

Kapitel 6

Dodekakis-(ethoxycarbonyl)-C₆₀ Fulleren

6.1 Motivation

Freies Fulleren ist im Kristall aufgrund seiner freien Rotation in allen Raumrichtungen fehlgeordnet und entzieht sich selbst bei sehr tiefen Temperaturen einer genauen Strukturbestimmung mittels Röntgenbeugung. Ladungsdichtestudien sind deshalb nur an funktionalisierten Fullerenderivaten möglich, bei denen nach Addition von meist sterisch anspruchsvollen Seitenketten an das Fullerengerüst die Rotation eingeschränkt ist. Sie stellen für den Experimentator noch immer eine große Herausforderung dar, da sie nur schlecht kristallisieren und aufgrund ihrer Größe der Meßaufwand sehr viel höher ist als für kleine organische Moleküle. Trotzdem gelang es von dem mit 1,2-Difluorbenzol kokristallisierten Dodekakis-(ethoxycarbonyl)-C₆₀ Fulleren, C₁₀₂H₆₀O₂₄·2C₆H₄F₂, einen Kristall ausreichender Qualität zu erhalten und diesen mit Synchrotronstrahlung am HASYLAB/DESY bis zu einer Auflösung von $\sin \theta / \lambda = 1.26 \text{ \AA}^{-1}$ zu messen. Es handelt sich hierbei um das momentan größte Molekül, an dem eine vollständige quantitative Ladungsdichtestudie durchgeführt und publiziert wurde [16]. Frühere Arbeiten von Irngartinger et al. [130] an einem anderen Fullerenderivat waren rein qualitativer Art und konzentrierten sich ausschließlich auf die Interpretation von X-X-Deformationselektronendichten.

Im freien Fulleren sind alle C-Atome äquivalent. Es lassen sich nur zwei Bindungstypen unterscheiden: Zum einen die formale Doppelbindung zwischen zwei kondensierten 6-Ringen (D[6,6]), zum anderen die formale Einfachbindung zwischen einem 5- und einem 6-Ring (S[5,6]). In der untersuchten Verbindung erfolgte die Addition an D[6,6]

Bindungen, die sich in einer oktaedrischen Anordnung befinden. Schema 6.1 zeigt dieses Additionsmuster.

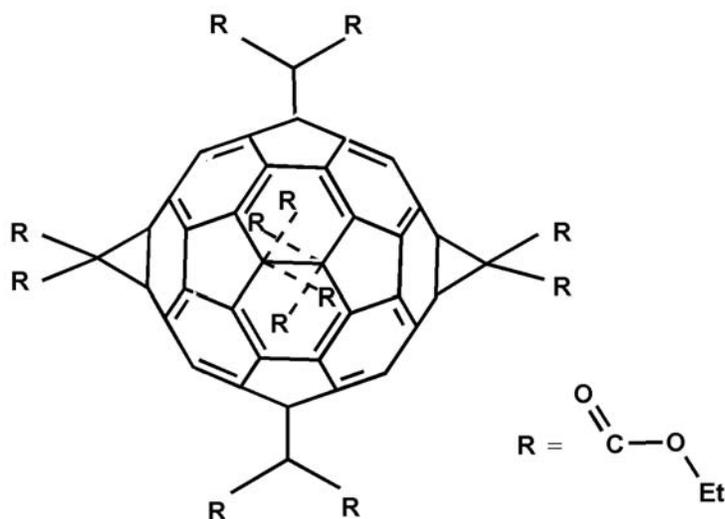


Abbildung 6.1: Additionsmuster von C₁₀₂H₆₀O₂₄.

Nach Addition lassen sich insgesamt drei C-Atome und fünf verschiedene C-C-Bindungen unterscheiden. Im Schema 6.2 sind diese für das freie C₆₀ und das Hexaaddukt dargestellt.

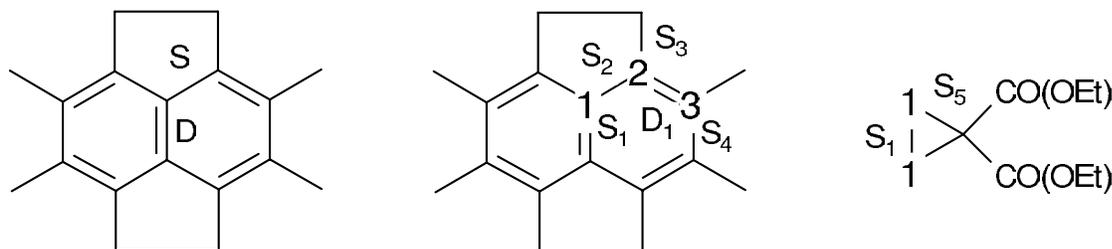


Abbildung 6.2: Atomare und Bindungsäquivalenz in freiem C₆₀ (links) und C₁₀₂H₆₀O₂₄ (Mitte und rechts).

Die Korrelation zwischen Eigenschaften der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt und der Bindungslänge, bzw. der Länge des Bindungspfades, war Inhalt einer Reihe von theoretischen [59, 131, 60, 132] und experimentellen Arbeiten [86, 97, 133, 134], wobei sich die meisten dieser Arbeiten auf die Untersuchung von Wasser-

stoffbrückenbindungen konzentrierten. Das $C_{102}H_{60}O_{24}$ -Molekül enthält im Fullerengerüsts sechs unterschiedliche Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen mit Bindungslängen zwischen 1.397(3) Å und 1.595(4) Å. Deshalb ist es ein ideales Molekül zur Untersuchung solcher Korrelationen und zur Quantifizierung der Bindungsverhältnisse für Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen in den dafür typischen Hybridisierungen.

6.2 Kristallpräparation & Messung

Die Substanz wurde von A. Hirsch (Universität Karlsruhe) zur Verfügung gestellt. In der ersten Strukturbestimmung von Lamparth et al. [135] wurden Kristalle aus einer Mischung von $CHCl_3$ und Brombenzol erhalten. Da sowohl Brom als auch Chlor bei experimentellen Ladungsdichteuntersuchungen Probleme bereiten, wurde stattdessen eine Kristallisation aus Difluorbenzol durchgeführt, womit es gelang einen gelben Kristall ausreichender Qualität und Größe zu erhalten. Da die Substanz über mehrere Tage licht-, luft- und feuchtigkeitsunempfindlich ist, waren für die Kristallpräparation keine weiteren Vorsichtsmaßnahmen zu treffen.

