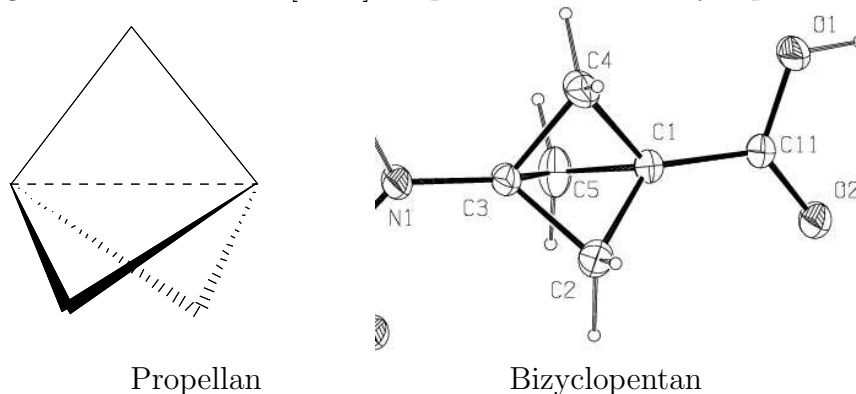


## Kapitel 8

### Ein [1.1.1]-Propellan-Derivat

[1.1.1]-Propellane zeigen die ungewöhnliche Eigenschaft, invertierte Kohlenstoffatome im Käfig zu besitzen. Wie im Bild 8.1 zu erkennen, sind die Brückenkopfatome mit einer klassischen Bindungsgeometrie nicht abgesättigt, da nur drei klassische C-C Bindungen existieren, die am ehesten als Teil einer Tetraeder-Geometrie zu beschreiben sind, wobei eine Bindung fehlt. Diese vierte Bindung kann formal als entgegengesetzt bzw. invertiert zwischen den Brückenkopfatomen eingezeichnet werden. Ausgehend von dieser Geometrie scheint eine Doppelbindung oder eine delokalisierte Bindung unwahrscheinlich. Somit folgt rein geometrisch entweder die erwähnte Formulierung eines invertierten Kohlenstoffatoms mit einer weiteren Bindung zwischen beiden Brückenkopfatomen oder eine biradikalische Struktur.

Abbildung 8.1: Aufbau eines [1.1.1]-Propellans und des Bizyclopentanderivates



Speziell die dem gegenüberstehende Bindungssituation eines Bizyklopentans bietet sich für einen Vergleich an (Abb. 8.1)[30]. Im Gegensatz zu dem im Bizyklopentan gefundenen Brückenkopfabstand von  $1.87\text{\AA}$  findet man im [1.1.1]-Propellan einen Abstand von  $1.58\text{\AA}$ , was eine Wechselwirkung zwischen den Brückenkopfatomen nahelegt. Auch frühere theoretische Arbeiten sagen hier eine Bindung voraus. Eine weitere Betrachtung sollte eine experimentelle Bestimmung der Elektronendichte ermöglichen, weshalb eine Ladungsdichtestudie an 8-Adamant-2-yl-tetracyclo[4.1.0.0<sup>1,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]octan durchgeführt wurde.

