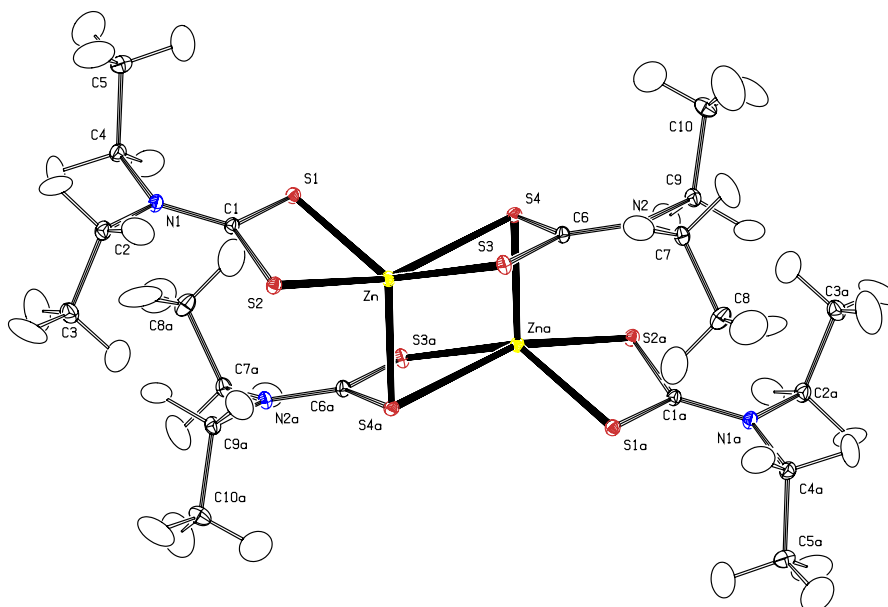


## Kapitel 10

# Ein zweikerniger Zink-Dithiolat-Komplex

Aus einer Kooperation mit der Gruppe von Prof. E. R. T. Tiekink (National University of Singapore) ergab sich die Möglichkeit der experimentellen Elektronendichtebestimmung von Bis(N,N-Diethyldithiocarbamato)Zink(II). Substanzen dieser Art können vielfältig eingesetzt werden. Diese Komplexe zeigen eine hohe strukturelle Vielfalt [45]. Mögliche Anwendungen werden derzeit noch untersucht. Ähnliche Substanzen sind als Zusatzstoffe im Ölkreislauf von Verbrennungsmotoren enthalten. Auch eine Anwendung als Beschleuniger während des Vulkanisierens scheint möglich. Außerdem können sie Vorstufen für viele organische Reaktionen darstellen [46].

Abbildung 10.1: Ortep Plot des Zink-Dithiolat-Komplexes



Im Kristall bildet sich ein zweikerniger Komplex aus, wobei beide Hälften über ein Symmetriezentrum ineinander überführt werden (siehe Abb. 10.1). Der Dithiolat-Zink-Komplex ist von grundlegendem Interesse, da hier mit einem sehr guten Kristall die Möglichkeiten des Geräts und der Verfeinerung getestet werden konnten.

Die konventionelle Struktur wurde bereits früher bestimmt. Die hervorragende Kristallqualität und -größe ermöglichte Dr. W. Kloosters auch eine gut aufgelöste Neutronenstruktur bei 100K [47]. Die Kristallisation des Komplexes in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe ist von Vorteil. Die Kristalle wurden uns von der Gruppe um Prof. Tiekink zur Verfügung gestellt.

Bisher sind für Zinkatome nur recht wenige experimentelle Elektronendichteuntersuchungen publiziert worden [48]-[50]. Diese Untersuchungen sind aufgrund der strukturellen Unterschiede nur wenig mit der vorliegenden Substanz vergleichbar.

Aufgrund der vorhandenen anisotropen Temperaturparameter für die Wasserstoffatome waren hier optimale Voraussetzungen für eine solche Untersuchung vorhanden. Neben einem Experiment mit dem bereits im Detail beschriebenen Labormessplatz sollte ein Synchrotronexperiment bei sehr harter Wellenlänge einen von Absorption nicht beeinflussten Datensatz liefern. Eine möglichst tiefe Temperatur wurde hier bevorzugt, um eventuelle Probleme durch thermische Bewegung zu minimieren. Insbesondere sind anharmonische Anteile bei solch tiefen Temperaturen kaum noch zu erwarten bzw. nur noch in vernachlässigbarem Umfang vorhanden.