Die Messung wurde am Meßplatz D3 am HASYLAB/DESY in Hamburg mit einer Wellenlänge von 0.56 Å bei 100 K durchgeführt. Insgesamt wurden 365235 Reflexe in fünf Tagen bis zu einer Auflösung von $\sin \theta / \lambda = 1.26 \text{ \AA}^{-1}$ mit einem BRUKER 1 K CCD Detektor gemessen. Die Messung wurde mit dem Programm ASTRO [26] geplant. Wegen der großen geometrischen Einschränkungen der Eulerwiege waren insgesamt 34 *runs* mit ω - oder ϕ -Oszillationen bei vier Detektorstellungen ($2\theta = 30^\circ, 0^\circ, -30^\circ$ und -60°) nötig, um einen möglichst vollständigen Datensatz für die triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ zu erhalten. Um zu verhindern, daß Reflexe niedriger Beugungsordnung durch den Primärstrahlfänger verdeckt wurden, wurde der Detektor-Kristall Abstand für die 0° -Stellung auf 6.5 cm erhöht, was es ermöglichte, auch den Primärstrahlfänger entsprechend nach hinten zu verschieben. Als Belichtungszeiten wurden 1 s für die *low-order* bis zu 12 s für die *high-order* Daten gewählt. Die Meßstrategie ist in Tabelle A.35 auf Seite 139 zusammengefaßt. Zur Korrektur des Abfalls der Synchrotronstrahlung wurden Referenzdetektordaten benutzt, die Integration erfolgte mit dem Programm SAINT [26] und die Mittelung der Daten mit SADABS [26]. Aufgrund des geringen Absorptionskoeffizienten wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Weitere Informationen zur Messung und Kristalldaten finden sich in Tabelle 6.1.

Summenformel	C ₁₀₂ H ₆₀ O ₂₄ x 2 C ₆ H ₄ F ₂
Formelmasse [g mol ⁻¹]	1897.68
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
Z	1
Temperatur [K]	100(1)
Gitterkonstanten:	
<i>a</i> [Å]	13.1321(1)
<i>b</i> [Å]	13.6742(1)
<i>c</i> [Å]	14.7739(1)
α [°]	97.30(2)
β [°]	112.99(2)
γ [°]	114.59(2)
<i>V</i> [Å ³]	2083.6(8)
berechnete Dichte [g · cm ⁻³]	1.515
<i>F</i> (000)	980.0
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.07
Kristallgröße [mm ³]	0.45 × 0.40 × 0.20
λ [Å]	0.5600
max. 2θ [°]	89.61
($\sin \theta / \lambda$) _{max} [Å ⁻¹]	1.26
Grenzreflexe	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 30, -34 ≤ <i>k</i> ≤ 33, -37 ≤ <i>l</i> ≤ 37
Anzahl gemessener Reflexe	365235
davon symmetrieunabhängig	65891
Vollständigkeit	94.9 %
<i>R</i> _{int}	0.061

Tabelle 6.1: Experimentelle Daten der Fullerenmessung.

6.3 Struktur

Über die Struktur des Fullerenderivats, kokristallisiert mit Brombenzol, wurde erstmals von Lamparth et al. [135] berichtet. Die hier beschriebene Kristallstruktur mit kokristallisiertem Difluorbenzol unterscheidet sich nur unwesentlich von der von Lamparth et al. beschriebenen Struktur. Sie kristallisiert in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem halben Fullerenmolekül in der asymmetrischen Einheit. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SHELXS [77], erste sphärische Verfeinerungen mit dem Programm SHELXL [78]. Abbildung 6.3 zeigt ein ORTEP-Bild [79] der erhaltenen Struktur. Es stellte sich heraus, daß einer der Ethylformiatreste in einer der Seitenketten fehlgeordnet ist. Diese Fehlordnung ließ sich jedoch gut in einem Verhältnis 2:1 auflösen. Abbildung 6.4 zeigt den fehlgeordneten Addenden.

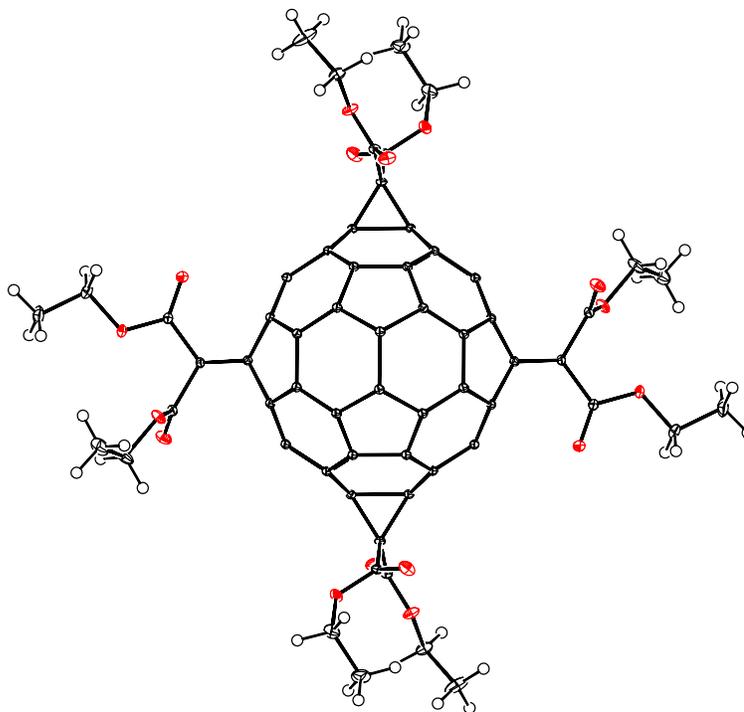


Abbildung 6.3: ORTEP-Abbildung [79] (50% Wahrscheinlichkeit) des Fullerenderivats (Lösungsmittel und Seitenketten senkrecht zur Bildebene nicht gezeigt).

