

Berichte aus
Arbeitskreisen
der
DGK

Nr. 7



**Kristallstrukturbestimmung
molekularer Substanzen
aus Röntgenbeugungsaufnahmen
an Pulvern**

Robert E. Dinnebier

Deutsche Gesellschaft für Kristallographie

Meinem Doktorvater
Prof. Dr. Walter Eysel
3.1.1935 – 23.10. 1999
gewidmet

Vorwort

Der vorliegende Bericht aus dem Arbeitskreis Pulverdiffraktometrie der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (DGK) entstand auf der Grundlage meiner Habilitationsschrift mit dem gleichnamigen Titel, die am Lehrstuhl für Kristallographie der Universität Bayreuth im Jahr 1999 eingereicht wurde.

Aufgrund des wachsenden wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Interesses an der Kristallstrukturbestimmung speziell molekularer Substanzen aus Röntgenbeugungsaufnahmen an Pulvern möchte ich diese Schrift in erweiterter Form einem größeren Leserkreis zugänglich machen.

Der Bericht enthält neben einer allgemeinverständlichen Einführung in das Gebiet der Strukturbestimmung aus Pulverdaten eine Reihe von unterschiedlichen Beispielen, die meinen wissenschaftlichen Publikationen der Jahre 1995-2000 entnommen sind. Die Beispiele wurden so gewählt, um den praktischen Einsatz möglichst vieler der heute gebräuchlichen Strukturlösungs- bzw. verfeinerungsverfahren demonstrieren zu können. Dem interessierten Leser seien die Originalpublikationen empfohlen, die in den jeweiligen Kapiteln genannt werden.

Danksagung

Mein Dank gilt meinen Kollegen aus aller Welt, die in Form von Kooperationen mit zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Ganz besonders bedanken möchte ich mich dabei bei:

- **Herrn Prof. Dr. Sander van Smaalen** (Universität Bayreuth)
- **Herrn Prof. Dr. Peter W. Stephens** (SUNY at Stony Brook und Beamline X3B1, NSLS, Brookhaven National Laboratory)
- **Herrn Dr. Falk Olbrich** (Universität Magdeburg)
- **Frau Dr. Maren Pink** (Universität Bologna)
- **Herrn Dr. Martin Ulrich Schmidt** (Clariant GmbH)
- **Herrn Prof. Dr. Joachim Sieler** (Universität Leipzig)
- **Herrn Dr. Robert Von Dreele** (Los Alamos National Laboratory)
- **Herrn Prof. Dr. Ulrich Behrens** (Universität Hamburg)
- **Herrn Dipl. Phys. Martin Schneider** (Universität Bayreuth)
- **Herrn Prof. Dr. Wayne Dollase** (University of Los Angeles)
- **Herrn Dr. Peter Sieger** (Böhringer-Ingelheim Pharma KG)
- **Herrn Prof. Dr. Matthias Wagner** (Universität Frankfurt)
- **Herrn Prof. Dr. Benno Bildstein** (Universität Innsbruck)

Der **Universität Bayreuth**, der **Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG)**, den Firmen **Clariant GmbH**, **BASF AG** und **Böhringer Ingelheim KG** danke ich für die finanzielle Unterstützung, nicht zuletzt der Finanzierung der vielen Aufenthalte an der Synchrotron National Light Source des Brookhaven National Laboratory, ohne die viele der vorgestellten Kristallstrukturen niemals hätten gelöst werden können.

Besonderer Dank gilt **Herrn Prof. Dr. Horst Küppers** von der Universität Kiel für seine Mühe bei der Durchsicht dieses Manuskripts und seinen vielen Vorschlägen, die deutlich zur Verbesserung dieser Publikation beigetragen haben.

Ganz besonders herzlichen Dank gebührt meiner **Familie** für ihre uneingeschränkte Unterstützung meiner Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	3
2	GRUNDLAGEN	7
2.1	DAS PRINZIP DER PULVERBEUGUNG	7
2.2	GESCHICHTLICHER ÜBERBLICK.....	11
2.3	MEßMETHODEN FÜR DIE STRUKTURBESTIMMUNG.....	12
2.4	REFLEXPROFIL	17
3	METHODEN ZUR STRUKTURLÖSUNG	23
4	PRECURSOR IN DER ORGANOALKALICHEMIE	30
4.1	DIE BIEGUNG DER CP-GRUPPEN BEI DEN ALKALIMETALL CYCLOPENTADIENIENEN 31	
4.2	ROTATIONSFEHLORDNUNG IN PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYLLITHIUM.....	34
4.3	DIE BINDUNGSVERHÄLTNISSE IN PHENYLLITHIUM	38
4.4	DIE KRISTALLSTRUKTUREN VON LITHIUMINDENID UND NATRIUMFLUORENID ...	40
5	EDUKTE UND PRODUKTE DER KOLBE-SCHMITT-SYNTHESE	42
5.1	ALKALIMETALLPHENOLATE UND IHRE PHENOL-KOMPLEXE	43
5.2	DIE PSEUDO-ATOM-METHODE.....	45
5.3	GITTERSTRAIN IN DER STRUKTUR VON NATRIUM-PARAHYDROXYBENZOAT	50
5.4	KALIUM- UND RUBIDIUMSALICYLAT	53
6	ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE	55
6.1	DAS KETTEN-POLYMER $[Ru_2(\mu_2:\mu_2;\eta^2-O_2PMe_2)_2(CO)_4]_N$	56
6.2	DAS $[(C_5H_4BMe_2)_2Fe]-4,4'$ -BIPYRIDIN-POLYMER.....	58
6.3	DER IPCT KOMPLEX $[Ni(DMIT)_2]^{2+}[DPD-ME]^{2-}$	63
6.4	DIE STARK FEHLGEORDNETE KRISTALLSTRUKTUR DES TETRAFERROCENYL-[3]-CUMULEN	64
7	QUASISPÄRISCHE MOLEKÜLE	68
7.1	DAS FULLEREN-DERIVAT $C_{60}Br_{24}(Br_2)_2$	69
7.2	MOLEKÜLORIENTIERUNG IN $C_{60}(CO)_x$ ($x \approx 0.67$)	71
7.3	PHASENÜBERGÄNGE UND DOMÄNENSTRUKTUR IN TETRAKISTRIMETHYLSILYLMETHAN/SILAN.....	73
8	ORGANISCHE PIGMENTE	76
8.1	PERINON-GELBPIGMENT	77
8.2	PIGMENTE YELLOW 12-14	78
9	PHARMAZEUTIKA	82
9.1	POLYMORPHIE DES TELMISARTANS.....	82

10	AUSBLICK.....	88
11	LITERATUR.....	91

1 Einleitung

Die Kristallstrukturen vieler in Wissenschaft und Technik verwendeter Edukte, Zwischen- und Reaktionsprodukte der organischen bzw. metallorganischen Chemie sind immer noch unbekannt. Aufgrund der engen Korrelation zwischen Molekül- und Kristallstruktur auf der einen und physikalischen und chemischen Eigenschaften auf der anderen Seite ist die Kenntnis der Struktur Voraussetzung dafür, um die Eigenschaften der Verbindung verstehen oder sogar voraussagen zu können (Bürgi & Dunitz, 1994). So kann beispielsweise der Chemiker erst durch Kenntnis der Kristallstruktur die Bindungsverhältnisse analysieren und daraus Rückschlüsse auf das Reaktionsverhalten ziehen. Der Quantenchemiker ist für seine Modellrechnungen auf die Molekülstruktur und/ oder Kristallstruktur angewiesen, wenn er Bindungsverhalten und Materialeigenschaften berechnen oder für modifizierte Verbindungen voraussagen möchte. Die Entwicklung neuer Substanzen durch die Technik des Crystal Engineering, wie es häufig in der Keramik-, Katalysator-, Arzneimittel-, Polymer- und Pigmentforschung eingesetzt wird, baut auf der Kenntnis möglichst vieler verwandter Kristallstrukturen auf (z.B. Herbst & Hunger, 1993; Urban & Craver, 1993; Bernstein, 1993). Nicht zuletzt ist die Zulassung von neuen pharmakologisch wirksamen Stoffen in mehreren Industriestaaten an den Nachweis der Kristallstruktur gekoppelt.

Die nach wie vor am häufigsten eingesetzte Technik für die Bestimmung von Kristallstrukturen molekularer Verbindungen ist die Einkristalldiffraktometrie. Derzeit werden etwa 8000 Kristallstrukturen pro Jahr in die Cambridge Structural Database (CSD) neu aufgenommen. Grundbedingung für die Anwendung der Einkristalldiffraktometrie ist allerdings das Vorhandensein von Einkristallen geeigneter Größe und Qualität. Stehen solche Einkristalle nicht zur Verfügung, ist man gezwungen, auf die Pulverdiffraktometrie als Quelle struktureller Information auszuweichen.

Allgemein entsteht ein Beugungsreflex an einem Kristallgitter durch konstruktive Interferenz der an den einzelnen Atomen gestreuten Strahlung. Ein prinzipielles Problem der Röntgenbeugung ist die Tatsache, daß die gemessene Intensität eines Beugungsreflexes proportional dem Betragsquadrat des Struktur-faktors ist und die Phaseninformation, in der die Atompositionen als explizite Parameter auftauchen, verlorenght.

Im Falle von orientierten Einkristallen liegen die Beugungsreflexe auf Punkten im dreidimensionalen reziproken Raum und können einzeln vermessen werden. Die Rekonstruktion der Phase erfolgt dann meist über statistische Ver-

fahren, sogenannte Direkte Methoden, die Schweratommethode oder über das Patterson-Verfahren (Giaccovazzo *et al.*, 1992). Pulverförmige Proben bestehen dagegen aus einer Vielzahl von statistisch orientierten Kristalliten, so daß man nicht mehr zwischen Reflexen mit gleichem Netzebenenabstand unterscheiden kann, was zu systematischen Überlagerungen von Beugungsreflexen besonders bei höhersymmetrischen Raumgruppen führt (z.B 511 und 333 im kubischen Kristallsystem). Weiterhin wird die Beugungsinformation eines Reflexes gleichmäßig auf einem Kegelmantel verteilt. Alle Kegel gehen von ein und demselben Streuzentrum aus. Speziell bei niedersymmetrischen Raumgruppen und großen Elementarzellen liegen die Öffnungswinkel der Kegel im oberen Winkelbereich oft sehr nahe beisammen, was zu zufälligen Reflexüberlagerungen führt. Eine zuverlässige Trennung der Einzelintensitäten wird dadurch praktisch unmöglich gemacht. Mit anderen Worten: der dreidimensionale reziproke Raum wird auf die eindimensionale 2Θ -Achse des Pulverdiagramms projiziert. Bei Molekülkristallen kommt noch erschwerend hinzu, daß die Streukraft zu höheren Streuwinkeln hin oft rapide abnimmt. Damit wird deutlich, daß der Einsatz konventioneller Strukturlösungsalgorithmen, die allesamt auf einer exakten Bestimmung von Einzelintensitäten von Beugungsreflexen beruhen, bei Pulverdaten von Molekülkristallen nur eine begrenzte Rolle spielen.

Obwohl die Pulvermethode bereits im Jahre 1916 von Debye und Scherrer, also 4 Jahre nach dem ersten Einkristallexperiment entwickelt wurde, wurde sie in den ersten 50 Jahren fast ausschließlich zur qualitativen und quantitativen Phasenanalyse verwendet. Dies änderte sich schlagartig mit der Entwicklung der Rietveld Methode (Rietveld, 1967, 1969), einer Technik zur Strukturverfeinerung unter Einbeziehung des gesamten Pulverdiagramms. Während sich die Verfeinerung von Kristallstrukturen aus Röntgenpulverdaten zu einer Standardmethode entwickelt hat, ist die *ab-initio*-Strukturlösung mit derzeit etwa 60 publizierten Strukturen pro Jahr (Stand 1998), nach wie vor auf relativ wenige Arbeitsgruppen beschränkt (Langford & Louër, 1996). Von diesen 60 Strukturen fallen nur etwa 20 in den Bereich der Molekülkristalle.

Der Erfolg einer Kristallstrukturbestimmung aus Röntgenpulverdaten hängt im wesentlichen von den drei im folgenden beschriebenen Parametern ab.

1. Die Optimierung der Meßmethode:

Durch die Verringerung des apparativen Anteils an den Halbwertsbreiten der Beugungsreflexe läßt sich die Auflösung eines Pulverdiagramms deutlich erhöhen. Bei Laborgeräten mit divergenter Röntgenstrahlung aus Röhren bedeutet das den Einsatz eines fokussierenden Primärmonochromators, was mit einem hohen Intensitätsverlust verbunden ist. Der in erster Linie durch Blendensysteme definierbaren Halbwertsbreite der Beugungsreflexe sind ebenfalls physikalische Grenzen nach unten gesetzt. Der zur Zeit einzige Weg, die höchstmögliche Auflösung über den gesamten Winkelbereich des Pulverdia-

gramms zu bekommen, ist die Verwendung von Synchrotronstrahlung in Parallelgeometrie. Primärseitig wird dabei ein Doppelmonochromator, sekundärseitig ein Analysatorkristall verwendet. Die Auflösung in dieser Parallelstrahlgeometrie wird in erster Linie durch die Darwinbreite des Analysatorkristalls bestimmt und liegt in etwa um einen Faktor 5 höher als im Labor. Voraussetzung ist jedoch, daß das zu untersuchende Pulver feinkörnig und gut kristallisiert ist, damit die gemessene Halbwertsbreite der Beugungsreflexe in erster Linie durch das Diffraktometer und nicht durch die Probe selbst bestimmt wird (Stephens, Cox & Fitch, 1999).

2. **Die Beschreibung des Profils der Pulverbeugungsreflexe:**

Die Profildfunktion eines Pulverbeugungsreflexes ist physikalisch gesehen die Faltung einer Deltafunktion mit den peakverbreiternden Funktionen des Meßgerätes und der Probe. Das Faltungsprodukt wird am besten durch eine Voigt-Funktion wiedergegeben, da die peakverbreiternden Funktionen für sich allein betrachtet entweder Gauß- (z.B. Korngröße, Strain) oder Lorentz-Form (z.B. Darwinbreite) besitzen. Die Intention ist die Entwicklung von Methoden zur mathematisch/physikalisch sinnvollen Beschreibung des Reflexprofils, um einerseits eine saubere Trennung von benachbarten Reflexen und somit eine genaue Bestimmung der Reflexintensitäten zu erreichen, andererseits probenspezifische Größen, die z.B. durch Gitterstrain hervorgerufen werden, trennen zu können. Da sich die Voigt-Funktion nicht analytisch darstellen läßt, ist man auf eine numerische Approximation angewiesen (Thompson, Cox & Hastings, 1987). Weitere Verbesserungen waren die analytische Beschreibung der Peakasymmetrie durch axiale Divergenz (Finger, Cox & Jephcoat, 1994) und die semiempirische Beschreibung der durch Gitterstrain hervorgerufenen Anisotropie der Halbwertsbreite (Stephens, 1999). Auch hier hat die Synchrotronstrahlung in Parallelgeometrie gegenüber konventionellen Laborgeräten mit divergenter Röntgenstrahlung einen Vorteil. Zum einen können die Parameter zur Korrektur der axialen Divergenz direkt aus der Meßgeometrie berechnet werden, zum anderen läßt sich die Profildfunktion oft durch eine einfache Lorentzfunktion beschreiben (sofern nicht Korngrößeneffekte und Strain im untersuchten Material eine Rolle spielen).

3. **Die Strukturlösungsalgorithmen:**

Strukturlösungsalgorithmen gewinnen die benötigte Strukturinformation entweder aus den Einzelintensitäten der Reflexe, dem Beugungsprofil als Ganzem oder einer Kombination beider. Wie oben bereits erwähnt, versagen die 'konventionellen', von der Einkristallstrukturanalyse her bekannten, Techniken bei komplexeren Verbindungen wegen der zu geringen Anzahl an linear unabhängigen Beobachtungen im Vergleich zu der Anzahl der zu bestimmenden Strukturparameter. In den letzten 5 Jahren sind deshalb eine Vielzahl neuer Methoden entwickelt worden. Besonders die Grid-Search bzw. Monte-Carlo-Algorithmen (z.B. Tremayne, Kariuki & Harris, 1996a,b), die Simula-

ted-Annealing-Technik (David, Shankland & Shankland, 1998), die Genetischen Algorithmen (Shankland, David & Csoka, 1997), die Gitterenergieminimierung (Hammond et al., 1996) und die Pseudo-Atom-Methode (Dinnebier et al., 1997b, 1998) sind in der Lage, komplexe Probleme zu lösen. Diese Entwicklung wird durch die Verfügbarkeit immer schnellerer Computer begünstigt. Im Gegensatz zu den traditionellen Strukturlösungsmethoden arbeiten die „modernen“ Techniken meist im direkten und nicht im reziproken Raum. Als Gütekriterium einer Kristallstrukturbestimmung dient dabei immer häufiger die Differenz zwischen dem beobachteten und dem berechneten Pulverbeugungsprofil, anstelle der Differenz zwischen den beobachteten und den berechneten Intensitäten der einzelnen Beugungsreflexe. Dieses von der Rietveld-Analyse stammende Verfahren hat den Vorteil, ein Optimum an Information aus sich überlagernden Reflexen zu extrahieren.

Ziel dieser Schrift ist es, sowohl auf methodischem als auch stoffchemischem Gebiet einen Beitrag zur Pulvermethode zu leisten. Die Arbeit gliedert sich in zwei Teile. Im ersten Teil werden die Grundlagen der Pulverbeugung und der aktuelle Stand der Meßmethoden, der Profilkunktionsbeschreibung und der Strukturlösungsalgorithmen behandelt. Der zweite Teil stellt Strukturlösungen molekularer Substanzen aus Röntgenbeugungsaufnahmen an Pulvern aus verschiedenen Bereichen der organischen und metallorganischen Chemie vor. Die Genauigkeit der Kristallstrukturbestimmungen ist in manchen Fällen ausreichend, um Aussagen über Bindungsverhältnisse, physikalisch-technische Eigenschaften der Verbindungen und Reaktionsmechanismen treffen zu können. In den Fällen, in denen die Strukturlösung eine Erweiterung oder Neuentwicklung von Strukturlösungs-Algorithmen erforderte, wird gesondert darauf hingewiesen, oder, wie im Fall der Pseudo-Atom-Methode, diese in einem Unterkapitel dargestellt. Anhand von vier Verbindungen wird gezeigt, daß auch Strukturen fehlgeordneter Molekülkristalle mit Hilfe der Röntgenbeugung an Pulvern bestimmt werden können.

2 Grundlagen

2.1 Das Prinzip der Pulverbeugung

Vor etwa 88 Jahren wurde das erste Röntgen-Beugungsexperiment von Friedrich, Knipping und von Laue (1912) an Einkristallen von Kupfervitriol und Zinkblende durchgeführt. Bereits 4 Jahre später berichteten Debye und Scherrer (1916) von der ersten Pulverbeugungsaufnahme mittels eines heute noch nach ihnen benannten Verfahrens. Das Prinzip der Beugung von Röntgenstrahlung an den mit Atomen besetzten Netzebenen eines Kristalls wurde von W. L. Bragg im Jahre 1912 formuliert:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta, \quad (2.1)$$

mit der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung λ , dem Netzebenenabstand d , und dem Beugungswinkel 2Θ .

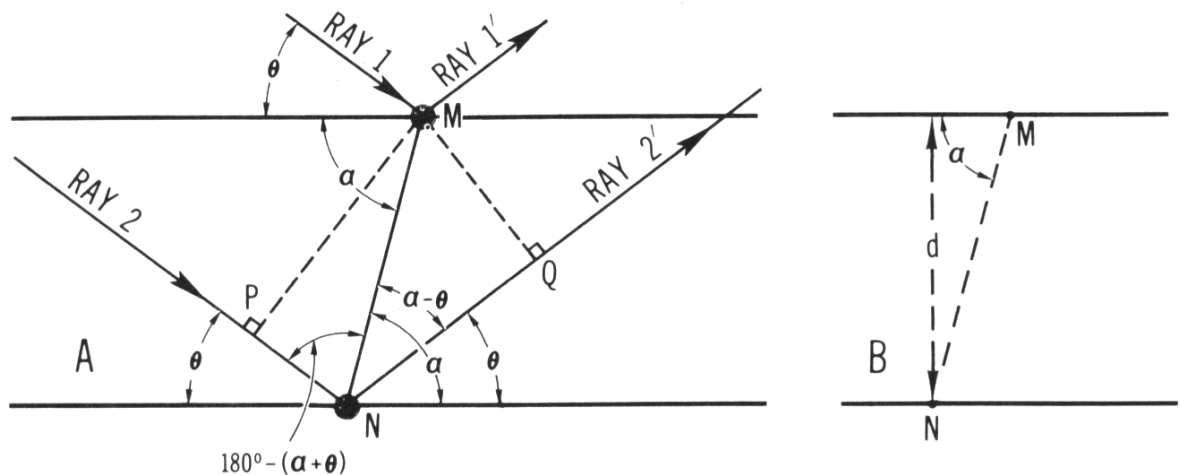


Bild 2.1: Bragg'sche Beugungsbedingung an zwei aufeinanderfolgenden Netzebenen nach W. L. Bragg (1912) (aus Bloss, 1971).

Das Röntgenlicht wird an den Atomen (genauer: an deren Elektronen) gestreut, indem sich von diesen Streuzentren Kugelwellen ausbreiten. Gleichung 2.1 bringt zum Ausdruck, in welchen Richtungen (2Θ) bei vorgegebenen λ und d konstruktive Interferenz der Streuwellen auftritt (Gangunterschied = ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ). Dabei verhalten sich die Richtungen von einfallendem und gebeugtem Strahl so, als ob eine Reflexion an der Netzebenenschar hkl (mit dem Netzebenenabstand d) stattgefunden hat. Eine ausführliche Betrachtung (Bloss, 1971) zeigt, daß die Beugungsbedingung 2.1 auch gilt, wenn

das Atom der unteren Netzebene innerhalb dieser Netzebene beliebig verschoben ist (Bild 2.1).

Anstelle des Beugungswinkels 2Θ wird gerne der Betrag des von der Wellenlänge unabhängigen Vektors \vec{Q} verwendet, der reziprok zum Netzebenenabstand ist:

$$|\vec{Q}| = \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \sin \Theta = \frac{2 \cdot \pi}{d} \quad (2.2)$$

Der Aufbau des Gitters bestimmt demnach die Beugungswinkel. Der Ausdruck für ein allgemeines triklinen Gitter lautet:

$$\frac{1}{d^2} = h^2 \cdot a^{*2} + k^2 \cdot b^{*2} + l^2 \cdot c^{*2} + 2hk \cdot a^* b^* \cos \gamma + 2hl \cdot a^* c^* \cos \beta + 2kl \cdot b^* c^* \cos \alpha \quad (2.3)$$

mit den Miller'schen Indizes hkl einer Netzebene, den Gitterparametern $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ und den reziproken Gitterparametern $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$. Prinzipiell lassen sich daher aus der Lage der Beugungsreflexe die Metrik der Elementarzelle und aus den systematischen Auslöschungen die in Frage kommenden Raumgruppen bestimmen. Gängige Computerprogramme für Indizierung sind ITO (Visser, 1969), TREOR (Werner, Eriksson & Westdahl, 1985) und DICVOL (Louër & Vargas, 1982).

Die Intensität I_{hkl} eines Beugungsreflexes ist proportional dem Betragsquadrat des komplexen Strukturformfaktors F_{hkl} .

$$I_{hkl} \approx |F_{hkl}|^2 \quad (2.4)$$

Der Strukturformfaktor kann dabei entweder als Fouriersumme der Atomformfaktoren f_i über alle N Atome i in der Elementarzelle,

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i \exp(2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)) \quad (2.5)$$

oder als Fourierintegral der Elektronendichte $\rho(x, y, z)$ über die Elementarzelle mit Volumen V_0 ausgedrückt werden.

$$F_{hkl} = V_0 \cdot \int_{x=0}^1 \int_{y=0}^1 \int_{z=0}^1 \rho(x, y, z) \exp(2\pi i(hx + ky + lz)) dx dy dz \quad (2.6)$$

Wie sich aus Gleichung 2.4 unschwer erkennen läßt, enthalten die Intensitäten keine direkte Information über die Phasen der Strukturformfaktoren, obwohl letztere gebraucht werden, um ρ zu rekonstruieren. Dies wird allgemein als das Phasenproblem der Kristallographie bezeichnet, mit dessen Lösung sich die Kristallographen seit Beginn der Röntgenbeugung beschäftigen. Im Falle von Ein-

kristallen liegen die Beugungsreflexe auf Punkten im dreidimensionalen reziproken Raum und können einzeln vermessen werden. Wenn genügend Einzelintensitäten von Reflexen gemessen wurden, können die Phasen meist mittels klassischer Strukturlösungsverfahren, wie den sogenannten Direkten Methoden, der Schweratommethode oder über das Patterson-Verfahren rekonstruiert werden (Giaccovazzo *et al.*, 1992).

Das Zustandekommen einer Pulverbeugungsaufnahme läßt sich am besten anhand eines 2-dimensionalen Beispiels erklären. Gegeben sei ein 2D-Einkristall in einer beliebigen Orientierung und sein zugehöriges 2D-Beugungsbild (Bild 2.2).

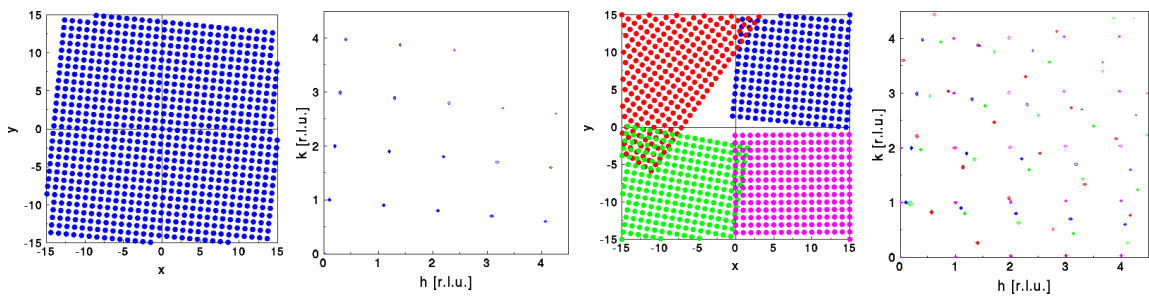


Bild 2.2: 2D-Einkristall in zufälliger Orientierung und zugehöriges Beugungsbild (links), sowie 4 2D-Einkristalle in zufälliger Orientierung und zugehöriges Beugungsbild (rechts) (aus DISCUS von Neder & Proffen, 1996)

Wenn mehrere Einkristallite in zufälliger Orientierung vorliegen, überlagern sich die Beugungsbilder jedes einzelnen Kristallites (Bild 2.2) und bilden sich, wenn die Beugung quasi am gleichen Punkt erfolgte, nebeneinander auf einem oder mehreren Kreisbögen, entsprechend der Orientierung der Kristallite, ab. Im Falle eines „echten“ Pulvers mit vielen Tausend bzw. Millionen Kristalliten entarten diese Punkte zu einem gleichmäßigen Ring, bzw. im 3D-Fall zu Kegelmänteln (Bild 2.3).

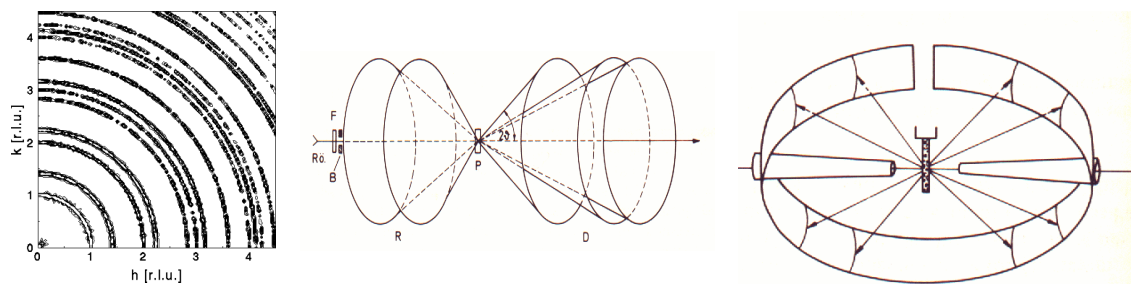


Bild 2.3: Beugungsbild eines 'echten' 2D-Pulvers (links), 3D-Beugungskegel (Mitte) und Debye-Scherrer-Aufnahmetechnik (rechts) (aus DISCUS von Neder & Proffen, 1996; Krischner, 1980).

Da bei einem idealen Pulver, d.h. ohne Vorzugsorientierung der Körner, die Information an jedem Punkt eines solchen Kegelmantels, der die gleiche Ent-

fernung von der Probe aufweist, dieselbe ist, genügt es meist für eine Pulveraufnahme, die Kegelmäntel zylinderförmig mit Hilfe eines Detektors (Film, Image Plate, Zählrohr) zu schneiden (Bild 2.3).

Eine typische Pulveraufnahme, wie sie durch Digitalisieren eines röntgenempfindlichen Filmes bzw. mit dem Zählrohr aufgenommen wird, ist in Bild 2.4 gegeben. Mit anderen Worten: im Falle von Pulverdaten wird der dreidimensionale reziproke Raum auf die eindimensionale 2Θ -Achse komprimiert. Dies führt zwangsläufig zu sowohl systematischen als auch zufälligen Überlagerungen von Beugungsreflexen. Systematische Überlagerungen entstehen, wenn in höhersymmetrischen Raumgruppen verschieden indizierte Reflexe die gleichen Netzebenenabstände haben und dadurch direkt aufeinander abgebildet werden (z.B. 511 und 333 im kubischen Kristallsystem).

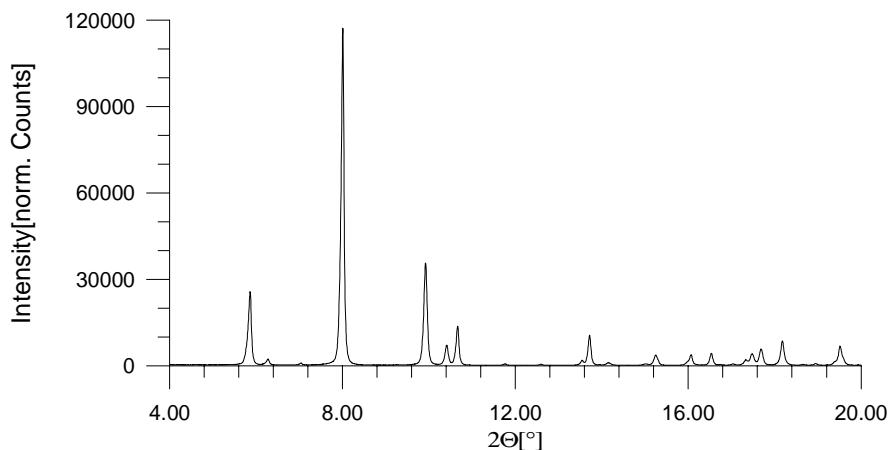


Bild 2.4: Typisches Röntgenpulverbeugungsdiagramm

Zufällige Überlagerungen entstehen, wenn Beugungsreflexe mit ähnlichem Netzebenenabstand d sich durch die Komprimierung ganz oder teilweise überlagern. Dieser Effekt nimmt mit steigendem Beugungswinkel zu und ist bei niedersymmetrischen Raumgruppen bzw. Substanzen mit großen Elementarzellen am deutlichsten zu beobachten. Als Faustregel gilt, daß zwei Beugungsreflexe dann noch eindeutig getrennt werden können, wenn ihr Abstand in etwa der Hälfte ihrer Halbwertsbreite (FWHM), das ist die Breite des Beugungsreflexes auf halber Höhe der Maximalintensität, entspricht. Im Extremfall können bis zu 50 Beugungsreflexe und mehr einen einzigen Peak in einem Pulverdiagramm bilden. Dies ist auch der Hauptgrund dafür, daß traditionelle, aus der Einkristallstrukturbestimmung her stammende Strukturlösungsmethoden, bei denen es auf eine möglichst präzise Bestimmung der einzelnen Reflexintensitäten ankommt, nur bei Strukturen mit kleinen Elementarzellen funktionieren.

Damit man molekulare Strukturen aus Pulverbeugungsdaten *ab initio* bestimmen kann, müssen drei Dinge optimiert werden:

- a) die Meßmethode (Kapitel 2.3),

- b) die Modellierung des Pulverbeugungsreflexprofils (Kapitel 2.4),
- c) die Strukturlösungsalgorithmen (Kapitel 2.5).

2.2 Geschichtlicher Überblick

Aufgrund des hohen Zeit- und Rechenaufwandes für eine Strukturlösung gab es bis 1965 nur 579 publizierte Kristallstrukturen von organischen bzw. metallorganischen Verbindungen aus Einkristalldaten. Erst mit dem Aufkommen besserer Strukturlösungsalgorithmen und leistungsfähiger Computer begann diese Zahl sprunghaft anzusteigen. Im letzten Jahr wurden etwa 8000 neue Kristallstrukturen in die Cambridge Structural Database aufgenommen (CSD, 1998).

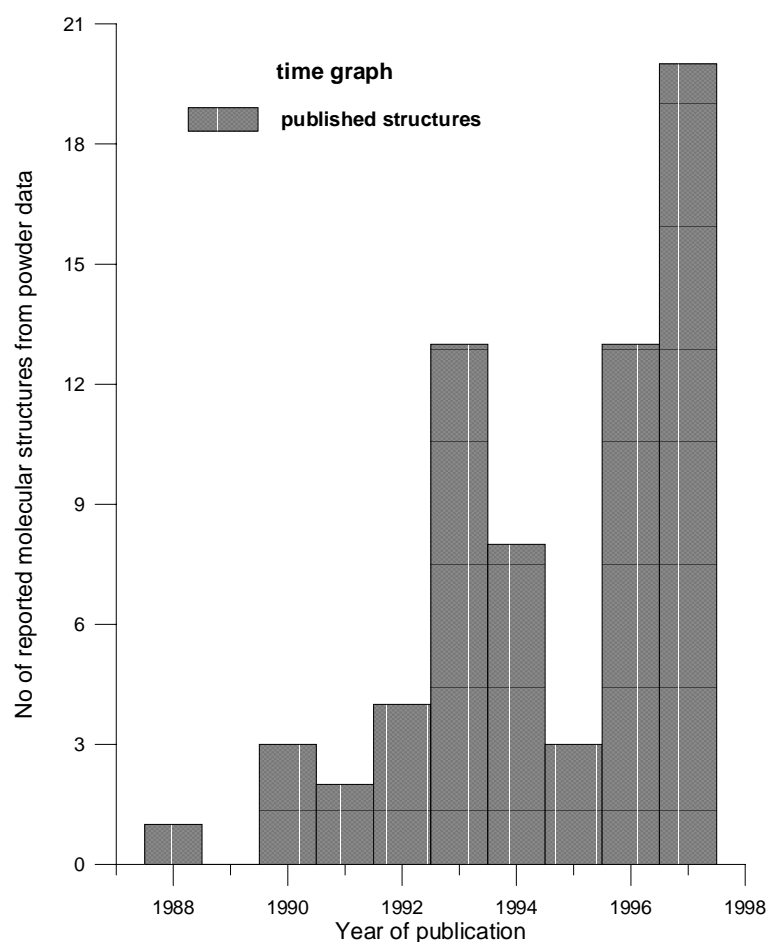


Bild 2.5: Anzahl der publizierten Strukturen von molekularen Verbindungen aus Röntgenpulverdaten (Stand Anfang 1998).

Im Gegensatz dazu beträgt die Zahl *aller* pro Jahr veröffentlichten Pulverstrukturen zur Zeit nur etwa 60, wovon etwa 20 Kristallstrukturen zu den molekularen Verbindungen gerechnet werden können (LeBail, 1998).

Die erste Pulverstruktur einer organometallischen Verbindung wurde bereits 1964 von Weiss und Lucken publiziert. Danach dauerte es 13 Jahre, bevor

mit $(\text{NH}_4)_4[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3](\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ die zweite Veröffentlichung dieser Art erschien (Berg & Werner, 1977). Erst mit Beginn der neunziger Jahre kann man von regelmäßigen Strukturbestimmungen molekularer Strukturen aus Pulverdaten sprechen (Bild 2.5).

Ein vollkommen anderes Bild bietet sich dagegen auf dem Gebiet der Kristallstrukturverfeinerung aus Pulverdaten. Diese Technik der sogenannten Rietveld Verfeinerung (Rietveld, 1967, 1969) wird heutzutage in fast jedem Pulverlabor eingesetzt und erlaubt die Verfeinerung von Kristallstrukturen bis zur Größe kleiner Proteine (Von Dreele, 1998).

2.3 Meßmethoden für die Strukturbestimmung

Die Auflösung eines Röntgenpulverdiagramms wird durch die Halbwertsbreite (FWHM) der Beugungsreflexe definiert, die sich aus Komponenten des Meßgerätes und der Probe zusammensetzt.

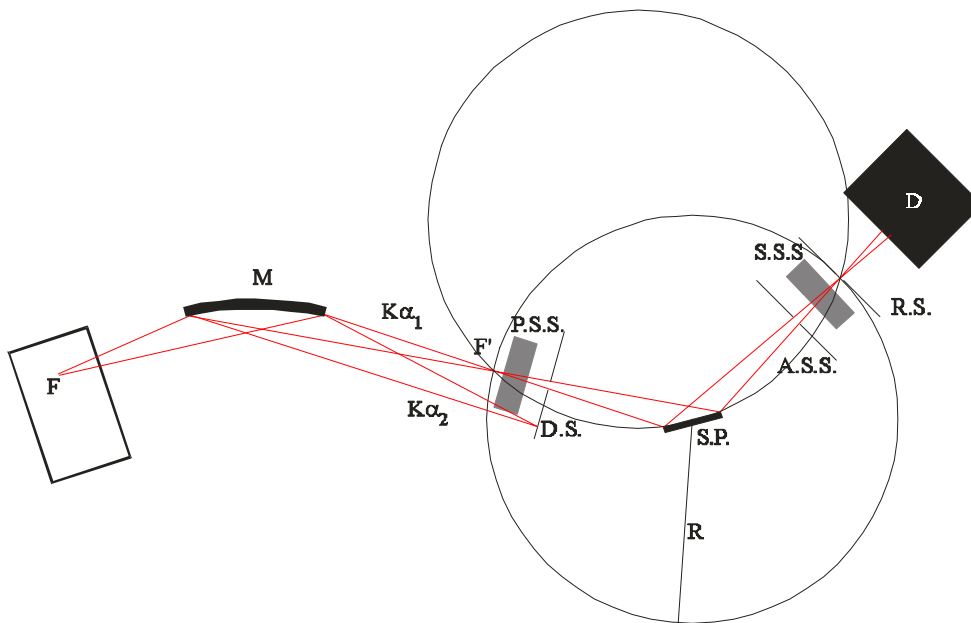


Bild 2.6: Modernes Bragg-Brentano-Laborpulverdiffraktometer in Reflexionsgeometrie mit gebogenem (fokussierendem) Primärmonochromator M, primärer Sollerblende P.S.S., Divergenzblende, D.S., Streublende A.S.S., sekundärer Sollerblende S.S.S und Empfangsblende R.S. (z.B. Philips X'pert, Siemens D5000).

Eine Möglichkeit, die Auflösung eines Pulverbeugungsdiagramms zu verbessern und dadurch mehr Informationen für eine Strukturbestimmung zu gewinnen, besteht darin, den Anteil des Meßgerätes an der Halbwertsbreite so klein wie möglich zu halten. Voraussetzung für eine hohe apparative Auflösung ist eine strenge Monochromatisierung und starke Kollimierung der Röntgenstrahlen, was durch Verwendung von Primär- und Sekundärmonochromatoren erreicht

werden kann. Die untere Grenze der Auflösung wird dabei durch die Darwin-Breite der Monochromatorkristalle definiert. Bei einem typischen hochauflösenden Laborgerät mit divergierender Röntgenstrahlung aus einer Röntgenröhre verwendet man, wie in Bild 2.6 gezeigt, einen gebogenen, fokussierenden Einkristallprimärmonochromator nach Johansson. Die apparative Auflösung wird in diesem Fall weitgehend von der Öffnung der Empfangsblende (R.S. in Bild 2.6) vor dem Detektor bestimmt. Das gerätemäßig bedingte Minimum der Halbwertsbreitenkurve in dieser Geometrie liegt bei Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha_1$ Strahlung um $0.035^\circ 2\Theta$.

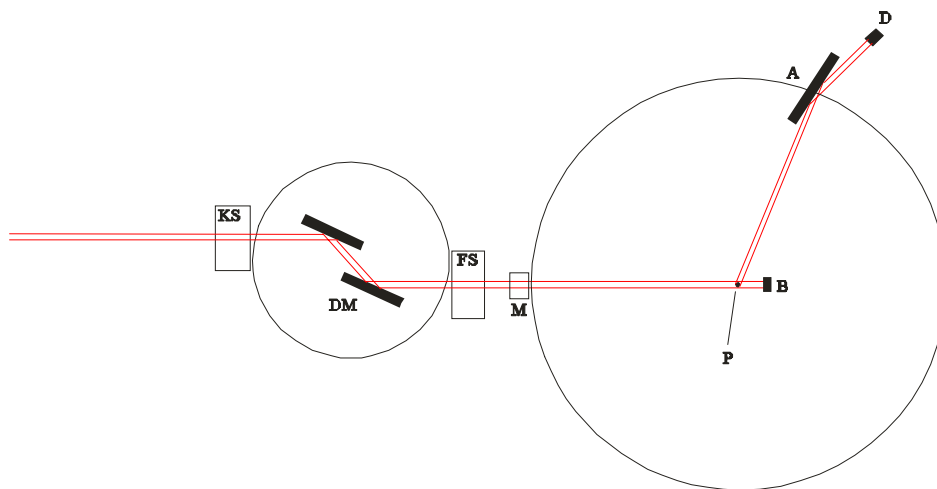


Bild 2.7: Strahlengang eines Diffraktometers in hochauflösender Parallelstrahlgeometrie mit Doppelmonochromator und Analysatorkristall am Synchrotron (z.B. BM16 am ESRF, X3B1 am NSLS).

