

Axel E. Jungk \*) und Gerhard M. J. Schmidt †

Über Bindungselektronendichten, III<sup>1)</sup>

## Approximierung der Valenzelektronenverteilung in der Dreifachbindung von wasserfreier Acetylendicarbonsäure

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg und dem Department of Chemistry, The Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel

(Eingegangen am 4. April 1972)

Aufbauend auf den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse von wasserfreier Acetylendicarbonsäure (**1**) wird die Valenzelektronenverteilung in der Dreifachbindung von **1** durch Verwendung der symmetrischen Atomformfaktoren der Kohlenstoff-K-Schale in den entsprechenden Differenzsynthesen approximiert.

### Studies in Bonding Electron Density, III<sup>1)</sup>

#### Approximate Valence Electron Distribution in the Triple Bond of Anhydrous Acetylenedicarboxylic Acid

On the basis of the X-ray structure analysis of anhydrous acetylenedicarboxylic acid (**1**) the valence electron distribution in the triple bond of **1** is approximated by use of the symmetrical scattering factors for the carbon K-shell in the respective difference syntheses.

In der zweiten Mitteilung<sup>1)</sup> wurden einige systematische Fehler der Röntgenstrukturanalyse, die aus der Verwendung der symmetrischen Atomformfaktoren für Kohlenstoff in der Kleinste-Quadrate-Parameterverfeinerung resultieren, diskutiert und in den Differenzsynthesen durch die Dreifachbindungen von 1,8-Bis-phenyl-äthynyl-naphthalin<sup>2)</sup> und der wasserfreien Acetylendicarbonsäure (**1**)<sup>3)</sup> — soweit möglich — berücksichtigt. Zur Berechnung einer angenäherten Valenzelektronenverteilung in der Dreifachbindung der Titelverbindung wurde der gleiche Weg beschritten.

Zur Berechnung der Valenzelektronensynthese  $f(F_o - F_c)$  wurden die berechneten Strukturformfaktoren  $F_c$  von **1**, die vorher über die symmetrischen Atomformfaktoren für Kohlenstoff von Berghuis et al.<sup>4)</sup> ermittelt worden waren, durch berechnete  $F_c$  auf Grundlage der symmetrischen Atomformfaktoren für die Kohlenstoff-K-Schale<sup>5)</sup>

\*) Jetzt: Metallgesellschaft AG, 6 Frankfurt, Reuterweg 14.

1) II. Mittel.: A. E. Jungk und G. M. J. Schmidt †, Chem. Ber. **105**, 2607 (1972), vorstehend.

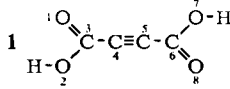
2) A. E. Jungk und G. M. J. Schmidt †, Chem. Ber. **104**, 3272 (1971).

3) V. Benghiat, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, in Vorbereitung.

4) J. Berghuis, I. M. Haanappel, M. Potters, B. O. Loopstra, C. H. MacGillavry und A. L. Veenendaal, Acta crystallogr. [Copenhagen] **8**, 478 (1955).

5) R. Allmann, Acta crystallogr. [Copenhagen] **22**, 432 (1967).