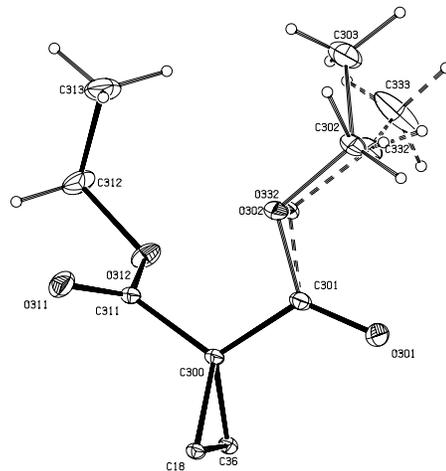


Abbildung 6.4: ORTEP-Bild [79] (50% Wahrscheinlichkeit) des fehlgeordneten Addenden.

6.4 Multipolverfeinerungen

Ausgehend von den thermischen und Positionsparametern aus der sphärischen Verfeinerung mit SHELXL [78] wurde das im XD-Programmpaket [28] implementierte Multipolmodell nach Hansen und Coppens angewandt. Für die Schweratome wurde eine Multipolexpansion bis zu den Hexadekapolen, für die Wasserstoffe bindungsgerichtete Dipole verwendet. Es wurde kein Ladungstransfer zwischen dem Lösungsmittel und dem Fullenderivat erlaubt und die Elementarzelle wurde während der Verfeinerungen neutral gehalten. Die C–H und O–H Abstände wurden auf idealisierte Abstände aus Neutronenbeugungsexperimenten [48, 49] gesetzt und nicht weiter verfeinert. Um die Zahl der Parameter zu reduzieren wurden sowohl *chemical constraints*, als auch lokale Symmetrien eingeführt. So bleiben für das Fullengerüst nur insgesamt drei unabhängige C-Atome (vgl. Abb. 6.2), wobei für den Typ 1 zusätzlich eine lokale C_s -Symmetrie verwendet wurde. In den Seitenketten wurden die Multipolparameter für alle Atome in vergleichbarer chemischer Umgebung zusammen verfeinert. Die Fehlordnung wurde so behandelt, daß die Multipolparameter der betroffenen Atome auf 1/3 bzw. 2/3 der Parameter eines entsprechenden nicht-fehlgeordneten Atoms gleicher chemischer Umgebung gesetzt wurden. Für die C-Atome der Methylgruppen wurde eine C_{3v} -, für die exozyklischen Cyclopropan-C-Atome eine C_{2v} -Symmetrie eingeführt. Im 1,2-Difluorbenzol wurden *chemical constraints* so definiert, daß die beiden Fluoratome, die an die Fluoratome gebundenen C-Atome und die restlichen vier Kohlenstoffatome jeweils gleich sind. Für diese vier Atome wurde zusätzlich C_s -Symmetrie eingeführt, während für die beiden Fluoratome nur bindungsgerichtete Multipolpa-

parameter ($m = 0$ für alle l), was einer Rotationssymmetrie entspricht, verfeinert wurden. Alle Wasserstoffatome, die an äquivalente Atome gebunden sind, wurden zusammen verfeinert. Weitere *constraints* wurden bezüglich der anisotropen thermischen Schwingungsparameter eingeführt. Alle C–C-Bindungen wurden starr gehalten im Sinne von Hirshfelds *rigid-bond* Postulat [34]. Dies wurde so erreicht, daß in einem ersten Schritt anisotrope Schwingungsparameter durch das *rigid-body* Modell [136] vorhergesagt wurden. Während der Verfeinerungen wurden dann die Änderungen dieser Parameter nur im Rahmen des *rigid-bond* Postulats erlaubt. Individuelle isotrope Schwingungsparameter wurden für alle Wasserstoffatome verfeinert, nur die fehlgeordneten wurden auf Werte, die nicht-fehlgeordneten Wasserstoffen entsprechen festgesetzt. Nur durch Verwendung der *rigid-bond constraints* war es möglich, eine Konvergenz der κ'_l Parameter zu erreichen.

Insgesamt wurden drei unterschiedliche Multipolmodelle verfeinert, die sich in der Behandlung der Radialfunktionen des asphärischen Valenzanteils unterscheiden. Diese werden nachfolgend miteinander verglichen, wobei die von Abramov et al. [137] vorgeschlagene Nomenklatur verwendet wird.

- KUMM (κ' -unrestricted multipole model)

In diesem Modell werden für alle Schweratome die κ'_l -Parameter verfeinert.

- KRMM (κ' -restricted multipole model)

Volkov et al. [74] haben für eine ganze Reihe von Atomtypen radiale Expansions-Kontraktionsparameter κ'_l für den asphärischen Valenzanteil des Hansen-Coppens Formalismus aus der Verfeinerung von theoretischen Strukturparametern erhalten und tabelliert. Diese Werte können im Rahmen der Multipolverfeinerung experimenteller Daten als Konstanten benutzt werden und ergeben besonders im Fall polarer Bindungen eine Verbesserung im Multipolmodell.

- K1MM ($\kappa'_l = 1$)

Da normalerweise eine Verfeinerung von κ'_l im Fall experimenteller Daten nicht konvergent ist, handelt es sich hierbei um das Standardmultipolmodell, bei dem für alle Nicht-Wasserstoffatome $\kappa'_l = 1$ gilt.

6.5 Quantenchemische Rechnungen

Zum Vergleich mit der experimentellen Ladungsdichte wurden mehrere quantenchemische *ab initio* Rechnungen durchgeführt. Dabei wurden neben *single point* Rechnun-

gen an C₁₀₂H₆₀O₂₄ in der experimentellen Geometrie, auch mehrere Geometrieoptimierungen an freiem C₆₀ in I_h Symmetrie durchgeführt. Tabelle 6.2 gibt einen Überblick über die verwendeten Methoden und Basissätze.

Molekül	Methode	Typ
C ₆₀ (I_h Symmetrie)	HF/3-21G	Optimimierung
	HF/6-31G**	Optimimierung
	HF/6-311G**	Optimimierung
Dodekakis-ethoxy-carbonyl-C ₆₀	HF/3-21G*	<i>single point</i>
	HF/6-31G**	<i>single point</i>
	B3LYP/3-21G*	<i>single point</i>
	B3LYP/6-31G**	<i>single point</i>

Tabelle 6.2: Übersicht über *ab initio* Rechnungen.

