. G. Mezey, E. C. Haas, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 870–876; b) D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339–1374; c) J. A. Dobado, H. Martinez-Garcia, J. M. Molina, M. R. Sundberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8461–8471; d) J. A. Dobado, H. Martinez-Garcia, J. M. Molina, M. R. Sundberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3156–3164; e) J. A. Dobado, H. Martinez-Garcia, J. M. Molina, M. R. Sundberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1144–1149.
- [15] a) R. J. Gillespie, B. Silvi, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233*–*234*, 53–62; b) S. Noury, B. Silvi, R. J. Gillespie, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2164–2172.
- [16] D. Powers, H. G. Olson, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2271–2279.
- [17] a) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, 1st ed., Clarendon, Oxford, **1990** (The International Series of Monographs on Chemistry, No. 22); b) R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928; c) R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, T. A. Keith, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 647–659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 620–631.
- [18] C. A. Coulson, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1939**, *169*, 413–428.
- [19] a) S. Grabowsky, M. F. Hesse, C. Paulmann, P. Luger, J. Beckmann, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4384–4393; b) N. Kocher, D. Leusser, A. Murso, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3622–3631.
- [20] N. Kocher, J. Henn, B. Gostevskii, D. Kost, I. Kalikhman, B. Engels, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5563–5568.
- [21] a) D. Leusser, J. Henn, N. Kocher, B. Engels, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1781–1793; b) D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9264–9278.
- [22] SO₂: $T = 118\text{ K}$, Auflösung $d = 0.385\text{ \AA}$, orthorhombisch *Aba2*, $a = 6.079(1)$, $b = 5.953(1)$, $c = 6.171(1)\text{ \AA}$; halbes Molekül in der asymmetrischen Einheit. 4324 Reflexe gemessen, reduziert auf 1090 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 1.97\%$). $R1(\text{sphärisch}) =$

- 2.34 %, $R1(\text{HA-Verfeinerung}) = 2.01 \%$, $R1(\text{XCW-Anpassung}) = 1.88 \%$. Die Kristallstruktur von SO_2 wurde erstmalig vor 60 Jahren gelöst: B. Post, R. S. Schwartz, I. Fankuchen, *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 372–374. Verbindung **1**: $T=100\text{ K}$, Auflösung $d=0.450\text{ \AA}$, monoklin $P2_1/n$, $a=7.930(2)$, $b=11.307(2)$, $c=14.113(3)\text{ \AA}$, $\beta=99.94(3)^\circ$; ein Molekül in der asymmetrischen Einheit. 407484 Reflexe gemessen, reduziert auf 14320 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}}=4.98\%$). $R1(\text{sphärisch})=3.68\%$, $R1(\text{HA-Verfeinerung})=2.65\%$, $R1(\text{XCW-Anpassung})=2.37\%$.
- [23] D. Jayatilaka, B. Dittrich, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 383–393.
- [24] a) D. Jayatilaka, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 798–801; b) D. Jayatilaka, D. J. Grinwood, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2001**, *57*, 76–86.
- [25] a) R. F. W. Bader, M. E. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7391–7399; b) R. F. W. Bader, A. Streitwieser, A. Neuhaus, K. E. Laidig, P. Speers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4959–4965.
- [26] M. D. Gould, C. Taylor, S. K. Wolff, G. S. Chandler, D. Jayatilaka, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *119*, 275–290.
- [27] a) M. Kohout, *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, *97*, 651–658; b) M. Kohout, *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 43–54; c) S. Grabowsky, D. Jayatilaka, S. Mebs, P. Luger, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12818–12821; d) S. Grabowsky, M. Weber, D. Jayatilaka, Y.-S. Chen, M. T. Grabowski, R. Brehme, M. Hesse, T. Schirmeister, P. Luger, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12715–12732.
- [28] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, *34*, 909–921.
- [29] A. Fischer, D. Tiana, W. Scherer, K. Batke, G. Eickerling, H. Svendsen, N. Bindzus, B. B. Iversen, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13061–13071.
- [30] P. M. Dominiak, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2006**, *62*, 224–227.
- [31] a) K. Meindl, J. Henn, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 404–418; b) „Residual Density Analysis“: K. Meindl, J. Henn, *Structure and Bonding*, Springer, Berlin, **2010**.
- [32] Geometrieoptimierung auf B3LYP/cc-pVTZ-Niveau für SO_2 und Verbindung **1**, außerdem auf CCSD/aug-cc-pVTZ-Niveau für SO_2 .
- [33] Probleme mit der Qualität des SO_2 -Datensatzes aufgrund der hochkomplizierten In-situ-Datensammlung können nicht ausgeschlossen werden. So wurde beispielsweise „overfitting“ sowohl im Multipol- als auch im Röntgen-Wellenfunktionsmodell festgestellt. In den Hintergrundinformationen wird diskutiert, wie die Überprüfung von R_{free} -Werten (A. T. Brünger, *Nature* **1992**, *355*, 472–475) dabei hilft, eine angemessene Terminierung der Wellenfunktionsanpassung zu finden, was wiederum „overfitting“ verhindert.
- [34] R. F. W. Bader, T. S. Slee, D. Cremer, E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5061–5068.
- [35] F. Fuster, A. Sevin, B. Silvi, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 852–858.