Eine bedeutende Steigerung der Auflösung läßt sich durch die Verwendung von Synchrotronstrahlung in Parallelstrahlgeometrie mit Primärdoppelmonochromatoren und Analysatorkristall erzielen (Cox, 1991; Coppens, 1992; Stephens, Cox & Fitch, 1999) (Bild 2.7). Der Netzebenenabstand des Analysatorkristall definiert *de facto* die Auflösung und übernimmt so die Rolle der Empfangsblende. Die erreichbare apparative Auflösung hängt in starkem Maße von der verwendeten Energie der Röntgenstrahlung ab (Bild 2.8), doch kann man generell von einem Faktor 2-4 gegenüber einem herkömmlichen Laborgerät ausgehen.

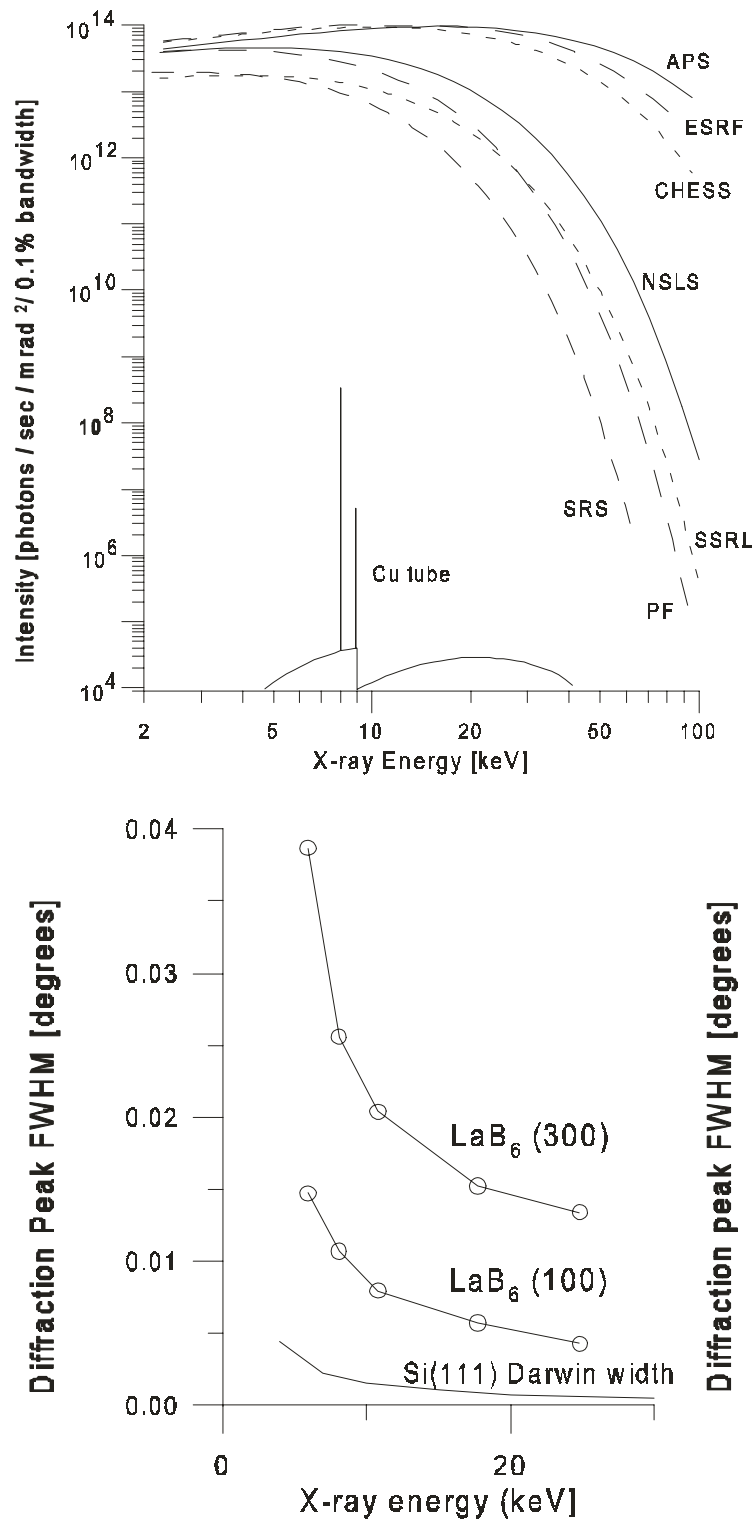


Bild.2.8: Spektrale Intensität gegen Energie für verschiedene Synchrotronstrahlquellen im Vergleich mit einer konventionellen Kupferröhre (oben). Halbwertsbreite der (100) und (300) Beugungsreflexe von Lanthanhexaborid bei verschiedenen Energien der Synchrotronröntgenstrahlung. Zum Vergleich ist die Darwinbreite des Si (111) Bragg-Reflexes eingezeichnet (unten) (aus Stephens, Cox & Fitch, 1999)

Ein direkter Vergleich der apparativen Auflösung zwischen einem typischen Laborgerät mit Primärmonochromator (PDS120 von Nonius BV) in Transmissionsgeometrie und einer Aufnahme am Synchrotron (X3B1 am NSLS) ist in Bild 2.9 gegeben. Die verwendete Substanz, Tetrakistrimethylsilylsilan (Kapitel 7.3) zeigt praktisch keine probenverbreiternden Effekte. Da Reflexlage und Halbwertsbreite abhängig von der Energie der verwendeten Röntgenstrahlung sind, wurde der Beugungswinkel durch einen wellenlängenunabhängigen Term ersetzt.

Neben der hohen Intensität bzw. Brillanz (Bild 2.8) und der hohen Winkel- bzw. Energieauflösung der Synchrotronstrahlung, spielen das gute Reflex-zu-Untergrund-Verhältnis, der geringe Beitrag des Meßgerätes an der Halbwertsbreite der Beugungsreflexe (Bild 2.9) und die Möglichkeit, Transmissionsmessungen bei hoher Energie (niedriger Wellenlänge) durchzuführen, für die Strukturbestimmung von molekularen Substanzen eine wichtige Rolle.

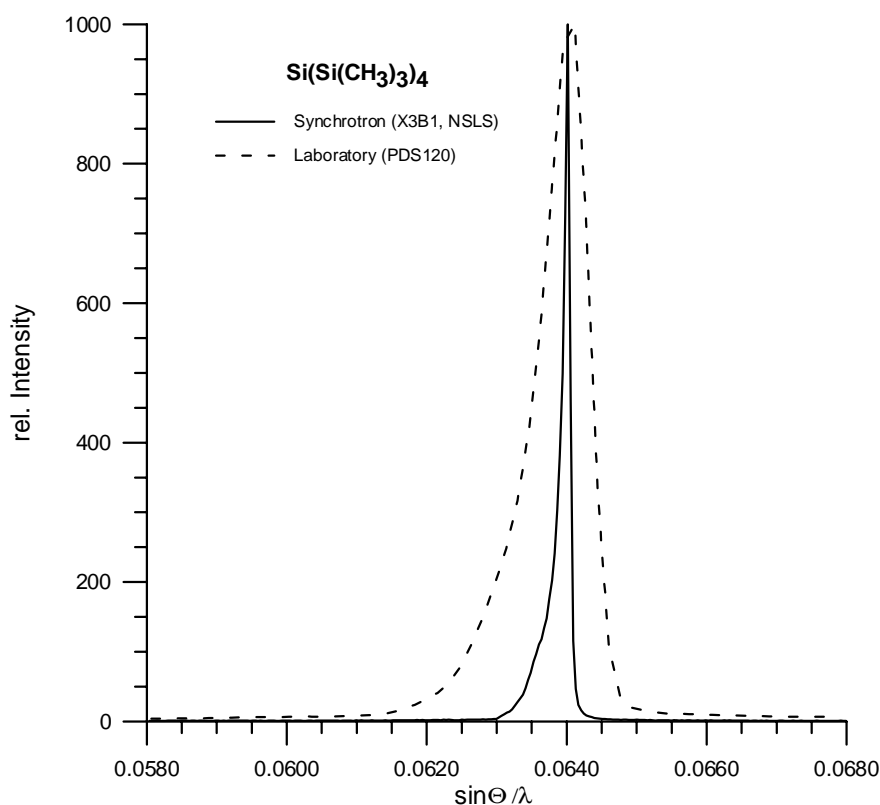


Bild 2.9: Direkter Vergleich der Halbwertsbreiten von Tetrakistrimethylsilylsilan in Transmission bei Raumtemperatur, gemessen am Synchrotron (X3B1 am NSLS) (durchgezogene Linie) und im Labor (PDS120 von Nonius BV) (gestrichelte Linie).

Bei der Wahl der Meßgeometrie sind Transmissionsmessungen eindeutig der Vorzug zu geben, da dies zur Reduzierung von Korngrößeneffekten und Vorkorientierung beiträgt (Bild 2.10).

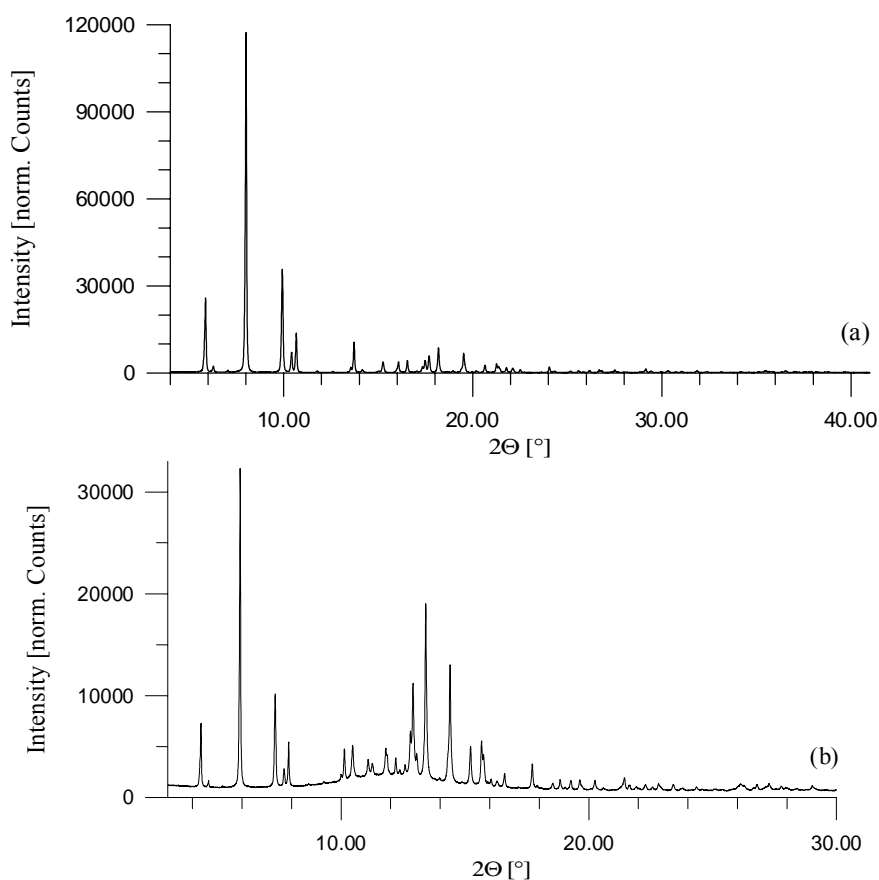


Bild 2.10: Pulverbeugungsdiagramm eines organischen Pigments (Kapitel 7.1), gemessen in Reflexionsgeometrie (X3B1 am NSLS) (oben) und in Transmissionsgeometrie (BM16 am ESRF) (unten).

Der Einsatz der anomalen Dispersion durch schnelles Einstellen der gewünschten Wellenlängen spielt dagegen bei anorganischen Substanzen eine größere Rolle (z.B. Beck *et al.*, 1998). Weitere Vorteile der Synchrotronstrahlung sind ihre fast vollständige Polarisierung und die weitgehende Unterdrückung des gerätebedingten Gauß-Anteils am Reflexprofil (Kapitel 2.4).

Es ist allerdings anzumerken, daß die tatsächliche Breite eines Beugungsreflexes in erster Linie durch die reflexverbreiternden Eigenschaften der Probe selbst, also Korngröße, Mikrostrain etc., bestimmt wird. Daher bringt es kaum einen Vorteil, schlecht kristallisierte Proben am Synchrotron zu vermessen.

Alle in diesem Bericht vorgestellten Substanzen sind entweder an der Beamline X3B1 der National Synchrotron Light Source (NSLS) in Brookhaven oder an der Beamline BM16 der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble in Transmissions- oder (weniger häufig) in Reflexionsgeometrie vermessen worden. In allen Fällen wurde ein Analysatorkristall verwendet.

2.4 Reflexprofil

Prinzipiell setzt sich ein Pulverbeugungsreflex $F(2\Theta)$ aus drei Anteilen zusammen: dem Untergrund B , der integralen Reflexintensität I und dem Reflexprofil, welches seinerseits eine Faltung (*) der spektralen Verteilung der eingesetzten Strahlung W mit den instrumentellen Einflüssen G und den Beiträgen der Realstruktur der Probe S ist (Klug & Alexander, 1974).

$$F(2\Theta) = I \cdot ((W * G) * S) + B \quad (2.7)$$

Nur mit Hilfe einer genauen Beschreibung der Reflexprofilfunktion können alle für die Strukturbestimmung wichtigen Informationen, wie integrale Intensität, Halbwertsbreite und Lage der Reflexe, aus dem Pulverbeugungsreflex bestimmt werden. Dies gilt auch für sich überlagernde Reflexe, sofern die Überlappung weniger als etwa 50% der Halbwertsbreite der Reflexe beträgt. Besondere Bedeutung kommt der Reflexprofilfunktion bei der Profilanpassung ganzer Pulverbeugungsdiagramme nach der LeBail (LeBail, Duroy & Fourquet, 1988) oder der Rietveld-Methode (Rietveld, 1967, 1969) zu.

Rein theoretisch könnte man bei Kenntnis aller geometrischer und physikalischer Details der Röntgenquelle, des Diffraktometers und der Probe die Profilmfunktion berechnen. Die Realisierung einer „Fundamental Parameter Profile Fitting Procedure“ ist jedoch sehr aufwendig und erst in Ansätzen realisiert (z.B. Cheary & Coelho, 1999a,b). In der Realität werden meist semiempirische Funktionen verwendet, die mit möglichst wenigen, aber physikalisch aussagekräftigen Parametern das Profil aller Beugungsreflexe einer Pulveraufnahme beschreiben können. Da die meisten Beiträge zum Reflexprofil entweder Lorentz- (z.B. Darwinsches Profil) oder Gaußcharakter (z.B. Kristallitgröße und Mikrostrain) haben, liegt es nahe, die Voigt-Funktion

$$V(2\Theta - 2\Theta_0) = \int_{2\Theta' = -\infty}^{+\infty} L(2\Theta - 2\Theta') \cdot G(2\Theta - 2\Theta') d2\Theta' \quad (2.8)$$

zu verwenden, die aus einer Faltung der flächennormalisierten Lorentzfunktion

$$L(2\Theta - 2\Theta_0) = \frac{2}{\pi \cdot \Gamma} \cdot \left[1 + \frac{4(\sqrt{2} - 1)}{\Gamma^2} \cdot (2\Theta - 2\Theta_0)^2 \right]^{-1} \quad (2.9)$$

mit der flächennormalisierten Gaußfunktion

$$G(2\Theta - 2\Theta_0) = \frac{2\sqrt{\ln(2)}}{\Gamma} \cdot \exp\left[-\frac{4\ln(2)}{\Gamma^2} \cdot (2\Theta - 2\Theta_0)^2 \right] \quad (2.10)$$

gebildet wird. Γ bezeichnet die Breite des Reflexes in halber Höhe der Maximalintensität (FWHM) und $2\Theta_0$ die Lage des Reflexes. Das Faltungsintegral läßt sich allerdings nur numerisch lösen, so daß man auf Approximationsfunktionen angewiesen ist. Eine davon ist die sogenannte Thomson-Cox-Hastings-Pseudo-

Voigt-Profilfunktion (Thompson, Cox & Hastings, 1987). Die Abhängigkeit der FWHM vom Beugungswinkel 2Θ ist gegeben durch

$$\Gamma_G(\Theta) = \sqrt{U \tan^2 \Theta + V \tan \Theta + W} \quad (2.11)$$

für den Gaußanteil, was der Cagliotti-Formel (Cagliotti, Paoletti & Ricci, 1958) entspricht, und

$$\Gamma_L(\Theta) = X \tan \Theta + Y / \cos \Theta \quad (2.12)$$

für den Lorentzanteil. U, V, W, X, Y sind frei verfeinerbare Parameter. Es sei angemerkt, daß es sich hier um eine völlig symmetrische Profildfunktionen handelt.

Beugungsreflexe zeigen meist eine gewisse Asymmetrie, deren stärkster Beitrag auf die sogenannte axiale Divergenz zurückzuführen ist.

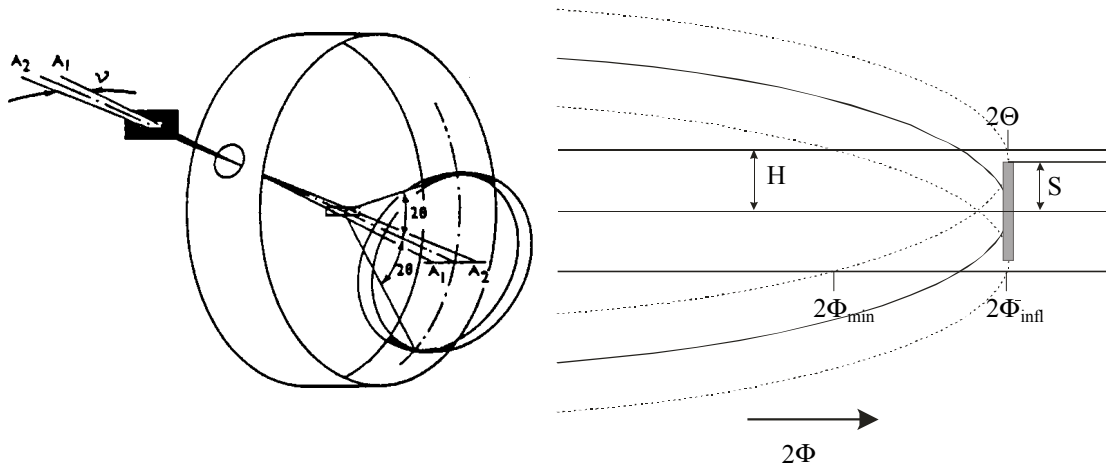


Bild 2.11: Asymmetrische Reflexverbreiterung durch axiale Divergenz bei divergentem Strahlengang in Debye-Scherrer-Geometrie (aus Kern, 1992) (links). Schemazeichnung zur axialen Divergenz nach Finger, Cox und Jephcoat, 1994 (rechts). Die Halbachsen der Ellipsen sind zur Verdeutlichung vertauscht. Im Bereich $2\Phi > 2\Theta$ und $2\Phi < 2\Phi_{\min}$ detektiert man keine Intensität, bis zum Winkel $2\Phi_{\text{infl}}$ nimmt der vom Detektor registrierte Probenbereich zu.

Die axiale Divergenz läßt sich wie folgt verstehen. Bei der Pulverbeugung liegt die gebeugte Strahlung auf Kegeln mit Öffnungswinkeln 4Θ . Der Eintrittsspalt des Detektors liegt, wie in Bild 2.11 zu sehen, auf der Oberfläche eines Zylinders, dessen Radius dem Abstand L zwischen Probe und Detektor entspricht. Die Schnitte der Beugungskegel mit der Zylinderfläche sind Ellipsen. Bedingt durch den Eintrittsspalt des Detektors mit der Höhe $2H$, werden beim Meßvorgang nur die auf einem Streifen der Höhe $2H$ liegenden Segmente der Ellipse gemessen. Je niedriger der Beugungswinkel, desto kleiner der Radius der Beugungskegel, desto größer die Krümmung der Ellipsen und desto stärker die Asymmetrie der aufgenommenen Peaks. Die endliche Höhe der Probe $2S$ sorgt für weitere Asymmetrie, da neben dem Beugungskegel, dessen Achse in der Ein-

fallsebene liegt, weitere Beugungskegel entstehen, deren Achsen ober- bzw. unterhalb des Zentralkegels liegen.

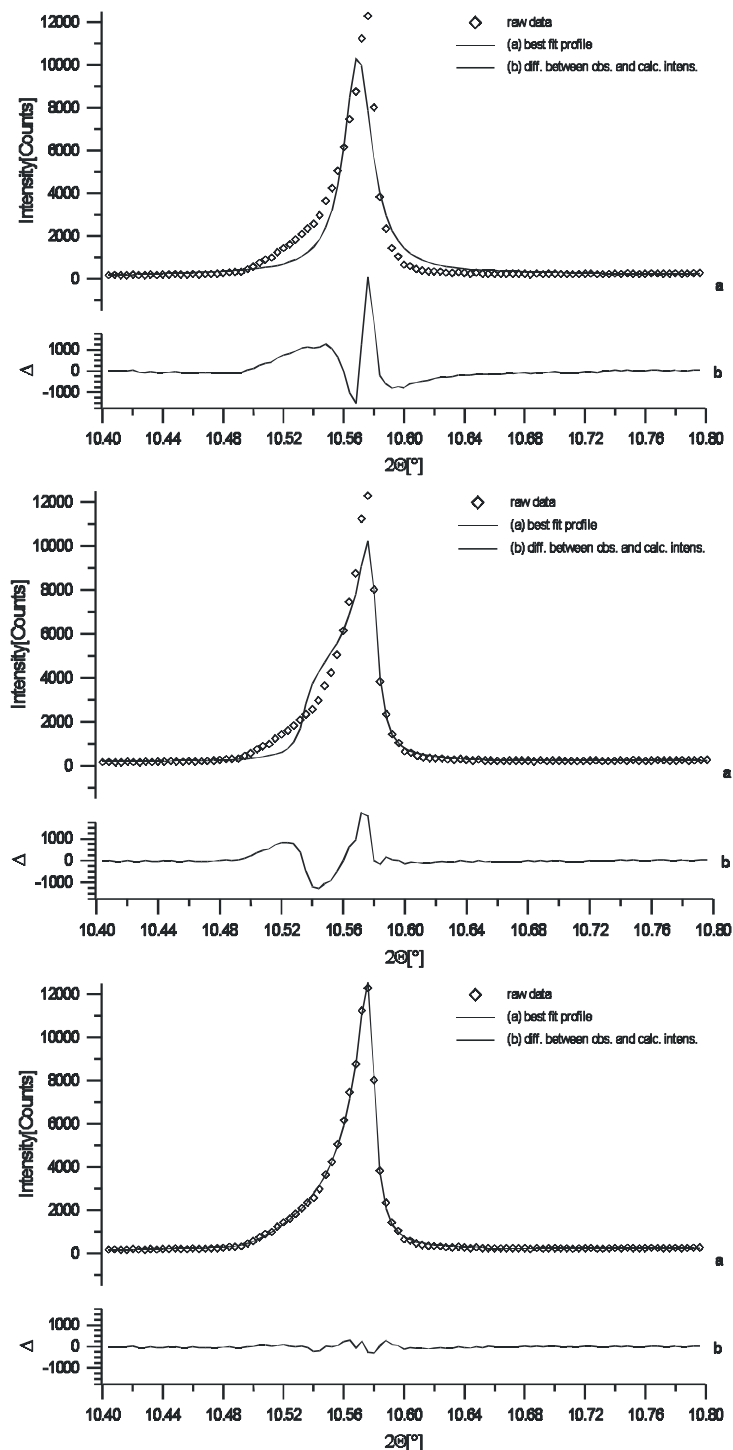


Bild 2.12: Profilanpassung eines Reflexes bei niedrigem Beugungswinkel im Zuge einer Rietveld-Verfeinerung von CAM-Sodalith. Oben: ohne Asymmetriekorrektur; Mitte: mit empirischer Asymmetriekorrektur; unten: mit Asymmetriekorrektur nach axialer Divergenz (aus van Smaalen et al., 1997).

Zur Verringerung der axialen Divergenz wurden früher meist stark intensitätsmindernde Sollerblenden verwendet. Während die meisten numerischen Korrekturen der Asymmetrie von Reflexprofilfunktionen empirischer Natur waren, publizierten Finger, Cox & Jephcoat (1994) die physikalisch korrekte Beschreibung der axialen Divergenz für Parallelstrahlgeometrie in Abhängigkeit von drei geometrischen Parametern H , S und L . Ein weiterer Vorteil des von Finger *et al.* entwickelten Algorithmus ist seine Verwendbarkeit in bereits existierenden Reflexanpassungsprogrammen (z.B. FULLPROF: Rodriguez-Carvajal, 1990, aktuelle Version 3.6, GUF: Dinnebier & Finger, 1997, aktuelle Version 5.1 und GSAS: Larson & Von Dreele, 1994, aktuelle Version von 1998). Die Synchrotronstrahlung in Parallelgeometrie hat gegenüber den konventionellen Laborgeräten mit divergenter Röntgenstrahlung den Vorteil, daß die Parameter zur Korrektur der axialen Divergenz *direkt* aus der Meßgeometrie berechnet werden können. Vor kurzem wurde die Beschreibung des Effekts der axialen Divergenz auf divergente Strahlquellen ausgedehnt (Cheary & Coelho, 1999a,b). Wie wichtig eine gute Reflexprofilanpassung ist, soll das Beispiel eines Reflexes aus verschiedenen Rietveld-Anpassungen einer am Synchrotron vermessenen Probe von CAM-Sodalith demonstrieren (Van Smaalen *et al.*, 1997) (Bild 2.12). Die Reflexprofilanpassung wurde ohne Asymmetriekorrektur, mit einer rein empirischen Asymmetriekorrektur und mit der Asymmetriekorrektur nach axialer Divergenz durchgeführt. Die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Profil zeigt, welche Auswirkungen eine mangelhafte Reflexprofilanpassung auf die integrale Intensität, die Reflexposition, die Halbwertsbreite und damit auf die Genauigkeit der Strukturbestimmung und die R-Werte hat.

Die Annahme, daß der vom Beugungswinkel abhängige Verlauf der Halbwertsbreite der stetigen Cagliotti-Formel (Cagliotti, Paoletti & Ricci, 1958) gehorcht, trifft nur für stress- und strainfreie Materialien zu. Weiterhin gilt: Je höher die Auflösung des Diffraktometers, desto mehr probenbedingte Anisotropien der Halbwertsbreite im Pulverdiagramm werden sichtbar, was zu Schwierigkeiten bei Profilanpassungen des LeBail- und Rietveld-Typs führt. Frühere Versuche, die Anisotropie der Halbwertsbreite zu modellieren, blieben entweder auf Spezialfälle beschränkt oder benötigten eine größere Menge empirischer Parameter (z.B. LeBail, 1992; David & Jorgensen, 1995; LeBail & Jouanneaux, 1997; Rodríguez-Carvajal, 1997). Das folgende Modell zur Beschreibung der Halbwertsbreitenverteilung von Pulverbeugungsreflexen wurde von Stephens (1999) entwickelt und von Dinnebier *et al.*, 1999d (siehe auch Kapitel 5.3) an der Verbindung Natrium-*parahydroxybenzoat* getestet. Jeder Kristallit wird so betrachtet, als ob er seinen eigenen Satz von Gitterparametern hätte, was zu einer multidimensionalen Verteilung von Gittermetriken über die ganze Pulverprobe führt. Die Breite eines jeden Beugungsreflexes kann dann durch die Momente dieser Verteilung ausgedrückt werden. Die sich daraus ergebenden Parameter lassen sich zwecks Optimierung der Profilanpassung variieren. Wenn d^*_{hkl} das

Inverse des Netzebenenabstandes d des Reflexes (hkl) ist, dann ist d^{*2} bilinear in den Miller-Indizes und kann in Ausdrücken entwickelt werden, die zu den Kovarianzen der Gittermetrikverteilung in Beziehung stehen. Das führt zu einem Ausdruck für den anisotropen Anteil der Verbreiterung der FWHM, bei dem die Varianz von d^{*2} einer Summe von 15 verschiedenen Kombinationen der Miller-Indizes in vierter Potenz entspricht:

$$\begin{aligned} \Gamma_A^2 = & [S_{400}h^4 + S_{040}k^4 + S_{004}l^4 + 3(S_{220}h^2k^2 + S_{202}h^2l^2 + S_{022}k^2l^2) \\ & + 2(S_{301}h^3l + S_{103}hl^3 + S_{031}k^3l + S_{130}hk^3 + S_{301}h^3l + S_{013}kl^3) \\ & + 3(S_{211}h^2kl + S_{121}hk^2l + S_{112}hkl^2)] d_{hkl}^{*4} \tan^2 \Theta \end{aligned} \quad (2.13)$$

Die S_{HKL} gehen hierbei als freie zu verfeinernde Parameter in den Verfeinerungsprozeß ein. Je nach Symmetrie des Kristallgitters reduziert sich die Anzahl der unabhängigen Terme bis zu 2 im kubischen Kristallsystem. Der Anteil des anisotropen Strains an der vom Beugungswinkel 2Θ abhängigen Breite eines Reflexes ist gegeben durch

$$\delta(2\Theta) = \frac{360^\circ / \pi}{\delta d/d} \tan \Theta, \quad (2.14)$$

mit

$$\frac{\delta d}{d} = \frac{\pi \sqrt{\Gamma_A^2}}{18000 d_{hkl}^*} \quad (2.15)$$

Die anisotrope Reflexverbreiterung enthält sowohl Gauß- als auch Lorentz-Komponenten, die demzufolge beide in den Verfeinerungsprozeß einbezogen werden müssen, um eine zufriedenstellende Anpassung an die gemessenen Beugungsdaten zu erhalten. Unter Verwendung eines Interpolationsparameters ζ lauten die, um den anisotropen Anteil der FWHM erweiterten, Formeln 2.11 für die Gaußkomponente:

$$\Gamma_G = (U \tan^2 \Theta + V \tan \Theta + W + (1 - \zeta)^2 \Gamma_A^2(hkl))^{1/2} \quad (2.16)$$

und 2.12 für die Lorentzkomponente:

$$\Gamma_L = X \tan \Theta + Y / \cos \Theta + \zeta \Gamma_A(hkl) \quad (2.17)$$

Eine Profildfunktion auf der Basis der Thomson-Cox-Hastings-Pseudo-Voigt Funktion, unter Berücksichtigung der Asymmetrie nach axialer Divergenz und der Anisotropie der Halbwertsbreite steht mittlerweile unter dem Namen "Function #4" in dem Rietveld Verfeinerungsprogramm GSAS (Larson & Von Dreele, 1994) zur Verfügung und wurde für die Verfeinerung fast aller in dieser Arbeit vorgestellten Pulverdiagramme verwendet. In der praktischen Realisierung in dem Programmpaket GSAS werden die Formeln für die Halbwertsbreite aus numerischen Gründen geringfügig anders definiert (Dinnebier *et al.*, 1999d).

Synchrotronstrahlung in Parallelgeometrie hat auch bei der Profilanpassung gegenüber konventionellen Laborgeräten mit divergenter Röntgenstrahlung einen Vorteil. Zum einen können die Parameter zur Korrektur der axialen Divergenz direkt aus der Meßgeometrie berechnet werden, zum anderen enthält die Profilkurve fast keinen Gauß-Anteil (sofern nicht Korngrößeneffekte und Strain im untersuchten Material eine Rolle spielen). So konnte beispielsweise das gesamte Beugungsprofil bei der Rietveld-Verfeinerung des CAM-Sodaliths (Bild 2.12) mit nur 4 verfeinerbaren Parametern (H/S , H/L , X , Y) beschrieben werden, wovon die beiden Asymmetrieparameter vorab aus den geometrischen Parametern H , S und L berechnet wurden.

3 Methoden zur Strukturlösung

In den letzten Jahren sind eine Reihe von Übersichtsartikeln zum Thema *ab-initio*-Kristallstrukturbestimmung aus Röntgenpulverdaten erschienen, z.B. Poojary & Clearfield, 1997; Harris & Tremayne, 1996; Giacobazzo, 1996; Altomare *et al.*, 1995; Masciocchi, 1995; Clearfield, 1994; Cheetham, 1986, 1993; Rudolf, 1993; Cox, 1992; Cheetham & Wilkinson, 1991; Norlund Christensen, Lehmann & Nielsen, 1985, wobei die zur Zeit wohl umfassendste Darstellung von Harris & Tremayne (1996) gegeben wird. Weitere Artikel beziehen sich auf bestimmte Stoffgruppen der anorganischen bzw. metallorganischen Chemie unter Nennung und/oder Beschreibung der zur Strukturlösung aus Pulverdaten verwendeten Methoden (z.B. Organometallische Verbindungen: Masciocchi & Sironi, 1997; Dinnebier, 1999a; Metallhydride: Cerny, 1996; Metallorganophosphate: Poojary & Clearfield, 1996; Zeolithe: McCusker, 1991, 1993).

Die für die Kristallstrukturbestimmung aus Röntgenpulverdaten verwendeten Methoden lassen sich prinzipiell in zwei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe der hier „klassisch“ genannten Methoden ist seit langem aus der Einkristallstrukturanalyse bekannt und wurde in den letzten Jahren auf die besonderen Bedürfnisse der Strukturanalyse aus Pulverdaten angepaßt:

a) *Direkte Methoden*¹

Unter dem Begriff „Direkte Methoden“ versteht man statistische Methoden, mit denen versucht wird, die Phaseninformation direkt aus den gemessenen Intensitäten der Beugungsreflexe zu rekonstruieren (*Giacobazzo, 1996; Altomare *et al.*, 1995, 1998; Knudsen *et al.*, 1998; Corradi *et al.*, 1997; Cernik *et al.*, 1991; Lightfoot, *et al.*, 1992; Cabeza *et al.*, 1996; Sañé *et al.*, 1996; Weiss *et al.*, 1990; Jouanneaux, Fitch & Cockcroft, 1992; Christensen, Norby & Hanson, 1994; Ibberson & Prager, 1995; Delasplane *et al.*, 1993; Petit, Coquerel & Perez, 1993; Cheetham & Wilkinson, 1992; Vaughan *et al.*, 1999; Ehrenberg *et al.*, 1999).

b) *Patterson-Methode* (meist in Kombination mit der Differenz-Fourier-Analyse)

Bei der Patterson-Methode wird eine Fourier-Transformation mit den Betragsquadraten der Strukturfaktoren durchgeführt. Die Maxima der daraus gewonnenen Dichtekarte entsprechen interatomaren Vektoren innerhalb der

¹ In der angegebenen Literatur sind die Kristallstrukturbestimmungen der meisten bis 1999 in Fachzeitschriften publizierten molekularen Substanzen aus Pulverdaten enthalten. Die mit * gekennzeichneten Artikel sind überwiegend methodischer Natur bzw. beschreiben neue Computerprogramme.

Elementarzelle, die Höhe der Maxima ist proportional zur Streukraft der beteiligten Atome (Wilson & Wadsworth, 1990; Lightfoot., Glidewell & Bruce, 1992; Poojary, *et al.*, 1996a,b,c; Berg & Werner, 1977; Neels *et al.*, 1997a,b).

c) *Intuition*

Aufgrund von Ähnlichkeit mit vorhandenen Strukturen und unter Ausnutzung von chemischem Wissen lassen sich Strukturmodelle erstellen, die durch Simulation von Pulverbeugungsreflexen bzw. ganzer Pulverbeugungsdiagramme getestet werden können (Lightfoot, Metha, & Bruce, 1993; Seebach *et al.*, 1997; Masciocci *et al.*, 1996; Stephens *et al.*, 1991; Brückner, Destri & Porzio, 1995; Lelann & Bézar, 1993).

d) *Schweratom-Methode*

Die Schweratommethode nutzt die Tatsache aus, daß die Phasen der Beugungsreflexe zum großen Teil von den starken Streuern bestimmt werden. Wenn ein bestimmtes Verhältnis von starken zu schwachen Streuern vorliegt, kann die Kristallstruktur mit Kenntnis relativ weniger Phasen bestimmt werden. Diese Methode wird immer in Kombination mit anderen Strukturbestimmungsmethoden wie Direkten Methoden, der Patterson-Methode und/oder der Differenz-Fourier-Analyse angewendet.

e) *Differenz-Fourier-Analyse*

Sobald mehr als etwa 50% der Kristallstruktur korrekt bestimmt worden sind, läßt sich der Rest der Struktur oft iterativ lösen, indem man die Maxima in der Differenzelektronendichtekarte Atomen zuordnet, die dann wieder in den Verfeinerungsprozeß eingebracht werden. Dieses Verfahren wird typischerweise mit anderen Methoden, wie Direkten Methoden oder der Patterson-Methode, kombiniert.

Ein Kennzeichen der konventionellen Strukturlösungsmethoden ist, daß sie meist im reziproken Raum arbeiten und auf einer präzisen Bestimmung möglichst vieler Einzelintensitäten beruhen. Die starken Reflexüberlappungen in einem Pulverdiagramm begrenzen demzufolge die Komplexität der Strukturen, die erfolgreich mit diesen Methoden gelöst werden können. Auswege sind der Einsatz von Synchrotronstrahlung (Kapitel 2.3) und die Entwicklung von Methoden, um die Extrahierung von Reflexintensitäten zu verbessern. Verschiedentlich werden auch iterative Algorithmen eingesetzt, bei denen bereits gewonnene Strukturinformation verwendet wird, um eine bessere Aufteilung der Reflexintensitäten zu erreichen, mit der dann wieder mehr Strukturinformation gewonnen werden kann (z.B. Estermann, McCusker & Bärlocher, 1992). Die bisher komplexeste Struktur, die aus Direkten Methoden ohne vorherige Kenntnis der Molekülstruktur gelöst werden konnte, ist Fluorescein-Diazetat mit 31 Nicht-Wasserstoff-Atomen in der asymmetrischen Einheit (Knudsen *et al.*, 1998). Die Strukturlösung mit Direkten Methoden war nur möglich, da aus dem hochaufgelösten Synchrotron-Pulverdiagramm über 500 statistisch unabhängige Intensitä-

ten extrahiert werden konnten. Normalerweise ist die Zahl der linear unabhängigen Beobachtungen im Vergleich zu der Anzahl der zu bestimmenden Strukturparameter jedoch viel kleiner.

Bei der zweiten Gruppe von Methoden zur Lösung von Kristallstrukturen handelt es sich um Verfahren, die speziell für Röntgenpulverdaten entwickelt wurden:

a) *Patterson-Such-Methode*

Molekülfragmente bekannter Geometrie ergeben einen bestimmten Satz von interatomaren Vektoren. Demzufolge kann man diesen Satz von Vektoren solange rotieren und translatieren, bis er mit der Patterson-Dichtekarte zur Deckung kommt. (*Rius & Miravittles, 1987, 1988; Amigó *et al.*, 1993; Cirujeda *et al.*, 1995)

b) *Grid-Search im Kristall-Raum*

Bei einem Grid-Search werden die Freiheitsgrade von Molekülfragmenten in der Elementarzelle (Translation, Rotation, Torsion etc.) systematisch variiert. Als Kriterium für die Güte der dadurch erhaltenen Struktur wird die Summe der Differenzen zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten bzw. Pulverbeugungsdiagrammen verwendet (R-Faktor), die es zu minimieren gilt. Die Freiheitsgrade eines Grid-Search können unter Ausnutzung von chemischem Wissen (z.B. Minimaldistanz zwischen Nachbarmolekülen, minimale bzw. maximale Torsionswinkel, Kettenlänge etc.) eingeschränkt werden. (Chernyshev & Schenk, 1998; Masciocchi *et al.*, 1993; 1994a,b; Barnes *et al.*, 1997; Bendele *et al.*, 1998; Reck, Kretschmer & Kutschabsky, 1988; Dinnebier *et al.*, 1995)

c) *Distance-Least-Squares (DLS)*

In Gerüststrukturen gibt es meist wohldefinierte Baueinheiten (z.B. SiO₄-Tetraeder). Das Wissen um die möglichen Bindungsabstände und Winkel kann man zur Strukturfindung verwenden. (Meier & Villinger, 1969).

d) *Methode der maximalen Entropie (MEM) und Likelihood Ranking*

Mit Hilfe der Methode der maximalen Entropie (MEM) lassen sich qualitativ hochwertige Elektronendichtekarten erstellen und in bestimmten Fällen Phasen direkt bestimmen. Ausgehend von einer Startstruktur, bei der die Elektronendichte gleichmäßig über die Elementarzelle verteilt ist, wird im Zuge der Strukturbestimmung die Gleichverteilung Stück für Stück zurückgenommen. Likelihood Ranking bezieht sich auf die Art des Wachstums eines „Phasenbaumes“, mit dessen Hilfe die wahrscheinlichsten Phasen von Beugungsreflexen bestimmt werden (*Gilmore, 1996; Shankland & Gilmore, 1993; Tremayne, *et al.*, 1993; Lightfoot *et al.*, 1993; Dinnebier *et al.*, 1999c; Nishibori *et al.*, 1998).

e) *Monte-Carlo-Methoden und Simulated-Annealing*

Das Prinzip entspricht dem des Grid-Search, allerdings baut jede Bewegung des Modells auf der vorhergehenden Bewegung auf. Die Veränderungen sind dabei innerhalb gewisser Grenzwerte zufällig. Die verschiedenen Algorithmen unterscheiden sich in der Akzeptanz von Modellveränderungen. Beim sogenannten Simulated-Annealing werden auch Bewegungen, die eine „Verschlechterung“ des R-Faktors bewirken, mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit akzeptiert, die im Laufe der Strukturfindung sukzessive verringert wird. Dadurch können lokale Minima übersprungen werden (siehe auch Kapitel 6.2) (*Newsam, Deem & Freeman, 1992; *Andreev & Bruce, 1998; David, Shankland & Shankland, 1998; Andreev, MacGlashan & Bruce, 1997; Solovyov & Kirik, 1993; Andreev, Lightfoot & Bruce, 1997; Harris, Kariuki & Tremayne, 1998; Harris *et al.*, 1994; Tremayne, Kariuki & Harris, 1996a,b, 1997; Tremayne *et al.*, 1997; Kaduk, 1998; Pagola *et al.*, 2000; MacGlashan, Andreev & Bruce, 1999; *Engel *et al.*, 1999; Bell *et al.*, 1999; Tremayne *et al.*, 1999; Andreev & Bruce, 1998; Dinnebier *et al.*, 2000a,b,c).

f) *Gitterenergie-Minimierung (Molecular Modelling)*

Die Summe der elektrostatischen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Molekülen wird entweder zusätzlich zur oder unabhängig von der Information des Pulverbeugungsdiagramms minimiert. Die kann, ausgehend von zufälligen Startpackungen der Moleküle, durch eine dem Grid-Search verwandte Technik und/oder durch die Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt werden (Hammond *et al.*, 1996; Fitch & Jobic, 1993; Louër *et al.*, 1995; Schmidt & Dinnebier, 1999a,b; van Langevelde *et al.*, 1999; *Putz, Schön & Jansen, 1999).

g) *Differenz-Patterson-Methode mit Hilfe der anomalen Dispersion*

Die Änderung der Streukraft in der Nähe einer Absorptionskante bewirkt Höhenänderungen der Maxima von Patterson-Dichtekarten, so daß man aus der Differenz Rückschlüsse auf die Phasen der Strukturfaktoren und damit auf die Art und Lage der beteiligten Atome schließen kann (Burger, Prandl & Doyle, 1997).

h) *Partielle Rietveld-Verfeinerung*

Wenn eine Rietveld-Strukturverfeinerung mit einem unvollständigen Strukturmodell durchgeführt wird, spricht man von einer partiellen Rietveld-Verfeinerung. In bestimmten Fällen läßt sich die Struktur dann mit Hilfe der Differenz-Fourier Analyse vervollständigen.

i) *Genetische Algorithmen*

Das Prinzip der Genetischen Algorithmen basiert auf denen des Monte-Carlo-Verfahrens, wobei die Veränderungen des Strukturmodells nach Prinzipien erfolgt, die aus der Vererbungslehre stammen. Veränderte Modelle, die „überlebt“ haben, werden gekreuzt und mutiert und formen weitere „Popula-

tionen“, deren Mitglieder einem Test unterzogen werden, der die „Schwachen“ aussortiert. (*Shankland, David & Csoka, 1997; *Harris, Johnston & Kariuki, 1998; Kariuki *et al.*, 1999)

j) *Periodic Nodal Surface (Structure-Envelope)*

Einige wenige Pulverbeugungsreflexe bei niedrigen Beugungswinkeln, deren Phasen bekannt sein müssen, reichen aus, um die Elementarzelle in Regionen hoher und niedriger Elektronendichte aufzuteilen. Diese Information kann als geometrische Einschränkung in einem Grid-Search verwendet werden (*Brenner, McCusker & Bäerlocher, 1997).

k) *Textur-Methode*

Eine Möglichkeit, den Informationsverlust durch überlappende Beugungsreflexe bei Pulverbeugungsaufnahmen auszugleichen, ist die Rekonstruktion einzelner Beugungsreflexintensitäten durch Aufnahme kompletter Pulverbeugungsdiagramme einer stark texturierten Probe unter verschiedenen Tiltwinkeln mit Synchrotronstrahlung. Die vorab benötigte Orientierung der Kristallite wird dabei über die Vermessung der Polfiguren von einzelnen Beugungsreflexen bestimmt. Aufgrund des hohen experimentellen Aufwandes wird diese Methode allerdings nur in Einzelfällen eingesetzt werden (*Wessels, Baerlocher & McCusker, 1999).

l) *Pseudo-Atom-Methode*

Bei der Pseudo-Atom-Methode werden mehr oder weniger zyklische Molekülfragmente durch eine Summe von Kugelschalenformfaktoren ersetzt. Mit Hilfe der Grid-Search-Technik bzw. der Rietveld-Verfeinerung lassen sich dann die Molekülschwerpunkte bestimmen. Die Orientierung der Fragmente kann dann nach Rücksubstitution per Grid-Search gefunden werden. Auf diese Weise kann die Anzahl der Freiheitsgrade am Beginn einer Strukturbestimmung drastisch reduziert werden (Dinnebier *et al.*, 1997b, 1998; Kapitel 5.2).