6.6 Deformationselektronendichte

Die Abbildungen 6.5 und 6.6 stellen zwei Deformationselektronendichten für das freie C₆₀ und das Additionsprodukt C₁₀₂H₆₀O₂₄ gegenüber. Es ist jeweils die äquatoriale Ebene durch zwei gegenüberliegende 6-6-Bindungen gezeigt. Neben den beiden in dieser Ebene liegenden D[6,6]-Bindungen werden beim freien C₆₀ vier S[5,6] und zwei D[6,6]-Bindungen durch diese Ebene geschnitten. In der experimentellen statischen Deformationsdichte von C₁₀₂H₆₀O₂₄ werden ebenfalls vier S[5,6] (Typ S₄ in Abb. 6.2) und zusätzlich zwei Bindungen vom Typ S₁ geschnitten, zwei Cyclopropylfragmente (Typen S₁ und S₅) und ein gewisser Anteil zweier Addenden liegen in der Ebene. In beiden Deformationsdichten erkennt man, daß die Ladungsdichte leicht aus dem Fullerengerüst nach außen hin verschoben ist, was die Ergebnisse von Irngartinger et al. [130] bestätigt. Zusätzlich erkennt man, daß das Maximum der Deformationsdichte im Cyclopropanring nicht auf der direkten Verbindungslinie der Kohlenstoffatome liegt, sondern ebenfalls außerhalb des Ringes liegt, wie es für solche gespannten Systeme typisch ist [112].

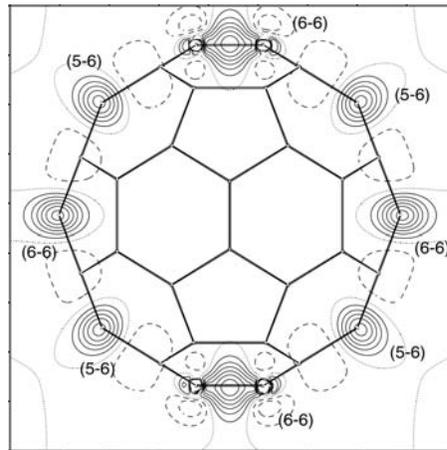


Abbildung 6.5: Theoretische Deformationsdichte von freiem C₆₀ (HF/6-311G**).

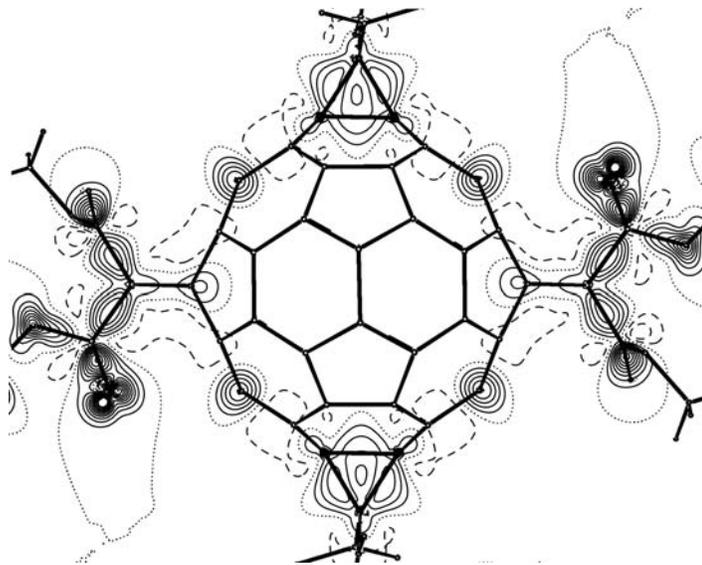


Abbildung 6.6: Experimentelle statische Deformationsdichte von C₁₀₂H₆₀O₂₄.

6.7 Topologische Analyse

6.7.1 Kritische Punkte der Elektronendichte

Die topologische Analyse der experimentellen Ladungsdichte von C₁₀₂H₆₀O₂₄ wurde mit dem Programmteil XDPROP aus dem Programmpaket XD [28] durchgeführt. Alle intramolekularen kritischen Punkte in der asymmetrischen Einheit konnten lokalisiert werden. Insgesamt ergeben sich dabei 89 bindungskritische Punkte (BCP), wovon sich 45 im Fullerengerüst, 36 in den Seitengruppen und 8 im 1,2-Difluorbenzol befinden. Die 20 ringkritischen Punkte (RCP) verteilen sich auf die 6 Cyclopentan- und die 10 Phenylringe des Fulleren, die 3 Cyclopropanringe der Seitenketten und den Phenylring im Lösungsmittelmolekül. Zusätzlich befindet sich im Zentrum des Fulleren ein käfigkritischer Punkt (CCP).

Im folgenden soll sich die quantitative Analyse auf die sechs unterschiedlichen C–C-Bindungstypen (vgl. Abb. 6.2) im Fulleren konzentrieren. Die topologischen Parameter der entsprechenden BCPs der drei Multipolmodelle und diejenigen, die aus der Interpretation der theoretischen Ladungsdichten mit dem Programm AIMPAC [42] erhalten wurden, sind in Tabelle 6.3 gegenübergestellt. Die Werte repräsentieren dabei das arithmetische Mittel einer topologischen Eigenschaft eines bestimmten Bindungstyps, die Standardabweichungen wurden bezüglich dieser Mittelwerte berechnet.

Die Absolutwerte aller topologischen Eigenschaften, außer λ_3 , nehmen mit abnehmendem Bindungsabstand zu. Für λ_3 , die Krümmung parallel zur Bindung, läßt sich kein eindeutiger Trend feststellen. Der Werte der Laplacefunktion und λ_3 aus der Hartree-Fock-Rechnung sind etwas kleiner als die aus der Dichtefunktionalrechnung, die Elektronendichte am kritischen Punkt ist jedoch durchgängig größer. Im Vergleich der Multipolmodelle untereinander zeigt sich, daß die beiden κ'_i -Modelle (KRMM und KUMM) kleinere Werte als das K1MM-Modell für die Elektronendichte und λ_3 ergeben.

In Tabelle 6.4 sind Zuverlässigkeitsfaktoren ($R = \sum_n (P_{Modell1} - P_{Modell2})^2 / \sum_n P_{Modell2}^2$) zum besseren Vergleich der topologischen Eigenschaften der unterschiedlichen Modelle einander gegenübergestellt.