Es wurden zwei hochaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente bei 20 K durchgeführt. Mo-K $\alpha$ - und Synchrotronstrahlung (0.45Å) wurden dabei verwendet.

## 10.1 Kristallstruktur

Der im Kristall gebildete zweikernige Komplex enthält vier Dithiolat-Liganden. Er besteht aus identischen Hälften, da sich in der Mitte des Komplexes ein Symmetriezentrum befindet. Die somit vorhandenen acht Koordinationsstellen sind geometrisch in ihrer Anordnung stark eingeschränkt, da die Dithiolat-Gruppen als weitgehend starr angesehen werden können.

Wie in Tabelle 10.1 zu sehen, konnten zwei hochaufgelöste Röntgenbeugungsdatsätze mit Mo-K $\alpha$  und harter Synchrotronstrahlung(0.45Å) gemessen werden. Da die Kristalle äußerst gut streuten, mußte für das Synchrotronexperiment ein sehr kleiner Kristall verwendet werden, wodurch der Einfluß der Absorption vernachlässigbar sein sollte. Im Gegensatz dazu wurde für den Labor-Datensatz (Lab) eine analytische Absorptionkorrektur durchgeführt. Dabei wurde der Abstand der optisch vermessenen Kristallflächen nochmals verfeinert [51], was zu einer weiteren Verbesserung des internen R-Wertes führte.

Leider zeigte sich während des Synchrotronexperiments, daß die erhaltenen Rohdaten einen sehr hohen internen R-Wert aufwiesen. Eine nähere Betrachtung zeigte, daß offenbar der CCD-Detektor selbst eine systematische Abweichung verursachte, die mit der Position der Reflexe auf dem Detektor korrelierte. Eine einfache Korrekturfunktion

der Form:

$$I_{cor} = I_{obs} * (1 - b * y^2), \text{ mit } b = 7e - 7 \quad (10.1)$$

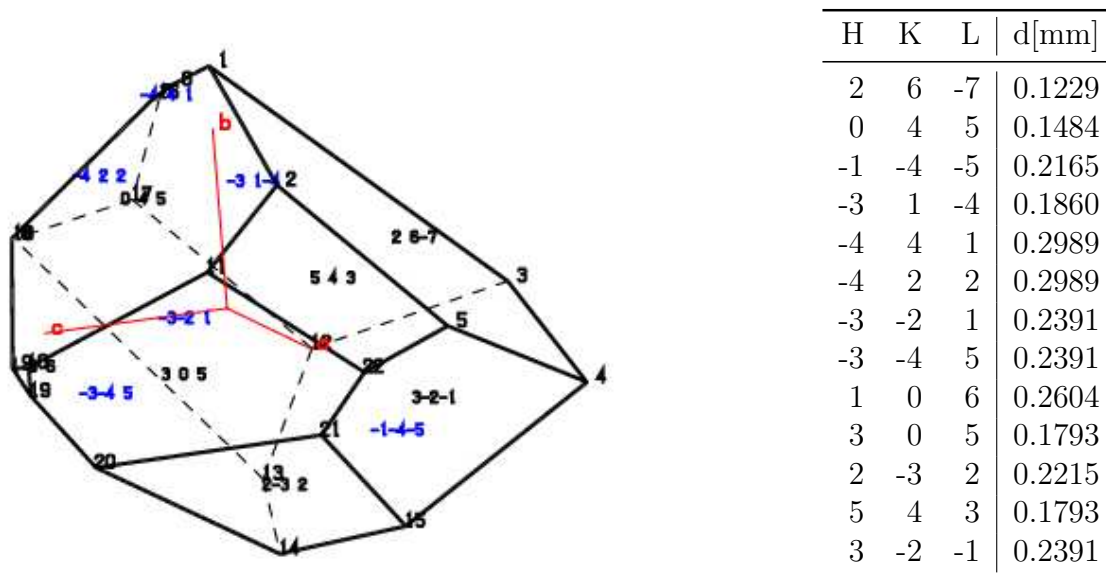
führte zu einer deutlichen Verbesserung der Daten. Der Wert  $y$  steht dabei für den Wert der Achse senkrecht zur Beugungsebene auf dem Detektor. Damit entspricht die Korrektur für die möglichen Werte von 0-512 für  $y$  bis zu 18%. Die Funktion wurde aus einer Testmessung erhalten, bei der einzelne Reflexe auf verschiedenen Positionen des Detektors gemessen wurden. Aufgrund der Streuung der Werte war eine genauere Beschreibung des Fehlers nicht möglich. Nach dieser Korrektur war in den Daten keine

