

**Stichwörter:** Amide • Enzyme • Enzymkatalyse • Peptide

- [1] D. J. Merkler, *Enzyme Microb. Technol.* **1994**, 16, 450–456.  
 [2] K. Breddam, F. Widmer, J. T. Johansen, *Carlsberg Res. Commun.* **1981**, 46, 121–128.  
 [3] F. Widmer, K. Breddam, J. T. Johansen, *Carlsberg Res. Commun.* **1981**, 46, 97–106.  
 [4] S.-T. Chen, M.-K. Jang, K.-T. Wang, *Synthesis* **1993**, 858–860.  
 [5] H.-D. Jakubke, P. Kuhl, A. Könnecke, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 79–87; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 85–93.  
 [6] D. Steinke, M.-R. Kula, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1204–1205; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1139–1140.  
 [7] D. Kammermeier-Steinke, A. Schwarz, C. Wandrey, M.-R. Kula, *Enzyme Microb. Technol.* **1993**, 15, 764–769.  
 [8] V. Čerovský, K. Martinek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1989**, 54, 2027–2041.  
 [9] U. Stelkes-Ritter, Dissertation, Universität Düsseldorf, **1994**.

## Sekundäre Bindungen zwischen Halogenen und Chalkogenen oder Pnicogenen\*\*

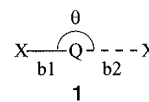
Gregory A. Landrum und Roald Hoffmann\*

Je mehr Kristallstrukturen wir kennen, desto offensichtlicher wird, daß es im festen Zustand eine Vielzahl von Kontakten gibt, die im Bereich zwischen einer Bindung und einer van-der-Waals-Wechselwirkung liegen. Alcock führte hierfür den nützlichen Begriff der sekundären Bindung (secondary bonding) ein und formulierte eine Reihe von Regeln für das Auftreten dieser Kontakte sowie für deren Richtungsabhängigkeit.<sup>[1]</sup>

Für elektronenreiche Hauptgruppenelement-Verbindungen existieren zwei gängige Wege, die elektronische Struktur sekundär gebundener Einheiten zu beschreiben: entweder über hypervalente (elektronenreiche Drei- oder Mehrzentren-)Bindungen<sup>[2]</sup> oder über gerichtete Donor-Acceptor-Bindungen.<sup>[3]</sup> Wir sind der Meinung, daß diese beiden Sichtweisen im Grunde gleichwertig sind, obwohl wir bezweifeln, daß bei der Verteidigung der beiden chemischen Weltanschauungen bereits alles Pulver verschossen wurde.

In neueren Untersuchungen nutzten wir das Konzept der Donor-Acceptor-Wechselwirkung für die Interpretation von Rechnungen zu hypervalenten Bindungen in Trihalogeniden und Wasserstoffdihalogeniden,<sup>[4]</sup> zu intermolekularen Wechselwirkungen in  $R_2QX_2$  ( $Q = \text{Se, Te; } X = \text{I, Br, Cl}$ )<sup>[5]</sup> und zu

sekundären Bindungen in den Dimeren von  $\text{Ph}_2\text{IX}$  und  $\text{XF}_3$  ( $X = \text{I, Br, Cl}$ ).<sup>[6]</sup> Diese Studien und die Bedeutung der Richtungsabhängigkeit für die sekundäre Bindung<sup>[7]</sup> veranlaßten uns zu einer allgemeineren Betrachtung über die Natur von sekundären Bindungen. Für den vorliegenden Beitrag nutzten wir die Cambridge Structural Database (CSD),<sup>[8]</sup> um sekundäre Bindungen und deren Geometrien in Festkörpern zu bestimmen, die Chalkogene oder Elemente der Stickstoffgruppe (Pnicogene) als eine und Halogene als zweite wechselwirkende Gruppe enthalten.<sup>[9]</sup> Die in unserer Suche in der CSD vorgegebene Anordnung der Atome ist in **1** dargestellt. Als ein Suchkriterium gaben wir vor, daß  $b1$  in der Datenbank als Bindung (gleich welcher Art) indiziert sein muß;  $b2$  konnte jede Art von Kontakt (bindend, nicht bindend, inter- oder intramolekular) sein und mußte weniger als 4.5 Å betragen, und es mußte gelten  $150^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$  (Eine von Alcocks Regeln betont die Notwendigkeit einer annähernden Kolinearität von primären und sekundären Bindungen. Tatsächlich zeigen die Strukturen der zahlreichen bekannten Polyiodide, daß eine Kolinearität nicht essentiell ist. Strukturbestimmend ist die Überlappung zwischen Donor- und Acceptorfunktionen.). Um eine möglichst große Allgemeingültigkeit zu erreichen, wurden keine Einschränkungen hinsichtlich der Oxidationsstufen oder der Koordinationszahlen für die Atome gemacht, die an den Bindungen beteiligt sind.