Für die Elektronendichte am bindungskritischen Punkt zeigt sich, daß die größten Unterschiede zwischen den beiden theoretischen Modellen (R[DFT-HF]=3.2%), bzw. zwischen der HF-Rechnung und dem KRMM-Modell (R[KRMM-HF]=3.4%) liegen. Das bedeutet, daß die Unterschiede zwischen den beiden unterschiedlichen quantenchemischen Methoden größer sind als die zwischen den Multipolmodellen und theoretischen Methoden. Der große Unterschied zwischen KRMM und HF liegt daran, daß die ver-

Typ	Länge	Anzahl	K1MM			KRMM		
			ρ	$\nabla^2\rho$	λ_3	ρ	$\nabla^2\rho$	λ_3
S5	1.520(5)	6	1.58(1)	-6.1(2)	12.6(1)	1.56(1)	-6.0(2)	11.7(1)
S1 [6,6]	1.595(4)	3	1.35(1)	-2.0(2)	12.0(1)	1.32(1)	-1.3(2)	11.7(1)
S2 [6,5]	1.495(3)	12	1.80(2)	-12.8(3)	12.5(1)	1.76(2)	-12.1(3)	11.3(1)
S4 [6,5]	1.475(2)	6	1.85(1)	-12.7(1)	13.1(1)	1.82(1)	-12.7(1)	11.5(1)
S3 [6,5]	1.434(2)	12	2.01(1)	-15.8(2)	12.9(1)	1.96(1)	-15.0(2)	11.4(1)
D1 [6,6]	1.397(3)	12	2.18(1)	-19.1(3)	12.7(1)	2.13(1)	-18.5(3)	10.8(1)

KUMM			HF/6-31G**			B3LYP/6-31G**		
ρ	$\nabla^2\rho$	λ_3	ρ	$\nabla^2\rho$	λ_3	ρ	$\nabla^2\rho$	λ_3
1.56(1)	-6.2(2)	11.3(1)	1.62(1)	-12.2(2)	7.0(1)	1.57(1)	-9.9(2)	8.2(1)
1.33(1)	-1.8(2)	11.6(1)	1.40(1)	-7.7(2)	6.8(1)	1.35(1)	-5.7(2)	7.9(1)
1.78(2)	-12.4(3)	11.9(1)	1.83(1)	-17.6(3)	7.3(1)	1.76(1)	-14.6(2)	8.7(1)
1.84(1)	-13.4(1)	10.9(1)	1.88(1)	-18.6(2)	7.3(1)	1.81(1)	-15.5(2)	8.6(1)
1.99(1)	-15.2(2)	11.6(1)	2.03(1)	-20.7(2)	7.2(1)	1.97(1)	-17.7(2)	8.6(1)
2.15(1)	-18.9(3)	11.1(1)	2.15(1)	-22.5(3)	6.7(1)	2.09(1)	-19.7(3)	8.2(1)

Tabelle 6.3: Gemittelte Bindungslängen (Å) und topologische Eigenschaften an den bindungskritischen Punkten (ρ in $e\text{Å}^{-3}$, $\nabla^2\rho$ und λ_3 in $e\text{Å}^{-5}$).

Modell1	Modell2	ρ	λ_1	λ_2	λ_3	$\nabla^2\rho$
DFT	HF/6-31G**	3.2	6.2	5.6	18.8	15.7
K1MM		1.9	3.6	7.7	66.9	35.5
KRMM		3.4	6.8	5.8	34.5	44.2
KUMM		2.7	6.0	5.9	38.2	42.8
K1MM	B3LYP/6-31G**	2.7	8.9	10.9	51.1	18.4
KRMM		1.2	2.2	5.1	36.6	21.1
KUMM		1.9	3.4	6.1	36.5	18.7
KRMM	K1MM	2.1	8.3	6.3	10.7	4.5
KUMM		1.1	6.4	5.3	11.0	3.2
KUMM	KRMM	1.1	2.3	2.3	3.7	3.3

Tabelle 6.4: Zuverlässigkeitsfaktoren (in %) für topologische Eigenschaften aus unterschiedlichen Modellen.

wendeten radialen Kontraktions-/Expansionsparameter κ'_i auf der Verfeinerung von DFT-Strukturfaktoren basieren, was sich auch sehr gut an der guten Übereinstimmung zwischen DFT und KRMM erkennen läßt ($R[\text{DFT-KRMM}]=1.2\%$). Für die Krümmungen senkrecht zur Bindung (λ_1 und λ_2) zeigen sich geringe Unterschiede zwischen Multipolmodell und theoretischen Rechnungen, während λ_3 nur relativ schlecht reproduziert wird. Es ist jedoch sehr deutlich zu erkennen, daß für die beiden κ'_i -Modelle bezüglich λ_3 die Unterschiede zu den quantenchemischen Modellen viel geringer sind als für das K1MM-Modell. Daß trotzdem die Unterschiede in den Werten für die Laplacefunktion, die sich als Summe der drei Krümmungen ergibt, am geringsten für das K1MM-Modell sind, liegt daran, daß sich dabei Fehler in den λ -Werten kompensieren.

In Abbildung 6.7 sind die Werte der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt ($\rho(\mathbf{r}_{BCP})$) für die sechs Bindungstypen gegen die Bindungslänge für unterschiedliche theoretische Methoden (oben) und verschiedene Multipolmodelle (unten) aufgetragen. Für alle Modelle wurde eine lineare Funktion ($\rho(\mathbf{r}_{BCP}) = aR + b$) durch ein *least-squares* Verfahren an die Werte angepaßt. Während die Geraden für die theoretischen Methoden eine fast identische Steigung besitzen, sind die Geraden aus den drei Multipolmodellen innerhalb des statistischen Fehlers identisch und befinden sich im Bereich der beiden quantenchemischen Rechnungen mit dem höheren Basissatz. In Tabelle 6.5 befinden sich die Parameter für die Geraden der drei Multipolmodelle.

Modell	a	b
K1MM	-4.260	8.129
KUMM	-4.100	7.853
KRMM	-4.233	8.086

Tabelle 6.5: Parameter der linearen Funktionen nach *least squares fit*.