Einige dieser Methoden, wie die MEM, die Texturmethode, die Periodic Nodal Surfaces, die Differenz-Patterson- sowie die Patterson-Suchmethode beruhen zwar auf einer Bestimmung von *einzelnen* Intensitäten von Beugungsreflexen, sind aber toleranter, was die erforderliche Genauigkeit der Intensitätsbestimmung anbelangt. Die anderen Methoden verfolgen dagegen eine alternative Philosophie. Das Strukturmodell wird unabhängig von den Pulverbeugungsdaten postuliert. Aus dem Strukturmodell werden entweder einzelne Intensitäten oder das ganze Pulverbeugungsdiagramm errechnet, das mit den gemessenen Daten verglichen wird. Die Komplexität einer Struktur definiert sich bei diesen Methoden nicht mehr über die Anzahl der Atome in der asymmetrischen Einheit, sondern über die Anzahl der Freiheitsgrade. Voraussetzung ist dabei jedoch die Kenntnis der Molekülstruktur und ihrer Freiheitsgrade, was aber bei den meisten molekularen Verbindungen gegeben ist. Zu den komplexesten aus Pulverdaten

gelösten molekularen Strukturen gehören die des Pigments Yellow 12 mit 44 Nicht-Wasserstoff-Atomen in der asymmetrischen Einheit und 12 Freiheitsgraden (Schmidt & Dinnebier, 1999b; Kapitel 8.2), die des $C_{60}Br_{24}(Br_2)_2$ mit ebenfalls 44 Nicht-Wasserstoff-Atomen in der asymmetrischen Einheit und 11 Freiheitsgraden (Dinnebier *et al.*, 1995; Kapitel 7.1), und die von Poly(Ethylen Oxid) $_3 \cdot LiN(SO_2CF_3)_2$ mit 37 Nicht-Wasserstoff-Atomen in der asymmetrischen Einheit und 24 Freiheitsgraden (Andreev, Lightfoot & Bruce, 1997). Eine nach verschiedenen Kriterien sortierte Aufstellung der meisten aus Pulverdaten gelösten Kristallstrukturen findet sich auf dem World Wide Web (LeBail, 1998).

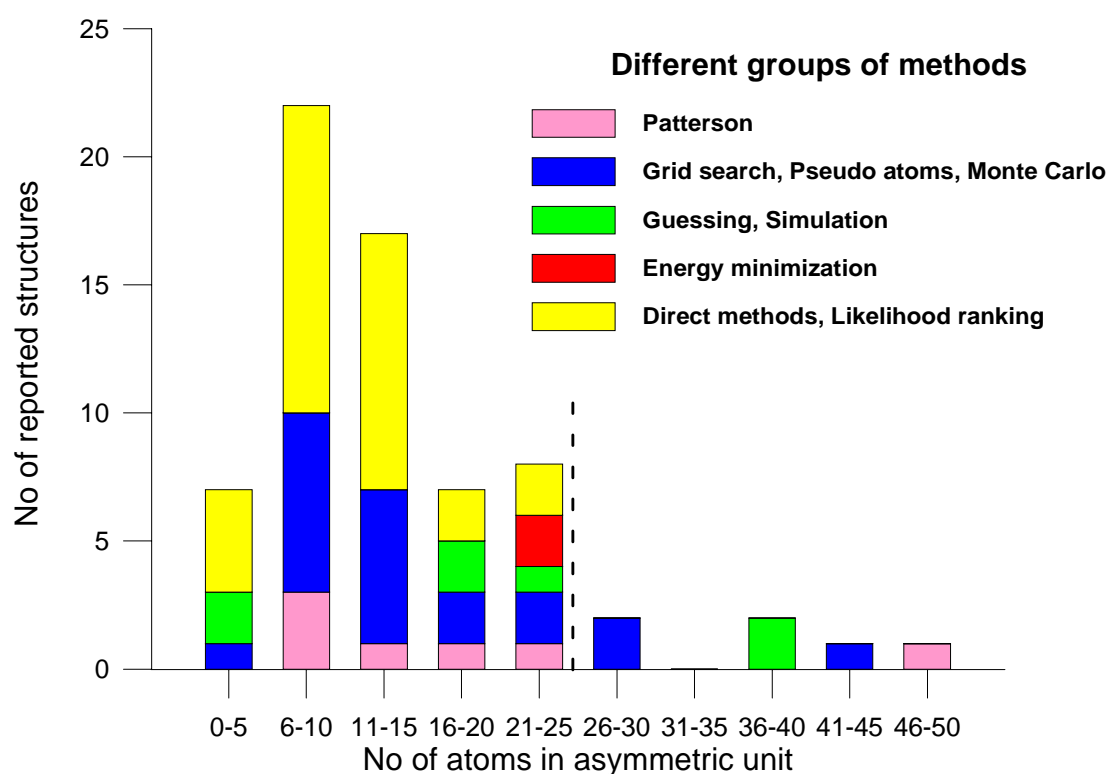


Bild 3.1: Verteilung der Verwendung von Strukturlösungsalgorithmen von molekularen Verbindungen aus Röntgenpulverdaten in Abhängigkeit der Komplexität der mit ihnen gelösten Kristallstrukturen. Ähnliche Methoden sind zu Gruppen zusammengefaßt (Stand Mai, 1997).

Auch wenn erst relativ wenige Molekülstrukturen aus Pulvern gelöst wurden, so erlaubt ein Blick auf die Verteilung der verwendeten Lösungsalgorithmen eine Beurteilung ihrer Verwendung und Leistungsfähigkeit. Von ihrem Ansatz her ähnliche Methoden wurden dabei zu Gruppen zusammengefaßt (Bild 3.1). Nach wie vor dominieren die konventionellen, von der Einkristallstrukturanalyse bekannten Strukturlösungsalgorithmen auch bei den Strukturbestimmungen aus Pulverdaten. Allerdings ist ihr Einsatz auf relativ einfache Molekülstrukturen (max. 20-25 Nicht-Wasserstoff-Atome in der asymmetrischen Einheit) beschränkt. Es ist wahrscheinlich, daß speziell die Direkten Methoden auch in der

Zukunft das am meisten verwendete Verfahren zur Lösung der Kristallstruktur kleiner Molekülverbindungen sein werden. Das liegt zum einen an der Verfügbarkeit guter Computerprogramme, zum anderen daran, daß *a priori* keine Annahmen über die Konnektivität der Atome gemacht werden müssen. Moderne Strukturlösungsverfahren, die speziell für die Kristallstrukturbestimmung aus Pulverdaten entwickelt wurden, verwenden allesamt strukturechemische Information und wurden bereits bei größeren Kristallstrukturen mit mehr als 25 Atomen in der asymmetrischen Einheit erfolgreich eingesetzt.

Die Frage nach der vielversprechendsten Methode läßt sich nicht pauschal beantworten, doch der Trend geht in Richtung einer Reduzierung von Freiheitsgraden am Beginn der Strukturlösung, verstärkter Einbeziehung chemischer Information in den Strukturlösungsprozeß, Energieminimierung und „intelligenter“ Direkt-Raum-Methoden (z.B. Simulated-Annealing bzw. Genetische Algorithmen). Es ist zu erwarten, daß, sobald entsprechende Computerprogramme *frei* zur Verfügung stehen, eine Kombination der Methode des Simulated-Annealing mit der Pseudo-Atom-Methode eine wichtige Rolle bei der Strukturaufklärung molekularer Substanzen aus Röntgenpulverdaten spielen wird. Bereits heute können mit den einzelnen Methoden Kristallstrukturen mit bis zu 20 Freiheitsgraden bestimmt werden. Mit dieser Kombination könnte man Kristallstrukturen mit mehreren flexiblen Molekülen in der asymmetrischen Einheit lösen, indem man zuerst die Schwerpunkte der Moleküle mit Hilfe der Pseudo-Atome und danach die Molekülorientierungen und die intramolekularen Freiheitsgrade mit der Methode des Simulated-Annealing bestimmt.

4 Precursor in der Organoalkalichemie

Die in diesem Kapitel zusammengefaßten wissenschaftlichen Ergebnisse basieren auf folgenden Publikationen:

- Dinnebier, R. E., Behrens, U. & Olbrich, F. (1997) Solid State Structures of Cyclopentadienyllithium, -sodium, and potassium. Determination by High Resolution Powder Diffraction. *Organometallics* 16, 3855-3858.
- Dinnebier, R. E., Olbrich, F., Van Smaalen, S. & Stephens, P. W. (1997) *Ab Initio* Structure Determination of two Polymorphs of Cyclopentadienylrubidium in a Single Powder Pattern. *Acta Cryst. B53*, 153-158.
- Dinnebier, R. E., Olbrich, F. & Bendele, G. M. (1997) Cyclopentadienylcesium by High Resolution X-ray Powder Diffraction. *Acta Cryst. C53*, 699-701.
- Dinnebier, R. E., Olbrich, F., Schneider, M., Van Smaalen, S & Behrens, U. (1999) Disorder by High Resolution Powder Diffraction: The Structure of Pentamethylcyclopentadienyllithium. *Acta Cryst. B55*, 1999, 35-44.
- Dinnebier, R. E., Behrens, U. & Olbrich, F. (1998) Lewis Base-Free Phenyllithium: Determination of the Solid State Structure by Synchrotron Powder Diffraction. *J. Am. Chem. Soc.* 120(7), 1430-1433.
- Dinnebier, R. E., Neander, S., Behrens, U. & Olbrich, F. (1999). Solid State Structures of Base-Free Indenyllithium and Fluorenylsodium. *Organometallics* 18, 2915-2918.

Vorstufen-Verbindungen, sogenannte Precursor, spielen in der organometallischen Chemie bei der Herstellung komplexer Verbindungen in Forschung und Industrie eine wichtige Rolle. Die am häufigsten eingesetzten Precursor sind Lewis-basenfremie Alkaliorganyle wie $[\text{LiMe}]_4$, $[\text{LiEt}]_4$, LiCp , NaCp , LiCp^* ($\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), $[\text{Li}^n\text{Bu}]_6$, $[\text{Li}^t\text{Bu}]_4$, LiPh , LiIn und NaFl . In nichtkoordinierenden Lösungsmitteln sind sie praktisch unlöslich, was die Züchtung von basenfreien Einkristallen geeigneter Größe extrem erschwert. Speziell die Lithiumorganyle gehören zu den am intensivsten untersuchten Verbindungen in der Organometallchemie der Hauptgruppenelemente (Weiß, 1993). Die Kristallstrukturen und Bindungsverhältnisse einiger dieser Verbindungen wurden mit Hilfe quantenmechanischer *ab initio*-Rechnungen vorhergesagt. Eine experimentelle Überprüfung scheiterte bislang jedoch aus Mangel an geeigneten Einkristallen. Aus diesem Grund wurden die Kristallstrukturen einer Reihe von Alkaliorganylen aus Röntgenpulverdaten bestimmt.

4.1 Die Biegung der Cp-Gruppen bei den Alkalimetallcyclopentadieniden

Das Cyclopentadienyl-Anion $C_5H_5^-$ (Cp) kann mit praktisch allen metallischen Elementen Verbindungen bilden. Insbesondere die Verbindungen ACp mit $A = Li, Na,$ oder K werden seit Anfang des 20sten Jahrhunderts in der synthetischen organometallischen Chemie als Precursor verwendet. Während klassische Metallocene mit zweiwertigen Metall-Kationen Sandwich-Verbindungen der Form MCp_2 bilden, enthalten die Alkali-Cp's nur ein Cp. Einzelne Moleküle sind aber extrem instabil und können nur existieren, wenn die Metallseite von einer Lewis-Base komplexiert wird. Aus Stabilitätsgründen formen deshalb die Alkali-Cp's im Festkörper vorzugsweise polymere Ketten der Form $[ACp]_\infty$, von denen bislang keine Einkristalle gezüchtet werden konnten.

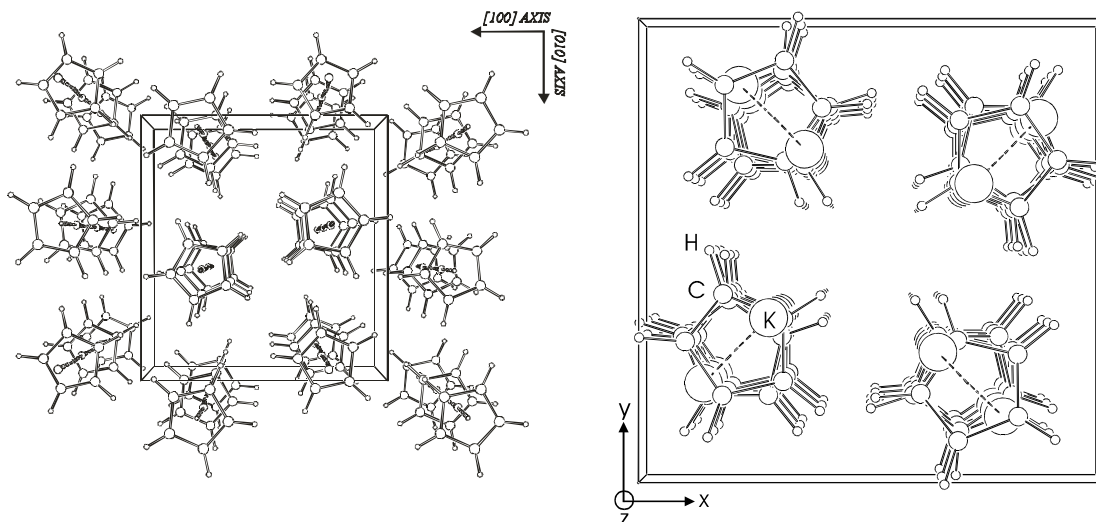


Bild 4.1: Packungsdiagramme von $LiCp$ in Raumgruppe $Pnam$ (links) und KCp in Raumgruppe $P\bar{4}_2/c$ (rechts) in perspektivischer Ansicht entlang der Kettenachse (aus Dinnebier, Behrens & Olbrich, 1997).

Die Kristallstrukturen von $LiCp$ und KCp konnten mit Hilfe Direkter Methoden und der Differenz-Fourier-Analyse gelöst werden (Bild 4.1). Aufgrund der Ähnlichkeit der Gitterparameter von $LiCp$ und $NaCp$ konnte die Kristallstruktur von $NaCp$ durch Simulation des Pulverdiagramms auf Basis der $LiCp$ Struktur bestimmt werden (Dinnebier, Behrens & Olbrich, 1997). $LiCp$ und $NaCp$ bilden unendliche polymere Ketten in Richtung der kurzen c -Achsen (sogenannte Perlenschnüre). Die Metallatome sind dabei linear von zwei pentahapto-gebundenen koplanaren Cp-Ringen koordiniert. Auffällig ist der große anisotrope scheibenförmige Temperaturfaktor der beiden Alkaliatome in der Ebene senkrecht zur Kettenrichtung, der auf eine Fehlordnung der Alkaliatome hindeutet.

Die Kristallstruktur von KCp unterscheidet sich von denen der beiden leichteren Alkalimetalle durch die Zickzack-Form der polymeren Ketten, wobei der Winkel zwischen drei aufeinanderfolgenden Kaliumionen 138° beträgt (Bild 4.2). Die gebogenen Ketten bewirken eine Vergrößerung der Koordinationssphäre um das Kalium-Ion, das infolgedessen auch zwei $\eta^2(\text{C,C})$ Wechselwirkungen zu zwei benachbarten Ketten ausbildet. Daraus resultiert ein verzerrtes Tetraeder als Koordinationspolyeder des Kalium-Ions.

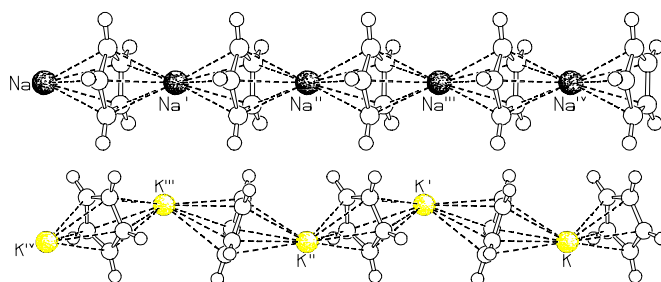


Bild 4.2: Einzelne Ketten aus der Kristallstruktur von NaCp (oben) und KCp (unten) (aus Dinnebier, Behrens & Olbrich, 1997).

Ein ungewöhnlicher Fall war die Strukturlösung des RbCp. Wie sich herausstellte, enthielt das Pulverdiagramm von RbCp die Information von zwei polymorphen Phasen, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Halbwertsbreitenverteilung (Bild 4.3) eindeutig getrennt werden konnten (Dinnebier *et al.*, 1997a).

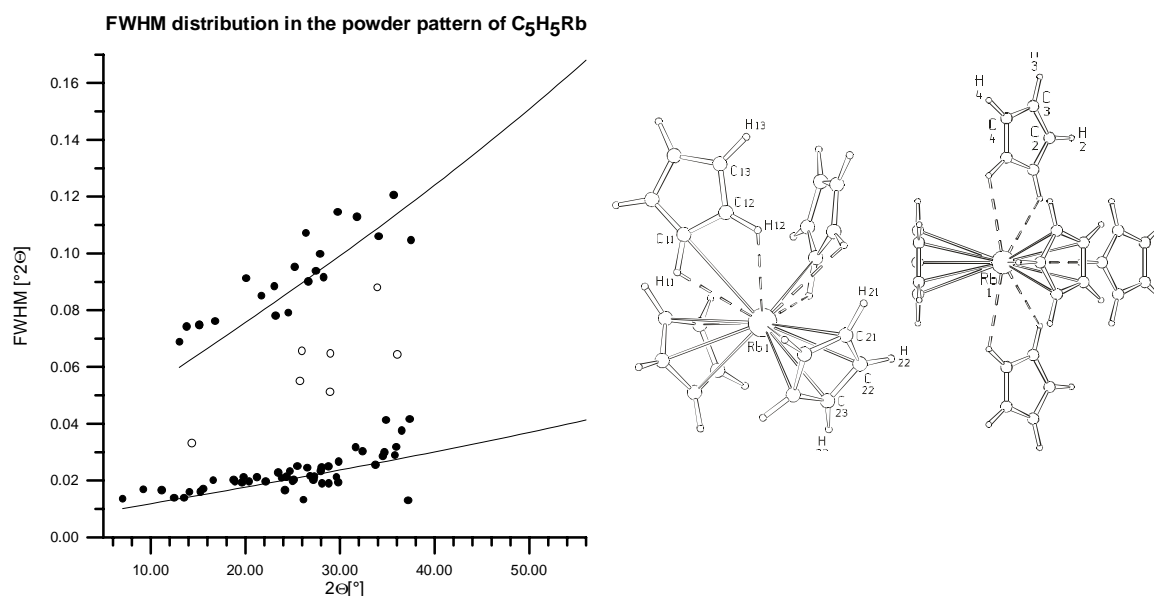


Fig. 4.3: Halbwertsbreitenverteilung der Beugungsreflexe im Pulverdiagramm von RbCp (links). Die beiden polymorphen Phasen in $Pnma$ and $Pbcm$ sind eindeutig an ihrer unterschiedlichen Halbwertsbreite erkennbar. Offene Kreise entstammen Peakfits von sich stark überlagernden Reflexen. Koordinationssphären der Rubidium-Atome in den zwei polymorphen Phasen von RbCp (rechts) (aus Dinnebier *et al.*, 1997a).

Die Strukturen beider Phasen von RbCp zeigen, ähnlich wie bei KCp, polymere Zickzack-Ketten (gebogene Polydecker-Sandwich-Strukturen). Die Phase (I) enthält dabei eine einzelne Kette entlang der kristallographischen b -Achse, während Phase (II) zwei ähnliche, aber kristallographisch unabhängige Kettenstränge, die zueinander senkrecht liegen, entlang der a - und der c -Achse enthält, was zu einer komplexen Koordinationssphäre um die Rubidium-Atome führt (Bild 4.3). Energetisch gesehen ist die einkettige Phase etwas stabiler. Zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführte temperaturabhängige Pulvermessungen belegen, daß sich bei etwa 100°C die zweikettige Phase vollständig und irreversibel in die einkettige Phase umwandelt.

Die Kristallstruktur von CsCp ist isostrukturell zur einkettigen Phase von RbCp, so daß die Atomkoordinaten direkt mit Hilfe der Rietveld-Methode verfeinert werden konnten (Dinnebier, Olbrich & Bendele, 1998).

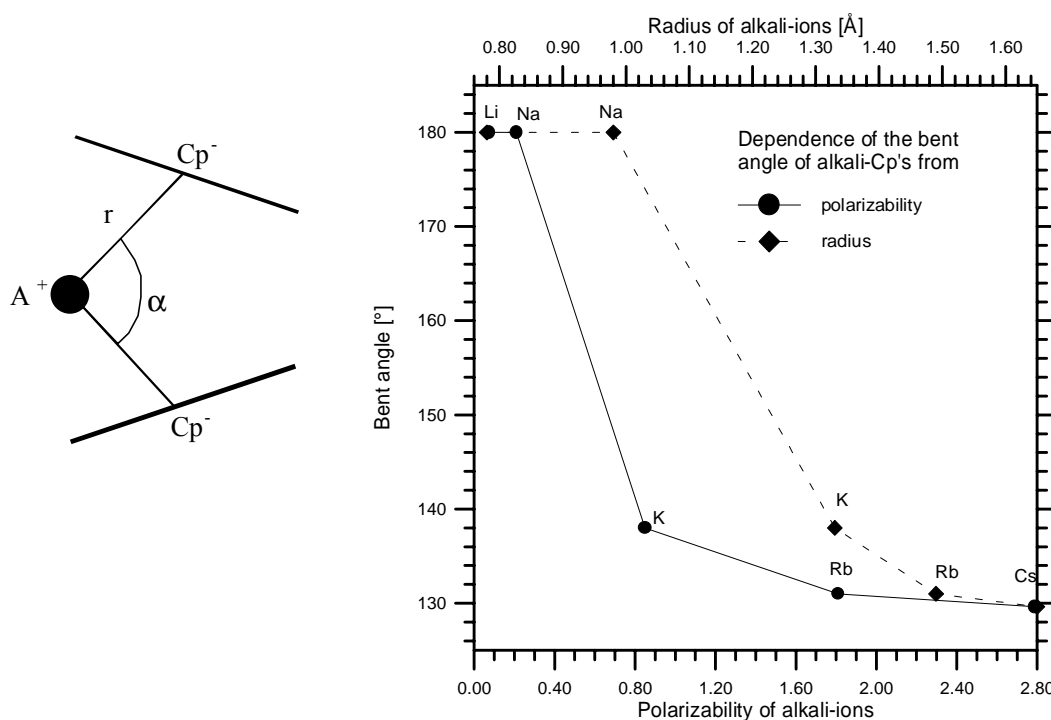


Bild 4.4: Schemazeichnung zum Verständnis des Biegewinkels der Alkali-Cp's (links) und dessen Abhängigkeit von Polarisierbarkeit und Radius des Kations (rechts).

Um die Bindungsverhältnisse in Metallocenen verstehen zu können, muß man sich mit der Frage beschäftigen, warum der Winkel M-Cp-M (M= Metall) bei einigen Verbindungen von 180° abweicht, warum also die Moleküle oder Ketten gebogen sind? Eine Reihe theoretische Arbeiten zu diesem Thema wurden bisher publiziert (Referenzen in Dinnebier *et al.*, 1997a). Die Tatsache, daß die Kristallstrukturen aller basenfreien Cp-Strukturen einer Spalte des Periodensystems bestimmt werden konnten, erlaubt zum erstenmal eine systematische

Studie der Abhängigkeit des Biegewinkels der Ketten von Eigenschaften wie Kationenradius und Polarisierbarkeit etc. (Bild 4.4). Das Fehlen von Solvat-Molekülen schließt dabei automatisch deren starken sterischen Einfluß auf den Biegewinkel aus.

Aufgrund der Tatsache, daß die gebogene Konformation auch bei MCp_2 Molekülen in der Gasphase gefunden wurde, läßt den Schluß zu, daß es sich bei der Biegung um eine bindungsspezifische Eigenschaft handelt und nicht sterische Gründe dafür verantwortlich zu machen sind. Allerdings beeinflussen Kristallpackungskräfte die Molekülkonformation, da die Biegewinkel in der Gasphase deutlich kleiner als im Festkörper sind (Hanusa, 1993). Verschiedene Modelle wurden bisher entwickelt, um das Biegeverhalten der Moleküle zu erklären. Eine hohe Polarisierbarkeit (Guido & Gigli 1976) und die Beteiligung von d-Orbitalen (Hayes, 1966; Hassett & Marsden, 1990) favorisieren beide eine gebogene Konformation. So induzieren beispielsweise die negative geladenen Cp-Ringe einen Dipol in dem stark polarisierbaren Rubidium-Kation. Die Bedeutung beider Effekte nimmt mit der Ordnungszahl des Kations zu (Hanusa, 1993). Dies gilt auch für die Reihe der Alkali-Cp's, wie man an Bild 4.4 erkennen kann. Alternative Arbeiten führen die Biegung auf die Anziehungskräfte zwischen den Liganden zurück (Hollis, Burdett & Bosnich, 1993; Timofeeva, Lii & Allinger 1995). So berechnen beispielsweise Hollis, Burdett & Bosnich (1993) einen kürzesten C-C-Abstand zwischen benachbarten Cp-Ringen von Erdalkali- und Lanthaniden-Cp's von $3.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$, was dem doppelten Van-der-Waals-Radius von Kohlenstoff entspricht. Die betreffenden Abstände in den Alkali-Cp's liegen mit mindestens 4.1 \AA deutlich über der Kontaktdistanz, was die Cp-Cp-Van-der-Waals-Anziehung als Grund für die Biegekonformation in den Alkali-Metalloccen ausschließen dürfte. Das gleiche Argument gilt für den Einfluß der Born'schen Abstoßung auf den Biegewinkel. Wie oben bereits erwähnt, beeinflussen Packungskräfte die Konfiguration um die Metallatome. So schafft eine stärkere Biegung der Ketten Platz für eine höhere Koordination der Metallatome.

4.2 Rotationsfehlordnung in Pentamethylcyclopentadienyllithium

Lewis-basenfrees Pentamethylcyclopentadienyllithium (LiCp^*) wird für die Herstellung jeglicher Art Metallkomplexe mit Cp^* verwendet. Trotz der Verbreitung dieser Substanz konnten bis heute weder die Kristallstruktur von LiCp^* noch von einem seiner Lewis-Basenaddukte aus Mangel an Einkristallen bestimmt werden.

Die Indizierung der Pulveraufnahme von LiCp^* führte zu einer hochsymmetrischen rhomboedrischen Elementarzelle mit den möglichen Raumgruppen $R3$, $R\bar{3}$, $R32$, $R3m$, und $R\bar{3}m$, die allesamt eine höhere Symmetrie aufwiesen, als es die Molekülsymmetrie zuläßt, was auf Fehlordnung hindeutete. Nach Aus-

schluß der Möglichkeit einer C-zentrierten 3-fachen orthorhombischen Überstruktur, blieb aufgrund von Packungsüberlegungen nur eine 3-fache Fehlordnung der Cp*-Ringe übrig. Jegliche Versuche, die Struktur mit Hilfe von Direkten Methoden zu lösen, scheiterten wegen der starken systematischen Reflexüberlagerungen und der Reduzierung der lokalen Elektronendichte aufgrund der starken Fehlordnung. Die 3-fache Fehlordnung konnte zwar mit Hilfe der Rigid-Body-Rietveld-Verfeinerung in Raumgruppe $R3$ modelliert werden, allerdings ließen sich weder die Bindungslängen verfeinern noch die genaue Art und Symmetrie der Fehlordnung in letzter Konsequenz bestimmen.

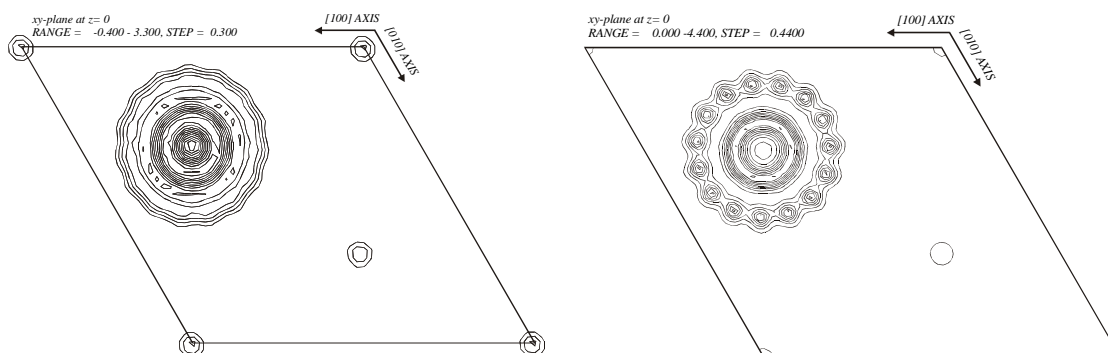


Bild 4.5: Elektronendichtekarte von LiCp* in der Ebene $z=0$ unter Verwendung der berechneten Strukturfaktoren der besten Rietveld-Verfeinerung in Raumgruppe $R3$. Als Analysemethode wurden die *Fouriersynthese* (links) und die *Methode der maximalen Entropie mit 157 G und 0 F Constraints* (rechts) verwendet (aus Dinnebier *et al.*, 1999c).

Eine Fourier-Analyse mit den berechneten Strukturfaktoren in der Molekülebene des Cp*-Ringes zeigte, bedingt durch die Abbrucheffekte der Fourier-Reihe, eine verschmierte Elektronendichte ohne Maxima an den Atompositionen (Bild 4.5). Bei Anwendung der Maximum-Entropie-Methode (MEM) auf den gleichen Datensatz, wurden in der zugehörigen Elektronendichtekarte sofort alle Atompositionen sichtbar (Bild 4.5). Für die Analyse der Elektronendichte von LiCp* mit Hilfe der MEM wurde das Programmpaket MEED von Kumazawa *et al.*, (1993) verwendet.

Die Frage, die sich nun stellte, war, inwieweit man unter Verwendung der beobachteten Strukturfaktoren Informationen über den genauen Typ der Fehlordnung bekommen konnte. Eine MEM-Rechnung (Bild 4.6), die von einer gleichverteilten Elektronendichte als Startdichte ausging, war zwar in der Lage, das Cp*-Molekül zu lokalisieren und das Vorliegen einer Fehlordnung zu erkennen, endete aber in einem lokalen Minimum (Bild 4.7). Erst die Verwendung einer Startelektronendichte, die mit Hilfe der berechneten Strukturfaktoren einer Rietveld-Verfeinerung erhalten wurde, ermöglichte es, das Vorliegen einer Fehlordnung zu verifizieren und dessen genaue Natur zu bestimmen (Bild 4.7). Mit Hilfe der MEM konnte auch das Vorliegen zusätzlicher Spiegelebenen bestätigt wer-

den, und damit $R3m$ als korrekte Raumgruppe bestimmt werden. Das Modell der Fehlordnung ist in Bild 4.8 dargestellt.

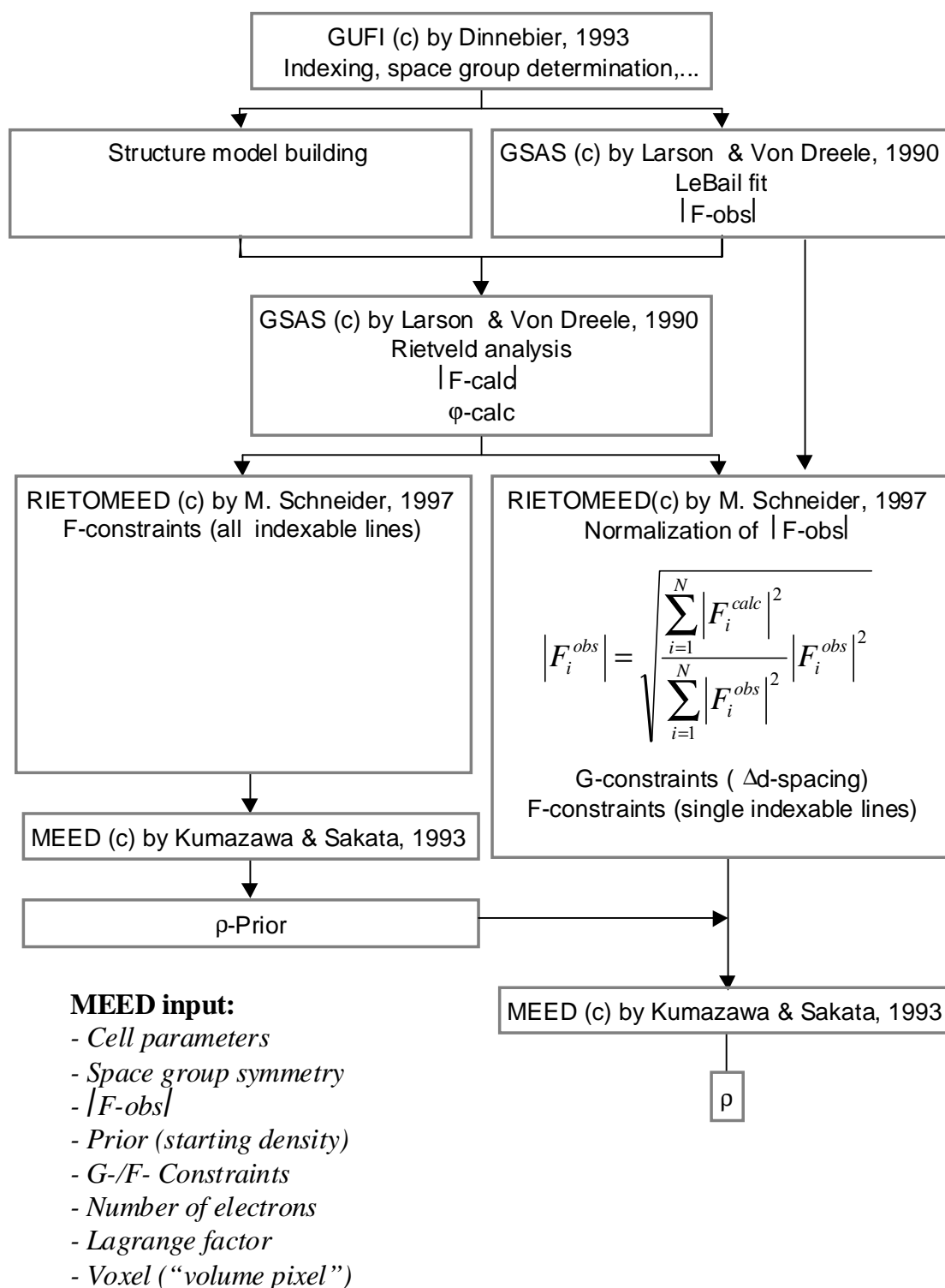


Bild 4.6: Ablauf einer MEM Elektronendichtenberechnung aus Röntgenbeugungsdaten an Pulvern unter Verwendung des MEED Programms.

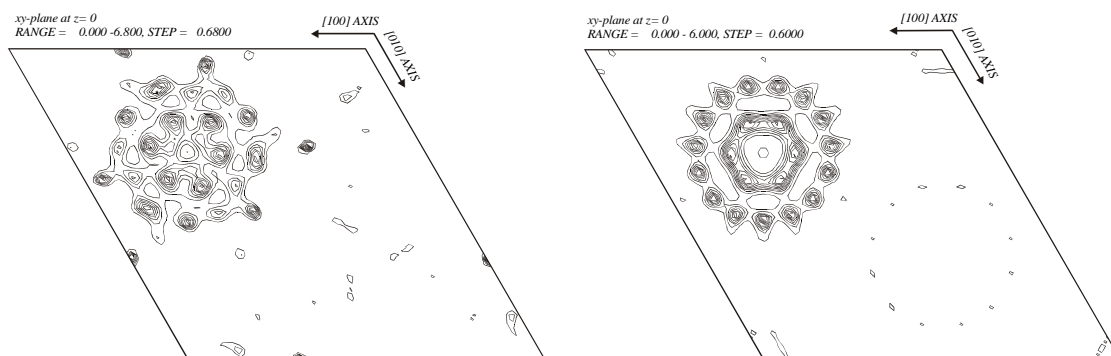


Bild 4.7: Elektronendichte von LiCp^* in der Ebene $z=0$ nach einer MEM-Berechnung unter Verwendung von Reflexintensitäten aus einem LeBail-Fit und den Phasen aller nicht-überlappenden Reflexe aus einem Rietveld-Fit (24 F und 60 G Constraints). Start der MEM-Rechnung von einer Gleichverteilung der Elektronendichte (links). Start der MEM-Rechnung von der Elektronendichte aus Bild 4.5, die aus den berechneten Struktur Faktoren einer Rietveld-Verfeinerung gewonnen wurde (rechts) (aus Dinnebier et al., 1999c).

Wie man unschwer erkennen kann, weicht die perlenartige Form der äußeren Maxima der Elektronendichte deutlich von einer Kugelgestalt wie in Bild 4.5 ab, was auf einen anharmonischen Anteil und eine translative Komponente der Fehlordnung schließen läßt. Dies erklärt auch, warum die Rietveld-Verfeinerung, die mit mehr oder weniger starren Molekülmodellen und reiner Orientierungsunordnung auskommen mußte, die Struktur nicht zufriedenstellend beschreiben konnte.

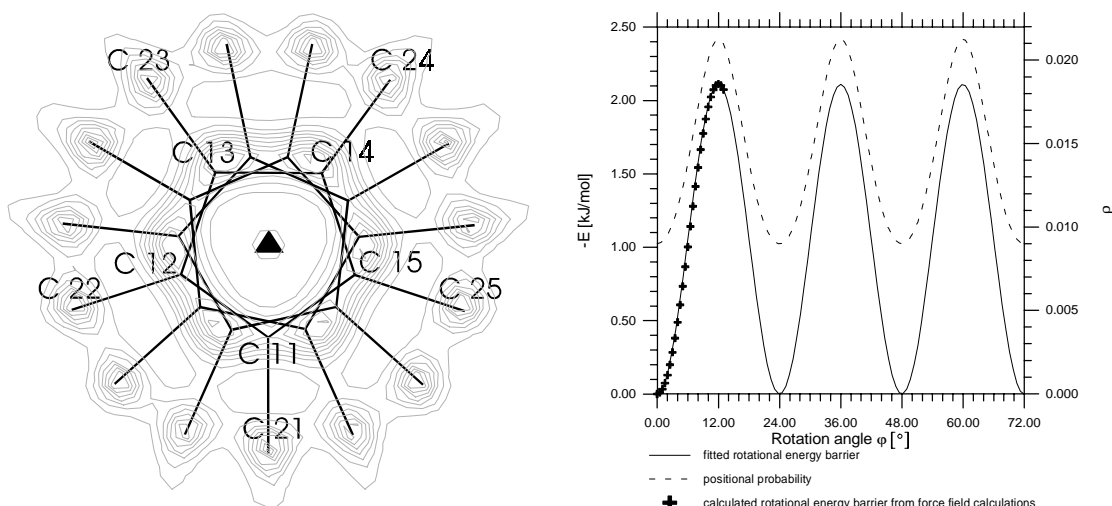


Bild 4.8: Modell der Fehlordnung des Cp^* Moleküls in LiCp^* mit untergelegter MEM Elektronendichte aus Bild 4.6 (links). Errechnete (+) und gefittete Barriere der Rotationsenergie der Cp^* -Ringe (durchgezogene Linie) sowie daraus errechnete Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Methylgruppen (gestrichelte Linie)(rechts) (aus Dinnebier et al., 1999c).