Tabelle 10.1: Kristallographische Daten des Zink-Komplexes

Name	Lab	Syn
Raumgruppe		P2 <sub>1</sub> /n
Z		2
Summenformel		C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> S <sub>8</sub> Zn <sub>2</sub>
Temperatur	20K	17K
Wellenlänge	Mo-K $\alpha$	0.45 Å
Monochromator	Graphit	Si(111)
Zellkonstanten	A	9.655(1)Å
	B	10.636(1)Å
	C	15.657(1)Å
	$\beta$	103.78(1)°
	V	1561.54 Å <sup>3</sup>
Diffraktometer	Huber 4-Kreis mit offset $\chi$	
Kühlung	geschlossener He-Kryostat	
Detektor	Apex	Smart1K
Meßzeit	7 Tage	3 Tage
Auflösung	1.16 Å <sup>-1</sup>	1.10 Å <sup>-1</sup>
Vollständigkeit	95.1%	96.3%
Gemessene Reflexe	79333	90215
Absorptionskoeffizient	2.098 mm <sup>-1</sup>	0.541 mm <sup>-1</sup>
Kristallgröße	s. Abb. 10.2	$\varnothing < 0.2\text{mm}$
Absorptionskorrektur	analytisch	keine
R <sub>int</sub> (unkorrigiert)	4.0%	5.7%
entfernt (outlier)	1381	6172
R <sub>int</sub>	3.6%	3.7%
unabhängige Reflexe	19558	16859
> 3 $\sigma$	14216	13730
R <sub>multipole</sub> (I > 3 $\sigma$ )	2.6%	3.0%
R <sub>multipole</sub> (alle)	4.2%	4.2%
GoF	1.29	1.71
N <sub>ref</sub> /N <sub>var</sub>	40.6	39.7

systematische Abweichung mehr sichtbar, aber die Streuung der Meßdaten blieb auf recht hohem Niveau. Eine vollständige Korrektur ist offenbar so nicht möglich, da speziell die Anzahl der systematisch abweichenden Reflexe recht hoch ist.

Abbildung 10.2: Kristallform der Lab Messung des Zink-Komplexes

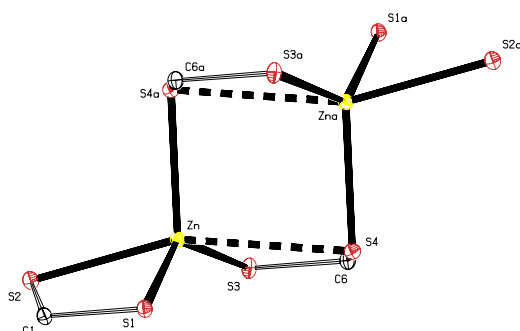


Kristallgestalt (links) und Abstand der Kristallflächen zum Zentrum (rechts)  
Sichtbare Flächen sind mit schwarzem, verdeckte mit blauem Index gekennzeichnet.

Für die Verfeinerung der Röntgendaten wurden die Parameter der Wasserstoffatome aus dem Neutronenexperiment benutzt. Dazu wurden die Schwingungsparameter von Dr. Kloosters aufeinander skaliert, um die zwei verschiedenen Meßtemperaturen zu kombinieren. Dabei wurden die erhaltenen anisotropen Schwingungsparameter der Schweratome beider Experimente benutzt, um die Parameter für die Wasserstoffatome zu erhalten.