In Tabelle 6.6 sind Werte der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt für unterschiedliche C–C-Bindungen aus mehreren Multipolstudien denen gegenübergestellt, die man aus der Interpolation der hier gezeigten Daten erhält. Dabei zeigt sich, daß das KUMM-Modell die Elektronendichte am kritischen Punkt etwas besser vorhersagen kann, als die beiden anderen Verfeinerungen. Der maximale Unterschied findet sich für Ethylen mit 10%. In der systematischen Untersuchung von 13 Aminosäuren [86] ergab sich ein Mittelwert für die 12 C_α-C_β-Bindungen von $\rho(\mathbf{r}_{BCP}) = 1.79(8)$, was sich um 11% von dem experimentellen Wert von Ethan [138] unterscheidet.

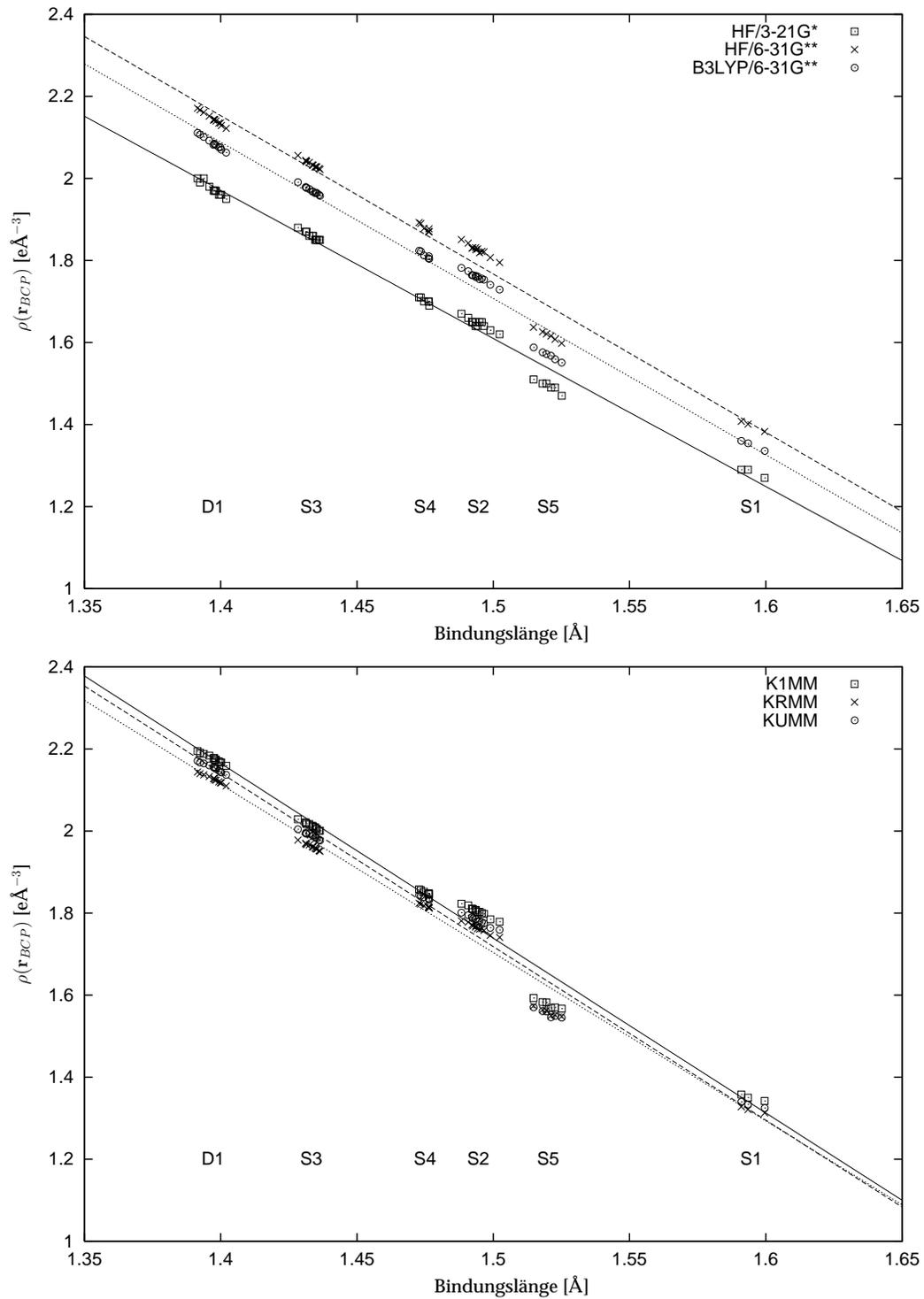


Abbildung 6.7: Elektronendichte $\rho(r_{BCP})$ [$e\text{\AA}^{-3}$] gegen Bindungsabstand [\AA]. (Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf Fehlerbalken verzichtet, die Standardabweichungen aller Werte befinden sich in Tabelle 6.3).

	R[Å]	$\rho(\mathbf{r}_{BCP})_{exp}$ [eÅ ⁻³]	$\rho(\mathbf{r}_{BCP})_{K1MM}$ [eÅ ⁻³]	$\rho(\mathbf{r}_{BCP})_{KUMM}$ [eÅ ⁻³]	$\rho(\mathbf{r}_{BCP})_{KRMM}$ [eÅ ⁻³]
Diamant[139]	1.5445	1.596	1.549	1.521	1.530
Ethan[138]	1.510	1.61	1.70	1.66	1.68
Ethylen[138]	1.336	2.16	2.44	2.38	2.41
Acetylen[138]	1.183	2.84	3.04	3.00	3.06
Benzol[2]	1.392	2.15	2.20	2.15	2.18
Bulvallen[112]					
C(sp ³)-C(sp ²)	1.5157	1.78	1.67	1.64	1.65
C(sp ²)-C(sp ²)	1.3450	2.36	2.40	2.34	2.37
C(sp ²)-C(r)	1.4727	1.92	1.86	1.82	1.83
C(r)-C(r)	1.5353	1.54	1.59	1.56	1.57

Tabelle 6.6: Vorhersage der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt für C–C Bindungen in verschiedenen organischen Molekülen.