## 8.1 Kristallstruktur

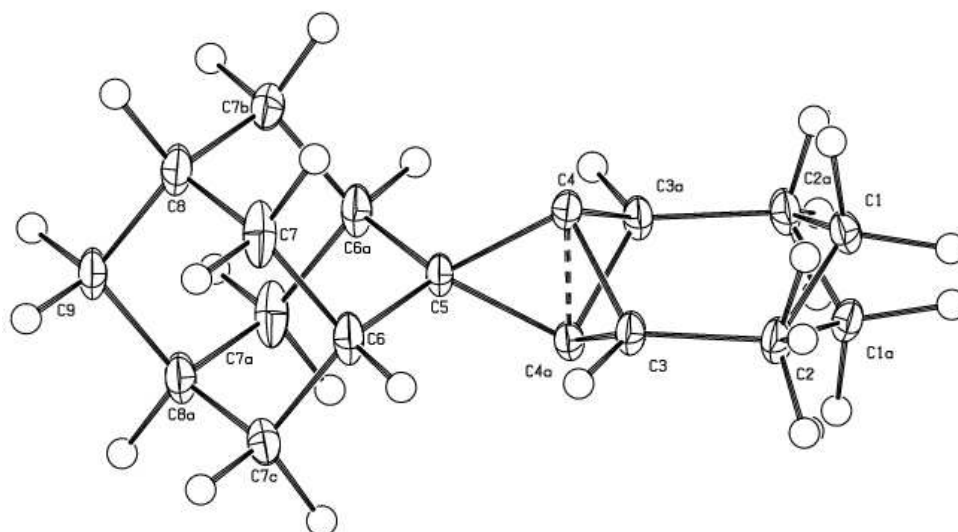
Die Kristalle wurden uns von Herrn Grubert (HU-Berlin) zur Verfügung gestellt. Sie wurden durch langsames Abdampfen bei  $-15^{\circ}\text{C}$  aus Pentan gewonnen. Dabei entstanden leider ausschließlich ineinander verwachsene Kristalle, die vor einer Messung noch getrennt werden mußten. Die so erhaltenen Einkristalle waren für eine Strukturlösung mit Laborausstattung sehr gut geeignet. Die Streukraft war aber selbst bei 20K zu schwach, um so eine hochaufgelöste Messung durchzuführen. Eine hochaufgelöste Messung konnte aber unter Verwendung von Synchrotronstrahlung am Meßplatz F1 (Desy-Hamburg) durchgeführt werden. Die Messung wurde mit einer Stickstoff-Kaltgasstrom-Kühlung bei 100K durchgeführt.

Tabelle 8.1: Kristallographische Daten des [1.1.1]-Propellans

Diffraktometer	Huber ( $\kappa$ -Geometrie)
Kühlung	Oxford (N <sub>2</sub> -Kaltgasstrom)
Temperatur	100 K
Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub>
Raumgruppe	Pmmn
Z	2
Zellkonstanten	a=6.706(1)Å, b=7.332(1)Å, c=12.521(2)Å V=608.99(14) Å <sup>3</sup>
Dichte	1.2399(3)g·cm <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.069mm <sup>-1</sup>
Kristallgröße	0.4x0.2x0.1mm <sup>3</sup>
Wellenlänge	0.56Å(HasyLab F1))
Monochromator	Si Doppelkristall
Auflösung(sin $\theta$ / $\lambda$ )	1.18 Å <sup>-1</sup>
Gemessene Reflexe	26569
Unabhängige Reflexe (> 3 $\sigma$ )	4087(2371)
Vollständigkeit	89.3%
Redundanz	6.2
R <sub>int</sub>	4.4%
R <sub>1sph</sub>	5.3%
R <sub>multi</sub> (I > 3 $\sigma$ )	3.6%
alle Reflexe	6.6%
GoF	1.4488
Restdichte	-0.23e/Å <sup>3</sup> +0.28e/Å <sup>3</sup>

In Abbildung 8.2 ist die Ortep-Darstellung des Propellan-Derivats zu sehen. Dabei ist das Kohlenstoffatom C1 fehlgeordnet. Da das Molekül kristallographische mm2-Symmetrie besitzt, muß diese Besetzung 1:1 betragen. Eine Verfeinerung in der Raum-

Abbildung 8.2: Ortep Plot des Propellan-Derivats bei 100K



durch Symmetrie erzeugte Atome sind mit a-c gekennzeichnet.