Wir führten alle Suchen in der CSD mit der Software „Quest“ durch, die mit der Datenbank vertrieben wird. Der erhaltene Datensatz war mit fast 3000 Einträgen sehr groß. Wir bearbeiteten ihn daher mit einer selbst entworfenen Software nach, um sicherzustellen, daß  $b1 \leq b2$  ist (wenn nötig wurden die beiden Werte vertauscht), und um Bindungsasymmetrie-Parameter zu berechnen sowie Mehrfacheinträge zu entfernen.

Auch wenn die CSD-Recherchen für alle möglichen Kombinationen von  $Q = \text{As, Sb, Bi, Se, Te}$  und  $X = \text{F, Cl, Br, I}$  durchgeführt wurden, diskutieren wir hier aus Platzgründen und da die verschiedenen Datensätze ähnliche Eigenschaften zeigen nur zwei Ergebnissätze: die vollständigen X-Serien für  $Q = \text{Sb}$  und  $\text{Te}$ .

Abbildung 1 zeigt das Streudiagramm von  $b1$  und  $b2$  für die Systeme  $Q = \text{Sb, Te}$  und  $X = \text{F, Cl, Br, I}$ . Einige Eigenschaften springen sofort ins Auge: Zunächst scheinen die Bindungspaare für  $Q = \text{Sb}$  in zwei separate Sätzen gruppiert zu sein. Der erste Satz, der im Bereich einer Linie  $b1 = b2$  liegt, knüpft an den zweiten Satz bei großen  $b1$ -Werten an. Die Kurve von Satz 2 steigt steil an, wenn  $b1$  kürzer wird. Zu beachten ist, daß wir verschiedene Maßstäbe für die  $b1$ - und  $b2$ -Abstände wählten, um die Daten möglichst kompakt darzustellen. Daß wir zwei getrennte Sätze von Bindungspaartypen erhielten – statt einen einfachen Satz (der unserem Satz 2 entspricht), wie er in früheren Untersuchungen mit Strukturdatenbanken beobachtet wurde (siehe z. B. Kap. 7 in Lit. [9a] und Lit. [9e]) –, liegt an den von uns verwendeten, sehr allgemein gehaltenen Suchkriterien. Die Einschränkungen hinsichtlich der Oxidationsstufe und Koordinationszahl in früheren Arbeiten schließen das Auftreten von Satz 1 aus, der fast ausschließlich aus  $\text{Sb}^{5+}$ -Verbindungen besteht.

[\*] Prof. Dr. R. Hoffmann, Dr. G. A. Landrum<sup>[+]</sup>  
 Department of Chemistry and Materials Science Center  
 Cornell University, Ithaca, NY 14853-1301 (USA)  
 Fax: (+1) 607-255-5707

[+] Derzeitige Adresse:  
 Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
 Prof.-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen

[\*\*] Wir danken der National Science Foundation (CHE 94-08455) für die Unterstützung unserer Arbeit, Silicon Graphics für die Computerhardware, die für diese Arbeit benutzt wurde, und Hans-Beat Bürgi für die aufschlußreichen Kommentare.