6.7.2 Gradientenvektorfeld

Für verschiedene Ebenen der Fullerenderivats wurden Gradientenvektorfelder berechnet. Abbildung 6.8 zeigt die Ebenen eines Cyclopropan-, Cyclopentan- und eines Phenytrings. Man erkennt in diesen Abbildungen sehr schön, wie die Trajektorien in den Ringen an einem ringkritischen Punkt (RCP) starten und entweder an einem BCP, aber in der überwiegenden Anzahl der Fälle an einem nuklearen Attraktor, also an einer Kernposition enden. Die Nachbarringe des Cyclopentan- und des Phenytrings liegen nicht in den gezeigten Ebenen. An deren RCP haben die restlichen gezeigten Trajektorien ihren Ursprung. Im Inneren des Fulleren gehen alle Trajektorien vom käfigkritischen Punkt im Symmetriezentrum des Moleküls aus.

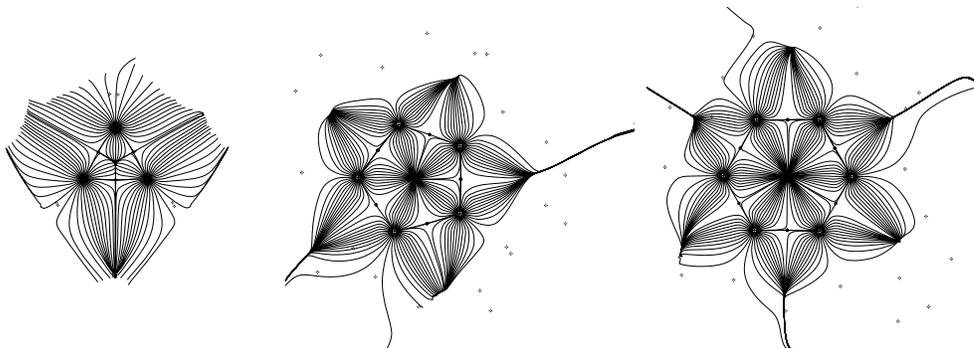


Abbildung 6.8: Gradientenvektorfelder für die Ebenen durch einen Cyclopropan-, Cyclopentan- und Phenytring des Fullerenderivats.

6.7.3 Atomvolumina und atomare Ladungen

Zur Ermittlung der durch die interatomaren Oberflächen bestimmten Atomvolumina und deren Ladungen wurden Rechnungen mit dem Programm TOPXD [140] durchgeführt. Da dabei jedes Atom separat bestimmt wird, ist das ermittelte Gesamtvolumen ein wichtiger Test für die Zuverlässigkeit der Rechnungen. Dieses muß dem Zellvolumen entsprechen. Außerdem muß die Gesamtladung für die asymmetrische Einheit null sein. Beide Voraussetzungen sind hervorragend erfüllt. Das Zellvolumen weicht mit 2078.2 \AA^3 nur um 0.3% vom experimentellen Wert von $2083.6(8) \text{ \AA}^3$ ab. Für die Gesamtladung der asymmetrischen Einheit ergibt sich 0.033 e, was bezogen auf die Gesamtzahl von 490 Elektronen nur einer Abweichung von 0.007% entspricht. Da es das Programm nicht erlaubt, Fehlordnungen zu berücksichtigen, wurde für den fehlgeordneten Addenden die Integration nur für die Atome mit der höheren Population (0.667) durchgeführt. Dazu wurden die Multipolpopulationen dieser Atome entsprechend angepaßt.

Es lassen sich bezüglich der Ladung und der Volumina wiederum die in Abbildung 6.2 beschriebenen drei Atomtypen im Fullerenkäfig finden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.7 zusammengefaßt.

	Ladung [e]	Volumen [\AA^3]
Typ 1	-0.049(2)	7.8(2)
Typ 2	+0.064(2)	10.4(5)
Typ 3	+0.083(1)	10.3(5)

Tabelle 6.7: Atomare Volumina und Ladungen im Fullerenkäfig.

Im isolierten Fullerenmolekül, in dem es nur ein unterscheidbaren Atomtyp gibt ist die atomare Ladung 0 e. Für das in dieser Studie untersuchte Fullerenderivat stellt es sich heraus, daß die atomaren Ladungen für alle drei Kohlenstoffatomtypen im Fullerenrundgerüst sehr nahe bei 0 e liegen, also fast kein Ladungstransfer zwischen den einzelnen unterscheidbaren Atomtypen auftritt. Das liegt sicherlich an der symmetrischen Koordination des Fullerenderivats und den unpolaren Bindungen über weitere Kohlenstoffatome zu den Seitenketten. Eine interessante Fragestellung ist, ob sich bei nicht symmetrischer Anordnung der Addenden die Positionen für weitere Additionen vorhersagen ließen. Die atomaren Volumina und Ladungen aller Atome der asymmetrischen Einheit finden sich in Tabelle A.40 auf Seite 144.

6.7.4 Laplacefunktion

Abbildung 6.9 zeigt eine besondere Art der Darstellung der Laplacefunktion, ein sog. *volume rendering*. Dieses wurde mit dem Programm AMIRA [129] durchgeführt. Im Gegensatz zu Isooberflächen, die dadurch definiert sind, daß alle Punkte auf der entsprechenden Oberfläche den gleichen Wert besitzen, ist es beim *volume rendering* möglich, den Verlauf einer Funktion darzustellen. In Abbildung 6.9 ist der Farbverlauf so gewählt, daß blaue Farbtöne eine Ladungsverringerung $\nabla^2\rho > 0$ repräsentieren. Die Bereiche mit Ladungskonzentration $\nabla^2\rho < 0$ sind von grün (geringe Ladungsakkumulation) über gelb bis zu rot (sehr große Ladungsakkumulation) dargestellt.

Man erkennt sehr deutlich die starke Ladungskonzentration im Bereich der Atomkerne und geringere Ladungskonzentration im Bereich der Bindungen. Elektronegative Atome wie Sauerstoff und Fluor besitzen zusätzlich eine Art Halo mit Ladungsverringerung um die Atomkerne.

6.8 Diskussion

Was bis vor wenigen Jahren noch unvorstellbar war, ist mit der experimentellen Ladungsdichtestudie an Dodekakis-(ethoxycarbonyl)-C₆₀ Fulleren gelungen. Für ein Fullerenmolekül mit über 100 Atomen in der asymmetrischen Einheit konnte, basierend auf dem Hansen-Coppens-Multipolformalismus, eine sehr genaue experimentelle statische Elektronendichte ermittelt werden. Ohne die Kombination aus CCD-Flächendetektion und Synchrotronstrahlung wäre diese Studie nicht möglich gewesen.