Eine anschließend durchgeführte Gitterenergieberechnung nach der Methode der Atom-Atom-Potentiale bestätigte die gefundene Elementarzelle und ergab eine sinusförmige Rotationsbarriere der Cp*-Ringe von nur 2.11 kJ/mol, deren Maxima mit den Peaks der Elektronendichte der MEM-Karte übereinstimmten.

Die Kristallstruktur von LiCp* besteht aus unendlichen polymeren „Multidecker“-Ketten, ähnlich denen in LiCp (Bild 4.9). Die Cp*-Anionen sind dabei koplplanar zueinander und zeigen eine dreifache Fehlordnung (Bild 4.8). Die Kettenachse geht sowohl durch den Mittelpunkt der Cp*-Ringe als auch durch die Lithiumionen, was eine Biegung der Ketten ausschließt. Benachbarte Ketten sind wechselweise um $\pm 1/6$ der Wiederholungseinheit versetzt.

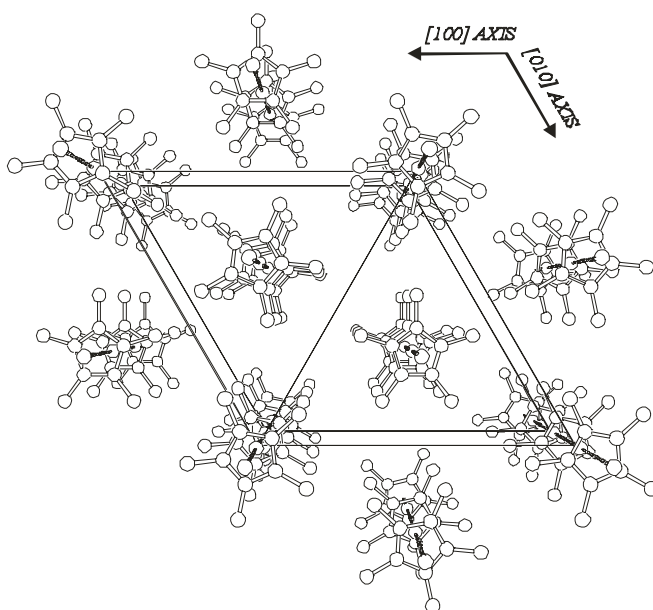


Bild 4.9: Perspektivisches Packungsdiagramm von LiCp* entlang der z-Achse ohne die 3-fache Fehlordnung (P31 anstelle von R3m-Symmetrie) (aus Dinnebier *et al.*, 1999c).

Durch den experimentellen Nachweis der Rotationsfehlordnung in der Kristallstruktur von LiCp* ist die Pulvermethode in eine der letzten Domänen der Einkristalldiffraktometrie vorgezogen. Die MEM, die Pulvermethode und die Gitterenergieminimierung bilden dabei eine mächtige und zukunftsweisende Kombination. Weitere Einzelheiten der Messung und Strukturlösung von LiCp* finden sich in Dinnebier *et al.*, 1999c.

4.3 Die Bindungsverhältnisse in Phenyllithium

Lewis-basenfrees Phenyllithium Li(C₆H₅), das einfachste Lithiumaryl, ist seit über 80 Jahren bekannt (Schlenk & Holtz, 1917), ohne daß bisher Einkristalle gezüchtet werden konnten. Trotzdem existieren in der Literatur die ver-

schiedenartigsten Strukturvorschläge (z.B. Wehmschulte & Power, 1997). Die Streukraft einer Pulverprobe war trotz Verwendung von Synchrotronstrahlung sehr schwach. Erst eine Meßzeit von 40 Sekunden/Schritt konnte die Zählstatistik soweit verbessern, daß genügend Peaks von Untergrund und Rauschen unterschieden werden konnten, um die Kristallstruktur lösen zu können. Die Bestimmung der Festkörperstruktur erfolgte durch Direkte Methoden in Kombination mit partieller Rietveld-Verfeinerung und Differenz-Fourier-Analyse. Phenyllithium kristallisiert als unendliche polymere Zickzack-Leiterstruktur entlang der kristallographischen b -Achse (Bild 4.10).

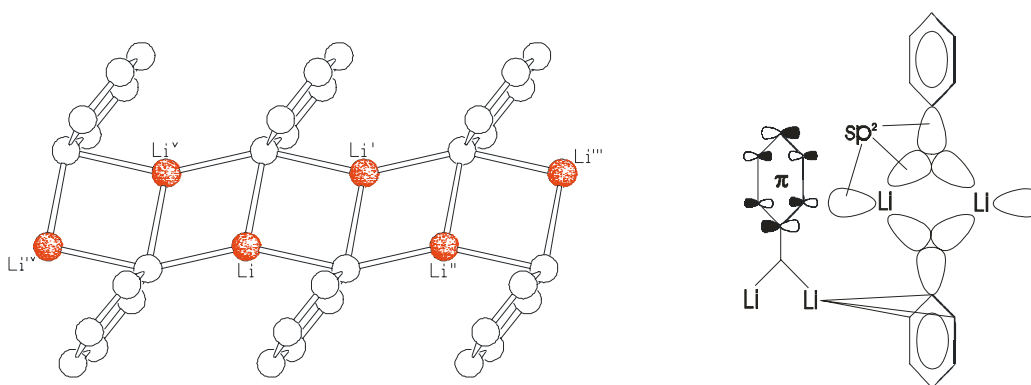


Bild 4.10: Ausschnitt aus der unendlichen Leiterstruktur von Phenyllithium in $P2_1/n$ (links). Drei $(LiC_6H_5)_2$ Einheiten sind eingezeichnet. Die Wechselwirkung des C(ipso) Atoms mit den beiden Lithium-Kationen innerhalb des Li_2C_2 -Rings kann als sogenannte Dreizentren-Zweielektronenbindung ($3c2e$) aufgefaßt werden, wobei das gefüllte sp^2 -Hybridorbital des Atoms C(1) des Phenyl-Anions mit einem leeren sp^2 -Hybridorbital, das sich an jedem der beiden Li^+ -Kationen befindet, überlappt (rechts) (aus Dinnebier, Behrens & Olbrich, 1998).

Die Wiederholungseinheit dieser Leiterstruktur ist ein planarer Li_2C_2 -Ring mit einem Inversionszentrum in der Mitte. Die Wechselwirkungen mit den benachbarten Li_2C_2 -Ringen führen zu einer polymeren Struktur. Die Ebenen der Phenyl-Ringe stehen senkrecht auf denen der Li_2C_2 -Einheiten. Jedes Phenyl-Anion ist an drei verschiedene Lithium-Ionen gebunden. Dieser Bindungstyp wird als Zweielektronen-Dreizentrenbindung bezeichnet ($2e3c$). Eine zusätzliche Wechselwirkung besteht zwischen den π -Elektronen der Phenylringe und den Lithium-Ionen der Nachbareinheiten. Diese Art der Bindung erklärt unter anderem, warum Phenyllithium in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln unlöslich ist. Nur koordinierende Lewis-Basen, die Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefel-Atome enthalten, sind in der Lage, die Bindungen der Lithium-Atome zu den π -Elektronen der Phenylringe der benachbarten Ketteneinheit zu brechen und damit die polymere Leiterstruktur aufzubrechen. Zwischen benachbarten, parallel verlaufenden Leitern bestehen nur Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Die hier be-

schriebene Festkörperstruktur von Phenyllithium stellt einen bis dato unbekannt-ten Strukturtyp in der organometallischen Lithium-Chemie dar.

Weitere Einzelheiten der Messung und Strukturlösung von Phenyllithium finden sich in Dinnebier, Behrens & Olbrich, 1998.

4.4 Die Kristallstrukturen von Lithiumindenid und Natriumfluorenid

Die Kristallstrukturen der beiden, ebenfalls als Precursor verwendeten, Lewis-basenfrenen Alkaliorganyle Lithiumindenid (LiIn) und Natriumfluorenid (NaFl) sind trotz ihrer chemischen Verwandtschaft vollkommen verschieden. In beiden Fällen wurde die Festkörperstruktur aus hochaufgelösten Pulverbeugungsaufnahmen mit Direkten Methoden in Kombination mit Rigid-Body-Rietveld-Verfeinerung und Differenz-Fourier-Analyse gelöst.

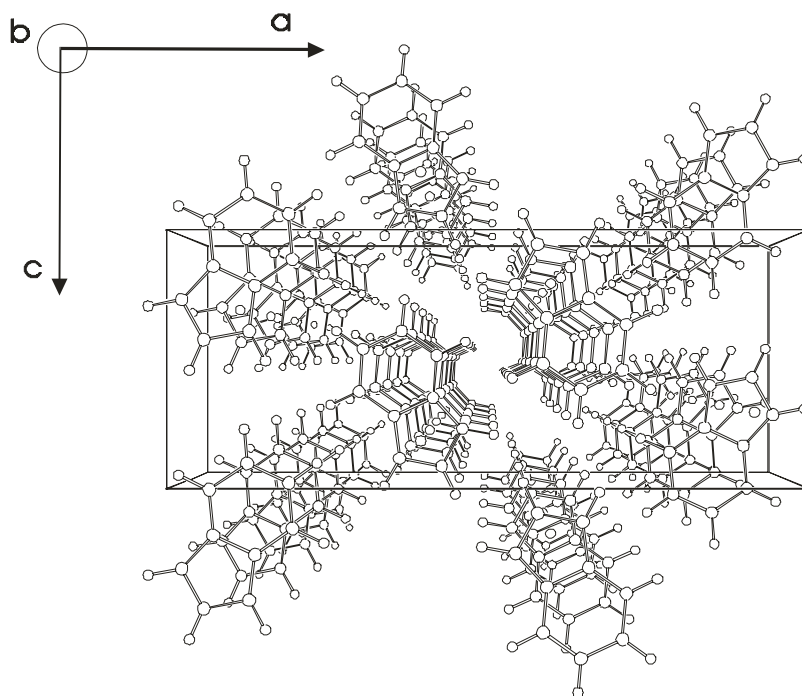


Fig. 4.11: Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von LiC_9H_7 (Lithiumindenid) in Raumgruppe $Pnma$ (aus Dinnebier, 1999a).

LiIn kristallisiert ähnlich wie LiCp (Kapitel 4.1) und bildet unendliche polymere Ketten in Art einer „Multidecker“-Struktur. Das Li^+ -Kation ist unter Ausbildung von π -Bindungen linear *pentahapto* zu den C_5 -Ringen zweier Indenid-Anionen koordiniert (Bild 4.11). Zwischen den Ketten existieren nur Van-der-Waals Bindungen. Die salzartige Kristallstruktur von NaFl ist dagegen vollkommen unterschiedlich (Bild 4.12). In der asymmetrischen Einheit von NaFl befinden sich zwei Natrium-Ionen und die Hälfte eines Fluorenyl-Rings. Ein Natrium-Ion ist dabei trigonal planar von drei C_5 -Ringen dreier Fluorenyl-Anionen

umgeben und bildet somit das vorher unbekannte trigonale Trifluorenylsodat Anion $[\text{NaFl}_3]^{2-}$. Das zweite Natrium-Ion zeigt lediglich schwache Wechselwirkungen zu drei C_6 -Ringen der drei Fluorenyl-Anionen. Die salzartige Struktur von NaFl läßt sich demnach am besten als $\text{Na}_2[\text{NaFl}_3]$ wiedergeben. Die $\text{Na}_2[\text{NaFl}_3]$ Einheiten bilden zweidimensionale polymere Schichten, die nur über Van-der-Waals-Wechselwirkungen miteinander verbunden sind.

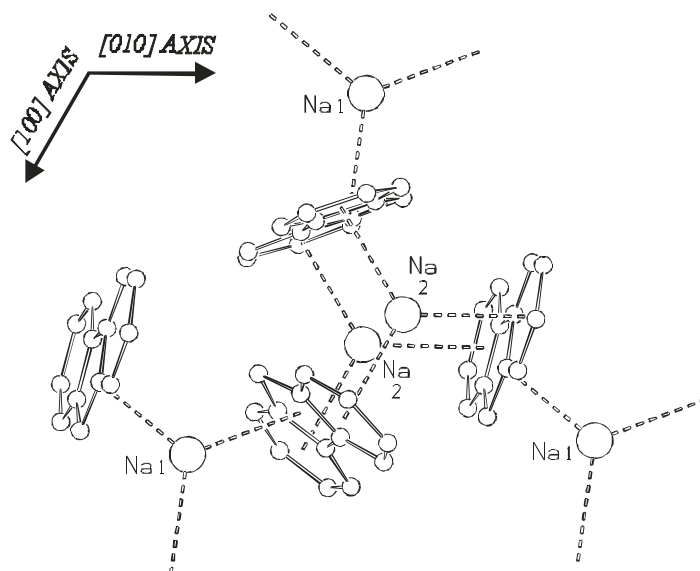


Fig. 4.12: Ausschnitt der Kristallstruktur von $\text{NaC}_{13}\text{H}_9$ (Natriumfluorenid) in Raumgruppe $P6_3/m$. Um die beiden unterschiedlichen Koordinationssphären der Natrium-Ionen zu verdeutlichen, wurden gestrichelte Verbindungslinien zu den Zentren der C_5 - bzw. C_6 -Ringe eingezeichnet. Die beiden Na_2 -Atome liegen entlang der kristallographischen c -Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H -Atome weggelassen (aus Dinnebier, 1999a).

Weitere Einzelheiten zu den Messungen und den Strukturlösungen von Lithiumindenid und Natriumfluorenid finden sich in Dinnebier *et al.*, 1999b.

5 Edukte und Produkte der Kolbe-Schmitt-Synthese

Die in diesem Kapitel zusammengefaßten wissenschaftlichen Ergebnisse basieren auf folgenden Publikationen:

- Dinnebier, R. E., Pink, M., Sieler, J & Stephens, P. W. (1997) Novel Alkali Metal Coordination in Phenoxides: Powder Diffraction Results on C_6H_5OM [$M = K, Rb, Cs$]. Inorg. Chem. 36, 3398-3401.
- Dinnebier, R. E. , Pink, M., Sieler, J., Norby, P. & Stephens, P. W. (1998) Powder Structure Solutions of the Compounds Potassium Phenoxide - Phenol: $C_6H_5OK \times C_6H_5OH$ [$x=0,2,3$]. Inorg. Chem. 37, 4996-5000.
- Dinnebier, R. E., Von Dreele, R., Stephens, P. W., Jelonek, S. & Sieler, J. (1999). Structure of Sodium-para-hydroxybenzoate $NaO_2C-C_6H_4OH$ by Powder Diffraction: Application of an Phenomenological Model of Anisotropic Peak Width. J. Appl. Cryst 32, 761-769.
- Dinnebier, R. E. (2000). Long Standing Problems in Organometallic Chemistry solved by Powder Diffraction. Proceedings of the 6th European Powder Diffraction Conference, Budapest, August 22-25, 1998, Materials Science Forum 321-324, 1-12.

Bei der Kolbe-Schmitt-Synthese werden Alkaliphenolate unter dem Einfluß von Druck und Temperatur mit Kohlendioxid carboxyliert. Es handelt sich hierbei um ein großtechnisches Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen, Feinchemikalien, Pflanzenschutzmitteln, Konservierungsstoffen und Pharmaka. Bei letzteren ist besonders die Acetylsalicylsäure (Handelsname Aspirin) als wichtiges Analgetikum zu nennen. Obwohl das Verfahren seit über 100 Jahren bekannt ist, kennt man bis heute nicht den genauen Reaktionsmechanismus dieser Festkörper-Gas-Reaktion. Einer der Gründe dafür ist, daß man bis vor kurzem die Kristallstrukturen der meisten Edukte, Intermediate und Produkte aus Mangel an Einkristallen nicht kannte und demzufolge den Weg der CO_2 -Moleküle nur spektroskopisch verfolgen konnte.

Interessanterweise führt die Carboxylierung von Natriumphenolat fast quantitativ zu Natriumsalicylat, während die Carboxylierung der höheren Alkalimetalle verstärkt zu den entsprechenden Parahydroxybenzoaten führt (Bild 5.1). Dieses unerwartete Verhalten erregte bereits im Jahre 1874 die Aufmerksamkeit von Kolbe: *"...für lange Zeit hat mich nichts mehr gewundert als die Tatsache, daß Natriumphenolat und Kohlendioxid zu Salicylat reagieren, während Kaliumphenolat zu Parahydroxybenzoat führt..."*. Der Verlauf der Reaktion selbst hängt von

Druck, Temperatur, Wahl der Ausgangsstoffe und von den Lösungsmitteln ab. Es ist daher davon auszugehen, daß auch Phenolat-Phenol-Komplexe bei der Kolbe-Schmitt-Synthese eine Rolle spielen und Einfluß auf Art und Menge der Reaktionsprodukte nehmen. Einflüsse dieser Art wurden bisher jedoch kaum untersucht. Im Zuge eines Projektes zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Kolbe-Schmitt Synthese wurden die Kristallstrukturen von Kaliumphenolat, Rubidiumphenolat, Cäsiumphenolat, Kaliumphenolat*2Phenol, Kaliumphenolat*3Phenol, Kaliumsalicylat, Rubidiumsalicylat und Natriumparahydroxybenzoat aus hochauflösenden Röntgenpulverdaten bestimmt.

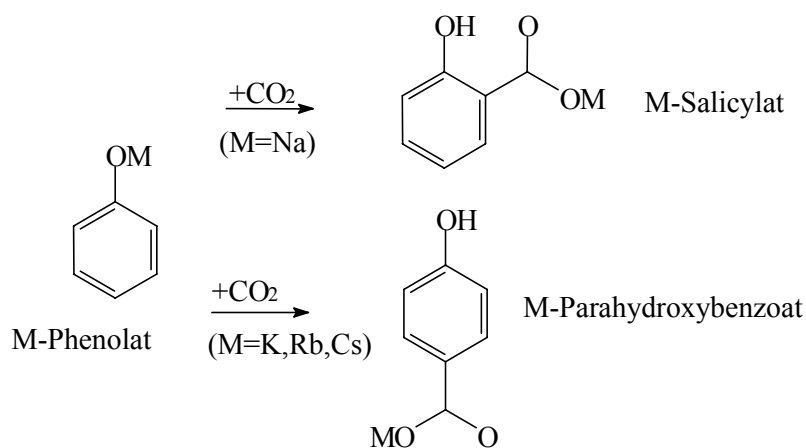
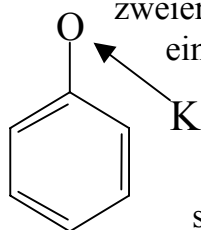


Bild 5.1: Vereinfachte Reaktionsgleichung der Kolbe-Schmitt-Synthese.

5.1 Alkalimetallphenolate und ihre Phenol-Komplexe

Die Struktur von Natriumphenolat konnte kürzlich aus Einkristallen bestimmt werden (Dinjas *et al.*, 1998). Demzufolge bestand ein großes Interesse an einem direkten Vergleich mit den Kristallstrukturen der höheren Homologen der Alkaliphenolate. Die Indizierung der Pulverbeugungslinien von Kaliumphenolat und geometrische Überlegungen führten zu 3 Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit, was unter Annahme eines starren Phenolat-Ions 27 möglichen Strukturfreiheitsgraden der Translation bzw. Rotation entspricht. Mit Direkten Methoden ließen sich die Positionen der Kalium-Ionen und die ungefähren Lagen zweier Phenolat-Sauerstoffe bestimmen, was aber als Startpositionen für einen Grid-Search nicht ausreichte. Ähnliche Bedingungen lagen auch bei den beiden phenolhaltigen Strukturen im Zweistoffsystem Kaliumphenolat-Phenol vor. Mit Hilfe der neuentwickelten Pseudo-Atom-Methode (Kapitel 5.2) ließen sich alle drei Kristallstrukturen iterativ lösen, wobei das Phenolat-Ion bzw. die Phenol-Moleküle durch Pseudoatome beschrieben wurden.



Die ungewöhnlichste Struktur zeigt das Kaliumphenolat (Bild 5.2), bei der gleich zwei der Pauling'schen Regeln verletzt werden. Diese Regeln besagen, daß in einer Kristallstruktur die Koordinationspolyeder der Kationen möglichst ähnlich sein sollen und deren Vernetzung möglichst über Ecken erfolgen soll. Das Kalium-Ion liegt in zwei völlig verschiedenen Koordinationssphären vor (Bild 5.3). In einer Koordinationssphäre ist das Kalium-Ion von 6 Sauerstoff-Atomen in Form eines verzerrten Oktaeders umgeben. Die anderen beiden symmetrieunabhängigen Kalium-Ionen sind von lediglich drei Sauerstoff-Atomen eines Oktaeders umgeben. Da nur äußerst schwache Wechselwirkungen mit dem Phenolat-Ion vorliegen, kann die dreier Koordination der Kalium-Ionen (bzw. der Rubidium- und Cäsium-Ionen in den beiden isotypen Kristallstrukturen) als ungesättigt bezeichnet werden. Weiterhin sind die KO_6 -Oktaeder über ihre Flächen und nicht über Ecken oder Kanten miteinander verbunden, wobei sie unendliche Ketten formen.

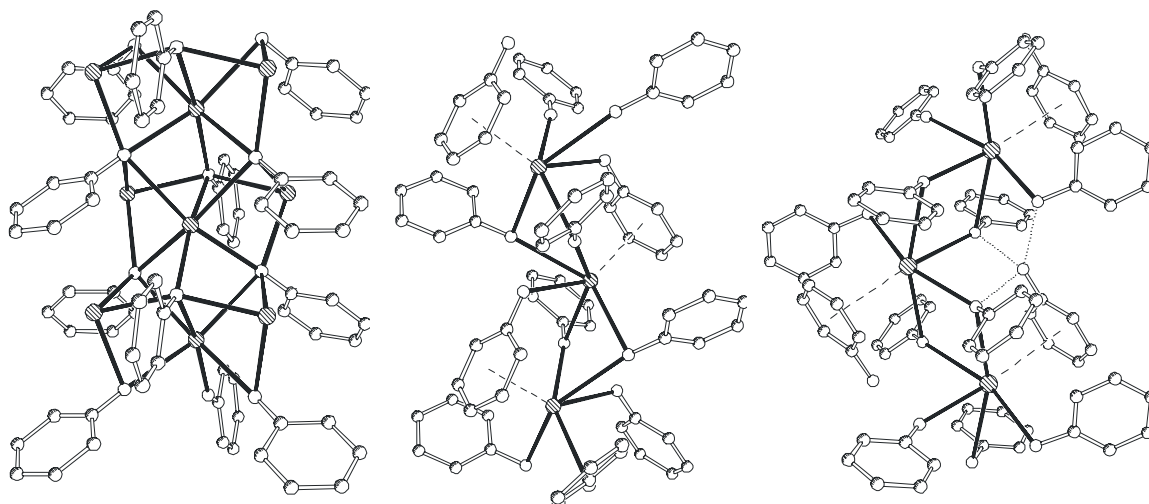


Bild 5.2: Kettenstrukturen von $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$ (links) in $Pna2_1$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK} \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ (Mitte) in $Abm2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK} \cdot 3(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ (rechts) in $Pbca$. Die Wasserstoff-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen (aus Dinnebier et al., 1997b, 1998).

Die ungewöhnliche Kristallstruktur des Kaliumphenolats erklärt seine hohe Reaktivität und die Tendenz, Lösungsmittelmoleküle einzubauen. Die Kristallstruktur von Kaliumphenolat steht in starkem Kontrast zu der des Natriumphenolats mit nur einer Koordinationssphäre der Natrium-Atome mit drei Sauerstoff-Atomen und Wechselwirkungen zum π -Elektronensystem des Phenolat-Ions, was das unterschiedliche Reaktionsverhalten zumindest qualitativ erklärt. Da man davon ausgehen kann, daß im ersten Schritt der Carboxylierung das Metall-Atom vom CO_2 -Molekül direkt angegriffen wird, ist es denkbar, daß die unterschiedliche Ausbeute von Ortho- und Parasalicylaten direkt mit der unter-

schiedlichen Zugänglichkeit und Koordination der Metallatome in Natrium- und Kaliumphenolat und damit mit der Kristallstruktur zusammenhängt. Diesbezügliche Untersuchungen sind im Gange.

Mit zunehmendem Gehalt an Phenol in der Kristallstruktur werden die Koordinationspolyeder der Kalium-Ionen regelmäßiger (Bild 5.2), und es treten Wechselwirkungen zwischen dem π -Elektronensystem des Phenolat-Ions bzw. Phenols und dem Kalium-Ion auf (Bilder 5.2, 5.3). Bei allen drei Kristallstrukturen handelt es sich um Kettenstrukturen, bei denen das Phenolatmolekül an einer Position sitzt, wo es leichter von Kohlendioxid angegriffen werden kann, als es bei Schichtstrukturen der Fall wäre, wie sie z.B. bei Phenolat-Hydrat-Komplexen auftreten. Es ist demzufolge wahrscheinlich, daß kleine Mengen Phenol bei der Carboxylierung von Kaliumphenolat keine signifikanten Auswirkungen auf die Ausbeute des Reaktionsprodukts bewirken.

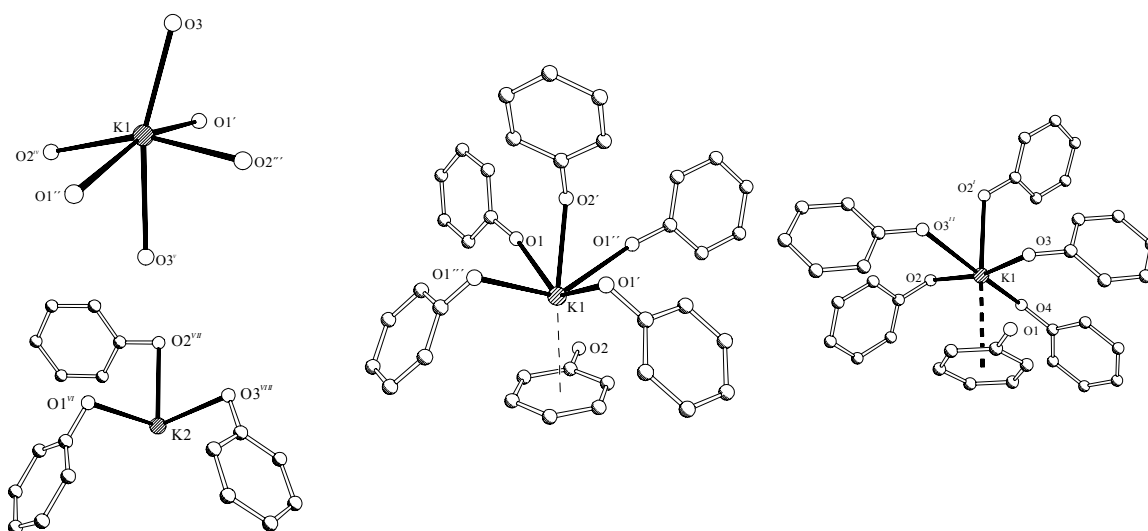


Bild 5.3: Unterschiedliche Koordinationspolyeder in den Strukturen von C_6H_5OK (links oben und unten), $C_6H_5OK \cdot 2(C_6H_5OH)$ (Mitte) und $C_6H_5OK \cdot 3(C_6H_5OH)$ (rechts). Die Wasserstoff-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeichnet.

Einzelheiten der Pulvermessungen und Auswertungen finden sich in Dinnebier *et al.*, 1997b, 1998.

5.2 Die Pseudo-Atom-Methode

Bei komplexeren Kristallstrukturen von Molekulkristallen, wie der des Kaliumphenolats und seiner Phenol-Komplexe, versagen Direkte Methoden aus den in Kapitel 1-3 erwähnten Gründen. Als Alternativen bieten sich z.B. im Kristallraum operierende Grid-Search-Methoden an. Der Einsatz sogenannter rigoroser Grid-Searches scheitert allerdings in den meisten Fällen an unrealistisch hohen Rechenzeiten, da meist mehr als 6 Freiheitsgrade bestimmt werden müs-

sen und die Zahl der Freiheitsgrade als Exponent in die Berechnung der Rechenzeit eingeht. Eine der Möglichkeiten, um eine größere Anzahl struktureller Freiheitsgrade bestimmen zu können, ist der Einsatz der Simulated-Annealing-Technik oder die geometrische Einschränkung des Grid-Search unter Verwendung des Prinzips des minimal möglichen Abstandes (Kapitel 7.1) bzw. des vektoriellen Grid-Search (Kapitel 6.1).

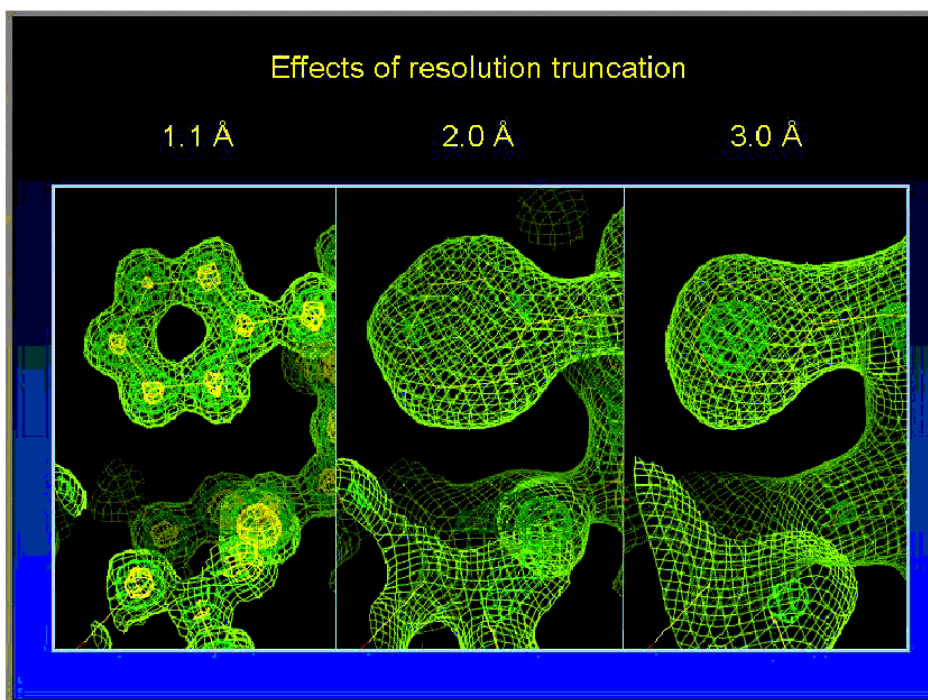


Bild 5.4: Ausschnitt aus der Elektronendichtekarte eines Proteins, die aus Röntgenbeugungsdaten eines Einkristalls unter Verwendung von d -Werten unterschiedlicher Auflösung berechnet wurde. Während bei hohen d -Werten die Elektronendichte einer Kugelschale entspricht, werden bei höherer Auflösung die Einzelatome und damit die Orientierung der funktionalen Benzyl-Gruppe sichtbar (reproduziert mit freundlicher Genehmigung von B. Rupp & S. Parkin©, Macromolecular Crystallography Facility, Lawrence Livermore National Laboratory, 1996).

Ein vollkommen anderer Ansatz ist es, anstelle einer gleichzeitigen (parallelen) Bestimmung von Translations- und Rotations-Freiheitsgraden diese im Laufe einer Strukturbestimmung sequentiell aufzulösen, d.h. erst den Molekülschwerpunkt und dann die Molekülorientierung zu bestimmen. Dazu braucht man einen weitgehend richtungsunabhängigen Streufaktor für die zu bestimmenden Molekülfragmente. Der vordere Winkelbereich einer Beugungsaufnahme (hohe d -Werte) ist sensitiv gegenüber der Position, aber insensitiv gegenüber der

genauen Orientierung eines Moleküls², wie man an Bild 5.4 unschwer erkennen kann. Bei niedriger Auflösung zeigt die Elektronendichtekarte eine kugelschalenförmige Verschmierung der Elektronendichte eines Benzol-Rings. Genau diese niedrige Auflösung kann man benutzen, um im Anfangsstadium einer Strukturlösung Informationen über die Lage der Schwerpunkte solcher Fragmente zu bekommen. Dazu werden die Fragmente durch sogenannte Pseudo-Atome ersetzt, deren Formfaktor isotrop, d.h. richtungsunabhängig, ist. Die Substitution durch Pseudo-Atome gibt die Verteilung der Elektronendichte bei kugelförmigen Molekülen, wie $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_4$ (Kapitel 7.3) oder kugelschalenförmigen Molekülen, wie C_{60} oder C_{84} , praktisch perfekt wieder, funktioniert allerdings auch bei annähernd zyklischen Molekülen (z.B. C_5H_5 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) oder Koordinationspolyedern (z.B. SiO_4 , TiO_6). Hat man erst einmal die Position der Moleküle bestimmt, lassen sich unter Verwendung von Reflexen mit kleinen d-Werten die Orientierung und weitere Details, wie beispielsweise die Lage von funktionalen Gruppen, bestimmen.

Als Molekülersatz bieten sich zwei unterschiedliche Typen von Pseudo-Atomen an (Bild 5.5). Erstens, die Verwendung des Formfaktors eines realen Atoms mit der gleichen Elektronenanzahl wie das substituierte Fragment. Dabei ist zu beachten, daß der Temperaturfaktor dieses Atoms groß genug gewählt wird, um die Elektronendichte über den Bereich des Fragments zu verteilen. Zweitens, die Verwendung einer Summe von isotropen Kugelschalenformfaktoren (spherical shell form factors), wobei die Streukraft eines einzelnen Atoms über die gesamte Kugeloberfläche gleichmäßig verteilt wird.

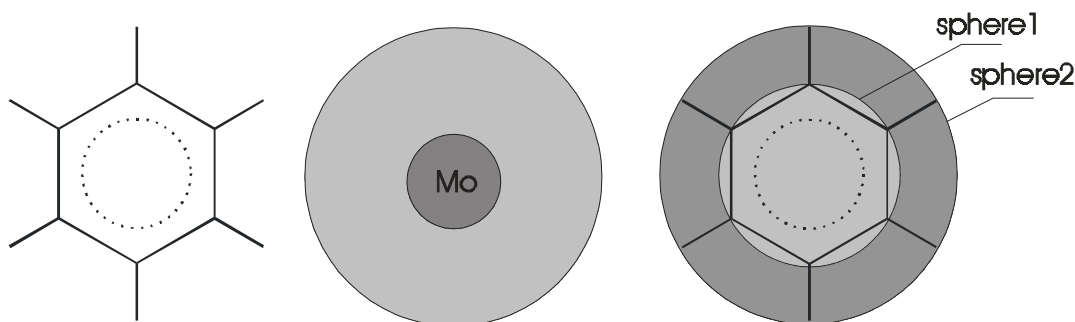


Bild 5.5: Substitution eines C_6H_6 -Ringes (links) durch Pseudoatome. Der Molekülformfaktor kann dabei durch den Atomformfaktor eines realen Atoms (Mitte) oder durch die Summe von Kugelschalenformfaktoren (rechts) ersetzt werden.

Die erste Lösung ist allerdings recht qualitativ und eignet sich lediglich für schnelle Tests. Die Idee der gleichmäßigen Verteilung der Elektronendichte auf

² Der Begriff Molekül wird hier auch für Fragmente eines Moleküls bzw. für Koordinationspolyeder verwendet.

einer Kugeloberfläche geht auf Debye (1927) zurück und wird meist bei der Analyse von Beugungsdiagrammen amorpher Substanzen, Flüssigkeiten und Gasen eingesetzt. Der Formfaktor eines Moleküls mit j Atomen kann durch eine Summe von j Kugelschalenformfaktoren ersetzt werden:

$$F_g(|Q|) = \sum_j f_j \left(\frac{\sin|Q| \cdot r_j}{|Q| \cdot r_j} \right), \text{ mit } |Q| = 4\pi \frac{\sin \Theta}{\lambda} \quad (5.1)$$

mit dem Beugungswinkel Θ , der Wellenlänge λ , dem atomaren richtungsunabhängigen Atomformfaktor f_j von Atom j und dem Abstand r_j des Atoms j vom Schwerpunkt des Moleküls. Verschiedene Herleitungen der Formel 5.1 finden sich z.B. in Harker (1953) und Warren (1990). Obwohl die Formel strenggenommen nur für exakt sphärische Moleküle Gültigkeit besitzt, kann man die Abhängigkeit der Streukraft vom Beugungswinkel auch für solche Moleküle mit hinreichender Genauigkeit abschätzen, die nur sehr entfernte Ähnlichkeit mit einer Kugelgestalt haben, wie z.B. Benzol-Ringe (Bild 5.6) oder SiO_4 -Tetraeder.

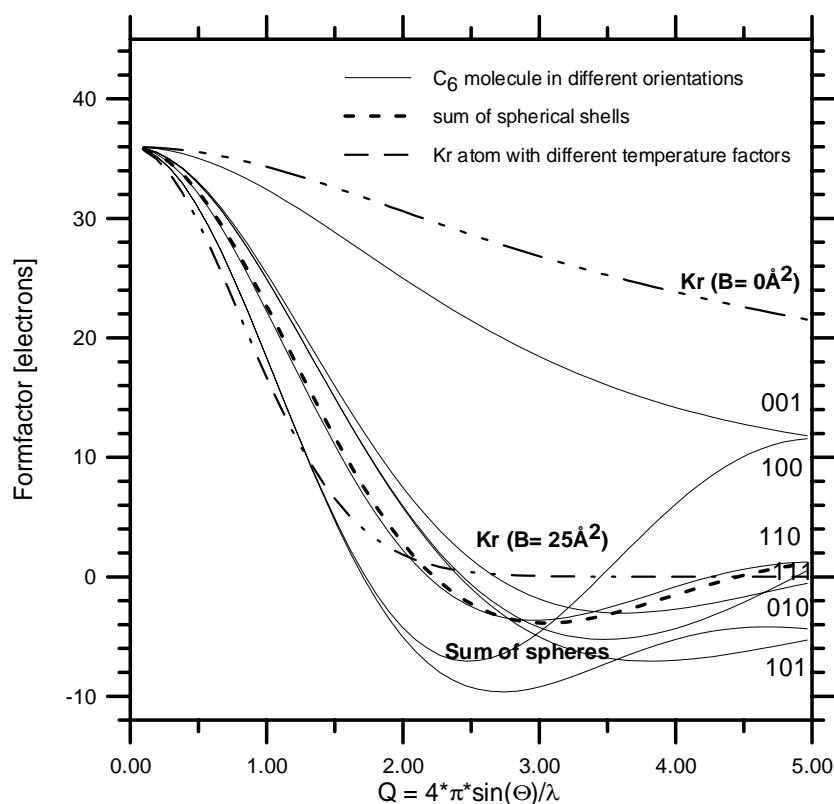


Bild 5.6: Strukturfaktor („Molekülformfaktor“) eines Benzol-Ringes (ohne Wasserstoff-Atome) in verschiedenen Orientierungen (durchgezogene Linien), Atomformfaktor eines Pseudo-Atoms (Kr) mit niedrigem und hohem Temperaturfaktor (strich-punktierte Linie) und Summe von Kugelschalenformfaktoren (gestrichelte Linie).

Dies erkannte Harker bereits im Jahre 1953 „...*but it is surprising how far from spherical a ,glob‘ can be and still produce essentially spherical diffraction effects over wide ranges of Q...*“. Wie aus dem Zitat ersichtlich, ist die Grundidee der Pseudo-Atome nicht neu, sondern wird beispielsweise in der Proteinkristallographie zur Phasenbestimmung von Röntgen- (Andersson & Hovmöller, 1996) und Elektronenbeugungsreflexen (Dorset, 1997) niederer Ordnung eingesetzt. Seine Anwendung zur Strukturbestimmung molekularer, nicht unbedingt globularer Substanzen aus Röntgenpulverdaten ist jedoch neu.

Der nachfolgend beschriebene Algorithmus zur Kristallstrukturbestimmung molekularer Substanzen aus Röntgenbeugungsaufnahmen an Pulvern mit Hilfe von Pseudo-Atomen hat sich als einfach und effektiv erwiesen und ermöglichte die Bestimmung der in Kapitel 5.1 beschriebenen Kristallstrukturen der Alkalimetallphenolate mit bis zu 29 Nicht-Wasserstoff-Atomen und drei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit (Dinnebier *et al.*, 1997b, 1998):

- (a) Extraktion einer ausreichenden Anzahl (etwa 60) von Reflexintensitäten im vorderen Winkelbereich (hohe d -Werte) mittels des Le-Bail- oder Pawley-Verfahrens. Sollten nicht genügend Einzelintensitäten aufgelöst werden können, so können auch Summen von sich überlagernden Reflexen verwendet werden.
- (b) Einsatz von konventionellen Strukturlösungsalgorithmen, wie z.B. Direkter Methoden, um Teile der Struktur (vornehmlich die Positionen eventuell vorhandener Schweratome) zu bestimmen.
- (c) Modellierung von nicht aufgelösten aber wohl-definierten, mehr oder weniger zyklischen, Molekülfragmenten durch Pseudo-Atome.
- (d) Partielle Rietveld-Verfeinerungen oder Grid-Searches, um iterativ die Schwerpunkte der Pseudo-Atome zu finden.
- (e) Rücksubstitution eines Pseudo-Atoms durch den Rigid-Body des zugrundeliegenden Molekülfragments.
- (f) Rotations- und eingeschränkte Translations-Grid-Searches mit dem Rigid-Body zur Bestimmung seiner Orientierung und Position. Als Penalty-Funktion wird dabei die gewichtete Summe der Differenzen zwischen den berechneten und den beobachteten Intensitäten verwendet.
- (g) Partielle Rietveld-Verfeinerung unter Verwendung des orientierten Rigid-Body.
- (h) Überprüfung der Differenz-Elektronendichte in der Umgebung des verfeinerten Rigid-Body, um falsche Minima zu vermeiden.
- (i) Zurück zu Schritt (e), bis die Struktur gelöst ist.
- (j) Rietveld-Verfeinerung der vollständigen Struktur.