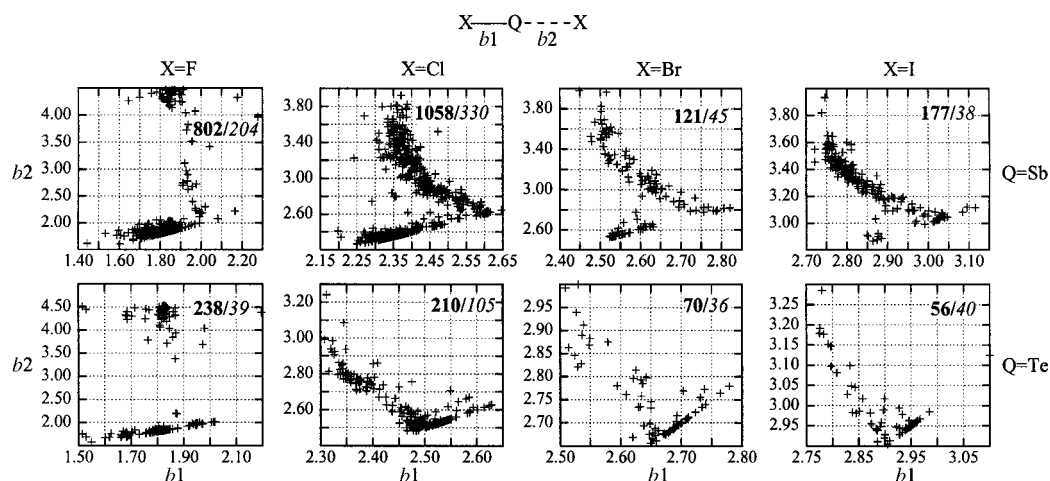


Abb. 1. Streudiagramme der Bindungslängen  $b_2$  und  $b_1$  von Antimon- und Tellurhalogenverbindungen. Die kursiv gedruckten Zahlen geben die Zahl der in der Datenbank gefundenen Strukturen und die fettgedruckten Zahlen die der  $b_1$ - $b_2$ -Paare an.

Die Streudiagramme für  $Q = \text{Sb}$  mit  $X \neq \text{F}$  weisen alle ähnlich gekrümmte Bereiche auf; die Kurven für  $Q = \text{Te}$ ,  $X \neq \text{F}$  sind dagegen anders geformt. Auch diese scheinen in zwei getrennte Sätze unterteilt zu sein; jedoch liegt der Bereich, in dem  $b_1$  und  $b_2$  annähernd gleich sind, bei großen  $b_1$ -Werten. Abbildung 2 zeigt schematisch die Form der beiden Datenpunktsätze für  $Q = \text{Sb}$  und  $Q = \text{Te}$ .

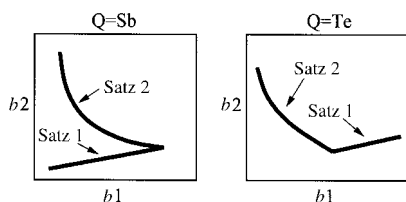


Abb. 2. Schematische Form der beiden Datenpunktsätze für  $Q = \text{Sb}$  und  $Q = \text{Te}$ .

Fluor verhält sich – wie gewöhnlich – anders. Für  $Q = \text{Sb}$  existiert ein sehr steil ansteigender Bereich mit wenigen Datenpunkten bei  $1.9 \leq b_1 \leq 2.0$ , der dem Satz 2 entsprechen könnte. Jedoch scheinen die intermolekularen Kontakte zwischen Pnicogenen oder Chalkogenen und Fluor, die meistens bei großen  $b_2$ -Werten auftreten, im allgemeinen eher van-der-Waals-Wechselwirkungen als sekundäre Bindungen zu sein.<sup>[10]</sup>