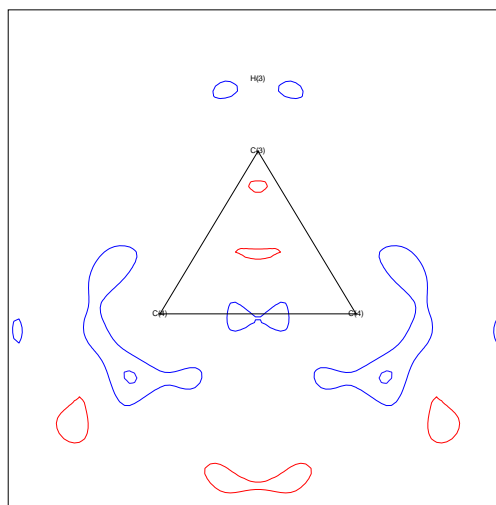
gruppe  $Pmn2_1$  lieferte eine ähnliche Besetzung dieser Positionen. Desweiteren sind die Wasserstoffe am benachbarten Kohlenstoffatom C2 entsprechend fehlgeordnet, wobei alle Wasserstoffpositionen klar in der Differenzfouriersynthese der sphärischen Verfeinerung gefunden werden konnten und deren Positionen sich zu sinnvollen Werten verfeinern ließen. Die insbesondere interessante Bindung zwischen den beiden Brückenkopfatomen C4 und C4a ist gestrichelt eingezeichnet. Alle nicht unabhängigen Atome, sind mit für verschiedenen Symmetrieeoperationen spezifischen Buchstaben gekennzeichnet. Die Molekülstruktur wird dementsprechend aus nur neun unabhängigen Kohlenstoffatomen gebildet, was der maximal möglichen Molekülsymmetrie entspricht.

## 8.2 Multipolverfeinerung und Restdichte

Durch die vorgegebene kristallographische Symmetrie sind die möglichen Multipolfunktionen eingeschränkt. Außer diesen Beschränkungen wurde keine weitere Symmetrie angenommen. Es erfolgte eine schrittweise Einführung der Multipolexpansion, wie schon in den vorhergehenden Beispielen beschrieben. Die Wasserstoffatome wurden jeweils mit bindungsgerichteten Dipolen verfeinert und die Kohlenstoffatome bis hin zum Hexadecapolniveau. Die Expansionsparameter  $\kappa$  wurden festgehalten.

Die Restdichte in Abbildung 8.3 zeigt das Ergebnis der Multipolverfeinerung. Da keine signifikanten Features mehr zu erkennen sind, konnten die gemessenen Struktur-faktoren mittels des Multipolmodells gut reproduziert werden. Auch die Fourierdifferenz für die gesamte Zelle lieferte keine deutlichen Restdichten, die modelliert werden könnten.

Abbildung 8.3: Restdichte im Propellankäfig



Ebene: C4C4C3  
 Konturintervall  $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , blau/rot - positiv/negativ

### 8.3 Theoretische Rechnungen

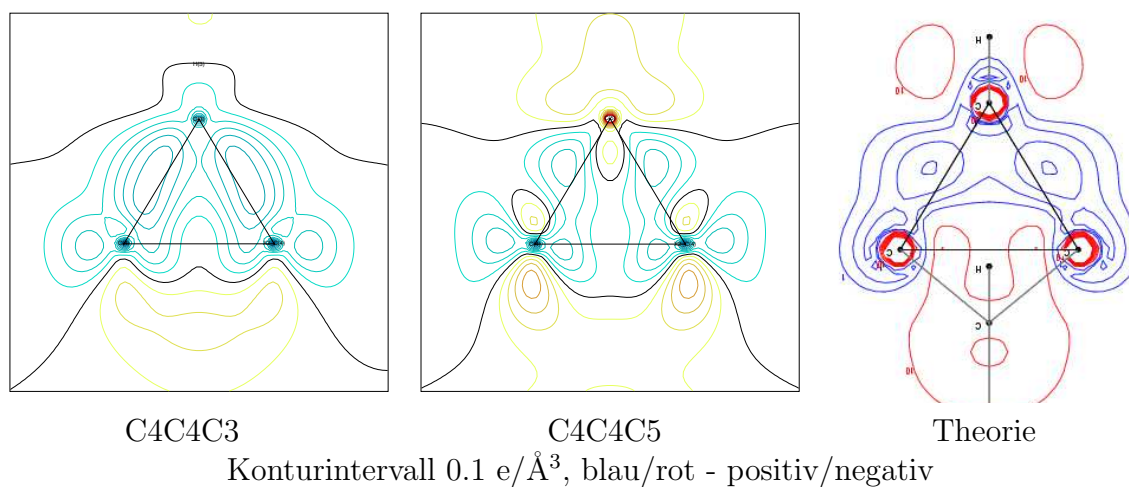
Theoretische Rechnungen an [1.1.1]-Propellan lieferten schon vor einiger Zeit topologische Parameter [31]. Um den Einfluß der Substituenten abzuschätzen, wurden verschiedene Strukturen berechnet, bei denen schrittweise die Substituenten vereinfacht wurden. Die Rechnungen wurden mittels Hartree-Fock und Dichtefunktionaltheorie(B3LYP) durchgeführt. Da der Vergleich dieser Rechnungen keinen nennenswerten Einfluß der Substitution auf die Elektronendichte des Propellankäfigs zeigte, sollen hier nur die Ergebnisse des unsubstituierten Propellans diskutiert werden. Der dabei verwendete Basisatz war 6-311G(d,p). Diese Ergebnisse zeigen keine deutlichen Unterschiede zu früheren Berechnungen.