5.3 Gitterstrain in der Struktur von Natrium-*para*hydroxybenzoat

Natrium-*para*hydroxybenzoat ist neben Natriumsalicylat das zweite Reaktionsprodukt der Umsetzung von Natriumphenolat mit Kohlendioxid unter Druck und Temperatur (Bild 5.1).

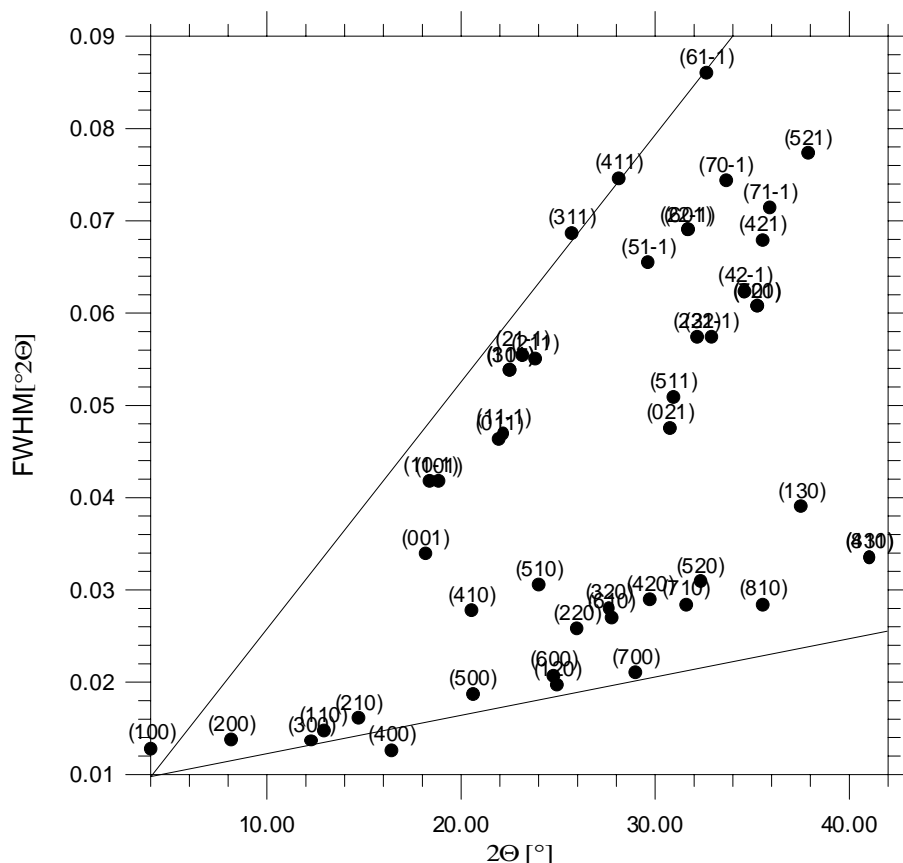


Bild 5.7: Verteilung der Halbwertsbreiten (FWHM) einiger Pulverbeugungsreflexe von Natrium-*para*-hydroxybenzoat ($\text{NaC}_7\text{O}_3\text{H}_5$) in Abhängigkeit des Beugungswinkels. Die beiden Begrenzungslinien sollen die Variationsbreite der FWHM verdeutlichen.

Das mit hochauflösender Synchrotronstrahlung aufgenommene Pulverdiagramm von Natrium-*para*hydroxybenzoat zeigte eine durch Gitterstrain hervorgerufene extreme Anisotropie der Halbwertsbreiten der Beugungsreflexe (bis zu einem Faktor 4 bei benachbarten Reflexen), die mit keinem der bis dato zur Verfügung stehenden Algorithmen hinreichend beschrieben werden konnte (Bild 5.7).

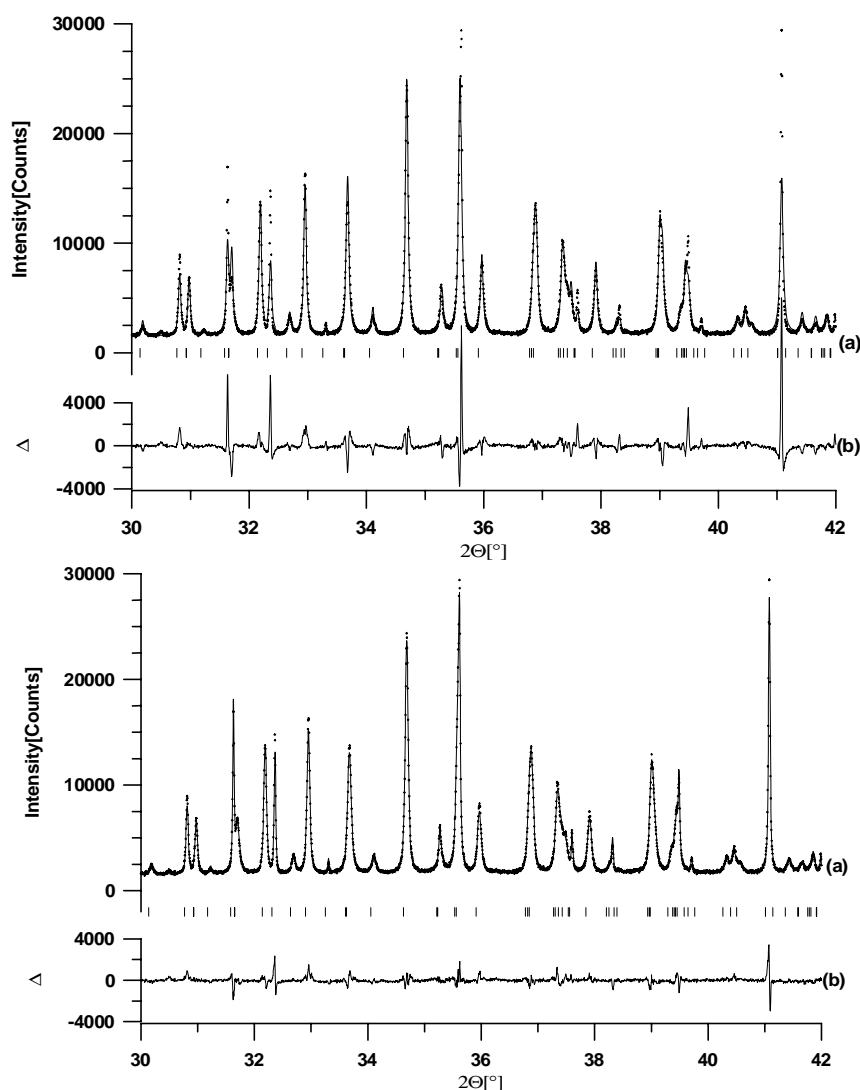
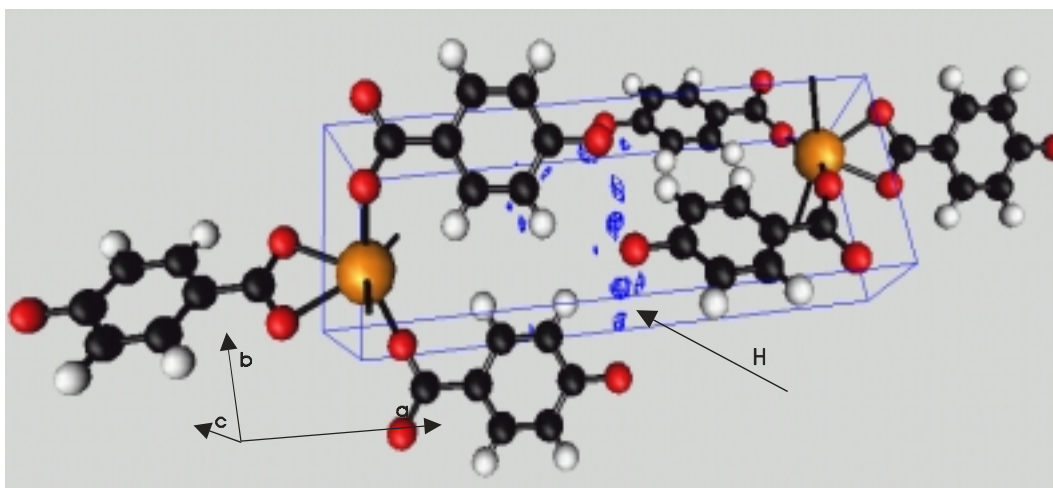


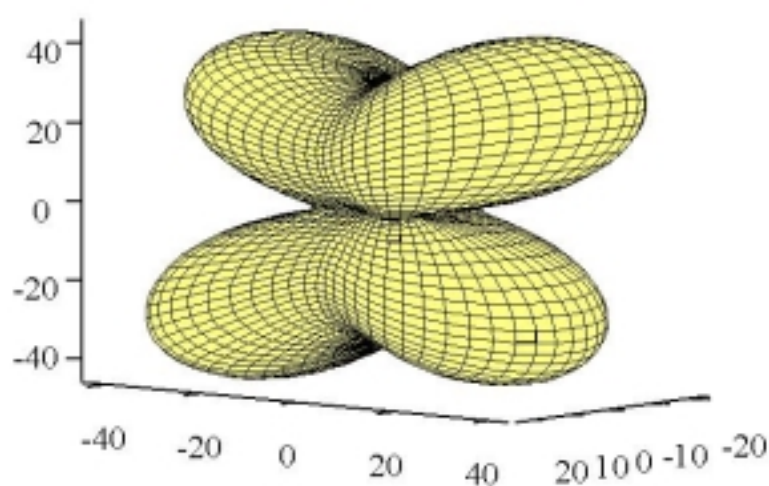
Bild 5.8: Ausschnitt aus dem oberen Winkelbereich des Rietveld-Plots von Natrium-parahydroxybenzoat, Raumgruppe $P2_1$. Zum Vergleich wurden eine Verfeinerung ohne (oben) und eine mit Modellierung der Anisotropie der Halbwertsbreite (unten) dargestellt. Eingezeichnet sind das gemessene (Punkte), das berechnete (Linie a) Beugungsprofil und die Differenz zwischen beiden (Linie b) (aus Dinnebier et al., 1999d).

Aufgrund der hohen Auflösung der Pulverbeugungsaufnahme konnte die Kristallstruktur trotzdem mit Hilfe von Direkten Methoden, Differenz-Fourier-Analyse und Rietveld-Verfeinerung in ihren Grundzügen gelöst werden. Die Differenzkurve des Rietveld-Plots wies, verursacht durch die starke Anisotropie der Halbwertsbreiten, extreme Abweichungen auf, was die Qualität der Rietveld-Verfeinerung fragwürdig erscheinen ließ (Bild 5.8).



*Bild 5.9: 3-Dimensionaler Differenz-Fourier-Plot der Elektronendichte von Natrium-*para*-hydroxybenzoat $\text{NaC}_7\text{O}_3\text{H}_5$ in Raumgruppe $P2_1$ nach der Rietveld-Verfeinerung unter Einbeziehung der Anisotropie der Halbwertsbreite in den Verfeinerungsprozess. Das fehlende Hydroxy-Wasserstoff-Atom ist deutlich zwischen den Sauerstoffen der Hydroxy-Gruppe sichtbar (aus Dinnebier et al., 1999d).*

Mit Hilfe eines neuen semiempirischen Algorithmus zur Modellierung der Anisotropie der Halbwertsbreite von Pulverbeugungsreflexen, bedingt durch Gitterstrain (Stephens, 1999), der kürzlich in das Rietveld-Verfeinerungsprogramm GSAS (Larson & Von Dreele, 1994) implementiert wurde, war es möglich, die Qualität der Rietveld-Verfeinerung enorm zu steigern (Bild 5.8; Kapitel 2.4). Zusätzlich zur Bestätigung der Kristallstruktur war es möglich, die Position des Wasserstoff-Atoms der Hydroxy-Gruppe mit Hilfe der Differenz-Fourier-Analyse zu lokalisieren und zu verfeinern (Bild 5.9).



*Bild 5.10: Reduzierte anisotrope Halbwertsbreite der Pulverbeugungsreflexe von Natrium-*para*-hydroxy-benzoat im reziproken Raum als Maß für die Strain-Verteilung im Kristallgitter (aus Dinnebier et al., 1999d)*

Natrium-*parahydroxybenzoat* ist aus Schichten von verzerrten NaO_6 -Prismen in Richtung der *c*-Achse und dazu senkrecht nach oben und unten ausgerichteten Phenolringen aufgebaut (Bild 5.9). Die Kristallstruktur wird von Van-der-Waals-Kräften zwischen den Phenol-Gruppen verschiedener Schichten und zusätzlichen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Phenolat-Sauerstoff-Atomen zusammengehalten.

Die reduzierte anisotrope Halbwertsbreite der Pulverbeugungsreflexe im reziproken Raum (Formel 2.13) liefert ein semi-quantitatives Maß für die Strain-Verteilung im Kristallgitter (Bild 5.10). Demzufolge ist die Richtung des stärksten Strain identisch mit der kristallographischen *a*-Achse, entlang der der Kristall nur durch schwache Van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrücken zusammengehalten wird und damit am leichtesten deformiert werden kann. Details zur Strukturlösung und der Bestimmung des Gitterstrains finden sich in Dinnebier *et al.*, 1999d.

5.4 Kalium- und Rubidiumsalicylat

Alkali-*Ortho*hydroxybenzoate, oder Alkali-Salicylate entstehen als Hauptreaktionsprodukte der Kolbe-Schmitt-Synthese. Von ihnen ist Natriumsalicylat das technisch bedeutendste Produkt, da es direkt zu Acetylsalicylsäure (Handelsname Aspirin) oder anderen Pharmazeutika weiterverarbeitet werden kann. Leider konnte von Natriumsalicylat bisher keine Strukturlösung durchgeführt werden, da extreme Korngrößeneffekte eine genaue Intensitätsbestimmung verhinderten. Jegliche Versuche, das Material mechanisch weiter zu zerkleinern, führten zur Zerstörung der Kristallstruktur.

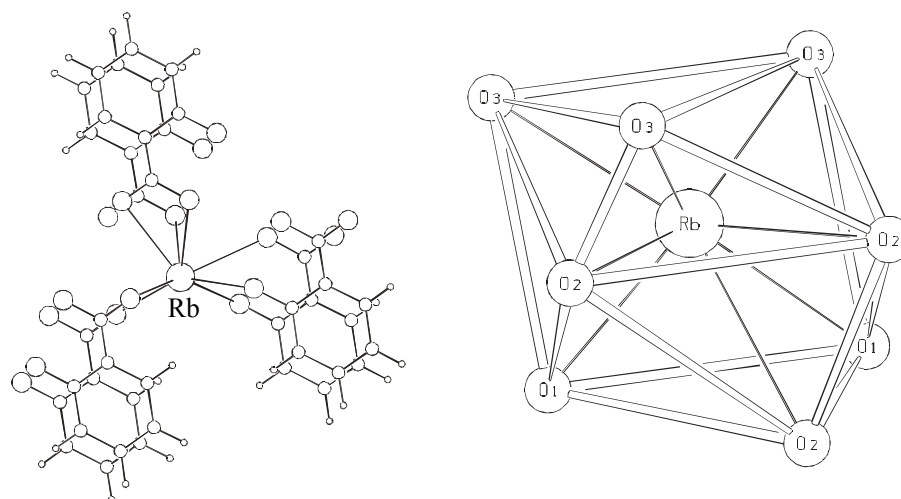


Bild 5.11: RbO_8 -Koordinationspolyeder von Rubidiumsalicylat $\text{RbC}_7\text{O}_3\text{H}_5$ in $P2_1/n$. In der rechten Zeichnung wurden die Phenyl-Gruppen zur Verdeutlichung weggelassen.

Ähnliche Probleme traten auch bei Kaliumsalicylat, nicht aber bei Rubidiumsali­cylat auf, dessen Kristallstruktur aus einer Synchrotronpulveraufnahme mittels Direkter Methoden und Rigid-Body-Rietveld-Verfeinerung bestimmt werden konnte. Aufgrund der Verwandtschaft der Elementarzellen zwischen Kalium- und Rubidiumsali­cylat konnte die Struktur von Kaliumsalicylat modelliert und hinreichend genau verfeinert werden, um Aussagen über die Kristallpackung treffen zu können (Bild 5.12).

Das Bauprinzip ist ähnlich dem von Natrium-*parahydroxybenzoat* (Kapi­tel 5.3). Entsprechend des höheren Platzbedarfes der Kationen bestehen die Kri­stallstrukturen aus Schichten von verzerrten RbO_8 - bzw. KO_7 -Polyedern senkrecht zur *c*-Achse (Bild 5.11, 5.12). Die Phenyl-Gruppen stehen fast senkrecht auf diesen Schichten und zeigen abwechselnd nach oben und unten. Zwischen den Phenyl-Gruppen verschiedener Schichten wirken nur Van-der-Waals-Kräfte.

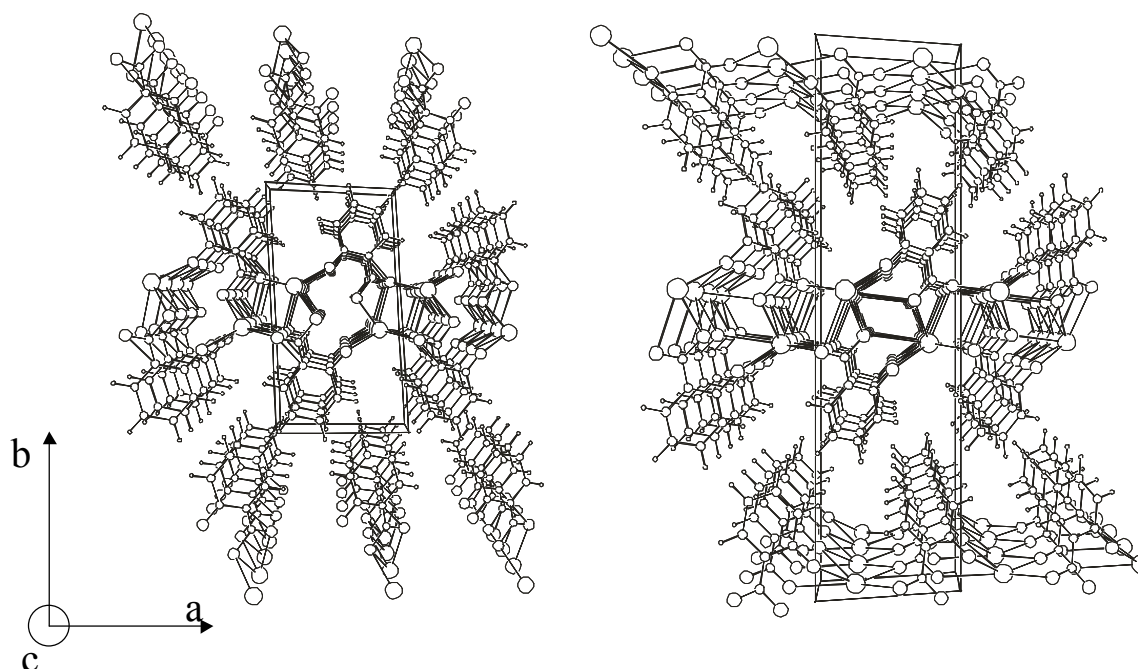


Bild 5.12: Perspektivische Darstellung der Kristallpackung von Kaliumsalicylat ($\text{KC}_7\text{O}_3\text{H}_5$) in $P-1$ (links) und Rubidiumsali­cylat ($\text{RbC}_7\text{O}_3\text{H}_5$) in $P2_1/n$ (rechts) (aus Dinnebier, 1999a).

6 Übergangsmetallkomplexe

Die in diesem Kapitel zusammengefaßten wissenschaftlichen Ergebnisse basieren auf folgenden Publikationen:

- Barnes, C, Bohle*, D. S., Dinnebier*, R.E., Madsen, S. K. & Stephens, P. W. (1997) Structural and Spectroscopic Studies of two Phases of the Organometallic Chain Polymer $[\text{Ru}_2(\mu_2;\mu_2;\eta^2\text{-O}_2\text{PMe}_2)_2(\text{CO})_4]_n$. Inorg. Chem. 36, 5793-5798.
- Dinnebier, R. E. Wagner, M. Peters, F., Shankland, K. & David, W. I. F. (2000). Crystal Structure of the $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bme}_2)_2\text{Fe}]$ -4,4'-bipyridine polymer from High Resolution X-Ray Powder Diffraction, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 626, 1400-1405
- Handrosch, C., Dinnebier, R. E., Bondarenko, G., Bothe, E., Heinemann, F. & Kisch, H. (1999). Charge Transfer Complexes of Metal Dithiolenes XXVI Azobipyridinium Dication and Radical Cation as Acceptors, Eur. J. Inorg. Chem., 1259-1269.
- Dinnebier, R. E., Schweiger, M., Bildstein, B., Shankland, K., David, W.I.F., Jobst, A. & van Smaalen, S. (2000). The disordered structure of tetraferrocenyl-[3]-cumulene $(\text{Fc})_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Fc})_2$ by simulated annealing using Synchrotron powder diffraction data, Acta Cryst. B, *in press*

Übergangsmetallkomplexe, von denen viele als Oligomere oder Polymere vorkommen, spielen in der organometallischen Chemie seit jeher eine große Rolle. Neben ihrer Bedeutung als Precursor gibt es eine Reihe von möglichen technischen Anwendungen in der nichtlinearen Optik, der LCD Technik und der molekularen Elektronik, um nur einige zu nennen. Die elektronischen wie magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Übergangsmetallen hängen dabei von der Entfernung und relativen Orientierung der Metalle im Kristallgitter, wie auch von der Natur der chemischen Bindung der verbrückenden Liganden ab. Von vielen dieser Verbindungen, insbesondere denen, die als Polymere kristallisieren, lassen sich keine für die Einkristallstrukturanalyse geeigneten Einkristalle züchten. Auch für diese Substanzklasse haben sich globale Optimierungsmethoden im Direktraum, wie die des Simulated-Annealing, bewährt. Daher wird das Prinzip dieser erfolgreichen Methode am Beispiel des $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{BMe}_2)_2\text{Fe}]$ -4,4'-Bipyridin-Polymers etwas ausführlicher dargestellt.

6.1 Das Ketten-Polymer $[\text{Ru}_2(\mu_2:\mu_2;\eta^2\text{-O}_2\text{PMe}_2)_2(\text{CO})_4]_n$

Organometallische Kettenpolymere wie $[\text{Ru}_2(\mu_2:\mu_2;\eta^2\text{-O}_2\text{PMe}_2)_2(\text{CO})_4]_n$ (RuP) sind nützliche Edukte bzw. Vorstufenverbindungen von Katalysatoren. Der Syntheseweg der oxidativen Additionsreaktionen von niederwertigen Übergangsmetallverbindungen führt, wie im Fall von RuP, meist zu unlöslichen mikrokristallinen Verbindungen.

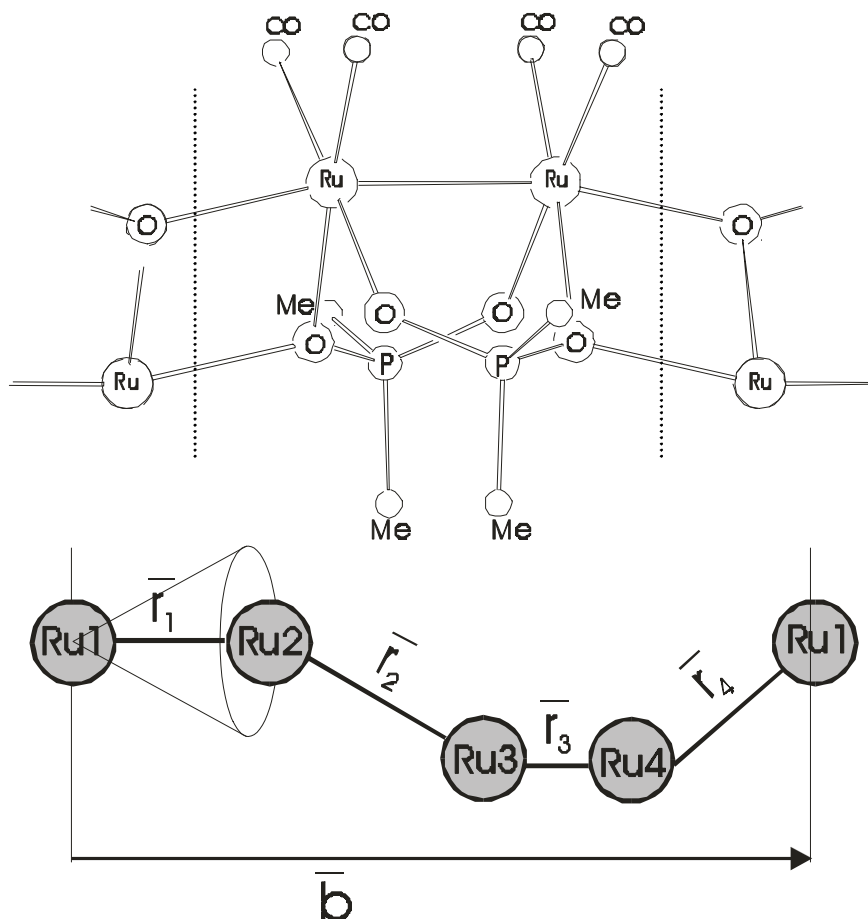


Bild 6.1: Struktur einer Ru-Dimer-Einheit in $[\text{Ru}_2(\mu_2:\mu_2;\eta^2\text{-O}_2\text{PMe}_2)_2(\text{CO})_4]_n$ (oben). Schema des eingeschränkten Grid-Searches mit 4 Ru-Ru-Vektoren in Raumgruppe $P1$. Exemplarisch sind die möglichen Endpunkte des Vektors r_1 auf einem Kreis dargestellt (unten).

Ein Teil der Kristallstruktur der Raumtemperaturphase von RuP in Raumgruppe $C2/c$ ließ sich mit Direkten Methoden aus Röntgenpulverdaten bestimmen. Der verbleibende Rest einer Ru-Dimer-Einheit (Bild 6.1) konnte danach aufgrund der bekannten Geometrie rekonstruiert und die vollständige Struktur mit Hilfe der Rietveld-Analyse verfeinert werden (Bild 6.2). Kennzeichnend für die Kristallstruktur sind polymere Ketten von Biphosphinat-Ruthenium-Ruthenium-Dimer-Einheiten, die gegeneinander verdreht und mittels interdime-

ren Ruthenium-Sauerstoff-Bindungen verknüpft sind. Benachbarte Ketten sind über Van-der-Waals-Kräfte miteinander verbunden.

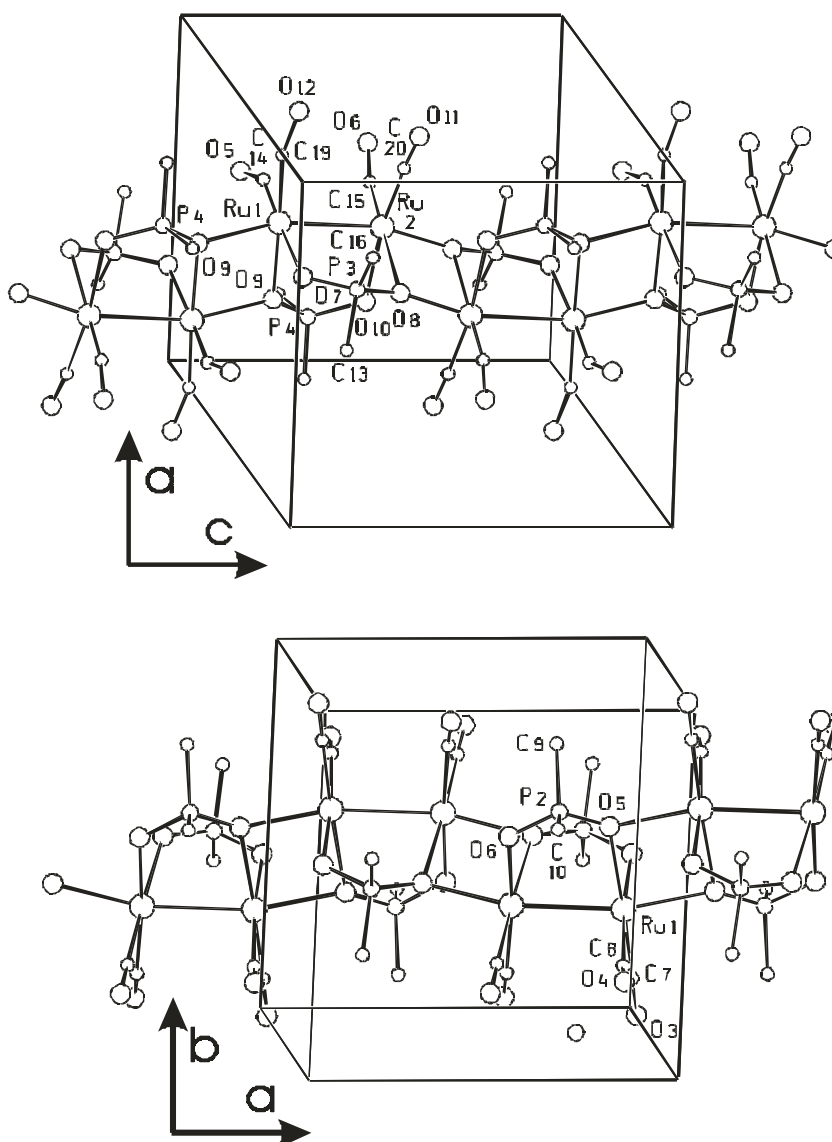


Bild 6.2: Vergleich der Kettenstrukturen der beiden Phasen des Polymers $[\text{Ru}_2(\mu_2:\mu_2;\eta^2\text{-O}_2\text{PMe}_2)_2(\text{CO})_4]_n$. Die monokline Elementarzelle der Raumtemperaturstruktur ist unten, die trikline Zelle der Tieftemperaturstruktur ist oben dargestellt. Es ist jeweils nur eine Polymerkette eingezeichnet.

Während des Abkühlens trat bei etwa 220 K ein Phasenübergang nach $P\bar{1}$ auf, der auf Packungseffekte und kovalente Wechselwirkungen innerhalb der Kette zurückzuführen ist. Wegen der damit verbundenen Häufung von Reflexüberlagerungen und der Verbreiterung der Beugungsreflexe blieben Direkte Methoden erfolglos. Aufgrund der Ähnlichkeit der beiden Elementarzellen ($V_{\text{low}} \approx 1/2 \cdot V_{\text{high}}$) konnte in erster Näherung davon ausgegangen werden, daß die

polymeren Ketten der beiden Phasen und die Ru-O-P-O-Ru-Flügel der Dimer-Einheiten ähnlich aufgebaut sind. Die Kettenrichtung für die Tieftemperaturphase konnte ebenfalls durch Vergleich mit den Gitterparametern der Raumtemperaturphase bestimmt werden. Rietveld-Verfeinerungen mit zufälligen Startwerten für die Orientierung der dimeren Einheit schlugen allerdings fehl.

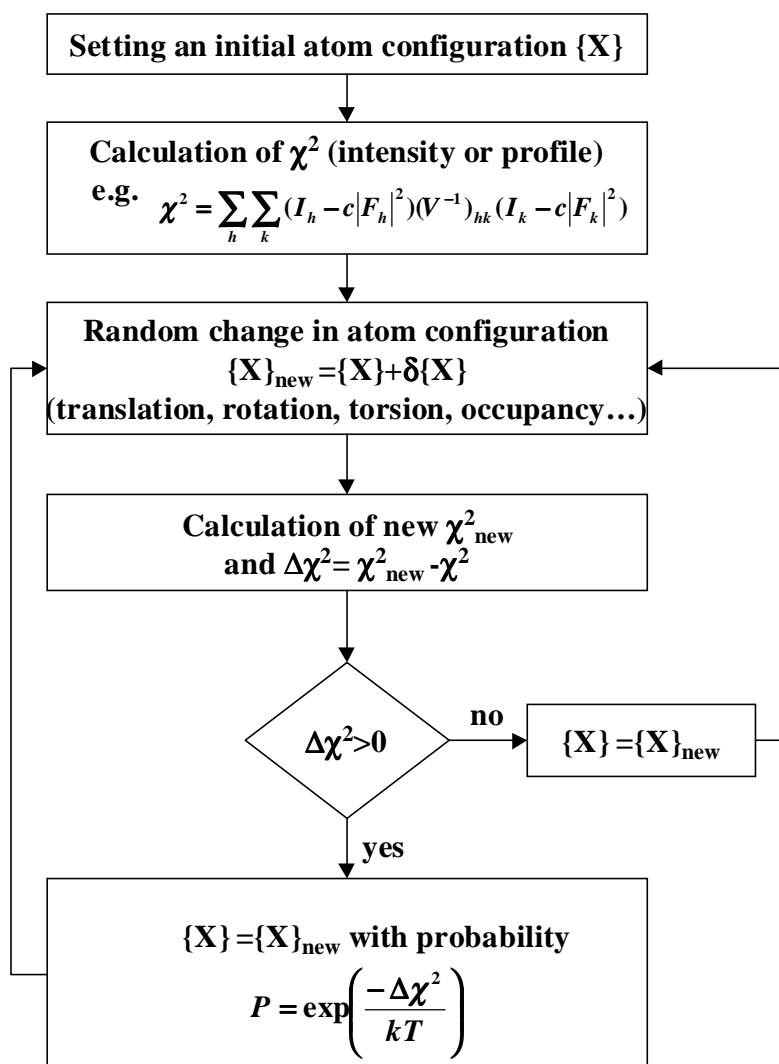
Ein rigoroser Grid-Search erwies sich wegen zu vieler Freiheitsgrade und entsprechend hoher Rechenzeiten als aussichtslos, weshalb die Kristallstruktur der Tieftemperaturphase mittels eines geometrisch eingeschränkten Grid-Searches gelöst wurde. Bei geometrisch eingeschränkten Grid-Search-Methoden wird nur eine Untermenge der möglichen Freiheitsgrade einer Kristallstruktur für die Suche verwendet. Meist werden geometrische Beschränkungen in der Beweglichkeit der einzelnen Strukturelemente, wie z.B. maximale Torsionswinkel, minimale Atom-Atom-Abstände etc., ausgenutzt. Bei einem 1-dimensionalen Grid-Search, wie z.B. einem unbekanntem Torsionswinkel, bietet es sich an, den Grid-Search mit einer Rietveld-Verfeinerung zu verbinden. Mit dieser Methode lassen sich auch sehr feine strukturelle Unterschiede bestimmen (z.B. Masciocchi *et al.*, 1993; Bendele *et al.*, 1998).

Da von vorneherein nicht bekannt war, ob die Struktur der Tieftemperaturphase ein Symmetriezentrum besitzt, wurde der eingeschränkte Grid-Search in der Raumgruppe $P1$ durchgeführt. Ausgehend von einem Ruthenium-Atom als zufällig gewähltem Startpunkt ließ sich der Abstand zwischen zwei identischen Ruthenium-Atomen (entsprechend der Länge der b -Achse) in vier Ru-Ru-Vektoren einteilen, deren ungefähre Längen aus den Daten der Raumtemperaturstruktur übernommen wurden. Die Überprüfung aller möglichen Freiheitsgrade der Bewegung ergab einen eingeschränkten 6-dimensionalen Grid-Search, der zu einer verfeinerbaren Kristallstruktur führte. Details über Chemie und Struktur dieser Polymere finden sich in Barnes *et al.*, 1997.

6.2 Das $[(C_5H_4BMe_2)_2Fe]$ -4,4'-Bipyridin-Polymer

Die Verbindung $[(C_5H_4BMe_2)_2Fe]$ -4,4'-bipyridine $[2 \cdot bipy]_n$ ist von Interesse, da sie beweist, daß sich hoch geordnete metallorganische Makromoleküle über N-B-Donor-Akzeptor-Bindungen im Festkörper bilden können. $[2 \cdot bipy]_n$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z=2$) mit einem Elementarzellenvolumen von etwa 1050 \AA^3 . Die Kristallstruktur von $[2 \cdot bipy]_n$ wurde mittels der Methode des Simulated-Annealing aus hochauflösenden Röntgenbeugungsaufnahmen an Pulvern bei Raumtemperatur gelöst, wobei 11 Freiheitsgrade (3 der Translation, 3 der Rotation und 5 Torsionswinkel) innerhalb weniger Stunden bestimmt werden konnten. $[2 \cdot bipy]_n$ ist somit ein gutes Beispiel dafür, daß Kristallpackung und Molekülkonformation mittelgroßer Koordinationsverbindungen (< 50 Nicht-Wasserstoff Atome) heutzutage routinemäßig aus hochaufgelösten Pulverbeugungsdaten bestimmt werden können. Die globale Optimierungsmethode

thode des Simulated-Annealing (Bild 6.3) soll im folgenden etwas ausführlicher dargestellt werden, da ihr in Zukunft besondere Bedeutung bei der Strukturbestimmung aus molekularer Substanzen aus Röntgenbeugungsdaten an Pulvern zukommen wird.



Selection of T and δ according to an annealing protocol

Bild 6.3: Schematischer Ablauf der Methode des Simulated-Annealing für die Kristallstrukturbestimmung aus Röntgenbeugungsdaten an Pulvern.

Zur Bestimmung der Kristallstruktur von $[2\cdot\text{bipy}]_n$ wurde das Simulated-Annealing-Programm DASH (David, 1999) verwendet. Drei Eingabefiles wurden benötigt: Eine Beschreibung der Konnektivität der Moleküle unter Einbeziehung möglicher Torsionswinkel, eine Liste von Intensitäten der Beugungsreflexe und eine Liste der während des Simulated-Annealing-Prozesses zu variierenden Parameter samt deren erlaubten Wertebereich. Für die Definition der Konnektivität zwischen den Atomen des Moleküls, wurde die sogenannte Z-Matrix-

Notation verwendet, die eine vollständige Beschreibung des Moleküls samt der intramolekularen Freiheitsgrade unter Verwendung von interatomaren Abständen, Winkeln und Torsionswinkeln erlaubt (Leach, 1996). Jeder dieser Freiheitsgrade kann während des Simulated-Annealing-Prozesses entweder fixiert oder freigegeben werden. Im vorliegenden Fall wurden alle intramolekularen Abstände und Winkel festgehalten und lediglich die 5 Torsionswinkel freigegeben. Die Intensitäten der Beugungsreflexe wurden mit der im DASH-Programm integrierten Pawley-Methode (Pawley, 1981) bestimmt. Das Peakprofil wurde dabei über eine Voigt-Funktion mit Korrektur der Asymmetrie nach axialer Divergenz angepaßt. Der Untergrund wurde mittels Chebyshev-Polynomen höherer Ordnung verfeinert.

Die Kovarianz-Matrix eines Pawley-Fits beschreibt den Grad der Korrelation zwischen den individuellen Intensitäten benachbarter Beugungsreflexe. Diese wichtige Information wurde bei der Berechnung des Übereinstimmungsgrades zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten nach jedem Simulated-Annealing-Zyklus berücksichtigt. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß man praktisch die ganze Information des Pulverdiagramms verwendet, ohne jedesmal das gesamte Pulverdiagramm Punkt für Punkt berechnen zu müssen. Der Pawley-Fit konvergierte bei einem χ^2 von 10.46 für 5501 Datenpunkte. Insgesamt wurden während des Simulated-Annealing-Prozesses 12 Parameter (11 linear unabhängige) variiert: 5 Torsionswinkel, 3 fraktionale Koordinaten für die Position des Moleküls und 4 sogenannte Quaternions (Leach, 1996) für die Orientierung des Moleküls in der Elementarzelle deren Nutzen darin besteht, daß sie die Oberfläche der Orientierungskugel (im Gegensatz zu den Eulerwinkeln) mit einem Netz gleicher Maschengröße belegen. Die Teststrukturen wurden nach der Monte-Carlo-Methode (Press *et al.*, 1992) zufällig aus den erlaubten Bereichen der 12 Parameter ausgewählt.

Die Anfangstemperatur für die Simulated-Annealing-Methode wurde zu 100 K festgesetzt und langsam erniedrigt, wobei 7200 Bewegungen pro Temperatur durchgeführt wurden (Bild 6.4). Hierbei ist zu bemerken, daß es sich hier nicht um eine Temperatur im thermodynamischen Sinne handelt, sondern um den Term T im Boltzmann-Faktor $\exp\left(\frac{E}{KT}\right)$, mit der Boltzmann Konstante K und der Energie E . Bei der Simulated-Annealing-Methode wird die Energie E dabei durch den Ausdruck $E = \chi_{new}^2 - \chi_{old}^2$ (Differenz zwischen den χ^2 -Werten zweier aufeinanderfolgender Zyklen) ersetzt, der als Akzeptanzkriterium beim Simulated-Annealing-Prozess verwendet wird. Ein Schema zum Ablauf des Simulated-Annealing-Verfahrens ist in Bild 6.3 gegeben.

Wie an Bild 6.4 zu sehen ist, fällt χ^2 in den ersten paar tausend Bewegungen des Moleküls dramatisch, was hauptsächlich auf das Finden der korrekten Position des Eisenatoms zurückzuführen ist, dessen Streubeitrag dominiert. Bei

Erreichen der tiefsten Temperatur (7.34 K) lag der χ^2 für die integrierten Intensitäten bei 47.7. Mehrere Millionen Teststrukturen mußten erzeugt werden um dieses Minimum zu finden, was etwa zwei Stunden CPU Zeit einer Workstation benötigte. Nach Erreichen der Endtemperatur wurde eine Simplex-Suche durchgeführt, die bestätigte, daß ein tiefes Minimum und somit möglicherweise die korrekte Kristallstruktur gefunden wurde.