In Abbildung 3 sind die Bindungswinkel  $\theta$  gegen die Asymmetrie-Parameter der Bindungslängen ( $asym = (b_2 - b_1)/b_1$ ) aufgetragen. Diese Diagramme weisen als Gemeinsamkeit eine große Dichte von Datenpunkten bei kleinen  $asym$ -Werten und Winkeln  $\theta$  nahe  $180^\circ$  auf (dies sind die Elemente von Satz 2). Generell ist bei zunehmender Asymmetrie für  $\theta$  die Abweichung von  $180^\circ$  größer. Ein weiterer Trend, der aus Abbildung 3 ersichtlich wird, ist, daß in der Reihe  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$  allgemein die Zahl der Datenpunkte bei großen  $asym$ -Werten abnimmt.<sup>[11]</sup>

Die hier nicht dargestellten Streudiagramme, die wir für  $Q = \text{As}$ ,  $\text{Bi}$  und  $\text{Se}$  anfertigten, zeigen ähnliche Merkmale, obwohl sie unterschiedliche Zahlen von  $b_1$ - $b_2$ -Paaren enthalten. Geht man für  $Q$  zu den schwereren Elementen innerhalb einer Gruppe des Periodensystems über, so nimmt die Zahl der Datenpunkte bei großen  $asym$ -Werten ebenfalls ab, d. h. die Verteilung ist für  $Q = \text{Bi}$  enger als für  $Q = \text{As}$ .

Die Regelmäßigkeiten innerhalb dieses großen kristallographischen Datensatzes sind interessant. Um nähere Einblicke zu erhalten, untersuchen wir einige Strukturen aus dem Datensatz für  $Q = \text{Sb}$  und  $X = \text{Cl}$ . Wir beginnen am „kurzen Ende“ (kleiner  $b_1$ -Wert) von Satz 1. Das  $[\text{SbCl}_6]^-$ -Ion ist wohl bekannt, und eine CSD-Suche liefert mehr als 200 individuelle  $[\text{SbCl}_6]^-$ -Einheiten. Als ein Beispiel sind im Formelbild 2 die Geometrie und Bindungslängen von  $[\text{SbCl}_6]^-$  gezeigt, wenn es als Gegenion zum Methyloxocarbeniumion

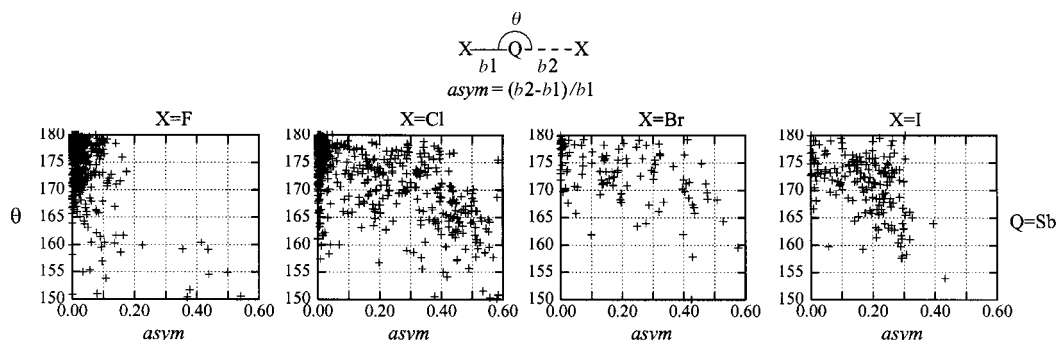
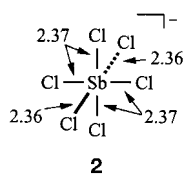


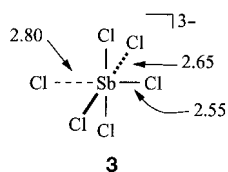
Abb. 3. Streudiagramme der Bindungsasymmetrie-Parameter ( $asym$ ) und Winkel  $\theta$  für Antimonhalogenverbindungen.