In Abbildung 10.3 ist die Koordination der Zinkatome dargestellt. Die formal zweifach positiv geladenen Zinkatome besitzen vier nahe und einen weiter entfernten Liganden (um 2.4Å bzw. 2.8Å). Der lange Abstand ist dabei Zn-S4. Aus den vier kurzen Abständen läßt sich nur eine sehr stark verzerrte tetraederische Koordination ableiten. Diese wäre für  $Zn^{2+}$  zu erwarten. Dabei sind zwei koordinierende Schwefel-Atome von einem Liganden und je ein Schwefelatom von zwei anderen Liganden an den kurzen Kontakten beteiligt. Die Verknüpfung erfolgt mit Hilfe der letztgenannten Liganden. Diese bilden einen Ring aus acht Atomen, der nur kovalente Bindungen und die kurzen koordinativen Kontakte enthält (-Zn-S4a-C6a-S3a-Zna-S4-C6-S3-). Zusätzlich sind diese Schwefelatome in relativ kurzer Entfernung zum zweiten Zinkatom (siehe Abb. 10.1) und bilden damit die fünfte Koordinationstelle. Der Einfluß dieser komplexen Koordination auf die Elektronendichteverteilung soll näher charakterisiert werden.

Abbildung 10.3: Koordination der Zinkatome



Bindung	Länge
Zn-S1	2.35Å
Zn-S2	2.45Å
Zn-S3	2.34Å
Zn-S4a	2.39Å
Zn-S4	2.82Å

Durch das Inversionszentrum erzeugte Atome sind durch 'a' gekennzeichnet.

## 10.2 Multipolverfeinerung und Deformationsdichte

Die aus dem Neutronenexperiment erhaltenen Positionen der Wasserstoffatome und deren skalierte Schwingungsparameter wurden direkt für die Verfeinerung der Elektronendichte übernommen und festgehalten.

Somit wurden für Wasserstoffatome nur bindungsgerichtete Dipole verfeinert. Stickstoff- und Kohlenstoffatome wurden bis zum Oktopol-Niveau verfeinert, Schwefel- und Zinkatome bis zum Hexadecapolniveau. Da die Liganden symmetrisch aufgebaut sind, wurden die chemisch äquivalenten Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffatome als identisch verfeinert. Diese Vorgehensweise war berechtigt, da auch der Test mittels freier Verfeinerung annähernd gleiche Parameter für diese Atome lieferte. Desweiteren sind auch keinerlei Restdichten in den organischen Seitenketten zu erkennen. Auf der anderen Seite wurden die direkt am Komplex beteiligten Atome frei verfeinert, da diese keine zusätzliche Symmetrie zeigen, was aufgrund des Koordinationspolyeders zu erwarten war. Auf diese Weise konnte ein konvergentes Modell verfeinert werden.

Alle Verfeinerungen lieferten eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem Multipolmodell und den gemessenen Daten für den größten Teil des Kristalls. So wurde für die Seitenketten ein sehr guter Fit erzielt. Im Bereich des Zinkatoms zeigten sich aber hohe Restdichten, die zum Teil auf eine zu geringe Flexibilität im Multipolmodell zurückzuführen sind (siehe auch Abb. 10.4). Für die Syn-Messung liegen diese Restdichten dabei noch deutlich höher, was auf eine schlechtere Datenqualität hinweist. Dementsprechend basiert die folgende Diskussion hauptsächlich auf der Elektronendichte, die aus der Lab-Messung erhalten wurde.

Von diesen Restdichten ausgehend wäre vor allem für das Zinkatom eine Änderung des Multipolmodells sinnvoll. Dabei zeigten alle Versuche mit geänderten Radialfunktionen schlechtere Konvergenz und führten zu keiner Verbesserung der Beschreibung, da kein Modell mit kleineren Restdichten erhalten werden konnte. Eine Erweiterung des Multipolmodells um einen zusätzlichen Satz von Multipolfunktionen mit diffuseren