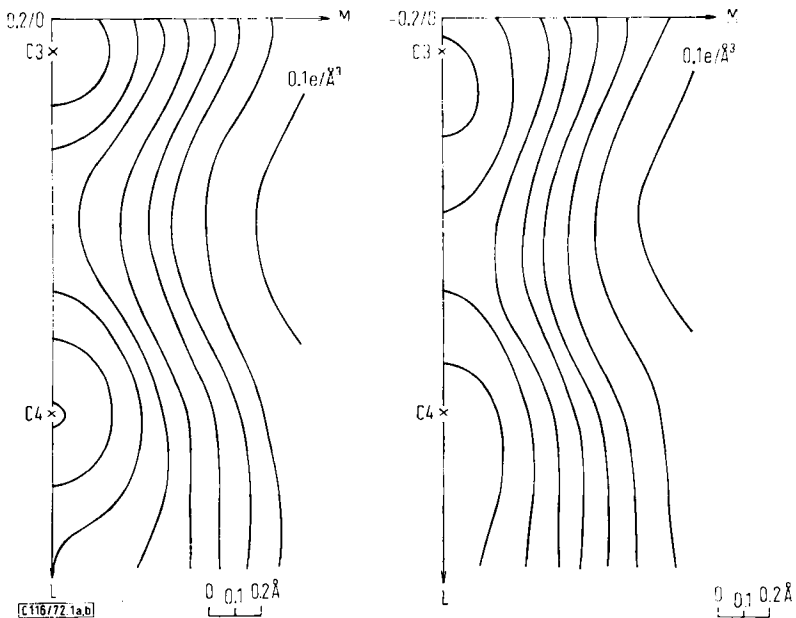
ersetzt; die entsprechende Differenzsynthese  $f(F_o - F_c)$  zeigt damit die Verteilung der Kohlenstoff-L-Schalen, d.h. der Valenzelektronen. Relevante experimentelle Einzelheiten und Tabellen dieser Untersuchung finden sich in der vorstehenden Mitteilung. Die Numerierung der Atome zeigt die Formel 1.



Das zur Valenzelektronensynthese verwendete  $L, M, N$ -Koordinatennetz und die Durchschnittsbildung der Elektronendichte  $\rho(L, M, N)$  sind in l. c.<sup>1)</sup> definiert. Die Schrittweite in  $(L, M, N)$  beträgt je  $0.1 \text{ \AA}$ .