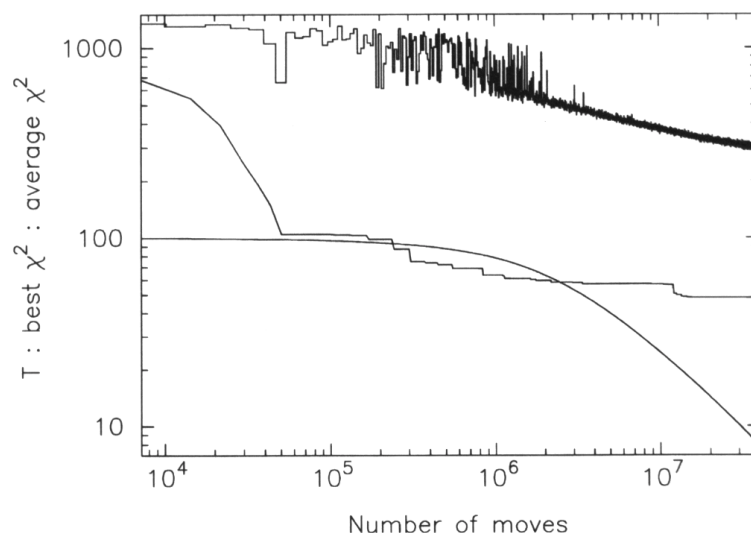


Bild 6.4: Fortschritt des Simulated-Annealing-Prozesses von [(C₅H₄BMe₂)₂Fe]-4,4'-Bipyridin. Der mittlere χ^2 (obere Kurve), der beste χ^2 (mittlere Kurve) und die Temperatur (untere Kurve) in Abhängigkeit der Anzahl der Bewegungen des Moleküls sind dargestellt.

Es wurde festgestellt, daß Algorithmen, die das „sich zu Nahe kommen“ benachbarter Moleküle verhindern, nicht nur *nicht* notwendig, sondern sogar eher hinderlich bei der Suche nach dem globalen Minimum sind, da ein gleichmäßiges Absuchen des Kristallraumes verhindert wird. Unzulässige Überlappungen von Nachbarmolekülen werden sowieso durch extrem hohe χ^2 -Werte quittiert und auf natürliche Weise während des Simulated-Annealing-Prozesses aussortiert.

Der noch unbefriedigend hohe χ^2 zum Ende der Simulated-Annealing-Prozedur machte weitere Verfeinerungen der Bindungswinkel und -längen notwendig. Unter Verwendung der durch Simulated-Annealing gewonnenen Atom-Koordinaten als Startwerte, wurde eine Rietveld-Verfeinerung unter Verwendung von 62 Soft-Constraints (davon 36 für Bindungslängen, 4 für die Planarität der je zwei Pyridin und Cyclopentadienyl Ringe und 22 für Bindungswinkel) erfolgreich durchgeführt.

Mit Hilfe der Röntgenbeugung an Pulvern konnte eindeutig die polymere Natur von [2·bipy]_n im Festkörper bewiesen werden. *Catena*-[2·bipy]_n besteht aus

langen Ketten, die durch B-N-Addukt-Bindungen zusammengehalten werden (Bild 6.5). Im Kristallgitter sind die individuellen Polymerketten derart angeordnet, daß sich diskrete Stapel von Ferrocen- und 4,4'-Bipyridin-Fragmenten bilden.

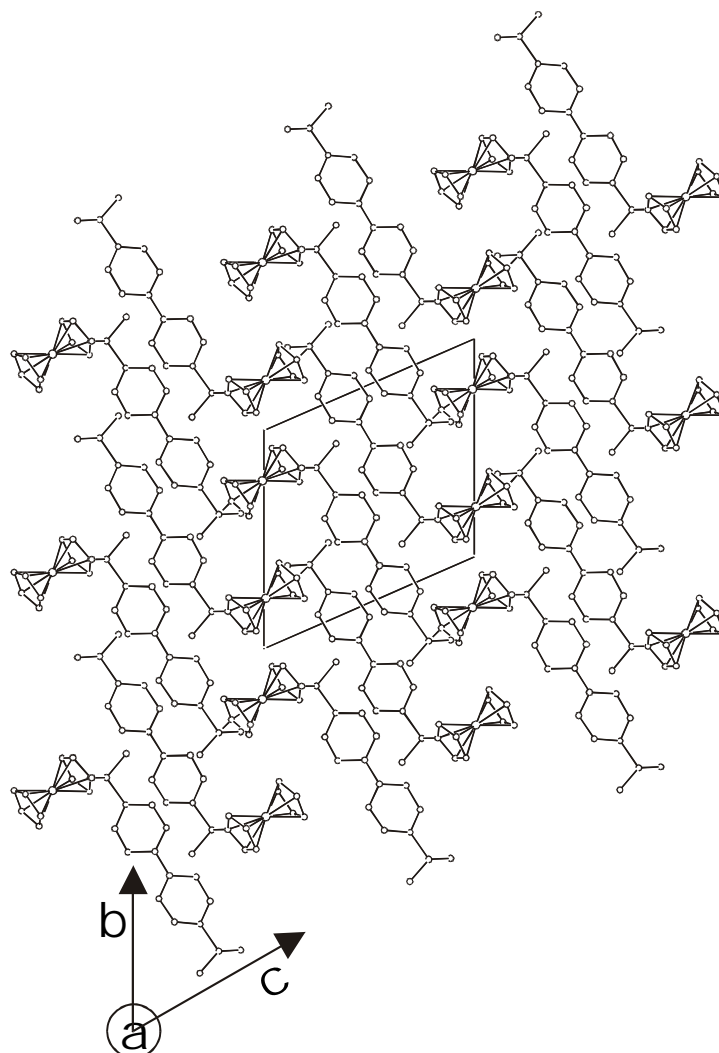


Bild 6.5: Darstellung der Kristallpackung von $[(C_5H_4BMe_2)_2Fe]-4,4'$ -Bipyridin in einer Projektion entlang der a-Achse (aus Dinnebier et al., 2000c).

Die ungewöhnliche dunkelviolette Farbe dieses Ferrocenderivates ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen dem elektronenreichen Ferrocen-Donor und dem elektronenarmen 4,4'-Bipyridin-Adduktbrücken zurückzuführen. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung und Kristallstruktur von $[2 \cdot bipy]_n$ finden sich in Dinnebier et al., 2000c.

6.3 Der IPCT Komplex $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}[\text{DPD-Me}]^{2+}$

Ion-Pair-Charge-Transfer (IPCT)-Verbindungen, die aus redoxaktiven Komponenten bestehen, eignen sich zum Studium des Einflusses schwacher supramolekularer CT-Wechselwirkungen auf die elektrischen Leitfähigkeit. Einige dieser Komplexe wie $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}[\text{DPD-Me}]^{2+}$ (dmit²⁻: 2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolate maleonitrile-1,2-dithiolate; DPD-Me²⁺: 2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolate) konnten bisher nicht als Einkristalle synthetisiert werden, so daß die Strukturbestimmung aus hochaufgelösten Röntgenpulverdaten durchgeführt wurde. Die Qualität der Pulverdaten war hoch genug, daß das vollständige $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ -Anion und Teile des $[\text{DPD-Me}]^{2+}$ -Kation mit Hilfe Direkter Methoden in der Elektronendichtekarte lokalisiert werden konnte, so daß direkt im Anschluß eine Rietveld-Verfeinerung unter Verwendung zweier Rigid-Bodies durchgeführt werden konnte. In einem letzten Schritt wurden die Positionen aller Nicht-Wasserstoff-Atome frei verfeinert (Bild 6.6).

Beide Moleküle liegen auf Inversionszentren und sind im Rahmen der Meßgenauigkeit eben. Die Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}[\text{DPD-Me}]^{2+}$ besteht aus gemischten Anionen-Kationen-Stapeln, wobei die beiden Komponenten um etwa 2.5 Å entlang der langen Molekülachse verschoben sind (Bild 6.6). Die interplanaren Abstände entsprechen in etwa den Van-der-Waals-Radien.

Einzelheiten der Kristallstrukturbestimmung sowie von ESR spektroskopischen und Leitfähigkeitsmessungen finden sich in Handrosch *et al.*, 1999.

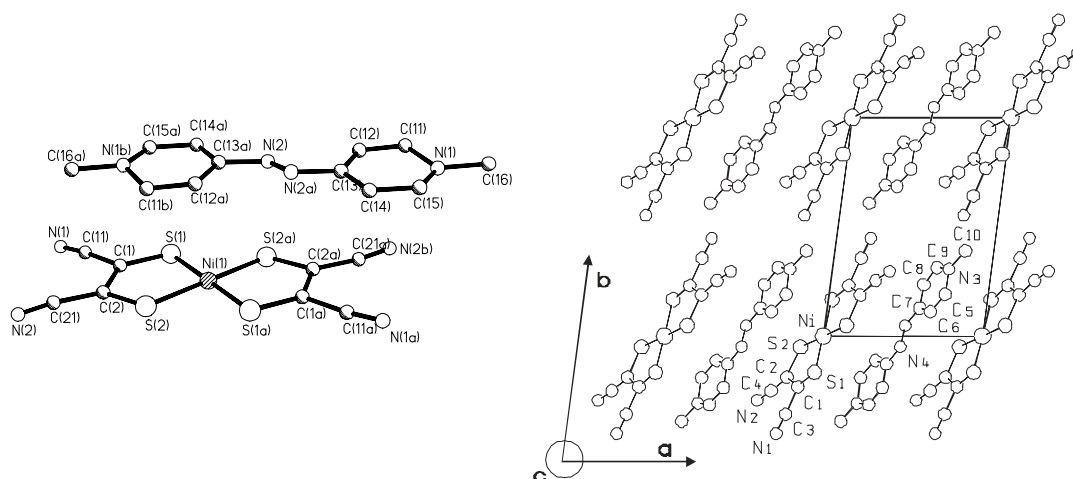


Bild 6.6: Molekülstruktur (links) und Kristallstruktur in Raumgruppe $P-1$ (rechts) von $[\text{DPD-Me}]^{2+}[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ nach freier Verfeinerung der Positionen aller Nicht-Wasserstoff-Atome aus Röntgenpulverdaten (aus Handrosch *et al.*, 1999).

6.4 Die stark fehlgeordnete Kristallstruktur des Tetraferrocenyl-[3]-cumulen

Bi- und polynucleare Verbindungen mit elektroaktiven Endgruppen, die über eine ungesättigte *sp*-Kohlenstoffkette verbunden sind, wie z.B. *Metallocumulene* $[M]=(C=C)_n=[M]$ (mit Übergangsmetallfragmenten $[M]$), besitzen eine Reihe ungewöhnlicher Eigenschaften. Die Ferrocenylsubstituenten in diesen Cumulenen dienen hierbei als redoxaktive funktionale Gruppen, Elektronengeber und sterischer Schutz, wodurch sie die Reaktivität und Stabilität gegenüber rein organischen Cumulenen verändern. Während von einer Reihe von Cumulenen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Cumulenbrücke Einkristallstrukturuntersuchungen durchgeführt werden konnten, schlugen bisher alle Versuche fehl, geeignete Einkristalle von Tetraferrocenylbutatrien und -hexapentaen, bei denen eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Cumulenbrücke vorliegt, zu züchten. Die Kristallstruktur des sehr stabilen, nicht-reaktiven und schlechtlöslichen Tetraferrocenylbutatriene (Tetraferrocenyl-[3]-Cumulen) (siehe Schemazeichnung links) wurde daher aus hochaufgelösten Röntgenbeugungsaufnahmen an Pulvern mit der Methode des Simulated-Annealing (siehe Kapitel 6.2) gelöst.

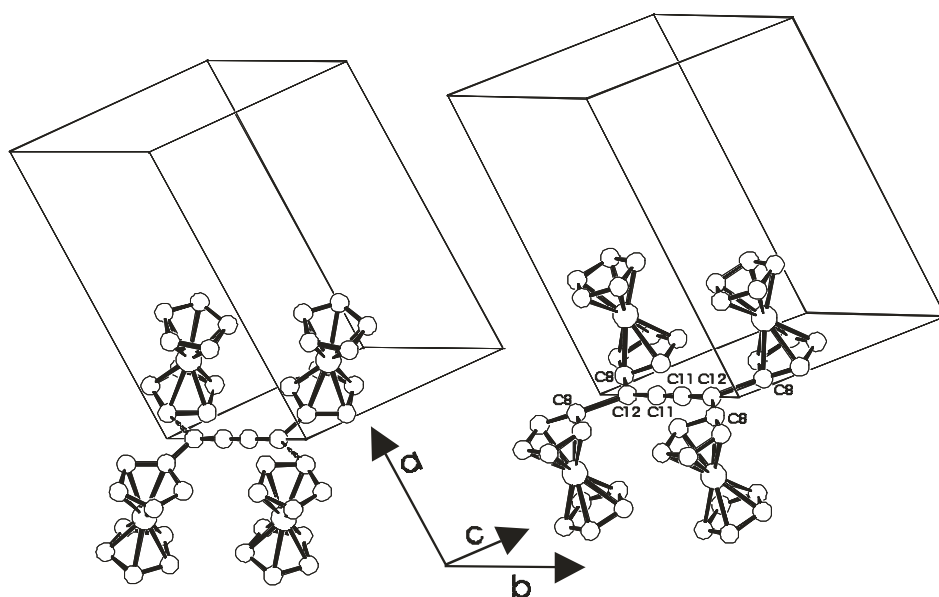
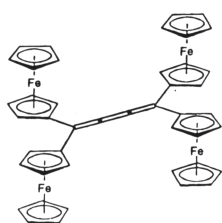


Bild 6.7: Molekülstruktur und Elementarzelle von Tetraferrocenyl-[3]-Cumulen mit den beiden unterschiedlichen Orientierungen der fehlgeordneten Ferrocen Moleküle. Die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet (aus Dinnebier et al., 2000a).

Obwohl Tetraferrocenyl-[3]-Cumulen recht scharfe Beugungsreflexe aufweist, geben das niedrige Peak-zu-Untergrund-Verhältnis sowie die im Vergleich zur Molekülgröße kleine Elementarzelle ($V = 814.3(8) \text{ \AA}^3$), wie auch die Raum

gruppe $P2_1/a$, die sich nicht mit der Molekülsymmetrie vereinbaren läßt, einen deutlichen Hinweis auf das Vorhandensein von Fehlordnung. Daher war es nicht verwunderlich, daß die Verwendung eines einzelnen geordneten Moleküls im Simulated-Annealing-Prozeß zu keinem befriedigenden Ergebnis führte. Aus diesem Grund wurde es notwendig, das Simulated-Annealing-Verfahren mit mehreren (bis zu 4) Ferrocenmolekülen mit unterschiedlicher Besetzungszahl zu wiederholen, wobei letztendlich zwei unterschiedlichen Orientierungen der Ferrocenmoleküle im Tetraferrocenyl-[3]-Cumulen entdeckt wurden (Bild 6.7).

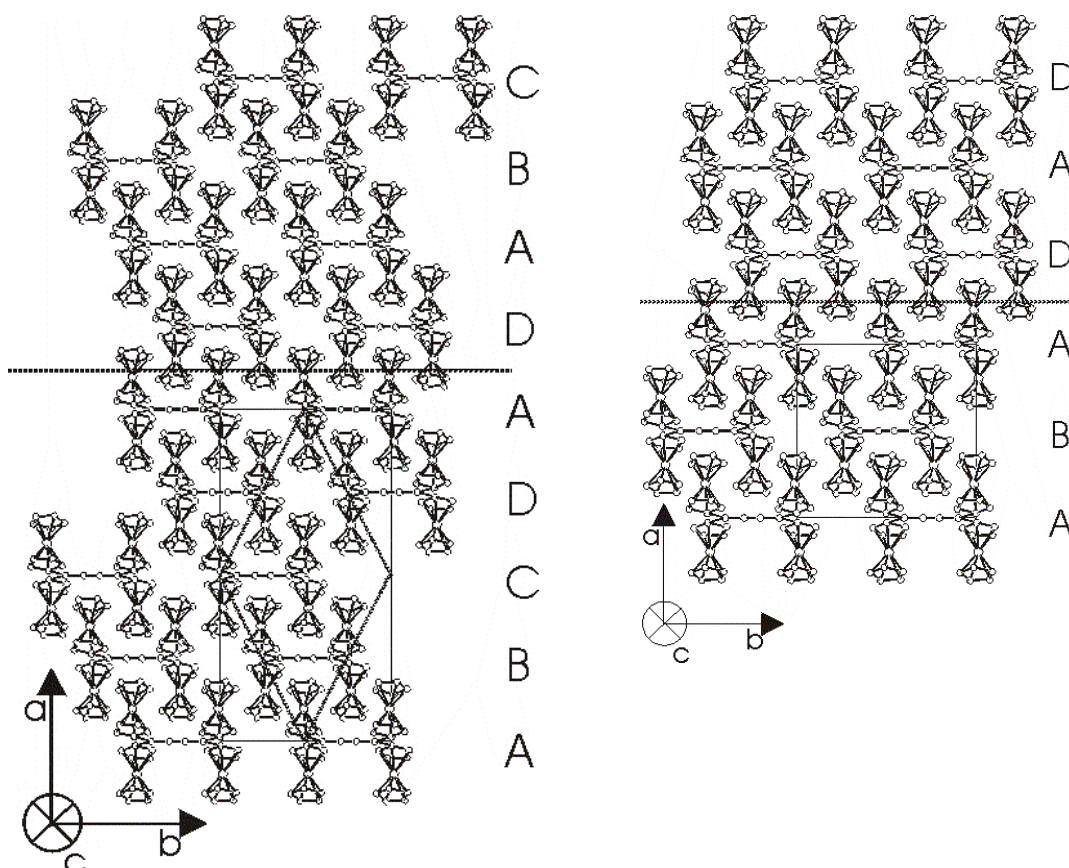


Bild 6.8: Packungsdiagramme von Tetraferrocenyl-[3]-Cumulen in Projektionen senkrecht zur c -Achse. Lediglich eine Orientierung der fehlgeordneten Ferrocenmoleküle ist eingezeichnet. Zwei mögliche Stapelfolgen die zu unterschiedlichen Überstrukturen führen sind eingezeichnet: Eine $(ABCD)_\infty$ -Struktur mit $a' = 2a$, $b' = 2b$, $c' = c$ in Raumgruppe $C111$ (links) und eine $(AB)_\infty$ -Struktur mit $a' = a$, $b' = 2b$, $c' = c$ in Raumgruppe $P1a1$ (rechts). Für die $(ABCD)_\infty$ -Struktur ist ebenfalls die primitive Zelle $a' = a-b$, $b' = a+b$, $c' = c$ in Raumgruppe $P111$ dargestellt. Die gestrichelten horizontalen Linien symbolisieren eindimensionale Stapelbaufehler. Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeichnet. Die Nomenklatur für die verschiedenen Schichten ist jeweils am rechten Rand der Strukturen angegeben (aus Dinnebier et al., 2000a).

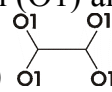
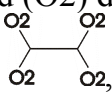
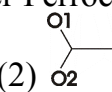
Eine genaue Analyse der Ergebnisse einer anschließenden Rietveld-Verfeinerung unter Verwendung von Rigid-Bodies für das Ferrocenmolekül und für die Cumulenbrücke, läßt folgendes Strukturmodell als wahrscheinlich erscheinen:

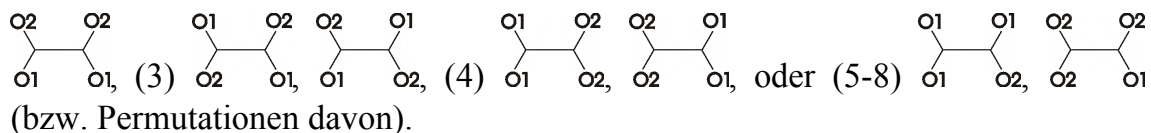
Tetraferrocenyl-[3]-Cumulen bildet eine stark fehlgeordnete Festkörperstruktur. In der gefundenen Elementarzelle beträgt die Besetzung der entlang der kristallographischen b -Achse ausgerichteten Cumulenbrücke nur 50%. Da jedes Ferrocen zu einer Cumulenbrücke gebunden sein muß und das Auftreten von etwaigen Oligomeren oder Polymeren aus chemischen Gründen auszuschließen ist, bedeutet das, daß es keine Fehlordnung entlang der b -Achse geben kann, d.h. eine Überstruktur mit verdoppelter b -Achse vorliegen müßte. Trotz sorgfältiger Suche wurden jedoch keine Überstrukturreflexe gefunden.

Unter der Annahme einer geordneten Kristallstruktur in b -Richtung, können zwei grundlegende Stapelabfolgen durch Verschieben der aufeinanderfolgender Schichten um entweder $+1/4$ oder $-1/4$ der verdoppelten b -Achse in a -Richtung abgeleitet werden. Wenn man von einer beliebigen Schicht A ausgeht, dann erzeugen aufeinanderfolgende Verschiebungen von $-1/4 \times 2b$ bzw. $+1/4 \times 2b$ neue Schichten B, C und D, bevor A wieder erreicht wird (Bild 6.8). Da es zwei alternativen Positionen für die folgende Schicht gibt, ergibt sich eine unendliche Zahl von möglichen Stapelfolgen und damit auch von Stapelbaufehlern, die dafür verantwortlich sein könnten, daß man die wahre $2b$ -Achse nicht mit Beugungsmethoden entdecken kann.

Die erlaubten Stapelfolgen können unter Zuhilfenahme einer Baumdarstellung (Bild 6.9) abgeleitet werden. Zwei mögliche periodische Strukturen $(AB)_\infty$ und $(ADCD)_\infty$ sowie einige mögliche Stapelbaufehler, sind in Bild 6.8 dargestellt. Es sei angemerkt, daß es sich hier nicht wie bei Stapelbaufehlern in hcp - und ccp -Stapeln um Flächendefekte sondern um Liniendefekte mit sehr geringer Stapelfehlerenergie handelt. Es ist davon auszugehen, daß die Stapelfehler statistisch auftreten und die Stapelfehlerdichte sehr hoch ist. Dies würde auch die kleine durch Pulverbeugung gefundene Elementarzelle verständlich machen. Weiterhin ist davon auszugehen, daß unabhängig von den Liniendefekten in b -Richtung, weitere Stapelfehler, diesmal als Flächendefekte, in Schichten senkrecht zur c -Achse auftreten.

Weitere Fehlordnung wird durch die unterschiedliche Orientierung der Ferrocenmoleküle erzeugt. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenpulverbeugung ergeben sich 8 mögliche Molekülanordnungen (oder Kombinationen daraus) wie man die beiden Orientierungen (O1) and (O2) der Ferrocen-

Moleküle gleichmäßig im Raum verteilen kann: (1) , (2) , (2) ,



Es ist bemerkenswert, daß im Gegensatz zu anderen Verbindungen dieser Klasse die Ferrocenylgruppen in einer *syn*- anstelle einer *anti*- Konformation in Bezug auf die Cumulenbrücke angeordnet sind. Da in Lösung, alle vier Ferrocenylsubstituenten magnetisch gleichwertig sind, muß man die ungewöhnliche *syn*-Konformation Packungseffekten im Festkörper zuschreiben.

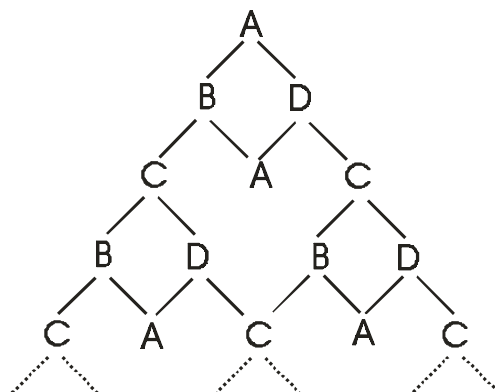


Bild 6.9: Baumartige Darstellung alle erlaubter Kombinationen von Schichten in Tetraferrocenyl-[3]-Cumulen bis zur vierten Periode, angefangen bei Schicht A (aus Dinnebier *et al.*, 2000a).

Eine ausführliche Beschreibung der Strukturbestimmung und der Fehlordnung in Tetraferrocenyl-[3]-Cumulen findet sich in Dinnebier *et al.*, 2000a.

7 Quasisphärische Moleküle

Die in diesem Kapitel zusammengefaßten wissenschaftlichen Ergebnisse basieren auf folgenden Publikationen:

- Dinnebier, R. E., Stephens, P.W., Carter, J.K., Lommen, A.N., Heiney, P.A., McGhie, A.R., Brard, L. & Smith III, A.B. (1995) X-ray Powder Diffraction Structure of Triclinic $C_{60}Br_{24}(Br_2)_2$. *J. Appl. Cryst.* 28, 327-334.
- Van Smaalen, S., Dinnebier, R. E., Holleman, I., von Helden, G. & Meijer, G. (1998) Rotational Order in CO Intercalated C_{60} Crystals. *Phys. Rev.* B57(11), 6321-6324.
- Van Smaalen, S., Dinnebier, R. E., Schnelle, W., Holleman, I., von Helden, G. & Meijer, G. (1998) Phase Transitions of CO Intercalated C_{60} Crystals. *Europhys. Lett.* 43(3), 302-307.
- Dinnebier, R. E., Dollase, W. A., Helluy, X., Kümmerlen, J., Sebald, A., Schmidt, M. U., Pagola, S., Stephens, P. W. & Van Smaalen, S. (1999) Order - Disorder Phenomena Determined by High-Resolution Powder Diffraction: the Structures of Tetrakis(trimethylsilyl)methane $C(Si(CH_3)_3)_4$ and Tetra-kis(trimethylsilyl)silane $Si(Si(CH_3)_3)_4$. *Acta Cryst.* B55, 1014-1029.
- Dinnebier, R.E. (1999) Rigid Bodies in Powder Diffraction. A Practical Guide. *Powder Diffraction Journal* 14, 84-92.

Unter dem Begriff „quasisphärische Moleküle“ versteht man Moleküle, die weitgehend rotationssymmetrisch sind. Es kann erwartet werden, daß der Molekülformfaktor im Idealfall einer gleichmäßig auf einer Kugeloberfläche verteilten Elektronendichte sich proportional zu einer sphärischen Besselfunktion nullter Ordnung verhält (Heiney *et al.*, 1991), die der Debye-Formel (Gleichung 5.1) entspricht. Da das Röntgenbeugungsbild eine Mittelung über Zeit und Raum darstellt, funktioniert diese Approximation auch für fehlgeordnete Moleküle, deren Gestalt stark von einer idealen Kugelform abweicht. Diese Abweichungen können bei Vorliegen guter Röntgeneinkristall- bzw. Neutronenpulverdaten durch Verwendung von, an die jeweilige Molekülsymmetrie angepaßten, sphärischen Harmonischen, die sphärische Besselfunktionen höherer Ordnung enthalten, modelliert werden (z.B. Chow *et al.*, 1992). Bei Pulverdaten ist man aufgrund der in Kapitel 2.1 genannten Einschränkungen meist auf die Rietveld-Verfeinerung angewiesen, wobei man das fehlgeordnete Strukturmodell unter Verwendung von Rigid-Bodies simuliert. Die nachfolgenden Beispiele stellen eine Auswahl an molekularen Verbindungen dar, deren Bausteine unterschiedlich starke Abweichungen von einer idealen Kugelgestalt aufweisen und von denen

bislang keine für die Einkristallstrukturanalyse geeigneten Einkristalle gezüchtet werden konnten.

7.1 Das Fulleren-Derivat $C_{60}Br_{24}(Br_2)_2$

Von Tebbe *et. al.* (1992) wurde ein mit 24 Brom-Atomen gesättigtes C_{60} -Molekül synthetisiert, und die Molekülstruktur bei Raumtemperatur aus Einkristalldaten bestimmt (Bild 7.1). Die aus einer gesättigten Brom-Lösung erhaltenen rhomboedrischen Kristalle hatten zusätzliches fehlgeordnetes Brom auf mehreren Zwischengitterplätzen und zeigten keine Rotationsfehlordnung der $C_{60}Br_{24}$ -Moleküle. Beim langsamen Abkühlen von pulverförmigen Proben trat eine Phasenumwandlung zu einer triklinen Phase auf. Versuche mit Direkten Methoden, die Position der Brom-Atome zu bestimmen, schlugen aufgrund der im niederen Winkelbereich bereits extrem starken Überlappungen der Beugungsreflexe fehl (etwa 1500 Beugungsreflexe bis zu einem d -Wert von 1.3 Å). Eine genaue Analyse der Zahl der Freiheitsgrade für einen Grid-Search ergab, daß mit einem Minimum von 7 Freiheitsgraden zu rechnen sei (3 Freiheitsgrade der Rotation des am Ursprung der Elementarzelle fixierten $C_{60}Br_{24}$ -Moleküls, 3 Freiheitsgrade der Rotation und ein Freiheitsgrad des Besetzungsfaktors für mindestens ein fehlgeordnetes Brom-Molekül). Um die Zahl der Freiheitsgrade am Beginn der Strukturfindung zu erniedrigen, wurde zuerst versucht, das $C_{60}Br_{24}$ -Molekül durch die Summe von zwei Kugelschalenformfaktoren zu ersetzen, was aber an der starken Anisotropie der „Brom-Schale“ scheiterte.

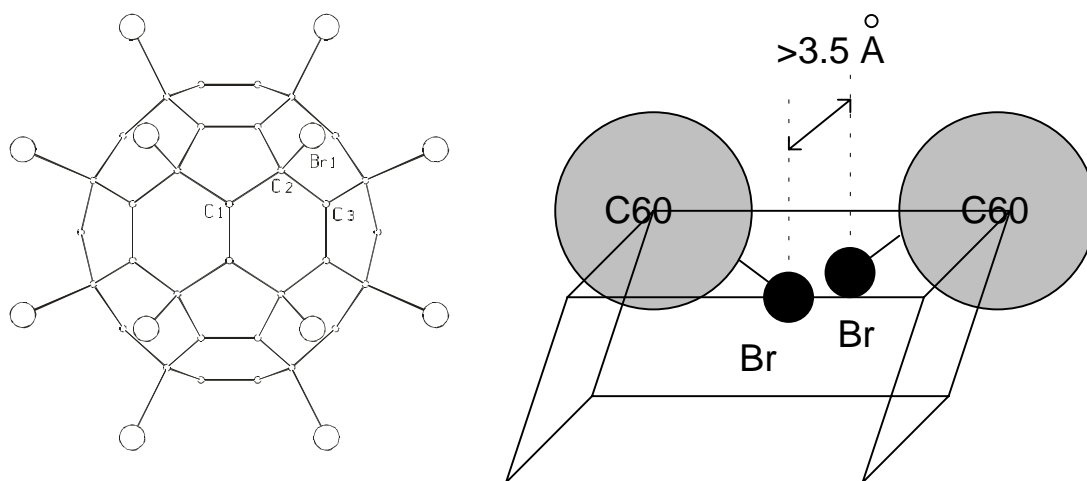


Bild 7.1: $C_{60}Br_{24}$ -Molekül in $m\bar{3}$ -Symmetrie (links). Prinzip des minimal möglichen Abstandes der Brom-Atome zweier benachbarter $C_{60}Br_{24}$ -Moleküle (rechts) (aus Dinnebier *et al.*, 1995).

Die Lösung des Problems bestand in der unabhängigen Bestimmung der Orientierung des $C_{60}Br_{24}$ -Moleküls mit Hilfe des Prinzips des minimal möglichen Atom-Atom-Abstandes. Danach können sich zwei benachbarte Moleküle nicht

näher kommen als es die Summe der Van-der-Waals-Radien ihrer Atome zuläßt. Wenn man weiterhin davon ausgeht, daß molekulare Strukturen prinzipiell eine Tendenz zeigen, die einzelnen Moleküle möglichst raumfüllend zu packen, lassen sich daraus im Einzelfall geometrische Einschränkungen für einen Grid-Search ableiten (siehe auch Kapitel 4.5).

Unter der Voraussetzung, daß die Moleküle in einer verzerrten kubisch dichtesten Packung vorliegen (12 Nachbarmoleküle) und der minimale Abstand der Brom-Atome zweier benachbarter Moleküle 3.5\AA beträgt, was in etwa dem doppelten Atomradius nach Shannon (1976) entspricht, wurden alle Orientierungen des $\text{C}_{60}\text{Br}_{24}$ -Moleküls bestimmt, die diese Voraussetzung erfüllen (Bild 7.1). Bei einer Auflösung der Eulerwinkel von 5° ergaben sich etwa 80 Millionen zu berechnende Abstände, die mit einem 486 DX 33MHz PC in etwa 20 Stunden überprüft werden konnten. Erstaunlicherweise erfüllte nur eine einzige Orientierung des $\text{C}_{60}\text{Br}_{24}$ -Moleküls die genannte Bedingung. In allen anderen Orientierungen kommen sich die Brom-Atome zu nahe.

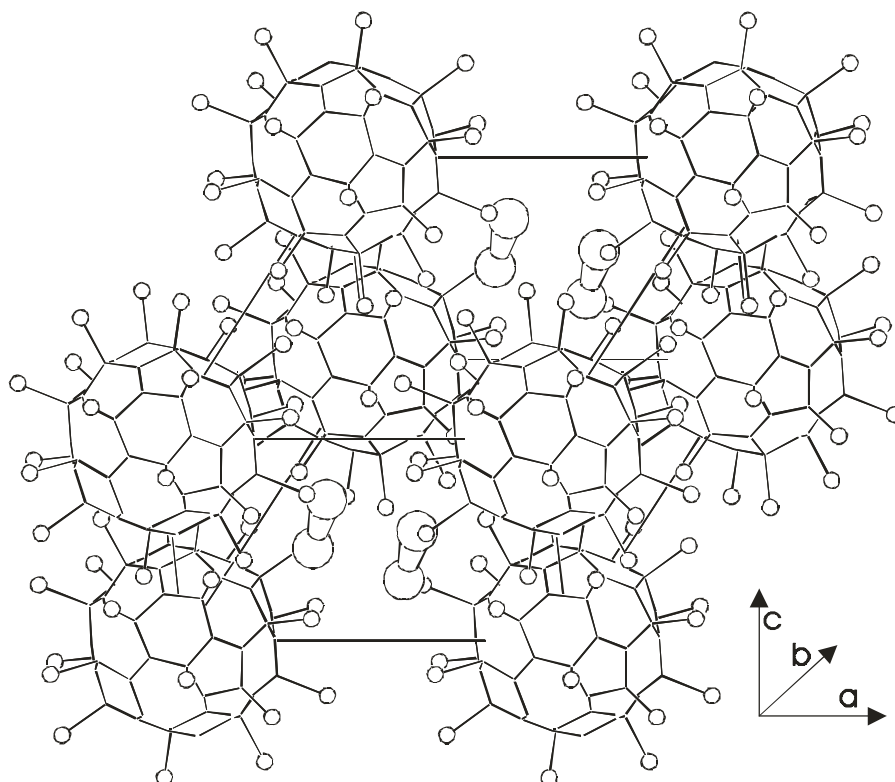


Bild 7.2: Strukturzeichnung der triklinen Tieftemperaturphase von $\text{C}_{60}\text{Br}_{24}(\text{Br}_2)_2$. Die interstitiellen Brom-Moleküle sind vergrößert dargestellt (aus Dinnebier et al., 1995).

Die ungefähre Position und Anzahl der freien Brommoleküle konnte in einem anschließenden rigorosen 4-dimensionalen Grid-Search bestimmt werden. Eine genaue Analyse mittels Rietveld-Verfeinerung in Kombination mit Differenz-Fourier-Plots ergab, daß sich in den Lücken zwischen den $\text{C}_{60}\text{Br}_{24}$ -

Molekülen, die in einer ungestörten dichtesten Packung den Oktaederlücken entsprechen würden, exakt zwei parallel angeordnete Brom-Moleküle befinden. Die Struktur in der triklinen Elementarzelle mit 44 Atomen in der asymmetrischen Einheit ist in Bild 7.2 dargestellt. Details der Strukturbestimmung und der Methode des eingeschränkten Grid-Search mit Hilfe des minimal möglichen Atom-Atom-Abstandes finden sich in Dinnebier *et al.*, 1995.

7.2 Molekülorientierung in $C_{60}(CO)_x$ ($x \approx 0.67$)

Durch Einlagerung von Atomen oder Molekülen in die Lücken der kubisch dichtesten Packung (ccp) von C_{60} werden oftmals dessen physikalische Eigenschaften verändert. Im Falle von $C_{60}(CO)_x$ ($x \approx 0.67$) wirkt sich die Einlagerung von CO-Molekülen in die oktaedrischen Lücken der ccp-Packung beispielsweise auf die Gitterkonstante, die Orientierung der C_{60} -Moleküle und auf die Temperaturen bzw. Energiedifferenzen der beiden von reinem C_{60} her bekannten Phasenübergänge aus (Bild 7.3).

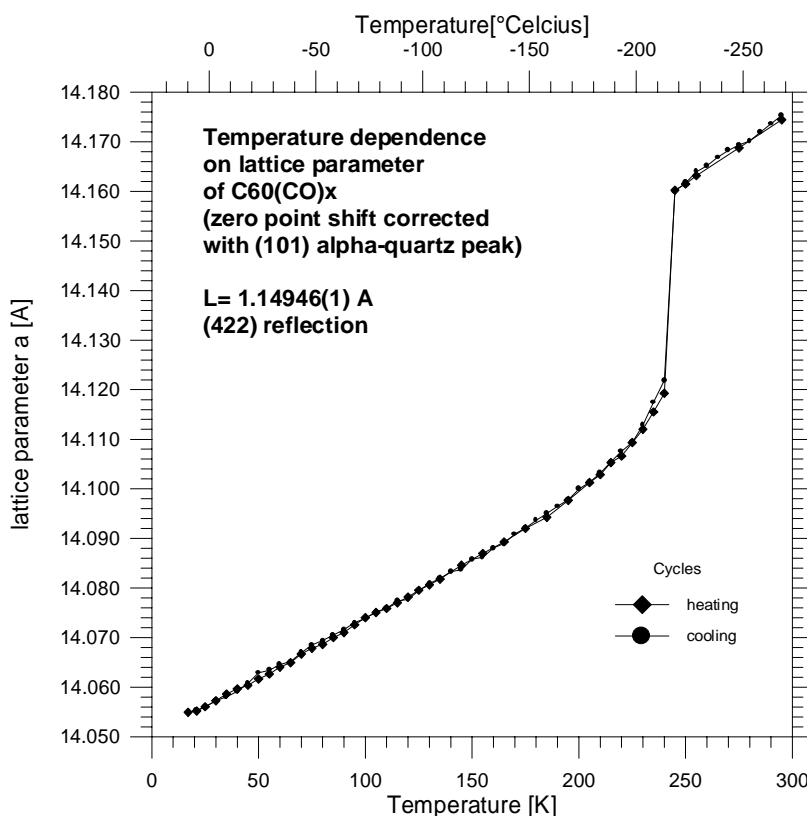


Bild 7.3: Präzise Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Gitterparameters von $C_{60}CO_x$ ($x \approx 0.67$) im Bereich zwischen 15 und 295 K.

Um die Lage und Orientierung der CO-Moleküle bestimmen zu können, mußte zuerst die genaue Orientierung der C_{60} -Moleküle bestimmt werden. Bei der weitgehend geordneten Tieftemperaturphase erwiesen sich Kugelschalen-

formfaktoren als zu ungenau, um den Streubeitrag der C_{60} -Moleküle ausreichend beschreiben zu können. Die Lösung des Problems lag im Einsatz spezieller Rigid-Bodies in der Rietveld-Analyse, sowohl für das C_{60} als auch das CO-Molekül. Die Anforderungen, welche an den Rigid Body für das C_{60} -Molekül gestellt wurden, waren freie Drehbarkeit um die [111]-Achse sowie die Möglichkeit, den Radius des C_{60} -Moleküls verfeinern zu können. Die hierzu verwendeten Techniken sind in Dinnebier (1999) ausführlich beschrieben.

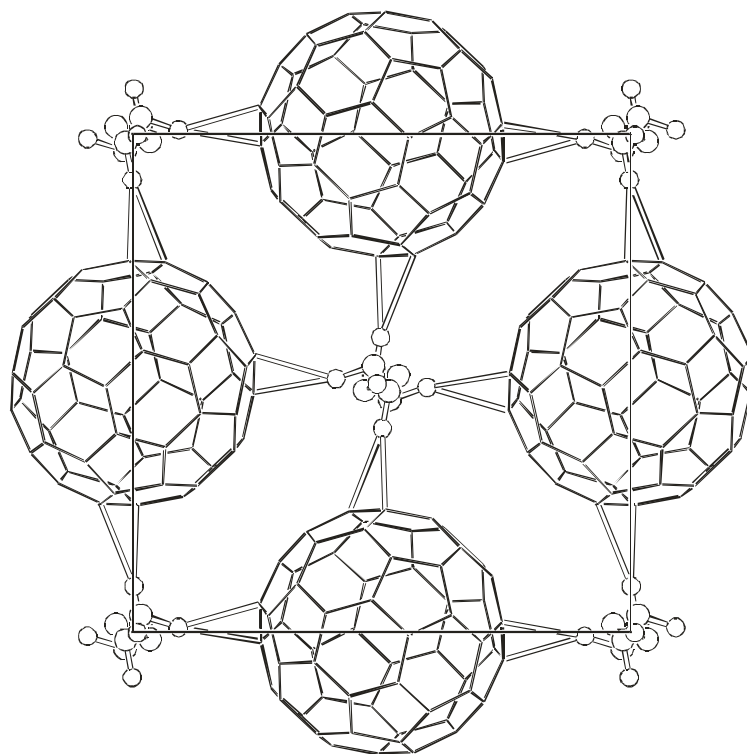
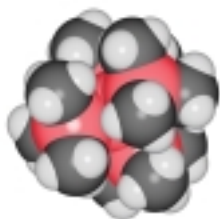


Bild 7.4: Kubische Kristallstruktur von $C_{60}CO_x$ ($x=0.67$) bei 25 K. Die fehlgeordneten CO-Moleküle sind in 6 Orientierungen eingezeichnet.

Verfeinert werden konnten die Winkel der beiden Orientierungen der C_{60} -Moleküle um die [111]-Achse sowie das Verhältnis der Orientierungen, als auch die Orientierung und Lage der 6-fach fehlgeordneten CO-Moleküle (Bild 7.4). Während die Winkel der beiden Orientierungen der C_{60} -Moleküle die gleichen wie bei reinem C_{60} sind, ist das Verhältnis der Orientierungen zur sogenannten Hauptorientierung hin verschoben. Aufgrund der relativ geringen Abstände der CO-Moleküle zum C_{60} kann davon ausgegangen werden, daß schwache Bindungen zwischen den Molekülen bestehen, die auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruhen. Der bei reinem C_{60} deutlich sichtbare Glasübergang lies sich anhand der Änderung der spezifischen Wärme, nicht jedoch mit röntgenographischen Methoden nachweisen. Details der Strukturbestimmung bei 150K und 25K sowie der Phasenübergänge von $C_{60}(CO)_x$ ($x=0.67$) sind bei Van Smaalen *et al.* (1998a,b) zu finden.