Es wurde ein Vergleich der bindungstopologischen Eigenschaften der sechs unterschiedlichen C–C-Bindungen in diesem substituierten C₆₀-Derivat aus drei verschiedenen Multipolmodellen und zwei unterschiedlichen quantenchemischen Rechnungen durchgeführt. Eine statistische Analyse der Bindungstypen ist dadurch gerechtfertigt, daß jede dieser Bindungen mit mindestens dreifacher Redundanz auftritt. Es konnte für jedes dieser Modelle ein linearer Zusammenhang zwischen dem Wert der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt und dem Bindungsabstand gefunden werden. Ausgehend von diesen linearen Funktionen konnte die Elektronendichte für andere aus der Literatur bekannte C–C-Bindungen vorhergesagt werden. Dabei stellte sich heraus, daß für alle drei Verfeinerungsmodelle die Vorhersagen gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen.

Beim Vergleich der drei Multipolmodelle mit den topologischen Parametern aus den theoretischen Rechnungen zeigt sich, daß der von Espinosa et al. abgeschätzte Wert

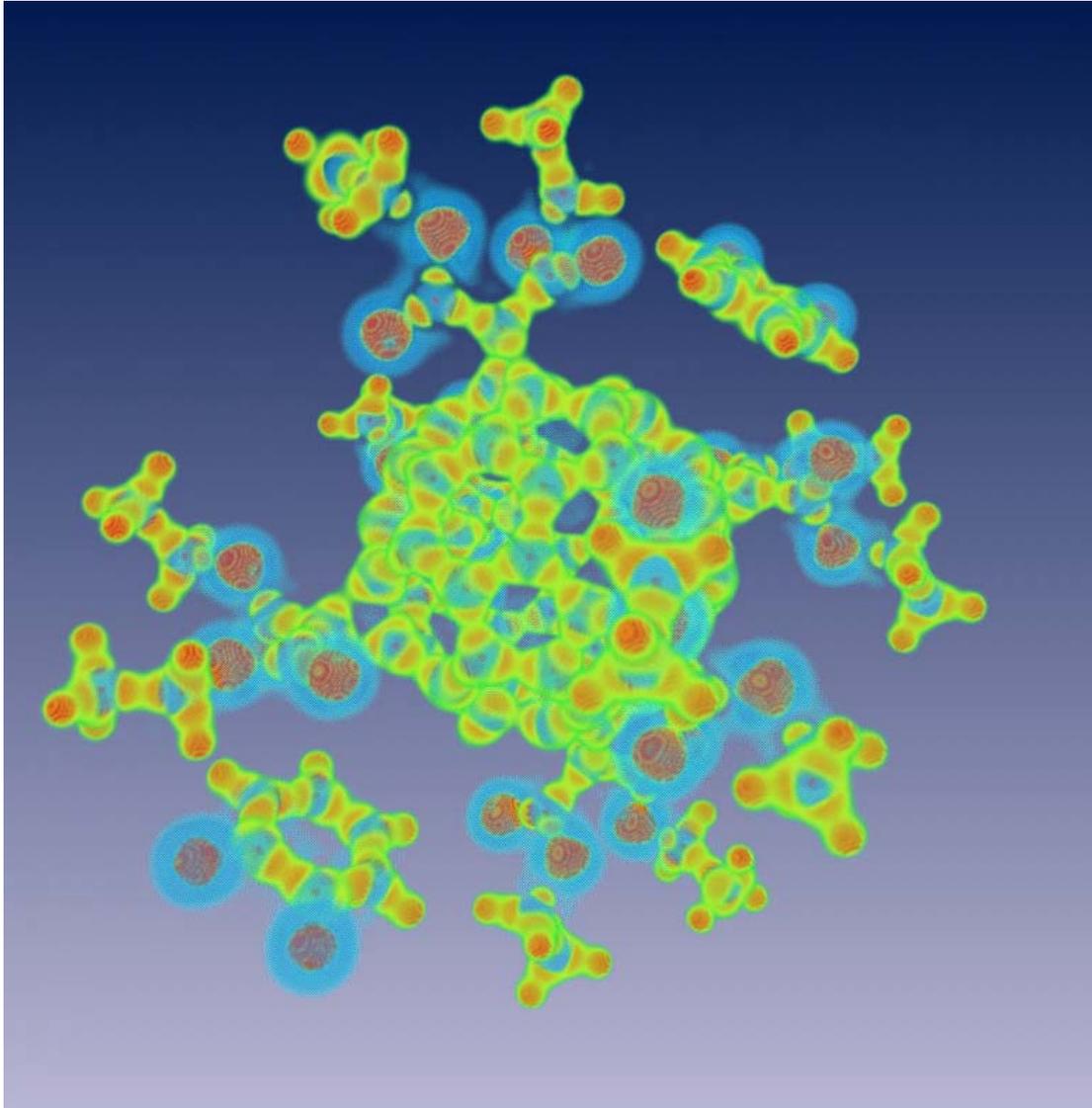


Abbildung 6.9: Volume Rendering der Laplacefunktion. (Ladungsakkumulation $\nabla^2 \rho < 0$ von grün über gelb nach rot, Ladungsverringerung $\nabla^2 \rho > 0$ blau).

für den Fehler der Elektronendichte von $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ [97] nicht einfach als Standardwert angenommen werden kann, wenn die Daten auf einem hochaufgelösten, hochredundanten Datensatz basieren. Während die Elektronendichte am kritischen Punkt im Vergleich zur Theorie am besten wiedergegeben wird, so ist λ_3 , der positive Eigenwert der Hesse-Matrix, der am schlechtesten im Multipolmodell reproduzierte topologische Parameter. Dies stimmt mit den Ergebnissen anderer Studien überein [10].

Die Analyse der drei unterschiedlichen Verfeinerungsmodelle zeigt, daß die Berücksichtigung der radialen Expansions-/Kontraktionsparameter κ'_l das Modell verbessert. In den meisten Fällen ist die Verfeinerung dieser Parameter aufgrund von Korrelationen zu anderen Parametern nicht möglich. Durch die Einführung von tabellierten κ'_l -Parametern [74] kann das KRMM Modell zu einer signifikanten Verbesserung der Modelldichte führen.