(MeC(O)<sup>+</sup>) auftritt.<sup>[12]</sup> Das zum SF<sub>6</sub> isoelektronische [SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup> ist ein hypervalentes Ion mit elektronenreichen Dreizentren-Bindungen.<sup>[13]</sup> Die Potentialhyperflächen für die Verzerrung dieser Bindungen sind ziemlich flach (siehe weiter unten), so daß wir erwarten,

daß die Geometrie des [SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>-Ions von seiner Umgebung im Kristall beeinflusst werden kann. Solche Effekte können leicht den in **2** beobachteten Bindungslängenunterschied von 0.01 Å hervorrufen.<sup>[14, 15]</sup> Die Sb-Cl-Abstände müssen dabei nicht so kurz sein, selbst dann nicht, wenn *b*<sub>1</sub> = *b*<sub>2</sub> ist. So sind die Sb-Cl-Bindungslängen im trigonalbipyramidalen Sb(Ph)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[16]</sup> 2.46 und 2.47 Å. Die Potentialfläche für eine symmetrische hypervalente Verbindung muß flach sein.

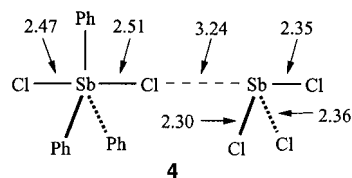
Vom „langen Ende“ der linearen Region der Sb-Cl-Kurve, jenseits des Punktes, an dem sich Satz 1 und 2 vereinen, stammt das [SbCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-Ion **3**, wie es in Tetrakis(dimethylammonium)hexachloroantimonatchlorid vorliegt.<sup>[17]</sup> Dieses interessante Ion, das annähernd isoelektronisch zu XeF<sub>6</sub> ist, weist einen sehr langen (2.65 Å) symmetrischen Sb-Cl-



Kontakt und eine asymmetrische (*asym* = 0.10) sekundäre Bindung auf. Das Antimon liegt hier als Sb<sup>3+</sup> mit einem freien Elektronenpaar vor, das in die sechste Ecke eines Oktaeders weisen sollte. Die Geometrie der sekundären Bindung steht hier im Gegensatz zu einer der Regeln von Alcock, nach der eine sekundäre Bindung nicht in dieselbe Richtung zeigen sollte wie ein freies Elektronenpaar des Zentralatoms.<sup>[1]</sup>

Die Bindungsverhältnisse in diesen Molekülen sind unserer Meinung nach nicht sehr verschieden von denen in den vielen gut verstandenen Triiodiden.<sup>[4]</sup> Das symmetrische I<sub>3</sub><sup>-</sup>, [SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup> und [SbCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> sind klassische Beispiele für Ionen mit elektronenreichen Dreizentren-Bindungen.<sup>[13]</sup> Die unsymmetrischen Verbindungen können dabei auf die gleiche Art als gestörte Dreizentren-Systeme betrachtet werden. Alternativ können sie als Donor-Acceptor-Komplexe betrachtet werden: Der Donor ist ein freies Elektronenpaar des Halogens, und der Acceptor ist das einzige verbleibende σ\*-Orbital des I<sub>2</sub>-Moleküls bzw. der Sb-Cl-Bindung. Alcocks Regeln werden oftmals nicht befolgt.

SbPh<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> · SbCl<sub>3</sub><sup>[18]</sup> **4** ist eine weitere Verbindung, die Sb-Cl-Wechselwirkungen enthält, die sowohl in Datensatz 1 wie auch in Satz 2 fallen.



Die Cl-Sb-Cl-Einheit im SbPh<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-Molekül in **4** ist der des isolierten SbPh<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> sehr ähnlich. Der sekundäre Kontakt (gestrichelte Linie) ist lang und stark asymmetrisch (*asym* = 0.38), aber immer noch kürzer als ein Sb-Cl-van-der-Waals-Abstand (4.04 Å).<sup>[19]</sup> Die Geometrie dieses sekundären Kontaktes ist etwas ungewöhnlich, da aus ihr nicht ersichtlich ist, welches Molekül als Donor und welches als Acceptor fungiert. Beide Moleküle haben Donor-