7.3 Phasenübergänge und Domänenstruktur in Tetrakistrimethylsilylmethan/silan



Die Phasenübergänge sowie die Molekül- und Kristallstrukturen der Verbindungen Tetrakis(trimethylsilyl)methan $C(Si(CH_3)_3)_4$ (TC) und Tetrakis(trimethylsilyl)silan $Si(Si(CH_3)_3)_4$ (TSi) wurden mit Hilfe von Röntgenpulverbeugung, DSC, NMR und Energieminimierungsrechnungen untersucht. Beide Verbindungen besitzen Kristallstrukturen mit quasisphärischen Molekülen in einer kubisch dichten Packung (ccp). In den isostrukturellen Raumtemperaturen ($Fm\bar{3}m$) sind die TC- bzw. TSi-Moleküle dynamisch fehlgeordnet (Rotor-Phase). Maxima und Minima in der Elektronendichte deuten allerdings darauf hin, daß keine völlig freie Drehbarkeit vorliegt, sondern eine mindestens 6-fache Rotationsfehlordnung. Beim Abkühlen zeigt TSi einen Phasenübergang erster Ordnung zu einer Tieftemperaturphase in $P2_13$, bei der die Moleküle bis auf die Methylgruppen geordnet sind (Bilder 7.5, 7.6).

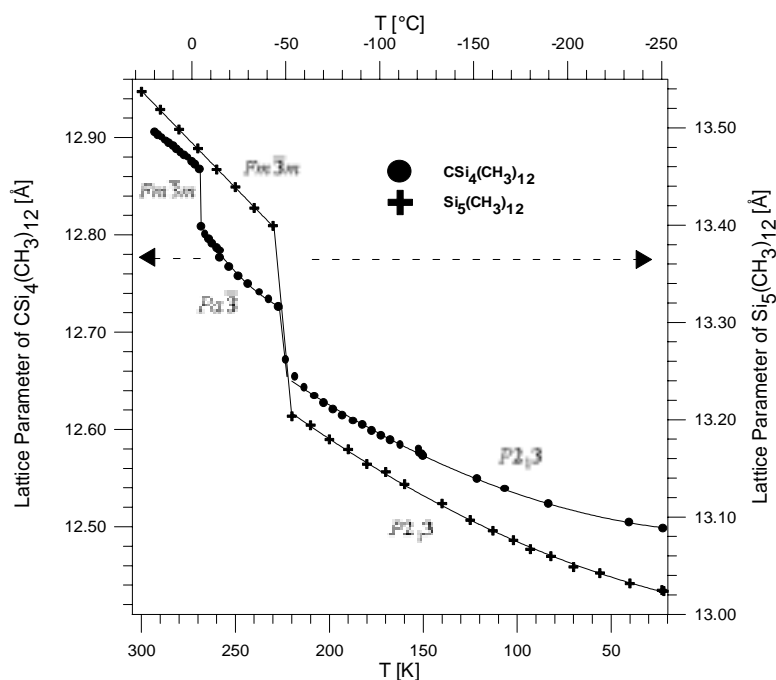


Bild 7.5: Kubischer Gitterparameter von TC und TSi als Funktion der Temperatur (aus Dinnebier et al., 1999a).

Gleichzeitig erniedrigt sich durch Packungseffekte die Eigensymmetrie der Moleküle von 23 auf 3. TC besitzt zwar Raum- und Tieftemperaturphasen isostrukturell zu den entsprechenden Phasen von TSi, zeigt aber im Gegensatz zu TSi beim Abkühlen zwei Phasenübergänge erster Ordnung, mit einer Zwischenphase in $Pa\bar{3}$. Die Summe der Änderungen der Gitterparameter und der Enthal-

pie der beiden Phasenübergänge von TC entspricht in etwa den Änderungen des einzelnen Phasenüberganges von TSi (Bild 7.5). Die Kristallstrukturen der Zwischen- und der Tieftemperaturphasen wurden mit Hilfe der Rigid-Body-Rietveld-Verfeinerung (Dinnebier, 1999) bestimmt. Durch Substitution der beiden kristallographisch unabhängigen Trimethylsilylgruppen durch Rigid-Bodies (Bild 7.7), konnte deren Orientierung und damit die Molekülsymmetrie bestimmt werden.

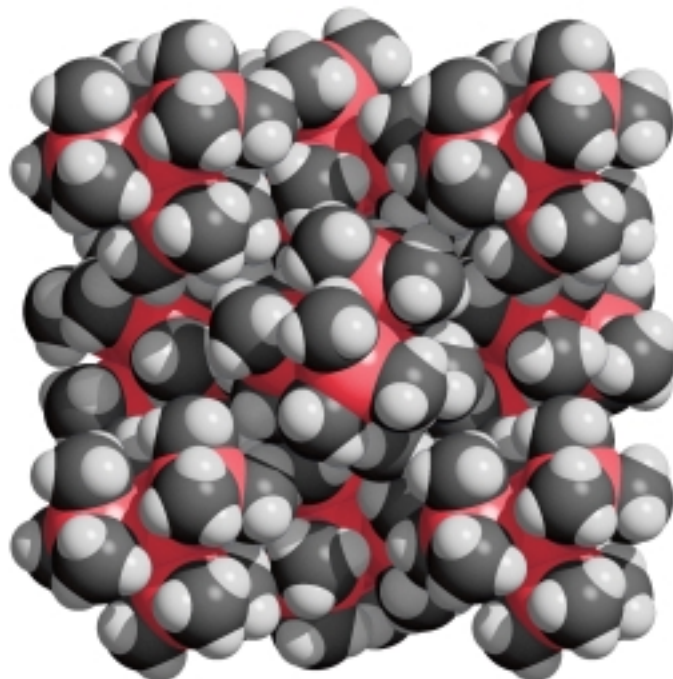


Bild 7.6: Packungsbild der geordneten Tieftemperaturphase von TSi in Raumgruppe $P2_13$ (aus Dinnebier et al., 1999a).

Während die Pulverdiagramme der Tieftemperaturphase von TSi sowie der Zwischenphase von TC eine Anisotropie der Halbwertsbreiten zeigten, die mit dem Mikrostrain-Modell von Stephens (siehe Kapitel 2.4) gut modelliert werden konnte, wies die Halbwertsbreitenverteilung der Tieftemperaturphase von TC hingegen ein chaotisches Muster auf, das nicht mit dem vorhandenen Strain-Modell erklärt werden konnte. Eine plausible Erklärung lieferte ein Modell, das auf der Orientierungsfehlordnung in Domänen beruht. In der zentrosymmetrischen Zwischenphase von TC ist eine der vier Trimethylsilylgruppen eines TC-Moleküls statistisch in beiden Richtungen entlang der Raumdiagonalen der Elementarzelle orientiert. Da das Symmetriezentrum in der Tieftemperaturstruktur verlorengelht, können sich zwei Domänen entsprechend der zwei möglichen Orientierungen der TC-Moleküle herausbilden. Aus der Korrelationsfunktion der Streubeiträge der beiden Domänen läßt sich eine starke Korrelation des

Phasenwinkels von der Halbwertsbreite einzeln indizierbarer Beugungsreflexe erkennen, wobei die Halbwertsbreite zunimmt, je mehr die Phase eines Beugungsreflexes von 0 bzw. 180° abweicht (Bild 7.7).

Aus der Beobachtung, daß der Phasenübergang zwischen der Hochtemperaturphase und der Zwischenphase von TC mit MAS- bzw. statischer NMR-Spektroskopie nicht, bzw. nur über eine sehr kleine Verschiebung des einzigen Peaks detektiert werden konnte, läßt sich weiterhin auf das Vorliegen einer dynamischen Fehlordnung in der Zwischenphase schließen. Dies würde bedeuten, daß anstelle einer statischen Fehlordnung bzw. eines Umklappens der TSi-Moleküle von $[111] \leftrightarrow [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, eine mindestens 8-fache Rotationsunordnung der Trimethylsilylgruppen vorliegt.

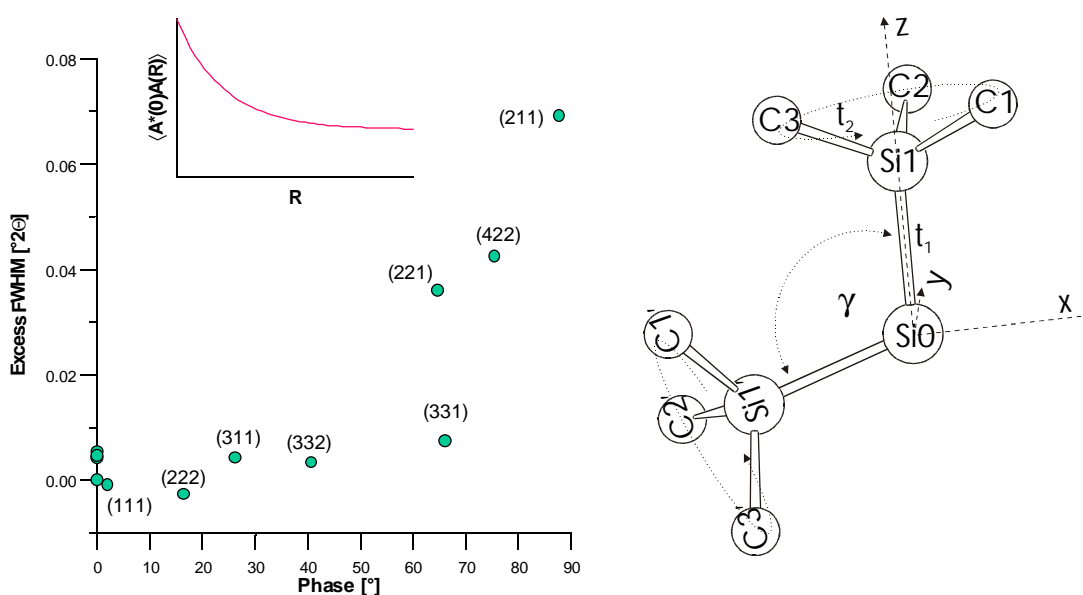


Bild 7.7: Vergleich der berechneten Phase mit der Halbwertsbreite abzüglich der Korngrößen- und Straineffekte (aus Dinnebier *et al.*, 1999a). Rigid-Body-Modell der zwei kristallographisch unabhängigen Trimethylsilyl-Gruppen von TSi. Unter Beibehaltung der Tetraedersymmetrie ($\gamma=109.47^\circ$) und der Bindungslängen ($t_1=$ Si-Si, $t_2=$ Si-C) ergeben sich drei intramolekulare Freiheitsgrade (Rotation des gesamten Moleküls um die Si0-Si1-Bindungsachse, Rotation der beiden Trimethylsilylgruppen um die Si0-Si1'-Achsen (aus Dinnebier, 1999b).

Einzelheiten zur Bestimmung der Kristallstrukturen der verschiedenen Phasen von TC und TSi sowie der Domänenstruktur der Zwischenphase von TC finden sich in Dinnebier *et al.*, 1999a.

8 Organische Pigmente

Die in diesem Kapitel zusammengefaßten wissenschaftlichen Ergebnisse basieren auf folgenden Publikationen:

- Schmidt, M. U. & Dinnebier, R. E. (1999) Combination of Energy Minimizations and Rigid Body Rietveld Refinement: The Structure of 2,5-Dihydroxybenzo[de]benzo[4,5]-imidazo-[2,1-a]isoquinolin-7-one. *J. Appl. Cryst.* 32, 178-186.
- Schmidt, M. U. & Dinnebier, R. E. (2000) Structure-Property Relationships for the World's Best Selling Printing Pigments from Powder Diffraction Data. *Submitted to Angew. Chemie.*

Mit der Verfügbarkeit leistungsfähigerer Computer und Algorithmen stieg die Zahl der Kristallstrukturbestimmungen durch Energieminimierungsrechnungen sprunghaft an. Die trifft besonders für organische Verbindungen zu, da für die in ihnen vorkommenden Elemente gute Potentialparametersätze zur Verfügung stehen. Theoretisch läßt sich mit dieser Methode eine Kristallstruktur vollkommen unabhängig von etwaigen Röntgenbeugungsmessungen bestimmen. Für den Fall, daß Einkristalle nicht zur Verfügung stehen, können Pulverbeugungsaufnahmen zur Bestätigung bzw. Verfeinerung der Kristallstrukturen verwendet werden. Die Methode wird in der pharmazeutischen Industrie und Pigmentforschung eingesetzt, da hier die Kenntnis der Kristallstruktur essentiell wichtig für das Verständnis der Materialeigenschaften ist und eine wertvolle Hilfe zum Design neuer Molekülverbindungen (crystal engineering) darstellt. Als besonders vorteilhaft hat sich die Kombination von Energieminimierung und Rietveld-Verfeinerung erwiesen. Dies kann sowohl sequentiell, d.h. die Minimierung der Gitterenergie und die Minimierung der Differenz zwischen berechnetem und gemessenem Pulverbeugungsdiagramm erfolgt in getrennten Schritten, oder parallel, d.h. beide Minimierungen erfolgen gleichzeitig in einem Programm (z.B. Putz, Schön & Jansen, 1999), erfolgen. Die im folgenden beschriebenen vier Kristallstrukturen wurden nach der sequentiellen Methode gelöst und verfeinert.

Prinzipiell müssen bei der Berechnung der Kristallstruktur aus einer gegebenen Molekülgeometrie folgende Größen bestimmt werden: Gitterparameter, Raumgruppe (Kristallsymmetrie), Lage der Moleküle (Translationsfreiheitsgrade), Orientierung der Moleküle im Raum (Rotationsfreiheitsgrade) und intramolekulare Freiheitsgrade (Torsionsfreiheitsgrade). Energieminimierung heißt nun, daß ausgehend von der Molekülgeometrie die Energie der intermolekularen Wechselwirkungen gleichzeitig mit den intramolekularen Freiheitsgraden optimiert wird. Die Wechselwirkungen werden meist nach der Atom-Atom-

Potential-Methode (Kitaijgorodskij, 1971; Pertsin & Kitaijgorodskij, 1987) angesetzt, d.h. die intermolekulare Energie wird als Summe einzelner Atom-Atom-Terme aufgefaßt. Drei- und Mehrkörperwechselwirkungen werden dabei nicht explizit berücksichtigt. Die Energie setzt sich zusammen aus der Van-der-Waals-Energie, einem elektrostatischen Energiebeitrag und der intramolekularen Energie.

8.1 Perinon-Gelbpigment

Die Kristallstruktur des Gelbpigments 2,5-Dihydroxy-benzo[*de*]benzo[4,5]-imidazo[2,1-*a*]isoquinolin-7-one mit der chemischen Formel $C_{18}H_{10}N_2O_3$, kurz Perinon genannt, wurde durch eine Kombination von Energieminimierung und Rigid-Body-Rietveld-Verfeinerung bestimmt. Dabei wurde die Packung der Moleküle (Translation, Rotation) mit Hilfe der Energieminimierung mit hoher Genauigkeit bestimmt (Bild 8.1).

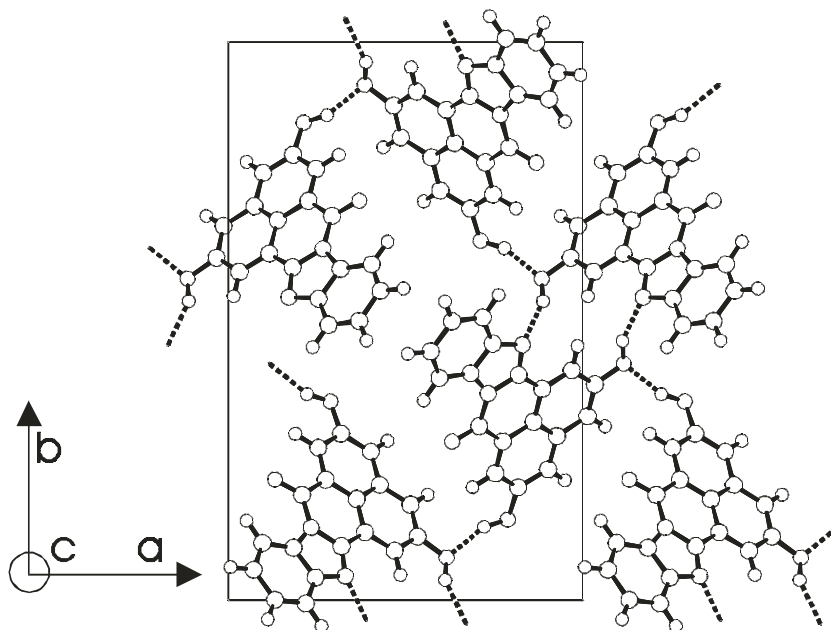


Bild 8.1: Kristallpackung des Perinon-Gelbpigments (aus Schmidt & Dinnebier, 1999).

Jedes Molekül ist mit vier Nachbarmolekülen über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden, wodurch ein dreidimensionales Netzwerk gebildet wird. Die Carbonyl-Gruppe ist an den Wasserstoffbrückenbindungen nicht beteiligt (Bild 8.1). Die verbleibenden intramolekularen Freiheitsgrade (Bild 8.2) wurden mit Hilfe der Rigid-Body-Rietveld-Analyse (Dinnebier, 1999b) aus hochauflösenden Röntgenbeugungsdaten an Pulvern verfeinert.

Die Kristallstruktur des Perinon gehört mit 23 Nicht-Wasserstoff-Atomen zu den größeren organischen Kristallstrukturen, die mit Hilfe der Röntgenpulver-

beugung bestimmt wurden. Allerdings hängt die Komplexität der mit Hilfe der Energieminimierung lösbaren Kristallstrukturen nicht von der Zahl der Atome, sondern ausschließlich von der Zahl der zu bestimmenden Freiheitsgrade ab. Das Gleiche gilt auch für Grid-Search-Methoden (siehe Kapitel 4.5; 7.2) und die Methode des Simulated-Annealing (siehe Kapitel 6.2; 9.1).

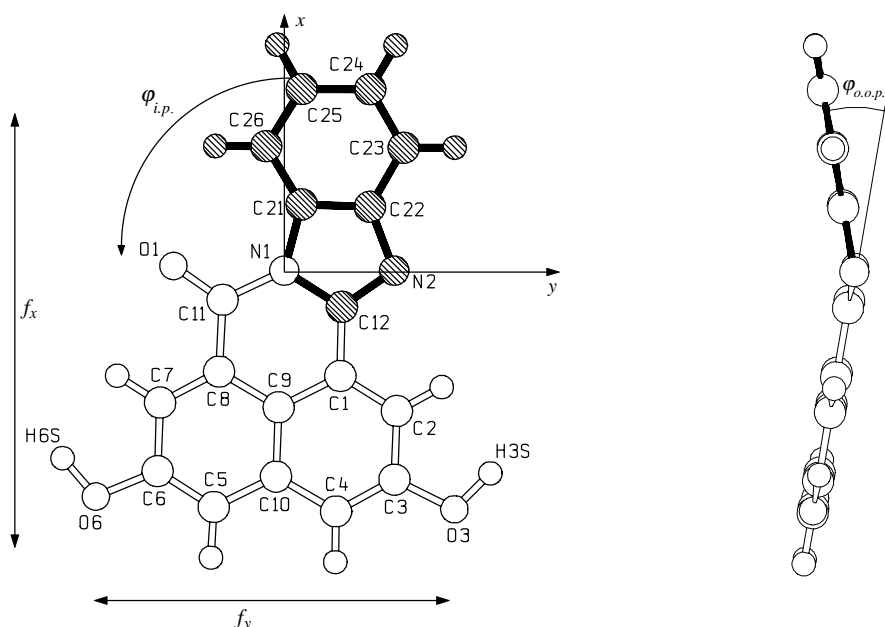


Bild 8.2: Verfeinerte intramolekulare Freiheitsgrade des Perinon-Moleküls: Länge des Moleküls f_x , Breite des Moleküls f_y , in-plane Rotation φ_{ip} und out-of-plane Biegung φ_{oop} der Benzimidazolgruppe um N1 (in schwarz). Die in-plane Rotation φ_{ip} entspricht dabei einer Änderung der Bindungslänge N1-C12 (aus Schmidt & Dinnebier, 1999).

Einzelheiten der Energieminimierungsrechnung sowie der Rigid-Body-Rietveld-Verfeinerung des Perinon-Gelbpigments finden sich in Schmidt & Dinnebier, 1999.

8.2 Pigmente Yellow 12-14

Bei den Diaryl-Pigmenten Yellow 12-14 (kurz P.Y.12-14) (Bild 8.3) handelt es sich um die wirtschaftlich bedeutendsten organischen Gelbpigmente mit einem Verkaufsvolumen von über 300 Millionen US\$ pro Jahr. Fast alle Zeitungen, Zeitschriften und Kataloge verwenden diese Pigmente oder Mischungen davon als Druckfarben.

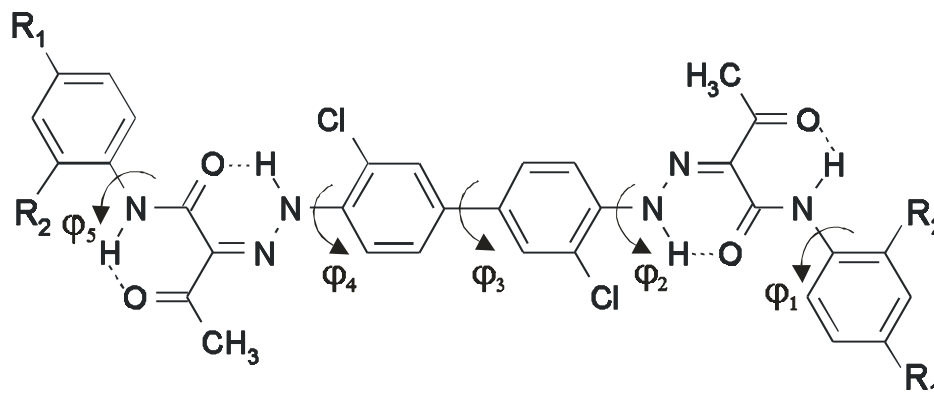


Bild 8.3: Molekülstruktur der Pigmente P.Y.12-14. P.Y.12: $R_1 = R_2 = H$, P.Y.13: $R_1 = R_2 = CH_3$, P.Y.14: $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$. Die möglichen Torsionsfreiheitsgrade φ_1 bis φ_5 sind eingezeichnet (aus Schmidt & Dinnebier, 2000).

Eine seit langem offene Frage war, warum PY12 eine deutlich geringere Farbstärke aufweist als P.Y.13 und P.Y.14. Außerdem bestehen Unterschiede in den rheologischen Eigenschaften, wie z.B. der Viskosität. Die physikalischen Eigenschaften von organischen Pigmenten werden im wesentlichen von Form, Größe und Kristallstruktur der Partikel bestimmt. Während die ersten beiden Größen leicht zugänglich sind, konnten Kristallstrukturbestimmungen bisher nur vereinzelt durchgeführt werden, da Pigmente gerade wegen ihrer Unlöslichkeit nur in seltenen Fällen die Züchtung von für die Kristallstrukturanalyse geeigneten Einkristallen erlauben. Aus diesem Grund wurden die Kristallstrukturen von P.Y.12, P.Z.12 und P.Y.14 durch Energieminimierung gelöst und mit Hilfe der Rietveld-Verfeinerung unter Verwendung von Rigid-Bodies verfeinert.

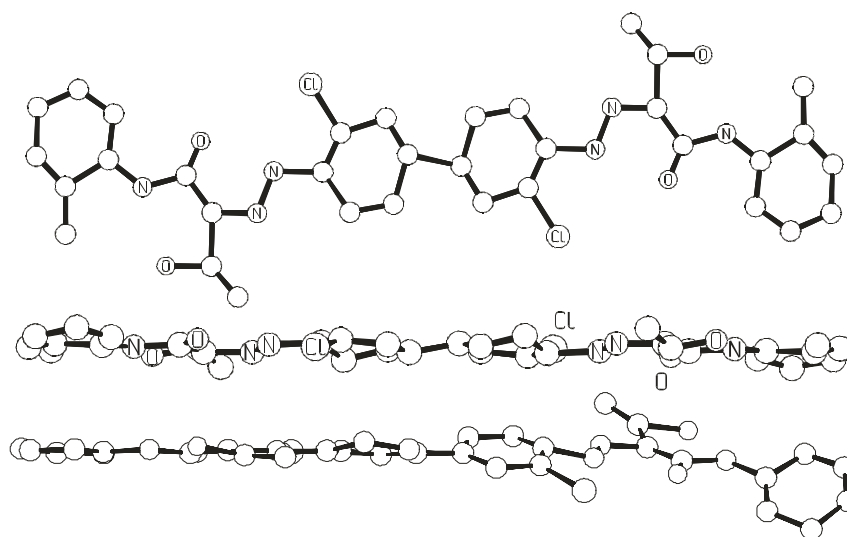


Bild 8.4: Auf- und Seitenansicht des P.Y.14 Moleküls (oben) und Seitenansicht des P.Y.12. Moleküls nach Rietveld-Verfeinerung der Positionen aller Nicht-Wasserstoff-Atome.

Da die Rigid-Body-Option des verwendeten Rietveld-Programms keine intramolekularen Torsionsfreiheitsgrade um beliebig orientierte Achsen zuließ, wurden jeweils starre Molekülfragmente über sogenannte Constraints miteinander verknüpft. Um die mit Hilfe der Rigid-Bodies verfeinerte Form und Lage der Moleküle zu überprüfen, wurden in einem letzten Verfeinerungsschritt die Positionen aller Nicht-Wasserstoff-Atome freigegeben. Interessanterweise konvergierte die Verfeinerung trotz des ungünstigen Reflex zu Parameter Verhältnisses, wobei alle Atome in einem Radius von $\pm 3\sigma$ um die durch den Rigid-Body bestimmte Position streuten (Bild 8.4). Die Qualität der Pulveraufnahme reichte demnach aus, um zu beweisen, daß P.Y.13 und P.Y.14 innerhalb der Meßgenauigkeit flach sind, während P.Y.12 unter Ausnutzung mehrerer Torsionsfreiheitsgrade eine gebogene Konformation im Festkörper bevorzugt (Bild 8.4).

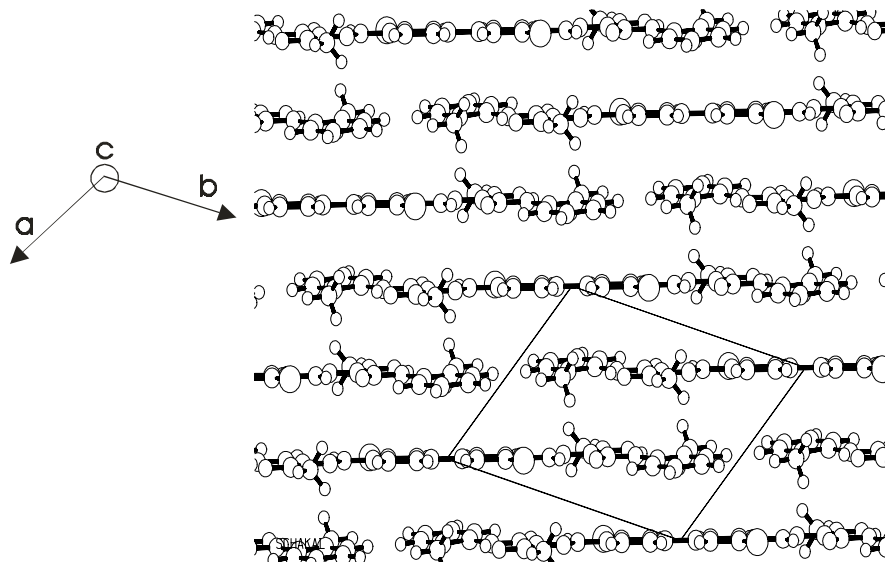


Bild 8.5: Packungsbild von P.Y.13/14 in Raumgruppe P-1 (aus Schmidt & Dinnebier, 2000).

Während die verdrehten P.Y.12-Moleküle eine sogenannte Herringbone Packung im Festkörper aufweisen, bilden die planaren P.Y.13- und P.Y.14-Moleküle parallele Schichten (Bilder 8.5, 8.6). Die unterschiedlichen Kristallstrukturen erklären nicht nur das unterschiedliche rheologische Verhalten, sondern ebenfalls die geringere Farbstärke und Lichtechtheit von P.Y.12, da die Verdrehung der Biphenyl-Gruppe in P.Y.12 die Konjugation der beiden chromophoren Systeme verhindert. Gitterenergieberechnungen haben ergeben, daß die planare Anordnung für die P.Y.12-Moleküle zwar prinzipiell möglich, aber energetisch ungünstiger ist, während eine Herringbone-Packung von P.Y.13 bzw. P.Y.14 durch die Methyl-Gruppen behindert wäre. Tatsächlich zeigen Mischkristalle zwischen P.Y.12 und P.Y.13 eine parallele Anordnung der Moleküle im Kristallgitter. Die Kristallstruktur von P.Y.14 mit 44 Nicht-Wasserstoff-Atomen

in der asymmetrischen Einheit ist eine der komplexesten je mit Hilfe von Pulverbeugungsdaten bestimmte Kristallstruktur einer organischen Verbindung.

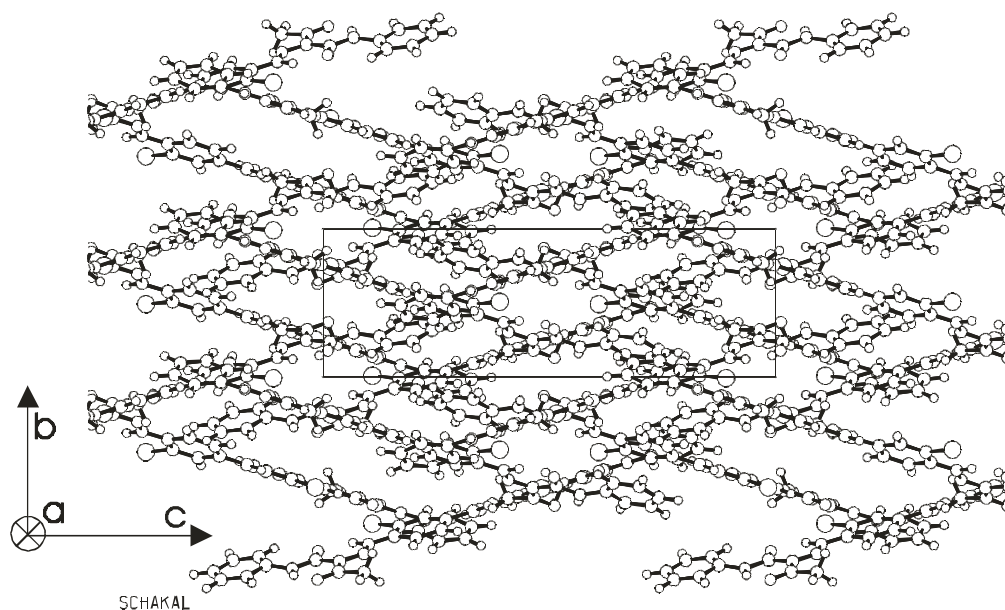


Bild 8.6: Packungsbild P.Y.12 in Raumgruppe $P2_1/c$ (aus Schmidt & Dinnebier, 2000).

Einzelheiten der Energieminimierungsrechnung sowie der Rigid-Body-Rietveld-Verfeinerung der Diaryl-Gelbpigmente P.Y.12-P.Y.14 finden sich in Schmidt & Dinnebier, 2000.

9 Pharmazeutika

Die in diesem Kapitel zusammengefaßten wissenschaftlichen Ergebnisse basieren auf folgender Publikation:

- Dinnebier, R. E., Sieger, P., Nar, H., Shankland, K. & David, W.I.F. (2000). Structural Characterization of three Crystalline Modifications of Telmisartan by Single Crystal and High Resolution X-Ray Powder Diffraction, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, in press

Von pharmakologisch wirksamen Substanzen existieren oft ein oder mehrere polymorphe Phasen mit gleicher Molekül- aber unterschiedlicher Kristallstruktur. Da, ähnlich wie bei Pigmenten (siehe Kapitel 8), die Packungseffekte die chemischen, physikalischen, biologischen und pharmakologischen Eigenschaften verändern können, besteht ein besonderes Interesse möglichst viele polymorphe Phasen einer pharmazeutischen Substanz zu entdecken und deren Kristallstrukturen aufzuklären. In letzter Zeit kommt noch ein juristischer Aspekt hinzu, da die Patentämter und Zulassungsbehörden einiger Staaten begonnen haben, die Zulassung bzw. Patentierung eines neuen Arzneimittels vom Vorliegen einer Kristallstrukturbestimmung abhängig zu machen. Nicht zuletzt spielt der Nachweis von Polymorphen in Phasengemischen bei der Feststellung von Patentrechtsverletzungen eine immer größere Rolle.

Viele Arzneimittel kommen naturgemäß als mehr oder weniger feinkristalline Pulver in den Handel. Der Strukturbestimmung aus Röntgenbeugungsmethoden an Pulvern kommt dabei in zweierlei Hinsicht besondere Bedeutung zu. Einerseits gelingt es oft nicht, Einkristalle geeigneter Qualität herzustellen, andererseits ist nicht auszuschließen, daß beim Mahlungsprozess Phasenumwandlungen auftreten. Globale Optimierungsmethoden im Direktraum, wie die des Simulated-Annealing (siehe Kapitel 6.2) erlauben seit kurzem die routinemäßige Bestimmung der Kristallstrukturen großer Moleküle wie sie in der Pharmaforschung vorkommen, sofern die Konnektivität dieser Moleküle bekannt ist.

9.1 Polymorphie des Telmisartans

4'-[[2-n-Propyl-4-Methyl-6-(1-Methylbenzimidazol-2-yl)Benzimidazol-1-yl]Methyl]Biphenyl-2-Carboxylsäure (INN Name Telmisartan) ist ein neues substituiertes Benzimidazolderivat (Bild 9.1) und verspricht als oral zu verabreichendes bludrucksenkendes Mittel einmal große Bedeutung zu erlangen.

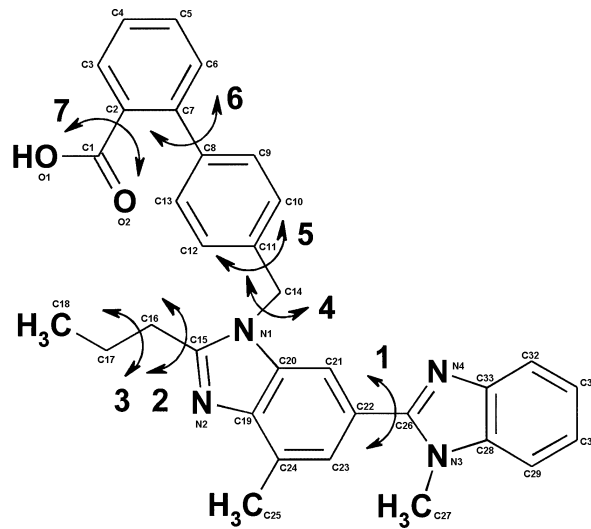


Bild 9.1: Strukturformel von Telmisartan mit den 7 Torsionswinkeln, die während des Simulated-Annealing-Prozesses variiert wurden (aus Dinnebier et al., 2000b).

Die Molekülstruktur (Bild 9.1) wurde durch ^1H -, ^{13}C -, IR-, UV/VIS- und Massenspektroskopie sowie Elementaranalyse bestätigt.

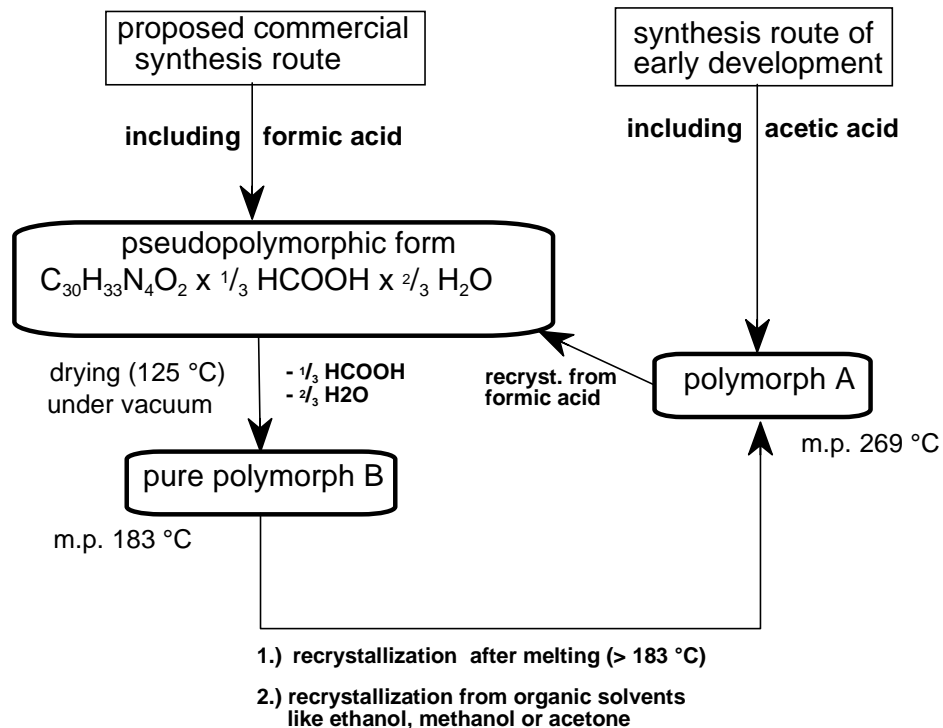


Bild 9.2: Schema, das die Beziehung zwischen den verschiedenen kristallinen Modifikationen von Telmisartan aufzeigt (aus Dinnebier et al., 2000b).

Während zu Beginn der Synthese lediglich eine kristalline Form (A) bekannt war, wurden nach geringfügigen Änderungen des Syntheseweges ein weiteres Polymorph (B) sowie eine lösungsmittelhaltige pseudopolymorphe Phase (C) entdeckt (Bilder 9.1-9.3).

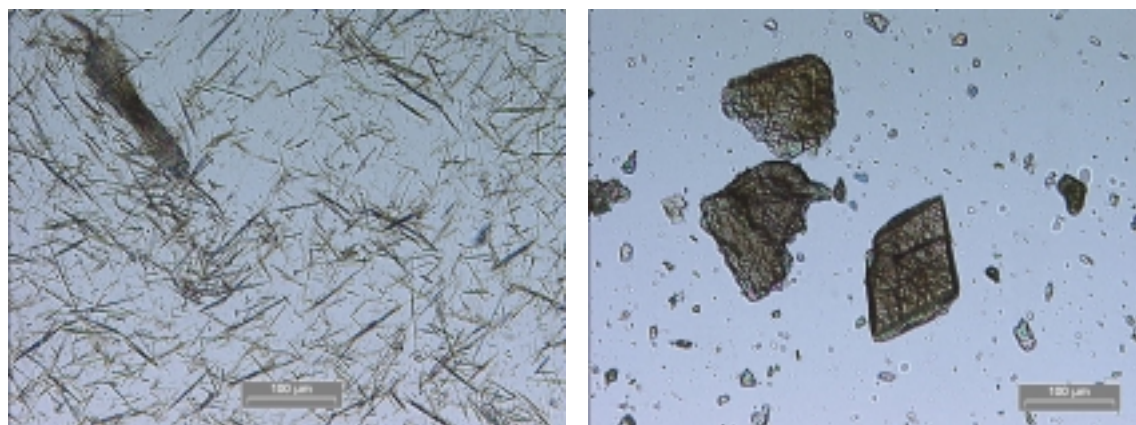


Bild 9.3: Fotos zweier unterschiedlicher kristalliner Formen von Telmisartan. Form A (lange nadelförmige Kristallite) (links); Form B (tafel förmige Kristallite mit prismatischen Habitus) (rechts) (aus Dinnebier et al., 2000b)

Von Pseudopolymorph (C) konnten Einkristalle sehr schlechter Qualität gezüchtet und eine Einkristallstrukturbestimmung durchgeführt werden. Trocknungsversuche von Einkristallen der Phase C führten immer zum Zerfall der Kristalle, auch wenn deren äußere Form erhalten blieb. Aus diesem Grund wurden die Kristallstrukturen der Polymorphe (A) und (B) aus hochaufgelösten Röntgenbeugungsaufnahmen an Pulvern mit der Methode des Simulated-Annealing gelöst.

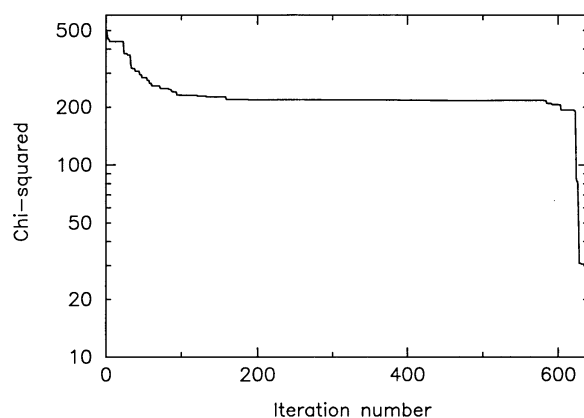


Bild 9.4: Jeweils kleinster χ^2 Wert eines jeden Simulated-Annealing-Zyklus der polymorphen Form (B) von Telmisartan (aus Dinnebier et al., 2000b).

Vom produktionstechnischen Standpunkt aus betrachtet ist Polymorph (A) extrem unvorteilhaft, da es schlecht zu filtern ist, lange Trocknungszeiten wegen des Einschlusses von Lösungsmittelmolekülen benötigt, extrem elektrostatisch ist und das fertige Pulver zudem nicht die gewünschten Flotationseigenschaften zeigt. Unterschiede zwischen den verschiedenen Polymorphen zeigen sich auch deutlich in den DSC-Diagrammen und den IR-Spektren.

Für die Strukturbestimmung mittels der Methode des Simulated-Annealing wurde das Programm DASH verwendet (David, 1999) (siehe Kapitel 6.2). 14 Freiheitsgrade, 3 der Translation, 4 der Rotation (davon 3 linear unabhängig) und 7 Torsionswinkel wurden während der Simulated-Annealing-Prozedur variiert. Die wichtigsten Kenngrößen sind in Tabelle 9.1 aufgeführt.