Tabelle 10.2: Restdichten nach der Multipolverfeinerung des Zink-Komplexes

	Lab	Syn	Sph
Maximum bis zu $1.1 \text{ \AA}^{-1}$	0.64	0.99	4.49
Minimum bis zu $1.1 \text{ \AA}^{-1}$	-0.65	-0.68	-3.2
RMS bis zu $1.1 \text{ \AA}^{-1}$	0.10	0.16	0.16
Maximum bis zu $1.0 \text{ \AA}^{-1}$	0.53	0.97	3.95
Minimum bis zu $1.0 \text{ \AA}^{-1}$	-0.61	-0.57	-2.67
RMS bis zu $1.0 \text{ \AA}^{-1}$	0.09	0.13	0.15
Maximum bis zu $0.9 \text{ \AA}^{-1}$	0.42	0.91	3.45
Minimum bis zu $0.9 \text{ \AA}^{-1}$	-0.51	-0.46	-1.83
RMS bis zu $0.9 \text{ \AA}^{-1}$	0.08	0.12	0.14

alle Werte in  $e/\text{\AA}^3$

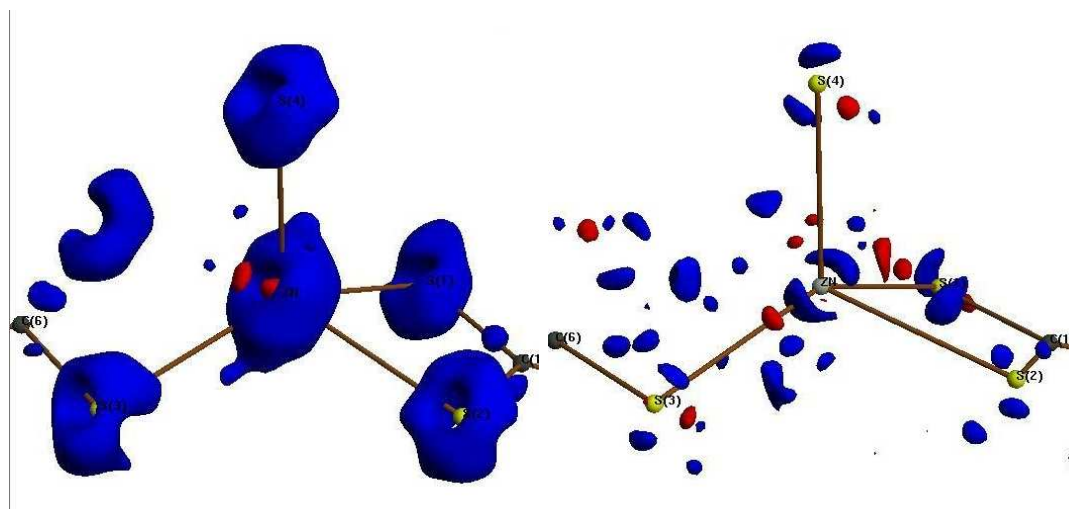
Sph zeigt die Restdichte des sphärischen Modells für die Lab-Messung

Radialfunktionen führte zu keiner besseren Verfeinerung. Diese Funktionen hätten zur Beschreibung der Restdichten im Bereich der koordinativen Bindungen geeignet sein sollen. Zum Teil führten dabei auftretende Korrelationen zu nicht konvergenten Modellen, die dementsprechend nicht weiter verwendet wurden.

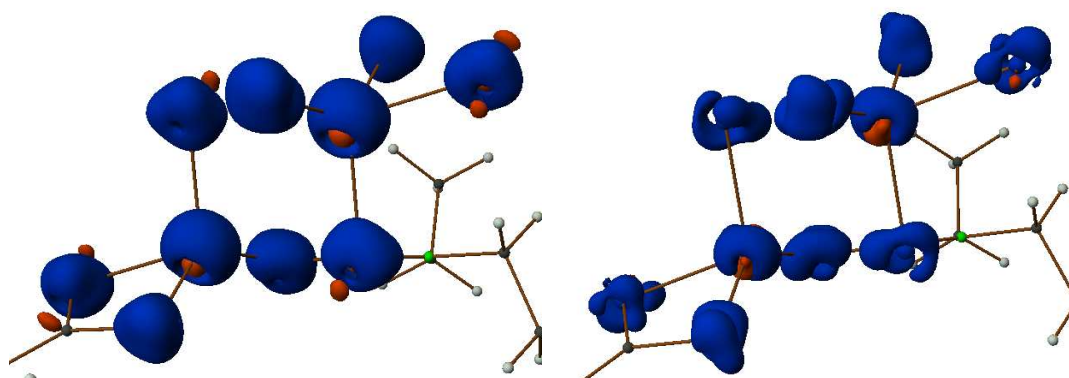
Insgesamt stellen die beschriebenen Restdichten eine deutliche Verbesserung gegenüber dem sphärischen Modell dar. Bei genauerer Betrachtung der Restdichten des sphärischen Modells sieht man zuerst eine Dichteakkumulation in Form eines Toroids um das Zinkatom. Diese Deformation wird durch das Multipolmodell gut beschrieben. Die zusätzlichen Restdichten nach der Multipolverfeinerung befinden sich dagegen in einem größeren Abstand von den Zinkatomen. Somit kann das verfeinerte Multipolmodell die experimentelle Elektronendichteverteilung zwar nicht in jedem Detail erfassen, reproduziert aber insgesamt den überwiegenden Teil der Dichte.