Eigenschaften (SbPh<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> durch die freien Elektronenpaare des Cl und SbCl<sub>3</sub> durch das freie Elektronenpaar des Sb<sup>3+</sup>), und beide haben σ\*-Orbitale, die als Acceptor dienen können. Die sekundäre Bindung ist sowohl zu den σ\*-Orbitalen des SbPh<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> als auch zu denen des SbCl<sub>3</sub>-Moleküls parallel. Es scheint, daß es in diesem intermolekularen Komplex keine klare Unterteilung in Donor- und Acceptoreinheit gibt. Auch die 2.36 Å lange Sb-Cl-Bindung im SbCl<sub>3</sub>-Molekül liegt einem SbPh<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-Molekül gegenüber (in **4** nicht gezeigt); die kürzere Sb-Cl-Bindung (2.30 Å) in SbCl<sub>3</sub> ist an intermolekularen Wechselwirkungen nicht beteiligt.

Im Te-Cl-Datensatz sind die Bindungspaare, die in Satz 1 gefunden werden, ebenfalls eindeutig hypervalent: Viele dieser Paare stammen von [TeCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen (isoelektronisch zu XeF<sub>6</sub> und [SbCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>). Die Elemente von Satz 2 entsprechen auch hier in erster Linie intermolekularen Kontakten.

Allein mit dieser kleinen Auswahl an Strukturen wird klar, wie die beiden Sätze aus Abbildung 1 interpretiert werden können. Die Verbindungen, die in Satz 1 liegen (mit niedrigen Asymmetrieparametern und Winkeln um 180°), werden am besten durch intramolekulare elektronenreiche Dreizentren-Bindungen beschrieben. Satz 2 enthält hauptsächlich Verbindungen mit intermolekularen und langen intramolekularen Kontakten. Dies sind sekundäre Bindungen, die man sich am besten als Donor-Acceptor-Wechselwirkungen vorstellt.<sup>[20]</sup> Diese Schlußfolgerungen können auf die anderen Halogenverbindungen der Stickstoffgruppe und der Chalkogene erweitert werden.

Die Potentialenergiehyperflächen der Verzerrungen eines [SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>-Oktaeders wurden mit Hilfe von Dichtefunktional-Rechnungen systematisch erforscht. Drei Verzerrungen, die einer symmetrischen Dehnung des Oktaeders, einer symmetrischen Streckung entlang der axialen Bindungen und einer asymmetrischen Streckung von nur einer Bindung entsprechen, wurden dabei untersucht. Die – pro verzerrter Bindung – berechneten Energiekurven sind nahezu identisch. In allen Fällen beträgt die Energie für die Dehnung einer einzelnen Sb-Cl-Bindung um 0.15 Å nur etwa 2 kcal mol<sup>-1</sup>. Die isoelektronischen Systeme TeCl<sub>6</sub> und [ICl<sub>6</sub>]<sup>+</sup> liefern ähnliche Ergebnisse. Die Energiehyperfläche für die Verzerrung von [ICl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, das zu [SbCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> und XeCl<sub>6</sub> isoelektronisch ist, ist sogar noch flacher: Eine Verzerrung der I-Cl-Bindung um 0.15 Å benötigt weniger als 1 kcal mol<sup>-1</sup>. Die Potentialflächen der Verzerrung dieser elektronenreichen Dreizentren-Bindungen sind also wirklich flach.

Einige Fragen zu den Diagrammen von Abbildung 1 und 2 blieben noch unbeantwortet. Warum scheinen z. B. weniger sekundäre Bindungen aufzutreten, wenn man für Q oder X zu schwereren Elementen innerhalb der Gruppen des Periodensystems übergeht (siehe Lit. [1] und Abb. 1)? Warum nimmt die Breite der Verteilung des Asymmetrieparameters *asym* in der Reihe X = Cl → X = Br → X = I ab, ebenso, wenn Q aus den schweren Elementen in den Gruppen des Periodensystems besteht? Diese beiden Fragen sind eng miteinander verwandt und können, wie wir glauben, gemeinsam beantwortet werden.