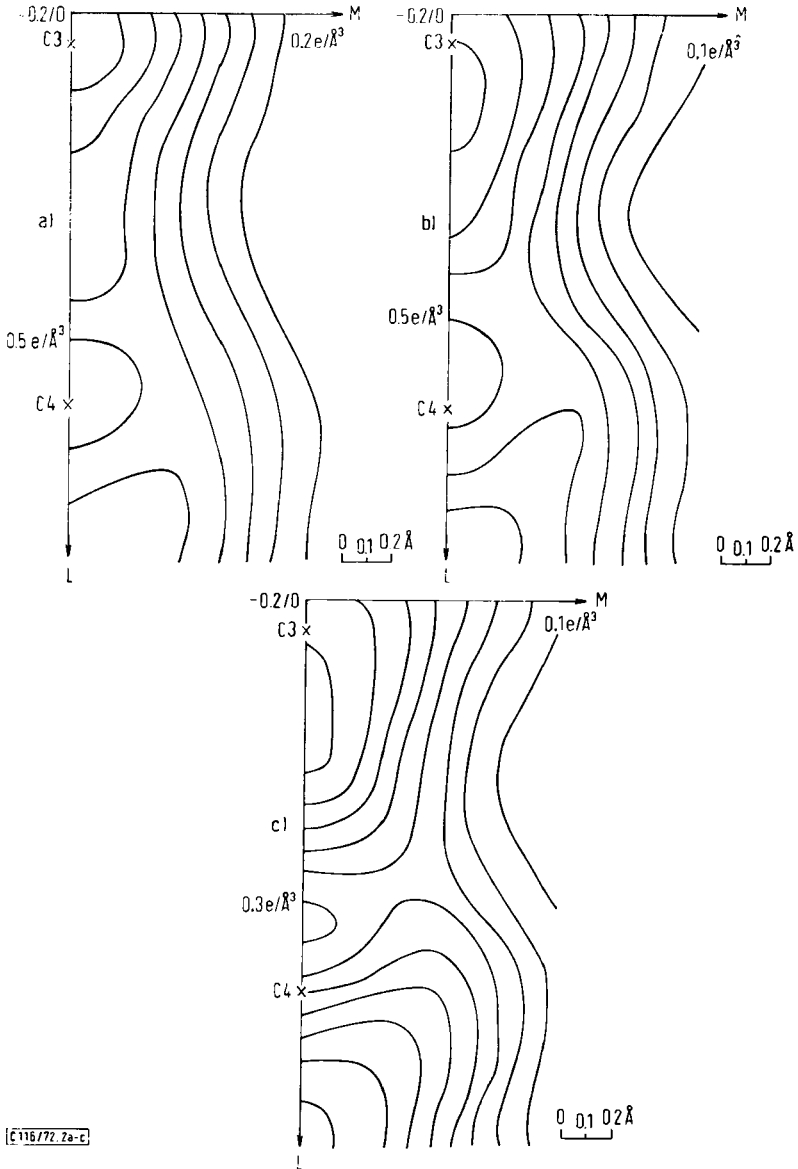
### Ergebnisse

Die Valenzelektronenverteilungen in der  $LXM(N=0)$ -Ebene der asymmetrischen Molekeleinheit auf Grundlage der beobachteten Orts- und Temperaturparameter der Atome aus der Verfeinerung a) mit allen Reflexen ( $C \equiv C = 1.168 \text{ \AA}$ ) und b) nur mit Reflexen hoher Ordnung ( $\sin\Theta/\lambda_F \geq 0.425 \text{ \AA}^{-1}$ ;  $C \equiv C = 1.178 \text{ \AA}$ ) erscheinen in den Abbild. 1a, b. Die über eine Rigid-Body-Motion-Analyse berechneten Temperaturparameter der Kohlenstoffe,  $U_c$ , sind in den Abbild. 2 und 3 berücksichtigt. Die  $LXM(N=0)$ -Schnitte der Valenzelektronenverteilung beruhen dabei in Abbild. 2a



Abbild. 1a. Asymmetrische Einheit der Valenzelektronenverteilung von **1** im  $LXM$ -Schnitt für Parameter aus der Verfeinerung mit allen Reflexen. Konturintervall:  $0.1e/\text{\AA}^3$

Abbild. 1b.  $LXM$ -Schnitt der Valenzelektronenverteilung von **1** für Parameter aus der Verfeinerung mit Reflexen nur hoher Ordnung



[C116/77, 2a-c]

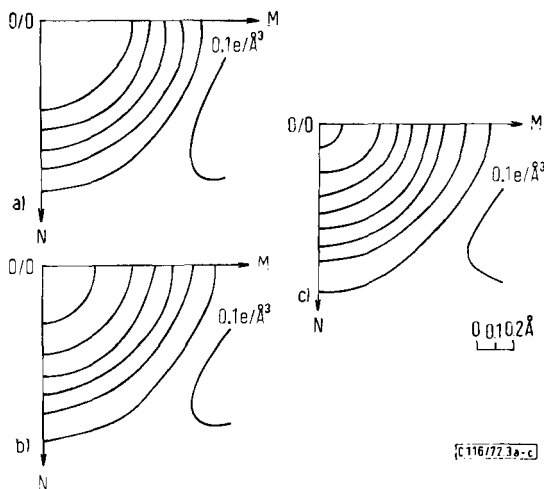
Abbild. 2a. *LXM*-Schnitt der Valenzelektronenverteilung von **1** für Ortsparameter aus der Verfeinerung mit allen Reflexen, aber unter Berücksichtigung der berechneten Temperaturparameter  $U_c$

Abbild. 2b. *LXM*-Schnitt der Valenzelektronenverteilung von **1** für Ortsparameter aus der Verfeinerung mit Reflexen nur hoher Ordnung, aber unter Berücksichtigung der Parameter  $U_c$

Abbild. 2c. *LXM*-Schnitt der Valenzelektronenverteilung von **1** für die symmetrisch verlängerte Dreifachbindung von 1.210 Å unter Berücksichtigung von  $U_c$

auf den Ortsparametern der Atome aus der Verfeinerung mit allen Reflexen, in Abbild. 2b aus der Verfeinerung nur mit Reflexen hoher Ordnung und in Abbild. 2c auf einer Dreifachbindung, die symmetrisch auf  $1.210 \text{ \AA}$  verlängert wurde. Senkrechte  $MXN$ -Schnitte durch die Mitte der Dreifachbindung ( $L = 2.0 \text{ \AA}$ ), die ebenso wie in Abbild. 2a–c berechnet wurden, zeigen die Abbild. 3a–c.  $LXN(M = 0)$ -Schnitte wurden ebenfalls gezeichnet, unterschieden sich aber nicht wesentlich von Abbild. 2.