### 8.4 Deformationsdichte und Laplacefunktion

Im Experiment ist ein Unterschied der beiden Propellanflügel zu erkennen, was bei theoretischen Rechnungen auch nach Einfügen der im Experiment vorhandenen Substituenten nicht beobachtet wurde. Desweiteren kann man nur in den experimentellen Deformationsdichten eine leichte Ladungsakkumulation im Käfiginneren erkennen (Abbildung 8.4). Diese Akkumulation hat aber keinerlei Ähnlichkeit mit einer kovalenten Bindung, sondern spricht nur für eine Orientierung der Valenzschalenladungskonzentration. Die aus einer theoretischen Rechnung stammende Deformationsdichte [32] zeigt dennoch eine vergleichbare Struktur.

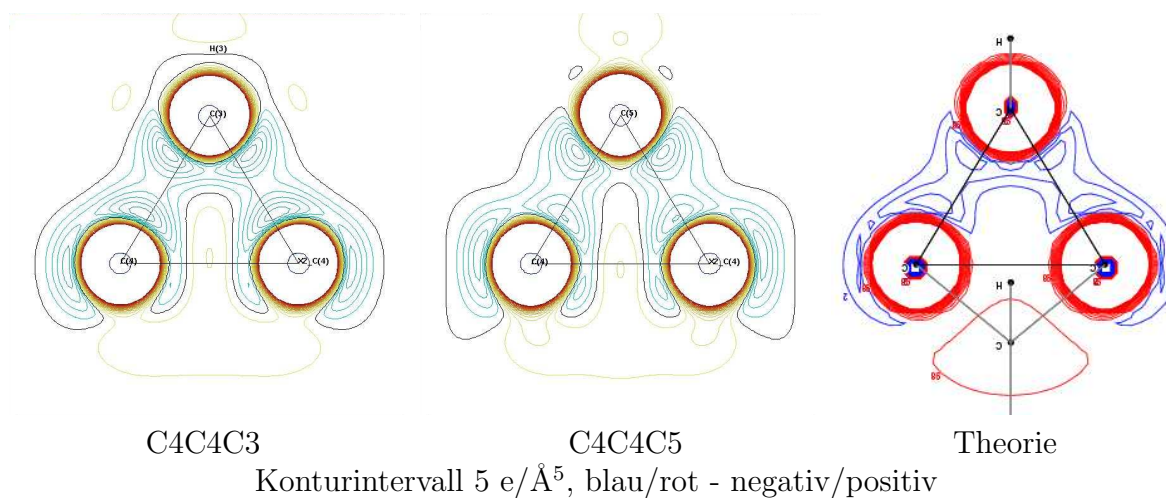
In der Laplacefunktion sind Unterschiede erkennbar, die vor allem den Wert an den

Abbildung 8.4: Deformationsdichte im Propellankäfig



Extrempunkten betreffen. Die wesentliche Verteilung stimmt gut überein, aber der Unterschied im Käfiginneren ist bemerkenswert.