Die Deformationsdichte aus den verfeinerten Multipolmodellen zeigt für beide Datensätze eine bemerkenswerte Orientierung der Deformationsdichte des Zinkatoms. Neben einer Dichteakkumulation in Form eines Torus ist eine hantelförmige Dichteverminderung in der Mitte des Torus zu erkennen. Beide Effekte sind schon in der Fourierdifferenz zwischen gemessenen Strukturfaktoren und den Strukturfaktoren sphärischer Atome für den Lab-Datensatzes(Sph) zu erkennen und können auch gut durch das Multipolmodell beschrieben werden. Zusätzlich zeigt die genaue Betrachtung der Sph-Restdichte noch eine weitere Akkumulation in größerer Entfernung vom Zinkatomkern, die nicht vom Multipolmodell erfaßt werden konnte. In den Syn-Daten sind diese Effekte weniger eindeutig zu erkennen. Das Multipolmodell zeigt hier eine feinstrukturierte Deformationsdichte. Die Orientierung der Deformation selber ist für beide Datensätze ähnlich. Eine Orientierung der Deformationsdichte zu den einzelnen Ligandenatomen, wie in der Literatur beschrieben, konnte hier nicht beobachtet werden.

Abbildung 10.4: Rest- und Deformationsdichte im Zink-Komplex



Isoflächen der Restdichte ( $\sin \theta / \lambda_{max} = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ ):  
 links für das sphärische Modell bei  $+0.7/-0.5 \text{ e/\AA}^3$  (blau/rot)  
 rechts nach der Multipolverfeinerung bei  $\pm 0.35 \text{ e/\AA}^3$  (blau/rot)



Lab  
 Syn  
 Isoflächen der Deformationsdichte bei  $\pm 0.35 \text{ e/\AA}^3$  (blau/rot)  
 Orientierung wie in Abbildung 10.3

### 10.3 Theoretische Rechnungen

Zum Vergleich mit den experimentellen Befunden wurden theoretische Rechnungen für den zweikernigen Komplex mittels Dichtefunktionaltheorie mit dem Programm Gaussian98 [14] durchgeführt. Es wurden B3LYP-Funktionale und der Standardbasissatz 6-311G\*\* verwendet. Die aus der Wellenfunktion erhaltene Elektronendichte lieferte topologische Parameter, die mit den aus den Messungen erhaltenen Werten verglichen werden konnten.

## 10.4 Topologische Eigenschaften

Tabelle 10.3 zeigt die topologischen Parameter der Bindungen des Zink-Komplexes. Der Vergleich zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Dabei zeigt sich bei der Syn-Messung eine etwas größere Schwankung zwischen symmetrieäquivalenten Bindungen als bei der Lab-Messung.