In Bild 1a maximieren sich die Valenzelektronen in C3 und C4; ihre Konzentration verringert sich hin zum Mittelpunkt der C3–C4-Einfachbindung und weniger stark in Richtung Mitte der Dreifachbindung. Der Ausschluß von Reflexen niedriger Ordnung aus der Verfeinerung in Abbild. 1b schafft eine gleichmäßige Valenzdichte entlang der C4–C5-Dreifachbindung; dagegen verbleibt das Elektronendichte-Minimum im Zentrum der Einfachbindung; der Elektronendichte-Peak in C3 ist gleichzeitig in Richtung C4 gewandert.



Abbild. 3a–c. Asymmetrische Einheit der Valenzelektronenverteilung von 1 im  $MXN$ -Schnitt durch das Zentrum der Dreifachbindung unter Berücksichtigung von  $U_c$  für Dreifachbindungslängen von a)  $1.168 \text{ \AA}$ , b)  $1.178 \text{ \AA}$  und c)  $1.210 \text{ \AA}$

Die Berücksichtigung der berechneten Temperaturparameter in Abbild. 2, 3 erzeugt in Bild 2a ein Elektronendichte-Minimum um C4 und baut gleichzeitig in Richtung Dreifachbindungsmittelpunkt ein Elektronendichte-Maximum auf; dieser Peak wächst mit der Verlängerung der Dreifachbindung auf  $1.178$  und  $1.210 \text{ \AA}$  bis zu einer Elektronenkonzentration von  $0.91 e/\text{\AA}^3$  in Abbild. 2c. Die Valenzelektronendichte wächst entsprechend senkrecht zum C4–C5-Vektor bis zu einem Wert von  $0.6 e/\text{\AA}^3$  im Abstand von  $0.6 \text{ \AA}$  zum Dreifachbindungszentrum und zeigt näherungsweise Rotationssymmetrie um die C4–C5-Achse. Die Valenzelektronenverteilung im Einfachbindungsraum hat sich ebenfalls wesentlich verändert. C3 und C4 fallen nicht länger mit einem Elektronendichte-Maximum zusammen; das Minimum liegt nun zwischen dem Zentrum der Einfachbindung und C4.

## Diskussion

Die Diskussionen der Differenz- und Valenzelektronenverteilungen in der Dreifachbindung von **1** stimmen im wesentlichen überein. In beiden Fällen unterscheiden sich die normalen Differenzsynthesen auf Grundlage von im Kleinste-Quadrate-Verfahren mit allen Reflexen errechneten Orts- und Temperaturparametern der Atome wesentlich von den Synthesen auf Basis der modifizierten Parameter. Die Analyse und Berücksichtigung der Artefakte in den Orts- und Temperaturparametern der Atome in **1**, wie sie mittels Verfeinerung nur mit Reflexen höherer Ordnung und einer Rigid-Body-Motion-Analyse durchgeführt wurde, kann methodisch bedingt nur unvollkommen sein und sollte durch eine vergleichende Röntgen- und Neutronenbeugungsstudie von **1** bei tiefer Temperatur ergänzt werden. Unser Verfahren kann deswegen die Valenzelektronenverteilung in der Dreifachbindung von **1** nur approximieren.

Besonderen Dank schulden wir Herrn Prof. Dr. *H. A. Staab* für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stetes Interesse. *A. E. J.* dankt der *Stiftung Volkswagenwerk* für ein Stipendium am Weizmann Institute of Science.

[116/72]

---