Satz 2 in Abbildung 1 (wobei es sich um Daten von Strukturen mit sekundären Kontakten handelt) zeigt eindeutig, daß eine reziproke Abhängigkeit zwischen sekundärer

( $b_2$ ) und primärer ( $b_1$ ) Bindungslänge besteht: Wird  $b_2$  kürzer, so verlängert sich  $b_1$ . Die Bildung der sekundären Bindung schwächt also die primäre Bindung, was ein Anorganiker als „*trans*-Einfluß“ bezeichnen würde. Das ist auch das, was wir, ausgehend von unserer Donor-Acceptor-Sichtweise dieser Wechselwirkungen, vorhersagen würden: Eine stärkere sekundäre Bindung bedeutet eine stärkere Besetzung der antibindenden Orbitale der primären Bindung und damit eine Schwächung dieser Bindung.

Bei den leichteren Elementen des Periodensystems sind die Bindungen in der Regel stärker; dieser Effekt ist für primäre Bindungen wohlbekannt, und er ist vermutlich für sekundäre Bindungen ebenso gültig. Die feine Balance zwischen zwei Effekten – Bindungsverstärkung und Wettkampf zwischen primären und sekundären Bindungen – könnte sich beim Übergang zu den leichteren Elementen innerhalb der Gruppen des Periodensystems ändern, was sich dann wieder auf die Natur der beobachteten sekundären Bindungen auswirken könnte. Wie wir oben zeigten, vergrößert sich z. B. die Breite der Verteilung des Asymmetrieparameters *asym*, wenn man für Q oder X zu den leichteren Elementen im Periodensystem übergeht; die sekundären Bindungen werden im Verhältnis zu den primären länger. Da die Bindungen  $b_1$  und  $b_2$  beide vom gleichen Typ sind (zwischen gleichen Atomen), muß die sekundäre Bindung relativ zur primären schwächer werden. Zu beachten ist dabei, daß diese Bemerkungen generelle Tendenzen beschreiben; es ist durchaus möglich, bei sehr genauer Betrachtung der Datensätze spezielle Gegenbeispiele zu finden.

Abschließend möchten wir noch darauf hinweisen, daß in den von uns untersuchten Systemen keine eindeutige Trennlinie zwischen sekundärer und hypervalenter Bindung existiert. So verläuft die Kurve von Satz 2 im Sb-Cl-System (siehe Abb. 1) glatt und ohne Unterbrechungen zwischen  $b_2 = b_1 = 2.65 \text{ \AA}$  (dieser hypervalente Kontakt ist in **3** abgebildet) und  $b_2 \approx 4.0 \text{ \AA}$ . Es gibt einfach keine logische Stelle für eine Unterteilung der Daten, die diese beiden Extrema miteinander verbinden.

Eingegangen am 5. Januar 1998 [Z11326]

**Stichwörter:** Donor-Acceptor-Systeme • Intermolekulare Wechselwirkungen • Halogene • Hypervalente Verbindungen • Sekundäre Bindungen