Tab. 9.1 Kenngrößen der Simulated-Annealing Prozedur bei der Kristallstrukturbestimmung von der beiden Polymorphe (A) und (B) von Telmisartan

	Polymorph (A)	Polymorph (B)
Anzahl der Freiheitsgrade	14	14
Anzahl der Torsionswinkel	7	7
Starttemperatur	20 K	81 K
Endtemperatur	10.1 K	28.5 K
Anzahl der Bewegungen	$3.4 * 10^6$	$4.3 * 10^6$
Bewegungen/ Temperatur	7000	7000
Profil χ^2 am Anfang	300	100
Profil χ^2 am Ende	14.3	2.91

Anhand von Bild 9.4 kann man eindrucksvoll die Abhängigkeit des sogenannten besten χ^2 -Wertes von der Zahl der Iterationen verfolgen. Obwohl nach relativ wenigen Simulated-Annealing-Zyklen bereits ein (extrem flaches) Nebenminimum erreicht wird, dauert es danach sehr lange, bevor das globale Minimum gefunden wird. Dies unterstreicht die Bedeutung einer „hohen Starttemperatur“ und die Notwendigkeit, verschiedene Startkonfigurationen zu Beginn einer Strukturbestimmung nach dem Verfahren des Simulated-Annealing auszuprobieren, um möglichst große Bereiche des Kristallraumes zu erfassen und um gefundene Lösungen verifizieren zu können.

Anhand der Bilder 9.5 und 9.6 kann man deutlich die unterschiedlichen Konformationen der beiden Polymorphe (A) und (B) erkennen. Zwar zeigt in beiden Kristallstrukturen der polymorphen Formen (A) und (B) der Methyl-Substituent der endständigen Benzimidazolgruppe von dem Phenylen-Rest weg, doch während dies für Polymorph (A) zu einer offenen Konformation mit „L-förmigen“ Molekülen führt, sehen die Moleküle des Polymorph (B) eher dreieckförmig aus.

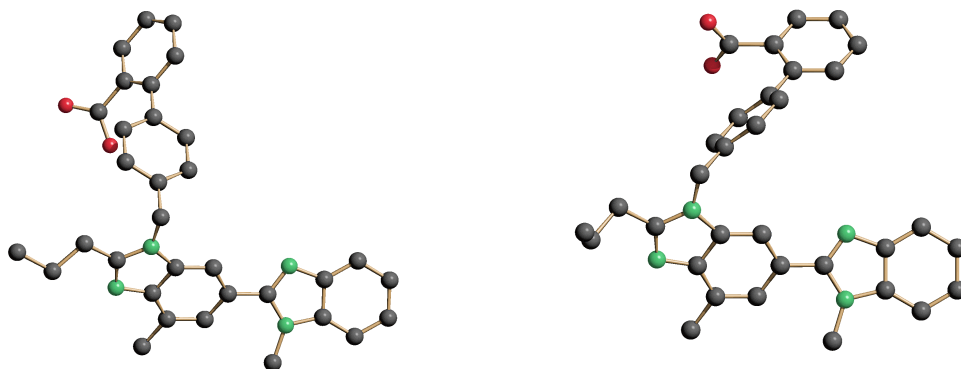


Bild 9.5: Vergleich der Molekülkonformationen zweier unterschiedlicher kristalliner Modifikationen von Telmisartan. Polymorph (A) (links); Polymorph (B) (rechts) (aus Dinnebier et al., 2000b).

Die unterschiedlichen Molekülkonformationen der Polymorphe (A) und (B) von Telmisartan haben einen starken Einfluß auf die Molekülpackung und damit auf die verschiedenen Eigenschaften der Polymorphe.

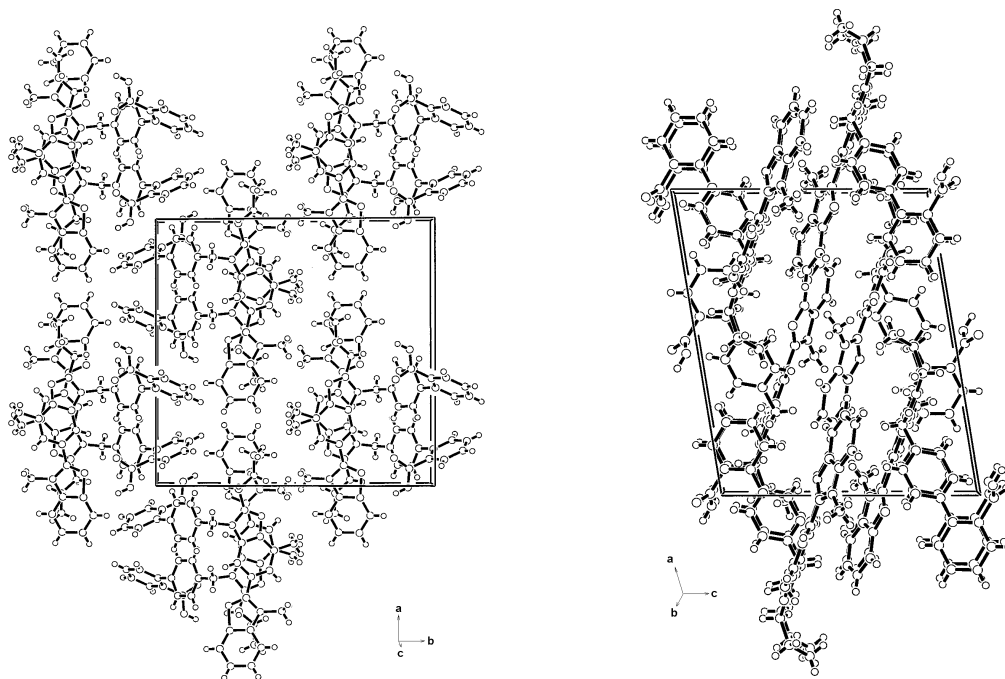


Bild 9.6: ORTEP-Projektionen der Kristallstrukturen der lösungsmittelfreien Polymorphe (A) und (B) von Telmisartan. Polymorph (A) in einer Projektion entlang der kristallographischen c-Achse (links); Polymorph (B) in einer Projektion entlang der kristallographischen b-Achse (rechts) (aus Dinnebier et al., 2000b).

Es ist bemerkenswert, daß die eigentliche Bestimmung der Kristallstruktur mittels der Methode des Simulated-Annealing lediglich 1-2 Stunden je Polymorph dauerte, während die Indizierung des Polymorph (B) über eine Woche Zeit in Anspruch nahm, da sich Beugungsreflexe einer geringen Menge ($< 10\%$) einer weiteren bisher nicht identifizierten lösungsmittelhaltigen polymorphen Phase in dem Pulverbeugungsdiagramm befanden. Das Problem konnte nur dadurch gelöst werden, daß man mit Hilfe von Pulverbeugungsdiagrammen von Polymorph (B), die unterschiedliche Mengen lösungsmittelhaltiger Fremdphasen enthielten diejenigen Reflexe herausfilterte, deren Intensität sich in Abhängigkeit der Lösungsmittelkonzentration veränderte. Aufgrund der unterschiedlichen Kristallinität der Proben war dies eine recht aufwendige Prozedur. Dies sei als Hinweis dahingehend zu werten, daß der Weiterentwicklung der Indizierungsmethoden in Zukunft besondere Bedeutung zukommen wird, um die Kristallstrukturbestimmung von Molekülkristallen aus Röntgenbeugungsdaten an Pulvern zu einer wirklichen Routinemethode werden zu lassen.

Einzelheiten zum Verfahren des Simulated-Annealing sowie eine eingehende Beschreibung der unterschiedlichen Kristallstrukturen der polymorphen Phasen des Telmisartans finden sich in Dinnebier *et al.*, 2000b.

10 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß es mit Hilfe der hochauflösenden Pulverdiffraktometrie möglich ist, die Kristallstrukturen molekularer Substanzen zu bestimmen und damit bisher unlösbare Probleme in der organischen und metallorganischen Chemie zu lösen. Die vorgestellten Kristallstrukturen gehören mit bis zu 44 Nicht-Wasserstoff-Atomen und bis zu drei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit zu den kompliziertesten Strukturen organischer und organometallischer Verbindungen, die jemals *ab initio* mit hochauflösender Pulverdiffraktometrie gelöst wurden.

Eine Grundvoraussetzung, die erfüllt sein muß, um die Kristallstruktur komplexer Materialien aus Röntgenbeugungsmessungen an Pulvern bestimmen zu können, ist die Verwendung von Synchrotron-Röntgenstrahlung, mit der eine Auflösung von etwa $\Delta d/d \approx 1 \cdot 10^{-4}$ über einen großen Winkelbereich erreichbar ist. Die hohe Auflösung der Synchrotron-Röntgenstrahlung hat zwei entscheidende Vorteile: zum einen erhöht sich die Genauigkeit bei der Bestimmung von Atomlagen und Bindungslängen, was Aussagen über Bindungsverhältnisse und Reaktionsmechanismen ermöglicht, zum anderen werden Abweichungen von der Idealstruktur wie Gitterstrain, Domänengröße etc. sichtbar. Die Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlung wird in den nächsten Jahren durch die Inbetriebnahme einer Reihe von für die Pulverdiffraktometrie geeigneten Beamlines stark zunehmen

Weiterhin müssen die erhaltenen Beugungsreflexprofile an physikalisch sinnvolle Modellfunktionen möglichst präzise angepaßt werden. Physikalisch sinnvoll bedeutet in diesem Zusammenhang die Verwendung einer stetigen Profilfunktion, die es ermöglicht, die Beiträge des Diffraktometers und der Probe am Beugungsprofil zu trennen, sowie die Verwendung einer Asymmetriekorrektur nach axialer Divergenz und eines auf dem Gitterstrain beruhenden Modells zur Anpassung anisotroper Halbwertsbreiten der Beugungsreflexe. Im Falle von Natrium-*parahydroxybenzoat* konnte, bedingt durch die extrem genaue Anpassung des Reflexbeugungsprofils, sogar ein Wasserstoff-Atom dieser molekularen Verbindung lokalisiert und dessen Position frei verfeinert werden.

Einige der kleineren in dieser Arbeit vorgestellten Kristallstrukturen konnten mit traditionellen, aus der Einkristall-Diffraktometrie stammenden, Methoden gelöst werden. So gelang es z.B. die Kristallstrukturen und Bindungsverhältnisse einer Reihe von seit Jahrzehnten verwendeten Precursor der Organoalkalimetallchemie zu bestimmen. Es zeigt sich aber auch, daß diese Art der Strukturlösung auf kleinere Moleküle mit maximal 25 Nicht-Wasserstoff-Atomen beschränkt bleiben wird.

Im Gegensatz zu den traditionellen, meist im reziproken Raum arbeitenden, Strukturlösungsmethoden werden seit einigen Jahren alternativ sogenannte Direktraum-Methoden, wie Grid-Search, Simulated-Annealing, Genetische Algorithmen und Gitterenergieminimierung entwickelt, mit denen bereits beachtliche Erfolge erzielt werden konnten und die aller Wahrscheinlichkeit nach in der Zukunft eine entscheidende Rolle bei der Strukturlösung aus Pulverdaten spielen werden. Die Suche nach dem globalen Minimum der durch einen R-Faktor (aus Pulverprofil, Pulverintensitäten oder Gitterenergie) definierten Hyperfläche, wird dabei mit unterschiedlichen Strategien durchgeführt. Bedingung für den Einsatz dieser Methoden ist allerdings, daß die Molekülstruktur oder zumindest die Konnektivität der Atome im voraus bekannt sind. Die Komplexität der Kristallstrukturen hängt bei diesen Methoden nicht mehr von der Zahl der Atome, sondern ausschließlich von der Zahl der zu bestimmenden Freiheitsgrade (Rotation, Translation, Torsion etc.) ab. Die Bestimmung von Kristallstrukturen molekularer Verbindungen mit >100 Atomen in der asymmetrischen Einheit aus Röntgenpulverdaten ist deshalb in naher Zukunft denkbar. Das Hauptproblem aller im direkten Raum operierenden Methoden liegt in der Generierung und Auswahl der Modell-Strukturen. Rigorose Grid-Search-Algorithmen im direkten oder reziproken Raum stoßen bereits bei wenigen Translations- und Rotations-Freiheitsgraden an ihre Grenze und eignen sich daher lediglich für starre Molekülstrukturen mit einem einzigen Molekülfragment in der asymmetrischen Einheit. Um diese Einschränkung zu umgehen, wurden auf methodischem Gebiet mehrere Entwicklungen vorangetrieben:

Ein Lösungsansatz liegt in der Einschränkung der Freiheitsgrade der Rotation durch chemisch/ kristallographische Zusatzbedingungen. Mit einer derartigen Erweiterung versehene Grid-Search-Algorithmen waren beispielsweise in der Lage, die Kristallstrukturen von $[\text{Ru}_2(\mu_2;\mu_2;\eta^2\text{-O}_2\text{PMe}_2)_2(\text{CO})_4]_n$ (vektorieller Grid-Search) und $\text{C}_{60}\text{Br}_{624}(\text{Br}_2)_2$ (Prinzip des minimal möglichen Atom-Atom-Abstandes) zu lösen.

Durch die Verwendung globaler Optimierungsmethoden im Direktraum ist man bereits heute in der Lage, Kristallstrukturen flexibler molekularer Verbindungen mit bis zu 18 Freiheitsgraden zu lösen. Diese Verfahren werden intensiv weiterentwickelt und derzeit von vielen Arbeitsgruppen, besonders aus der Arzneimittelforschung, favorisiert. Im Zuge dieser Arbeit wurden die Kristallstrukturen zweier Polymorphe des vielversprechenden Arzneimittels Telmisartan, des Polymers $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{BMe}_2)_2\text{Fe}]\text{-4,4'}$ -Bipyridin sowie des stark fehlgeordneten Teraferrocenyl-[3]-Cumulens mit Hilfe des Simulated-Annealing-Verfahrens gelöst.

Die Methode der Gitterenergieminimierung in Kombination mit Rigid-Body-Rietveld-Verfeinerung wurde mit Erfolg eingesetzt, um die Strukturen einiger weltweit industriell eingesetzter Diaryl-Gelbpigmente zu bestimmen. Da dieses

Verfahren neben der Qualität der Potentialparametersätze weitgehend von der zur Verfügung stehenden Rechenleistung abhängt, kann man davon ausgehen, daß die Komplexität der damit gelösten Kristallstrukturen stetig ansteigen wird.

Die entscheidende Einschränkung all dieser unterschiedlichen Methoden ist nach wie vor die Beschränkung auf ein symmetrieunabhängiges Molekül in der asymmetrischen Einheit. Als Alternative bietet sich ein im Zuge dieser Arbeit entwickeltes Strukturlösungsverfahren an, bei dem die Anzahl der Freiheitsgerade am Anfang der Strukturlösung drastisch reduziert werden und das sich daher besonders für Kristalle mit mehreren Molekülen in der asymmetrischen Einheit eignet. Mit Hilfe dieser sogenannten Pseudo-Atom-Methode konnten relativ komplexe Strukturen mit bis zu *drei* unabhängigen Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit und bis zu 30 Nicht-Wasserstoff-Atomen (Alkaliphenolate bzw. Alkaliphenolat-Phenol-Komplexe) gelöst werden.

Die Zukunft wird in der Kombination verschiedener Lösungsstrategien liegen, da man im Gegensatz zu Kristallstrukturbestimmungen aus Einkristalldaten bei Pulverdaten mit einer Methode allein oft nicht ans Ziel kommt. Die Pseudo-Atom-Methode ist ein gutes Beispiel hierfür. Es gibt bereits Überlegungen, sie zur Phasenbestimmung einiger weniger Reflexe im vorderen Winkelbereich einer Pulverbeugungsaufnahme einzusetzen, mit denen dann ein sogenannter „Structure Envelope“ berechnet wird. Dieser trennt Bereiche niedriger und hoher Elektronendichte, was wiederum den Suchradius der im Direktraum operierenden Methoden erheblich einschränkt und zur Beschleunigung der Konvergenz beiträgt. Andere sinnvolle und bereits im Ansatz realisierte Kombinationen sind die gleichzeitige Minimierung der Gitterenergie und des Pulverbeugungsprofils oder die gleichzeitige Anwendung von Methoden im reziproken und im direkten Raum.

Die Pulvermethode erlaubt heute das Studium struktureller Details, die bis vor kurzem nur mit Einkristalldaten zugänglich waren. Ein Beispiel hierzu ist die Rotationsfehlordnung von LiCp^* , die mit der Methode der maximalen Entropie (MEM) und Energieminimierungsrechnungen aus Pulverdaten detailliert untersucht werden konnte.

Trotz aller Erfolge steht man aber erst am Anfang einer weitreichenden Entwicklung, und es ist zu erwarten, daß einige der vorgestellten Methoden zur Strukturlösung molekularer Substanzen aus Röntgenbeugungsdaten an Pulvern in einigen Jahren in standardisierten Programmpaketen für jedermann nutzbar sein werden.

11 Literatur³

- Altomare, A., Burla, M.C., Canalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G., Giacobuzzo, G., Guagliardi, A., Moliterni, A.G.G., Polidori, G. & Rizzi, R. (1998). *Materials Science Forum* 278-281, 284-288.
- Altomare, A., Cascarano, G., Giacobuzzo, G., Guagliardi, A., Moliterni, A.G.G., Burla, M.C. & Polidori, G. (1995). In: *Giornate di Studio Sulla Diffrazione di raggi X da Materiali Policristallini*, Ed. Università di Milano, Suppl. 98, 95-114.
- Amigó, J.M., Ochando, L., Abarca, B., Ballesteros, R. & Rius, J. (1993). *Materials Science Forum* 133-136, 201-205.
- Andersson, K.L. & Hovmöller, S. (1996). *Acta Cryst. D* 52, 1174-1180.
- Andreev, Y.G. & Bruce, P.G. (1998). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 4071-4080.
- Andreev, Y.G. & Bruce, P.G. (1998). *Materials Science Forum Vols. 278-281*, 14-19.
- Andreev, Y.G., MacGlashan, G.S. & Bruce, P.G. (1997). *Phys. Rev. B* 55(18), 12011-12017.
- Andreev, Y.G., Lightfoot, P. & Bruce, P.G. (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 294-305.
- Barnes, C., Bohle, D.S., Dinnebier, R.E., Madsen, S.K. & Stephens, P.W. (1997). *Inorg. Chem.* 36, 5793-5798.
- Beck, H.P., Schramm, M., Haberkorn, H., Dinnebier, R.E. & Stephens, P.W. (1998). *Zeitschrift für anorganische u. allgemeine Chemie* 624, 393-398.
- Bell, A.M.T., Smith, J.N.B., Attfield, J.P., Rawson, J.M., Shankland, K. & David, W.I.F. (1999). *New J. Chem.* 23, 565-567.
- Bendele, G.M., Stephens, P., Prassides, K., Vavakis, K., Kordatos, K. & Tanigaki, K. (1998). *Phys. Rev. Letters* 80(4), 736-739.
- Berg, J.E. & Werner, P.E. (1977). *Z. Krist.* 145, 310-320.
- Bernstein, J. (1993). *J. Phys. D: Appl. Phys.* 26, B66-B77.
- Bloss, F. D. (1971). *Crystallography and crystal chemistry*, Verlag Holt, Rinehart and Winston, New York [u.a.], ISBN/ISSN 0-03-085155-6, 545 S.
- Bragg, W.L. (1912). *Nature* 90, 410.

³ Alle Arbeiten mit mehr als drei Autoren werden im Text mit *et al.* zitiert und sind im Bedarfsfall durchnummeriert.

- Brenner, S., McCusker, L.B. & Bärlocher, C. (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 1167-1172.
- Brückner, S., Destri, S. & Porzio, W. (1995). *Macromol. Rapid Commun.* 16, 297-303.
- Burger, K. Prandl, W. & Doyle, S. (1997). *Z. Krist.* 212, 493-505.
- Bürgi, H.-B. & Dunitz, J.D. (1994). *Structure Correlation Vol. 1+2*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, ISBN 3-527-29042-7.
- Cabeza, A, Aranda, M.A.G., Martinez-Lara, M., Bruque, S. & Sanz, J. (1996). *Acta Cryst.* B52, 982-988.
- Cagliotti, G., Paoletti, A. & Ricci, F. P. (1958). *Nucl. Inst.* 3, 223-228.
- Cernik, R.J. et al. (1991). *J. Appl. Cryst.* 24, 222-226.
- Cerny, R. (1996). *Materials Science Forum* 228-231, 677-682.
- Cheary, R.W. & Coelho, A.A. (1999a). *J. Appl. Cryst.* 32, in press.
- Cheary, R.W. & Coelho, A.A. (1999b). *J. Appl. Cryst.* 32, in press.
- Cheetham, A.K. (1986). *Mat. Sci. Forum* 9, 103-112.
- Cheetham, A.K. (1993). In: *The Rietveld Method*, Ed. Young, R.A., Oxford Univ. Press, Chapter 15, 276-292.
- Cheetham, A.K. & Wilkinson, A.P. (1991). *J. Phys. Chem. Solids* 52, 1199-1208.
- Cheetham, A.K. & Wilkinson, A.P. (1992). *Angew. Chemie, Int. Ed. Engl.* 31, 1557-1570.
- Chernyshev, V.V. & Schenk, H. (1998). *Z. Krist.* 213, 1-3.
- Chow, P.C., Jiang, X., Reiter, G., Wochner, P., Moss, S.C., Axe, J.D., Hanson, J.C., McMullan, R.K., Meng, R.L. & Chu, C.W. (1992). *Phys. Rev. Letters* 69(20), 2943-2946.
- Christensen, A.N., Norby, P & Hanson, J.C. (1994). *Z. Krist.* 209, 874-877.
- Cirujeda, J., Ochando, L.E., Amigó, J.M., Rovira, C., Rius, J. & Veciana, J. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34(1), 55-57.
- Clerafeld, A. (1994). *The Rigaku Journal* 11, 1-3.
- Coppens, P. (Editor) (1992). *Synchrotron Radiation Crystallography*, Academic Press.
- Corradi, E., Masciocchi, N., Pályi, G., Ugo, R., Vizi-Orosz, A., Zucchi, C. & Sironi, A. (1997). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4651-4655.
- CSD (Cambridge Structural Database) (1998). Webseite: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>

- Cox, D.E. (1991). In: Handbook on Synchrotron Radiation, Vol. 3, Ed. Brown, G & Montcon, D. E., Elsevier Science Publishers B.V., 155-200.
- Cox, D.E. (1992). In: Synchrotron Radiation Crystallography, Ed. Coppens, P., Academic Press, Chapter 9, 186-254.
- David, W.I.F. (1999). Simulated annealing program DASH, personal communication
- David, W.I.F. & Jorgensen, J.D. (1995). In: The Rietveld Method, Ed. R. A. Young, pp. 197-226. Oxford University Press.
- David, W.I.F. Shankland, K. & Shankland, N. (1998). Chem. Commun., 931-932.
- Debye, P. (1927). Annalen der Physik 41, 809.
- Debye, P. & Scherrer, P (1916). Z. Physik 17, 277.
- Delasplane, R.G., David, W.I.F., Ibberson, R.M. & Wilson, C.C. (1993). Chem. Phys. Letters 201, 75-78.
- Dinjas, E., Kunert, M., Nauck, M. & Sieler, J. (1998). J. Chem. Ber., in press.
- Dinnebier, R. E. (2000). Proceedings of the 6th European Powder Diffraction Conference, Budapest, August 22-25, 1998, Materials Science Forum 321-324, 1-12.
- Dinnebier, R.E., (1999). Powder Diffraction Journal 14, 84-92.
- Dinnebier, R.E., Behrens, U. & Olbrich, F. (1997). Organometallics 16, 3855-3858.
- Dinnebier, R.E., Behrens, U. & Olbrich, F. (1998). J. Am. Chem. Soc. 120(7), 1430-1433.
- Dinnebier, R.E., Dollase, W.A., Helluy, X., Kümmerlen, J., Sebald, A., Schmidt, M.U., Pagola, S., Stephens, P.W. & Van Smaalen, S. (1999a). submitted to Acta Cryst. B.
- Dinnebier, R.E. & Finger, L. (1998), 6. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (DGK), collected abstracts, 148, Karlsruhe, March 2-5, 1998.
- Dinnebier, R.E., Neander, S., Behrens, U. & Olbrich, F. (1999b). Organometallics 18, 2915-2918.
- Dinnebier, R.E., Olbrich, F. & Bendele, G.M. (1997). Acta Cryst. C53, 699-701.
- Dinnebier, R.E., Olbrich, F., Van Smaalen, S. & Stephens, P.W. (1997a). Acta Cryst. B53, 153-158.
- Dinnebier, R.E., Pink, M., Sieler, J. & Stephens, P. W. (1997b). Inorg. Chem. 36(16), 3398-3401.

- Dinnebier, R.E., Pink, M., Sieler, J., Norby, P. & Stephens, P.W. (1998). *Inorg. Chem.* 37, 4996-5000.
- Dinnebier, R.E., Schneider, M., Van Smaalen, S., Olbrich, F. & Behrens, U. (1999c) *Acta Cryst.* B55, 35-44.
- Dinnebier, R. E., Schweiger, M., Bildstein, B., Shankland, K., David, W.I.F., Jobst, A. & van Smaalen, S. (2000a). *Acta Cryst. B*, in press
- Dinnebier, R.E., Sieger, P., Nar, H., Shankland, K. & David, W.I.F. (2000b). *Journal of Pharmaceutical Sciences*, in press
- Dinnebier, R.E., Stephens, P.W., Carter, J.K., Lommen, A.N., Heiney, P.A., McGhie, A.R., Brard, L. & Smith, III, A.B. (1995). *J. Appl. Cryst.* 28, 327-334.
- Dinnebier, R.E., Von Dreele, R., Stephens, P.W., Jelonek, S. & Sieler, J. (1999d). *J. Appl. Cryst.* 32, 761-769.
- Dinnebier, R.E., Wagner, M., Peters, F., Shankland, K. & David, W. I. F. (2000c). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 626, 1400-1405
- Dorset, D. L. (1997). *Acta Cryst.* A53, 445-455.
- Ehrenberg, H., Hasse, B., Schwarz, K. & Epple, M. (1999). *Acta Cryst.* B55, 517-524.
- Engel, G.E., Wilke, s., König, O., Harris, K.D.M. & Leusen, F.J.J. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 1169-1179.
- Estermann, M.A., McCusker, L.B. & Bärlocher, C. (1992). *J. Appl. Cryst.* 25, 539pp.
- Finger, L.W., Cox, D.E. & Jephcoat, A.P. (1994). *J. Appl. Cryst.* 27, 892-900.
- Fitch, A.N. & Jobic, H. (1993). *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1516-1517.
- Friedrich, W., Knipping, P. & von Laue, M. (1912). *Sitzungsber. Math.-phys. Klasse der Königlich Bayer. Akad. Wiss. München*, 303-322 (wiedergedruckt 1952 in *Naturwiss.* 39, 361-368).
- Giacovazzo, C. (1996). *Acta Cryst.* A52, 331-339.
- Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. & Catti, M. (1992). *Fundamentals of Crystallography. IUCr Texts on Crystallography 2*. Ed. C. Giacovazzo. Oxford University Press, Walton Street, Oxford OX26DP. ISBN 0 19 855578 4.
- Gilmore, C.J. (1996). *Acta Cryst.* A52, 561-589.
- Guido, M. & Gigli, G. (1976). *The Journal of Chemical Physics*, 65(4), 1397-1402.
- Hammond, R.B., Roberts, K.J., Docherty, R., Edmondson, M. & Gairns, R. (1996). *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1527-1528.

- Handrosch, C., Dinnebier, R.E., Bondarenko, G., Bothe, E., Heinemann, F. & Kisch, H. (1999). Submitted to European Journal of Chemistry.
- Hanusa, T.O. (1993). Chem. Rev., 93, 1023-1036.
- Harker, D. (1953). Acta Cryst. 6, 731-736.
- Harris, K.D.M., Johnston, R.L. & Kariuki, B.M. (1998). Commission on Powder Diffraction, IUCr Newsletter No. 20, Summer 1998, 19-21.
- Harris, K.D.M., Kariuki, B.M. & Tremayne, M. (1998). Materials Science Forum 278-281, 32-37.
- Harris, K.D.M., Tremayne, M., Lightfoot, P. & Bruce, P.G. (1994). J. Am. Chem. Soc. 116, 3543-3547.
- Harris, K.D.M. & Tremayne, M. (1996). Chem. Mater. 8, 2554-2570.
- Hassett, D.M. & Marsden, C.J. (1990). J. Chem. Soc., Chem. Commun., 667-669.
- Hayes, E.F. (1966). The Journal of Physical Chemistry, 70(11), 3740-3742
- Heiney, P.A., Fischer, J.E., McGhie, A.R., Romanow, W.J., Denenstein, A.M., McCauley Jr., J.P., Smith III, A.B. & Cox, D.E. (1991). Phys. Rev. Lett. 66(22), 2911-2914.
- Herbst, W. & Hunger, K. (1997). Industrial Organic Pigments, 2nd edition, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim.
- Hollis, T.K., Burdett, J.K. & Bosnich, B. (1993). Organometallics, 12, 3385-3386.
- Ibberson, R.M. & Prager, M. (1995). Acta Cryst. B51, 71-76.
- Jouanneaux, A., Fitch, A.N. & Cockcroft, J.K. (1992). Molecular Physics 71(1), 45-50.
- Kaduk, J.A. (1998). Commission on Powder Diffraction, IUCr Newsletter No. 20, Summer 1998, 24-25.
- Kariuki, B.M., Calcagno, P., Harris, K.D.M., Philip, D. & Johnston, R.L. (1999). Angew. Chem. Int. Ed. 38(6), 831-835.
- Kern, A. (1992). Präzisionspulverdiffraktometrie: Ein Vergleich verschiedener Methoden. Diplomarbeit, Heidelberg, 175 S.
- Kitajgorodskij, A.I.: *Molekuljarnye Kristally*, Izdatel'stvo Nauka, Moscow (1971); englische Übersetzung: *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, 1973; deutsche, erweiterte Übersetzung: *Molekülkristalle*, Akademie-Verlag, Leipzig Berlin, 1979.
- Klug, H.P. & Alexander, L.E. (1974). X-Ray Diffraction Procedures, 2nd Ed., J. Wiley and Sons Inc., New York, 996 pp.

- Knudsen, K.D., Pattison, P., Fitch, A.N. & Cernik, R.J. (1998). *Angew. Chem. Int. Ed.* 37(17), 2340-2343.
- Kolbe, H. (1874). *J. Prakt. Chem* 118, 89.
- Krischner, H. (1980). *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*. Verlag Friedr. Vieweg & Sohn Braunschweig/ Wiesbaden, ISBN 3-528-18324-1.
- Kumazawa, S., Kubota, Y., Takata, M., Sakata, M. & Ishibashi, Y. (1993). *J. Appl. Cryst.* 26, 453-457.
- Langford, J.I. & Louër, D. (1996). *Rep. Prog. Phys.* 59, 131-234.
- Larson, A.C. & Von Dreele, R.B. (1994). "GSAS – General Structure Analysis System," Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748. available by anonymous FTP from <ftp://ftp.lanl.gov>.
- Leach, A. R. (1996). *Molecular Modelling Principles and Applications*, Addison Wesley Longman Limited.
- LeBail, A. (1992). *Accuracy in Powder Diffraction II: Proceedings of the International Conference May 26-29, 1992*. Eds. Prince, E. & Stalick, J. K. NIST Special Publication 846 (U.S. Government Printing Office, Washington, DC), 142-153.
- LeBail, A. (1998) *Structure Determination from Powder Diffraction – Database (1994-1998)*. Webseite: <http://fluo.univ-lemans.fr:8001/iniref.html>.
- LeBail, A., Duroy, H., Fourquet, J.L. (1988). *Mat. Res. Bull.* 23, 447-452.
- LeBail, A. & Jouanneaux, A. (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 265-271.
- Lelann, P. & Bélar, J.F. (1993). *Mat. Res. Bull.* 28, p329-336.
- Lightfoot, P., Glidewell, C. & Bruce, P.G. (1992). *J. Mater. Chem.* 2, 361-362.
- Lightfoot, P., Tremayne, M., Harris, K.D.M. & Bruce, P.G. (1992). *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1012-1013.
- Lightfoot, P., Metha, M.A. & Bruce, P.G. (1993). *Science* 262, 883-885.
- Lightfoot, P., Tremayne, M., Glidewell, C., Harris, K.D.M. & Bruce, P.G. (1993). *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1625-1630.
- Louër, D., Louër, M., Dzyabchenko, V.A., Agafonov, V. & Ceolin, R. (1995). *Acta Cryst. B*51, 182-187.
- Louër, D. & Vargas, R (1982). *J. Appl. Cryst.* 15, 542-545.
- MacGlashan, G.S., andreev, Y.G. & Bruce, P.G. (1999). *Nature* 398, 792-793.
- Masciocchi, N. (1995). In: *Giornate di Studio Sulla Diffrattometria a raggi X da Materiali Policristallini*, Ed. Università di Milano, Supp. 98, 115-140.

- Masciocchi, N., Ardizzoia, G.A., La Monica, H., Moret, M. & Sironi, A. (1997), *Inor. Chem.* 36, 449.
- Masciocchi, N., Moret, M., Cairati, P. Ragaini, F. & Sironi, A.. (1993). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 473-475.
- Masciocchi, N., Bianchi, R., Cairati, P., Pilati, T., Mezza, G. & Sironi, A. (1994a). *J. Appl. Cryst.* 14, 149.
- Masciocchi, N., Moret, M., Cairati, P., Sironi, A., Ardizzoia, G. A. & La Monica, G. (1994b). *J. Am. Chem. Soc.* 116, 7668-7676.
- Masciocchi, N., Cairati, P., Carlucci, L., Ciani, G., Mezza, G. & Sironi, A. (1996). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2739-2746.
- Masciocchi, N. & Sironi, A. (1997). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4643-4650.
- McCusker, L.B. (1991). *Acta Cryst.* A47, 297-313.
- McCusker, L.B. (1993). *Materials Science Forum* 133-136, 423-434.
- Meier, W.M. & Villinger, H (1969). *Z. Krist.* 129, 411-423.
- Neder, R.B. & Proffen, Th. (1996). *J. Appl. Cryst.* 29, 727-735.
- Neels, A., Neels, B.M., Stoeckli-Evans, H., Clearfield, A. & Poojary, D.M. (1997a). *Inorg. Chem.* 36(16), 3402-3409.
- Neels, A., Stoeckli-Evans, H., Wang, Y., Clearfield, A. & Poojary, D.M. (1997b). *Inorg. Chem.* 36(23), 5406-5408.
- Newsam, J.M., Deem, M.W. & Freeman, C. M. (1992). *Accuracy in Powder Diffraction II*, NIST Spec. Publ. No. 846, 80-91.
- Nishibori, E., Takata, M., Sakata, M., Inakuma, M. & Shinohara, H. (1998). *Chemical Physics Letters* 298, 79-84.
- Norlund Christensen, A., Lehmann, M.S. & Nielsen, M. (1985). *Aust. J. Phys.* 38, 497-505.
- Pagola, S., Stephens, P.W., Bohle, D.S., Kosar, A.D. & Madsen, S.K. (2000). *Nature* 404, 307-310.
- Pawley, G.S. (1981). *J. Appl. Cryst.* 14, 357pp.
- Pertsin, A.J., Kitaigorodsky, A.I. (1987). *The Atom-Atom Potential Method*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- Petit, S., Coquerel, G. & Perez, G. (1993). *New J. Chem.* 17, 187-192.
- Poojary, D.M., Cabeza, A., Aranda, M.A.G., Bruque, S. & Clearfield, A. (1996a). *Inorg. Chem.* 35(6), 1468-1473.
- Poojary, D.M. & Clearfield, A. (1996). *J. Organomet. Chem.* 512, 237-242.

- Poojary, D.M. & Clearfield, A. (1997). *Accounts of Chemical Research* 30, 414-422.
- Poojary, D.M., Zhang, B., Bellinghausen, P. & Clearfield, A. (1996b). *Inorg. Chem.* 35(17), 4942-4949.
- Poojary, D.M., Zhang, B., Bellinghausen, P. & Clearfield, A. (1996c). *Inorg. Chem.* 35(18), 5254-5263.
- Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T. & Flannery, B.P. (1992). *Numerical Recipes in Fortran 77*, 2nd ed., Cambridge University Press.
- Putz, H., Schön, J.C. & Jansen, M. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 864-870.
- Reck, G., Kretschmer, R.-G. & Kutschabsky, L. (1988). *Acta Cryst.* A44, 417-421.
- Rietveld, H.M. (1967) *Acta Cryst.* 22, 151-152.
- Rietveld, H.M. (1969) *J. Appl. Cryst.* 2, 65-71.
- Rius, J. & Miravittles, C. (1987). *J. Appl. Cryst.* 20, 261-264.
- Rius, J. & Miravittles, C. (1988). *J. Appl. Cryst.* 21, 224-227.
- Rodríguez-Carvajal, J. (1990). Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France, 127.
- Rodríguez-Carvajal, J. (1997). Short Reference Guide of the Program FULL-PROF.
- Rudolf, P.R. (1993). *Mat. Chem. & Physics* 35, 267-272.
- Sañé, J., Rius, J., Louër, D. & Chanh, N.B. (1996). *J. Phys. Chem. Solids* 57(9), 1251-1257.
- Schlenk, W. & Holtz, J. (1917). *Berichte d. D. chem. Gesellschaft.*, 262-271.
- Schmidt, M.U. & Dinnebier, R.E. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 178 - 186.
- Schmidt, M.U. & Dinnebier, R.E. (2000). submitted to *Angew. Chemie*.
- Seebach, D., Matthews, J.L., Meden, A., Wessels, T., Baerlocher, C. & McCusker, L.B. (1997). *Helvetica Chimica Acta* 80, 173-182.
- Shankland, K., David, W.I.F. & Csoka, T. (1997). *Z. Krist.* 212, 550-552.
- Shankland, K. & Gilmore, C.J. (1993). *Materials Science Forum* 133-136, 189-193.
- Shannon, R.D. (1976). *Acta Cryst.*, A32, 751-767.
- Solovyov, L.A. & Kirik, S.D. (1993). *Materials Science Forum* 133-136, 195-200.
- Stephens, P.W. (1999). *J. Appl. Cryst.*, in press.

- Stephens, P.W., Cox, D. & Fitch, A.N. (1999). Chapter 5 in a book about Synchrotron Radiation Crystallography, David, W. I. F. (ed.), in preparation.
- Stephens, P.W., Mihaly, L., Lee, P.H., Whetten, R.L., Huang, S.-M., Kaner, R., Deiderich, F. & Holczer, K. (1991). *Nature* 351, 632-634.
- Tebbe, F.N., Harlow, R.L., Chase, D.B., Thorn, D.L., Campbell, G.C.Jr., Calabrese, J.C., Herron, N., Young, R.J.Jr., Wassermann, E. (1992) *Science* 256, 822-825.
- Timofeeva, T.V., Lii, J.H. & Allinger, N.L. (1995). *J. Am. Chem Soc.*, 117, 7452-7459.
- Thompson, P., Cox, D.E. & Hastings, J.B.. (1987). *J. Appl. Cryst.* 20, 79-83.
- Tremayne, M., Lightfoot, P., Metha, M.A., Bruce, P.G., Harris, K.D.M., Shankland, K., Gilmore, C.J. & Bricogne, G. (1993). *J. Solid State Chem.* 100, 191-196.
- Tremayne, M., Kariuki, B.M. & Harris, K.D.M. (1996a). *J. Appl. Cryst.* 29, 211-214.
- Tremayne, M., Kariuki, B.M. & Harris, K.D.M. (1996b). *J. Mater. Chem.* 6(9), 1601-1604.
- Tremayne, M., Kariuki, B.M. & Harris, K.D.M. (1997). *Angew. Chemie* 109(7), 788-791
- Tremayne, M., Kariuki, B.M., Harris, K.D.M., Shankland, K. & Knight, K.S. (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 968-974.
- Tremayne, M., MacLean, E.J., Tang, C.C. & Glidewell, C. (1999). *Acta Cryst.* B55, 1068-1074.
- Urban, M.W. & Craver, C.D. (Eds.) (1993). *Structure-Property Relationships in Polymers, Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, ISBN 0 8412 2525 7*
- Van Langevelde, A., Capková, P., Sonneveld, E. Schenk, H., Trchova, M. & Ilavský, M. (1999). *J. Synchrotron Rad.* 6, 1935-1043.
- Van Smaalen, S., Dinnebier, R.E., Holleman, I., Von Helden, G. & Meijer, G. (1998a). *Phys. Rev.* B57(11), 6321-6324.
- Van Smaalen, S., Dinnebier, R.E., Katzke, H. & Depmeier, W. (1997). *J. Solid State Chem.* 129, 130-143.
- Van Smaalen, S., Dinnebier, R.E., Schnelle, W., Holleman, I. & Von Helden, G. & Meijer, G. (1998b). *Europhys. Lett.* 43(3), 302-307.
- Vaughan, G.B.M., Mora, A.J., Fitch, A.N., Gates, P.N. & Muir, A.S. (1999). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 79-84.

- Visser, J.W. (1969). *J. Appl. Cryst.* 2, 89-95.
- Von Dreele, R. (1998), personal communication
- Warren, B.E. (1990). *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, Inc., 31 East 2nd Street, Mineola, N.Y. 11501.
- Wehmschulte, R.J. & Power, P.P. (1997). *J. Am. Chem. Soc.* 119, 2847-2852.
- Weiss, E. (1993). *Angew. Chem.* 105, 1565-1587.
- Weiss, E., Corbelin, S., Cockcroft, J.K. & Fitch, A.N. (1990). *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* 29, 650-651.
- Weiss, E. & Lucken, E.A.C. (1964). *J. Organomet. Chem.* 2, 197-205.
- Werner, P.-E., Eriksson, L. & Westdahl, L. (1985). *J. Appl. Cryst.* 18, 367-370.
- Wessels, T., Baerlocher, C. & McCusker, L.B. (1999). *Science* 284, 477-479.
- Wilson, C.C. & Wadsworth, J.W. (1990). *Acta Cryst.* A46, 258-262.