Abbildung 8.5: Laplacefunktion im Propellankäfig



Insgesamt lassen sich sowohl in der Deformationsdichte als auch in der Laplacefunktion die für ein gespanntes System typischen 'Bananenbindungen' als eine deutlich gebogene Bindung erkennen. Dabei liegen erwartungsgemäß die Maxima nicht auf der direkten Verbindungslinie der beteiligten Atome. Für die invertierte Bindung zwischen den Brückenkopfatomern läßt sich keine Ladungsakkumulation in der Bindungsmittelpunkt erkennen, was in guter Übereinstimmung mit der Deformationsdichte ist. Auch dieser Befund spricht gegen eine kovalente Bindung.

## 8.5 Topologische und atomare Eigenschaften

Die topologische Analyse des gesamten Ringsystems läßt genaue Aussagen zur Bindungssituation im Propellankäfig zu. Es konnten hierbei alle zu erwartenden bindungskritischen Punkte inklusive des für die invertierte Bindung gefunden werden, was auch theoretische Rechnungen vorhergesagt haben. Im Vergleich dazu konnte in einem Bizyklopentanderivat nur ein käfigkritischer Punkt gefunden werden.

Tabelle 8.2: Topologische Parameter des Propellankäfigs

Bindung	Länge[Å]	$\rho[e/\text{Å}^3]$		$\nabla^2[e/\text{Å}^5]$	
		Exp.	B3LYP	Exp.	B3LYP
C3-C4	1.526	1.79(2)	1.61	-11.6(1)	-10.3
C5-C4	1.532	1.55(2)	”	-13.0(1)	”
<i>C1-C2</i>	1.561	1.60(2)	1.52	-10.7(1)	-10.4
<i>C1-C4</i>	1.555	1.53(3)	1.55	-9.7(1)	-10.9
<i>C1-C5</i>	1.555	1.59(3)	1.53	-11.4(1)	-10.6
<i>C3-C2</i>	1.561	1.65(2)	1.54	-13.1(1)	-10.9
<i>C3-C4</i>	1.549	1.63(3)	1.58	-12.6(1)	-11.5
<i>C3-C5</i>	1.555	1.67(3)	1.56	-13.1(1)	-11.2
C4-C4a	1.579	1.31(3)	1.27	10.3(1)	2.0
<i>C1-C3+</i>	1.868	0.68(2)	0.67	11.1(1)	11.1

Bizyklopentanderivat in kursiv [30]

+ käfigkritischer Punkt zwischen den Brückenkopfatomen des Bizyklopentans

Es sind signifikante Unterschiede zwischen den nahezu gleich langen verbrückenden Bindungen im Experiment festzustellen. Ansonsten ist eine gute Übereinstimmung vorhanden, was auch für die sehr empfindliche Laplacefunktion gilt. Auch der Vergleich zwischen Experiment und Theorie für die invertierte Bindung zeigt sehr ähnliche Dichten, aber hier ist eine größere Abweichung für die Laplacefunktion festzustellen. Experiment und Theorie liefern dabei eine relativ hohe Dichte, aber keine Ladungskonzentration in der Bindungsmittelpunkt. Der Vergleich mit einem Bizyklopentanderivat zeigt dagegen eine viel geringere Dichte für den dort gefundenen kritischen Punkt.

## 8.6 Diskussion

Die Bestimmung der experimentellen Elektronendichte für ein [1.1.1] Propellanderivat konnte nur mit Hilfe von Synchrotronstrahlung durchgeführt werden.

Es konnte eine invertierte Bindung zwischen den Brückenkopfatomen lokalisiert werden. Diese Bindung ist nach ihren topologischen Eigenschaften als herausragend zu bezeichnen. Während die Dichte mit  $1.3 e/\text{Å}^3$  eindeutig auf eine kovalente Wechselwirkung hinweist, konnte die dafür typische Ladungsakkumulation nicht festgestellt werden. Der Vergleich mit theoretischen Rechnungen stützt dieses Ergebnis.