- [1] N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1972**, *15*, 1. In dieser Arbeit schlägt Alcock Regeln für die Geometrie von sekundären Bindungen vor: 1. Die Geometrie der primären Bindungen eines Moleküls wird mit dem Valence-Shell-Electron-Pair-Repulsion (VSEPR)-Modell bestimmt. 2. Solange Regel 3 nicht verletzt wird, können sekundäre Bindungen in beliebiger Richtung in einer Reihe mit primären gebildet werden. 3. Sekundäre Bindungen bilden sich nicht in der gleichen Richtung wie ein freies Elektronenpaar des Zentralatoms.
- [2] a) G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 446; b) R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 112; c) R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5057.
- [3] a) H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1968**, *68*, 587; b) C. K. Prout, J. D. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 659.
- [4] G. A. Landrum, N. Goldberg, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3605.
- [5] N. Goldberg, G. A. Landrum, R. Hoffmann, unveröffentlicht.
- [6] G. A. Landrum, N. Goldberg, R. Minyaev, R. Hoffmann, *New J. Chem.*, im Druck.
- [7] Eine ähnliche Richtungsabhängigkeit, die ebenfalls mit schwachen Donor-Acceptor-Bindungen interpretiert wird, ist für die Bestimmung der Struktur von Gasphasenaggregaten wichtig, siehe z. B.: S. E. Novick, K. C. Janda, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 5115.
- [8] R. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Design Autom. News* **1993**, *8*, 31.
- [9] Die CSD enthält eine große Menge an Informationen, die in zahlreichen Studien kreativ genutzt wurden, um strukturelle Zusammenhänge, chemische Reaktivitäten, intermolekulare Wechselwirkungen und eine Vielzahl anderer Eigenschaften zu verstehen, die unter dem Oberbegriff „strukturelle Systematik“ zusammengefaßt werden.<sup>[14]</sup> a) *Structure Correlation*, Vol. 1 und 2 (Hrsg.: H. B. Bürgi, J. D. Dunitz), VCH, Weinheim, **1994**; b) H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *153*; c) S. L. Price, A. J. Stone, J. Lucas, R. S. Rowland, A. E. Thornley, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4910; d) J. P. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3108; e) W. Clegg, R. J. Errington, G. A. Fisher, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, A. G. Orpen, S. E. Stratford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1967.
- [10] Für eine weitere aktuelle Studie über die strukturellen Zusammenhänge in hypervalenten, fluorhaltigen Systemen siehe: V. A. Blatov, V. N. Serezhkin, Yu. A. Buslaev, Yu. V. Kokunov, *Zh. Neorg. Khim.* **1997**, *42*, 1941.
- [11] Diese Abnahme der Zahl der Datenpunkte bei großen *asym*-Werten wird nicht allein dadurch verursacht, daß die Bindungslängen innerhalb der Gruppen des Periodensystems zu den schwereren Elementen hin größer werden. Das verwendete Suchkriterium (mit einer maximalen  $b_2$ -Länge von  $4.5 \text{ \AA}$ ) erlaubt Asymmetrieparameter bis zu 0.6, wenn  $b_1 = 2.8 \text{ \AA}$  ist. Diese großen Asymmetrien werden im Sb-I-Datensatz nicht beobachtet und sind für Sb-Br ungewöhnlich.
- [12] J. M. Le Carpentier, R. Weiss, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 1421.
- [13] Die Bindung in  $[\text{SbCl}_6]^{3-}$  ( $q = 1.3$ ) verdient eine detailliertere Betrachtung (für eine Einführung siehe: T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**, Kap. 14). Wir untersuchen zusammen mit H.-B. Bürgi derzeit den Einfluß der Elektronenzahl und der Art der Atome auf die Neigung von hypervalenten Systemen, symmetrisch und asymmetrisch verzerrt zu werden.
- [14] a) A. G. Orpen, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 191; b) A. Martín, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1464.
- [15] Angesichts dieser Tatsache führen wir nur Bindungslängen mit drei signifikanten Stellen an, ungeachtet der gelegentlich wesentlich kleineren (und vielleicht zu optimistischen) Standardabweichungen, die Kristallographen angeben.
- [16] M. J. Begley, D. B. Sowerby, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, *49*, 1044.
- [17] F. Knödler, U. Ensinger, W. Schwarz, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *557*, 208.
- [18] M. Hall, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1093.
- [19] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [20] Wie wir an anderer Stelle zeigten,<sup>[4]</sup> können elektronenreiche Dreizentren- und Donor-Acceptor-Bindungen, auch wenn sie als unterschiedliche Ansätze zum Verständnis einer elektronischen Struktur behandelt wurden, leicht miteinander in Einklang gebracht werden. Die Gleichwertigkeit dieser beiden Ansätze kann beim Verständnis klassischer und neuer Chemie helfen.