Tabelle 10.3: Topologische Parameter des Zink-Komplexes

Bindung	Länge[Å] Lab	$\rho[e/\text{Å}^3]$			$\nabla^2[e/\text{Å}^5]$		
		Lab	Syn	Theorie	Lab	Syn	Theorie
Zn-S1	2.3492(2)	0.23(2)	0.34(1)	0.44	4.2(1)	5.5(1)	3.7
Zn-S2	2.4450(2)	0.24(1)	0.24(1)	0.35	4.0(1)	4.0(1)	3.6
Zn-S3	2.3381(2)	0.33(1)	0.37(1)	0.45	5.5(1)	6.2(1)	3.7
Zn-S4a	2.3902(2)	0.28(1)	0.24(1)	0.39	4.5(1)	4.1(1)	3.7
Zn-S4	2.8230(2)	0.09(1)	0.11(1)	0.15	1.6(1)	1.9(1)	2.2
S1-C1	1.7367(7)	1.42(4)	1.26(6)	1.37	-1.4(1)	-0.3(1)	-2.7
S2-C1	1.7301(7)	1.25(5)	1.29(6)	1.36	0.3(1)	0.1(1)	-1.3
S3-C6	1.7270(7)	1.42(5)	1.49(6)	1.38	-0.5(1)	-3.3(1)	-2.0
S4-C6	1.7484(7)	1.39(4)	1.33(5)	1.35	-1.8(1)	-1.3(1)	-4.3
N1-C1	1.3302(9)	2.44(6)	2.36(7)	2.33	-20.1(2)	-17.6(3)	-17.9
N1-C2	1.4767(10)	1.75(4)	1.70(4)	1.70	-8.9(1)	-5.4(1)	-14.3
N1-C4	1.4719(9)	1.74(2)	1.71(3)	1.71	-8.7(1)	-5.6(1)	-14.1
N2-C6	1.3262(8)	2.45(6)	2.37(7)	2.35	-20.5(1)	-17.8(1)	-17.5
N2-C7	1.4741(9)	1.76(4)	1.70(4)	1.70	-9.0(1)	-5.2(1)	-13.3
N2-C9	1.4762(9)	1.73(2)	1.64(3)	1.68	-8.3(1)	-9.8(1)	-12.5
C2-C3	1.5225(11)	1.61(3)	1.63(3)	1.75	-9.9(1)	-9.7(1)	-16.9
C4-C5	1.5253(11)	1.60(3)	1.70(3)	1.75	-9.8(1)	-5.3(1)	-16.8
C7-C8	1.5237(11)	1.61(3)	1.64(3)	1.75	-9.9(1)	-9.8(1)	-16.8
C9-C10	1.5255(11)	1.60(3)	1.63(3)	1.74	-9.8(1)	-9.7(1)	-16.7

Die Parameter der koordinativen Bindungen zeigen eine gute Übereinstimmung, obwohl deren Werte der Elektronendichte unter den Werten der Restdichte um das Zinkatom liegen. Die zusätzliche koordinative Bindung hat einen deutlich geringeren Wert von nur  $0.1e/\text{Å}^3$ . Selbst die Laplacefunktion zeigt speziell für den Vergleich zwischen Theorie und den Lab-Ergebnissen eine nur geringe Abweichung.

Für die Schwefel-Kohlenstoffbindungen finden sich auch sehr gut reproduzierbare Elektronendichten, und die Laplacewerte sind ebenfalls in moderater Übereinstimmung. Für die Stickstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sind keinerlei signifikante Unterschiede der Elektronendichte für äquivalente Bindungen zu erkennen, wobei die Laplacefunktion sich etwas zwischen Experiment und Theorie unterscheidet.



Auch für diese Bindungen ist für den Syn-Datensatz eine höhere Schwankungsbreite zu erkennen.

## 10.5 Diskussion

Es konnten mit Hilfe von Mo-K $\alpha$ -Strahlung und harter Synchrotronstrahlung (0.45Å) zwei hochaufgelöste Röntgenbeugungsdatensätze für den zweikernigen Zink-Komplex gesammelt werden. Die von Dr. Kloosters aus dem Neutronenexperiment erhaltenen Positionen und skalierten thermischen Parameter der Wasserstoffatome wurden in der Multipolverfeinerung festgehalten. Die Verfeinerung zeigte eine erhöhte Restdichte im Bereich zwischen den Zinkzentren und den Schwefelliganden. Der Vergleich aller bindungstopologischen Parameter zeigte eine sehr gute Übereinstimmung, wobei der absorptionskorrigierte Labordatensatz eine höhere Qualität hatte als der Synchrotron-Datensatz. Der letztgenannte Datensatz wurde dabei zum Teil durch ein Detektorproblem negativ beeinflusst. Damit war in diesem Fall der Vorteil eines Datensatzes, der kaum von Absorptionseffekten betroffen ist, nicht zu sehen.

